



HAL
open science

Formation d'aérosols organiques secondaires au cours de la photooxydation multiphasique de l'isoprène

Lola Brégonzio

► **To cite this version:**

Lola Brégonzio. Formation d'aérosols organiques secondaires au cours de la photooxydation multiphasique de l'isoprène. Sciences de la Terre. Université Paris-Est, 2013. Français. NNT : 2013PEST1182 . tel-00985377

HAL Id: tel-00985377

<https://theses.hal.science/tel-00985377v1>

Submitted on 29 Apr 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 PARIS-EST
Ecole Doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement

Thèse de Doctorat

Présentée à l'Université Paris-Est Créteil
Faculté des Sciences et Technologie
Pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences
Spécialité : Sciences de l'Univers et de l'Environnement

Par

Lola Brégonzio-Rozier

Formation d'Aérosols Organiques Secondaires au cours de la photooxydation multiphasique de l'isoprène

Thèse dirigée par Jean-François Doussin

Soutenue le 19 décembre 2013

Devant le jury composé de :

| | |
|-----------------------|---------------------------|
| Christian Seigneur | <i>Président</i> |
| Michel Legrand | <i>Rapporteur</i> |
| Christian George | <i>Rapporteur</i> |
| Hartmut Herrmann | <i>Examineur</i> |
| Jean-François Doussin | <i>Directeur de thèse</i> |
| Anne Monod | <i>Invitée</i> |

Remerciements

J'aimerais dans un premier temps remercier Jean-Marie Flaud et Gilles Bergametti, directeurs successifs du Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) qui m'ont accueillie au sein de ce laboratoire depuis mon stage de licence, jusqu'à ma soutenance de thèse.

Je remercie également l'ensemble de mon jury de thèse qui a accepté d'évaluer mon travail. Je tiens ainsi à remercier Michel Legrand et Christian George pour avoir accepté de rapporter cette thèse. Je remercie également le président du jury, Christian Seigneur, ainsi que Hartmut Herrmann pour avoir accepté d'examiner mon travail. Je souhaite remercier chaleureusement Anne Monod pour notre collaboration au sein du projet CUMULUS, pour m'avoir fait profiter de ses conseils et de ses connaissances, et pour sa bonne humeur.

Je remercie bien évidemment mon directeur de thèse, Jean-François Doussin, pour la confiance qu'il m'a accordée, ses précieux conseils et sa grande aide dans le suivi de ce travail. Un grand merci à Edouard pour m'avoir tant aidée lors de mes longues manips au L1B, merci également à Sébastien et Pascal pour leur aide et leurs conseils. Je tiens à remercier Marie Camredon et Camille Mouchel-Vallon pour leur aide précieuse et indispensable avec le modèle. Merci à tous les membres du projet CUMULUS et notamment à Frank Siekmann et Chiara Giorio pour le traitement des données AMS et PTRMS.

Je remercie également les membres de l'équipe MEREIA (Aline, Manuela, Arnaud, Ricardo, Paola, Bénédicte, Agnès, ...) pour leur écoute, leurs conseils et leur aide.

Merci à Nicolas, Vincent, Pascaline, Jamila, Warda, Claudia, Houssni, Marius, Mégane et Ferial pour votre bonne humeur, votre aide, vos conseils et les fous rires qu'on a pu partager.

Cyrielle (non je ne t'ai pas oubliée !), j'ai eu la grande chance de partager ton bureau pendant la majeure partie de ma thèse, ce fut un vrai plaisir ! J'ai trouvé en toi une véritable Amie, et j'espère que les années à venir ne feront que renforcer notre amitié.

Je remercie également tous mes amis (Laëtitia, Claire, Nicolas, Richard, Fred, Aymeric, Lauren et Sara) pour leurs encouragements et pour avoir participé à la correction orthographique de mon manuscrit, et plus particulièrement Cyrielle qui a, malheureusement pour elle, hérité de la plus grosse part !

Je remercie bien évidemment ma famille sans qui rien n'aurait été possible : merci Maman, merci Papa, merci Mamie, merci Papi. Vous êtes parfaits !

J'ai également une pensée pour ma mamie Gil qui aurait, je pense, été fière d'avoir une Docteur dans la famille.

Merci Marie-Claude, Ilan (alors, ces aérosols ?), Claudette et Loic pour avoir assisté à ma soutenance, et merci au reste de ma famille pour leur soutien et leurs encouragements, vos petits messages m'ont fait très plaisir.

Merci à Daisy, Mickey, Nina, Niño, Gaby, Minnie, Ippie, Colombe, Betsy et Roby pour vos bisous et vos câlins très réconfortants.

Enfin, je remercie infiniment Ulrich, mon mari, pour m'avoir motivée et soutenue au cours de ces trois années de thèse et plus particulièrement durant la lourde période de la rédaction de ce manuscrit.

J'ai bien conscience de la chance que j'ai d'être si bien entourée, encore merci à tous !

Avant-propos

L'ensemble des expériences effectuées lors de cette thèse rentre dans le cadre de l'ANR CUMULUS (Chimie organique MULTiphasique des nuages troposphériques) qui implique une collaboration entre plusieurs laboratoires. L'objectif de ce projet est d'évaluer l'impact de la réactivité au sein du nuage de composés organiques biogéniques sur la formation de nouveaux AOS durant l'évaporation du nuage. Dans ce projet, le Laboratoire Chimie Provence (LCP, Marseille) est en charge de l'étude des réactions en phase aqueuse ; le Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP, Clermont-Ferrand), de la modélisation des mécanismes chimiques en phase aqueuse ; le Laboratoire d'Aérodynamique (Toulouse), de la modélisation 3D ; et le LISA, de la chimie multiphasique en chambre de simulation.

Table des matières

| | |
|---|---------------|
| Liste des figures | - 5 - |
| Liste des tableaux | - 13 - |
| Introduction | - 17 - |
| Chapitre 1. Contexte scientifique | - 19 - |
| 1.1. La troposphère : un réacteur photochimique | - 19 - |
| 1.1.1. Les réactions de photolyse | - 20 - |
| 1.1.2. Pollution photochimique | - 21 - |
| 1.1.2.1. Le radical OH..... | - 21 - |
| 1.1.2.2. Cycle de Leighton..... | - 22 - |
| 1.1.2.3. L'oxydation des Composés Organiques Volatils (COV) | - 23 - |
| 1.2. L'aérosol atmosphérique | - 24 - |
| 1.2.1. Sources et puits..... | - 25 - |
| 1.2.1.1. Les sources | - 25 - |
| 1.2.1.2. Les dépôts secs et humides | - 25 - |
| 1.2.2. L'aérosol et ses impacts | - 26 - |
| 1.2.2.1. Impacts sur la santé..... | - 26 - |
| 1.2.2.2. Impacts sur la visibilité | - 27 - |
| 1.2.2.3. Impacts sur le climat..... | - 27 - |
| 1.2.3. Composition chimique | - 29 - |
| 1.2.3.1. Fraction inorganique | - 29 - |
| 1.2.3.2. Fraction carbonée..... | - 30 - |
| 1.3. L'aérosol organique secondaire (AOS) | - 31 - |
| 1.3.1. Les précurseurs gazeux | - 32 - |
| 1.3.2. Formation de l'AOS | - 33 - |
| 1.3.2.1. Nucléation | - 33 - |
| 1.3.2.2. Coagulation et condensation..... | - 34 - |
| 1.4. Physique et chimie du nuage | - 35 - |
| 1.4.1. Physique du nuage..... | - 35 - |
| 1.4.1.1. Formation d'un nuage | - 35 - |
| 1.4.1.2. Les différents types de nuage et caractéristiques | - 37 - |
| 1.4.2. Cinétique de transfert de masse gaz/particule..... | - 38 - |
| 1.4.2.1. Le transfert à l'interface air-eau : Loi de Henry..... | - 39 - |
| 1.4.2.2. Facteur de distribution de l'espèce | - 41 - |
| 1.4.3. Chimie et photochimie en phase aqueuse..... | - 42 - |
| 1.4.3.1. Rôle de la phase aqueuse dans l'oxydation des espèces inorganiques : cas du soufre | - 43 - |
| 1.4.3.2. Rôle de la phase aqueuse dans l'oxydation des espèces organiques..... | - 44 - |
| 1.5. Chimie atmosphérique de l'isoprène | - 45 - |
| 1.5.1. Devenir de l'isoprène en phase gazeuse..... | - 45 - |
| 1.5.2. Formation d'AOS via l'isoprène | - 50 - |

| | | |
|--------------------|--|---------------|
| 1.5.2.1. | Quantité d'AOS formé | - 52 - |
| 1.5.2.2. | Composition de l'AOS | - 55 - |
| 1.5.2.3. | Intermédiaires gazeux clés dans la formation d'AOS | - 57 - |
| 1.5.2.4. | Rôle de la phase aqueuse | - 60 - |
| 1.6. | Objectif de la thèse et stratégie..... | - 62 - |
| Chapitre 2. | Matériel et méthode | - 66 - |
| 2.1. | La chambre de simulation CESAM | - 66 - |
| 2.1.1. | Description générale | - 66 - |
| 2.1.2. | Le système d'irradiation | - 68 - |
| 2.1.3. | Le système de refroidissement | - 69 - |
| 2.1.4. | L'injection des composés dans CESAM | - 70 - |
| 2.1.4.1. | Injection des COV précurseurs | - 70 - |
| 2.1.4.2. | Injection de l'acide nitreux (HONO) | - 70 - |
| 2.1.4.3. | Introduction de particules d'ensemencement inorganiques | - 71 - |
| 2.2. | Dispositif instrumental | - 72 - |
| 2.2.1. | Analyse de la phase gazeuse | - 73 - |
| 2.2.1.1. | Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) | - 73 - |
| 2.2.1.2. | Analyseurs NO _x et Ozone..... | - 73 - |
| 2.2.1.3. | NitroMAC..... | - 74 - |
| 2.2.1.4. | Proton Transfer Reaction-Time Of Flight-Mass Spectrometry (PTR-TOF-MS)..... | - 75 - |
| 2.2.2. | Analyse de la phase particulaire | - 76 - |
| 2.2.2.1. | Distribution granulométrique..... | - 76 - |
| 2.2.2.2. | Composition chimique : High Resolution - Time Of Flight - Aerosol Mass Spectrometer (HR-TOF-AMS) | - 80 - |
| 2.2.3. | Traitement des données | - 81 - |
| 2.2.3.1. | Correction des pertes par dilution..... | - 81 - |
| 2.2.3.2. | Traitement des spectres du spectromètre IRTF | - 84 - |
| 2.2.3.3. | Traitement des distributions granulométriques | - 84 - |
| 2.3. | Protocole de génération de nuage..... | - 85 - |
| 2.3.1. | Instrumentation spécifique..... | - 86 - |
| 2.3.2. | Protocole initial..... | - 86 - |
| 2.3.3. | Etablissement d'un nouveau protocole de génération de nuage..... | - 88 - |
| 2.4. | Protocole de nettoyage..... | - 91 - |
| 2.4.1. | Détection d'un problème de contamination | - 92 - |
| 2.4.2. | Mise en évidence d'un effet mémoire..... | - 92 - |
| 2.4.3. | Protocole de nettoyage manuel choisi | - 94 - |
| 2.5. | Validation : oxydation de SO₂ en phase aqueuse..... | - 95 - |
| 2.5.1. | Protocole expérimental | - 95 - |
| 2.5.2. | Résultats | - 96 - |
| 2.6. | Protocole des expériences en conditions sèches | - 97 - |
| 2.6.1. | Source de OH | - 99 - |
| 2.6.2. | Maintien de l'apport en oxydant | - 100 - |

| | |
|--|----------------|
| 2.7. Protocoles des expériences en conditions nuageuses..... | - 101 - |
| 2.7.1. Approche biphasique gaz-nuage (« Type 1 »)..... | - 102 - |
| 2.7.2. Approche triphasique gaz-AOS-nuage (« Type 2 »)..... | - 103 - |
| Chapitre 3. Etude de la photooxydation de l'isoprène et de la méthacroléine en conditions sèches..... | - 104 - |
| 3.1. Photooxydation de l'isoprène | - 104 - |
| 3.1.1. Caractéristiques de l'état initial | - 104 - |
| 3.1.2. Résultats expérimentaux | - 105 - |
| 3.1.2.1. Etude des produits d'oxydation en phase gazeuse | - 105 - |
| 3.1.2.2. Etude de la formation de l'AOS | - 113 - |
| 3.1.3. Modélisation des résultats..... | - 122 - |
| 3.1.3.1. Présentation des cas de référence | - 122 - |
| 3.1.3.2. Tests de sensibilité | - 134 - |
| 3.2. Photooxydation de la méthacroléine..... | - 144 - |
| 3.2.1. Caractéristiques de l'état initial | - 144 - |
| 3.2.2. Résultats expérimentaux | - 144 - |
| 3.2.2.1. Etude des produits d'oxydation en phase gazeuse | - 144 - |
| 3.2.2.2. Etude de la formation de l'AOS | - 147 - |
| 3.2.3. Modélisation des résultats..... | - 153 - |
| Chapitre 4. Etude de la photooxydation l'isoprène et de la méthacroléine en conditions nuageuses..... | - 157 - |
| 4.1. Expériences biphasiques gaz-nuage (« Type 1 ») avec l'isoprène | - 157 - |
| 4.1.1. Etude de la dissolution des espèces gazeuses dans les gouttelettes de nuage | - 157 - |
| 4.1.2. Etude de la formation d'AOS via la phase nuageuse | - 164 - |
| 4.1.2.1. Production d'AOS | - 168 - |
| 4.1.2.2. Composition chimique de l'AOS | - 170 - |
| 4.2. Expériences triphasiques gaz-AOS-nuage (« Type 2 ») avec l'isoprène | - 173 - |
| 4.2.1. Etude de la dissolution des espèces gazeuses dans les gouttelettes de nuage | - 174 - |
| 4.2.2. Etude de la formation d'AOS via la phase nuageuse | - 177 - |
| 4.2.2.1. Influence sur la masse totale d'AOS | - 180 - |
| 4.2.2.2. Influence sur la composition chimique..... | - 182 - |
| 4.3. Expériences biphasiques gaz-nuage (« Type 1 ») avec la méthacroléine..... | - 185 - |
| 4.3.1. Etude de la dissolution des espèces gazeuses dans les gouttelettes de nuage | - 186 - |
| 4.3.2. Etude de la formation d'AOS via la phase nuageuse | - 188 - |
| 4.3.2.1. Variations des concentrations en nombre et en masse de l'AOS..... | - 188 - |
| 4.3.2.2. Composition chimique de l'AOS | - 192 - |
| 4.4. Expériences triphasiques gaz-AOS-nuage (« Type 2 ») avec la méthacroléine..... | - 199 - |
| 4.4.1. Etude de la dissolution des espèces gazeuses dans les gouttelettes de nuage | - 200 - |
| 4.4.2. Etude de la formation d'AOS via la phase nuageuse | - 202 - |
| 4.4.2.1. Influence sur la masse totale d'AOS | - 202 - |
| 4.4.2.2. Influence sur la composition chimique..... | - 205 - |

| | |
|--|---------|
| 4.5. Bilan..... | - 209 - |
| <i>Conclusions et perspectives</i> | - 213 - |
| <i>Bibliographie</i> | - 221 - |
| <i>Annexes</i> | - 230 - |

Liste des figures

- Figure 1 Représentation schématique des mécanismes d'émissions, de transformations et de dépôts dans l'atmosphère (d'après Delmas et al., 2005)..... - 19 -
- Figure 2 Oxydation des COV dans l'atmosphère. Les flèches noires larges correspondent à des réactions qui peuvent mener à une diminution de la volatilité ; et les flèches grises, à une augmentation de la volatilité (d'après Kroll and Seinfeld, 2008) - 23 -
- Figure 3 Représentation schématique du système NO/NO₂/O₃ en présence de COV. - 23 -
- Figure 4 Sources, modes de formation et puits de l'aérosol atmosphérique (d'après Finlayson-Pitts and Pitts Jr., 2000)..... - 24 -
- Figure 5 Schéma du système respiratoire et diamètre de pénétration des particules (d'après Oberdörster et al., 2005)..... - 26 -
- Figure 6 Photographies de la ville de Guangzhou durant une période de bonne visibilité, avec de faibles concentrations d'aérosols (à gauche, le 23/11/2005) et une période de faible visibilité, avec de fortes concentrations d'aérosols (à droite, le 29/11/2005) (d'après Deng et al., 2008)..... - 27 -
- Figure 7 Forçage radiatif (FR) moyen à l'échelle globale, étendue géographique et niveau de compréhension scientifique (NCSc) (IPCC, 2007)..... - 28 -
- Figure 8 Composition chimique de l'aérosol submicronique mesuré par AMS (Aerosol Mass Spectrometer) en différents lieux de l'hémisphère Nord. Séparation de l'aérosol organique (OA) en plusieurs fractions : Hydrocarbon-like OA, Semi-Volatile Oxygenated Organic Aerosol (SV-OOA) et Low-Volatile OOA (LV-OOA). La valeur de O/C attribuable à chacune de ces fractions est présentée dans l'encadré (Jimenez et al., 2009)..... - 31 -
- Figure 9 Structure des différents terpénoïdes émis dans l'atmosphère. - 32 -
- Figure 10 Cycle de vie des particules atmosphériques depuis la nucléation jusqu'à leur activation potentielle en gouttelette de nuage (Delmas et al., 2005) - 35 -
- Figure 11 Tailles relatives d'une goutte de pluie, d'une gouttelette nuageuse, et d'un noyau de condensation (d'après Ahrens, 1998)..... - 37 -
- Figure 12 Représentation schématique des processus impliqués dans la transformation chimique d'une espèce X dans une gouttelette de nuage. Avec $X(g)_{\infty}$ l'espèce X sous forme gazeuse à distance éloignée de la gouttelette ; Xg et $X(aq)_i$ l'espèce X au niveau de l'interface respectivement sous forme gazeuse et aqueuse..... - 38 -
- Figure 13 Proportion de l'espèce X en phase aqueuse (en %) en fonction de sa constante de Henry pour des contenus en eau liquide caractéristiques des nuages (zone grisée)(Delmas et al., 2005). - 42 -
- Figure 14 Taux d'isoprène émis par une feuille de plante des régions tropicales (*Mucuna pruriens*) en fonction de l'intensité lumineuse pour une température de 34°C (en rouge) et de 26°C (en bleu)..... - 46 -
- Figure 15 Emissions mensuelles moyennes d'isoprène en mg.m⁻².jour⁻¹ en janvier et juillet 2003 calculées par Müller et al. (2008) - 46 -
- Figure 16 Structure de l'isoprène - 47 -
- Figure 17 Structure des radicaux alkyles et peroxydes issus de l'oxydation de l'isoprène par OH en présence de O₂ et leurs rapports de branchement (d'après Lei et al. (2000), en noir ; et Paulot et al. (2009a), en bleu).. - 47 -
- Figure 18 Schéma du mécanisme de décomposition des radicaux alkoxydes issus de la réaction isoprène + OH en présence de NO_x (d'après Park et al. (2003)) - 48 -
- Figure 19 Structure des 2-méthyltétrols : 2-méthylthreitol (a) et 2-méthylerythritol (b)..... - 51 -
- Figure 20 Concentration annuelle totale moyenne d'AOS entre Mars 2001 et Février 2002 à la surface sans source issue de l'isoprène (a), à la surface avec source issue de l'isoprène (b), à 5,2 km d'altitude sans source issue de l'isoprène (c), à 5,2 km d'altitude avec source issue de l'isoprène (d) (Henze and Seinfeld, 2006). - 52 -
- Figure 21 Mécanisme de formation d'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène en présence de NO_x proposé par Lin et al. (2013)..... - 59 -

| | |
|---|--------|
| Figure 22 Mécanisme de formation d'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène en condition de bas NO_x en présence d'aérosols acides d'après Surratt et al. (2010) | - 59 - |
| Figure 23 Mécanisme chimique multiphasique utilisé par Ervens et al. (2008) | - 62 - |
| Figure 24 Photographie de la Chambre Expérimentale de Simulation Atmosphérique Multiphasique (CESAM), située au Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), Créteil..... | - 67 - |
| Figure 25 Comparaison du spectre du rayonnement solaire (courbe fine noire) avec les spectres de lampe obtenus pour différents filtres (courbes en couleurs) (Wang et al., 2011). | - 69 - |
| Figure 26 Schéma du dispositif utilisé pour l'injection de l'acide nitreux. | - 71 - |
| Figure 27 Principe d'injection de particules de sulfate d'ammonium dans CESAM. | - 72 - |
| Figure 28 Distribution granulométrique en masse (a) et en nombre (b) des particules de sulfate d'ammonium séchées obtenue à partir d'une solution à $0,0012 \text{ mol.L}^{-1}$. Une densité de 1,77 est utilisée..... | - 72 - |
| Figure 29 Principe de fonctionnement de NitroMAC..... | - 75 - |
| Figure 30 Schéma du PTR-TOF-MS (Ionicon Analytik). | - 75 - |
| Figure 31 Principe de fonctionnement du DMA. | - 77 - |
| Figure 32 Principe de fonctionnement du CPC (TSI, modèle 3010)..... | - 78 - |
| Figure 33 Principe de fonctionnement du compteur optique Welas®..... | - 79 - |
| Figure 34 Photographie de la tête de prélèvement du compteur optique Welas® connecté à CESAM..... | - 80 - |
| Figure 35 Schéma du HR-TOF-AMS montrant ses deux modes de fonctionnement (modes V et W) (d'après De Carlo et al., 2006)..... | - 80 - |
| Figure 36 Evolution temporelle de la concentration massique de l'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène dans CESAM sans (en rose) et avec (en bleu) correction des pertes par dilution..... | - 83 - |
| Figure 37 Evolution temporelle de la pression (a), de la température (b), de l'humidité relative (c), de la distribution granulométrique des gouttelettes (d) et du signal de la photodiode (e) lors de la génération d'un nuage par détente adiabatique dans CESAM..... | - 87 - |
| Figure 38 Photographie du système d'injection de vapeur d'eau utilisé dans le nouveau protocole..... | - 88 - |
| Figure 39 Profil temporel de l'humidité relative dans CESAM lors des injections de vapeur d'eau..... | - 89 - |
| Figure 40 Evolution temporelle de la pression (a), de la température (b), de l'humidité relative (c), des concentrations totales (d) et des distributions granulométriques en nombre (e) et en masse (f) des gouttelettes d'un nuage formé par saturation en utilisant l'autocuseur comme générateur de vapeur d'eau. | - 90 - |
| Figure 41 Photographies de l'intérieur de CESAM avant (a) et pendant (b) la génération de nuage. | - 91 - |
| Figure 42 Mesure de la concentration massique totale de l'aérosol séché avant (en violet) et après (en vert) le nettoyage des vannes du système d'injection de vapeur d'eau. Le temps où est effectuée l'injection de vapeur d'eau est matérialisé par la ligne verticale pointillée bleue..... | - 92 - |
| Figure 43 Expériences de blanc de nuage effectuées avant (en mauve) et après (en vert) nettoyage manuel de la chambre : mise en évidence d'un effet mémoire lors de la génération de nuage. | - 93 - |
| Figure 44 Photographies de l'entrée dans CESAM (a) et du nettoyage manuel (b). | - 94 - |
| Figure 45 Evolution temporelle du SO_2 (a), de l'ozone (b), de la distribution granulométrique en masse (c), de la concentration massique totale (d), et de la concentration totale en nombre (e) des aérosols séchés produits en présence de nuage (rectangle bleu). La première injection d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue. Densité de l'aérosol utilisée : 1,83. | - 96 - |
| Figure 46 Evolution temporelle de l'isoprène, de HONO, et des NO_x lors d'une expérience où HONO est la source de radicaux OH. Exemple de l'expérience du 28/01/13. La courbe pointillée rouge correspond au début de l'irradiation. | - 98 - |
| Figure 47 Evolution temporelle de l'isoprène et des NO_x lors d'une expérience où un mélange de NO_x est la source de radicaux OH. Exemple de l'expérience du 06/04/11. La ligne pointillée rouge correspond au début de l'irradiation. | - 98 - |
| Figure 48 Variations temporelles de la concentration modélisée de OH à l'aide du MCM, et des concentrations mesurées de l'isoprène, des NO_x , et de la masse totale d'AOS, au cours d'une expérience test préalable | |

| | |
|---|---------|
| de photooxydation de l'isoprène. Le temps où la seconde injection de NO _x est réalisée est représenté par la ligne bleue pointillée..... | - 100 - |
| Figure 49 Principe d'une approche multiphasique (gaz-AOS-gouttelette nuageuse). | - 101 - |
| Figure 50 Représentation de l'instant où a lieu la génération de nuage dans une approche de type 1. | - 102 - |
| Figure 51 Principe de l'approche biphasique gaz-nuage..... | - 102 - |
| Figure 52 Représentation de l'instant où a lieu la génération de nuage dans une approche de type 2. | - 103 - |
| Figure 53 Principe de l'approche triphasique gaz-AOS-nuage. | - 103 - |
| Figure 54 Evolution temporelle de l'isoprène, des NO _x et de l'ozone lors de l'expérience du 06/04/2011..... | - 105 - |
| Figure 55 Variation temporelle des concentrations de l'isoprène et de la méthacroléine lors de l'expérience du 28/01/2013 (en haut), et estimation de la concentration de radicaux OH déduite de la décroissance de ces composés (en bas). | - 107 - |
| Figure 56 Evolution temporelle de l'isoprène et de ses produits d'oxydation de première génération durant l'expérience du 06/04/11. La méthode d'analyse utilisée est indiquée entre parenthèses. | - 108 - |
| Figure 57 Exemple de courbes de rendement primaire obtenues (expérience du 06/04/11). | - 109 - |
| Figure 58 Schéma du mécanisme de la réaction Isoprène + OH en présence de NO _x (d'après Fan and Zhang (2004) et Francisco-Marquez et al. (2005) pour la formation du 3-MF). Les produits détectés dans cette étude sont encadrés..... | - 110 - |
| Figure 59 Evolution temporelle des produits secondaires issus de la photooxydation de l'isoprène lors de l'expérience du 06/04/11. La méthode d'analyse utilisée est indiquée entre parenthèse..... | - 111 - |
| Figure 60 Concentrations mesurées de l'isoprène, de la méthacroléine et de l'AOS lors de l'expérience du 6 avril 2011..... | - 113 - |
| Figure 61 Evolution temporelle des distributions granulométriques en nombre (b) et en masse (c), et des concentrations totales associées (a), de l'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène lors de l'expérience du 06/04/11..... | - 114 - |
| Figure 62 Exemple d'évolutions temporelles de la masse volumique de l'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène obtenues lors des expériences..... | - 115 - |
| Figure 63 Distributions granulométriques en masse de l'AOS formé lors des expériences de photooxydation de l'isoprène de rendements inférieurs (en violet) et supérieurs (en bleu) à 0,005..... | - 116 - |
| Figure 64 Comparaison de la courbe de rendement obtenue dans cette étude (ligne pointillée rose) avec celles obtenues dans la littérature pour des expériences de photooxydation de l'isoprène. Les molécules entre crochets représentent les précurseurs d'OH utilisés. | - 119 - |
| Figure 65 Spectre de masse de l'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène pour l'expérience du 11/04/11. Sont présentés ici seulement le signal des composés organiques (en vert) et des nitrates (en bleu). | - 120 - |
| Figure 66 Profils temporels des rapports O/C, OM/OC, et H/C obtenus pour l'ensemble des expériences de photooxydation de l'isoprène réalisées. | - 121 - |
| Figure 67 Comparaison des variations temporelles mesurées ou calculées (points) de l'isoprène, de HONO, de l'ozone, des NO _x , et de OH, avec celles modélisés en utilisant le MCM (lignes pointillées) et Gecko-A (lignes pleines). Cas de la référence sans contrainte. | - 125 - |
| Figure 68 Comparaison des variations temporelles mesurées (points) de l'isoprène et de ses produits d'oxydation, avec celles modélisés en utilisant le MCM (lignes pointillées) et Gecko-A (lignes pleines). Cas de la référence sans contrainte. | - 126 - |
| Figure 69 Comparaison des variations temporelles mesurées (points) de la concentration massique totale et du rapport O/C de l'AOS, avec celles modélisés en utilisant le MCM (lignes pointillées) et Gecko-A (lignes pleines) pour les trois méthodes d'estimation des pressions de vapeur saturante. Cas de la référence sans contrainte. | - 128 - |
| Figure 70 Top 10 des espèces présentes dans l'aérosol pour la modélisation de la référence sans contrainte de l'expérience du 28/01/13 en utilisant Gecko-A et le MCM. | - 129 - |
| Figure 71 Comparaison de la variation temporelle de la concentration de NO ₂ telle que mesurée par l'analyseur en présence d'interférents avec celle estimée par le modèle. | - 131 - |

| | |
|---|---------|
| Figure 72 Comparaison des variations temporelles mesurées ou calculées (points) de l'isoprène, de l'ozone, de HONO, des NO _x et de OH, avec celles modélisés en utilisant le MCM (lignes pointillées) et Gecko-A (lignes pleines). Cas de la référence avec contraintes..... | - 132 - |
| Figure 73 Comparaison des variations temporelles mesurées (points) des autres espèces gazeuses, avec celles modélisées en utilisant le MCM (lignes pointillées) et Gecko-A (lignes pleines). Cas de la référence avec contraintes..... | - 133 - |
| Figure 74 Comparaison des variations temporelles mesurées (points) de la concentration massique totale et du rapport O/C de l'AOS, avec celles modélisés en utilisant le MCM (lignes pointillées) et Gecko-A (lignes pleines) pour les trois méthodes d'estimation des pressions de vapeur saturante. Cas de la référence avec contraintes..... | - 134 - |
| Figure 75 Comparaison des variations temporelles mesurées (points) de la concentration massique totale et du rapport O/C de l'AOS, avec celles modélisés avec Gecko-A pour la référence sans contrainte (ligne pleine) et pour les tests de sensibilité sur la décomposition des RO (lignes pointillées) pour la méthode d'estimation des pressions de vapeur saturante NAN..... | - 136 - |
| Figure 76 Comparaison des variations temporelles mesurées (points) de la concentration massique totale et du rapport O/C de l'AOS et de la concentration de PAN, avec celles modélisés avec Gecko-A pour la référence sans contrainte (ligne pleine) et pour les tests de sensibilité sur les constantes de photolyse (lignes pointillées) pour la méthode d'estimation des pressions de vapeur saturante NAN..... | - 137 - |
| Figure 77 Comparaison des variations temporelles mesurées (points) de la concentration massique totale et du rapport O/C de l'AOS, avec celles modélisés avec Gecko-A pour la référence sans contrainte (ligne pleine) et pour les tests de sensibilité sur les pertes aux parois des hydroperoxydes (lignes pointillées) pour la méthode d'estimation des pressions de vapeur saturante NAN..... | - 139 - |
| Figure 78 Exemple de structure de composé obtenu dans le test de sensibilité sur les pertes aux parois des hydroperoxydes..... | - 139 - |
| Figure 79 Comparaison des variations temporelles mesurées (points) de la concentration massique totale et du rapport O/C de l'AOS, avec celles modélisés avec Gecko-A pour la référence sans contrainte (ligne pleine) et pour les tests de sensibilité sur la voie RO ₂ +NO (lignes pointillées) pour la méthode d'estimation des pressions de vapeur saturante NAN..... | - 140 - |
| Figure 80 Comparaison des variations temporelles mesurées (points) de la concentration massique totale et du rapport O/C de l'AOS et de l'isoprène, avec celles modélisés avec Gecko-A pour la référence avec contraintes (ligne pleine) et pour les tests de sensibilité sur la concentration de NO (lignes pointillées) pour la méthode d'estimation des pressions de vapeur saturante NAN..... | - 141 - |
| Figure 81 Comparaison des variations temporelles mesurées (points) de la concentration massique totale et du rapport O/C de l'AOS, avec celles modélisés avec Gecko-A pour la référence sans contraintes (ligne pleine), pour la perte aux parois de 10 ⁻² s ⁻¹ des hydroperoxydes (ligne pointillée rose foncé) et pour les tests de sensibilité sur le retard à la nucléation (lignes pointillées bleue et rose clairs) pour la méthode d'estimation des pressions de vapeur saturante NAN..... | - 143 - |
| Figure 82 Profils temporels de la méthacroléine, de ses produits d'oxydation, des NO _x et de l'ozone mesurés lors de l'expérience du 24/05/2012..... | - 145 - |
| Figure 83 Schéma du mécanisme de la réaction méthacroléine + OH en présence de NO _x (d'après Chuong and Stevens (2004)). Les produits détectés dans cette étude sont encadrés..... | - 147 - |
| Figure 84 Evolution temporelle des distributions granulométriques en nombre (b) et en masse (c), et des concentrations totales associées (a), de l'AOS issus de la photooxydation de la méthacroléine lors de l'expérience du 24/05/12..... | - 148 - |
| Figure 85 Distributions granulométriques en masse de l'AOS formé lors des expériences de photooxydation de la méthacroléine..... | - 150 - |
| Figure 86 Comparaison de la courbe de rendement obtenue dans cette étude (ligne pointillée rose) avec celles obtenues dans la littérature pour des expériences de photooxydation de la méthacroléine. Les molécules entre crochets représentent les précurseurs d'OH utilisés..... | - 150 - |
| Figure 87 Différence, entre l'isoprène et la méthacroléine, des contributions massiques relatives pour les expériences du 06/04/11 et du 12/04/11..... | - 151 - |
| Figure 88 Profils temporels des rapports O/C, OM/OC, et H/C obtenus pour l'ensemble des expériences de photooxydation de la méthacroléine réalisées..... | - 152 - |

| | |
|--|---------|
| Figure 89 Comparaison des variations temporelles mesurées (points) des espèces gazeuses, avec celles modélisées en utilisant le MCM (lignes pointillées) et Gecko-A (lignes pleines)..... | - 154 - |
| Figure 90 Comparaison des variations temporelles mesurées (points) de la concentration massique totale de l'AOS, avec celles modélisées en utilisant le MCM (lignes pointillées) et Gecko-A (lignes pleines) pour les trois méthodes d'estimation des pressions de vapeur saturante. | - 155 - |
| Figure 91 Variation temporelles de l'isoprène, de la MACR et MVK, de O ₃ , de HONO, des NO _x et de l'humidité relative pendant une expérience d'approche de type 1 lors de la photooxydation de l'isoprène. Exemple du 30/01/13. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus..... | - 158 - |
| Figure 92 Variation temporelles des espèces secondaires de l'isoprène et du 3-méthylfurane pendant une expérience d'approche de type 1 lors de la photooxydation de l'isoprène. Exemple du 30/01/13. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus..... | - 159 - |
| Figure 93 Hypothèses formulées concernant les variations de concentration des composés solubles observées pendant et après un épisode nuageux (caractérisé par le rectangle gris) lors des expériences biphasiques gaz-nuage avec l'isoprène. | - 160 - |
| Figure 94 Variations des écarts normalisés des concentrations mesurées, durant les phases nuageuses, pendant les expériences d'approche de type 1 lors de la photooxydation de l'isoprène, en fonction de leurs constantes de Henry effectives. | - 162 - |
| Figure 95 Variation temporelle de la surface totale des gouttelettes nuageuses, de l'acide formique et du méthylglyoxal durant le premier nuage généré dans l'expérience du 30/01/2013. La présence du nuage est caractérisée par le rectangle bleu. | - 163 - |
| Figure 96 Variations temporelles de la concentration totale (a) et de la distribution granulométrique (b) en masse pour l'AOS séché pendant une expérience d'approche de type 1 lors de la photooxydation de l'isoprène, et de la concentration massique totale en masse (a) lors du blanc de nuage réalisé la veille. Exemple du 30/01/13. Une densité de 1,4 est utilisée. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus.... | - 165 - |
| Figure 97 Evolutions temporelles de la concentration massique totale de l'AOS et de la concentration surfacique totale des gouttelettes nuageuses au cours du premier nuage généré pendant une expérience d'approche de type 1 lors de la photooxydation de l'isoprène. Exemple du 30/01/13. La période nuageuse est représentée par le rectangle bleu. | - 166 - |
| Figure 98 Distributions granulométriques en masse obtenues pendant (courbes bleues) et après (courbes orangées) le premier nuage généré pendant une expérience d'approche de type 1 lors de la photooxydation de l'isoprène. Exemple du 30/01/13. | - 166 - |
| Figure 99 Variations temporelles de la concentration massique totale de l'AOS (a), de la production d'aérosols (b), du rapport $dC_m, AOSdtS_{gouttelettes}$ (c) , et de la concentration surfacique totale des gouttelettes nuageuses (d) durant le premier nuage pour l'ensemble des expériences d'approche de type 1 lors de la photooxydation de l'isoprène. | - 169 - |
| Figure 100 Profils temporels des rapports O/C, OM/OC et H/C, et de la densité de l'AOS pour les expériences d'approche de type 1 lors de la photooxydation de l'isoprène du 30/01/13 et du 01/02/13. L'évaporation des nuages est caractérisée par les traits pointillés violet (30/01/13) et orange (01/02/13)..... | - 170 - |
| Figure 101 Spectres de masse et distributions granulométriques de l'AOS pendant (a et b) et après (c et d) le premier nuage généré pendant une expérience d'approche de type 1 lors de la photooxydation de l'isoprène. Exemple du 30/01/13. Sont présentés ici le signal des composés organiques (en vert), des nitrates (en bleu) et de l'ammonium (en orange). Les spectres de masse sont normalisés (somme des contributions = 1)..... | - 171 - |
| Figure 102 Variation temporelles de la MACR et MVK, de O ₃ , de HONO, des NO _x et de l'humidité relative pendant une expérience d'approche de type 2 lors de la photooxydation de l'isoprène. Exemple du 28/01/13. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus..... | - 174 - |
| Figure 103 Variation temporelles des espèces secondaires de l'isoprène pendant une expérience d'approche de type 2 lors de la photooxydation de l'isoprène. Exemple du 28/01/13. La première injection de vapeur | |

| | |
|---|---------|
| d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus..... | - 175 - |
| Figure 104 Variations des écarts normalisés des concentrations mesurées, durant les phases nuageuses, pendant les expériences d'approche de type 2 lors de la photooxydation de l'isoprène, en fonction de leurs constantes de Henry effective. | - 176 - |
| Figure 105 Variations temporelles de la concentration totale (a) et de la distribution granulométrique (b) en masse pour l'AOS séché pendant une expérience d'approche de type 2 lors de la photooxydation de l'isoprène, et de la concentration massique totale en masse (a) lors du blanc de nuage réalisé la veille. Exemple du 28/01/13. Une densité de 1,4 est utilisée. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus.... | - 178 - |
| Figure 106 Distributions granulométriques en masse obtenues avant (courbe verte), pendant (courbes bleues) et après (courbes orangées) le premier nuage généré pendant une expérience d'approche de type 2 lors de la photooxydation de l'isoprène. Exemple du 28/01/13. | - 179 - |
| Figure 107 Variations temporelles de la concentration massique totale de l'AOS par rapport à sa valeur avant la génération de nuage (a), de la production d'aérosols (b), du rapport $dC_m, AOS dt S_{gouttelettes}$ (c), et de la concentration surfacique totale des gouttelettes nuageuses (d) durant le premier nuage pour l'ensemble des expériences d'approche de type 2 lors de la photooxydation de l'isoprène. | - 181 - |
| Figure 108 Profils temporels des rapports O/C, OM/OC et H/C, et de la densité de l'AOS pour les expériences d'approche de type 2 lors de la photooxydation de l'isoprène du 16/01/13 et du 28/01/13. La présence du nuage est caractérisée par un rectangle bleu..... | - 182 - |
| Figure 109 Spectres de masse et distributions granulométriques de l'AOS avant (a et b), pendant (c et d) et après (e et f) le premier nuage généré pendant une expérience d'approche de type 2 lors de la photooxydation de l'isoprène. Exemple du 28/01/13. Sont présentés ici le signal des composés organiques (en vert), des nitrates (en bleu) et de l'ammonium (en orange). Les spectres de masse sont normalisés (somme des contributions = 1). | - 183 - |
| Figure 110 Différence, avant et après les 2 nuages, des contributions massiques relatives pour une expérience d'approche triphasique lors de la photooxydation de l'isoprène. Exemple du 28/01/13. | - 184 - |
| Figure 111 Variation temporelles de la MACR, de O_3 , de HONO, des NO_x et de l'humidité relative pendant une expérience d'approche de type 1 lors de la photooxydation de la méthacroléine. Exemple du 06/02/13. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus..... | - 186 - |
| Figure 112 Variation temporelles des produits d'oxydation de la méthacroléine pendant une expérience d'approche de type 1 lors de la photooxydation de la MACR. Exemple du 06/02/13. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus..... | - 187 - |
| Figure 113 . Profils temporels de la concentration massique totale de l'AOS séché pendant les expériences d'approche biphasique lors de la photooxydation de la méthacroléine. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus..... | - 189 - |
| Figure 114 Profils temporels des distributions granulométriques en masse de l'AOS séché pendant les expériences d'approche biphasique lors de la photooxydation de la méthacroléine. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus..... | - 191 - |
| Figure 115 Profils temporels des rapports O/C, OM/OC et H/C, et de la densité de l'AOS pendant le premier nuage généré dans les expériences d'approche de type 1 lors de la photooxydation de la méthacroléine du 04/02/13 et du 06/02/13. La présence du nuage est caractérisée par un rectangle bleu. | - 193 - |
| Figure 116 Spectres de masse et distributions granulométriques de l'AOS pendant (a et b) et après (c et d) le premier nuage généré pendant l'expérience d'approche de type 1 du 04/02/13 lors de la photooxydation de la méthacroléine. Sont présentés ici le signal des composés organiques (en vert), des nitrates (en bleu) et de l'ammonium (en orange). Les spectres de masse sont normalisés (somme des contributions = 1). | - 194 - |

- Figure 117 Spectres de masse et distributions granulométriques de l'AOS pendant (a et b) et après (c et d) le premier nuage généré pendant l'expérience d'approche de type 1 du 06/02/13 lors de la photooxydation de la méthacroléine. Sont présentés ici le signal des composés organiques (en vert), des nitrates (en bleu) et de l'ammonium (en orange). Les spectres de masse sont normalisés (somme des contributions = 1). - 195 -
- Figure 118 Profils temporels des rapports O/C, OM/OC et H/C, et de la densité de l'AOS pendant le second nuage généré dans les expériences d'approche de type 1 lors de la photooxydation de la méthacroléine du 04/02/13 et du 06/02/13. L'évaporation des nuages est caractérisée par les traits pointillés violet (04/02/13) et orange (06/02/13). - 196 -
- Figure 119 Spectres de masse et distributions granulométriques de l'AOS avant (a et b), pendant (c et d) et après (e et f) le 2nd nuage généré pendant l'expérience d'approche de type 1 du 04/02/13 lors de la photooxydation de la MACR. Sont présentés ici le signal des composés organiques (en vert), des nitrates (en bleu) et de l'ammonium (en orange). Les spectres de masse sont normalisés (somme des contributions = 1). - 197 -
- Figure 120 Spectres de masse et distributions granulométriques de l'AOS avant (a et b), pendant (c et d) et après (e et f) le 2nd nuage généré pendant l'expérience d'approche de type 1 du 06/02/13 lors de la photooxydation de la MACR. Sont présentés ici le signal des composés organiques (en vert), des nitrates (en bleu) et de l'ammonium (en orange). Les spectres de masse sont normalisés (somme des contributions = 1). - 198 -
- Figure 121 Variation temporelles de la MACR, de O₃, de HONO, des NO_x et de l'humidité relative pendant une expérience d'approche de type 2 lors de la photooxydation de la méthacroléine. Exemple du 23/01/13. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus. - 200 -
- Figure 122 Variation temporelles des produits d'oxydation de la méthacroléine pendant une expérience d'approche de type 2 lors de la photooxydation de la MACR. Exemple du 23/01/13. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus. - 201 -
- Figure 123 Variations temporelles de la concentration totale et des distributions granulométriques en nombre (a et b), et en masse (c et d) pour l'AOS séché pendant une expérience d'approche de type 2 lors de la photooxydation de la méthacroléine. Exemple du 25/01/13. Une densité de 1,4 est utilisée. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus. - 203 -
- Figure 124 Distributions granulométriques en masse obtenues avant (courbe rose) et après (courbe verte claire) injection de vapeur d'eau et, avant (courbe verte foncée), pendant (courbes bleues) et après (courbes orangées) le premier nuage généré pendant une expérience d'approche de type 2 lors de la photooxydation de la méthacroléine. Exemple du 25/01/13. - 204 -
- Figure 125 Profils temporels des rapports O/C, OM/OC et H/C, et de la densité de l'AOS pour les expériences d'approche de type 2 lors de la photooxydation de la méthacroléine. L'évaporation des nuages est caractérisée par les traits pointillés violet (21/01/13 et 23/01/13), orange (25/01/13) et jaune (18/01/13). - 205 -
- Figure 126 Spectres de masse et distributions granulométriques de l'AOS avant (a et b), pendant (c et d) et après (e et f) le premier nuage généré pendant une expérience d'approche de type 2 lors de la photooxydation de la méthacroléine. Exemple du 25/01/13. Sont présentés ici le signal des composés organiques (en vert), des nitrates (en bleu) et de l'ammonium (en orange). Les spectres de masse sont normalisés (somme des contributions = 1). - 206 -
- Figure 127 Distributions granulométriques en masse obtenues pendant (numéros 1 à 6) et après (numéros 7 à 8) le premier nuage généré pendant une expérience d'approche de type 2 lors de la photooxydation de la méthacroléine. Exemple du 18/01/13. Sont présentés ici le signal des composés organiques (en vert), des nitrates (en bleu) et de l'ammonium (en orange). Les distributions obtenues sont mesurées toutes les 2 minutes environ. - 207 -
- Figure 128 Différence, avant et après les 2 nuages, des contributions massiques relatives pour une expérience d'approche triphasique lors de la photooxydation de la méthacroléine. Exemple du 25/01/13. - 208 -
- Figure 129 Variations temporelles de composés plus ou moins solubles en présence de nuage (caractérisé par le rectangle bleu) lors d'une expérience de type 1 avec l'isoprène. Exemple du 30/01/13. - 209 -

Liste des tableaux

| | |
|--|---------|
| Tableau 1 Taille, contenu en eau liquide, et pH de plusieurs types d'hydrométéores atmosphériques (Herrmann, 2003)..... | - 38 - |
| Tableau 2 Durées de vie estimées de l'isoprène, de la méthacroléine et de la méthyl vinyl cétone vis-à-vis des oxydants atmosphériques. ^a [OH]=1,6 x 10 ⁶ molécules.cm ⁻³ ; ^b [O ₃]=7 x 10 ¹¹ molécules.cm ⁻³ ; | - 47 - |
| Tableau 3 Rendements des produits d'oxydation de la réaction isoprène + OH en présence et en absence (*) de NO _x . Données de la littérature. | - 49 - |
| Tableau 4 Rendements en AOS issus de l'isoprène et de la méthacroléine et conditions expérimentales associées. ^a SA= Sulfate d'ammonium ensemencé; ^b pour une masse volumique de 1,4 g.cm ⁻³ | - 53 - |
| Tableau 5 Structure des composés mesurés dans l'aérosol ambiant ayant le même squelette carboné que l'isoprène ou la méthacroléine..... | - 56 - |
| Tableau 6 Caractéristiques moyennes des nuages générés dans CESAM comparées à celles des nuages atmosphériques (Colvile et al., 1997; Herrmann, 2003; Delmas et al., 2005). *La durée de vie des gouttelettes est assimilée à celle de l'évènement nuageux. | - 91 - |
| Tableau 7 Valeurs des paramètres et des concentrations à l'état initial pour les expériences de photooxydation de l'isoprène en conditions sèches. ^a Corrigé de l'interférence à HONO. | - 104 - |
| Tableau 8 Rendements de formation des produits primaires issus de la photooxydation de l'isoprène en présence de NO _x et comparaison avec la littérature. Les chiffres entre parenthèses représentent l'incertitude 2σ..... | - 109 - |
| Tableau 9 Structure des composés proposés en se basant sur les formules brutes données par le PTR-TOF-MS. | - 112 - |
| Tableau 10 Conditions expérimentales, rendements de formation et rapports O/C de l'AOS pour l'ensemble des expériences de photooxydation de l'isoprène réalisées. ^a Corrigé de l'interférence à HONO. | - 115 - |
| Tableau 11 Comparaison des ratios O/C, OM/OC, et H/C obtenus lors de cette étude, pour l'AOS issu de la photooxydation de l'isoprène en présence de NO _x avec la littérature. | - 122 - |
| Tableau 12 Module de la chambre CESAM, d'après Wang (2010). | - 123 - |
| Tableau 13 Module de chambre utilisé pour la modélisation de l'expérience du 28/01/2013 | - 124 - |
| Tableau 14 Comparaison des rendements primaires de l'expérience du 28/01/13 obtenus par expérimentalement et à l'aide des modèles pour la référence sans contrainte. | - 127 - |
| Tableau 15 Comparaison des rendements primaires de l'expérience du 28/01/13 obtenus par expérimentalement et à l'aide des modèles pour la référence avec contraintes. | - 132 - |
| Tableau 16 Valeurs des paramètres et des concentrations à l'état initial pour les expériences de photooxydation de la méthacroléine. ^a Données non disponibles ; ^b Corrigé de l'interférence à HONO..... | - 144 - |
| Tableau 17 Rendements de formation des produits primaires issus de la photooxydation de la méthacroléine en présence de NO _x et comparaison avec la littérature. | - 146 - |
| Tableau 18 Conditions expérimentales, rendements de formation et rapports O/C de l'AOS pour l'ensemble des expériences de photooxydation de la MACR réalisées. ^a Corrigé de l'interférence à HONO. ^b Données non disponibles. | - 149 - |
| Tableau 19 Rapports O/C, OM/OC, et H/C, obtenus lors de cette étude, pour l'AOS issu de la photooxydation de la méthacroléine. | - 153 - |
| Tableau 20 Conditions initiales, nombre et contenu en eau liquide des nuages générés pour les expériences de type 1 avec l'isoprène. ^a Corrigé de l'interférence à HONO. | - 157 - |
| Tableau 21 Constantes de Henry des composés mesurés utilisés. | - 161 - |
| Tableau 22 Pourcentage de perte observé sur les concentrations des espèces en phase gazeuse après génération de nuage dans les expériences biphasiques avec l'isoprène, K _{OH} des espèces considérées (d'après NIST; Ervens et al., 2003; Doussin and Monod, 2013), et K _H *. Les « / » correspondent à une absence de variation des concentrations. | - 163 - |
| Tableau 23 Tableau récapitulatifs des gains maximum en concentrations totales en nombre et en masse pour l'AOS formé en présence de nuage lors des expériences biphasiques avec l'isoprène..... | - 167 - |

Tableau 24 Conditions initiales, valeurs de la masse d'aérosol maximum obtenue en condition sèche, et informations sur les nuages générés pour les expériences de type 2 avec l'isoprène. ^a Corrigé de l'interférence à HONO..... - 173 -

Tableau 25 Pourcentage de perte observé sur les concentrations des espèces en phase gazeuse après génération de nuage dans les expériences triphasiques avec l'isoprène, et K_{OH} des espèces considérées (d'après NIST; Ervens et al., 2003; Doussin and Monod, 2013). Les « / » correspondent à une absence de variation des concentrations. - 177 -

Tableau 26 Tableau récapitulatifs des gains maximum en concentrations totales en nombre et en masse pour l'AOS formé en présence de nuage lors des expériences triphasiques avec l'isoprène. - 179 -

Tableau 27 Conditions initiales, nombre et contenu en eau liquide des nuages générés pour les expériences de type 1 avec la méthacroléine. ^a Corrigé de l'interférence à HONO. - 185 -

Tableau 28 Conditions initiales, valeurs de la masse d'aérosol maximum obtenue en condition sèche, et informations sur les nuages générés pour les expériences de type 2 avec la méthacroléine. ^a Corrigé de l'interférence à HONO..... - 199 -

Introduction

L'atmosphère est un milieu complexe où plusieurs phases coexistent. Celle-ci n'est donc pas constituée uniquement de gaz, mais également, d'aérosols (particules solides ou liquides en suspension dans l'air) et d'hydrométéores (gouttelettes d'eau ou particules de glace en suspension dans l'air constituant les nuages, brouillards, pluies et neiges). Si certaines de ces espèces sont naturellement présentes dans l'atmosphère, d'autres résultent de la présence d'activités anthropiques : on parle dans ce cas de polluants atmosphériques. Ces polluants peuvent notamment modifier la composition chimique de l'atmosphère, et influencer sur le bilan radiatif terrestre.

Ainsi, il est reconnu depuis des années que les émissions importantes de gaz à effet de serre par l'activité humaine présentent un impact sur le climat. Si cet impact est plutôt bien connu, il est nécessaire, pour prédire l'évolution du climat, de prendre également en compte l'effet des aérosols qui montre, à ce jour, une incertitude élevée (IPCC, 2007). Afin de réduire cette incertitude, il est important de pouvoir améliorer notre capacité à quantifier la matière particulaire ambiante, de prédire son évolution et de connaître plus précisément sa composition chimique.

Une fraction importante de l'aérosol atmosphérique est composée d'espèces organiques dont la contribution dans l'aérosol fin est évaluée à environ 20 à 50 % de la fraction massique totale aux latitudes moyennes continentales, et jusqu'à 90 % dans les forêts tropicales (Kanakidou et al., 2005). L'aérosol organique, d'origine biogénique ou anthropique peut soit être émis directement dans l'air ; soit être formé, au sein même de l'atmosphère, à partir de processus de conversion gaz-particule via l'oxydation de composés organiques volatils : on parle dans ce cas d'aérosols organiques secondaires (AOS). Les AOS constituant une part importante de l'aérosol organique fin (Jimenez et al., 2009), le manque de connaissance sur leurs précurseurs, leur composition chimique, et leurs voies de formation, compte pour une grande part de l'incertitude de l'impact sur le climat des aérosols. Il est donc important d'améliorer notre compréhension de l'AOS, et notamment de ses voies de formation, afin de mieux estimer sa concentration globale, actuellement sous-estimée par les modèles (Hallquist et al., 2009).

Les nuages recouvrant, à chaque instant, environ la moitié de la surface terrestre (Delmas et al., 2005), ils constituent un espace important en perpétuelle interaction avec les phases gazeuses et particulaires de l'atmosphère. Ainsi, de récentes études ont émis l'hypothèse qu'une formation d'AOS pourrait avoir lieu via les gouttelettes nuageuses. Il serait donc possible que des composés organiques hydrosolubles réagissent en phase aqueuse pour mener à la formation de composés peu volatils qui, lors de l'évaporation de la gouttelette, contribueraient à la formation d'AOS.

Dans ce contexte, nous proposons donc dans ce travail de thèse d'étudier, en présence de nuage, la formation d'AOS au cours de la photooxydation de la matière organique. En raison de l'importance de ses sources à l'échelle globale, et de son lien avec les produits identifiés comme pouvant participer à la formation d'AOS en phase aqueuse, l'isoprène a été choisi comme molécule cible. Cette étude a été menée en chambre de simulation atmosphérique afin de travailler dans une atmosphère réaliste, mais toutefois simplifiée, pour permettre une identification correcte des processus. La chambre de simulation utilisée a été de plus conçue spécifiquement pour l'étude de la chimie atmosphérique multiphasique. Ce manuscrit est divisé en quatre parties :

Le *premier chapitre* présente le contexte scientifique de notre étude, soulignant ainsi l'intérêt de notre analyse pour approfondir les connaissances scientifiques actuelles. Les origines, les impacts environnementaux, et la composition chimique de l'aérosol atmosphérique seront présentés. Les caractéristiques physiques et chimiques du nuage seront ensuite détaillées. Enfin, nous présenterons la chimie atmosphérique de l'isoprène et son lien avec une potentielle formation d'AOS via les gouttelettes nuageuses.

Dans le *second chapitre*, la Chambre Expérimentale de Simulation Atmosphérique Multiphasique (CESAM) et le dispositif instrumental associé feront l'objet d'une description détaillée. Les protocoles mis en place et leur validation seront également présentés.

Le *troisième chapitre* vise à présenter les résultats obtenus lors des expériences de photooxydation de l'isoprène et de la méthacroléine (produit d'oxydation majeur de l'isoprène) en conditions sèches. Une caractérisation des phases gazeuse et particulaire sera effectuée et complétée par une modélisation OD des résultats.

Le *chapitre quatre* regroupe la partie la plus exploratoire de cette étude associée aux expériences de photooxydation de l'isoprène et de la méthacroléine en conditions nuageuses. Les résultats et discussions issus de ces expériences y seront ainsi présentés.

Enfin, un bilan critique des résultats obtenus sera effectué, et des perspectives seront proposées dans une dernière partie.

Chapitre 1. Contexte scientifique

1.1. La troposphère : un réacteur photochimique

La troposphère, partie la plus basse de l'atmosphère terrestre, présente une épaisseur d'environ 10km et représente à elle seule plus de 80 % de la masse de l'atmosphère terrestre. La troposphère contient également la majorité de la vapeur d'eau, des nuages, et des précipitations. Elle est composée essentiellement de diazote (à environ 78 %) et de dioxygène (à environ 21 %), avec une part de vapeur d'eau autour de 0,33 % en moyenne. La troposphère est également constituée de composés en bien plus faibles quantités appelés « constituants mineurs atmosphériques » et dont la concentration varie de quelques ppm à quelques dizaines de ppt. Malgré ces concentrations très faibles, ces constituants mineurs jouent un rôle important sur l'environnement et notamment sur le climat, la qualité de l'air et la santé. L'origine et le devenir de ces constituants sont régis par divers processus (émission, transformation, dépôt) regroupés dans le schéma de la Figure 1.

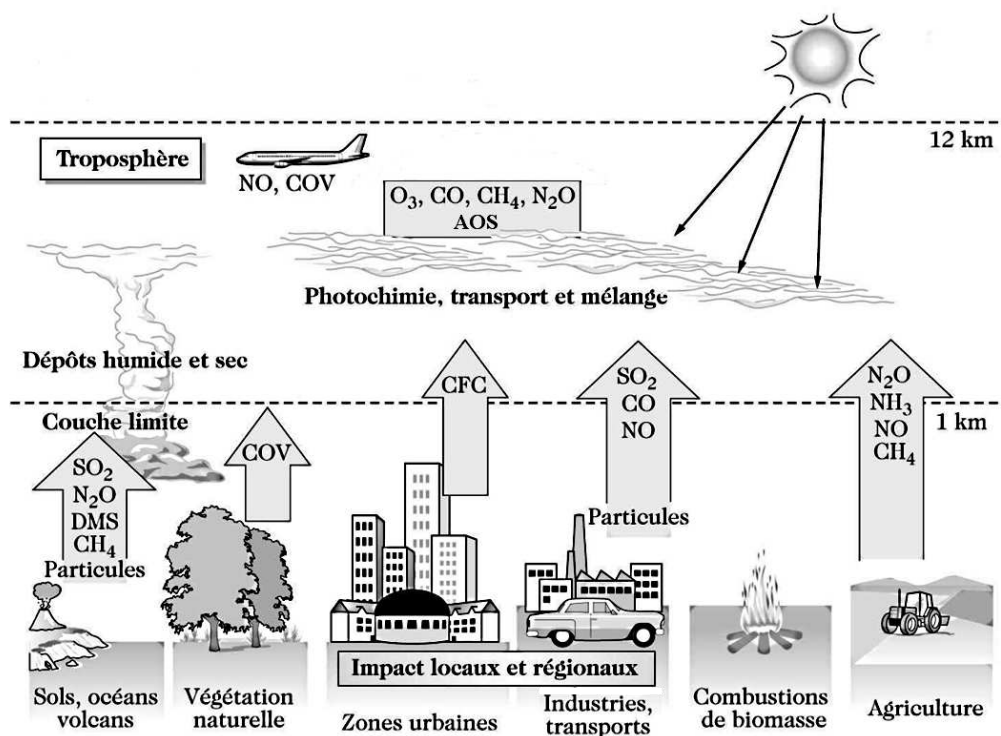


Figure 1 Représentation schématique des mécanismes d'émissions, de transformations et de dépôts dans l'atmosphère (d'après Delmas et al., 2005)

Ces constituants peuvent être émis directement dans l'atmosphère, on parle alors de composés primaires. Ces composés primaires peuvent avoir une origine naturelle (végétation, volcanisme, océans,...) mais ils peuvent également provenir d'activités anthropiques et perturber ainsi la composition chimique de l'atmosphère.

Sous l'effet des mouvements de l'air, les espèces ainsi émises subissent un transport vertical et horizontal. Lors de ce transport, ces constituants mineurs connaissent des transformations chimiques sous l'effet du rayonnement solaire. L'atmosphère étant un milieu oxydant, ces réactions conduisent, pour l'essentiel, à une oxydation progressive des éléments. Les oxydants de l'atmosphère sont présents sous forme moléculaire (ozone, peroxyacétyl-nitrate,...) ou radicalaire (OH, HO₂,...).

En fonction de leur durée de vie dans l'atmosphère, ces espèces ont un impact à des échelles temporelles et géographiques plus ou moins grandes. Certains de ces gaz réactifs mènent notamment à la formation photochimique d'ozone, polluant photochimique important.

En plus de ces constituants mineurs gazeux, la troposphère est également composée de particules solides ou liquides en suspension dans l'air : les aérosols. Une description de leurs origines et de leurs impacts sera donnée plus bas (partie {1.2}).

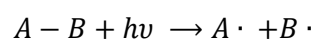
1.1.1. Les réactions de photolyse

Les réactions de photolyse sont des transformations chimiques initiées par le rayonnement solaire qui mènent à la production d'espèces radicalaires réactives. Elles constituent ainsi l'initiation principale des phénomènes d'oxydation dans l'atmosphère.

Lors de ces réactions, la molécule considérée absorbe un photon qui atteint alors un état électronique excité rendant ainsi possible certaines transformations chimiques du fait de cet apport d'énergie permettant de franchir la barrière énergétique de la réaction. Une fois qu'une molécule AB est dans un état excité (noté AB*) du fait de l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$, elle peut évoluer suivant différents processus. Cette molécule peut notamment :

- soit retourner à son état fondamental (luminescence),
- soit se désactiver par collision (« quenching »),
- soit expulser un électron (ionisation),
- soit réagir avec une autre molécule,
- cette molécule peut également subir une rupture de liaison chimique, on parle alors de photolyse.

Cette photodissociation, ou photolyse, conduit alors à la formation de radicaux, initiateurs majeurs des réactions en phase gazeuse. La rupture de liaison se fait de la manière suivante :



Pour que cette photodissociation puisse se réaliser, il est nécessaire que l'énergie du photon absorbé soit supérieure ou égale à l'énergie de la liaison rompue. L'énergie du photon étant inversement proportionnelle à la longueur d'onde (λ) du rayonnement électromagnétique, ces réactions de photolyse ne peuvent se faire que dans certaines gammes de longueur d'onde (et sous réserve que la molécule puisse absorber les photons dans la gamme considérée).

En ce qui concerne la description de la vitesse de cette réaction de photolyse (v), on considère celle-ci comme un processus unimoléculaire. On a, ainsi :

$$v = \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[AB]}{dt} = J[AB] \quad (\text{E 1.1})$$

Avec J , fréquence de photolyse, exprimée en s^{-1} .

Cette fréquence de photolyse dépend principalement de trois facteurs, qui sont : l'intensité du rayonnement solaire, l'efficacité d'absorption du rayonnement par la molécule considérée et la fraction des molécules excitées qui se photodissocient. Ces grandeurs sont, elles-mêmes, dépendantes de la longueur d'onde λ . On a donc, pour un domaine de longueur d'onde s'étendant de λ_1 à λ_2 :

$$J = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda)\sigma(\lambda)\phi(\lambda)d\lambda \quad (\text{E 1.2})$$

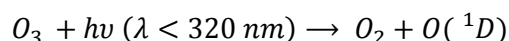
Avec $F(\lambda)$ le flux actinique, exprimé en $\text{photon}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{nm}^{-1}$; $\sigma(\lambda)$ la section efficace d'absorption de la molécule considérée, exprimée en $\text{cm}^2\cdot\text{molécule}^{-1}$; et $\phi(\lambda)$ le rendement quantique de photodissociation, grandeur sans unité.

1.1.2. Pollution photochimique

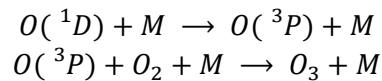
1.1.2.1. Le radical OH

Le radical OH est le principal oxydant diurne de la troposphère, il joue donc un rôle essentiel dans la chimie atmosphérique. Du fait de sa grande réactivité, il présente une durée de vie très faible dans la troposphère (inférieure à 1 seconde), cependant son taux de production est très élevé. Il en résulte, pour ce composé, une concentration à l'équilibre de l'ordre de 10^6 molécules. cm^{-3} . Les radicaux OH sont produits principalement dans l'atmosphère par des réactions de photolyse dont, notamment (Monks, 2005) :

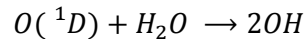
- La source principale à l'échelle globale : la photolyse de l'ozone troposphérique en présence de vapeur d'eau.



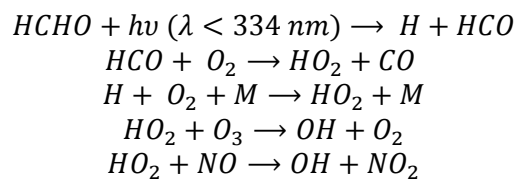
Une grande partie des radicaux $O(^1D)$ formés se désexcitent par collision avec N_2 ou O_2 pour reformer de l’ozone.



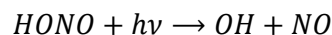
Cependant, une petite, mais toutefois importante, portion de ces radicaux réagit rapidement avec la vapeur d’eau environnante pour former deux radicaux OH.



- La photolyse du formaldéhyde via la formation de radicaux HO_2 qui réagissent avec O_3 ou NO pour former OH.

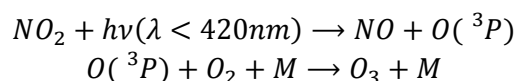


- Dans les atmosphères urbaines, la photolyse de l’acide nitreux peut également être importante, voire, à certaines heures et à l’échelle locale, une source majoritaire (Michoud et al., 2012).

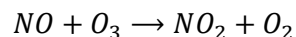


1.1.2.2. Cycle de Leighton

La photodissociation de NO_2 est la seule source anthropique significative d’ozone dans la troposphère. NO_2 se photolyse pour former $O(^3P)$ qui réagit ensuite rapidement avec O_2 pour former de l’ozone.



Cependant, l’ozone formé peut réagir avec NO pour redonner NO_2 .



Il en résulte ainsi un cycle photochimique de bilan nul, appelé cycle de Leighton. Il s’établit donc un équilibre dynamique entre NO_2 , NO et O_3 qui dépend du taux de NO_x (NO_2+NO) et de la fréquence de photolyse de NO_2 (J_{NO_2}). Cependant, ce cycle seul ne permet pas d’expliquer les fortes concentrations d’ozone qui peuvent être observées dans la troposphère.

En effet, pour favoriser la formation d’ozone, il faut qu’il y ait conversion de NO en NO_2 sans consommation d’ozone, afin que celui-ci s’accumule. D’autres transformations, qui peuvent perturber ce cycle, sont donc à prendre en considération, dont notamment l’oxydation des Composés Organiques Volatils (Atkinson, 2000).

1.1.2.3. L'oxydation des Composés Organiques Volatils (COV)

Les Composés Organiques Volatils (COV) regroupent les composés contenant du carbone, hormis CO et CO₂, et ayant une pression de vapeur suffisamment élevée pour être sous forme gazeuse, en proportions considérables, dans l'air. Les COV sont issus de sources aussi bien naturelles qu'anthropiques et sont regroupés en divers sous-groupes dont notamment les alcanes, les alcènes et les composés aromatiques. Du fait de cette grande diversité, les COV présentent des réactivités, et donc des temps de vie très variables, pouvant aller de moins d'une heure à quelques jours, voire huit ans pour le méthane.

Une fois dans la troposphère, ces COV sont oxydés par les oxydants atmosphériques. Et, bien que cette oxydation dépende de l'oxydant et du COV considérés, elle mène, dans la plupart des cas, à la formation d'un radical alkyle (*R*•) potentiellement substitué, qui réagit avec l'oxygène pour donner un radical peroxyde (*RO*₂•), puis un radical alkoxyde (*RO*•), selon :

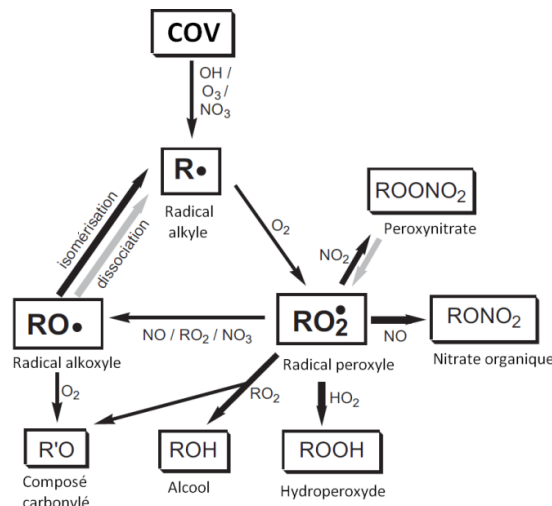


Figure 2 Oxydation des COV dans l'atmosphère. Les flèches noires larges correspondent à des réactions qui peuvent mener à une diminution de la volatilité ; et les flèches grises, à une augmentation de la volatilité (d'après Kroll and Seinfeld, 2008)

Ces transformations mènent donc à la formation de radicaux HO₂ et RO₂ qui réagissent avec NO pour produire du NO₂ : il y a donc production nette d'ozone (Figure 3).

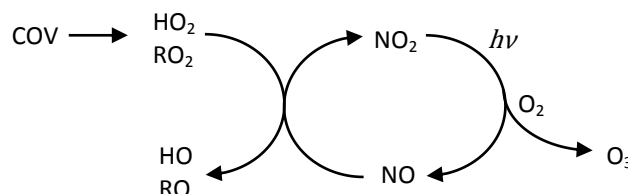


Figure 3 Représentation schématique du système NO/NO₂/O₃ en présence de COV.

L'oxydation des COV peut également mener à la formation d'un grand nombre de composés oxydés, comme le montre la Figure 2. En effet, on peut notamment observer la formation de composés azotés (nitrates organiques (RONO₂), peroxydinitrates (ROONO₂), PAN,...), d'hydroperoxydes

(ROOH) et de COV oxygénés. Ces composés peuvent, à leur tour, subir des processus d'oxydation qui pourraient mener à la formation de produits de faible volatilité, à l'origine de la formation d'Aérosols Organiques Secondaires.

1.2. L'aérosol atmosphérique

Les aérosols, particules solides ou liquides en suspension dans l'air, présentent une taille qui varie de quelques nanomètres à quelques dizaines de micromètres de diamètre. Les aérosols dont la taille est inférieure à 2,5 μm sont généralement associés à la fraction fine, et ceux dont la taille est supérieure, à la fraction grossière. La distribution en taille des aérosols atmosphériques suit habituellement trois modes de formation. La Figure 4 regroupe les phénomènes qui influent sur la taille des particules et les différents modes de formation qui en découlent.

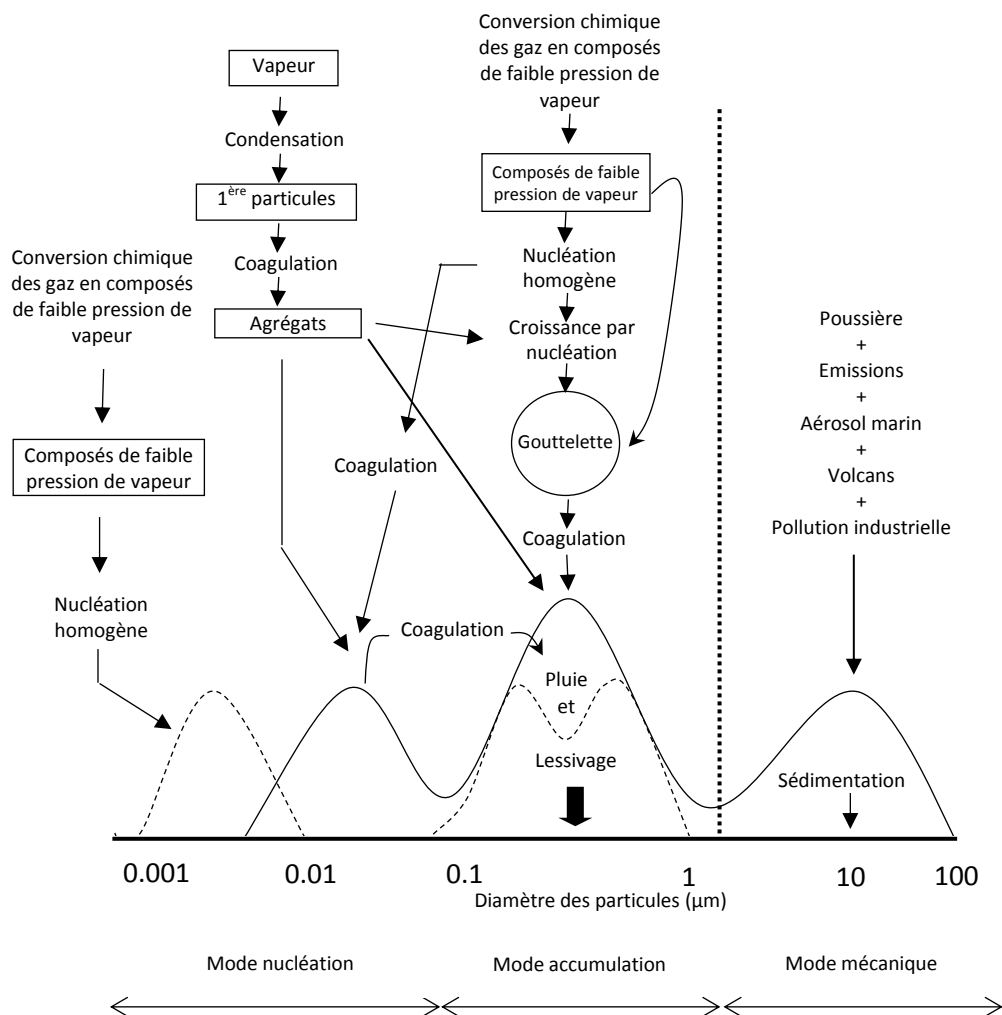


Figure 4 Sources, modes de formation et puits de l'aérosol atmosphérique (d'après Finlayson-Pitts and Pitts Jr., 2000)

Les trois modes qu'on peut distinguer principalement sont : le mode nucléation qui correspond aux particules de taille inférieure à une centaine de nanomètres ; le mode accumulation,

qui s'étend de 100 nm à 2,5 µm ; et le mode mécanique qui correspond à la fraction grossière de l'aérosol. Ce sont les particules du mode nucléation qui représentent la majorité de la concentration en nombre mesurée dans l'atmosphère. Cependant, compte tenu de leur petite taille, elles ne comptent que pour quelques pourcents dans la mesure de la masse totale (Seinfeld and Pandis, 2006). Le mode accumulation a pour origine la coagulation de particules provenant du mode nucléation et la condensation de vapeurs sur des particules existantes qui grossissent alors jusqu'à cette gamme de taille. Les particules de la fraction grossière sont le plus souvent issues de processus mécaniques.

1.2.1. Sources et puits

1.2.1.1. Les sources

Les aérosols peuvent être d'origine naturelle ou anthropique et sont distingués en deux catégories suivant leur source : les aérosols primaires et les aérosols secondaires.

Les aérosols primaires sont des particules émises directement dans l'atmosphère. Leur composition chimique dépend de la source dont ils sont issus et leur taille est généralement comprise entre un dixième et quelques dizaines de micromètres de diamètre.

Les principales sources sont :

- Les sources terrigènes
- La source marine
- Le volcanisme
- Les sources anthropiques telles que les combustions industrielles et automobiles

Les aérosols secondaires, eux, ne sont pas émis directement dans l'atmosphère mais résultent de processus de conversion gaz-particule. Les composés gazeux volatils ou semi-volatils à l'origine de cette formation sont nommés précurseurs d'aérosol et peuvent être inorganiques, tels que le dioxyde de soufre gazeux, ou organiques (COV). Lorsque ces précurseurs sont organiques, les aérosols formés sont appelés Aérosols Organiques Secondaires. Les processus de formation de ces aérosols et la nature de leurs précurseurs seront détaillés dans la partie {1.3}.

1.2.1.2. Les dépôts secs et humides

L'aérosol peut être éliminé de l'atmosphère en subissant des processus de dépôts. Ces dépôts peuvent être secs mais également humides via l'incorporation dans les gouttelettes de nuage lors de la formation des précipitations. Le temps de vie d'un aérosol varie ainsi de quelques jours à quelques semaines (Seinfeld and Pandis, 2006).

Du fait de ces phénomènes de dépôts, de la forte non-uniformité des sources, et des différences dans leurs mécanismes de formation les aérosols troposphériques sont très variables en termes de concentration, de taille et de composition sur la surface de la planète.

1.2.2. L'aérosol et ses impacts

Du fait de cette grande diversité de taille, de concentration et de composition de l'aérosol à l'échelle globale, celui-ci présente plusieurs impacts sur l'environnement dont notamment sur la santé, sur la visibilité et sur le climat.

1.2.2.1. Impacts sur la santé

Depuis plusieurs dizaines d'années, il est reconnu que les aérosols peuvent être des polluants toxiques pour les êtres vivants. En effet, de nombreuses études ont pu montrer qu'il existe un lien de causalité entre les concentrations en particules dans l'atmosphère et le taux de mortalité ou de morbidité chez l'homme (Dockery et al., 1993; Schwartz, 1994; Peters et al., 1997; Pope and Dockery, 2006). La toxicité ainsi induite par les particules dépend principalement de leur composition chimique et de leur taille.

Les principaux effets sur la santé sont liés aux particules les plus fines (c'est-à-dire de diamètre inférieur à $2,5 \mu\text{m}$) car elles peuvent entrer plus profondément dans l'appareil respiratoire et se déposer dans les alvéoles pulmonaires, causant ainsi des dommages respiratoires importants. La Figure 5 montre les différentes parties du système respiratoire et les diamètres de pénétration des particules associés.

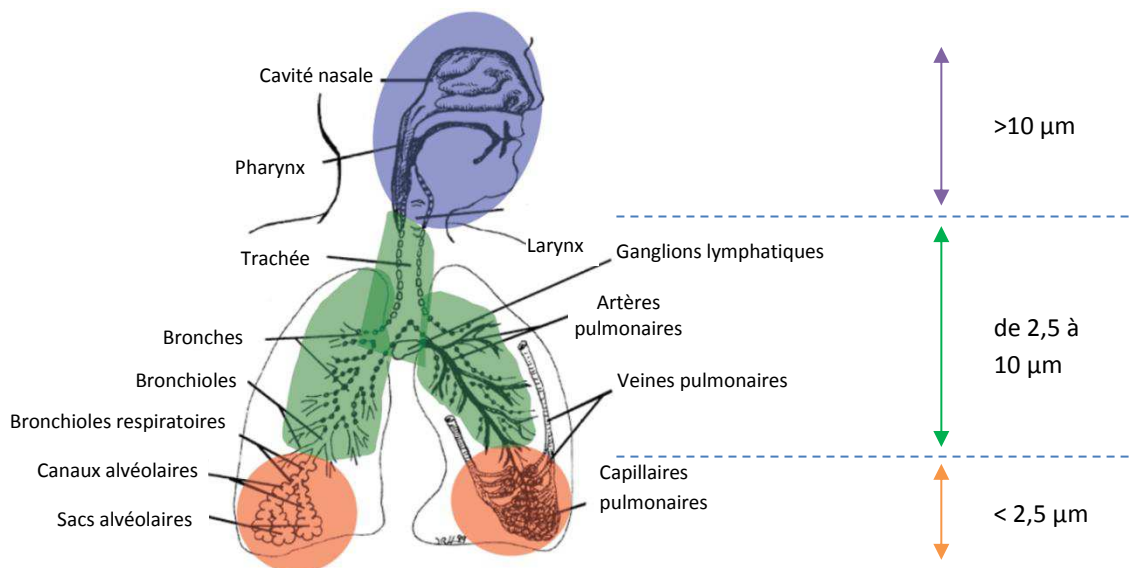


Figure 5 Schéma du système respiratoire et diamètre de pénétration des particules (d'après Oberdörster et al., 2005)

Une fois dans le système respiratoire, ces particules peuvent libérer des composés toxiques, potentiellement cancérigènes tels que des métaux lourds (Massey et al., 2012) ou des hydrocarbures aromatiques polycycliques (Vernile et al., 2013).

1.2.2.2. Impacts sur la visibilité

Du fait de leur capacité à absorber et diffuser le rayonnement solaire, les aérosols présentent un impact sur la visibilité. Ainsi, Deng et al. (2008), par exemple, ont étudié les changements de visibilité existant dans la ville de Guangzhou, en Chine, par analyse des aérosols et des conditions météorologiques. Leur étude montre que les hautes concentrations d'aérosols (supérieures à $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) sont la cause majeure des conditions de faible visibilité. Cette réduction de visibilité est illustrée par la Figure 6.



Figure 6 Photographies de la ville de Guangzhou durant une période de bonne visibilité, avec de faibles concentrations d'aérosols (à gauche, le 23/11/2005) et une période de faible visibilité, avec de fortes concentrations d'aérosols (à droite, le 29/11/2005) (d'après Deng et al., 2008)

1.2.2.3. Impacts sur le climat

Il est reconnu depuis plusieurs années que les gaz à effet de serre et les aérosols jouent un rôle important dans le réchauffement climatique. En effet, ceux-ci influencent l'absorption, la diffusion et l'émission du rayonnement dans l'atmosphère et à la surface de la terre. Cela fait donc varier de manière positive ou négative le bilan radiatif ; la notion de forçage radiatif (FR) est ainsi introduite. Exprimé en $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$, le forçage radiatif correspond à la mesure de l'influence d'un facteur sur l'altération de l'équilibre existant entre le rayonnement solaire entrant et les émissions de rayonnement sortant du système Terre-atmosphère (IPCC, 2007). La Figure 7 montre les différentes composantes du forçage radiatif, ainsi que leurs valeurs et incertitudes associées.

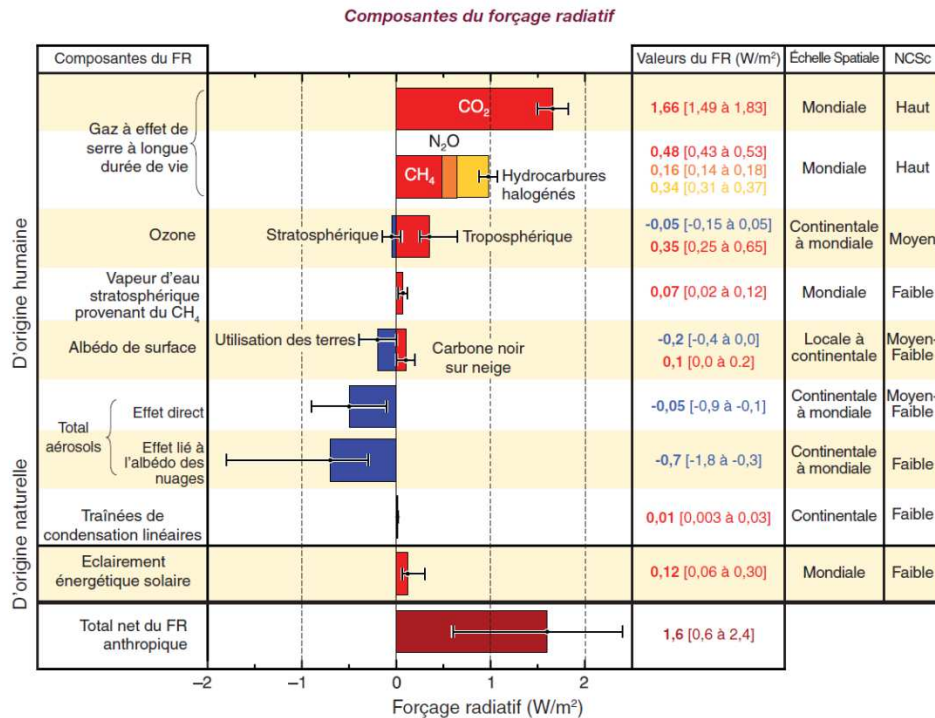


Figure 7 Forçage radiatif (FR) moyen à l'échelle globale, étendue géographique et niveau de compréhension scientifique (NCS) (IPCC, 2007)

On peut alors remarquer que, contrairement aux gaz à effet de serre qui montrent un forçage radiatif positif de $2,64 \pm 0,27 \text{ W.m}^{-2}$, les aérosols présentent un forçage radiatif globalement négatif. Ce forçage radiatif est exprimé à travers deux effets : un effet direct de $-0,05 \pm 0,04 \text{ W.m}^{-2}$ et un effet indirect estimé entre $-1,8$ et $-0,3 \text{ W.m}^{-2}$. Ces forçages radiatifs négatifs pourraient alors contrebalancer en partie le réchauffement atmosphérique dû aux gaz à effet de serre, ces valeurs sont cependant associées à de fortes incertitudes du fait de leur faible niveau de compréhension scientifique.

- **Effet direct**

L'aérosol peut présenter un effet direct sur le climat du fait de sa capacité à diffuser et absorber le rayonnement solaire et tellurique. Cet effet est donc directement lié à la concentration des aérosols dans l'atmosphère ainsi qu'à leurs propriétés optiques.

Lorsque l'aérosol diffuse le rayonnement solaire, il induit une diminution du flux solaire atteignant la surface terrestre, il en résulte donc un forçage radiatif négatif. En revanche, lorsque celui-ci absorbe le rayonnement solaire, il a pour effet de réchauffer les couches atmosphériques environnantes, et induit donc un forçage radiatif positif. Par conséquent, la nature du forçage radiatif induit par l'aérosol dépend de ses propriétés de diffusion et d'absorption, qui elles-mêmes dépendent de la taille, de la composition chimique et de la forme de l'aérosol. Ainsi, les aérosols

diffusants, tels que les sulfates, ont tendance à refroidir l'atmosphère, alors que les aérosols absorbants, tels que le carbone-suie, la réchauffent (Haywood and Boucher, 2000).

- **Effet indirect**

L'aérosol peut également avoir un effet indirect sur le climat en modifiant la microphysique, les propriétés radiatives et la durée de vie du nuage. Cette influence est liée au fait que les aérosols peuvent jouer le rôle de noyaux de condensation pour les gouttelettes nuageuses, ou « Cloud Condensation Nuclei » (CCN). Cet effet indirect peut être vu à travers deux processus distincts :

- Le premier effet indirect résulte de la modification de l'albédo des nuages provenant d'une augmentation de la concentration en nombre des aérosols et donc de la concentration de CCN. Ainsi, pour une même quantité d'eau liquide, le nuage présente une concentration de gouttelettes plus importante avec des diamètres plus petits. Il y a alors augmentation de la diffusion du rayonnement par le nuage et de sa réflectivité (Twomey, 1974).

- Le second effet indirect se traduit par l'augmentation de la durée de vie des nuages. En effet, la taille des gouttelettes nuageuses formées étant plus petites, elles auront moins tendance à précipiter, la durée de vie moyenne du nuage sera donc augmentée (Albrecht, 1989).

A travers ces différents effets sur le climat, la santé et la visibilité, on constate bien que la composition chimique de l'aérosol joue un rôle important dans la détermination de l'ampleur de ces impacts.

1.2.3. Composition chimique

Comme il a été indiqué précédemment, la composition chimique des aérosols dépend de la nature et de la proximité des sources d'émission pour les aérosols d'origine primaire, ainsi que des transformations subies par les particules dans l'atmosphère, dans le cas d'aérosols secondaires.

D'un point de vue chimique, deux grandes catégories sont habituellement définies pour caractériser la constitution de l'aérosol : la fraction inorganique et la fraction carbonée. Dans la plupart des cas, les particules atmosphériques sont constituées d'un mélange de ces deux fractions, dans des proportions qui diffèrent suivant leur mode de formation.

1.2.3.1. Fraction inorganique

Dans les zones désertiques et océaniques, la fraction inorganique primaire d'origine naturelle est prépondérante, avec une composition proche de la source dont elle est issue. L'aérosol marin est

ainsi composé principalement de sodium, de chlore et de potassium ; et les poussières minérales, de particules riches en aluminium et en silicium (Delmas et al., 2005).

Dans des zones plus éloignées de ces sources particulières, et en dehors des zones de transport de poussières terrigènes, la fraction inorganique sera plutôt de type secondaire et composée essentiellement de sulfates, de nitrates et d'ammonium. Les aérosols sulfatés ont pour origine l'oxydation du dioxyde de soufre gazeux (SO_2) qui mène à la formation d'ions sulfate (SO_4^{2-}) qu'on peut retrouver dans l'atmosphère sous forme d'acide sulfurique (H_2SO_4) ou de sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Le SO_2 peut être soit émis directement dans l'atmosphère (volcanisme, combustion d'énergies fossiles, ...) soit résulter de l'oxydation de composés soufrés réduits tels que le sulfure de diméthyle (DMS), issus de l'activité biologique océanique. Les nitrates proviennent essentiellement de l'oxydation des oxydes d'azote (NO_x), composés émis principalement par le trafic routier et l'activité biologique des sols, en acide nitrique (HNO_3) et nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) (Dall'Osto et al., 2009).

1.2.3.2. Fraction carbonée

La fraction carbonée de l'aérosol comporte deux composantes : le carbone élémentaire (EC) et le carbone organique (OC).

Le carbone élémentaire, ou carbone-suie, est composé d'atomes de carbone non fonctionnalisés et fortement polymérisés. Le carbone-suie est issu directement des processus de combustion (énergies fossiles et biomasse), et présente donc une origine primaire.

De nature plus complexe, la fraction du carbone organique regroupe donc tous les composés organiques fonctionnalisés. Le carbone organique possède des sources tout aussi bien anthropiques que biogéniques, et il peut être d'origine primaire (combustion de biomasse et de matières fossiles, émission de cires végétales,...) ou secondaire (produits d'oxydation des COV biogéniques et anthropiques). Du fait de la multiplicité de ses sources, cette fraction organique présente une grande variabilité dans sa composition, rendant complexe son analyse détaillée.

La variabilité de la composition de l'aérosol organique suivant les régions où il est mesuré est illustrée par la Figure 8 . Jimenez et al. (2009) montrent, avec cette mesure des aérosols de diamètre inférieur à $1 \mu\text{m}$, que le carbone organique compte pour une part importante de la fraction fine de l'aérosol. En effet, il a été évalué que la matière organique contribuait à hauteur d'environ 20 à 50 % à la fraction massique totale de l'aérosol fin aux latitudes moyennes continentales, et jusqu'à 90 % dans les forêts tropicales (Kanakidou et al., 2005).

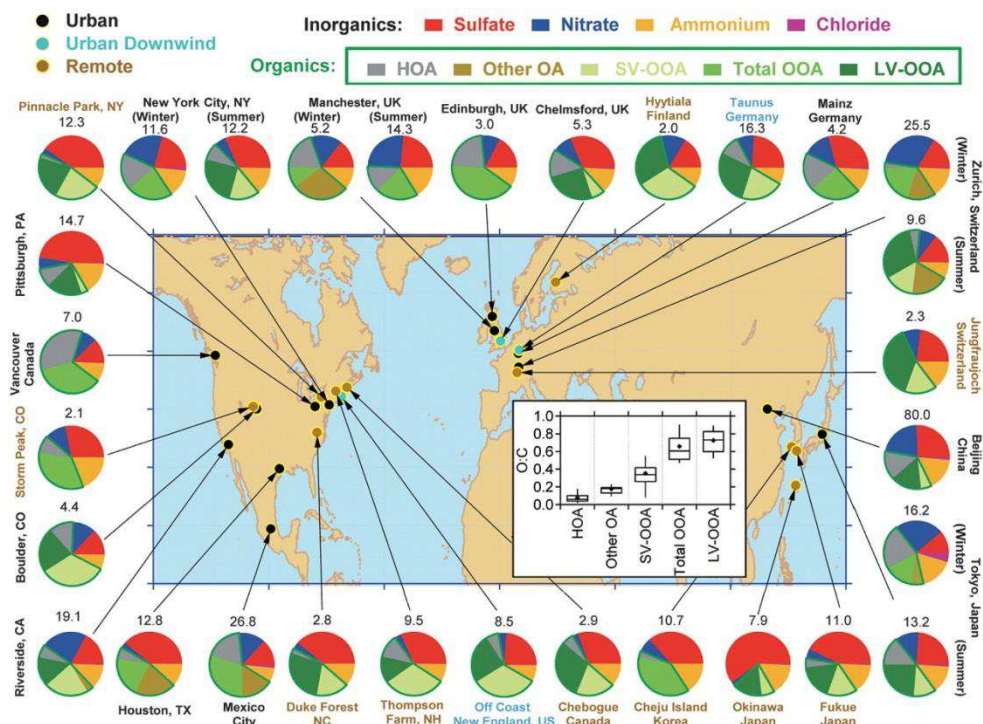


Figure 8 Composition chimique de l'aérosol submicronique mesuré par AMS (Aerosol Mass Spectrometer) en différents lieux de l'hémisphère Nord. Séparation de l'aérosol organique (OA) en plusieurs fractions : Hydrocarbon-like OA, Semi-Volatile Oxygenated Organic Aerosol (SV-OOA) et Low-Volatile OOA (LV-OOA). La valeur de O/C attribuable à chacune de ces fractions est présentée dans l'encadré (Jimenez et al., 2009).

Cette étude de Jimenez et al. (2009) met également en évidence le fait que les aérosols organiques sont principalement d'origine secondaire, on parle dans ce cas d'aérosol organique secondaire, ou AOS.

1.3. L'aérosol organique secondaire (AOS)

Les Aérosols Organiques Secondaires comptent, comme nous venons de le voir, pour une part significative des aérosols troposphériques ambiants, et ils ont un impact, notamment, sur les processus atmosphériques, le climat, et la santé. Afin d'évaluer correctement ces impacts, il est donc nécessaire d'avoir une bonne connaissance de leurs processus de formation et de leurs propriétés. Cependant, malgré des avancées importantes de la recherche dans ce domaine, l'état actuel des connaissances sur la formation d'AOS reste lacunaire du fait de la complexité et de la diversité des processus chimiques et physiques qui y sont associés. Approfondir davantage nos connaissances sur ce vaste sujet est donc nécessaire. Afin d'améliorer les quantités d'AOS prédites par les modèles, il est important de déterminer et quantifier l'ensemble de ses précurseurs et les rendements de production associés, et donc, d'approfondir notre connaissance des processus de formation de l'AOS via des réactions en phase gazeuse, mais également, en phase aqueuse, au sein des hydrométéores. Il est également important de pouvoir déterminer plus précisément la composition chimique de ces AOS (Hallquist et al., 2009).

1.3.1. Les précurseurs gazeux

La majorité des précurseurs d'AOS est d'origine biogénique. En effet, à l'échelle globale, la contribution des COV anthropiques à la formation d'AOS est bien inférieure à celle des COV biogéniques. Néanmoins, à l'échelle régionale, leur contribution peut être significative dans certains cas (notamment durant l'hiver dans des régions industrialisées)(Tsigaridis and Kanakidou, 2003). Il a ainsi pu être estimé que la quantité globale d'AOS formée par les COV biogéniques est d'environ 12-70 Tg.an⁻¹ alors que celle issue des COV anthropiques est de 2-12 Tg.an⁻¹(Hallquist et al., 2009).

Les précurseurs anthropiques peuvent provenir des émissions automobiles et des émissions issues d'activités industrielles tels que l'évaporation lors de la fabrication et l'utilisation de produits contenant des solvants (Atkinson and Arey, 2003).

La biosphère émet, chaque année, environ 1150 TgC d'hydrocarbures non-méthaniques dans l'atmosphère, soit bien plus que l'activité humaine (Guenther et al., 1995). Les COV biogéniques (COVB) sont émis principalement par les plantes et appartiennent à la famille des terpénoïdes. On peut distinguer, dans cette famille, les hémiterpènes (C₅H₈), les monoterpènes (C₁₀H₁₆) et les sesquiterpènes (C₁₅H₂₄). La structure de ces différents terpènes est illustrée dans la Figure 9.

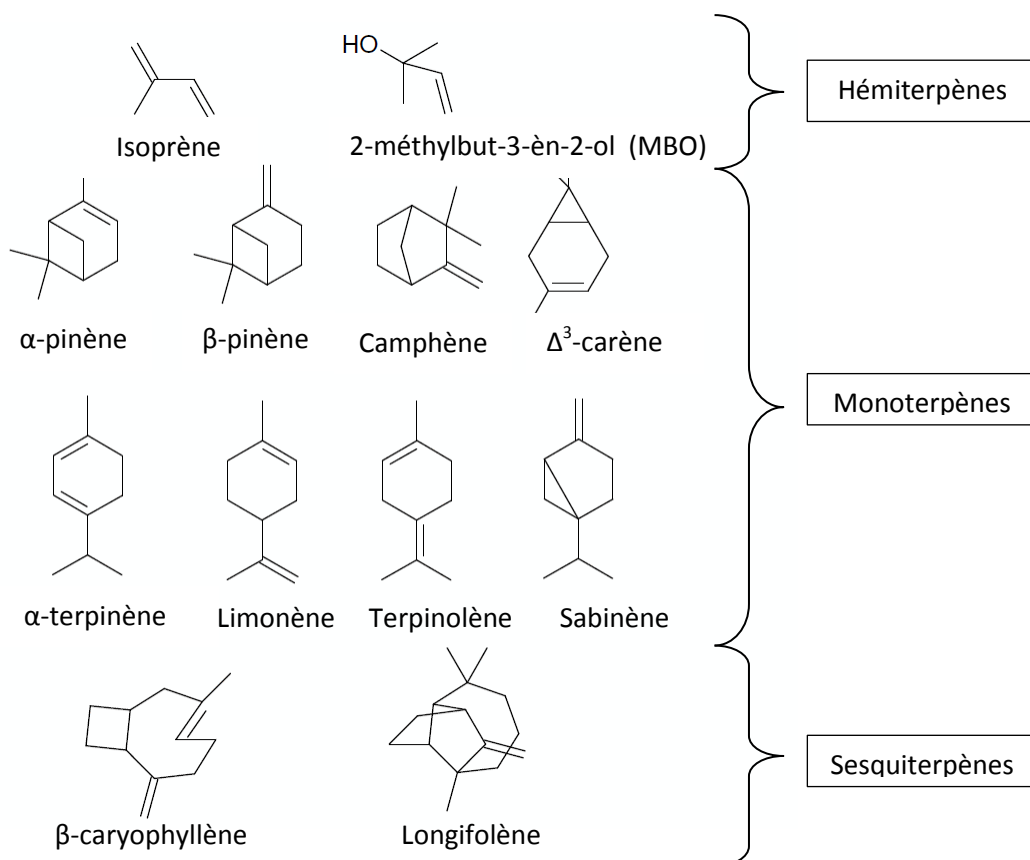


Figure 9 Structure des différents terpénoïdes émis dans l'atmosphère.

On peut constater que chacune de ces espèces possède au moins une double liaison carbone-carbone qui lui confère une haute réactivité vis-à-vis des oxydants atmosphériques. Comme il a été vu précédemment, ces espèces peuvent mener à la formation d'espèces de plus faible volatilité et donc, potentiellement, à la formation d'AOS.

1.3.2. Formation de l'AOS

1.3.2.1. Nucléation

Pour mener à la formation de nouvelles particules dans l'atmosphère, la toute première étape de transformation de la phase gazeuse vers la phase liquide ou solide consiste en ce qu'on appelle la nucléation. La nucléation d'espèces de faible pression de vapeur saturante peut se faire sur des « embryons » constitués uniquement de molécules de vapeurs, et donc sans corps étranger comme support, on parle alors de nucléation homogène. La nucléation peut également se faire en présence de particules préexistantes, il s'agit dans ce cas de nucléation hétérogène. Ainsi, seule la nucléation homogène permet de générer des particules nouvelles pour la population d'aérosols, la nucléation hétérogène ne faisant que transformer un aérosol déjà existant.

La nucléation peut faire intervenir une seule espèce (nucléation homo-moléculaire) ou plusieurs espèces (nucléation hétéro-moléculaire), et elle peut se produire lorsqu'il y a sursaturation de la phase gazeuse.

Pour connaître le degré de sursaturation d'un gaz A dans une masse d'air à une température donnée T , on définit le rapport de saturation S selon :

$$S = \frac{P_A}{P_A^{sat}(T)} \quad (\text{E 1.3})$$

Avec P_A pression de vapeur du gaz A et $P_A^{sat}(T)$ sa pression de vapeur saturante.

La nucléation peut donc s'effectuer dès lors que $S > 1$, il y a alors formation d'embryons (ou « clusters ») qui peuvent atteindre des tailles suffisamment importantes pour dépasser la taille critique à partir de laquelle ils peuvent croître rapidement et former une nouvelle phase. Les clusters de taille inférieure à cette taille critique auront, eux, plutôt tendance à s'évaporer.

Afin d'avoir des conditions propices à la nucléation de nouvelles particules dans l'atmosphère (nucléation homogène), il est préférable que la concentration en particules préexistantes soit faible devant la quantité de gaz condensable. Ainsi, plusieurs événements de nucléation homogène ont déjà été observés en atmosphère propre comme par exemple en forêt boréale ou en milieu marin

(Holmes, 2007). Cependant, ces épisodes de formation de nouvelles particules peuvent également être observés en atmosphère urbaine (Stanier et al., 2004).

Les particules ainsi formées par la nucléation sont ultra-fines (de l'ordre de quelques nanomètres de diamètre) et subissent rapidement des processus de coagulation (interactions des particules entre elles) et de condensation (interaction avec les molécules du gaz porteur), d'où une durée de vie très limitée dans cette gamme de taille.

1.3.2.2. Coagulation et condensation

La coagulation consiste en l'adhésion d'une particule avec une (ou plusieurs) autres, entraînant ainsi une diminution de la concentration en nombre et un grossissement de la taille moyenne de l'aérosol, sans modification de sa masse totale. Ce processus est dépendant des agitations d'origine thermique (mouvement brownien), dynamique (turbulence) ou cinématique (sous l'action de champs de forces extérieurs), ainsi que de la taille et de la concentration des particules présentes.

Ce processus de coagulation est le plus souvent accompagné d'un processus de condensation de gaz à la surface des particules. Le taux de molécules de gaz condensant à la surface d'une particule est défini selon :

$$\frac{dN_g}{dt} = 2\pi d_p D_g N_g \quad (\text{E 1.4})$$

Avec N_g le nombre de molécules de gaz présentes en surface de la particule; d_p le diamètre de la particule considérée ; et D_g le coefficient de diffusion de l'espèce gazeuse.

Il est important de noter que le nombre de molécules de gaz N_g dépend de la pression partielle de l'espèce gazeuse en surface de la particule. Le processus de coagulation permet ainsi d'observer un grossissement de la population de particules mais sans modification de la concentration en nombre.

Ces deux processus conjoints (coagulation et condensation) contribuent donc au déplacement de la population des particules vers des diamètres plus importants, et à la modification de la composition chimique de l'aérosol. Ces processus se font principalement lorsque les particules sont de petite taille (quelques dizaines de nanomètres) et que la concentration de particules est élevée.

Lors de ces différentes étapes (nucléation, coagulation, condensation), certains diamètres sont plus fréquemment rencontrés que d'autres et définissent les modes de formation que nous

avons vu précédemment (mode nucléation et accumulation). La Figure 10 résume ce cycle de vie des particules atmosphériques, depuis la nucléation, via les étapes de croissance par condensation et coagulation, jusqu'à la formation potentielle de noyaux de condensation de nuages.

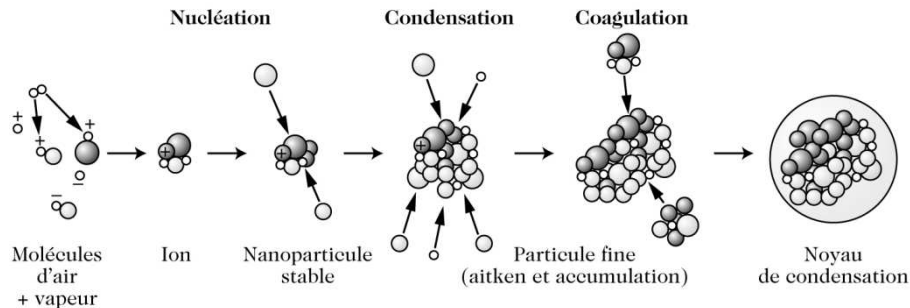


Figure 10 Cycle de vie des particules atmosphériques depuis la nucléation jusqu'à leur activation potentielle en gouttelette de nuage (Delmas et al., 2005)

1.4. Physique et chimie du nuage

A chaque instant, les nuages recouvrent plus de la moitié de la surface de la Terre. Leur épaisseur peut être très diverse (de quelques dizaines de mètres à une dizaine de kilomètres), leur durée de vie également (de quelques dizaines de minutes à quelques jours).

Les précipitations des nuages, sous forme de pluie ou de neige, sont des processus très importants dans l'élimination des espèces de l'atmosphère et, plus particulièrement, pour celles présentant un caractère hydrosoluble. Des réactions chimiques peuvent également avoir lieu à l'intérieur des gouttelettes de nuages. Ainsi, même si seulement 10 % des nuages formés vont engendrer des précipitations, ils peuvent avoir d'autres impacts sur la chimie atmosphérique du fait des cycles d'évapo-condensation qu'ils subissent. En effet, après avoir subi des processus photochimiques multiphasiques dans les nuages, ces espèces hydrosolubles peuvent mener à la formation de nouveaux composés gazeux et particulaires après évaporation de la gouttelette.

Ainsi, il est important, dans un premier lieu, d'expliquer l'origine de cette formation de nuage, puis de décrire la nature des échanges qui sont observés entre la phase gazeuse et la phase aqueuse, mais aussi les transformations chimiques qui ont lieu en phase aqueuse.

1.4.1. Physique du nuage

1.4.1.1. Formation d'un nuage

Dans la plupart des cas, les nuages se forment dès lors que l'air humide atteint les conditions de saturation par refroidissement résultant de mouvements ascendants qui peuvent être d'origine convective, orographique ou frontale. L'air humide ainsi soulevé subissant une détente adiabatique,

voit sa pression et sa température diminuer, et son humidité relative augmenter. Si le refroidissement est suffisant, l'humidité relative peut dépasser les 100 % et une partie de la vapeur d'eau peut condenser sur de fines particules. Les minuscules gouttes d'eau ainsi constituées mènent alors à la formation du nuage.

- **Echelle macroscopique**

Les mécanismes responsables, à l'échelle macroscopique, de la formation de la majorité des nuages observés sont :

- *La convection* : Suite à un réchauffement de la surface, l'air des basses couches se dilate. L'air étant ainsi plus léger, il s'élève dans l'atmosphère en se refroidissant, ceci jusqu'à l'atteinte de son point de rosée. Ainsi, l'air devient saturé, il y a alors condensation et formation d'un nuage. L'altitude à laquelle la base du nuage se forme est appelée niveau de condensation. L'altitude du sommet du nuage sera, elle, définie par l'atteinte du niveau d'équilibre thermique.

- *Le soulèvement orographique* : Il s'agit d'une élévation forcée de la masse d'air due à la rencontre d'un relief (comme par exemple, une montagne). Cette élévation provoque un refroidissement de la masse d'air humide et mène à la formation d'un nuage.

- *La rencontre de deux masses d'air* : La différence de température et d'humidité entre les deux masses d'air entraîne la formation d'un nuage au voisinage de la surface de contact.

- **Echelle microscopique**

Plus précisément, un nuage est constitué d'un ensemble de gouttelettes d'eau qui ont pu se former par condensation de l'eau gazeuse atmosphérique après atteinte du point de saturation. La saturation correspond au moment où l'humidité relative atteint les 100 %, c'est-à-dire à l'atteinte du maximum de vapeur d'eau contenue dans l'air.

L'humidité relative, notée HR et exprimée en pourcentage, est définie comme le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau P et la pression de vapeur saturante P_s , à une température donnée :

$$HR = \frac{P}{P_s} \times 100 \quad (\text{E 1.5})$$

Une humidité relative de 100 % correspond à la pression de vapeur saturante pour une surface plane. Celle-ci est plus élevée pour une surface de forme sphérique dû à un effet de courbure qui nécessite une force beaucoup plus importante pour maintenir les molécules d'eau en phase liquide. Cet effet de la courbure d'une goutte sur la condensation de l'eau est appelé « effet Kelvin ».

Ainsi, il faudrait, par exemple, pour former une gouttelette d'eau de 1 nm, une humidité relative de plus de 500 %, taux qui n'existe pas dans l'atmosphère (Delmas et al., 2005). Cela met donc en évidence la nécessité de faire intervenir un support de condensation permettant ainsi d'abaisser la tension de surface entre les molécules d'eau. Ce support est appelé noyau de condensation pour les nuages (CCN), il est constitué de particules en suspension dans l'atmosphère et présente généralement une taille comprise entre 0,06 et 2 µm (Hindman et al., 1977). Ces CCN permettent ainsi la formation des gouttelettes de nuages à des faibles niveaux de sursaturation, soit inférieur à 2 %, maximum de sursaturation atteint dans les nuages atmosphériques (c'est-à-dire 102 %HR)(Hudson, 1993).

La taille relative de ces noyaux de condensation par rapport aux gouttelettes d'eau et aux gouttes de pluie est illustrée par la Figure 11 ci-dessous.

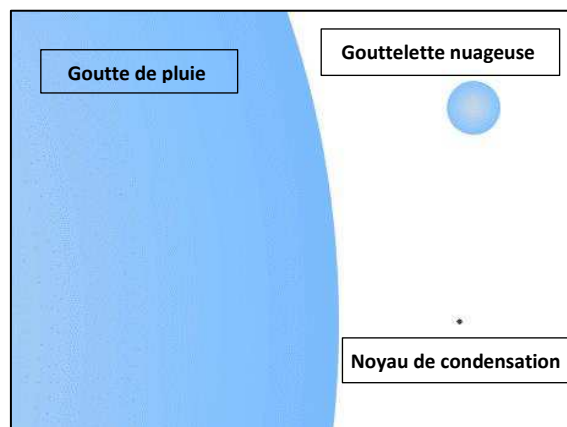


Figure 11 Tailles relatives d'une goutte de pluie, d'une gouttelette nuageuse, et d'un noyau de condensation (d'après Ahrens, 1998)

1.4.1.2. Les différents types de nuage et caractéristiques

Une des caractéristiques importantes pour étudier la chimie au sein des nuages est le contenu en eau liquide L du nuage, exprimé le plus souvent en gramme d'eau liquide par m^3 d'air.

$$L = \frac{\text{Masse d'eau liquide}}{\text{Volume d'air}} \quad (\text{E 1.6})$$

La valeur de L varie entre 0,05 et 3 $g.m^{-3}$, suivant la nature du nuage. Sa valeur moyenne est de l'ordre de 0,3 $g.m^{-3}$. Ce contenu en eau liquide peut également être exprimé en fraction volumique en divisant le volume d'eau liquide par le volume d'air. Cette fraction volumique, notée w_L , varie entre 5.10^{-8} et 3.10^{-6} .

Le rayon des gouttelettes nuageuses varie entre quelques micromètres et 50 µm, le diamètre moyen est de 10 µm. Il en résulte donc une concentration de gouttelette dans le nuage de l'ordre de 10^2 à 10^3 gouttes. cm^{-3} .

Cependant, ces grandeurs peuvent varier suivant le type de nuage considéré, comme le montre le Tableau 1 suivant :

| Type d'hydrométéore | Rayon des gouttes (μm) | Contenu en eau liquide ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) | pH |
|-------------------------|-------------------------------------|---|---------|
| Pluie | 150-1500 | 0,1-1 | 4-5 |
| Nuage zone rurale | 3,5 - >16,5 | < 0,6 | 3,5-6 |
| Nuage zone continentale | 1-15 | 0,2-0,35 | 3,9-4,6 |
| Nuage zone polluée | 1-25 | 0,05-3 | 2-5 |
| Brouillard zone polluée | 1-20 | 0,02-0,5 | 3-7 |

Tableau 1 Taille, contenu en eau liquide, et pH de plusieurs types d'hydrométéores atmosphériques (Herrmann, 2003)

On constate ainsi que les gouttelettes de nuage et de brouillard présentent des tailles bien plus faibles que celle observées pour les gouttes de pluie. Le contenu en eau liquide atteint des valeurs maximales plus élevées lorsque le nuage est situé en zone polluée plutôt qu'en zone rurale ou continentale (son pH est également plus acide).

De plus, si le temps de vie d'un nuage dure de quelques dizaines de minutes à quelques jours, celui des gouttelettes nuageuses est beaucoup plus court et varie de quelques minutes à une trentaine de minutes selon le type de nuage (Colville et al., 1997).

1.4.2. Cinétique de transfert de masse gaz/particule

La transformation chimique d'une espèce dans une gouttelette de nuage implique plusieurs processus, qui sont, successivement :

- ① La diffusion de l'espèce gazeuse vers la surface de la goutte
- ② Le transfert de l'espèce à travers l'interface air-eau
- ③ La diffusion en phase aqueuse
- ④ La transformation de l'espèce dans la phase aqueuse

Ces différentes étapes sont représentées dans la Figure 12 ci-dessous.

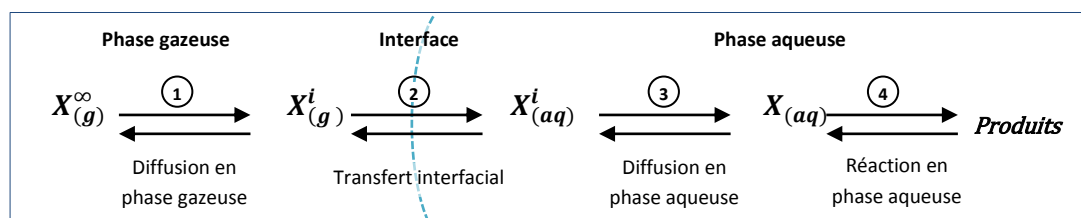


Figure 12 Représentation schématique des processus impliqués dans la transformation chimique d'une espèce X dans une gouttelette de nuage. Avec $X_{(g)}^{\infty}$ l'espèce X sous forme gazeuse à distance éloignée de la gouttelette ; $X_{(g)}^i$ et $X_{(aq)}^i$ l'espèce X au niveau de l'interface respectivement sous forme gazeuse et aqueuse.

La vitesse de réaction de l'espèce X en phase aqueuse (étape ④) dépend ainsi de la vitesse des étapes ① à ③, associées au transfert de masse. Si chacune de ces trois premières étapes est

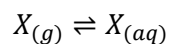
rapide devant la vitesse de la transformation en phase aqueuse, l'équilibre thermodynamique entre la pression partielle gazeuse et la concentration en phase aqueuse de X est vérifié (la loi de Henry est présentée dans la partie {1.4.2.1}) et on n'observe pas de gradient de concentration au voisinage et à l'intérieur de la gouttelette. La vitesse de formation de produits en phase aqueuse dépend donc seulement de l'étape ④ elle-même.

En revanche, si une des étapes ① à ③ est lente devant l'étape ④, cette étape devient donc limitante (ou étape cinétiquement déterminante). La vitesse de la transformation en phase aqueuse n'est donc plus contrôlée exclusivement par la vitesse de la réaction mais également par l'apport de matière depuis la phase gazeuse. L'équilibre de phases n'est donc pas atteint et on peut éventuellement observer un gradient de concentration important entre les deux phases. Dans tous les cas, la probabilité d'une limitation par le transfert de masse augmente avec la dimension de la gouttelette.

Pour la majorité des espèces impliquées dans la chimie des nuages, les temps de vie en phase aqueuse sont supérieurs à quelques secondes, leurs transformations en phase aqueuse ne sont donc pas limitées par le transfert de masse. Leur concentration vérifie ainsi la loi de Henry et ne présente pas de gradient. Certaines exceptions existent toutefois dont notamment le radical hydroxyle OH, espèce très réactive, qui présente un temps de vie de l'ordre de 10^{-4} s. Les réactions en phase aqueuse impliquant un radical hydroxyle sont donc sujettes à une limitation par le transfert air-eau de OH. Les transformations en phase aqueuse peuvent donc déplacer les équilibres, allant jusqu'à perturber le transfert à l'interface air-eau.

1.4.2.1. Le transfert à l'interface air-eau : Loi de Henry

La solubilité d'une espèce dans une phase aqueuse suit l'équilibre suivant :



Avec $X_{(g)}$ et $X_{(aq)}$ représentant respectivement l'espèce X en phase gazeuse et en phase aqueuse.

Dans le cas de solutions diluées, telles que dans les gouttelettes nuageuses, on retrouve l'égalité suivante :

$$K_H = \frac{[X]}{P_X} \quad (\text{E 1.7})$$

Avec K_H constante de Henry, exprimée en mol.L.atm^{-1} ; $[X]$ la concentration de X en phase aqueuse ; et P_X la pression partielle de X .

La constante de Henry est dépendante de la température, et on trouve, par intégration de la relation de Van't Hoff pour de faibles variations de température, l'égalité suivante :

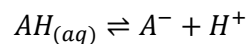
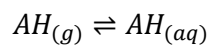
$$K_H(T_2) = K_H(T_1) \exp\left(\frac{\Delta H_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right) \quad (\text{E 1.8})$$

Avec ΔH_A la variation d'enthalpie de la réaction à pression et température constante ; et R la constante des gaz parfaits.

La variation d'enthalpie de cette réaction étant négative, la constante de Henry aura tendance à être plus élevée pour des valeurs de température plus faible, il y a donc une meilleure solubilité des gaz à plus faible température.

De nombreuses espèces dissoutes s'hydratent ou se dissocient rapidement en phase aqueuse. L'existence de ces équilibres rapides en phase aqueuse nécessite donc de modifier l'expression de la constante de Henry présentée en ne prenant pas uniquement en considération la solubilité physique du gaz, mais également, le devenir du gaz dans la solution. On parle alors de constante de Henry effective.

Prenons par exemple le cas d'un monoacide AH qui s'équilibre, en phase aqueuse, très rapidement avec sa base conjuguée :



Les constantes d'équilibre obtenues sont :

$$K_H = \frac{[AH]}{P_{AH}} \quad (\text{E 1.9})$$

$$K_a = \frac{[A^-] \times [H^+]}{[AH]} \quad (\text{E 1.10})$$

Avec K_H constante de Henry intrinsèque ; $[AH]$, $[A^-]$ et $[H^+]$ concentrations en phase aqueuse ; P_{AH} pression partielle de AH ; et K_a constante de dissociation de l'acide AH (ou constante d'acidité).

La constante de Henry effective K_H^* caractérise l'équilibre entre l'espèce en phase gazeuse et sa quantité totale dissoute en phase aqueuse, selon :

$$K_H^* = \frac{[AH] + [A^-]}{P_{AH}} \quad (\text{E 1.11})$$

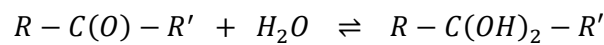
D'où, en utilisant les équations 1.9 Et 1.10 :

$$K_H^* \times P_{AH} = [AH] + \frac{[AH] \times K_a}{[H^+]} = [AH] \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right) \quad (E 1.12)$$

$$K_H^* = K_H \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right) \quad (E 1.13)$$

La constante de Henry effective ainsi déterminée dépend donc du pH de la solution et du pKa de l'acide considéré.

En ce qui concerne les espèces subissant une hydratation, comme par exemple les cétones ou les aldéhydes formant un gem-diol suivant une réaction du type :



La constante de Henry effective obtenue est de la forme :

$$K_H^* = K_H(1 + K_{hyd}) \quad (E 1.14)$$

Avec K_{hyd} constante d'hydratation de l'espèce considérée.

K_H^* présente donc systématiquement une valeur supérieure à la constante de Henry intrinsèque K_H , la quantité d'espèce dissoute est par conséquent plus importante que celle prédite par K_H . Il est donc préférable d'utiliser la constante de Henry effective pour évaluer la solubilité des espèces sujettes à présenter un ou plusieurs équilibres rapides en phase aqueuse.

D'un point de vue atmosphérique, la distribution de l'espèce entre la phase gazeuse et la phase aqueuse en présence de nuage détermine sa solubilité. Ainsi, on considère qu'une espèce est insoluble quand elle réside principalement en phase gazeuse, et qu'elle est très soluble lorsqu'elle se trouve presque exclusivement dans la phase aqueuse.

1.4.2.2. Facteur de distribution de l'espèce

Afin de connaître la distribution des espèces entre la phase aqueuse et la phase gazeuse, et donc de déterminer l'impact de la phase nuageuse sur les espèces atmosphériques, on définit le facteur de distribution de l'espèce considérée f_X entre ces deux phases :

$$f_X = \frac{C_X^{aq}}{C_X^g} \quad (E 1.15)$$

Avec C_X^{aq} et C_X^g les concentrations de X respectivement en phase aqueuse et en phase gazeuse par unité de volume d'air.

On peut relier ce facteur à la fraction volumique du contenu en eau liquide du nuage w_L par l'utilisation de la loi des gaz parfaits ($C_X^g = \frac{P_X}{RT}$) et de l'expression de la constante de Henry :

$$f_X = w_L K_H RT \quad (\text{E 1.16})$$

La fraction de X en phase aqueuse χ_X^{aq} et en phase gazeuse χ_X^g peut être exprimée en fonction de f_X et donc du contenu en eau liquide du nuage et de la constante de Henry :

$$\chi_X^{aq} = \frac{f_X}{1 + f_X} = \frac{w_L K_H RT}{1 + w_L K_H RT} \quad \chi_X^g = \frac{1}{1 + f_X} = \frac{1}{1 + w_L K_H RT} \quad (\text{E 1.17})$$

Il est donc possible de tracer la variation de χ_X^{aq} pour différents contenus en eau liquide caractéristiques des nuages, en fonction de la constante de Henry (Figure 13) pour évaluer la solubilité des espèces considérées.

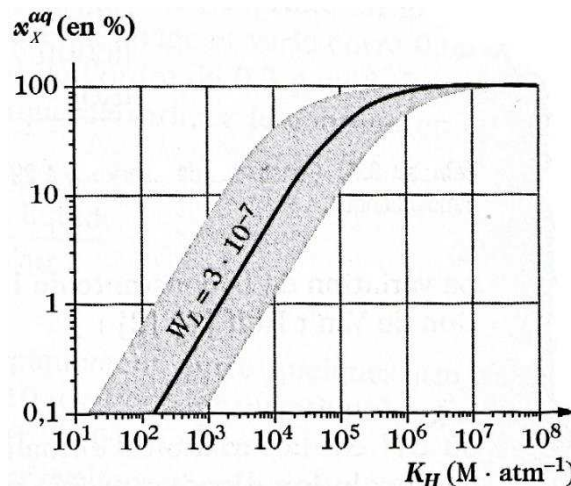


Figure 13 Proportion de l'espèce X en phase aqueuse (en %) en fonction de sa constante de Henry pour des contenus en eau liquide caractéristiques des nuages (zone grisée) (Delmas et al., 2005).

La Figure 13 montre ainsi que pour $K_H < 10^3$ M.atm⁻¹, la fraction dissoute est de quelques pourcents au maximum, ces espèces peuvent donc être considérées comme peu solubles. Pour $10^3 < K_H < 10^5$ M.atm⁻¹, la fraction dissoute est comprise entre quelques pourcents et quelques dizaines de pourcents, ces espèces sont qualifiées de modérément solubles. Pour $K_H > 10^5$ M.atm⁻¹, la fraction dissoute est majoritaire, ces espèces sont alors caractérisées comme fortement solubles.

1.4.3. Chimie et photochimie en phase aqueuse

L'interaction aérosol-nuage est importante car une part significative (environ 90 %) des nuages ne précipite pas : ils se forment et s'évaporent de façon cyclique. Lors de leur évaporation, les nuages peuvent alors émettre dans l'atmosphère des espèces gazeuses et particulaires nouvelles. Ils

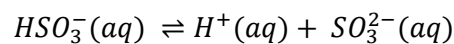
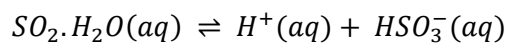
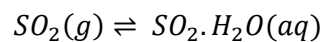
peuvent également réémettre des aérosols dont la composition chimique a été modifiée après passage par la phase aqueuse.

Il est donc important d'étudier les réactions chimiques et photochimiques qui peuvent avoir lieu en phase aqueuse.

1.4.3.1. Rôle de la phase aqueuse dans l'oxydation des espèces inorganiques : cas du soufre

Afin d'illustrer l'importance des transformations en phase aqueuse sur la formation d'AOS, il est intéressant d'examiner la formation atmosphérique des ions sulfate. En effet, ce processus est non seulement l'un des premiers processus de formation d'aérosols secondaires mis en évidence (Larson, 1980), mais aussi l'un des mieux connus, et c'est enfin celui qui a été décrit comme étant au cœur d'une des principales rétroactions de la biosphère sur le climat (Charlson et al., 1987).

En phase gazeuse, le soufre inorganique se trouve principalement sous forme de SO_2 , qui présente un degré d'oxydation de IV. Ce composé, qui est très soluble en phase aqueuse, est capable, en présence de gouttelettes de nuage, de former un complexe hydraté ($SO_2 \cdot H_2O(aq)$) qui peut ensuite se dissocier suivant le pH du milieu.



La quantité totale de soufre dissous de degré d'oxydation IV est donc :

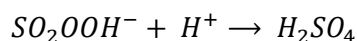
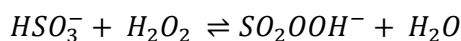
$$[S(IV)] = [SO_2 \cdot H_2O] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}]$$

Ces réactions d'hydratation et de dissociation étant réversibles, une évaporation des gouttelettes de nuages à cet instant ne permet pas de former un aérosol issu du dioxyde de soufre gazeux, le soufre dissous de degré d'oxydation IV se déshydratant pour reformer $SO_{2(g)}$.

Dans la gamme de pH atmosphériques (entre 2 et 7), la majorité du $S(IV)$ est sous forme d'ion bisulfite (HSO_3^-). Ce soufre dissous est ensuite oxydé en phase aqueuse pour mener à la formation de soufre de degré d'oxydation VI. Parmi les principaux mécanismes d'oxydation, on peut notamment citer ceux faisant intervenir H_2O_2 et O_3 .

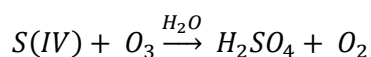
- **Oxydation par le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)**

Le peroxyde d'hydrogène réagit avec l'ion bisulfite pour former l'acide peroxymonosulfurique (SO₂OOH⁻) qui réagit ensuite, plus ou moins rapidement suivant le pH du milieu, avec un proton pour former de l'acide sulfurique.



- **Oxydation par l'ozone (O₃)**

L'ozone dissous réagit très rapidement avec le S(IV) via une attaque nucléophile menant à la formation d'acide sulfurique.



La réaction de l'ozone étant plus rapide avec l'ion sulfite (SO₃²⁻), l'oxydation par l'ozone sera plus efficace pour des pH suffisamment élevés.

Ainsi, une fois oxydé en soufre de degré d'oxydation VI, le soufre présent en phase aqueuse reste sous forme d'ions sulfate lors de l'évaporation du nuage, il y a donc formation d'aérosol.

Cette oxydation du SO₂ en phase aqueuse est un processus important car il constitue le mécanisme principal de conversion de SO₂ en aérosols sulfatés aux échelles régionale et globale (Delmas et al., 2005).

Ainsi, si l'importance du rôle des gouttelettes de nuage sur la transformation d'espèces inorganiques sulfatées est plutôt bien caractérisée, l'étendue de l'impact de cette phase aqueuse sur les composés organiques est beaucoup plus obscure.

1.4.3.2. Rôle de la phase aqueuse dans l'oxydation des espèces organiques

Il a pu être montré, à partir de diverses études (Blando and Turpin, 2000; Gelencser and Varga, 2005; Altieri et al., 2006; Carlton et al., 2006; Ervens et al., 2008; El Haddad et al., 2009), que, comme pour l'acide sulfurique avec le SO₂, une formation secondaire d'aérosol à partir de composés organiques pourrait avoir lieu via les nuages. Suggérant ainsi l'existence de transformations, dans les gouttelettes nuageuses, d'espèces organiques semi-volatiles en espèces de plus faible volatilité.

Cette formation d'AOS via la phase aqueuse nécessite alors la présence de composés suffisamment hydrosolubles dans la phase gazeuse pour être transférés en phase aqueuse où ils vont subir des transformations chimiques et/ou photochimiques produisant ainsi des composés plus

oxydés et moins volatils. Lors de l'évaporation des gouttelettes nuageuses, une partie de ces composés peu volatils peut rester en phase particulaire, il peut alors y avoir une formation nouvelle d'AOS, ou bien modification des propriétés physico-chimiques des AOS présents au départ (Kanakidou et al., 2005).

Le radical OH est le principal oxydant des composés organiques dans la phase aqueuse des gouttelettes nuageuses. Une des sources majeures de OH dans cette phase aqueuse est son transfert depuis la phase gazeuse (Ervens et al., 2011). Ainsi, comme en phase gazeuse, la réaction du composé organique considéré avec OH mène à la formation d'un radical alkyle qui réagit avec l'oxygène dissous pour former un radical péroxyle. Cependant, contrairement à la phase gazeuse, ces radicaux RO₂ ne réagissent avec NO que de façon négligeable du fait de la faible solubilité de celui-ci en phase aqueuse. Le radical RO₂ réagit ainsi soit avec lui-même, soit avec un autre radical péroxyle, soit il se décompose unimoléculairement en provoquant l'élimination d'un radical HO₂. Le radical péroxyle formé conduit ainsi, suivant ses voies d'évolution, à la formation de différents produits au cours de la réactivité en phase aqueuse.

Les composés peu volatils produits en phase nuageuse peuvent soit résulter de la formation d'acides organiques de faible volatilité tels que l'acide oxalique (Carlton et al., 2006; Carlton et al., 2007), soit provenir d'une production d'oligomères et d'*HUmic Like Substances* (HULIS), à partir d'espèces de faible poids moléculaire telles que l'acide pyruvique (Altieri et al., 2006), le glyoxal (Carlton et al., 2007), le méthylglyoxal (Altieri et al., 2008), et le glycolaldéhyde (Perri et al., 2009).

Ces espèces supposées être à l'origine d'une formation de composés peu volatils en phase nuageuse menant potentiellement à une formation d'AOS semblent donc pointer vers un précurseur privilégié : l'isoprène. En effet, les espèces considérées sont toutes des produits d'oxydation de ce composé, et l'isoprène est, de plus, largement émis à l'échelle globale. L'isoprène apparaît ainsi certainement comme l'un des meilleurs candidats organiques pouvant illustrer la rétroaction de la biosphère sur le climat. Une description plus détaillée de l'origine de ce composé et de son devenir dans l'atmosphère est donnée dans la partie qui suit.

1.5. Chimie atmosphérique de l'isoprène

1.5.1. Devenir de l'isoprène en phase gazeuse

L'isoprène (2-Méthylbuta-1,3-diène ; Figure 16) est un COV biogénique (COVB) émis par les plantes. Son émission annuelle globale est estimée entre 440 et 660 TgC (Guenther et al., 2006), ce qui fait de l'isoprène le COVB le plus émis à l'échelle de la planète.

Les émissions d'isoprène sont fortement dépendantes de l'intensité du rayonnement solaire, avec une émission nulle la nuit. Les émissions d'isoprène par les feuilles sont également sensibles à la température, avec une émission maximale vers 40°C. Cette dépendance des émissions d'isoprène à l'intensité lumineuse et à la température peut être constatée avec l'étude de Monson et al. (1992) dont une partie est présentée dans la Figure 14 ci-dessous.

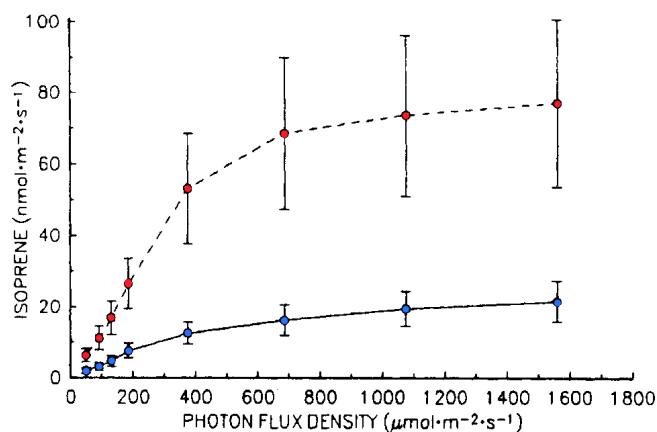


Figure 14 Taux d'isoprène émis par une feuille de plante des régions tropicales (*Mucuna pruriens*) en fonction de l'intensité lumineuse pour une température de 34°C (en rouge) et de 26°C (en bleu)

Les émissions suivent ainsi la couverture végétale de la planète, avec des émissions plus fortes durant les périodes de hautes activités photochimiques, c'est-à-dire en été. Cette variabilité spatiale et temporelle des émissions d'isoprène est illustrée par la Figure 15 où sont représentées les émissions mensuelles moyennes d'isoprène calculées par Müller et al. (2008) pour les mois de Janvier et Juillet 2003.

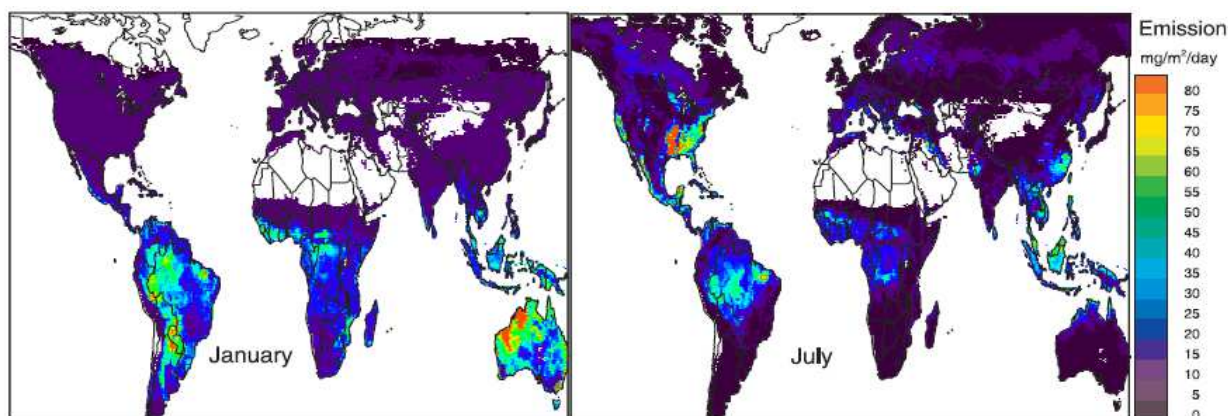


Figure 15 Emissions mensuelles moyennes d'isoprène en $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ en janvier et juillet 2003 calculées par Müller et al. (2008)

Une fois émis dans l'atmosphère, l'isoprène peut réagir avec les oxydants atmosphériques. Du fait de la présence de sa double liaison, l'isoprène est très réactif, comme le montrent ses faibles durées de vie vis-à-vis des oxydants atmosphériques reportées dans le Tableau 2 ci-dessous.

| COV | Durée de vie troposphérique estimée (en heures) par réaction avec | | |
|---------------------|---|-----------------------------|------------------------------|
| | OH ^a | O ₃ ^b | NO ₃ ^c |
| Isoprène | 1,7 | 31 | 0,8 |
| Méthacroléine | 6,1 | 326 | 163 |
| Méthyl vinyl cétone | 8,6 | 77 | >920 |

Tableau 2 Durées de vie estimées de l'isoprène, de la méthacroléine et de la méthyl vinyl cétone vis-à-vis des oxydants atmosphériques. ^a[OH]=1,6 x 10⁶ molécules.cm⁻³ ; ^b[O₃]=7 x 10¹¹ molécules.cm⁻³ ; ^c[NO₃]=5 x 10⁸ molécules.cm⁻³ (Karl et al., 2006)

L'isoprène réagit donc rapidement avec OH ($k_{298K}=1 \times 10^{10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, Atkinson et al., 2006). Il y a alors addition de OH sur l'un des carbones des deux doubles liaisons de l'isoprène :

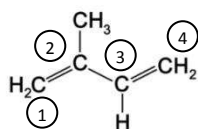


Figure 16 Structure de l'isoprène

Il en résulte la formation de quatre radicaux alkyles portant la fonction OH. D'après la Figure 17, on peut constater que, pour les radicaux (I) et (IV), l'électron non apparié est délocalisé sur deux liaisons. Ces radicaux réagissent ensuite avec O₂ pour générer six radicaux peroxyles (RO₂).

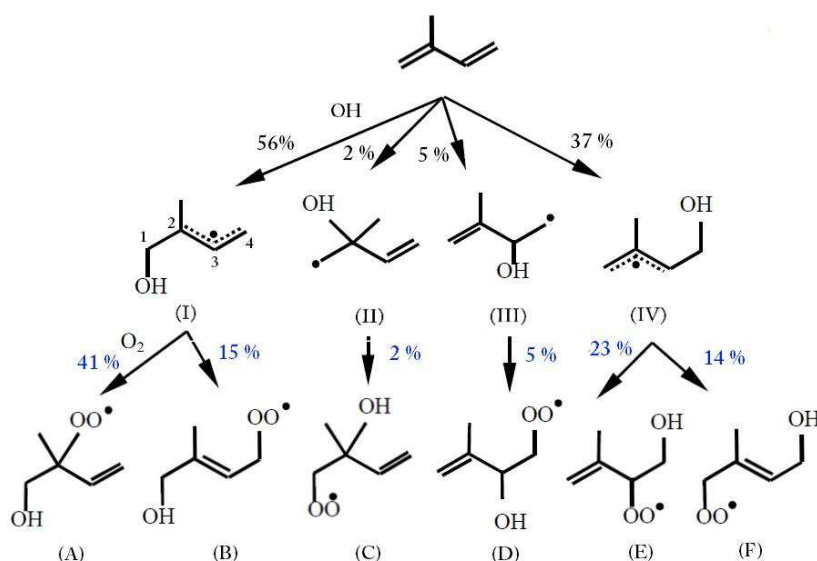


Figure 17 Structure des radicaux alkyles et peroxyles issus de l'oxydation de l'isoprène par OH en présence de O₂ et leurs rapports de branchement (d'après Lei et al. (2000), en noir ; et Paulot et al. (2009a), en bleu)

Les radicaux RO₂ notées (B) et (F) sont présentés ici en configuration E mais ils sont également produits en configuration Z, et ceci de façon majoritaire (à hauteur d'environ 85 %, d'après Paulot et al. (2009a)). En présence suffisante de NO_x (>30ppt), les radicaux RO₂ réagissent avec NO, pour former soit un nitrate organique, soit un radical alkoxy et NO₂, voie qui est majoritaire (Park et al., 2003). Le rendement de formation des nitrates issus de l'isoprène est évalué à environ 12 % (Sprengnether et al., 2002; Paulot et al., 2009a).

Les radicaux RO formés peuvent, soit réagir avec O₂, soit s'isomériser, soit se décomposer. Le résultat de cette compétition détermine la distribution des produits d'oxydation de première génération. La décomposition consiste en une scission d'une liaison simple carbone-carbone, les résultats de cette décomposition pour les radicaux RO issus de la réaction de l'isoprène avec OH en présence de NO_x sont présentés dans la Figure 18.

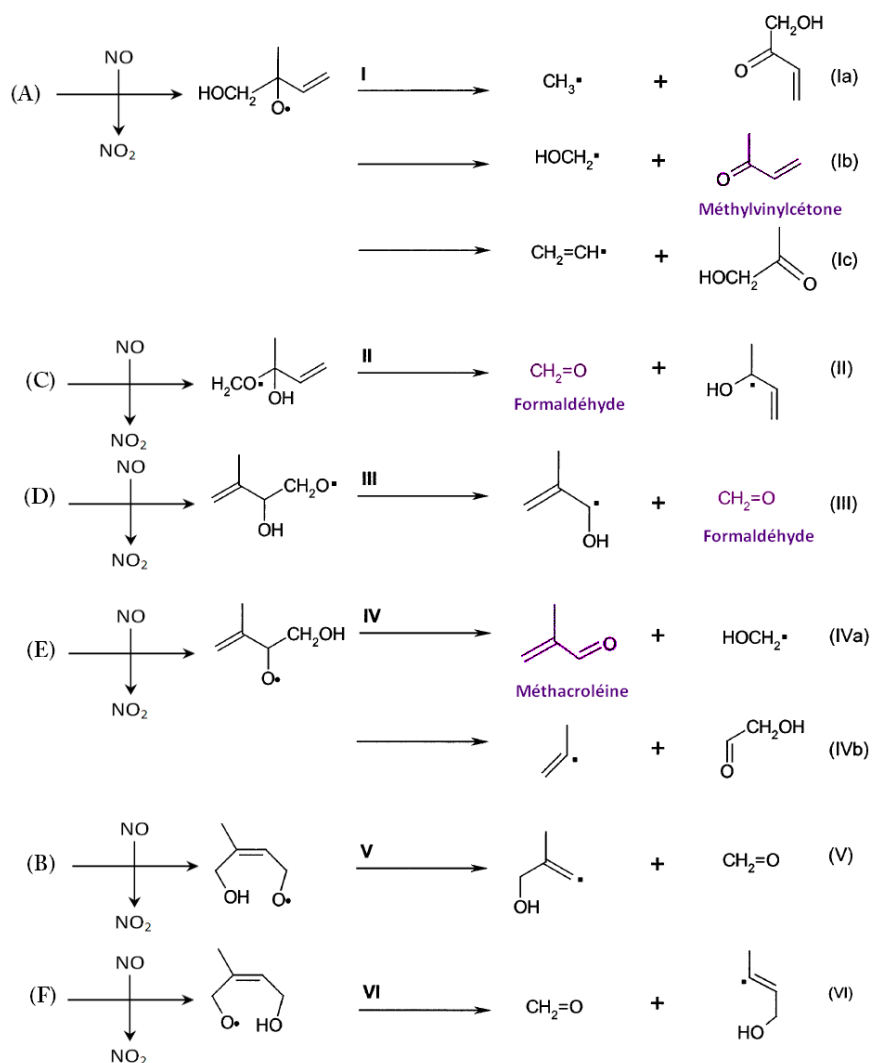


Figure 18 Schéma du mécanisme de décomposition des radicaux alkoxyles issus de la réaction isoprène + OH en présence de NO_x (d'après Park et al. (2003))

Quatre de ces six radicaux (I, II, III, et IV) se décomposent rapidement pour donner du formaldéhyde, de la méthyl vinyl cétone et de la méthacroléine qui constituent les produits d'oxydation majeurs de l'isoprène (en violet sur la Figure 18), les voies de décomposition étant minoritaires devant les voies d'isomérisation pour les radicaux alkoxyles δ-hydroxy (V et VI, de configuration Z et E)(Park et al., 2004; Paulot et al., 2009a).

Ces deux derniers radicaux mènent, en revanche, à la formation du 3-méthylfurane, autre produit d'oxydation de première génération. Malgré le caractère primaire de cette espèce, son

mécanisme de formation reste encore incertain. Il est proposé que cette espèce provienne d'une réaction hétérogène sur les parois des chambres de simulation atmosphérique à partir des composés C5 1,4-hydroxycarbonylés (Dibble, 2007; Atkinson et al., 2008), ou bien d'une réaction homogène à partir des radicaux alkoxy parents des composés 1,4-hydroxycarbonylés formés (Francisco-Marquez et al., 2005).

Ainsi, les produits primaires principaux de l'isoprène, c'est-à-dire, la méthacroléine (MACR), la méthyl vinyl cétone (MVK), le formaldéhyde (HCHO) et le 3-méthylfurane (3-MF) ont été plusieurs fois mesurés en laboratoire, comme le montrent les différents rendements primaires obtenus lors de l'étude de la photooxydation de l'isoprène qui sont regroupés dans le Tableau 3.

| Produits | Rendements | Référence |
|---------------------|------------------------|-----------------------------|
| Formaldéhyde | 0,63 (0,10) | Tuazon and Atkinson (1990b) |
| | 0,57 (0,06) | Miyoshi et al. (1994) |
| | 0,59 (0,12) | Sprengnether et al. (2002) |
| | 0,33 (0,03) | Ruppert and Becker (2000)* |
| Méthacroléine | 0,22 (0,05) | Tuazon and Atkinson (1990b) |
| | 0,25 (0,03) | Paulson et al. (1992) |
| | 0,22 (0,02) | Miyoshi et al. (1994) |
| | 0,27 (0,04) | Sprengnether et al. (2002) |
| | 0,22 (0,006) | Galloway et al. (2011) |
| | 0,27 (0,03) | Karl et al. (2006) |
| | 0,18 (0,01) | Ruppert and Becker (2000)* |
| 0,13 (0,01) | Navarro et al. (2011)* | |
| Méthyl vinyl cétone | 0,32 (0,07) | Tuazon and Atkinson (1990b) |
| | 0,36 (0,04) | Paulson et al. (1992) |
| | 0,32 (0,05) | Miyoshi et al. (1994) |
| | 0,44 (0,06) | Sprengnether et al. (2002) |
| | 0,30 (0,01) | Galloway et al. (2011) |
| | 0,41 (0,03) | Karl et al. (2006) |
| | 0,15 (0,01) | Ruppert and Becker (2000)* |
| 0,15 (0,01) | Navarro et al. (2011)* | |
| 3-Méthylfurane | 0,048 (0,006) | Tuazon and Atkinson (1990b) |
| | 0,04 (0,02) | Paulson et al. (1992) |
| | <0,001 | Sprengnether et al. (2002) |
| | 0,04 (0,004) | Navarro et al. (2011)* |

Tableau 3 Rendements des produits d'oxydation de la réaction isoprène + OH en présence et en absence (*) de NO_x. Données de la littérature.

Ces produits de première génération peuvent également être formés dans des conditions de bas NO_x, mais ils seront dans ce cas issus de la réaction entre deux radicaux RO₂ et non de la réaction RO₂+NO. Leur rendement dépend ainsi du taux de HO₂ dans le système, la réaction RO₂ + HO₂ étant compétitrice (Navarro et al., 2011). La réaction des radicaux peroxy avec les radicaux HO₂, elle, mène à la formation d'hydroxy-hydroperoxydes. La réaction entre deux radicaux peroxydes peut

mener également à la formation de diols insaturés et de composés hydroxycarbonylés (Ruppert and Becker, 2000).

Ces composés primaires ont également été mesurés sur le terrain, dont notamment dans la forêt amazonienne (Karl et al., 2009), dans des zones rurales et urbaines du centre du Texas (Wiedinmyer et al., 2001), ou encore dans un site forestier rural en Alabama (Montzka et al., 1995).

Comme nous avons pu le voir dans la partie {1.1.2.3}, cette photooxydation de COV, en présence suffisante de NO_x , mène à la formation de quantités significatives d’ozone troposphérique à l’échelle régionale. Cette production d’ozone due à la photooxydation de l’isoprène a pu être constatée en été dans des zones rurales et urbaines (Biesenthal et al., 1997; Starn et al., 1998; Wiedinmyer et al., 2001). La détermination de cette contribution nécessite d’évaluer la part d’isoprène ayant réagi dans le milieu considéré, les rendements de produits primaires spécifiques tels que la méthacroléine (Tableau 3) peuvent alors être utilisés.

Une étude récente de modélisation a estimé que globalement deux tiers de l’isoprène émis réagissait en condition de haut NO_x (Paulot et al., 2009b). En présence de NO, le formaldéhyde, la MACR, la MVK et le 3-MF représentent ainsi environ 55 à 60 % du carbone total mis en jeu dans la photooxydation de l’isoprène (Carter and Atkinson, 1996). Il est estimé qu’environ 30 % du carbone total restant passe par les voies de formation initiées par les radicaux peroxy δ -hydroxy ((B) et (F) dans la Figure 17, de configuration Z et E) (Paulot et al., 2009a).

On peut donc constater que le devenir de l’isoprène en phase gazeuse lors de sa photooxydation est plutôt bien documenté avec des propositions de mécanismes détaillés. Cependant, l’isoprène peut également mener à une production d’AOS, présentant ainsi des voies de formation plus complexes moins bien connues.

1.5.2. Formation d’AOS via l’isoprène

Les produits d’oxydation majoritaires issus de la photooxydation de l’isoprène étant volatiles, il a été considéré pendant des années que l’isoprène ne contribuait pas de manière significative à la formation des AOS dans la troposphère (Pandis et al., 1991).

Cependant, au début des années 2000, une analyse détaillée des aérosols naturels de la forêt amazonienne effectuée par Claeys et al. (2004a) a montré la présence de quantités considérables de composés organiques polaires, les 2-méthyltétrols (Figure 19). Ces composés présentant une structure carbonée s’apparentant à celle de l’isoprène, et n’ayant pas d’origine biogénique primaire,

il a été déduit que l'isoprène était précurseur de leur formation. Les tétrols ainsi découverts se distinguent en deux diastéréoisomères : le 2-méthylthreitol et le 2-méthylerythritol.

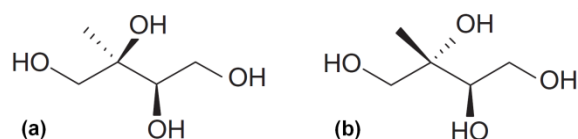


Figure 19 Structure des 2-méthyltétrols : 2-méthylthreitol (a) et 2-méthylerythritol (b).

C'est ainsi que, suite à cette découverte, il a pu être mis en évidence que l'oxydation de l'isoprène, ou de ses produits d'oxydation, pouvait en fait contribuer à la formation d'AOS dans l'atmosphère. Cela a donc permis de motiver une recherche nouvelle, aussi bien sur le terrain (Edney et al., 2005; Ion et al., 2005; Kourtchev et al., 2005) qu'en chambre de simulation atmosphérique (Edney et al., 2005; Kroll et al., 2005; Boge et al., 2006), confirmant l'existence d'AOS issus de l'isoprène (ou de ses produits d'oxydation) qui contribuent de manière significative aux AOS atmosphériques. En effet, même si les rendements observés sont faibles (de l'ordre de quelques pourcents ou moins), la contribution globale de l'isoprène à la matière organique particulaire totale atmosphérique peut être importante du fait de sa forte émission à l'échelle globale.

L'idée de cet impact a d'ailleurs été modélisée par Henze and Seinfeld (2006), qui ont tenté de simuler la formation globale d'AOS en utilisant un modèle de chimie-transport mis à jour pour inclure la formation d'AOS issue de l'isoprène en utilisant les rendements obtenus par Kroll et al. (2006) dans des conditions de bas NO_x . Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 20 ci-dessous où les cartes (a) et (c) représentent la concentration totale d'AOS sans prise en compte de l'isoprène comme source additionnelle d'AOS à la surface et à 5,2 km d'altitude, respectivement. Alors que les cartes (b) et (d) montrent ces mêmes résultats, mais avec prise en compte des AOS issus de l'isoprène.

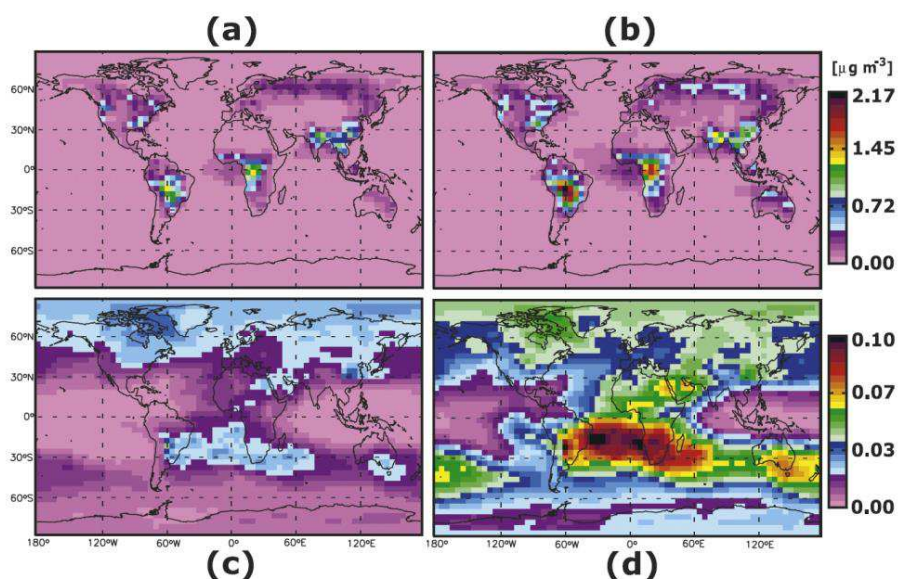


Figure 20 Concentration annuelle totale moyenne d'AOS entre Mars 2001 et Février 2002 à la surface sans source issue de l'isoprène (a), à la surface avec source issue de l'isoprène (b), à 5,2 km d'altitude sans source issue de l'isoprène (c), à 5,2 km d'altitude avec source issue de l'isoprène (d) (Henze and Seinfeld, 2006).

On peut constater que les résultats obtenus en altitude (cartes (c) et (d)) montrent une forte influence de l'isoprène sur la concentration en AOS totale, où une contribution de l'isoprène de plus de 70 % est observée. Il en résulte alors un taux de production d'AOS issus de l'isoprène d'environ 6 Tg.an⁻¹. Il faut toutefois noter que peu de données expérimentales ont été utilisés pour la réalisation de cette modélisation (seules les rendements obtenus par Kroll et al. (2006) ont été implémentés), cette modélisation reste donc une première approche hautement spéculative.

La mise en évidence du lien existant entre les émissions d'isoprène et les concentrations d'AOS dans l'atmosphère montre bien qu'il est nécessaire d'étudier le potentiel de l'isoprène à former des produits condensables, et ce, dans toutes les phases. Il s'agit ainsi de mieux comprendre les sources de la matière organique particulaire atmosphérique, et donc, d'évaluer et de prédire plus précisément leurs impacts sur l'environnement, et notamment sur le climat.

1.5.2.1. Quantité d'AOS formé

Afin de déterminer l'efficacité avec laquelle un COV, en l'occurrence l'isoprène, peut mener à la formation d'AOS, on définit le rendement massique Y selon :

$$Y = \frac{\Delta M_0}{\Delta COV_{conso}} \quad (E 1.18)$$

Avec ΔM_0 la concentration massique d'aérosol formé et ΔCOV_{conso} la concentration massique de COV ayant réagi.

Les rendements obtenus dans une partie des diverses études effectuées en chambre de simulation sur la photooxydation de l'isoprène sont regroupés dans le Tableau 4.

| Référence | COV | [NO] ₀ (ppb) | [NO ₂] ₀ (ppb) | [O ₃] _{max} (ppb) | HR (%) | SA ^a / nucléation | Acidité (ppb) | ΔM ₀ ^b (μg/m ³) | Y |
|---------------------------|----------|----------------------------|--|---|-----------|---------------------------------|---------------------------|--|--------------------|
| Edney et al. (2005) | Isoprène | 629 | / | 368 | 30 | Nucléation | SO ₂ 268 | 128 | 0,027 |
| Edney et al. (2005) | Isoprène | 627 | / | 376 | 30 | Nucléation | non | 7,8 | 0,002 |
| Kroll et al. (2005) | Isoprène | 83-138 | 98-165 | 4-213 | 40-50 | SA | non | 0,7-42,5 | 0,009-0,03 |
| Kroll et al. (2006) | Isoprène | < 1 | <1 | < 10 | < 10 | Nucléation | non | 10,3-0,3 | 0,01-0,04 |
| Dommen et al. (2006) | Isoprène | 0-700 | 40-806 | 100-531 | < 2-84 | Nucléation | non | 0,7-336 | 0,002-0,053 |
| Kleindienst et al. (2006) | Isoprène | 485 | 7 | ? | 30 | Nucléation | non | 10 | 0,003 |
| Kleindienst et al. (2006) | Isoprène | 406-485 | 7-69 | ? | 30 | Nucléation | SO ₂ 33-291 | 21,4-62,7 | 0,006-0,017 |
| Surratt et al. (2006) | Isoprène | 89-827 | 34-279 | 134-498 | < 5 | Nucléation | non | 76-104 | 0,05-0,07 |
| Surratt et al. (2006) | Isoprène | 891-50 | 74-333 | 132-525 | < 5 | SA | non | 70-98 | 0,05-0,07 |
| Surratt et al. (2006) | Isoprène | < 1 | < 1 | < 1-37 | < 5 | Nucléation | non | 24-208 | 0,017-0,14 |
| Kleindienst et al. (2009) | Isoprène | < 1 | < 1 | < 1 | < 3 | SA | non | 34-89 | 0,009-0,022 |
| Kleindienst et al. (2009) | Isoprène | 190 | / | 270 | < 3 | SA | non | 93,5 | 0,018 |
| Chan et al. (2010) | Isoprène | 259-312 | 510-859 | 20 | 9-11 | SA | non | 2,9-65,2 | 0,031-0,074 |
| Surratt et al. (2006) | MACR | 898 | 30 | 519 | < 5 | Nucléation | non | 204 | 0,141 |
| Surratt et al. (2006) | MACR | 805 | 60 | 540 | < 5 | SA | non | 188 | 0,129 |
| Chan et al. (2010) | MACR | 164-725 | 407-799 | 126 | 9-11 | SA | non | 6,7-276,3 | 0,02-0,39 |

Tableau 4 Rendements en AOS issus de l'isoprène et de la méthacroléine et conditions expérimentales associées. ^a SA= Sulfate d'ammonium ensemençé; ^b pour une masse volumique de 1,4 g.cm⁻³.

L'obtention de ces rendements en chambre de simulation apporte donc une confirmation de l'existence d'une production d'AOS à partir de l'isoprène, et ceci à travers une grande variété de conditions expérimentales. Ont ainsi pu être évalués, notamment, l'effet de l'acidité, du taux de NO_x, de l'humidité relative, et de la présence d'aérosols d'ensemencement, avec des rendements allant du dixième à la dizaine de pourcent.

Toutes les concentrations massiques d'aérosol présentées dans le Tableau 4 sont calculées avec une masse volumique de 1,4 g.cm⁻³ afin de faciliter la comparaison. Néanmoins, cette valeur de

masse volumique est plutôt associée aux AOS formés en présence de NO_x , une valeur de $1,25 \text{ g.cm}^{-3}$ étant utilisée dans les conditions sans NO_x (Kroll et al., 2006; Kleindienst et al., 2009).

On peut constater qu'une influence de l'acidité existe. En effet, les études de Edney et al. (2005) et Kleindienst et al. (2006) montrent qu'un ajout de SO_2 dans le milieu réactionnel améliore grandement les rendements obtenus allant jusqu'à une multiplication par 10 de ceux-ci. Le SO_2 se transformant en aérosols d'acide sulfurique (H_2SO_4) au cours de l'expérience, cet effet sur les rendements est dû à des réactions en phase particulaire catalysées par acide, qui diminuent la volatilité des espèces organiques (Jang et al., 2002). Cet effet est également constaté lors de l'utilisation d'aérosols d'ensemencement de sulfate d'ammonium acidifié (Surratt et al., 2007a).

Concernant l'impact de l'humidité relative (HR), l'étude de Dommen et al. (2006) montre qu'une variation de 2 à 85 %HR n'affecte pas de manière significative les rendements d'AOS. Cette conclusion a, par la suite, été confirmée par Nguyen et al. (2011b) pour des expériences à faible (<2 %HR) et haute (90 %HR) humidité relative sans aérosols d'ensemencement. En revanche, une autre étude, menée la même année par Zhang et al. (2011), a montré une influence de l'humidité relative sur les rendements d'AOS mais, cette fois-ci, en présence d'aérosols inorganiques d'ensemencement. Il est alors montré que les rendements obtenus sont plus faibles à haute humidité relative (40-90 %) qu'à basse humidité relative (15-40 %). Il semblerait donc que la différence entre ces résultats tiende de la présence d'aérosols de sulfate d'ammonium dans l'étude de Zhang et al. (2011) qui, du fait de leurs propriétés hygroscopiques, augmentent le contenu en eau des particules, favorisant ainsi les possibilités de réactions en phase aqueuse, et pouvant affecter le rendement final en aérosol (Nguyen et al., 2011b). Ainsi, contrairement aux expériences en conditions sèches où la présence d'aérosols d'ensemencement n'influe pas les rendements obtenus, il semblerait qu'on puisse observer une influence dès lors que les expériences s'effectuent en condition humide. Cependant, il a été proposé plus récemment (Zhang et al., 2012) que cette différence de comportement puisse être expliquée par des rapports initiaux $\frac{\text{Isoprène}}{\text{NO}}$ différents de près d'un ordre de grandeur.

Les études portant sur la comparaison des rendements obtenus en absence de NO_x et en présence de fort NO_x (Kroll et al., 2006; Surratt et al., 2006) montrent que ceux-ci sont plus élevés en absence de NO_x . Ainsi, lorsque la chimie des RO_2 est dominée par sa réaction avec NO , il y a formation de petits radicaux alkoxy qui ont tendance à se fragmenter, ainsi que de nitrates organiques qui peuvent être relativement volatiles. En revanche, en absence de NO_x (< 1ppb), la réaction $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$ sera favorable et mènera à des hydroxy-hydroperoxydes et à des peroxy-acides de plus faible volatilité, conduisant à une formation d'AOS plus élevée. Néanmoins, l'AOS formé en

condition de bas NO_x est instable photochimiquement et présente une diminution de sa masse et de son contenu en peroxydes après l'atteinte de son maximum, en présence d'irradiation (Kroll et al., 2006; Surratt et al., 2006). En ce qui concerne les expériences en présence de NO_x , Kroll et al. (2006) ont également montré que c'est à partir d'une concentration initiale en NO_x de 200 ppb que le rendement obtenu décroît avec la concentration de NO_x . Une autre étude, menée par Chan et al. (2010) s'est intéressée à l'influence du rapport $\frac{\text{NO}_2}{\text{NO}}$ sur ce rendement. Il y est ainsi montré que, pour de hauts ratios (entre 3 et 8), la production d'aérosol par l'isoprène peut être multipliée par 3. Suivant la même idée de l'influence du taux de NO initial sur les rendements, Zhang et al. (2012) ont montré qu'un rapport $\frac{\text{Isoprène}}{\text{NO}}$ élevé augmentait les rendements obtenus.

Une étude plus détaillée de la formation d'AOS en absence d'acidité montre que celle-ci ne débute que lorsqu'une grande part de l'isoprène a réagi et continue après que l'isoprène soit entièrement consommé (Kroll et al., 2006). Ce retard dans la production d'AOS laisse donc transparaître que les produits condensables se forment suite à une oxydation plus poussée des produits d'oxydation de première génération. Ainsi, l'oxydation de l'isoprène, mais également de ses produits d'oxydation, constituent des étapes limitantes pour la formation d'AOS (Ng et al., 2006). Le rendement final résultant ainsi de multiples étapes d'oxydation, il est également important que le taux d'OH soit suffisant (tout en étant réaliste) durant toute la durée de l'expérience. Une variabilité dans ce taux, due notamment à l'utilisation de précurseurs différents (H_2O_2 , HONO, NO_x , ou CH_3ONO), pourrait expliquer les différences observées entre deux ensembles d'expériences réalisées dans des conditions similaires (taux de NO_x et acidité) (Carlton et al., 2009). Le type de matériau utilisé pour les parois ne semble en tout cas pas être à l'origine de ces différences puisque l'ensemble des expériences présentées est réalisé dans des chambres en téflon ou en inox recouvert de téflon (Edney et al., 2005; Kleindienst et al., 2006; Kleindienst et al., 2009).

La comparaison des divers rendements de production d'aérosols obtenus lors de ces études a ainsi permis de montrer que certaines conditions expérimentales spécifiques, et particulièrement la présence d'acidité ou la valeur du taux de NO_x , affectent clairement les rendements d'AOS obtenus, suggérant donc également une modification de sa composition chimique.

1.5.2.2. Composition de l'AOS

Les mesures sur le terrain effectuées après la découverte de Claeys et al. (2004a) ont ainsi permis de confirmer l'existence dans l'atmosphère d'AOS formés à partir de l'isoprène avec la mise en évidence d'autres produits d'oxydation de l'isoprène, constituants de l'AOS. Les autres produits polyhydroxylés détectés possèdent, comme les 2-méthyltétrols, le même squelette carboné que

l'isoprène, ou bien dans certains cas, de la méthacroléine, composé qui, comme nous avons pu le voir plus haut, est un des produits d'oxydation majeurs de l'isoprène. Ces composés sont regroupés dans le Tableau 5 avec le nom de l'espèce ou du groupe d'espèces, leur structure, ainsi que certains des lieux où ils ont pu être mesurés.

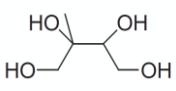
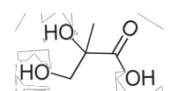
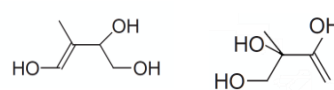
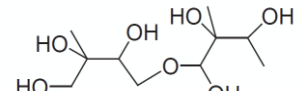
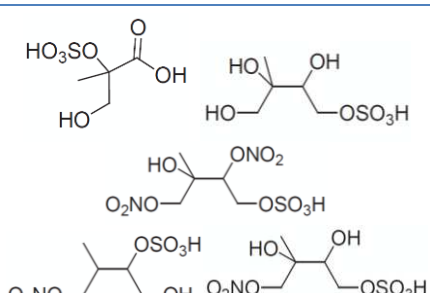
| Nom | Structure | Référence et lieu de mesure |
|--|---|--|
| 2-méthyltétrol (2-méthylthreitol; 2-méthylerythritol) |  | Claeys et al. (2004a) ; Forêt amazonienne, Brésil Edney et al. (2005) ; Est des Etats-Unis Ion et al. (2005) ; Forêt, Hongrie Kourtchev et al. (2005) ; Forêt boréale, Finlande |
| Acide 2-méthylglycérique |  | Claeys et al. (2004b) ; Forêt, Hongrie Edney et al. (2005) ; Est des Etats-Unis Ion et al. (2005) ; Forêt, Hongrie Kourtchev et al. (2005) ; Forêt boréale, Finlande |
| C5-alcène triols |  | Wang et al. (2005) ; Forêt amazonienne, Brésil Kourtchev et al. (2005) ; Forêt boréale, Finlande Ion et al. (2005) ; Forêt, Hongrie |
| C10-dimère hémiacétal |  | Surratt et al. (2006) ; Forêt amazonienne, Brésil |
| Organosulfates |  | Surratt et al. (2007b) ; Surratt et al. (2008) ; Sud-Est des Etats-Unis Gomez-Gonzalez et al. (2008) ; Forêt, Hongrie Hatch et al. (2011) ; Atlanta, Etats-Unis |

Tableau 5 Structure des composés mesurés dans l'aérosol ambiant ayant le même squelette carboné que l'isoprène ou la méthacroléine

Parmi ces composés, on peut notamment citer les alcènes triols en C5 et l'acide 2-méthylglycérique (2-MG), ainsi que d'autres composés de chaîne carbonée plus longue résultant de réaction d'oligomérisation tels que les dimères hémiacétals en C10 formés à partir de la réaction entre les 2-méthyltétrols et les alcènes triols en C5 (Surratt et al., 2006) ou encore le dimère du 2-MG mesuré par Jaoui et al. (2008) à l'Est des Etats-Unis. Des organosulfates (dont des organosulfates nitratés) ont également été mesurés, confirmant ainsi l'existence, dans des conditions acides, d'une formation d'AOS issus de l'isoprène (Surratt et al., 2008). Tous ces composés, excepté les 2-méthyltétrols et l'acide 2-méthylglycérique, possèdent de multiples isomères (non présentés dans le Tableau 5). L'ensemble de ces composés, ainsi que leurs analogues sulfatés et nitratés ont également

pu être mesurés lors d'expériences en chambre (Surratt et al., 2006; 2007b; 2008), confirmant leur lien entre leur formation et la photooxydation de l'isoprène. Ces analyses de composition ont également montré une forte dépendance au taux de NO_x dans le système. Ainsi, les composants de l'AOS formés sous haut NO_x sont acides (acide 2-méthylglycérique et ses dérivés principalement), contrairement à ceux formés en condition de faible NO_x , qui sont plutôt des polyols ou des peroxydes organiques.

On peut également constater que ces composés ont été mesurés dans des lieux très variés de la surface de la planète, montrant bien ainsi l'impact global qu'ont les émissions d'isoprène sur la formation d'AOS.

1.5.2.3. Intermédiaires gazeux clés dans la formation d'AOS

Les études, aussi bien en chambre de simulation atmosphérique que sur le terrain, ont permis de prouver l'existence d'une formation d'AOS issue de l'isoprène, via la production de composés de faible volatilité, qui est fortement influencée par les conditions expérimentales. Afin de mieux comprendre ces dépendances de la masse et de la composition de l'AOS formé, il est également important de connaître et de caractériser les voies en phase gazeuse qui mènent à cette formation.

Ainsi, il a été possible de proposer certaines voies de formation d'AOS via la confrontation des espèces mesurées en phase gazeuse et de la composition de l'aérosol formé.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'étude de la cinétique des rendements obtenus a montré que cette formation d'AOS était due à une oxydation plus poussée des produits de première génération, produits dont la distribution dépend de la chimie des RO_2 , c'est-à-dire, du taux de NO_x dans le système considéré. Cet impact du taux de NO_x sur le devenir des radicaux RO_2 a d'ailleurs un impact direct sur la formation d'AOS puisque des rendements plus élevés sont observés dans des conditions sans NO_x .

Ainsi, dans des conditions de fort NO_x , la méthacroléine (MACR) et la méthyl vinyl cétone (MVK) étant les produits majoritaires (avec le formaldéhyde), ils peuvent potentiellement contribuer à la formation d'AOS. En effet, l'étude de la photooxydation de la MACR (Kroll et al., 2005; Surratt et al., 2006; Chan et al., 2010) montre bien une formation d'AOS, contrairement à la MVK qui, elle, n'en forme pas (Kroll et al., 2005).

L'étude du cas particulier de la photooxydation de la MACR a ainsi montré que celle-ci menait à une formation d'AOS plus importante que l'isoprène, avec des rendements allant jusqu'à

39 % (Tableau 4) dans certaines conditions expérimentales. Chan et al. (2010) ont en effet montré que, comme pour l'isoprène, le rendement en AOS est fortement amélioré pour des rapports $\frac{NO_2}{NO}$ élevés. De plus, l'analyse de la composition de l'AOS issu de la méthacroléine a montré que celle-ci était très proche de celle de l'AOS issu de l'isoprène (Kroll et al., 2006; Surratt et al., 2006), suggérant fortement que la méthacroléine joue le rôle d'intermédiaire principal dans la formation d'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène en présence de NO_x .

Les produits d'oxydation majeurs de la MACR en présence de NO_x sont le CO, le CO_2 , le formaldéhyde, l'hydroxyacétone ($C_3H_6O_2$), le méthylglyoxal ($C_3H_4O_2$) et le peroxy méthacryloyle nitrate (MPAN, $C_4H_5O_5N$), qui comptent pour plus de 90 % dans le bilan carbone de la réaction $MACR+OH$ (Tuazon and Atkinson, 1990a; Orlando et al., 1999).

L'analyse de la composition de l'AOS montre la présence d'acide 2-méthylglycérique (acide dihydroxycarboxylique en C4), composé qui, comme nous l'avons vu précédemment, possède le même squelette carboné que la méthacroléine. La préservation de ce squelette à quatre carbones laisse donc fortement supposer que le MPAN joue un rôle clé dans cette formation d'AOS, ceci est cohérent avec l'observation d'une production d'AOS plus forte à haut ratio $\frac{NO_2}{NO}$ (Chan et al., 2010) puisque le MPAN résulte de la réaction du radical peroxyde avec NO_2 . Sa formation est donc inhibée, ou retardée dans le cas où les concentrations de NO initiales sont trop élevées car les radicaux $RC(O)O_2$ réagissent préférentiellement avec NO pour former des composés plus volatils. Surratt et al. (2010) ont ainsi montré que l'étude de la photooxydation du MPAN en présence de NO_x menait à une production d'AOS dont la composition est très similaire à celle de l'AOS issus de la méthacroléine, et donc, de l'isoprène, en condition de fort NO_x . On peut notamment noter la présence commune du 2-MG et de ses oligoesters dans ces AOS. Deux études récentes (Kjaergaard et al., 2012; Lin et al., 2013) ont alors cherché à proposer un mécanisme expliquant la formation du 2-MG via le MPAN. Ainsi, Kjaergaard et al. (2012) proposent comme précurseur d'AOS le hydroxyméthyl-méthyl- α -lactone (HMML) formé suite à l'addition de OH sur le MPAN et perte d'un radical nitrate (NO_3). Lin et al. (2013) proposent, eux, une voie parallèle avec la formation d'un acide époxyde méthacrylique (MAE). Le mécanisme de formation d'AOS par la photooxydation de l'isoprène en présence de NO_x proposé par Lin et al. (2013) est présenté dans la Figure 21.

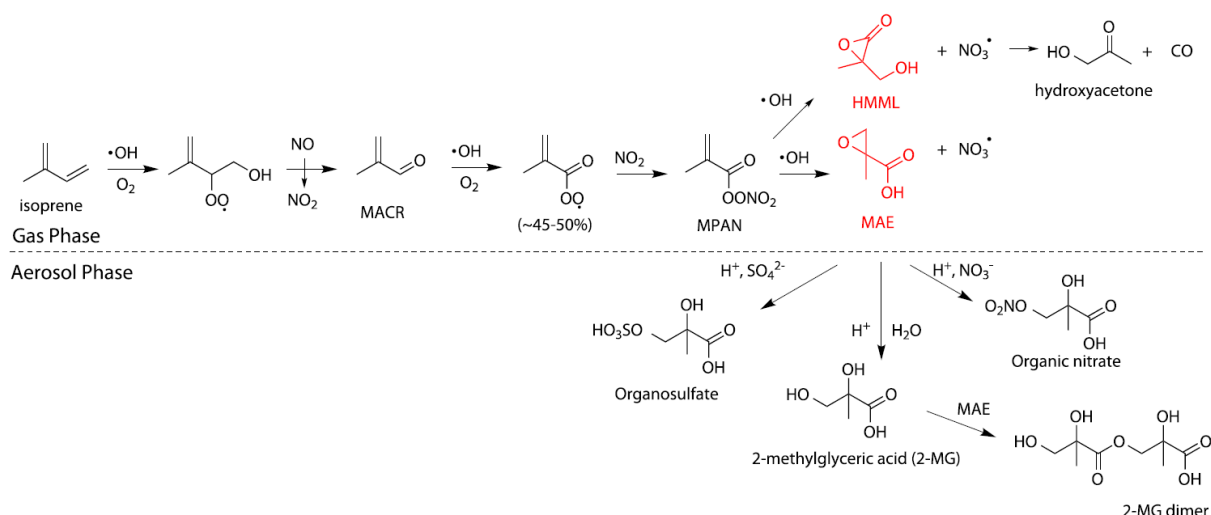


Figure 21 Mécanisme de formation d'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène en présence de NO_x proposé par Lin et al. (2013)

Concernant la formation d'AOS dans des conditions de bas NO_x , en présence d'aérosols acides, Surratt et al. (2010) ont identifié des dihydroperoxydes (IEPOX) comme espèces intermédiaires à la formation d'AOS. Ceux-ci résultent de l'oxydation des hydroxy-hydroperoxydes (ISOPOOH) issus de la photooxydation de l'isoprène avec des rendements supérieurs à 70 % (Paulot et al., 2009b). Les IEPOX ainsi formés peuvent subir une réaction d'ouverture de cycle catalysée par acide suivie d'une addition nucléophile d' H_2O , de sulfate inorganique, d'un 2-méthyltétrol ou d'un ester hydroxy sulfate déjà présents dans l'aérosol. Le mécanisme de formation d'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène en condition de bas NO_x en présence d'aérosols acides proposé par Surratt et al. (2010) est présenté dans la Figure 22. Le rôle important des IEPOX dans la formation d'AOS issus de l'isoprène en condition de bas NO_x a, par la suite, été confirmé par Lin et al. (2012).

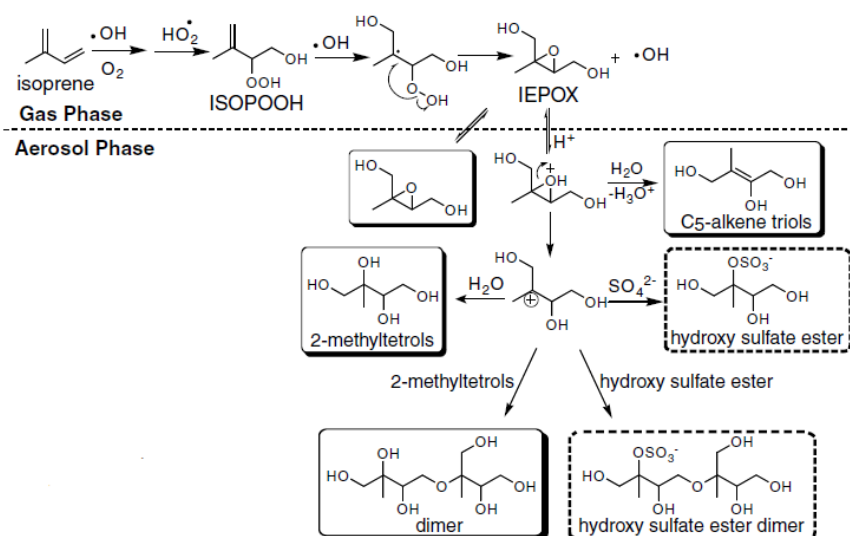


Figure 22 Mécanisme de formation d'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène en condition de bas NO_x en présence d'aérosols acides d'après Surratt et al. (2010)

1.5.2.4. Rôle de la phase aqueuse

Cependant, ces voies de formation en phase gazeuse ne sont pas les seules à prendre en considération concernant la formation d'AOS issus de l'isoprène.

En effet la plupart des produits issus de la photooxydation de l'isoprène sont hydrosolubles, ils peuvent alors potentiellement interagir avec la phase aqueuse nuageuse dans l'atmosphère. Il est d'ailleurs proposé que certains composés identifiés dans les AOS ambiants ayant pour origine l'isoprène soient formés via un passage par la phase aqueuse atmosphérique, comme par exemple les 2-méthyltétrols pour lesquels Claeys et al. (2004b) ont suggéré une formation à partir de réactions en phases aqueuse via une oxydation par H₂O₂.

Plusieurs études en laboratoire, associées à des études de modélisation, ont ainsi été réalisées afin d'évaluer la capacité que peuvent avoir les produits d'oxydation, de première (méthacroléine et méthyl vinyl cétone) mais également de seconde (méthylglyoxal, glyoxal, glycolaldéhyde, acide pyruvic...) génération, de l'isoprène à former des AOS via les gouttelettes nuageuses.

Ainsi, les études de Liu et al. (2012) et de El Haddad et al. (2009), portant sur l'oxydation par OH en phase aqueuse de, respectivement, la MVK et la MACR, ont pu montrer que ces deux composés pouvaient être à l'origine de la formation d'une quantité non négligeable d'AOS. Pour évaluer cette capacité à former des AOS via la phase aqueuse, ces deux études ont consisté à photooxyder la MACR et la MVK en phase aqueuse dans un réacteur photochimique, et, en parallèle, à nébuliser des échantillons de cette phase aqueuse à différents temps de réaction pour simuler le processus d'évaporation des gouttelettes de nuage. L'étude de la phase aqueuse montre la formation d'un grand nombre d'oligomères identifiés comme des composés polyfonctionnels de haut poids moléculaire contenant des fonctions alcools, aldéhydes et acides. Leur haute masse moléculaire et fonctionnalisation laissant ainsi supposer que ces composés sont très peu volatils. Une formation d'AOS est observée avec ces deux précurseurs et il est montré que les rendements obtenus augmentent avec l'avancement de la réaction. Les rendements sont de 2-12 % pour la MACR et de 3.9-9.9 % pour la MVK. On peut donc remarquer que, contrairement au cas de la formation d'AOS en phase gazeuse, la méthyl vinyl cétone joue un rôle dans la formation d'AOS via l'évaporation des gouttelettes nuageuses. D'après Liu et al. (2012), cette contribution de la réactivité de la MVK et de la MACR au rendement global d'AOS s'élèverait à 0,15-4,5 Tg.an⁻¹, ce qui est plutôt significatif par rapport au rendement d'AOS global issus des précurseurs biogéniques évalué à 12- 70 Tg.an⁻¹ par Kanakidou et al. (2005). Cependant, la plupart des expériences qui cherchent à évaluer une source d'AOS en phase aqueuse ne se réfèrent qu'à la quantité de précurseur consommé

en phase aqueuse pour déterminer les rendements de formation. Ces rendements ne peuvent donc pas, contrairement aux rendements obtenus en phase gazeuse, être directement implémentés dans les modèles multiphasiques car ils ne prennent pas en compte le lien entre phase aqueuse et phase gazeuse (le transfert entre les deux phases). Ces travaux aboutissent donc généralement à une estimation haute des rendements liés aux précurseurs en phase gazeuse, dont les concentrations dépendent de l'importance relative de leurs pertes en phase gazeuse et de leur transfert en phase aqueuse.

De plus, du fait du caractère peu soluble de l'isoprène et du caractère moyennement soluble de la MVK et de la MACR, Huang et al. (2011) ont souligné le fait que des réactions pouvaient également avoir lieu à la surface des gouttelettes.

Des études ont également été effectuées sur des produits d'oxydation secondaire de l'isoprène, plus solubles et de chaîne carbonée plus courte. De nombreuses expériences ont notamment porté sur le glyoxal et le méthylglyoxal (Ervens et al., 2011), espèces souvent détectées dans les gouttelettes nuageuses (Carlton et al., 2009) et dont l'isoprène est le plus important précurseur à l'échelle globale (Fu et al., 2008). Il a ainsi pu être montré que ceux-ci menaient à la formation d'AOS issus de nuages notamment via la formation d'acide oxalique, mais aussi de composés de haut poids moléculaire (Carlton et al., 2007; Altieri et al., 2008; Tan et al., 2010). Une étude par Carlton et al. (2006) du principal produit d'oxydation en phase aqueuse du méthylglyoxal, l'acide pyruvique, montre que sa réactivité en phase aqueuse mène à la formation d'acides de faible volatilité (acides glyoxylique et oxalique) pouvant rester en phase particulaire après évaporation de la gouttelette. Il a également été montré que l'acide pyruvique pouvait mener à la formation d'oligomères (Altieri et al., 2006). Le glycolaldéhyde, un des produits d'oxydation majeurs de la MVK, peut aussi contribuer à cette formation d'AOS (Perri et al., 2009). L'ensemble de ces études montre bien que les produits d'oxydation de l'isoprène possèdent un fort potentiel à former des AOS en présence de nuage via l'évaporation des gouttelettes. Ervens et al. (2008) a d'ailleurs pu, en se basant sur une partie de ces résultats expérimentaux, développer un modèle de prédiction de la formation d'AOS via le cycle d'évapo-condensation des nuages en utilisant un mécanisme chimique multiphasique des produits d'oxydation de l'isoprène (Figure 23).

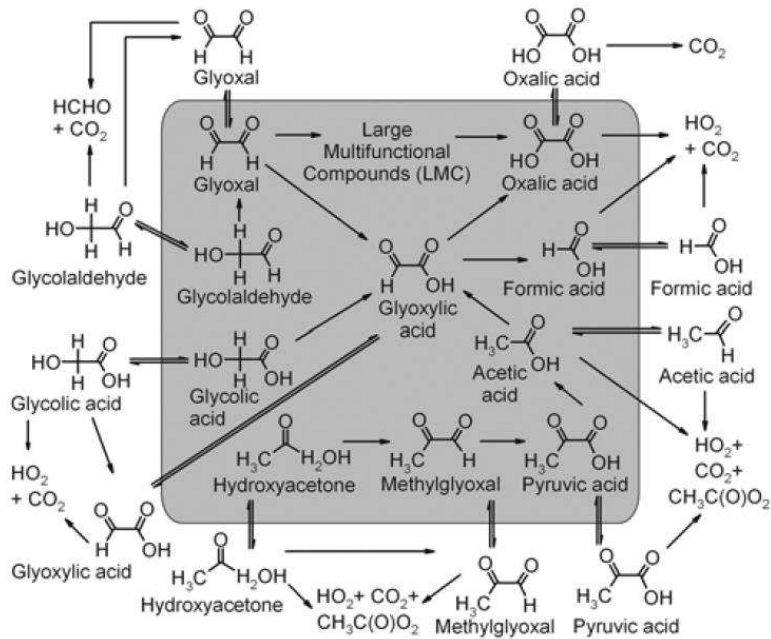


Figure 23 Mécanisme chimique multiphasique utilisé par Ervens et al. (2008)

Ervens et al. (2008) ont ainsi montré qu’une quantité non négligeable d’AOS était formée à partir de l’isoprène via des processus nuageux. Les tests de sensibilité effectués ont alors montré que le taux de NO_x influençait le rendement en AOS. En effet, même si la chimie en phase aqueuse n’est pas directement dépendante des concentrations de NO_x du fait de leur faible solubilité, une dépendance indirecte existe cependant puisque le taux de NO_x en phase gazeuse détermine le taux de concentration des espèces hydrosolubles disponibles lors de la formation du nuage. Ervens et al. (2008) montrent ainsi que les composés hydrosolubles de l’isoprène sont formés préférentiellement en condition de haut NO_x . Il en résulte des rendements de 0,4-0,7 % en condition de bas NO_x (haut ratio $\frac{\text{COV}}{\text{NO}_x}$) et de 4-10 % dans des conditions de haut NO_x (bas ratio $\frac{\text{COV}}{\text{NO}_x}$). L’influence du taux de NO_x sur les rendements des AOS produits par voie nuageuse semble donc inversée par rapport à celle qu’on a pu voir précédemment sur les AOS issus de réaction en phase gazeuse.

1.6. Objectif de la thèse et stratégie

Ce premier chapitre a ainsi pu mettre en évidence le fait que les aérosols, et en particulier les AOS, présentaient de grandes incertitudes sur leur impact climatique, du fait d’un manque de connaissance limitant actuellement notre capacité à prédire et quantifier l’AOS ambiant et à mesurer précisément sa composition chimique. Il apparaît donc nécessaire de mieux connaître leurs précurseurs et les quantités qui en sont issues, ainsi que leurs mécanismes de formation.

En ce qui concerne les voies de formation de l’AOS, il a pu être souligné que la formation d’AOS via la phase aqueuse nuageuse, voie de formation complexe qui reste encore mal connue, pouvait

être importante, ce qui tendrait à expliquer certains désaccords observés entre la mesure de l'AOS ambiant, l'AOS obtenu en chambre de simulation atmosphérique et l'AOS modélisé. En effet, les précurseurs en phase aqueuse présentant un faible nombre de carbone, les AOS résultant de leur oxydation dans cette phase présentent un rapport O/C élevé (d'environ 1 à 2), ce qui pourrait expliquer pourquoi les ratios des AOS ambiants sont plus élevés que ceux mesurés en chambre de simulation pour des expériences en phase gazeuse. Ces preuves expérimentales ont pu être utilisées dans des modèles et ont pu montrer que l'incorporation de la voie de formation d'AOS par voie aqueuse pouvait augmenter de manière significative la production d'AOS (Chen et al., 2007; Carlton et al., 2008; Couvidat et al., 2013). Or, il a été remarqué que les modèles atmosphériques sous-estimaient la masse d'aérosols organiques dans l'atmosphère (Carlton et al., 2009). Ainsi, la prise en compte des mécanismes de formation d'AOS via la phase aqueuse atmosphérique permettrait de réduire la sous-estimation par les modèles estimant la quantité globale d'AOS.

Cependant, bien qu'un certain nombre d'observations sur le terrain (Huang et al., 2006; Peltier et al., 2008; Lin et al., 2010), d'études en laboratoire (Carlton et al., 2006; Altieri et al., 2008; Liu et al., 2012), et de modélisations (Carlton et al., 2008; Ervens et al., 2008; Couvidat et al., 2013) tendent à montrer une importance potentiellement considérable de processus de formation d'AOS assistés par les hydrométéores, aucune observation directe n'a pu être conduite à ce jour. Or, les questions que soulève cette hypothèse sont nombreuses :

- ◆ Les échanges gaz-gouttelette sont-ils assez efficaces à l'échelle de la durée de vie d'une gouttelette ?
- ◆ Les réactions en phase aqueuse dont on a vu en laboratoire qu'elles conduisaient à la formation d'acides ont-elles le temps pour se mettre en place ?
- ◆ Lors de l'évaporation de la gouttelette, y a-t-il effectivement un processus de concentration des composés organiques dissous favorisant les réactions d'accrétion ou bien une évaporation accrue de ces espèces ?

Chacune de ces questions pourrait être abordée par des approches associées de microphysique et de chimie. Cependant, une approche plus intégrative pourrait consister à chercher à reproduire l'intégralité de la chaîne de processus pour mettre en évidence (ou l'absence) d'une formation de matière organique particulaire. Une étude en chambre de simulation où la génération de nuage est possible pourrait donc permettre d'atteindre (pour la première fois) cet objectif.

Il serait en effet intéressant de pouvoir étudier ce système multiphasique directement en chambre de simulation atmosphérique afin de voir en temps réel l'influence de la formation d'un

nuage sur la phase gazeuse, et éventuellement particulaire présente, ainsi que l'influence de la distribution des espèces gazeuses sur la formation d'AOS issus de l'évaporation des gouttelettes de nuage. Ceci afin de bien évaluer les rendements associés aux différentes conditions expérimentales dont notamment en présence de nuage.

Pour pouvoir étudier ces phénomènes multiphasiques, il est, de plus, nécessaire de choisir une molécule cible pertinente : notre choix s'est donc porté sur l'isoprène.

En effet, comme nous avons pu le voir dans ce chapitre, l'isoprène est un composé extrêmement réactif dont la durée de vie vis-à-vis des oxydants atmosphériques est si courte que ses effets sont sensibles à l'échelle locale. Cependant, l'étendue et l'intensité de ses sources font que ses impacts sont clairement d'intérêt global, et donc potentiellement d'intérêt climatique. Nous avons ainsi vu qu'une variation même minime de ses rendements (a fortiori par l'intermédiaire des hydrométéores) peut avoir un impact très significatif sur les niveaux globaux d'AOS. Par ailleurs, les seules traces expérimentales observées sur le terrain de formation d'AOS via la phase nuageuse consistent en des molécules dérivant directement de l'isoprène. C'est donc pour ces raisons que l'isoprène apparaît comme un choix pertinent de molécule cible.

Ainsi, l'objectif de ma thèse est d'étudier expérimentalement la formation multiphasique d'AOS à partir de l'isoprène. Il s'agit donc de mettre en place une stratégie expérimentale pour étudier la chimie qui se produit dans les phases gazeuse, particulaire et aqueuse ; ainsi que les échanges qui ont lieu entre ces phases. Cette approche multiphasique originale permettrait donc d'étudier les conséquences de la réunion de ces 3 phases et de voir directement les liens de causes à effets.

Les questions qui se posent alors sont :

- ◆ Quelle est la distribution des espèces en phase gazeuse ?
- ◆ Quel est le rôle, en phase gazeuse, des produits d'oxydation de l'isoprène, dans la formation d'AOS?
- ◆ Y a-t-il formation d'AOS à partir de la photooxydation de l'isoprène en présence de nuage?
- ◆ Quel est le rôle, en phase aqueuse, des produits d'oxydation hydrosolubles de l'isoprène dans cette formation d'AOS?
- ◆ La présence de nuage influence t'elle les propriétés des aérosols formés en phase gazeuse?

Afin de travailler dans une atmosphère réaliste mais également simplifiée pour correctement identifier les processus, il a été choisi d'utiliser une chambre de simulation atmosphérique conçue spécifiquement pour l'étude de la chimie atmosphérique multiphasique. Compte tenu des très

faibles quantités d'AOS produites et des moyens techniques disponibles pour analyser sa composition chimique, notre approche de base a consisté à relier une production d'aérosols aux conditions expérimentales via la caractérisation de la phase gazeuse.

La stratégie mise en œuvre a donc été, dans un premier temps, de caractériser les phases gazeuse et particulaire en conditions sèches. Plus précisément, il s'agit d'observer, en conditions sèches, la production d'espèces secondaires (éventuellement hydrosolubles) gazeuses et particulaires tout en prenant soin de bien caractériser les conditions expérimentales (taux de NO_x , état des parois, température, humidité relative, ...). Une attention toute particulière a de plus été donnée pour veiller à maintenir le taux de OH dans le système pour aller le plus loin possible dans les processus d'oxydation et éviter que la chimie s'arrête par défaut de radicaux. Afin de compléter cette caractérisation, une modélisation OD des résultats obtenus a également été réalisée.

Le système ainsi bien caractérisé, il s'agit, dans un second temps, d'observer l'influence de cycles d'évapo-condensation nuageux sur ce système en mettant en place une méthodologie originale.

Chapitre 2. Matériel et méthode

Comme nous l'avons annoncé dans le chapitre précédent, l'un des objectifs de ce travail consiste à tenter de valider l'hypothèse selon laquelle la photooxydation multiphasique de l'isoprène pourrait conduire à une formation additionnelle d'AOS par rapport à sa photooxydation en phase gazeuse homogène. Il est donc nécessaire, pour étudier cette formation, aussi bien en condition sèche qu'en présence de gouttelettes nuageuses, de disposer d'une chambre où il est possible de générer un nuage. Cette étude a donc été rendue possible grâce à l'utilisation de la chambre CESAM, chambre spécialement conçue pour l'étude de la chimie multiphasique.

L'ensemble des instruments utilisés, des protocoles mis en place et leur validation pour répondre à l'objectif fixé sont présentés dans ce second chapitre.

2.1. La chambre de simulation CESAM

Cette chambre de simulation atmosphérique a été développée lors de la thèse de Junnan Wang (2010) où elle est décrite en détail, ainsi que dans un article paru récemment (Wang et al., 2011). La description présentée ici, moins exhaustive, s'attachera à aborder les caractéristiques clés nécessaires à l'exécution et au bon déroulement des expériences.

2.1.1. Description générale

La Chambre Expérimentale de Simulation Atmosphérique Multiphasique (CESAM) est un réacteur cylindrique en acier inoxydable de 4,2 m³, présentant un diamètre interne de 1,7 m, et une hauteur de 2,3 m (Figure 24). Il en résulte donc un rapport surface intérieure sur volume de 4,3 m⁻¹. Ce rapport est ainsi suffisamment faible pour limiter l'influence des parois sur le mélange étudié, il est donc possible de générer dans cette chambre des composés dans des concentrations faibles, proches des concentrations atmosphériques. Cette chambre est de plus parfaitement adaptée à l'étude des aérosols submicroniques puisque leur durée de vie peut y atteindre jusqu'à quatre jours (Wang et al., 2011).

CESAM possède douze flasques sur lesquelles sont montées des lignes d'injection et de prélèvement (en téflon pour les espèces gazeuses et en acier inoxydable pour les particules), un système de pompage, du matériel analytique.

Le système de pompage est constitué d'une pompe sèche (Bush® Cobra™ N0100–300B) permettant d'effectuer un pompage primaire jusqu'à l'atteinte d'une pression d'environ

0,1 mbar. Le pompage secondaire est ensuite réalisé par une pompe turbomoléculaire (Leybold® Turbovac 361®) pour atteindre une pression inférieure à 10^{-3} mbar. On constate donc que, du fait de ses parois rigides, la chambre peut être pompée jusqu'à atteinte de vides limites très bas, permettant ainsi de nettoyer les parois en éliminant les composés adsorbés, sans nécessiter d'un nettoyage manuel systématique (le protocole de nettoyage manuel est décrit dans la partie {2.4}). L'ensemble de ce dispositif de pompage permet donc d'évacuer efficacement les composés gazeux et particulaires, aussi bien dans des conditions sèches que dans des conditions humides.

Afin d'avoir une bonne homogénéité du milieu réactionnel, un dispositif d'agitation est mis en place et consiste en un ventilateur à quatre pales en acier inoxydable disposé au fond de la chambre. Le temps de mélange résultant pour les espèces gazeuses est de moins d'une minute.



Figure 24 Photographie de la Chambre Expérimentale de Simulation Atmosphérique Multiphasique (CESAM), située au Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), Créteil.

L'humidité relative et la température à l'intérieur de l'enceinte sont mesurées par une sonde Vaisala HUMICAP® HMP234. Sa précision est de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ pour une température de 20°C , et de $\pm 1\%$ pour des valeurs d'humidité relative comprises entre 0 %HR et 90 %HR ; et de $\pm 2\%$ pour une humidité relative supérieure à 90 %HR. La calibration de cette sonde est contrôlée chaque année par

le constructeur. Il faut toutefois noter que le temps de réponse de la sonde est relativement important (de l'ordre de trois minutes), les valeurs indiquées peuvent donc être temporairement erronées en cas de changement rapide (injection importante de vapeur d'eau dans l'enceinte).

La pression dans le réacteur est mesurée à l'aide de deux capteurs de pression MKS Baratron® qui permettent d'enregistrer la pression pour une gamme allant de 10^{-7} à 1500 mbar. Un dispositif est mis en place pour réguler cette pression à l'aide d'un régulateur de débit massique qui permet de garder une pression stable tout au long de l'expérience, en contrebalançant les pertes de pression dues aux prélèvements. Le débit ainsi injecté est constitué à 80 % d'azote (Linde, qualité 4.5) et à 20 % d'oxygène (Linde, qualité 5.0) et est appelé « débit de compensation ». La valeur de ce débit est enregistrée en permanence et est ensuite utilisée, lors du traitement des données, pour corriger les concentrations mesurées des pertes par dilution (partie {2.2.3.1}). Afin de se prévenir d'éventuelles fuites provoquant une contamination du mélange réactionnel étudié par de l'air extérieur, les expériences sont toujours effectuées dans des conditions de légère surpression par rapport à la pression atmosphérique (de l'ordre de 5 à 10 mbar).

2.1.2. Le système d'irradiation

Afin d'avoir un rayonnement artificiel le plus proche possible du spectre solaire, trois lampes à arc à haute pression de xénon de 4kW sont placées au-dessus de la chambre au niveau de trois flasques dotées de fenêtres de quartz. Des filtres en Pyrex® sont disposés entre les lampes et les fenêtres afin de moduler l'intensité de l'irradiation et ainsi se rapprocher du spectre solaire au niveau du sol. La Figure 25 représente les spectres des lampes obtenus avec des filtres de différentes épaisseurs comparés au spectre du rayonnement solaire calculé à 45°N, à midi, le 21 juin.

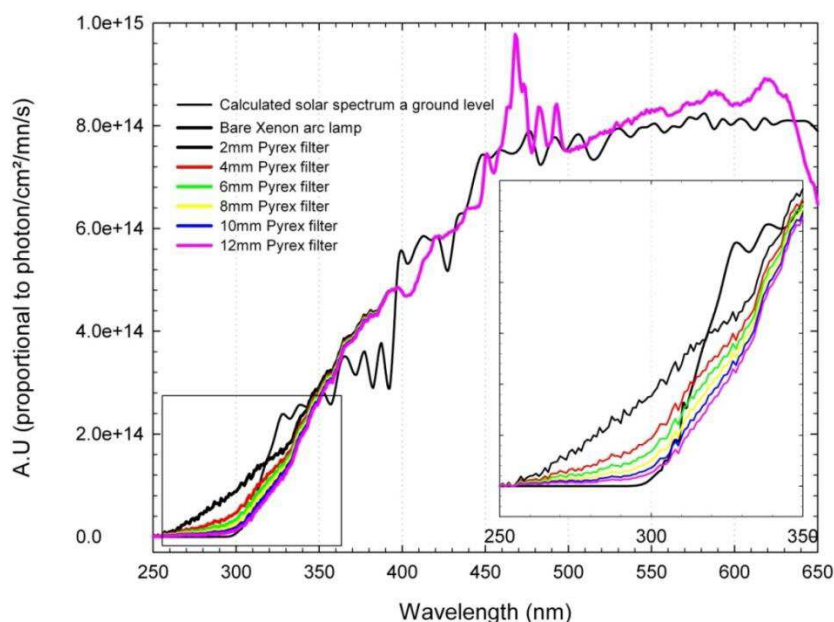


Figure 25 Comparaison du spectre du rayonnement solaire (courbe fine noire) avec les spectres de lampe obtenus pour différents filtres (courbes en couleurs) (Wang et al., 2011).

Des filtres en Pyrex® de 6.5 mm ont été utilisés dans les expériences afin de réduire l'énergie des photons dans le domaine de longueur d'onde de 250 à 320 nm, région spectrale importante pour la photochimie troposphérique. Les parois internes du réacteur sont polies et assurent une bonne homogénéité de l'irradiation à l'intérieur de l'enceinte.

L'utilisation de cette irradiation lors des expériences de photolyse peut provoquer une forte augmentation de la température à l'intérieur de l'enceinte. Wang (2010) a ainsi montré que la température peut monter de 10°C en cinq heures lors de ce type d'expérience. Or, cette élévation de température peut avoir un impact, notamment, sur le partitionnement gaz-particule des espèces semi-volatiles, et donc sur les rendements d'AOS observés. De plus, une température trop élevée risque de gêner la génération de nuage dans l'enceinte. Un système de refroidissement a donc été mis en place pour éviter l'accumulation de chaleur dans l'enceinte lors des expériences de photolyse.

2.1.3. Le système de refroidissement

La chambre est dotée d'une double paroi qui permet de faire circuler un liquide, chaud ou froid, afin de réguler la température des parois, et donc de l'intérieur de la chambre. Le volume alloué à cette fonctionnalité est de 90 L. Au début de ma thèse, ce refroidissement était effectué par un passage d'eau froide dans la partie basse de la double paroi, cette circulation d'eau permettait ainsi de minimiser l'accumulation de chaleur en affichant une augmentation de température deux fois moins importante dans la chambre, soit environ 5°C en cinq heures. Le système de refroidissement a ensuite pu être amélioré grâce à l'acquisition dans notre équipe, au cours de ma deuxième année de thèse, d'un cryothermostat (LAUDA, Integral T 10000 W).

Cet instrument est utilisé pour contrôler la température et la circulation dans l'ensemble de la double paroi, d'un liquide caloporteur (mélange eau (70 %) et éthylène glycol (30 %)). Ce système permet ainsi de réduire l'augmentation de température à, au maximum, 1°C en cinq heures durant les expériences de photolyse. Toutefois, l'efficacité de ce refroidissement dépend de l'écart entre la température du fluide caloporteur et la température du laboratoire où est installée la chambre. La température du fluide ne pouvant pas être trop froide par rapport à la température dans l'enceinte, au risque de condenser de l'eau sur les parois lors de la génération de nuage, il a semblé nécessaire de mettre en place une isolation (Armacell, AF/Armaflex® 32mm) au niveau des parois externes de la chambre. Cette mise en place a pu être effectuée au cours de ma thèse et a permis d'améliorer les temps de refroidissement et de chauffage de l'enceinte, ainsi que de maintenir la température souhaitée avec une influence minimale de la température extérieure.

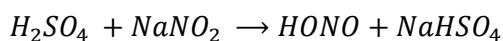
2.1.4. L'injection des composés dans CESAM

2.1.4.1. Injection des COV précurseurs

L'injection des COV précurseurs se fait à partir de solutions commerciales (Isoprène 99 %, et Méthacroléine 95 %, Sigma-Aldrich). Le composé sous forme liquide est introduit dans un ballon de volume connu après avoir été vaporisé dans une rampe à vide. La quantité de gaz introduite dans le ballon est alors déterminée par mesure de pression. Le ballon est ensuite connecté à la chambre et son contenu est balayé par un flux d'oxygène gazeux (Linde, qualité 5.0) jusqu'à ce que la quantité de gaz introduite soit équivalente à dix fois le volume du ballon, ceci afin de s'assurer que la totalité du composé a été injectée dans le réacteur.

2.1.4.2. Injection de l'acide nitreux (HONO)

La méthode utilisée pour générer de l'acide nitreux est celle introduite par Cox (1974). Dans cette méthode, la génération de HONO est basée sur la réaction entre l'acide sulfurique (H_2SO_4) gazeux et le nitrite de sodium ($NaNO_2$) en solution, selon :



Cette synthèse nécessite la préparation d'une solution d'acide sulfurique à 10^{-2} mol.L⁻¹ et d'une solution de $NaNO_2$ à 0,1 mol.L⁻¹. Ces deux solutions sont alors placées à quantités égales (25 ou 50 mL) dans le dispositif d'injection (Figure 26). La synthèse consiste à ajouter goutte à goutte la solution de H_2SO_4 à la solution de $NaNO_2$ dans un ballon tricol. De l'azote, utilisé comme gaz vecteur, passe à travers le ballon en entraînant le HONO formé vers la chambre. Afin de limiter l'envoi de vapeur d'eau dans CESAM, le ballon est placé dans un cristalliseur rempli de glace. Le débit d'azote est réglé à 1 L.min⁻¹, et le goutte à goutte à environ 40 gouttes par minute. L'injection de HONO dure

ainsi entre 7 et 15 minutes, celle-ci étant arrêtée lorsque l'ampoule de coulées est vide. Pour éviter la photolyse de HONO avant son entrée dans la chambre, le dispositif entier est placé sous un drap noir. Cependant, cette synthèse génère également d'autres espèces. En effet, l'acide nitreux se décompose rapidement sur lui-même pour donner du NO, du NO₂ et H₂O (Chan et al., 1976). L'injection de HONO est donc accompagnée d'une injection non négligeable de NO_x (de l'ordre de plusieurs dizaines de ppb). Le HONO disparaissant rapidement après injection dans la chambre, celui-ci est injecté au maximum dix minutes avant le démarrage de l'expérience de photolyse.

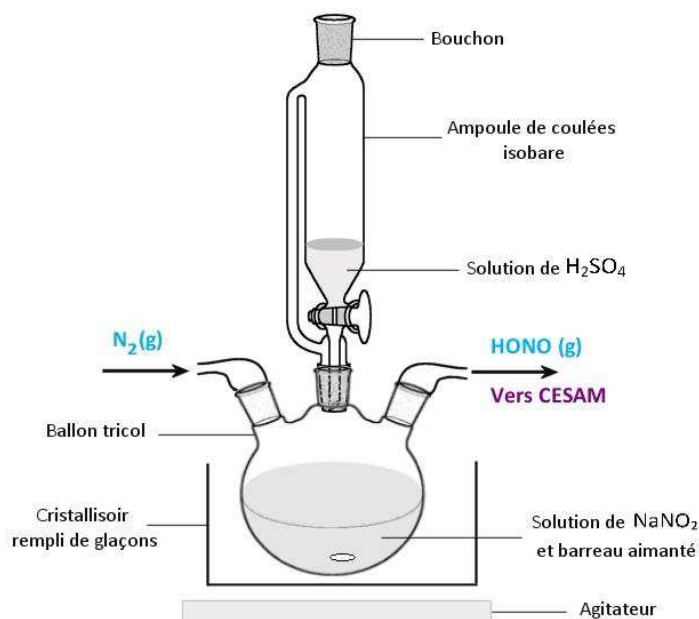


Figure 26 Schéma du dispositif utilisé pour l'injection de l'acide nitreux.

2.1.4.3. Introduction de particules d'ensemencement inorganiques

Les particules d'ensemencement inorganiques utilisées dans certaines expériences ont été générées à l'aide d'une solution de sulfate d'ammonium à 0,0012 mol.L⁻¹ placée dans un atomiseur (TSI, modèle 3075). La solution est ainsi atomisée, après le passage dans une buse, par un flux d'azote circulant à haute vitesse. Son action rompt la tension superficielle, provoquant la dispersion du liquide en petites particules. Afin d'éliminer l'eau restant dans les particules, un dessicateur (TSI, modèle 3062) est placé à la sortie de l'atomiseur. Celui-ci est composé d'un impacteur amovible pour recueillir les plus grosses gouttes d'eau, d'un tube grillagé dans lequel les aérosols circulent, et autour duquel se trouvent des billes de gel de silice qui captent l'humidité du flux. Le flux ainsi séché est ensuite introduit dans CESAM à un débit d'environ 2 L.min⁻¹ (Figure 27).

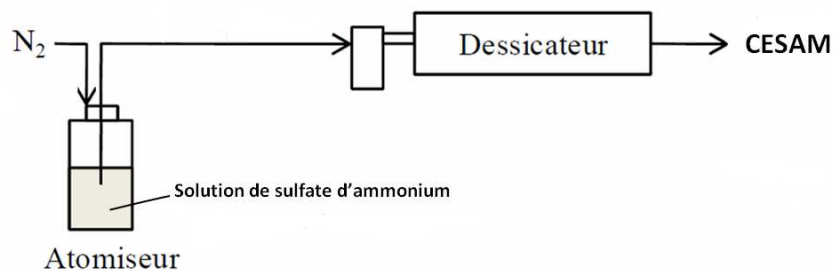


Figure 27 Principe d'injection de particules de sulfate d'ammonium dans CESAM.

L'injection est arrêtée au bout d'environ 30 minutes, lorsque la masse totale atteinte est d'approximativement $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ (avec une densité de 1,77, correspondant à celle du sulfate d'ammonium). Les distributions granulométriques en masse et en nombre des particules ainsi générés, mesurées par le SMPS, sont présentées dans la Figure 28. La distribution granulométrique en masse présente un seul mode qui est centré sur 140 nm.

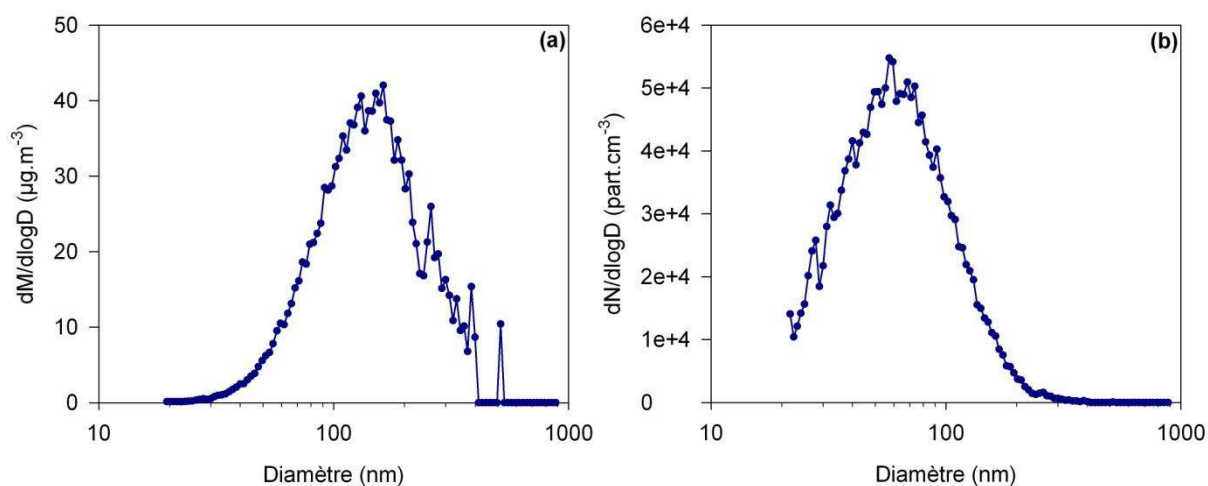


Figure 28 Distribution granulométrique en masse (a) et en nombre (b) des particules de sulfate d'ammonium séchées obtenue à partir d'une solution à $0,0012 \text{ mol.L}^{-1}$. Une densité de 1,77 est utilisée.

Compte tenu des faibles masses d'AOS formés (globalement inférieures à $8 \mu\text{g.m}^{-3}$) lors des expériences de photooxydation de l'isoprène, le recours à des particules d'ensemencement de sulfate d'ammonium n'a eu lieu que pour quelques expériences. En effet, la présence de ces « seeds » rend moins « visible » la formation d'AOS avec la mesure SMPS, ceci ayant donc pour effet de gêner la réalisation de notre approche de base consistant à relier une production d'aérosols aux conditions expérimentales.

2.2. Dispositif instrumental

La chambre CESAM dispose d'un panel instrumental large permettant de mesurer aussi bien la phase gazeuse (IRTF et analyseurs spécifiques) que la phase particulaire (SMPS et Welas). Cependant, dans le cadre du projet CUMULUS, l'établissement de trois campagnes d'expériences en

collaboration avec le LCP (Marseille) a permis de compléter, ponctuellement, ce parc analytique de deux instruments (PTR-TOF-MS et HR-TOF-AMS).

2.2.1. Analyse de la phase gazeuse

2.2.1.1. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Afin de réaliser une mesure *in situ* des mélanges réactionnels gazeux complexes obtenus, un spectromètre IRTF (Bruker, TENSOR 37) est fixé au corps de la chambre. Celui-ci est constitué d'un interféromètre stabilisé, d'un détecteur mercure cadmium tellure (MCT) refroidi à l'azote liquide, et d'une source Globar (IR moyen et proche). Pour effectuer cette analyse IRTF, une cellule multi-réflexions (ou cellule de White) est installée dans la chambre, permettant ainsi d'allonger le trajet optique en faisant parcourir au faisceau lumineux plusieurs fois la largeur du réacteur. Il en résulte alors un abaissement de la limite de détection des composés. Cette cellule est constituée de trois miroirs recouverts d'or présentant une haute réflectivité, et permet d'obtenir un trajet optique de 192 mètres.

Cette technique de mesure est basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par les molécules. L'absorption d'un rayonnement incident par des molécules présentes sur son trajet engendre une extinction sélective en longueur d'onde qui suit le principe de Beer-Lambert. L'absorbance $A(\lambda)$ du milieu, grandeur sans unité, est définie de la façon suivante :

$$A(\lambda) = \sigma(\lambda) \times L \times C \quad (\text{E 2.1})$$

Elle dépend ainsi de la concentration C (exprimée en molécules.cm⁻³), du trajet optique L (en cm), et de la faculté des molécules présentes à absorber le rayonnement à la longueur d'onde considérée, c'est-à-dire de la section efficace d'absorption $\sigma(\lambda)$ (exprimée en cm².molécules⁻¹).

Ce spectromètre permet d'acquérir des spectres de 600 à 5000 cm⁻¹ avec une résolution de 0,5 cm⁻¹. Les données sont enregistrées toutes les cinq minutes, en moyennant les 100 scans effectués durant cette période. Cette technique présente ainsi l'avantage de réaliser une mesure en continu de la phase gazeuse, sans nécessiter de recours au prélèvement du mélange réactionnel.

2.2.1.2. Analyseurs NO_x et Ozone

- **Mesure de la concentration d'ozone (O₃)**

Afin de mesurer la concentration d'ozone tout au long de l'expérience, un analyseur commercial d'ozone (Horiba, APOA-370) est connecté à la chambre. La mesure s'effectue par absorption UV et est enregistrée toutes les minutes. La limite de détection de l'appareil est de

500 ppt et son débit de prélèvement d'environ $0,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Certains composés présents dans le mélange réactionnel et absorbant dans l'UV peuvent, parfois, perturber la mesure. Il est cependant parfois possible de vérifier la validité de ces mesures en comparant les valeurs obtenues par l'analyseur à celles mesurées par le spectromètre IRTF.

- **Mesure de la concentration d'oxydes d'azote (NO_x)**

La concentration de NO , NO_2 et NO_x est mesurée en continu à l'aide d'un analyseur commercial d'oxydes d'azote (Horiba, APNA-370) directement relié à CESAM. Cet analyseur est basé sur la méthode de chimiluminescence. La mesure est enregistrée toutes les minutes, avec une limite de détection de 500 ppt. Le débit de prélèvement est d'environ $0,8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. La concentration de NO_2 étant obtenue par une mesure indirecte, celle-ci peut être affectée par la présence d'autres composés azotés dans le mélange réactionnel tels que l'acide nitrique (HNO_3), le peroxyacétylnitrate (PAN), ou l'acide nitreux (HONO). Cette interférence peut cependant être évaluée en comparant les mesures de NO_2 par l'analyseur à celles obtenues par le spectromètre IRTF, lorsque celles-ci sont disponibles (NO_2 absorbant dans le même domaine spectral que l'eau).

2.2.1.3. NitroMAC

L'instrument NitroMAC, développé dans notre laboratoire (Afif, 2008), est capable de mesurer les concentrations en acide nitreux. Cette mesure est effectuée grâce au piégeage de HONO gazeux dans une solution aqueuse phosphatée où il subit une dérivation à partir d'une solution de sulphanilamide/ N-(1-naphthyl)-éthylènediamine (SA/NED). Cette dérivation est effectuée dans une tête de prélèvement thermostatée externe (Figure 29) contenant deux serpentins : le premier sert à piéger la totalité du HONO présent dans l'air prélevé ; et le second, à déterminer les interférences de mesure afin de permettre leur correction. La solution est ensuite analysée par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) couplée à un détecteur à absorption UV-visible. Une mesure est ainsi obtenue toutes les 10 minutes, la limite de détection de l'appareil est de 10 ppt. Son principe de fonctionnement est présenté dans la Figure 29. Les données obtenues ont été traitées par Vincent Michoud (LISA).

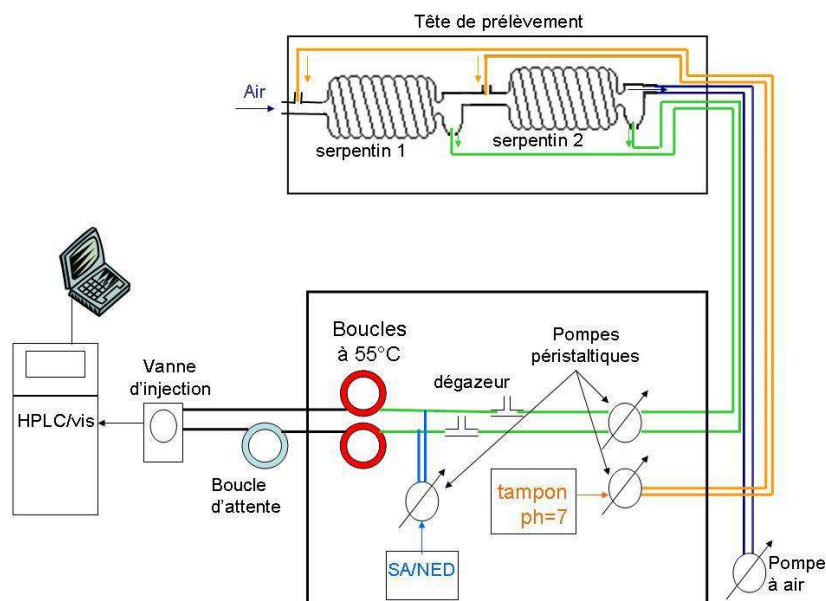


Figure 29 Principe de fonctionnement de NitroMAC.

2.2.1.4. Proton Transfer Reaction-Time Of Flight-Mass Spectrometry (PTR-TOF-MS)

Le PTR-TOF-MS (Ionicon Analytik), connecté à CESAM via une ligne de prélèvement chauffée à 100°C, permet de mesurer en temps réel et de manière très sensible, les COV présents dans le milieu réactionnel. Un schéma de cet appareil est présenté dans la Figure 30.

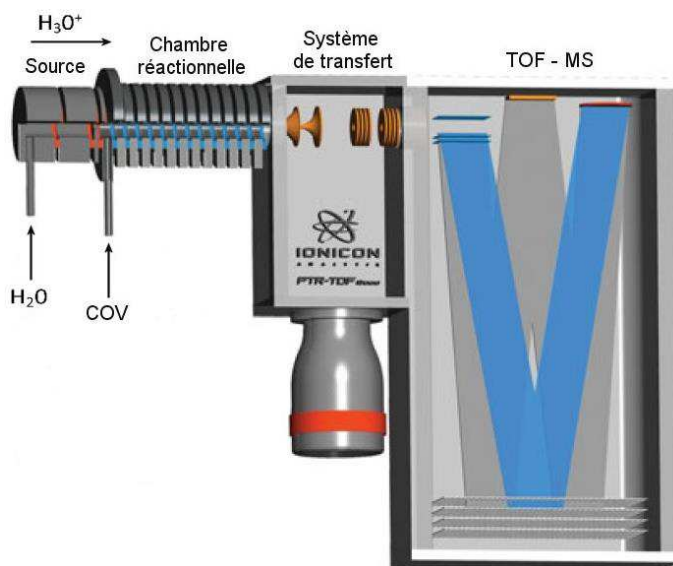
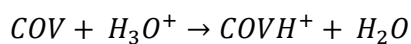


Figure 30 Schéma du PTR-TOF-MS (Ionicon Analytik).

Pour réaliser cette mesure, une source produit des ions H_3O^+ à partir de vapeur d'eau, ceci afin de protoner, dans la chambre réactionnelle, les COV prélevés pour former des ions de type $COVH^+$, suivant la réaction :



La technique d'ionisation par transfert de protons est une méthode d'ionisation douce qui présente ainsi l'intérêt de ne générer que très peu (voire pas) de fragmentation des molécules protonées. Cette réaction de transfert de proton est énergétiquement possible pour tous les COV dont l'affinité protonique est supérieure à celle de l'eau (691 kJ.mol^{-1}). Les ions ainsi formés peuvent ensuite être analysés à l'aide du spectromètre de masse à temps de vol (TOF-MS). Ce spectromètre de masse de haute résolution permet alors de séparer les ions selon leur ratio masse sur charge $\left(\frac{m}{z}\right)$. La concentration des composés identifiés peut ensuite être déterminée en fonction de l'intensité du signal mesuré. Les données obtenues sont enregistrées toutes les minutes, la limite de détection de cet instrument est de l'ordre de quelques ppt. Néanmoins, malgré sa haute sensibilité permettant de mesurer un grand nombre de COV, sa mesure étant basée sur la masse, le PTR-TOF-MS ne peut pas dissocier les isomères et les composés de même masse (comme la méthacroléine et la méthyl vinyl cétone, par exemple). Le traitement des données PTRMS a été effectué par Frank Siekmann (LCP, Marseille).

2.2.2. Analyse de la phase particulaire

2.2.2.1. Distribution granulométrique

Afin de déterminer la taille et la concentration des aérosols produits, mais également des gouttelettes nuageuses, deux instruments différents sont utilisés :

- **Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)**

Afin d'obtenir la distribution granulométrique des aérosols produits dans CESAM, un SMPS est directement connecté. Le SMPS est constitué d'un analyseur à mobilité différentielle (DMA, TSI modèle 3080) couplé à un Compteur de Particules par Condensation (CPC, TSI modèle 3010). Du fait de ce couplage, la mesure SMPS consiste donc à trier les particules en fonction de leur mobilité électrique grâce au DMA, puis à compter le nombre de particules ainsi triées avec le CPC. Le principe de fonctionnement du DMA est présenté dans la Figure 31.

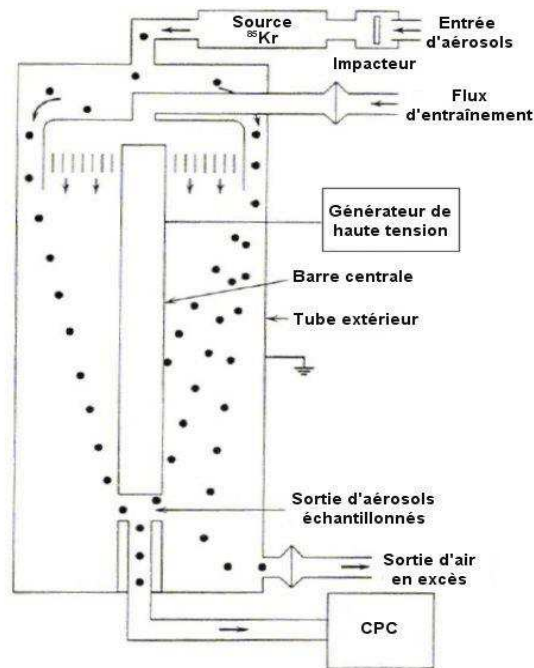


Figure 31 Principe de fonctionnement du DMA.

Le flux d'aérosols polydispersés prélevés passe, dans un premier temps, à travers un impacteur permettant d'éliminer les particules de diamètre supérieur à 4,57 μm . Ces aérosols sont ensuite chargés électriquement en circulant à travers une source radioactive (^{85}Kr). Une fois chargées, les particules sont triées suivant leur taille au sein de la colonne DMA. Ce tri s'effectue par variation graduelle des propriétés du champ électrique qui dévie les particules, récupérées successivement par un orifice de collection. Pour effectuer sa mesure, le DMA sélectionne les particules suivant leur mobilité électrique Z_p :

$$Z_p = \frac{neC_u}{3\pi\eta D_{p,m}} \quad (\text{E 2.2})$$

Avec n le nombre de charge ; e valeur de la charge ; C_u facteur de Cunningham ; η viscosité de l'air ; et $D_{p,m}$ le diamètre de mobilité électrique de la particule.

Pour permettre aux aérosols de circuler dans la colonne DMA, ceux-ci sont placés dans un écoulement d'air propre, sec, et laminaire, appelé flux d'entraînement. Afin d'avoir une bonne résolution, le débit du flux d'entraînement doit être dix fois supérieur à celui du flux d'aérosols. La gamme de taille mesurée dépend de la valeur de ces flux. Ainsi, pour un flux d'aérosols de 0,5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ par exemple (et donc un flux d'entraînement de 5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$), la gamme de taille mesurée s'étend de 11 à 478 nm. Seules les particules dont le champ électrique permet de les faire sortir sont échantillonnées, les autres sont expulsées de la colonne par le flux d'air en excès.

Les aérosols monodispersés échantillonnés sont ensuite acheminés vers le CPC dont le principe de fonctionnement est illustré dans la Figure 32.

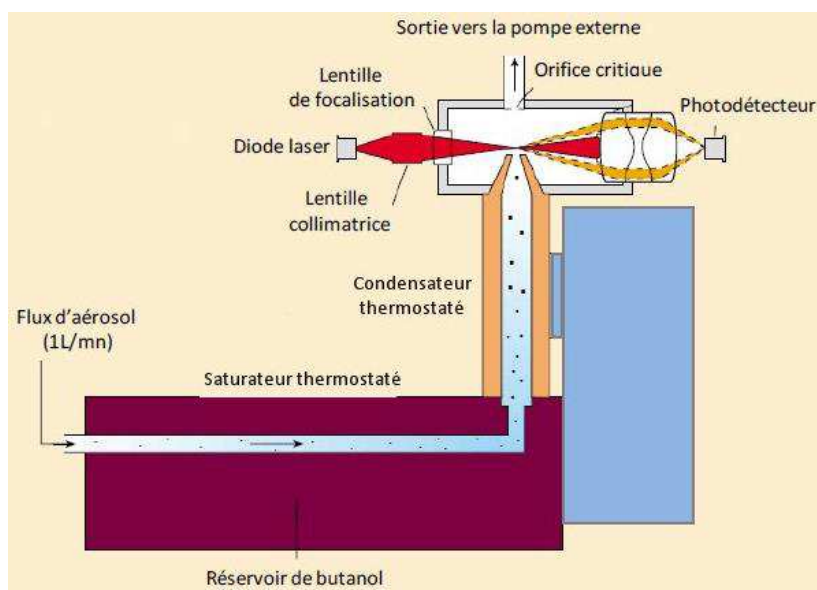


Figure 32 Principe de fonctionnement du CPC (TSI, modèle 3010).

Dans un premier temps, les aérosols passent par une zone chauffée riche en butanol gazeux, puis, ce flux d'aérosols saturé en butanol est refroidi afin de permettre la condensation du butanol sur les particules pour augmenter leur taille, et les rendre ainsi détectables par méthode optique. Les particules, soumises ensuite à une source lumineuse laser, diffusent la lumière et sont ainsi détectées, et donc comptées, à l'aide du photodétecteur. Le flux d'aérosol entrant devant être de $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, le flux sortant du DMA est complété par de l'air filtré par un hépafiltre.

Les aérosols pouvant capter plus ou moins d'eau selon leurs propriétés hygroscopiques, on peut avoir l'impression, lorsque l'humidité relative varie dans CESAM, que le contenu en aérosol évolue, alors qu'il ne s'agit que de sa quantité en eau. Pour éviter une telle erreur, rédhibitoire pour notre stratégie, le flux d'aérosols prélevés a systématiquement été séché avant d'atteindre le SMPS, lors des expériences où des générations de nuages ont été effectuées. Cela permet ainsi de travailler dans un référentiel analytique constant. Le système de séchage utilisé est un tube Nafion®. Plus précisément, il s'agit d'un tube en acier inoxydable contenant un autre tube constitué d'une membrane semi-perméable Nafion® qui permet d'échanger de la vapeur d'eau avec un flux d'air sec passant à l'extérieur de la membrane. Ce processus est ainsi piloté par le gradient d'humidité existant entre l'intérieur et l'extérieur du tube Nafion®. Le flux d'aérosols est donc séché en passant à l'intérieur de la membrane (un flux sec d'azote passant à l'extérieur) avant d'atteindre un raccord en « T » où il est séparé pour être mesuré par le SMPS et l'AMS. Ce flux d'aérosols séché permet donc d'analyser directement l'impact qu'a eu la phase aqueuse sur l'aérosol après évaporation du

nuage. La mesure de l'humidité relative en sortie de tube Nafion® (effectuée à l'aide d'une sonde présente à l'entrée de l'AMS) affichant une valeur ne dépassant pas les 22 %HR lors des expériences de génération de nuage, on peut considérer que l'aérosol est suffisamment séché par ce système, et donc, que les gouttelettes de nuage sont évaporées lors de l'entrée dans les instruments.

Afin de limiter les pertes dans les tubes de prélèvement, le SMPS est placé le plus près possible de la chambre (soit à environ 60 cm, longueur qui correspond au tube Nafion® utilisé). De plus, une correction des pertes par diffusion des particules dans le SMPS est appliquée par le logiciel de traitement des données (TSI, AIM® V9). Les distributions granulométriques mesurées par cet instrument sont obtenues toutes les 135 secondes et divisées en 64 classes de tailles. La limite de détection des particules est de l'ordre de 10^{-4} particules.cm⁻³. La concentration massique de l'aérosol peut être calculée à partir de sa concentration en nombre et de sa densité, en faisant l'hypothèse de sphéricité des AOS et en utilisant une densité réaliste (le plus souvent issue de la littérature ou de la mesure AMS).

- **Compteur optique**

La distribution granulométrique des gouttelettes des nuages formés dans CESAM peut être mesurée en continu à partir d'un compteur optique (Palas, Welas® digital 2000). Son principe est fondé sur la mesure de l'intensité de la lumière diffusée par les aérosols (Figure 33). Le faisceau lumineux émis (lumière blanche) est focalisé sur un volume de mesure à travers lequel passent les particules en suspension qui diffusent alors ce rayonnement dans toutes les directions. La lumière diffusée selon un angle θ est focalisée sur un détecteur, qui peut déterminer la concentration en particules suivant l'intensité du rayonnement. La prise en compte de courbes de calibration paramétrées avec l'indice de réfraction et le facteur de forme des aérosols mesurés permet d'obtenir la distribution en taille des aérosols. La valeur de l'indice de réfraction de l'eau ($1,33+0i$) et un facteur de forme de 1 ont été utilisés pour l'analyse des gouttelettes nuageuses.

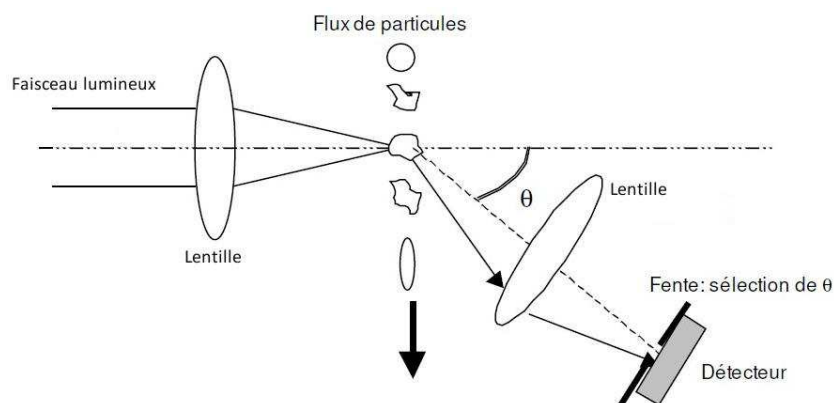


Figure 33 Principe de fonctionnement du compteur optique Welas®.

Ce compteur optique permet de mesurer la distribution granulométrique des particules avec une résolution temporelle de dix secondes, son débit de prélèvement est de $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Il permet de mesurer des particules de taille comprise entre $0,6$ et $40 \mu\text{m}$ (entre $0,3$ et $10 \mu\text{m}$ dans certaines expériences). Le capteur de l'instrument est placé au plus près de CESAM (soit moins de 10 cm , Figure 34) pour minimiser les pertes de particules dues au transport au niveau des tubes de prélèvement.



Figure 34 Photographie de la tête de prélèvement du compteur optique Welas® connecté à CESAM.

2.2.2.2. Composition chimique : High Resolution - Time Of Flight - Aerosol Mass Spectrometer (HR-TOF-AMS)

Le Spectromètre de masse haute résolution à temps de vol dédié à l'analyse des aérosols (HR-TOF-MS, Aerodyne Research) permet de caractériser en temps réel les fractions non-réfractaires de l'aérosol dont notamment les fractions organique, nitrate, sulfate et ammonium. Le principe de fonctionnement de cet appareil, qui est composé de trois chambres, est montré dans la Figure 35.

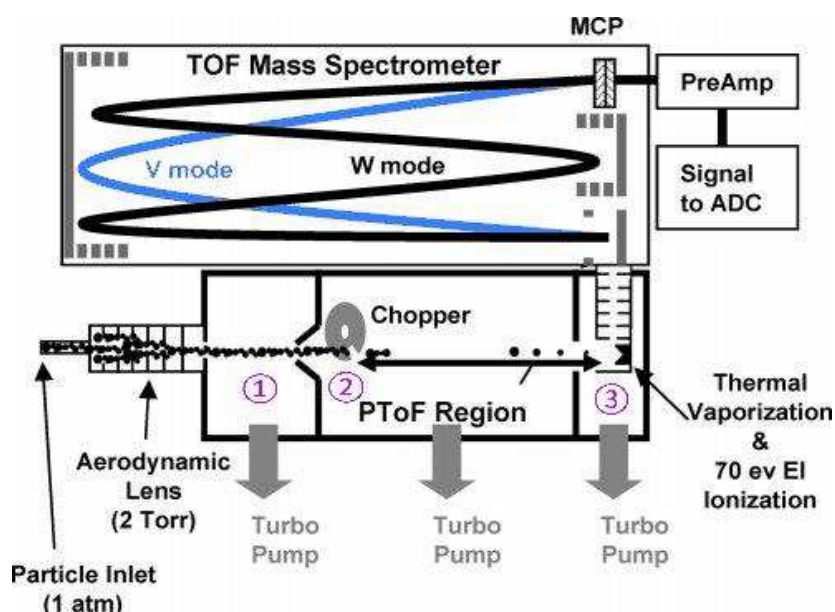


Figure 35 Schéma du HR-TOF-AMS montrant ses deux modes de fonctionnement (modes V et W) (d'après De Carlo et al., 2006).

Dans un premier temps, les aérosols (éventuellement séchés) prélevés, à un débit de 0,1 L.min⁻¹ environ, sont focalisés à l'aide de lentilles aérodynamiques disposées dans une chambre placée à l'entrée de l'appareil (①). Les particules ainsi concentrées en un faisceau inférieur à 1 mm de diamètre sont ensuite accélérées par la présence d'un gradient de pression au sein de l'appareil (un système de pompage est dédié à chaque chambre). La vitesse procurée aux particules est différente suivant leur taille. Il est alors possible d'obtenir la distribution granulométrique des particules en mesurant leur temps de vol entre le « chopper » (disque ouvert tournant permettant de contrôler la quantité de particules introduites) et l'analyseur (②). Afin d'analyser leur composition chimique, les particules s'impactent ensuite sur une surface en tungstène chauffée tout en subissant une ionisation par impact électronique (EI, 70eV)(③). Les ions positifs formés peuvent alors pénétrer dans le spectromètre de masse à temps de vol où ils sont analysés.

Le HR-TOF-AMS permet d'analyser les particules de taille comprise entre 40 nm et 1 µm, les données obtenues sont enregistrées toutes les 2 min environ. Cet instrument permet, notamment, d'avoir accès à la concentration totale et à la distribution granulométrique des différentes fractions non-réfractaires de l'aérosol, mais aussi à son rapport O/C et à sa densité. Le traitement des données AMS a été effectué par Frank Siekmann (LCP, Marseille) et Chiara Giorio (université de Cambridge).

Afin d'obtenir une information complémentaire sur la composition chimique de l'aérosol, un dispositif permettant de collecter sur filtre les particules formées a été mis en place dans certaines expériences. Il est prévu que les filtres ainsi prélevés soient analysés, avec une attention particulière portée aux méthyltétrols, par Andrea Tapparo (université de Padoue). Les résultats ne sont, pour le moment, pas disponibles. Cependant, même s'il est certain que cette analyse permettrait d'obtenir des informations supplémentaires aidant à la compréhension des phénomènes observés, il est important de souligner que les informations obtenues sur la composition chimique de l'aérosol formé ne doivent être considérée que comme un complément dans cette étude. En effet, l'approche de base choisie pour répondre à l'objectif de ce travail étant de relier une production d'aérosols (soit, la masse d'aérosols formés) aux conditions expérimentales, la détermination de la composition chimique de l'aérosol ne représente pas un élément indispensable à la réalisation de notre objectif.

2.2.3. Traitement des données

2.2.3.1. Correction des pertes par dilution

Au cours des expériences, la majorité des instruments disposés autour de CESAM prélève en continu une partie du milieu réactionnel qui est remplacée par un mélange d'air propre (flux de compensation). Il en résulte donc un phénomène de dilution des concentrations de gaz et d'aérosols

dans la chambre. Afin de déterminer correctement le rendement de formation des espèces et de pouvoir comparer les expériences entre elles, il est donc impératif de prendre en considération cette perte de matière en corrigeant toutes les concentrations mesurées ceci afin de déterminer les valeurs de concentration théoriquement obtenues en l'absence de prélèvement.

Pour effectuer ce calcul, il est nécessaire de connaître le débit de prélèvement total (Q_p) pour toute la durée de l'expérience. La valeur de ce débit peut être déterminée soit en sommant les débits de prélèvement de tous les appareils, soit en utilisant le débit de compensation (corrigé des autres flux de matière entrant dans la chambre). C'est cette dernière méthode qui a été utilisée dans le traitement des résultats. Le calcul présenté ici prendra pour exemple une concentration en nombre, mais celui-ci est applicable à tous les types de concentration.

La variation de la concentration $C(t)$ pendant une période dt , pour un volume constant V , s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{dC(t)}{dt} = \frac{dn(t)}{dt} \times \frac{1}{V} \quad (\text{E 2.3})$$

Avec n quantité de matière et V volume de la chambre.

Le débit de prélèvement total Q_p est défini comme une perte de volume dV_p en fonction du temps:

$$Q_p = -\frac{dV_p(t)}{dt} = -\frac{dn(t)}{C(t)} \times \frac{1}{dt} \quad (\text{E 2.4})$$

Il est ainsi possible, à partir de ces deux expressions (E 2.3 et E 2.4), d'exprimer la variation de concentration dans la chambre en fonction du débit de prélèvement total :

$$\frac{dC(t)}{dt} = -\frac{Q_p \times C(t)}{V} \quad (\text{E 2.5})$$

D'où :

$$\frac{dC(t)}{C(t)} = -\frac{Q_p}{V} \times dt \quad (\text{E 2.6})$$

Ainsi, en intégrant cette égalité entre un temps t_i et t_{i+1} , on obtient :

$$\ln(C(t_{i+1})) = \ln(C(t_i)) - \frac{Q_p}{V} \times (t_{i+1} - t_i) = \ln(C(t_i)) - \frac{Q_p}{V} \times \Delta t \quad (\text{E 2.7})$$

Soit :

$$C_{dilution}(t_{i+1}) = C_{mesurée}(t_i) e^{-\frac{Q_p}{V} \times \Delta t} \quad (\text{E 2.8})$$

La variation de concentration corrigée de la perte par dilution en fonction du temps est donc donnée par :

$$\frac{dC_{\text{corrigée}}}{dt} = \frac{dC_{\text{mesurée}}}{dt} - \frac{dC_{\text{dilution}}}{dt} \quad (\text{E 2.9})$$

Or, en dérivant l'équation E 2.8, on obtient :

$$\frac{dC_{\text{dilution}}}{dt} = -\frac{Q_p}{V} C_{\text{mesurée}}(t_i) e^{-\frac{Q_p}{V} \times \Delta t} \quad (\text{E 2.10})$$

D'où :

$$\Delta C_{\text{corrigée}} = \Delta C_{\text{mesurée}} + \frac{Q_p \times \Delta t}{V} C_{\text{mesurée}}(t_i) e^{-\frac{Q_p}{V} \times \Delta t} \quad (\text{E 2.11})$$

On trouve donc l'égalité suivante :

$$C_{\text{corrigée}}(t_{i+1}) = C_{\text{corrigée}}(t_i) + \Delta C_{\text{mesurée}} + \frac{Q_p \times \Delta t}{V} C_{\text{mesurée}}(t_i) e^{-\frac{Q_p}{V} \times \Delta t} \quad (\text{E 2.12})$$

Ainsi, la concentration obtenue théoriquement en l'absence de prélèvement, et donc sans phénomène de dilution, dépend de la concentration corrigée au pas de temps précédent, des concentrations mesurées, et du débit de prélèvement. Un exemple d'application de ce calcul sur la concentration massique mesurée de l'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène est donné dans la Figure 36.

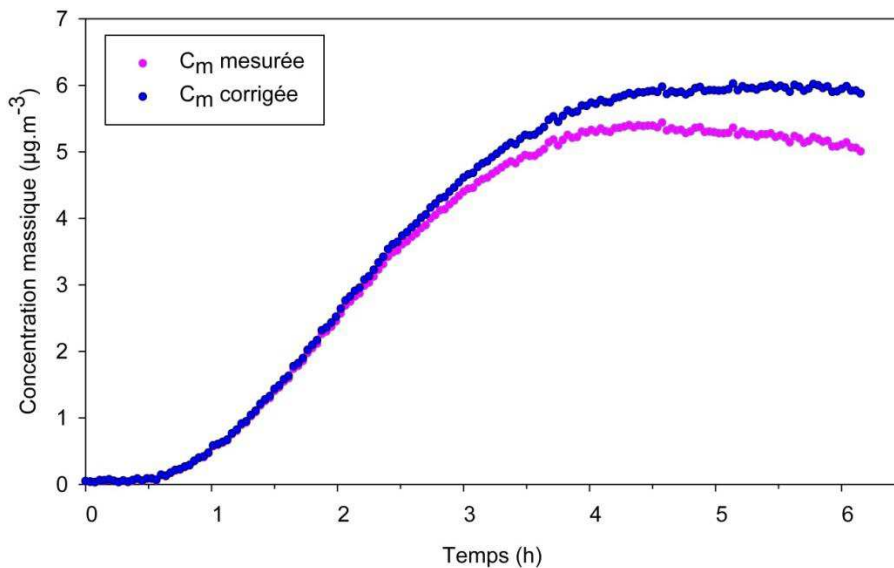


Figure 36 Evolution temporelle de la concentration massique de l'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène dans CESAM sans (en rose) et avec (en bleu) correction des pertes par dilution.

On peut alors constater que, lorsque les concentrations massiques sont corrigées de la dilution, celles-ci restent stables (formation d'un plateau) lorsqu'il n'y a plus de production d'AOS. Il faut toutefois noter que cette méthode de correction des concentrations présente certaines limites. En effet, on constate que, pour les espèces atteignant, après quelques heures, une concentration mesurée nulle suite à leur consommation par réaction chimique dans l'enceinte (comme par exemple, pour le COV précurseur injecté), la concentration corrigée ne reproduit pas l'ensemble de

cette décroissance et se stabilise à une valeur non nulle (de l'ordre de 10 % de la concentration initiale dans le cas du COV précurseur pour les expériences réalisées) (Annexe 1). La correction de dilution ajoutant une quantité fictive de composés dans l'enceinte, elle n'est pas utilisée lors de la modélisation des résultats où les quantités réellement présentes dans la chambre doivent être prises en compte. Cette correction de dilution s'avère essentiellement utile pour la détermination des rendements de formation (en particulier d'AOS).

2.2.3.2. Traitement des spectres du spectromètre IRTF

Compte tenu de la longueur des expériences (souvent plus de dix heures), et de la complexité du mélange réactionnel étudié, les spectres générés par le spectromètre IRTF sont très nombreux et présentent de multiples raies d'absorption caractéristiques de l'ensemble des espèces gazeuses détectables présentes dans l'enceinte. L'identification et la quantification des composés présents représentent donc un travail long et complexe lorsque chaque spectre est traité manuellement. Ainsi, afin de simplifier ces opérations, un logiciel d'automatisation des traitements a été mis au point au laboratoire, son principe de fonctionnement est expliqué en Annexe 2. Il permet d'obtenir directement les variations temporelles des concentrations des différentes espèces que l'on souhaite quantifier.

Ce programme réalise une décomposition du spectre du mélange réactionnel en composantes élémentaires et ajuste les facteurs attribués à chaque spectre calibré afin d'obtenir un résidu nul. Il donne donc des résultats très satisfaisants lorsque l'ensemble des composés susceptibles d'absorber dans la zone spectrale d'intégration choisie sont connus et que leurs spectres calibrés sont disponibles. Cependant, lorsque ces conditions ne sont pas remplies, le programme persiste à ajuster les coefficients pour obtenir un résidu nul, ce qui peut être une source de biais systématique. Une comparaison des résultats du programme avec les concentrations obtenues par traitement manuel (soustraction manuelle des spectres calibrés) est donc réalisée sur différents spectres, pour chaque expérience.

Afin de compléter la base de données de spectres disponible au LISA, les spectres IR calibrés de la MACR et du MPAN ont été réalisés dans la chambre de simulation CESAM. Les droites d'étalonnage et les spectres de référence obtenus sont présentés en Annexe 3.

2.2.3.3. Traitement des distributions granulométriques

Afin d'obtenir les distributions granulométriques en masse des aérosols mesurés, il est nécessaire de connaître leur masse volumique. En effet, la valeur de la concentration massique totale $C_{m,tot}$ peut être déterminée à partir de la concentration en nombre $C_{n,i}$ et du diamètre géométrique

D_i de chaque classe de taille i ; et de la masse volumique de l'aérosol étudié ρ , selon l'égalité suivante :

$$C_{m,tot} = \sum_i C_{n,i} \times \frac{\rho \pi D_i^3}{6} \quad (\text{E 2.13})$$

Une masse volumique égale à celle de l'eau (1 g.cm^{-3}) a donc été utilisée pour le traitement des données issues du compteur optique Welas® servant à mesurer les gouttelettes nuageuses. En ce qui concerne les AOS issus de la photooxydation de l'isoprène, et de la méthacroléine, la masse volumique utilisée est de $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$, conformément à ce qui est utilisé dans la littérature (Kroll et al., 2005; Dommen et al., 2006; Chan et al., 2010) . Cette valeur de $1,4 \text{ g.cm}^{-3}$ a, de plus, été confirmée par le traitement AMS des AOS générés (les résultats obtenus seront présentés dans le chapitre 3).

2.3. Protocole de génération de nuage

La formation d'un nuage dans une chambre de simulation atmosphérique afin d'en étudier l'impact sur la chimie atmosphérique n'a, à notre connaissance, jamais été tenté.

Il y a eu, dès les années 70, des chambres permettant de générer des nuages (Laktionov and Volkovitsky, 1969) dont la finalité était de mieux comprendre leur microphysique, mais ces dispositifs étaient très différents du nôtre. Généralement, ces expériences pionnières ne permettaient pas un contrôle de la composition chimique du mélange ni de l'inertie du réacteur. Les chambres plus récemment développées telles que la chambre AIDA du Karlsruhe Institute of Technology (Mohler et al., J. Kirkby, 2001) sont, elles, plutôt destinées à l'étude de la formation des nuages de glace, et notamment, de la capacité glaciogène des aérosols.

Abordant un champ d'étude nouveau, une étape importante de ce travail a donc consisté à développer le protocole de génération de nuage en portant une attention particulière à la durée de chaque évènement nuageux.

Afin de générer un nuage, il faut saturer l'atmosphère en vapeur d'eau dans CESAM et il est indispensable, au moment de la génération, que le gaz soit plus froid que les parois, ceci afin d'éviter la création d'un film d'eau sur les parois qui empêcherait la formation du nuage. Il est donc important de minimiser l'apport de chaleur dans le système.

La génération de nuage dans CESAM peut se faire suivant deux méthodes:

- soit par saturation, en augmentant l'humidité relative jusqu'à 100 %HR

- soit par détente « adiabatique ». Il s'agit, dans ce cas, d'augmenter l'humidité relative jusqu'à environ 100 %HR puis de pomper rapidement 10 % de la chambre (soit environ 100 mbar) pour créer une détente et générer ainsi un nuage.

2.3.1. Instrumentation spécifique

La formation du nuage peut être suivie par la mesure effectuée par le compteur optique Welas[®], mais également par la photodiode, placée dans la chambre pour enregistrer le flux lumineux, qui montre une augmentation de son signal en présence de nuage.

Le Welas[®] permet ainsi d'obtenir les distributions granulométriques en nombre et en masse des gouttelettes du nuage généré. Il est donc possible, à partir des mesures de cet appareil, de déterminer, notamment, le contenu en eau liquide du nuage formé dans la chambre. La diode permet de détecter *in situ* la formation du nuage, cette mesure reste toutefois qualitative. Cependant, la diode permettant de réaliser une mesure avec une résolution temporelle de l'ordre de la seconde, les variations de son signal sont utilisées pour synchroniser les données mesurées par le Welas[®] avec l'heure exacte de génération de nuage. L'association des mesures de ces deux instruments permet donc de connaître précisément la durée de vie du nuage généré.

2.3.2. Protocole initial

Au commencement de mon travail de thèse, un protocole de non-optimisé de génération de nuage était mis en place (Wang et al., 2011). Ce protocole ne permettant pas l'obtention d'un nuage en présence d'irradiation via la méthode par saturation, la méthode de détente adiabatique a été, dans un premier temps, utilisée. Cette méthode est moins appréciée car elle nécessite de pomper une partie de la chambre, et donc, des produits.

L'injection de vapeur d'eau est effectuée à l'aide un ballon rempli d'eau ultrapure (18,2M Ω , ELGA Maxima) portée à ébullition grâce à un chauffe ballon. Ce système d'injection permet d'atteindre une humidité relative proche de 100 %HR en une heure environ. La distribution granulométrique en nombre des gouttelettes en fonction du temps et le signal mesuré de la photodiode sont présentés dans la Figure 37.

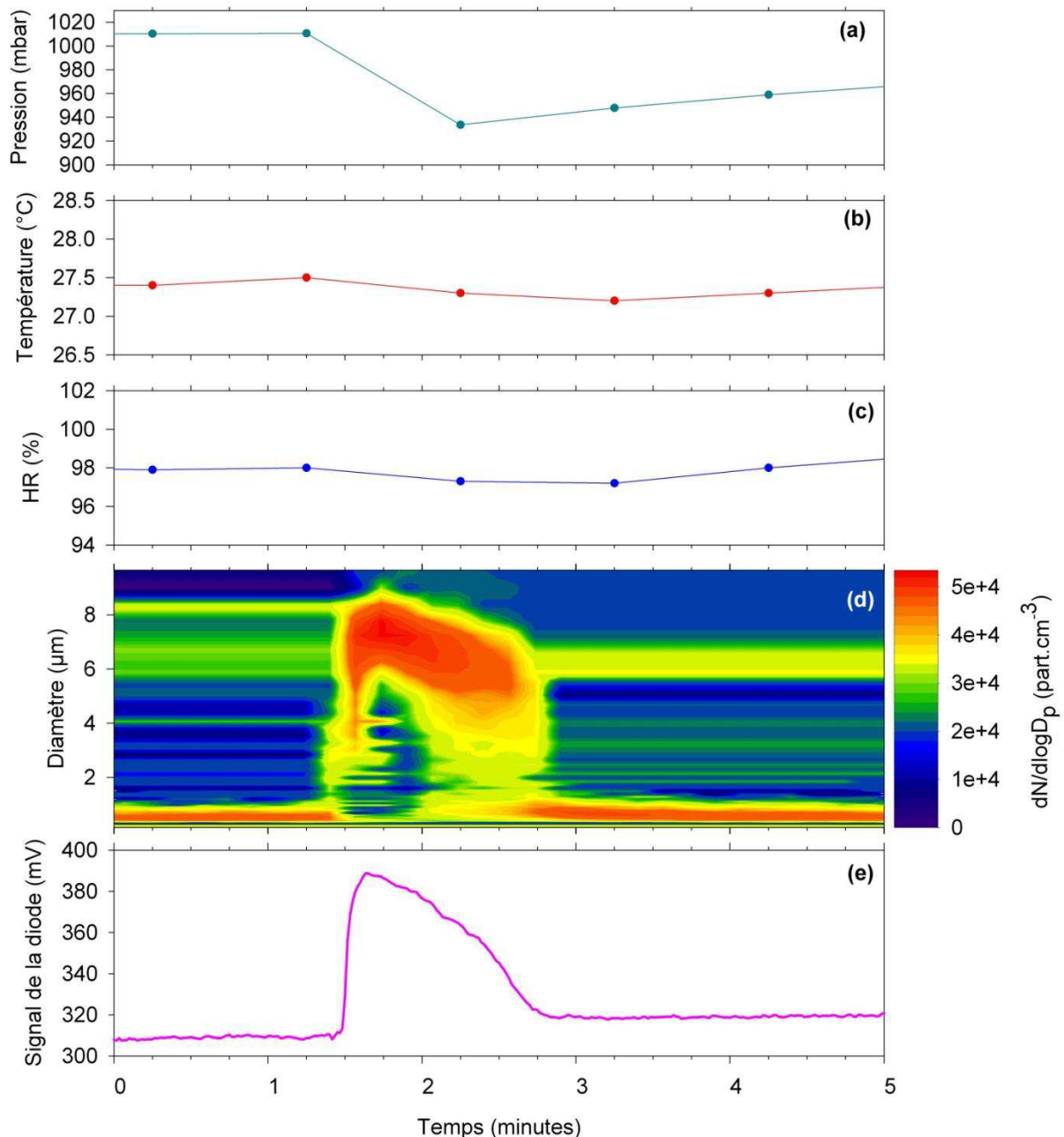


Figure 37 Evolution temporelle de la pression (a), de la température (b), de l'humidité relative (c), de la distribution granulométrique des gouttelettes (d) et du signal de la photodiode (e) lors de la génération d'un nuage par détente adiabatique dans CESAM.

Les nuages produits par cette méthode sont composés de gouttelettes d'une taille centrée autour de 7 μm , ce qui est plutôt réaliste compte tenu du diamètre moyen de 10 μm pour les gouttelettes des nuages atmosphériques. Cependant, les nuages générés présentent une durée de vie trop faible, de l'ordre de 1 à 2 minutes alors que la durée de vie d'une gouttelette dans un nuage est plutôt comprise entre quelques minutes et une trentaine de minutes (Colville et al., 1997). La durée de vie des nuages ainsi générés est par conséquent insuffisante pour étudier l'impact du nuage sur la formation d'AOS. Il a donc ainsi été mis en évidence qu'il était nécessaire de rechercher un protocole

de génération de nuage plus efficace afin d'améliorer de façon significative la durée de vie du nuage généré.

2.3.3. Etablissement d'un nouveau protocole de génération de nuage

La première étape de changement mise en place dans la recherche de ce nouveau protocole a été de modifier le système de génération de vapeur d'eau. En effet, l'utilisation du ballon rempli d'eau portée à ébullition induit l'injection d'une vapeur d'eau trop chaude dans CESAM. Le mélange gazeux devenant ainsi plus chaud que les parois, la formation de nuage en est affectée.

Le nouveau système de génération de vapeur d'eau choisi est un autocuiseur commercial modifié (Figure 38) qui permet d'envoyer la vapeur d'eau dans la chambre en la dépressurisant brutalement. Ainsi, la dépressurisation étant endothermique, la vapeur sortant du système est moins chaude qu'avec le dispositif antérieur, cela permet donc de minimiser l'injection de chaleur. Le diamètre de l'orifice d'injection d'eau a, de plus, été doublé pour limiter les surfaces lors de l'injection de vapeur sous pression.

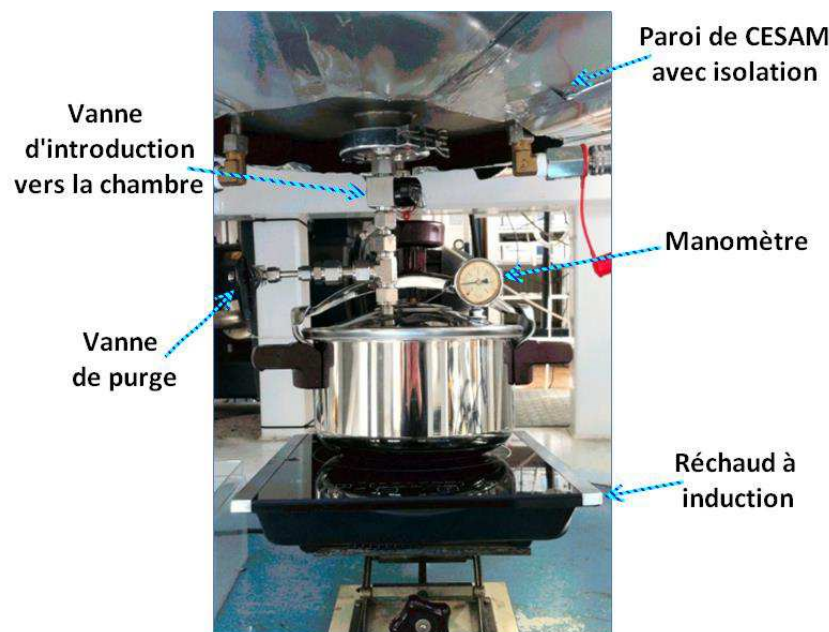


Figure 38 Photographie du système d'injection de vapeur d'eau utilisé dans le nouveau protocole.

L'autocuiseur modifié comporte une vanne de purge (à gauche sur la Figure 38), une vanne permettant l'ouverture vers la chambre, et un manomètre qui permet de vérifier sa montée en pression. Préalablement à l'injection dans CESAM, l'autocuiseur est purgé cinq fois vers l'extérieur au moment où sa montée en pression affiche un ΔP de 1 bar. La première injection dans CESAM ($\Delta P = 1$ bar) permet d'atteindre approximativement les 80 %HR en moins d'une minute (Figure 39). Une deuxième injection, de quelques secondes cette fois-ci, permet d'atteindre la saturation et donc, de générer un nuage.

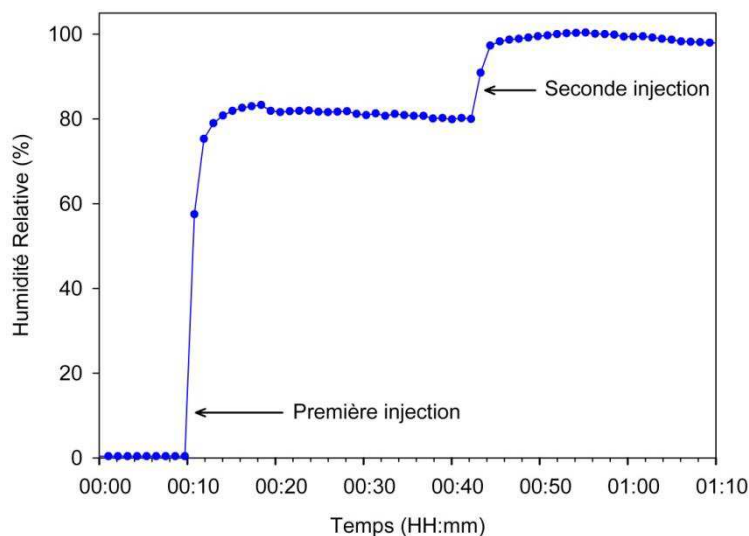


Figure 39 Profil temporel de l'humidité relative dans CESAM lors des injections de vapeur d'eau.

Ce nouveau système d'injection de vapeur d'eau permet alors de générer un nuage par saturation en présence d'irradiation, ainsi que de maintenir le nuage plus longtemps dans la chambre. Le nuage ainsi généré présente une durée de vie plus de trois fois supérieure, soit environ 6 minutes. Cependant, cette durée de vie est influencée par l'augmentation de la température dans l'enceinte due à l'irradiation. La mise en place, par la suite, d'un cryothermostat régulant la température des parois a donc permis de s'affranchir de ce problème.

Ainsi, la combinaison de l'utilisation d'un autocuiseur comme générateur de vapeur d'eau et d'un cryothermostat pour réguler la température des parois de CESAM permet d'obtenir un nuage d'une durée de vie moyenne de 9 minutes pour une température régulée à 20-22°C. Un exemple de l'évolution granulométrique en nombre et en masse des gouttelettes du nuage ainsi obtenue est présenté dans la Figure 40. Lors de l'injection de vapeur d'eau sous pression, la pression dans la chambre augmente d'environ une vingtaine de mbar puis, celle-ci diminue progressivement jusqu'à la disparition du nuage. En effet, afin d'éviter de perturber le maintien du nuage formé, le flux d'air sec constituant le flux de compensation est arrêté pendant toute la durée du nuage.

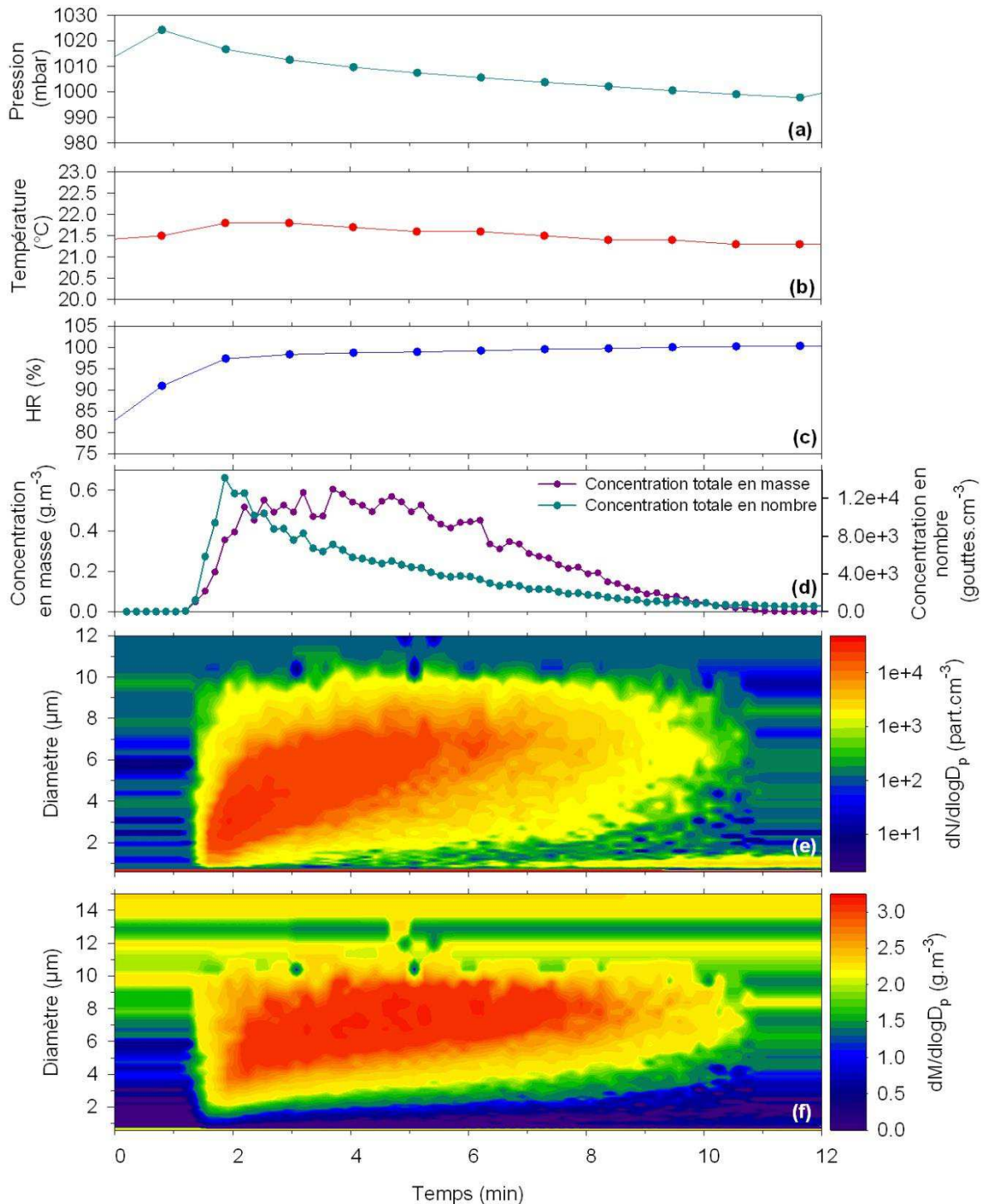


Figure 40 Evolution temporelle de la pression (a), de la température (b), de l'humidité relative (c), des concentrations totales (d) et des distributions granulométriques en nombre (e) et en masse (f) des gouttelettes d'un nuage formé par saturation en utilisant l'autocuisseur comme générateur de vapeur d'eau.

La présence du nuage peut également être directement observée à travers l'un des deux hublots disposés sur la paroi de CESAM (Figure 41). Il a ainsi pu être constaté que le nuage reste très dense (l'intérieur de la chambre n'est plus visible) pendant plusieurs minutes.

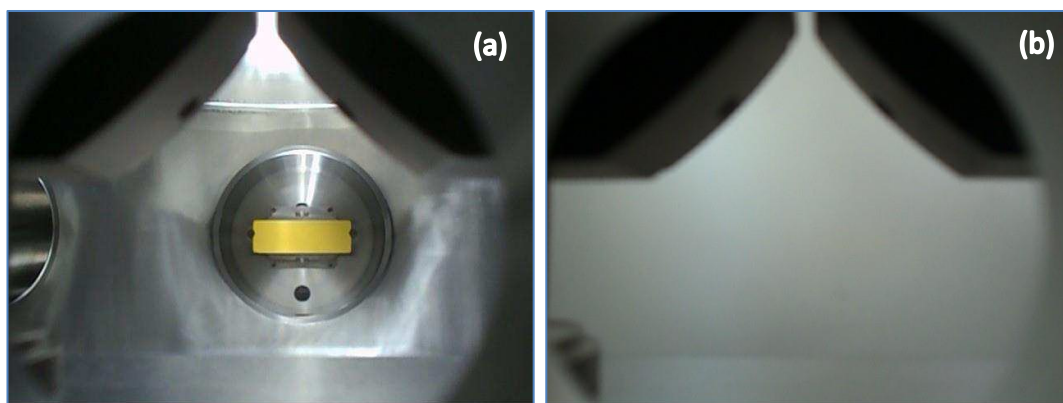


Figure 41 Photographies de l'intérieur de CESAM avant (a) et pendant (b) la génération de nuage.

Les caractéristiques moyennes des nuages ainsi générés sont présentées dans le Tableau 6. Celles-ci peuvent être assez variables d'un nuage généré à l'autre du fait de l'imprécision des injections réalisées à l'aide de l'autocuseur. En effet, la quantité d'eau injectée dans CESAM peut différer légèrement suivant les expériences en fonction du temps d'injection et du ΔP atteint avant l'injection. Cependant, malgré ces différences, les nuages générés présentent des caractéristiques très proches de celles des nuages atmosphériques.

| | Caractéristiques moyennes des nuages | |
|---|--|----------------------------------|
| | dans CESAM | dans l'atmosphère |
| Durée de vie des gouttelettes (min) | 6-13* | ≈2-30 |
| Contenu en eau liquide (g.m ⁻³) | Maximum : 0,01-1,48 Moyenne : 0,005-0,62 | 0,05-3 |
| Diamètre moyen de la distribution en masse (μm) | 3,5-8 | 1-25 |
| Concentration en nombre (gouttes.cm ⁻³) | Maximum : 1.10 ³ -5.10 ⁴ Moyenne : 4.10 ² -1.10 ⁴ | 10 ² -10 ³ |
| Diamètre moyen de la distribution en nombre (μm) | 2-4 | 1-25 |

Tableau 6 Caractéristiques moyennes des nuages générés dans CESAM comparées à celles des nuages atmosphériques (Colvile et al., 1997; Herrmann, 2003; Delmas et al., 2005). *La durée de vie des gouttelettes est assimilée à celle de l'évènement nuageux.

Il est possible, grâce à ce protocole de génération de nuage, de former plusieurs nuages lors d'une expérience (entre deux et trois nuages sont générés en moyenne).

2.4. Protocole de nettoyage

Les quantités d'AOS produites lors de la photooxydation de l'isoprène étant faibles, voire très faibles (globalement inférieures à 8 μg.m⁻³), il est important de s'assurer que cette génération de nuage n'engendre pas un niveau significatif d'impuretés dans la chambre qui pourrait perturber nos

mesures de l'aérosol séché. Nous avons pour cela effectué des expériences de blanc de nuage, c'est-à-dire de génération de nuage en air propre, en présence d'irradiation, et avec l'ensemble du panel instrumental connecté à CESAM.

2.4.1. Détection d'un problème de contamination

Ainsi, en l'absence d'impuretés liée à la génération de nuage, les mesures SMPS et AMS de l'aérosol séché, lors des expériences de blanc de nuage, ne devraient pas montrer de formation d'aérosol. Cependant, les premiers tests de blanc de nuage ont mis en évidence l'existence d'une contamination à la graisse de silicone (pics caractéristiques identifiés par l'AMS) provenant de la vanne (Swagelok, ½ pouce SS-8P6T) d'injection de vapeur d'eau. En effet, le chauffage indirect de cette vanne par la vapeur d'eau sous-pression et la diffusion thermique du métal, a fluidifié la graisse de silicone servant de lubrifiant à la partie rotative de la vanne. La graisse a ainsi été transportée dans la chambre lors des injections de vapeur d'eau sous pression. Les mesures SMPS montrant ainsi l'apparition d'une concentration non négligeable d'aérosols lors des injections d'eau. Pour remédier à ce problème, un nettoyage très minutieux des deux vannes (injection et purge), au dichlorométhane puis à l'eau ultrapure, a été réalisé pour éliminer cette contamination. Une nouvelle expérience de blanc de nuage après ce nettoyage ne montre alors plus l'existence de cette contamination. Une comparaison de la mesure par le SMPS de la concentration massique totale après injection de vapeur d'eau, avant et après nettoyage est présentée dans la Figure 42.

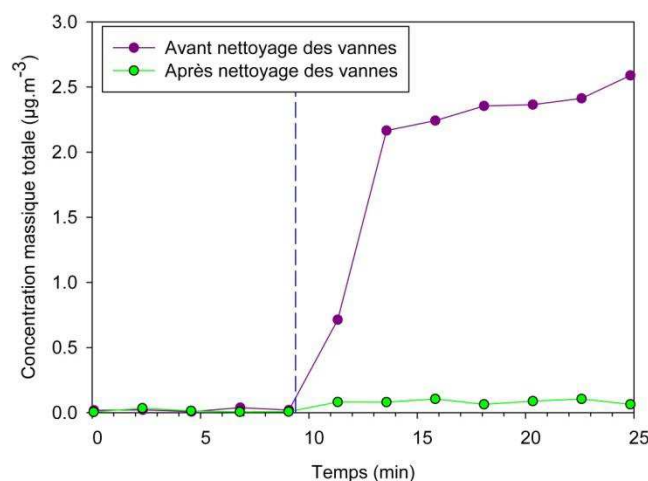


Figure 42 Mesure de la concentration massique totale de l'aérosol séché avant (en violet) et après (en vert) le nettoyage des vannes du système d'injection de vapeur d'eau. Le temps où est effectuée l'injection de vapeur d'eau est matérialisé par la ligne verticale pointillée bleue.

2.4.2. Mise en évidence d'un effet mémoire

Les premières expériences de photooxydation de l'isoprène en présence de nuage ont mis en évidence l'existence d'un effet mémoire d'une expérience à l'autre lors de l'injection d'eau. En effet, il a pu être observé que, lorsqu'un « blanc de nuage » est effectué après une expérience de

photolyse de COV en présence de nuage, celui-ci montre, lors de la génération de nuage, une formation hétérogène de particules dont la masse à sec pouvait atteindre jusqu'à plus de $4 \mu\text{g.m}^{-3}$ (Figure 43). La concentration de cet ensemble de particules diminue ensuite rapidement lors de l'évaporation du nuage pour se stabiliser vers une concentration de $1,2 \mu\text{g.m}^{-3}$. Compte tenu des très faibles masses d'AOS produits lors des expériences de photooxydation de l'isoprène, il a donc paru nécessaire de réduire significativement ce niveau d'impuretés. Afin d'exclure un problème d'efficacité de séchage, une expérience de blanc de nuage a été effectuée en plaçant un dessiccateur (TSI, modèle 3062) en série avec le tube Nafion® pour permettre de sécher le flux d'aérosols prélevé plus fortement (3 %HR maximum en sortie). La même augmentation de masse d'aérosols étant observée, il apparaît que le séchage par le tube Nafion® est suffisamment efficace pour ne pas être mis en cause dans le problème observé. En revanche, si un nettoyage manuel rigoureux des parois de la chambre est effectué avant de faire l'expérience de blanc de nuage, alors cet effet est significativement réduit. Après nettoyage de la chambre, le « blanc de nuage » montre une concentration d'aérosols qui augmente jusqu'à environ $1 \mu\text{g.m}^{-3}$ lors de la formation du nuage, puis diminue avec l'évaporation du nuage pour atteindre les $0,2 \mu\text{g.m}^{-3}$. Plusieurs protocoles de nettoyage manuel de la chambre ont été essayés, malgré cela, il n'a pas été possible de réduire de manière absolue la concentration d'impuretés dans la chambre lors de la génération de nuage. La comparaison des mesures de concentration massique totale pour des expériences de blanc de nuage avec et sans nettoyage manuel préalable est présentée dans la Figure 43.

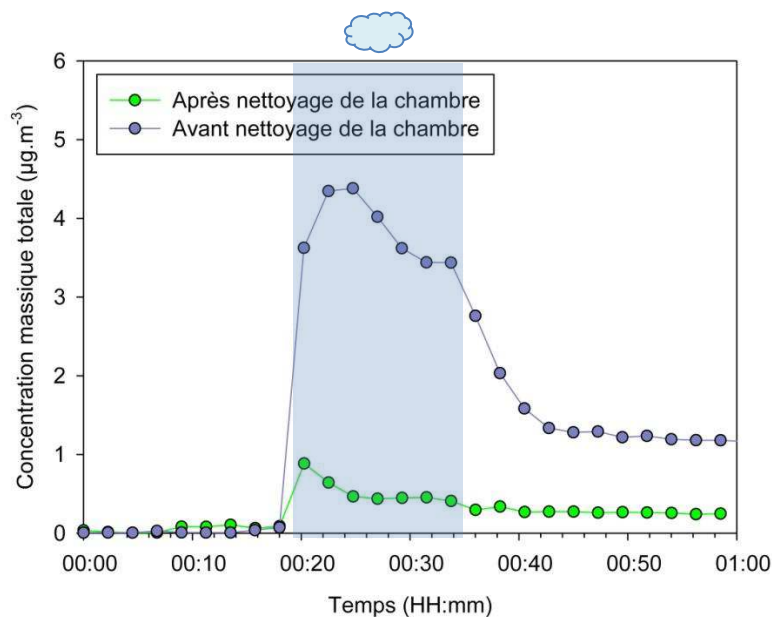


Figure 43 Experiences de blanc de nuage effectuées avant (en mauve) et après (en vert) nettoyage manuel de la chambre : mise en évidence d'un effet mémoire lors de la génération de nuage.

Les résultats obtenus lors des expériences de blanc de nuage réalisées sans nettoyage manuel préalable laissent fortement supposer que la formation d'aérosols observée est liée à la dissolution d'espèces organiques semi-volatiles initialement adsorbées aux parois qui génèrent de l'AOS lors de l'évaporation de la gouttelette nuageuse.

L'identification d'un problème d'effet mémoire a donc nécessité d'alourdir de façon considérable le protocole expérimental puisqu'une journée de nettoyage et de « blanc de nuage » doit être effectuée entre chaque expérience de photooxydation en présence de nuage. Les résultats de l'expérience de blanc de nuage peuvent ainsi être systématiquement comparés à ceux obtenus, le lendemain, lors de l'expérience de photooxydation en conditions nuageuses.

2.4.3. Protocole de nettoyage manuel choisi

Afin de réaliser le nettoyage manuel des parois internes, la chambre, préalablement pompée jusqu'au vide secondaire, est remplie d'air comprimé respirable. La chambre est ensuite ouverte sur l'extérieur au niveau de la flasque centrale pour permettre l'entrée de quelqu'un à l'intérieur afin de procéder au nettoyage manuel (Figure 44).

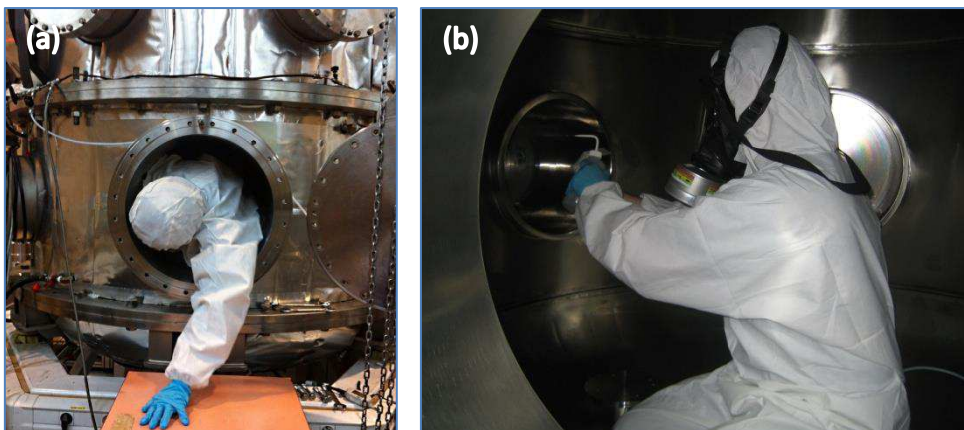


Figure 44 Photographies de l'entrée dans CESAM (a) et du nettoyage manuel (b).

Le nettoyage manuel des parois internes de CESAM s'effectue par passage de lingettes non tissées pour salles blanches (Spec-Wipe® 3) imbibées d'eau ultrapure (18,2M Ω , ELGA Maxima). La chambre ainsi nettoyée est ensuite refermée et les parois sont chauffées à une température de 35°C pour aider au pompage de l'eau résiduelle. La chambre est ensuite pompée jusqu'au vide secondaire et reste sous cet état de pompage durant, au minimum, deux heures.

Ensuite, afin de vérifier la propreté de la chambre lors de la génération de nuage, une expérience de blanc de nuage est effectuée systématiquement après le nettoyage manuel, la veille d'une nouvelle expérience de photooxydation en présence de nuage. Un nettoyage « classique » par

pompage de la chambre jusqu'au vide secondaire est ensuite appliqué durant la nuit qui précède l'expérience.

2.5. Validation : oxydation de SO₂ en phase aqueuse

Les protocoles de génération de nuage et de nettoyage étant ainsi bien établis, il a fallu ensuite vérifier que la durée de vie des nuages générés était suffisante pour qu'une chimie en phase aqueuse se mette en place. Pour effectuer cette validation, nous nous sommes donc intéressés à un système bien connu : la formation de H₂SO₄ via l'oxydation du SO₂ gazeux (le détail de ces réactions a été présenté dans la partie {1.4.3.1}).

2.5.1. Protocole expérimental

Dans un premier temps, l'oxydant choisi, en l'occurrence l'ozone, est injecté en excès dans la chambre, à hauteur d'environ 2,5 ppm. L'ozone est formé à l'aide d'un générateur à décharge Corona commercial (BMT, Messtechnik, 802N) branché à une bouteille de dioxygène (Linde, qualité 5.0). La décharge Corona rompt une molécule de dioxygène pour donner deux radicaux oxygène, qui se combinent ensuite avec les molécules de dioxygène pour former de l'ozone.

Le SO₂ gazeux est ensuite injecté à l'aide d'une seringue par prélèvement dans une bouteille (Merck, SO₂ pur à 99 %), plusieurs injections sont réalisées afin d'atteindre une concentration d'environ 450 ppb. Les concentrations du dioxyde de soufre gazeux sont suivies à l'aide d'un analyseur commercial (Horiba, APSA-370). Cet analyseur fonctionne sur le principe de la fluorescence UV et présente une limite de détection de 0,5 ppb.

L'oxydation par l'ozone du soufre de degré d'oxydation IV étant plus efficace pour des pH suffisamment élevés (partie {1.4.3.1}), une injection de 500 ppb d'ammoniac (NH₃) est également réalisée. L'injection d'ammoniac se fait à l'aide d'une seringue via le prélèvement dans une bouteille (Air Liquide, NH₃ pur à 99 %). Sa concentration peut être suivie à l'IRTF. Cependant, celui-ci disparaissant rapidement dans la chambre, il est injecté juste avant la génération de nuage ce qui le rend vite indétectable à l'IRTF du fait de la forte présence d'eau.

Une fois ces trois composés injectés, la procédure de génération de nuage est amorcée en injectant de la vapeur d'eau jusqu'à l'atteinte de 10 %HR puis le nuage est généré lors de la seconde injection permettant d'atteindre la saturation. La formation d'aérosols résultante est suivie à l'aide du SMPS qui mesure le flux d'aérosols séché grâce au tube Nafion®.

2.5.2. Résultats

Les résultats obtenus pour l'expérience d'oxydation en phase aqueuse du dioxyde de soufre sont présentés dans la Figure 45.

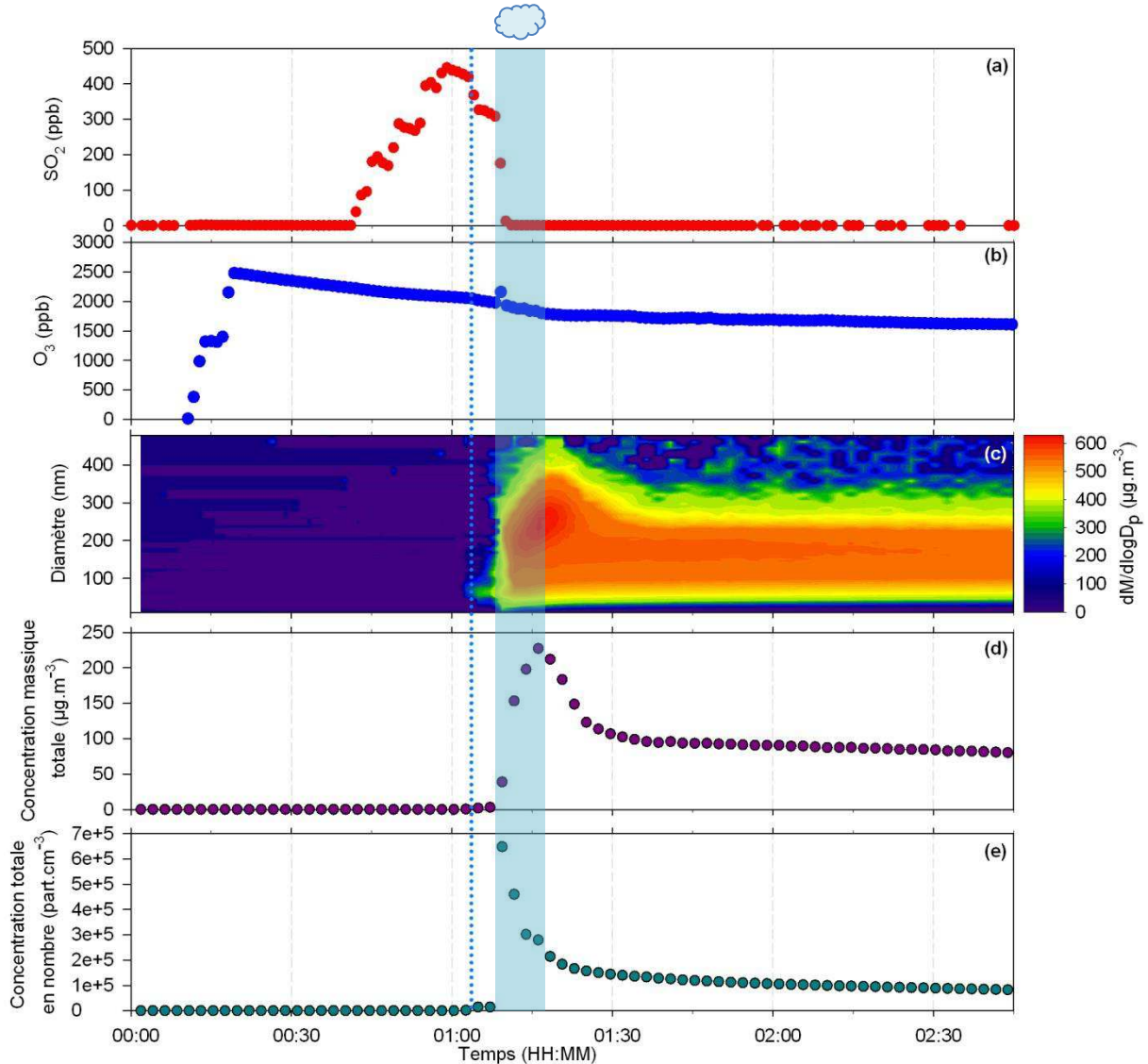


Figure 45 Evolution temporelle du SO₂ (a), de l'ozone (b), de la distribution granulométrique en masse (c), de la concentration massique totale (d), et de la concentration totale en nombre (e) des aérosols séchés produits en présence de nuage (rectangle bleu). La première injection d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue. Densité de l'aérosol utilisée : 1,83.

On constate dans un premier temps que la concentration de SO₂ en conditions sèches diminue légèrement après la fin des injections à la seringue. Cette concentration étant corrigée des pertes par dilution, SO₂ semble donc subir des pertes aux parois (perte d'environ 1,5 % par minute). Lors de la première injection d'eau, permettant d'obtenir une humidité relative d'environ 10 %HR, on remarque une diminution brutale de la concentration de SO₂ d'environ 20 % en 2 minutes. On retrouve ensuite les mêmes valeurs de pertes aux parois qu'avant l'injection de vapeur d'eau. Il n'est pas exclu que cette diminution rapide du niveau de concentration lors de la première injection d'eau

soit due à un artefact de mesure, plutôt qu'à une perte supplémentaire du composé aux parois. Il peut donc être considéré que la concentration de SO₂ dans l'enceinte juste avant la génération de nuage est soit de 317 ppb (si on considère qu'il n'y a pas d'artefact) soit de 395 ppb (en considérant l'artefact et les pertes aux parois).

Dès la génération du nuage, on observe une augmentation rapide de la concentration massique séchée de l'aérosol, et ce, pendant toute la durée du nuage. Le maximum ainsi atteint est de 227 µg.m⁻³ (la densité utilisée pour l'aérosol est celle de l'acide sulfurique, soit 1,83), avec une distribution centrée sur 250 nm. Lorsque le nuage s'évapore, la masse totale mesurée descend ensuite progressivement pour se stabiliser vers 90 µg.m⁻³, avec une distribution granulométrique centrée sur 170 nm. Il est possible que la diminution de masse d'aérosol observée après évaporation du nuage soit due à une partition de l'aérosol avec les parois, la diminution de concentration en masse est dans ce cas inhérente à l'étude en chambre, et on peut considérer que la masse maximale d'aérosol atteinte pendant le nuage correspond à la production totale d'aérosols formés via les gouttelettes nuageuses. Dans ce cas, le rendement d'aérosol est compris entre 20 et 27 % (cela dépend de la prise en considération ou non de l'existence d'un artefact sur la mesure de SO₂). Il est également possible que la diminution de masse de l'aérosol après évaporation du nuage soit due à un partitionnement progressif de l'aérosol avec la phase gazeuse. La production d'aérosol totale résultante de la présence du nuage doit donc, dans ce cas, être déterminée à partir de la masse d'aérosol stabilisée après évaporation du nuage. Les rendements obtenus sont alors compris entre 8,5 et 11 %.

On peut cependant constater que, dans tous les cas, on observe bien une formation d'aérosols significative résultant de l'oxydation en phase aqueuse nuageuse. La durée de vie des nuages générés semble donc être suffisante pour qu'une chimie en phase aqueuse, menant à la formation d'aérosols, se mette en place.

2.6. Protocole des expériences en conditions sèches

Avant chaque expérience, la chambre est pompée pour atteindre le vide secondaire (pression inférieure à 10⁻⁴ mbar) et reste sous cette condition de vide pendant, au minimum, une nuit. La chambre est ensuite remplie, à hauteur d'environ 800 mbar, d'azote provenant de l'évaporation d'azote liquide compressé dans un réservoir ; et d'environ 200 mbar d'oxygène provenant d'une bouteille (Linde, qualité 5.0). La propreté de la chambre peut ensuite être vérifiée en connectant les instruments mesurant les phases gazeuse et particulaire (présentés dans la partie {2.2}).

Préalablement au début de l'irradiation, le COV précurseur, les espèces sources de radicaux OH, et éventuellement les aérosols inorganiques d'ensemencement sont injectés dans la chambre. Les composés ainsi injectés, sont ensuite laissés dans le noir pendant plusieurs minutes afin que les pertes aux parois puissent être évaluées (paramètre utilisé, notamment, pour réaliser la paramétrisation lors de la modélisation des résultats). Les lampes sont ensuite allumées pour débiter l'oxydation. Un exemple de variation de ces concentrations avant et après le début de l'irradiation dans une expérience où HONO est la source de radicaux OH est donné dans la Figure 46.

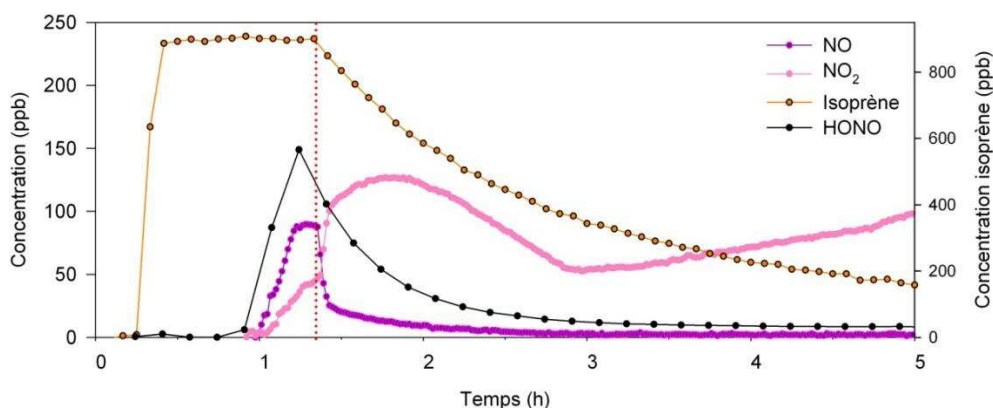


Figure 46 Evolution temporelle de l'isoprène, de HONO, et des NO_x lors d'une expérience où HONO est la source de radicaux OH. Exemple de l'expérience du 28/01/13. La courbe pointillée rouge correspond au début de l'irradiation.

On constate ainsi que la concentration de HONO diminue rapidement en absence d'irradiation montrant donc que ce composé subit des pertes aux parois non négligeables. La comparaison de la décroissance de l'isoprène observée au tout début de l'irradiation entre une expérience où HONO est utilisé comme source de radicaux OH (Figure 46) avec une autre expérience où un mélange de NO_x est utilisé comme précurseur d'OH (Figure 47) montre que l'utilisation de HONO permet une production d'OH plus élevée au début de l'irradiation, la décroissance de l'isoprène étant plus rapide.

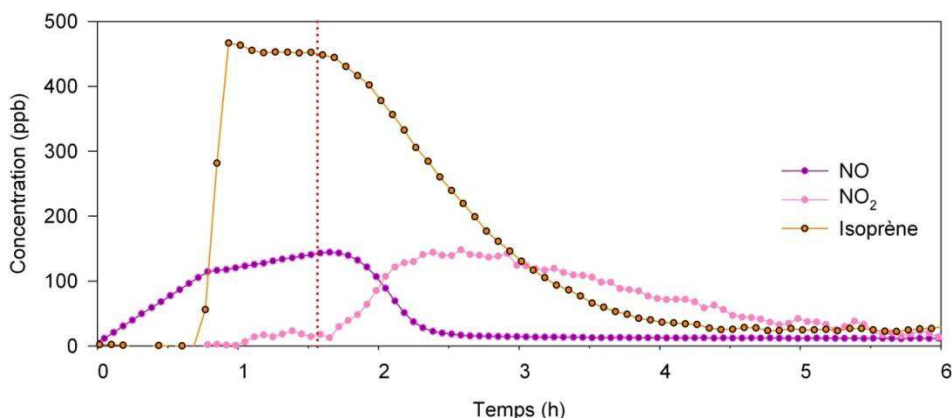


Figure 47 Evolution temporelle de l'isoprène et des NO_x lors d'une expérience où un mélange de NO_x est la source de radicaux OH. Exemple de l'expérience du 06/04/11. La ligne pointillée rouge correspond au début de l'irradiation.

L'irradiation est ainsi maintenue pendant plusieurs heures, durant lesquelles les concentrations sont mesurées, jusqu'à l'atteinte d'un plateau par la masse totale d'aérosol, traduisant ainsi l'arrêt de la production d'AOS. Il est alors possible de déterminer les rendements de formation d'AOS.

2.6.1. Source de OH

Comme nous venons de le voir, parmi les expériences réalisées, deux précurseurs d'OH différents ont été utilisés. Dans un premier temps, les expériences effectuées étaient initiées par un mélange de NO_x (la réaction de NO_2 avec les parois produit du HONO en concentration faible mais suffisante pour l'initiation de la production de radicaux OH (Wang, 2010)). L'injection initiale de NO_x d'environ 100 ppb, peut être réalisée suivant deux méthodes : soit par injection de NO_2 à la seringue, soit via l'utilisation d'une bouteille de NO diluée (Air Liquide, NO 5 ou 8 ppm) reliée à un contrôleur de débit et connectée à la chambre.

Les injections de NO_2 sont réalisées en utilisant une bouteille (Alphagaz, NO_2 pur à 99 %) dans laquelle est prélevé, à la seringue, un certain volume de NO_2 . Ainsi, pour une injection de 100 ppb, un volume de 400 μL est prélevé. La seringue est ensuite introduite dans un septum relié, à l'aide d'une connexion en « T », à un flux d'azote pénétrant dans la chambre. NO_2 est ainsi acheminé vers la chambre à l'aide de ce gaz porteur.

Cette source hétérogène d'OH, que l'on retrouve dans de nombreuses expériences en chambre de simulation (Edney et al., 2005; Dommen et al., 2006; Kleindienst et al., 2006) est suffisamment efficace pour le bon déroulement de nos expériences. Elle a cependant dû être changée suite à la mise en place du protocole de nettoyage. En effet, le nettoyage manuel systématique semble engendrer une modification de l'état des parois qui ne rend plus possible d'initier les expériences de photooxydation par un mélange de NO_x . Il a donc été nécessaire de trouver une autre source, plus directe, de radicaux OH.

Lors de la recherche de ce nouveau précurseur, nous avons dans un premier temps essayé d'utiliser H_2O_2 , mais celui-ci n'a pas permis de produire dans la chambre des quantités suffisantes de radicaux OH pour mener à bien les expériences. En effet, la décroissance du COV précurseur est trop lente, avec une durée de vie deux fois plus longue que dans les expériences précédentes. Notre choix s'est donc porté sur l'utilisation de HONO. La méthode d'injection utilisée pour ce composé est décrite dans la partie {2.1.4.2}. Afin que celui-ci soit plus stable dans la chambre, une légère injection de vapeur d'eau est réalisée avant l'injection de HONO pour atteindre une humidité relative de

1-5 %HR. La concentration de HONO injectée dans la chambre varie suivant les expériences, elle est habituellement de 100-150 ppb.

2.6.2. Maintien de l'apport en oxydant

Le plus souvent, dans les expériences en chambre de simulation, le précurseur est injecté au début de l'expérience puis la génération de radicaux est produite par photolyse. Il y a alors naturellement un changement assez significatif de la composition du mélange précurseur de radicaux, qui induit un changement dans la concentration des radicaux eux-mêmes. Celle-ci étant approximativement proportionnelle à la concentration du précurseur, on a généralement un pic de concentration d'OH/HO₂ initial, qui s'épuise assez rapidement. Or, dans le cas de l'étude de la formation d'AOS par l'isoprène, nous avons vu (partie {1.5.2.1}) qu'il était crucial de maintenir l'oxydation pendant plusieurs heures. Nous avons donc cherché à modifier le protocole de génération de radicaux pour maintenir l'apport en oxydant.

Ainsi, les premières expériences de photooxydation de l'isoprène réalisées dans CESAM ont permis de montrer qu'il était nécessaire d'avoir une concentration de NO suffisante dans la chambre pour que le taux d'oxydant soit maintenu et que la formation d'AOS puisse se prolonger jusqu'à arrêt des réactions chimiques de formation de l'AOS et non par défaut de radicaux. En effet, dans ces expériences préliminaires, la production d'AOS ne débute que lorsqu'une seconde injection de NO_x est effectuée, quelques heures après le début de l'irradiation, lorsque l'isoprène est suffisamment consommé (Figure 48).

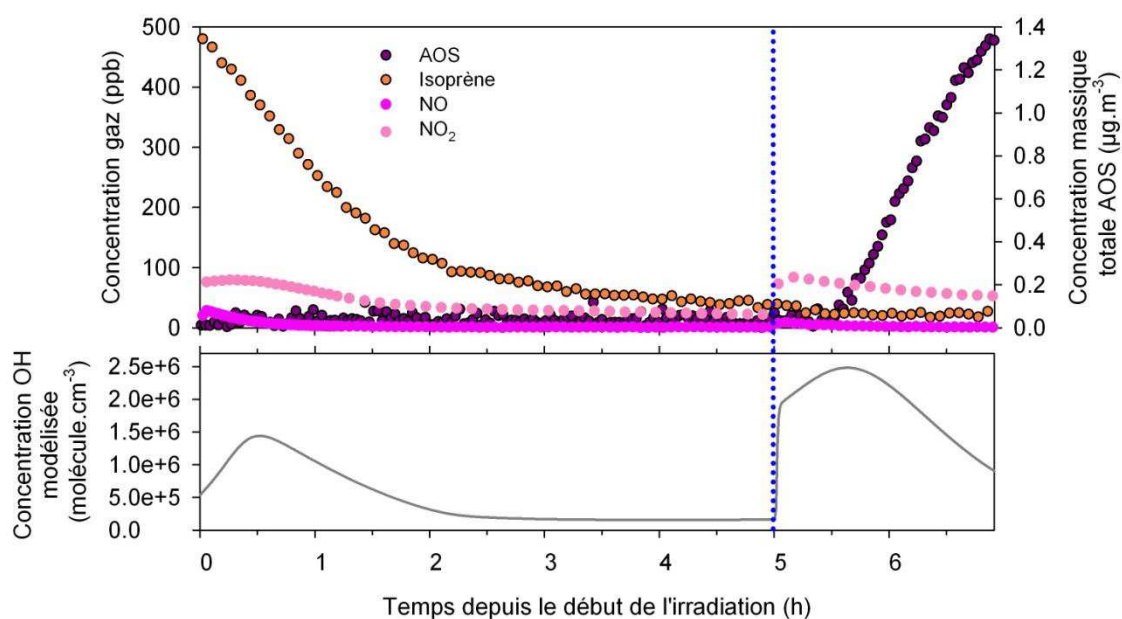


Figure 48 Variations temporelles de la concentration modélisée de OH à l'aide du MCM, et des concentrations mesurées de l'isoprène, des NO_x, et de la masse totale d'AOS, au cours d'une expérience test préalable de photooxydation de l'isoprène. Le temps où la seconde injection de NO_x est réalisée est représenté par la ligne bleue pointillée.

La modélisation des variations de la concentration de OH pour l'expérience présentée dans la Figure 48 montre bien que, sans un niveau suffisant de NO dans le système, cette concentration diminue fortement et qu'il est nécessaire d'injecter une nouvelle fois des NOx pour voir la concentration de radicaux OH augmenter.

Ainsi, dans les expériences réalisées, le NO injecté initialement diminuant rapidement, un léger flux de NO est introduit en continu dans la chambre afin d'y maintenir le taux d'OH. Pour cela, une bouteille de NO diluée (Air Liquide, NO 5 ou 8 ppm), reliée à un contrôleur de débit, est connectée à la chambre. Le débit est ajusté afin d'obtenir un apport de NO compris entre environ 1,2 et 0,3 ppb/min au cours de l'expérience afin de maintenir une concentration de NO de 1 à 2 ppb dans la chambre tout au long de l'expérience et de permettre la poursuite de l'oxydation de la matière organique.

2.7. Protocoles des expériences en conditions nuageuses

Afin d'évaluer l'influence de la génération des nuages sur le système étudié en conditions sèches, il est nécessaire d'adopter une approche où cohabitent les phases aqueuse, gazeuse, et particulaire (Figure 49). Afin d'étudier ce système complexe, nous avons cherché à découpler les interactions, et donc à travailler dans des systèmes de complexité croissante.

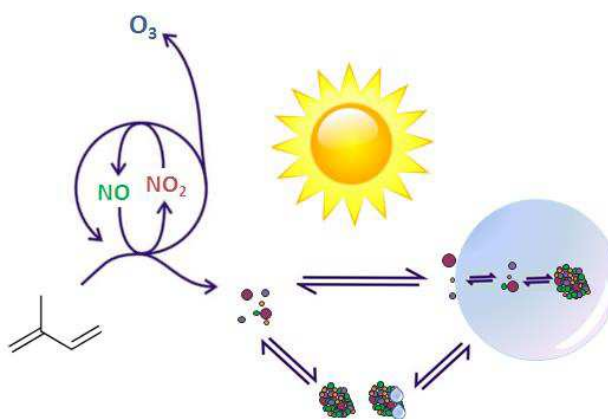


Figure 49 Principe d'une approche multiphasique (gaz-AOS-gouttelette nuageuse).

Deux approches ont ainsi été mises en place :

- un système biphasique gaz-hydrométéore, appelé aussi approche de « type 1 »
- un système triphasique gaz-hydrométéore-particule, ou approche de « type 2 »

2.7.1. Approche biphasique gaz-nuage (« Type 1 »)

L'approche biphasique gaz-nuage (ou type 1) consiste à réaliser des cycles d'évapo-condensation en présence de produits de l'isoprène en phase gazeuse, c'est-à-dire qu'il y a génération de nuage avant la formation constatée d'AOS issus de la phase gazeuse (Figure 50).

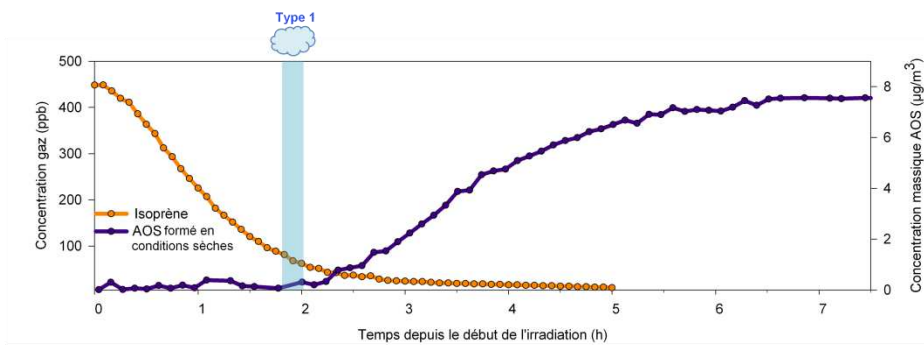


Figure 50 Représentation de l'instant où a lieu la génération de nuage dans une approche de type 1.

Les expériences de photooxydation de l'isoprène (ou de la méthacroléine) préalablement réalisées en conditions sèches servent donc de base pour déterminer le temps avant lequel la génération de nuage doit être effectuée. Cette approche permet ainsi de voir si les produits secondaires formés en phase gazeuse se transfèrent dans la phase aqueuse (Figure 51, ①) et si, en présence d'irradiation, ceux-ci subissent des transformations chimiques (②) qui conduisent à la formation d'AOS lors de l'évaporation des gouttelettes (③).

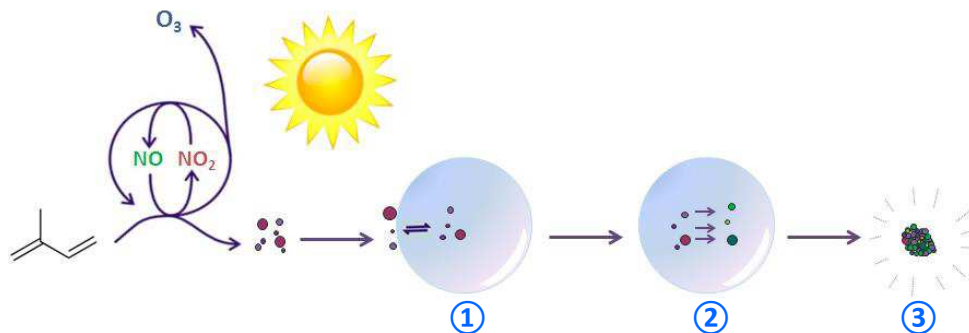


Figure 51 Principe de l'approche biphasique gaz-nuage.

2.7.2. Approche triphasique gaz-AOS-nuage (« Type 2 »)

L'approche triphasique gaz-AOS-nuage (ou type 2) consiste à faire des cycles d'évapo-condensation en présence d'AOS issus de l'isoprène, c'est-à-dire qu'il y a génération de nuage après la formation d'AOS issus de la phase gazeuse (Figure 52).

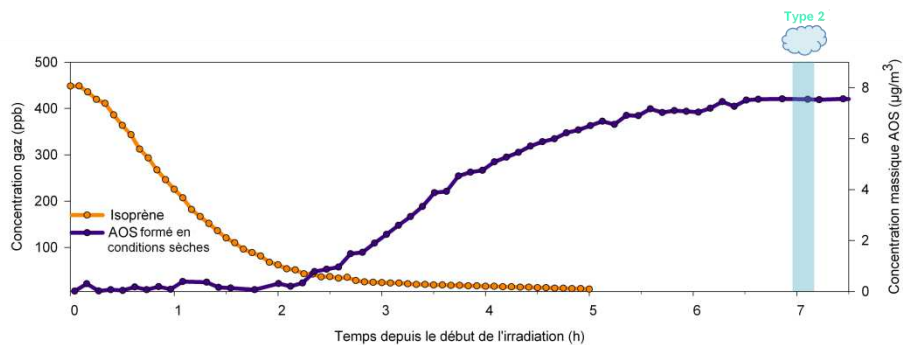


Figure 52 Représentation de l'instant où a lieu la génération de nuage dans une approche de type 2.

Le nuage est ainsi généré à la fin des expériences de photooxydation de l'isoprène (ou de la méthacroléine) réalisées en conditions sèches. Dans ce cas, la matière organique en suspension peut provenir de deux sources : de la dissolution depuis la phase gazeuse (comme dans l'approche de type 1) et de la dissolution de l'aérosol organique déjà présent. Des transformations chimiques peuvent alors se produire dans la gouttelette (Figure 53, ① et ②) et il peut y avoir, suite à l'évaporation de celle-ci, formation d'AOS dont la composition chimique a pu être modifiée (③).

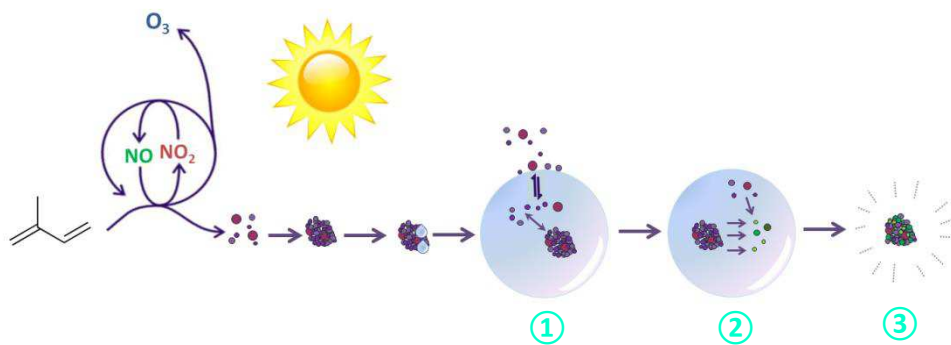


Figure 53 Principe de l'approche triphasique gaz-AOS-nuage.

Puisqu'il est possible, dans ce cas, que des espèces initialement en phase gazeuse se transfèrent en phase aqueuse pour participer aux réactions chimiques qui s'y produisent, il pourrait, dans ce cas, y avoir une modification de la quantité d'AOS produit.

Finalement, les expériences d'approche de type 2 contiennent l'intégralité des processus contenus dans les expériences d'approche de type 1 (à un état d'avancement des réactions plus élevé), mais, en plus, elles intègrent l'éventuelle interaction de la phase particulaire avec les gouttelettes.

Chapitre 3. Etude de la photooxydation de l'isoprène et de la méthacroléine en conditions sèches

Comme cela a déjà été exposé, notre méthodologie d'étude des systèmes multiphasiques consiste d'abord à découpler les phases pour finalement travailler dans des systèmes de complexité croissante afin de caractériser la formation d'AOS issus de l'isoprène. Nous nous sommes donc intéressés dans un premier temps à la photooxydation de l'isoprène en conditions sèches. Ceci en analysant aussi bien la phase gazeuse que particulaire, et en reliant nos observations aux conditions expérimentales. La méthacroléine ayant été identifiée, dans d'autres études (partie {1.5.2.3}), comme le contributeur majeur à la formation d'AOS issu de l'isoprène en présence de NO_x, nous nous sommes également intéressés à l'étude de la photooxydation de ce composé en conditions sèches afin de vérifier l'existence d'un lien, dans les expériences réalisées, entre les AOS issus de ces deux précurseurs. L'ensemble de cette étude permet ainsi de caractériser les phases gazeuse et particulaire en conditions sèches et de valider nos observations via la comparaison avec les études déjà présentes dans la littérature.

3.1. Photooxydation de l'isoprène

3.1.1. Caractéristiques de l'état initial

Les valeurs des paramètres et des concentrations des composés à l'état initial pour les différentes expériences réalisées en conditions sèches sont présentées dans le Tableau 7.

| Dates | [Isoprène] _i (ppb) | Source OH | [NO] _i (ppb) | [NO ₂] _i (ppb) | [HONO] _i (ppb) | Seeds (μg.m ⁻³) | T (°C) | HR (%) |
|----------|----------------------------------|-----------------|----------------------------|--|------------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|
| 15/02/11 | 473 | NO _x | 119 | 32 | / | / | 18,1 | < 1 |
| 16/02/11 | 500 | NO _x | 14 | 79 | / | / | 16,4 | < 1 |
| 17/02/11 | 485 | NO _x | 22 | 55 | / | / | 16,6 | < 1 |
| 05/04/11 | 465 | NO _x | 110 | 4 | / | / | 20 | < 1 |
| 06/04/11 | 458 | NO _x | 135 | 5 | / | / | 21,1 | < 1 |
| 08/04/11 | 465 | NO _x | 109 | 3 | / | 28,6 | 20,8 | < 1 |
| 11/04/11 | 462 | NO _x | 127 | 5 | / | 22,8 | 21,9 | < 1 |
| 15/05/12 | 452 | NO _x | 101 | < 1 | / | / | 21,4 | < 1 |
| 16/05/12 | 445 | NO _x | 117 | < 1 | / | / | 20,6 | < 1 |
| 21/05/12 | 442 | NO _x | 110 | < 1 | / | / | 22,2 | < 1 |
| 22/05/12 | 444 | NO _x | 111 | < 1 | / | / | 21 | < 1 |
| 23/05/12 | 439 | NO _x | 21 | 76 | / | / | 24,3 | < 1 |
| 16/01/13 | 846 | HONO | 143 | 27 ^a | 15 | / | 21,5 | < 1 |
| 28/01/13 | 833 | HONO | 88 | 45 ^a | 125 | / | 18,3 | 3,4 |
| 13/03/13 | 840 | HONO | 66 | < 1 ^a | 45 | / | 17,5 | 1,3 |
| 25/03/13 | 802 | HONO | 137 | 48 ^a | 121 | / | 19,7 | 1,4 |
| 27/03/13 | 800 | HONO | 150 | 77 ^a | 171 | / | 20,7 | 2,4 |

Tableau 7 Valeurs des paramètres et des concentrations à l'état initial pour les expériences de photooxydation de l'isoprène en conditions sèches. ^a Corrigé de l'interférence à HONO.

3.1.2. Résultats expérimentaux

3.1.2.1. Etude des produits d'oxydation en phase gazeuse

Un exemple des variations temporelles de l'isoprène, des NOx et de l'ozone est présenté dans la Figure 54.

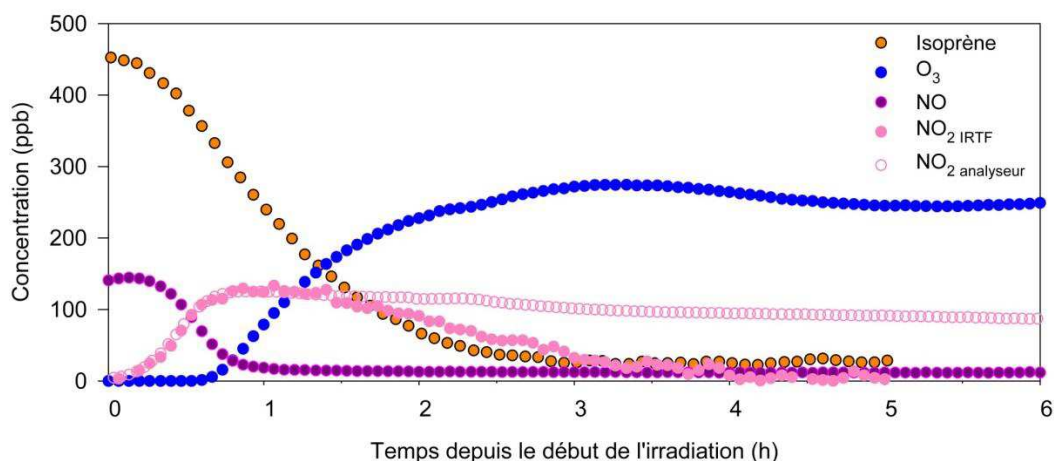


Figure 54 Evolution temporelle de l'isoprène, des NOx et de l'ozone lors de l'expérience du 06/04/2011.

- **Variation des NO_x et formation d'ozone**

Lors de l'allumage des lampes, NO est rapidement consommé et on observe en parallèle, du fait de l'interconversion de NO en NO₂, une augmentation de la concentration de NO₂. La photooxydation de l'isoprène est également associée à une production nette d'ozone, dont la concentration peut atteindre plusieurs centaines de ppb (Tableau 10). La comparaison dans la Figure 54 de la concentration de NO₂ mesurée à l'IRTF et de celle mesurée avec l'analyseur montre bien l'existence d'une interférence des autres composés azotés formés au cours de l'expérience sur le signal de l'analyseur (partie {2.2.1.2}) puisque celui-ci mesure une concentration d'environ une centaine de ppb au bout de 5 heures d'irradiation, alors que la mesure IRTF montre qu'il ne reste réellement que quelques ppb de NO₂.

- **Réalisme de l'étude**

La durée de vie de l'isoprène vis-à-vis de sa réaction avec OH est définie comme le temps nécessaire pour que la concentration initiale d'isoprène soit divisée d'un facteur e. Ainsi, lors des expériences réalisées, on obtient une durée de vie moyenne de l'isoprène de 1,7±0,4 heures (excepté pour les expériences du 16/01/2013 et du 13/03/2013 où, du fait d'une trop faible injection initiale de HONO, les durées de vie sont de 2,8 et 3,9 heures respectivement). Les durées de vie observées pour l'isoprène sont donc du même ordre de grandeur que celle observée dans l'atmosphère qui est estimée à 1,7 heures (Karl et al., 2006).

Afin de s'assurer que le taux de radicaux OH est bien maintenu au cours de nos expériences (élément crucial pour pouvoir observer la formation d'AOS issus de l'isoprène, partie {1.5.2.1}), il est possible d'estimer les concentrations de radicaux OH durant les expériences grâce au suivi de la décroissance du COV précurseur. Si ce taux n'est pas maintenu, alors le système s'épuise au cours du temps, comme cela peut être le cas dans certaines études. Galloway et al. (2011), par exemple, observent, lors de leurs expériences de photooxydation de l'isoprène, une diminution de la concentration d'OH de 1.10^6 - 1.10^7 molécule.cm⁻³ à 1.10^4 molécule.cm⁻³ au bout d'environ 5 heures d'irradiation.

Lors des expériences réalisées, la décroissance de l'isoprène est due à la réaction de l'isoprène avec OH, à sa dilution (prenant en compte la valeur du débit de prélèvement total Q_p), mais également à sa réaction avec l'ozone qui est produit au cours des expériences. La dilution pouvant être associée à une réaction de premier ordre, on a donc :

$$-\frac{d[COV]}{dt} = k_{COV-OH}[COV][OH] + k_{COV-O_3}[COV][O_3] + k_{dil}[COV] \quad (E 3.1)$$

D'où :

$$[OH] = \frac{1}{k_{OH}[Isoprène]} \left(-\frac{d[Isoprène]}{dt} - k_{O_3}[Isoprène][O_3] - k_{dil}[Isoprène] \right) \quad (E 3.2)$$

Avec

$$k_{isoprène-OH} = 2,7 \times 10^{-11} \times e^{\left(\frac{390}{T}\right)} \text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{Atkinson et al., 2006})$$

$$k_{isoprène-O_3} = 1,03 \times 10^{-14} \times e^{\left(\frac{-1995}{T}\right)} \text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{et } k_{dil} = \frac{Q_p}{V_{CESAM}} \quad \text{Exprimée en s}^{-1} \quad (E 3.3)$$

De la même manière, il est possible de déterminer la concentration d'OH après que l'isoprène ait été entièrement consommé en suivant la décroissance d'un de ses produits d'oxydation de première génération, comme par exemple la méthacroléine. Le terme $J_{MACR}[MACR]$ s'ajoute alors à l'équation (E 3.1) puisque la décroissance de la méthacroléine dépend également de sa photolyse dans la chambre. La constante de photolyse de la méthacroléine dans la chambre est calculée à partir du spectre des lampes utilisées. Les valeurs des constantes utilisées pour le calcul de la concentration d'OH à partir de la décroissance de la méthacroléine sont les suivantes :

$$k_{MACR-OH} = 8,0 \times 10^{-12} \times e^{\left(\frac{380}{T}\right)} \text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{Atkinson et al., 2006})$$

$$k_{MACR-O_3} = 1,4 \times 10^{-15} \times e^{\left(\frac{-2100}{T}\right)} \text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$J_{MACR} = 1,4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

Un exemple d'estimation de la concentration d'OH est présenté dans la Figure 55.

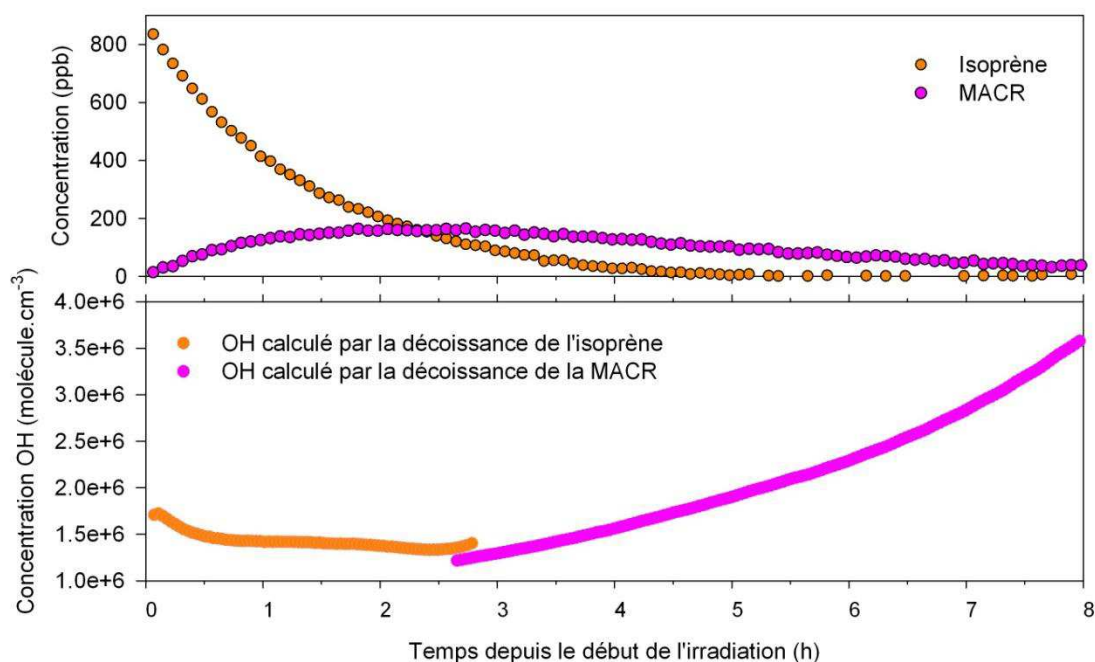


Figure 55 Variation temporelle des concentrations de l'isoprène et de la méthacroléine lors de l'expérience du 28/01/2013 (en haut), et estimation de la concentration de radicaux OH déduite de la décroissance de ces composés (en bas).

Il a ainsi été possible d'estimer le taux d'OH entre $1,5 \cdot 10^6$ et $6 \cdot 10^6$ molécule. cm^{-3} au cours de la photooxydation de l'isoprène, ce qui est donc du même ordre de grandeur que la concentration moyenne de OH dans l'atmosphère qui est de 10^6 molécule. cm^{-3} . On constate de plus que, du fait de la présence du flux continu de NO alimentant le système, il est possible de maintenir le taux d'OH tout au long de l'expérience. Celui-ci ayant tendance à augmenter une fois l'isoprène consommé.

- **Rendements primaires**

Du fait de la réaction de l'isoprène avec OH, on observe la production des produits d'oxydation de première génération. Les produits primaires majoritaires observés sont la méthacroléine, le formaldéhyde et la méthyl vinyl cétone, conformément à ce qui a pu être observé dans d'autres études (Miyoshi et al., 1994; Sprengnether et al., 2002). L'utilisation du PTR-TOF-MS dans certaines expériences a également permis de mesurer un autre produit d'oxydation majoritaire, dont la concentration ne dépasse pas la dizaine de ppb : le 3-méthylfurane. Les variations temporelles mesurées de ces quatre composés sont présentées dans la Figure 56.

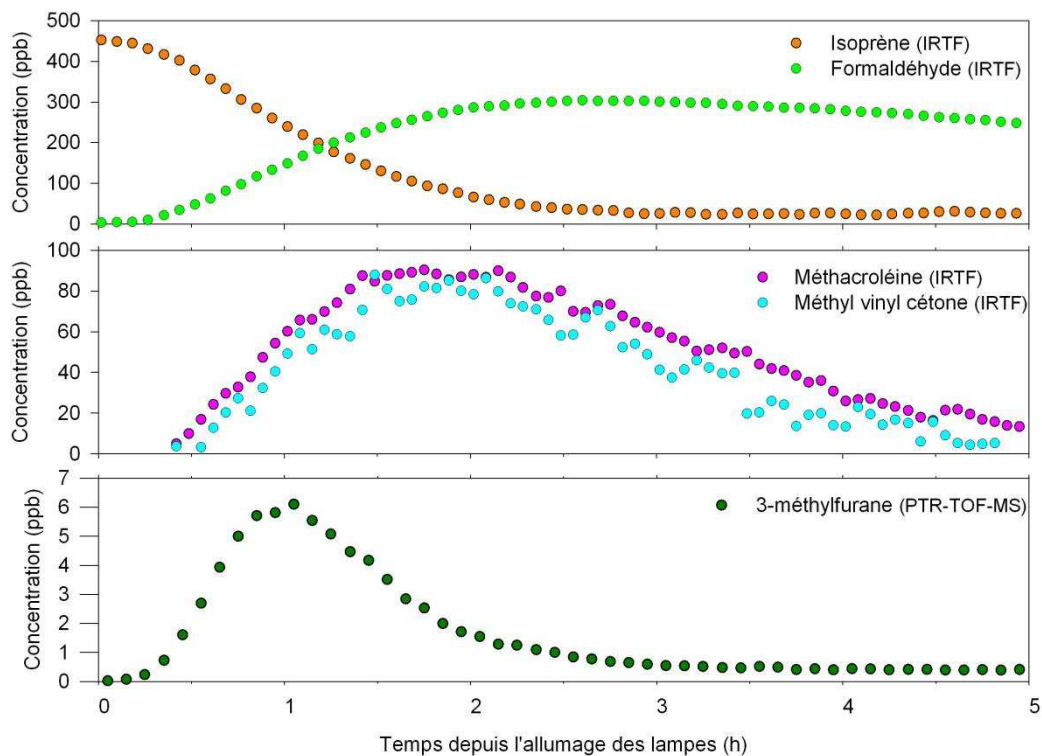


Figure 56 Evolution temporelle de l'isoprène et de ses produits d'oxydation de première génération durant l'expérience du 06/04/11. La méthode d'analyse utilisée est indiquée entre parenthèses.

Il est possible, à partir de ces profils temporels, de déterminer les rendements primaires de formation des produits issus de la photooxydation de l'isoprène. Pour cela, il est nécessaire de tracer, pour chaque produit primaire, la courbe $[\text{produit}]_t = f([\text{Isoprène}]_0 - [\text{Isoprène}]_t)$ et d'en déterminer la pente initiale afin d'obtenir le rendement de l'espèce. Si le produit primaire n'est pas réactif, la courbe obtenue est une droite qui passe par l'origine avec une pente correspondant au rendement de production. En revanche, si le produit réagit lui aussi avec l'oxydant, qu'il se photolyse, ou qu'il est formé par une voie secondaire au cours de la réaction, alors la courbe s'éloigne de la linéarité et seuls les premiers points expérimentaux peuvent être pris en compte pour déterminer le rendement de formation du produit.

Les courbes de rendements obtenues pour les produits primaires majoritaires dans l'expérience du 6 avril 2011 sont présentées dans la Figure 57.

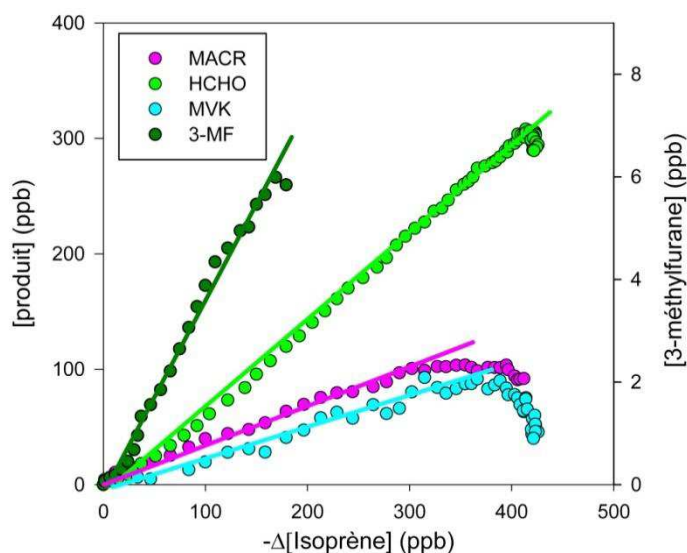


Figure 57 Exemple de courbes de rendement primaire obtenues (expérience du 06/04/11).

Les valeurs des rendements primaires de formation obtenues lors des expériences ont été moyennées et sont présentées dans le Tableau 8.

| Produits | Rendements | Référence |
|---------------------|----------------------|-----------------------------|
| Formaldéhyde | 0,75 (0,11) | Ce travail |
| | 0,63 (0,10) | Tuazon and Atkinson (1990b) |
| | 0,57 (0,06) | Miyoshi et al. (1994) |
| | 0,59 (0,12) | Sprengnether et al. (2002) |
| Méthacroléine | 0,30 (0,09) | Ce travail |
| | 0,22 (0,05) | Tuazon and Atkinson (1990b) |
| | 0,25 (0,03) | Paulson et al. (1992) |
| | 0,22 (0,02) | Miyoshi et al. (1994) |
| | 0,27 (0,04) | Sprengnether et al. (2002) |
| | 0,22 (0,006) | Galloway et al. (2011) |
| Méthyl vinyl cétone | 0,27 (0,08) | Ce travail |
| | 0,32 (0,07) | Tuazon and Atkinson (1990b) |
| | 0,36(0,04) | Paulson et al. (1992) |
| | 0,32 (0,05) | Miyoshi et al. (1994) |
| | 0,44 (0,06) | Sprengnether et al. (2002) |
| | 0,30 (0,01) | Galloway et al. (2011) |
| 3-Méthylfurane | 0,033 (0,014) | Ce travail |
| | 0,048 (0,006) | Tuazon and Atkinson (1990b) |
| | 0,04 (0,02) | Paulson et al. (1992) |
| | <0,001 | Sprengnether et al. (2002) |

Tableau 8 Rendements de formation des produits primaires issus de la photooxydation de l'isoprène en présence de NO_x et comparaison avec la littérature. Les chiffres entre parenthèses représentent l'incertitude 2σ .

La comparaison des rendements obtenus avec la littérature montre que ceux-ci sont en bon accord. Les mécanismes de formation de ces composés primaires sont rappelés dans la Figure 58.

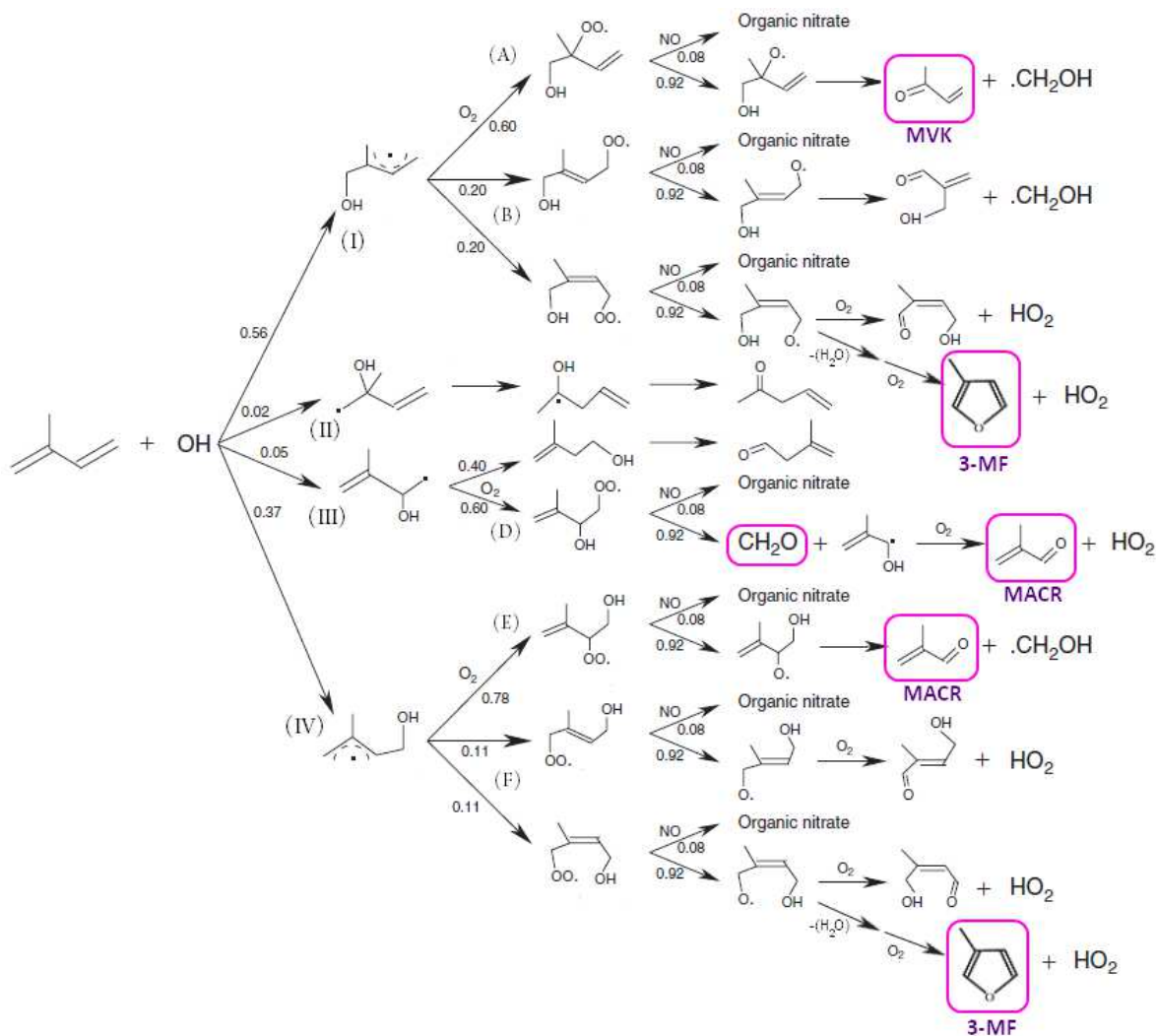


Figure 58 Schéma du mécanisme de la réaction Isoprène + OH en présence de NO_x (d'après Fan and Zhang (2004) et Francisco-Marquez et al. (2005) pour la formation du 3-MF). Les produits détectés dans cette étude sont encadrés.

Le profil temporel de ces espèces primaires montre également, au bout de quelques heures, une diminution de leurs concentrations qui traduit donc l'existence dans le système de réactions qui consomment ces espèces, menant ainsi à la production d'espèces secondaires.

- **Spéciation des espèces secondaires**

En plus de la mesure des produits primaires, il est possible, grâce à l'association de l'IRTF et du PTRMS, de mesurer les produits d'oxydation de générations ultérieures. Les variations temporelles de ces différents composés sont présentées dans la Figure 59.

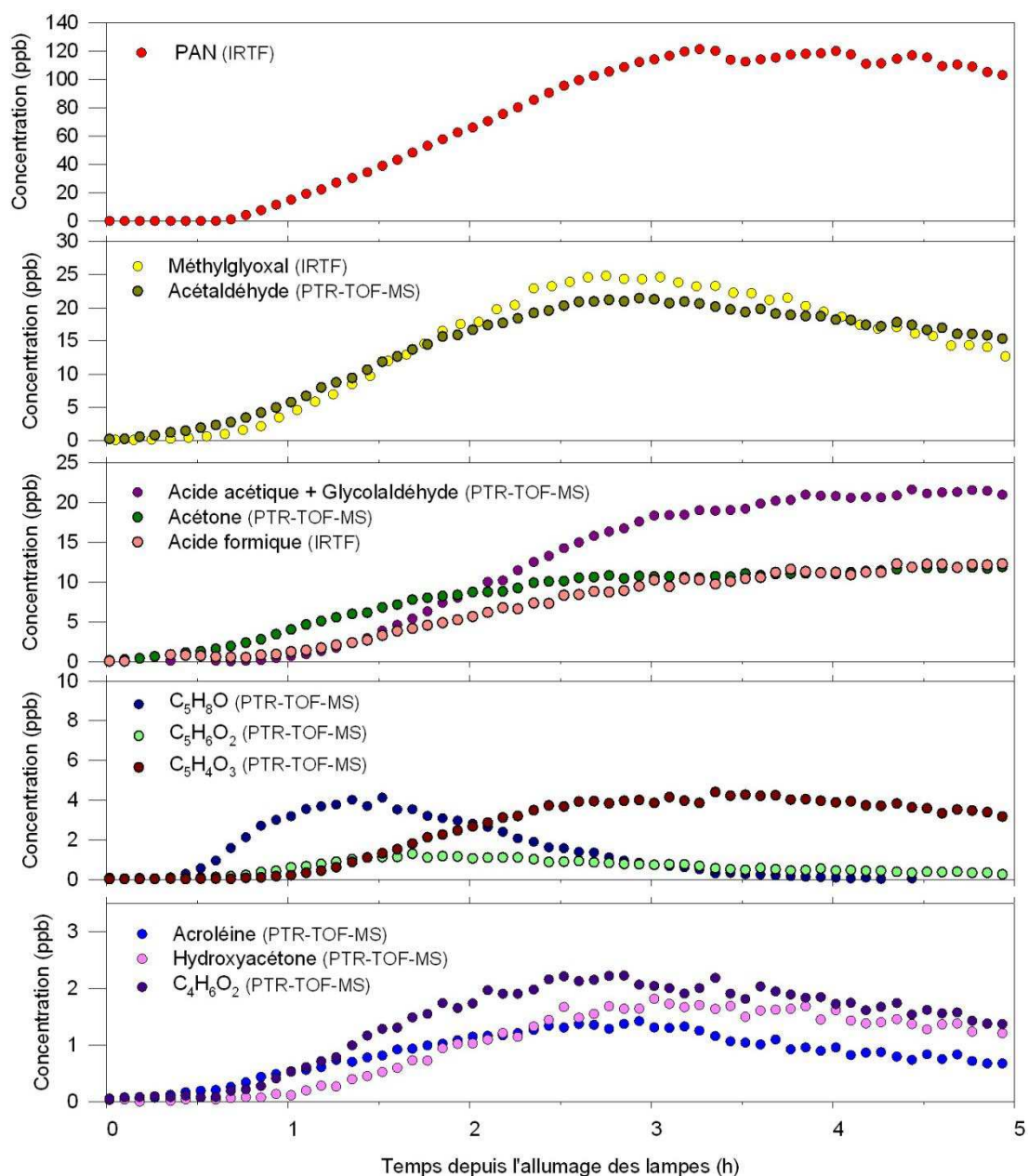


Figure 59 Evolution temporelle des produits secondaires issus de la photooxydation de l'isoprène lors de l'expérience du 06/04/11. La méthode d'analyse utilisée est indiquée entre parenthèse.

Parmi les composés mesurés, on note notamment la présence du PAN, du méthylglyoxal, du glycolaldéhyde et de l'hydroxyacétone, identifiés comme les produits d'oxydation majeurs de la méthacroléine et de la méthyl vinyl cétone (Tuazon and Atkinson, 1989, 1990a; Orlando et al., 1999; Galloway et al., 2011). Il faut noter toutefois que la mesure PTR-TOF-MS ne permet pas de différencier la mesure de l'acide acétique de celle du glycolaldéhyde. La formation de l'acide acétique provient principalement de l'oxydation de l'hydroxyacétone (Butkovskaya et al., 2006), mais d'autres voies existent dont notamment celle de la réaction de l'acétaldéhyde avec OH (Cameron et al., 2002).

Un autre produit d'oxydation majoritaire de la méthacroléine, le MPAN, n'est pas détecté par l'IRTF. Cependant un fragment spécifique du MPAN ($m103 (C_4H_6O_3)H^+$)(Hansel and Wisthaler, 2000) dans la mesure PTR-TOF-MS semble montrer la présence de celui-ci dans le mélange réactionnel, mais il n'est, malheureusement, pas quantifiable. La limite de détection du MPAN par la mesure IRTF étant estimée à environ 5 ppb, il semblerait donc que ce composé présente une concentration très faible dans la chambre.

D'autres composés généralement observés dans les expériences de photooxydation de l'isoprène sont également mesurés, tels que l'acétaldéhyde, l'acide formique, et l'acétone (Paulot et al., 2009a; Nguyen et al., 2011b). Concernant les autres composés mesurés, les formules brutes données par le PTR-TOF-MS ne permettent pas d'identifier clairement la (ou les) molécule correspondante, cependant certaines hypothèses peuvent être faites. Ainsi, concernant le composé C_5H_8O , il peut s'agir du 2-méthylbut-3-enal, composé déjà mesuré par Healy et al. (2008) pour le même type d'expérience. L'espèce de formule brute $C_5H_6O_2$ pourrait correspondre à une production de méthylbutanedial, composé indiqué par Paulot et al. (2009a) comme étant issus des radicaux alkoxy δ -hydroxy et notamment de l'oxydation du 3-méthylfurane. On peut d'ailleurs constater que l'espèce de formule brute $C_5H_6O_2$ voit sa concentration augmenter au moment où le 3-MF entre en phase de décroissance. La voie réactionnelle δ -hydroxy est proposée par Paulot et al. (2009a) comme pouvant mener à la formation de 3-oxobutanal, espèce de formule brute $C_4H_6O_2$. Cependant, la mesure de composés présentant cette formule brute peut également montrer la présence d'hydroxy méthyl vinyl cétone (Galloway et al., 2011). Les structures des composés proposés sont présentées dans le Tableau 9.

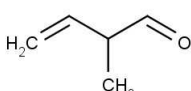
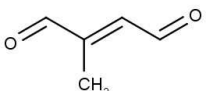
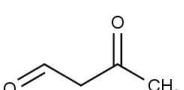
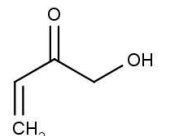
| C_5H_8O | $C_5H_6O_2$ | $C_4H_6O_2$ | |
|---|---|--|--|
|  2-méthylbut-3-enal |  méthylbutanedial |  3-oxobutanal |  hydroxy méthyl vinyl cétone |

Tableau 9 Structure des composés proposés en se basant sur les formules brutes données par le PTR-TOF-MS.

L'ensemble des espèces ainsi mesurées permet d'avoir un bilan de carbone résolu à environ 60 %. En plus du suivi de la phase gazeuse, on observe également, dans la plupart des expériences, une formation d'AOS dont les caractéristiques sont présentées dans la partie suivante.

3.1.2.2. Etude de la formation de l'AOS

Lors des expériences réalisées, la formation d'AOS n'est observée que lorsqu'une grande part (au moins 80 %) de l'isoprène a réagi, soit, au minimum, deux heures après le début de l'irradiation. Cette formation d'AOS se poursuit ensuite après que l'isoprène soit entièrement consommé. Ces observations, similaires à celles de Kroll et al. (2006), montre alors que la formation d'AOS observée résulte de l'oxydation des produits secondaires de l'isoprène. Cette formation tardive d'AOS montre alors bien qu'il est fondamental de maintenir le taux d'OH pendant plusieurs heures. Lors des expériences, il a, de plus, été constaté que le début de formation d'AOS était corrélé à la décroissance de la méthacroléine (Figure 60).

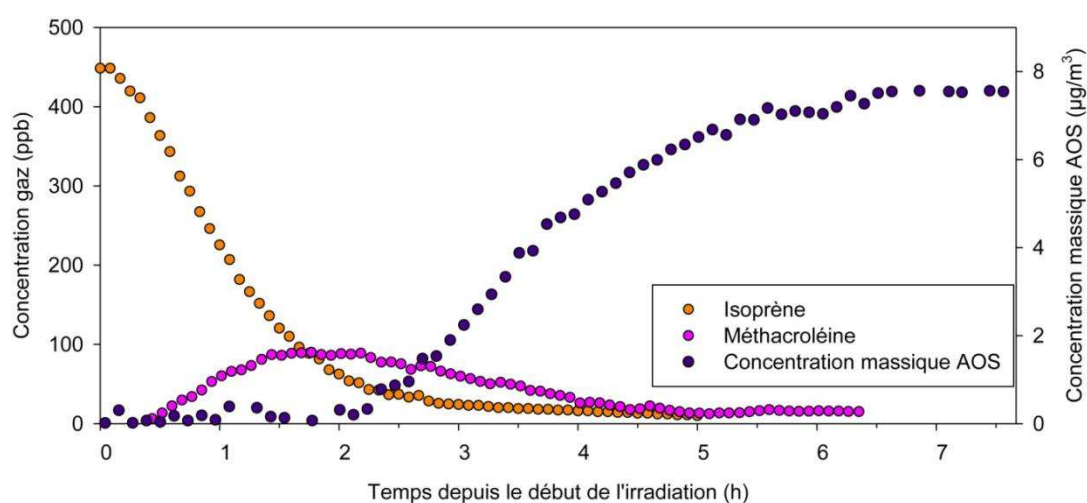


Figure 60 Concentrations mesurées de l'isoprène, de la méthacroléine et de l'AOS lors de l'expérience du 6 avril 2011.

La formation d'AOS se poursuit alors pendant plusieurs heures, et on observe une stabilisation de la masse totale d'aérosol au bout de sept à huit heures d'irradiation en moyenne.

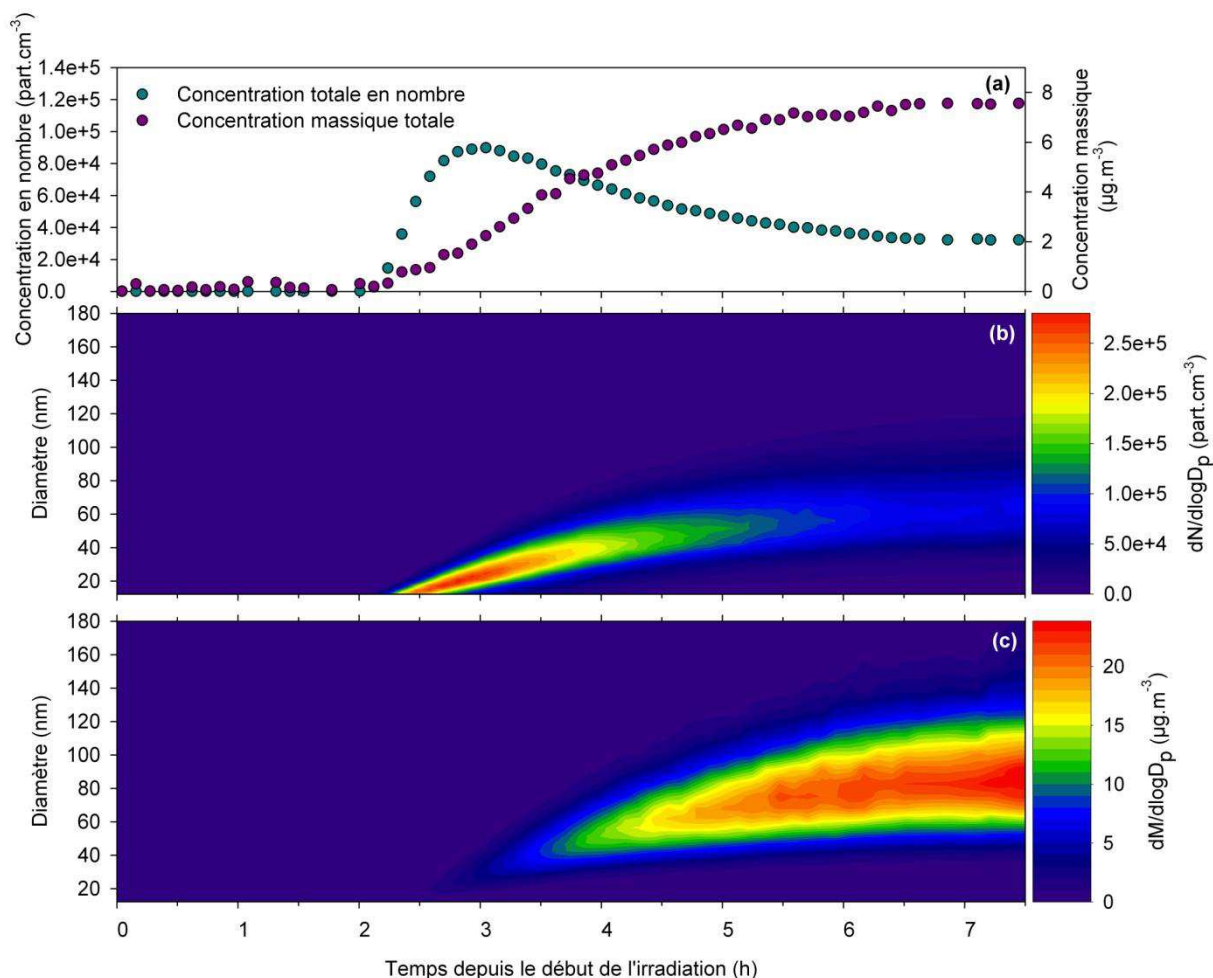


Figure 61 Evolution temporelle des distributions granulométriques en nombre (b) et en masse (c), et des concentrations totales associées (a), de l'AOS issu de la photooxydation de l'isoprène lors de l'expérience du 06/04/11

La distribution granulométrique grossit ainsi jusqu'à atteindre une taille centrée autour d'une centaine de nanomètre (Figure 61). La concentration totale en nombre montre une forte augmentation au début, lors de la phase de nucléation, puis, celle-ci diminue, du fait de la coagulation.

- **Rendements de formation d'AOS**

Les concentrations massiques d'AOS stables ainsi obtenues lors des expériences permettent alors de déterminer les rendements de formation qui sont définis ici comme le rapport entre la concentration massique totale d'AOS formé et la concentration massique d'isoprène consommé.

Afin de calculer correctement les rendements, il est nécessaire de connaître la masse volumique de l'AOS mesuré. La densité de l'aérosol est déterminée en comparant les distributions granulométriques massiques mesurées par l'AMS avec les distributions granulométriques volumiques obtenues avec le SMPS. La masse volumique de l'AOS formé reste stable au cours du temps et montre une valeur moyenne, pour l'ensemble des expériences, de 1,4 g.cm⁻³, ce qui est en accord

avec ce qui a pu être calculé dans d'autres études (Kroll et al., 2005; Dommen et al., 2006). Les mêmes résultats sur la densité sont observés pour les expériences de photooxydation de la méthacroléine. Un exemple de variation temporelle de la masse volumique de l'AOS lors des expériences réalisées est montré dans la Figure 62.

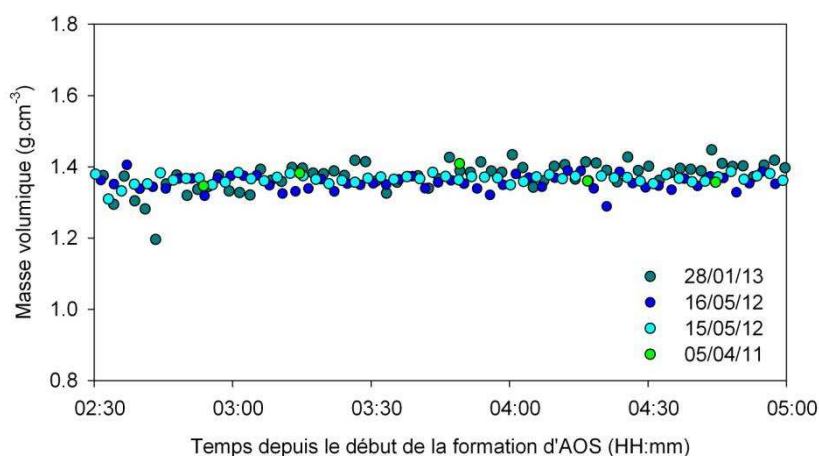


Figure 62 Exemple d'évolutions temporelles de la masse volumique de l'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène obtenues lors des expériences.

Les masses finales d'aérosols mesurées en prenant en compte cette valeur de masse volumique et les rendements qui en résultent sont présentés dans le Tableau 10, pour l'ensemble des expériences effectuées.

| Dates | [Isoprène] _i (ppb) | [NO] _i (ppb) | [NO ₂] _i (ppb) | [HONO] _i (ppb) | Seeds (μg.m ⁻³) | HR (%) | Nettoyage manuel la veille | [O ₃] _{max} (ppb) | ΔM ₀ (μg.m ⁻³) | Y | O/C |
|----------|----------------------------------|----------------------------|--|------------------------------|--------------------------------|-----------|----------------------------------|---|--|-------|------|
| 15/02/11 | 473 | 119 | 32 | / | / | < 1 | non | 347 | 8,4 | 0,006 | / |
| 16/02/11 | 500 | 14 | 79 | / | / | < 1 | non | 546 | 4,7 | 0,003 | / |
| 17/02/11 | 485 | 22 | 55 | / | / | < 1 | non | 397 | 1,6 | 0,001 | / |
| 05/04/11 | 465 | 110 | 4 | / | / | < 1 | non | 495 | 12,4 | 0,010 | 0,64 |
| 06/04/11 | 458 | 135 | 5 | / | / | < 1 | non | 300 | 7,3 | 0,006 | 0,61 |
| 08/04/11 | 465 | 109 | 3 | / | 28,6 | < 1 | non | 286 | 5,5 | 0,004 | 0,62 |
| 11/04/11 | 462 | 127 | 5 | / | 22,8 | < 1 | non | 359 | 6,2 | 0,005 | 0,68 |
| 15/05/12 | 452 | 101 | < 1 | / | / | < 1 | non | 174 | 7,8 | 0,006 | 0,58 |
| 16/05/12 | 445 | 117 | < 1 | / | / | < 1 | non | 175 | 7,4 | 0,004 | 0,57 |
| 21/05/12 | 442 | 110 | < 1 | / | / | < 1 | oui | 183 | < 0,1 | 0 | / |
| 22/05/12 | 444 | 111 | < 1 | / | / | < 1 | non | 113 | 0,3 | 0 | / |
| 23/05/12 | 439 | 21 | 76 | / | / | < 1 | non | 131 | 0,1 | 0 | / |
| 16/01/13 | 846 | 143 | 27 ^a | 15 | / | < 1 | oui | 122 | < 0,1 | 0 | / |
| 28/01/13 | 833 | 88 | 45 ^a | 125 | / | 3,4 | oui | 201 | 2,8 | 0,001 | 0,60 |
| 13/03/13 | 840 | 66 | < 1 ^a | 45 | / | 1,3 | oui | 54 | 2,4 | 0,001 | / |
| 25/03/13 | 802 | 137 | 48 ^a | 121 | / | 1,4 | oui | 81 | 0,15 | 0 | / |

Tableau 10 Conditions expérimentales, rendements de formation et rapports O/C de l'AOS pour l'ensemble des expériences de photooxydation de l'isoprène réalisées. ^a Corrigé de l'interférence à HONO.

Les rendements obtenus sont faibles, en effet, ceux-ci ne dépassent pas le pourcent, et s'étendent de 0,1 % à 1 %. Si on trace les distributions granulométriques en masse obtenues après stabilisation de la concentration massique d'AOS on peut constater que celles-ci sont centrées sur des diamètres différents suivant les rendements obtenus (Figure 63).

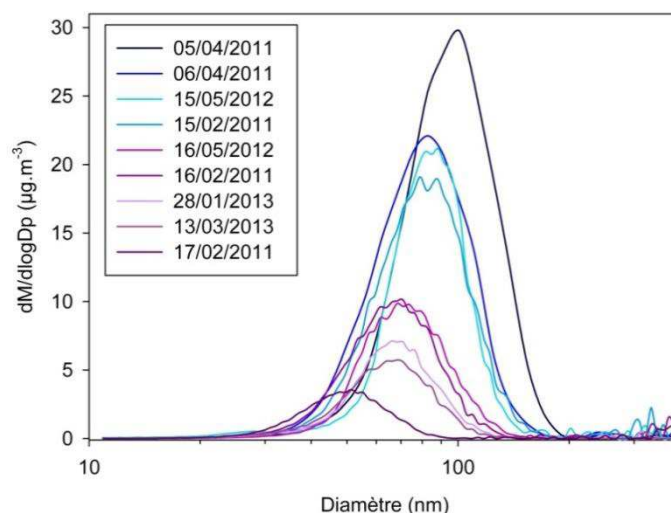


Figure 63 Distributions granulométriques en masse de l'AOS formé lors des expériences de photooxydation de l'isoprène de rendements inférieurs (en violet) et supérieurs (en bleu) à 0,005.

On remarque effectivement que, pour les expériences où le rendement est inférieur à 0,005, les distributions sont plutôt centrées sur un diamètre d'environ 65 nm, alors que pour les expériences de rendements de production d'AOS supérieurs, cette distribution est centrée autour de 85 nm. Deux distributions se détachent cependant, celles-ci correspondant aux expériences où la masse la plus faible (17/02/2011) et la plus élevée (05/04/2011) ont été mesurées. Ainsi, la distribution obtenue pour le 5 avril 2011 présente un mode plus élevé, d'une valeur de 100 nm, et celle de l'expérience du 17 février 2011, un mode plus faible d'une valeur de 51 nm.

Contrairement à ce qui a pu être montré par Chan et al. (2010), il ne semble pas y avoir, dans notre étude, d'influence directe du rapport initial $\frac{NO_2}{NO}$ sur ces rendements (Annexe 4). Une influence du rapport initial $\frac{Isoprène}{NO}$ n'a également pas été constatée (Annexe 4). Le rapport $\frac{NO_2}{NO}$ variant au cours de l'expérience, nous avons également tracé les rendements obtenus en fonction du rapport $\frac{NO_2}{NO}$ moyen observé pendant la décroissance de l'isoprène (Annexe 4), aucun lien direct ne semble pouvoir être mis en évidence. L'utilisation de précurseurs de radicaux OH différents ne paraît pas avoir d'influence non plus, et nous n'observons pas de corrélations entre la durée de vie de l'isoprène dans l'expérience et les rendements obtenus (Annexe 4). La présence d'aérosols inorganiques d'ensemencement pour les expériences du 8 et 11 avril 2011 ne semble pas affecter les rendements obtenus.

En revanche, l'existence d'une influence de l'état des parois sur ces rendements semble transparente puisque le nettoyage de celles-ci implique, pour les expériences ayant lieu le lendemain, l'obtention de rendements plus faibles, voire nuls dans certains cas. Les différences observées suite à ce changement d'état des parois induisent ainsi la formulation de deux hypothèses :

- soit les parois très propres constituent un puits pour les composés semi-volatils. Ainsi, si le nettoyage des parois induit des pertes de composés, alors, du fait du caractère tardif de la production d'AOS observée, ces pertes aux parois peuvent, sur l'échelle de plusieurs heures, engendrer une diminution importante des concentrations des espèces semi-volatiles produites, minimisant ainsi la formation d'AOS dans la chambre.

- soit les parois n'ayant pas subi de nettoyage très strict (nettoyage manuel) participent à la génération et au grossissement des particules. En effet, les espèces semi-volatiles adsorbées (même en faibles quantités) aux parois pourraient se répartir vers l'atmosphère de la chambre et contribuer au grossissement des particules. Il faut préciser que l'étude de la littérature n'aide que très peu à trancher entre ces deux hypothèses puisqu'aucune chambre impliquée dans des études de formation d'AOS ne subit de protocole de nettoyage aussi strict que celui présenté dans notre étude. En effet, la majorité des chambres est constituée de film de téflon et ne peut subir qu'un nettoyage par balayage d'un grand volume d'air propre. En revanche, toutes ont évidemment une histoire propre, et donc potentiellement, des effets de mémoire propres. Il est d'ailleurs regrettable que les analyses PTR-MS de l'air avant expérience, ou des expériences de blancs de génération d'AOS (grossissement de billes de latex ou autres) ne soient pas disponibles dans la littérature.

Ainsi, on peut en conclure que, si la première hypothèse était vérifiée, alors nos rendements de formation d'AOS constitueraient certainement une limite inférieure. A l'inverse, si c'était la deuxième qui s'avérait juste, alors il faudrait en conclure que beaucoup de rendements publiés sur un système aussi sensible et peu producteur d'AOS que celui-ci, sont surestimés.

On constate bien que, du fait du caractère secondaire de cette production d'AOS, qui nécessite plusieurs heures d'irradiation, il est difficile d'obtenir des rendements similaires d'une expérience à l'autre car ceux-ci sont très sensibles au moindre changement de paramètre qui peut prendre de l'ampleur du fait de la durée de l'expérience.

Il est cependant possible de rationaliser les rendements de formation d'AOS obtenus et de les comparer à ceux de la littérature en utilisant la simulation d'après le modèle de Odum et al. (1996) . Cette simulation est basée sur la relation suivante :

$$Y = M_0 \sum_i \left(\frac{\alpha_i K_{p,i}}{1 + K_{p,i} M_0} \right) \quad (\text{E 3.4})$$

Avec α_i le coefficient stœchiométrique massique pour l'espèce i ; M_0 la concentration massique ; et $K_{p,i}$ le coefficient de partage de l'espèce i entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Ce coefficient, défini par Pankow (1994), a pour expression :

$$K_{p,i} = \frac{P_i}{G_i M_0} \quad (\text{E 3.5})$$

Avec P_i la concentration de l'espèce i en phase particulaire et G_i sa concentration en phase gazeuse.

Odum et al. (1996) ont montré que l'utilisation de deux produits dans l'équation (E 3.4) était suffisante pour modéliser la masse d'AOS formé et son rendement mesuré en chambre de simulation. L'expression utilisée est donc la suivante :

$$Y = M_0 \left(\frac{\alpha_1 K_{p,1}}{1 + K_{p,1} M_0} + \frac{\alpha_2 K_{p,2}}{1 + K_{p,2} M_0} \right) \quad (\text{E 3.6})$$

Les rendements obtenus en fonction de la concentration massique totale d'AOS mesurée lors des expériences ont ainsi été modélisés en utilisant cette relation, par ajustement des paramètres α_1 , α_2 , $K_{p,1}$, et $K_{p,2}$ (Les paramètres obtenus pour notre étude sont : $\alpha_1 = 0,508$; $\alpha_2 = 0,509$; $K_{p,1} = 7.10^{-4}$; $K_{p,2} = 7.10^{-4}$). La Figure 64 présente la comparaison de la courbe de rendement obtenue dans cette étude avec celles réalisées pour d'autres expériences de la littérature.

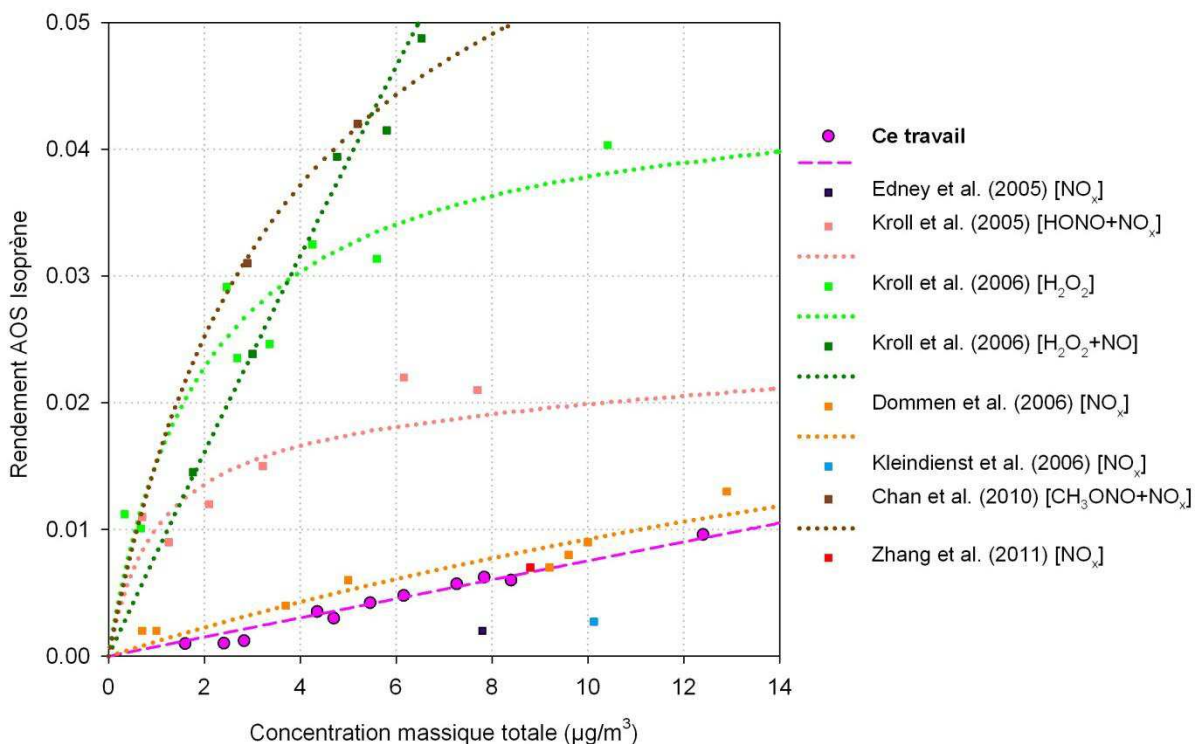


Figure 64 Comparaison de la courbe de rendement obtenue dans cette étude (ligne pointillée rose) avec celles obtenues dans la littérature pour des expériences de photoxydation de l'isoprène. Les molécules entre crochets représentent les précurseurs d'OH utilisés.

On remarque ainsi que, bien que les rendements obtenus lors de nos expériences soient variables, ils s'alignent sur une ligne cohérente, indiquant donc que cette variabilité n'est pas due à un changement dans le système chimique, mais plutôt à une variabilité de son initiation, ou des équilibres gaz-particules-parois. On constate bien également que les rendements d'AOS issus de la littérature sont plutôt dispersés, et que ceux obtenus lors de nos expériences sont en bon accord avec les valeurs basses présentées dans la littérature. La courbe de rendement obtenue est, de plus, très proche de celle réalisée avec les rendements calculés par Dommen et al. (2006). Les différences observées ne semblent pas pouvoir être expliquées par la nature des parois de la chambre utilisée puisque l'ensemble des études de la littérature présentées ici utilise des chambres avec des parois en téflon (ou en inox recouvert de téflon (Edney et al., 2005; Kleindienst et al., 2006)). En revanche, on peut constater une différence au niveau des lampes utilisées puisque seuls Dommen et al. (2006) ont employé des lampes du même type (lampes à arc au Xénon) que celles utilisées lors de nos expériences, ce qui pourrait donc potentiellement être à l'origine des similitudes observées. Bien que présentant des valeurs de J_{NO_2} similaires à la nôtre ($J_{\text{NO}_2, \text{CESAM}} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), les lampes UV utilisées dans les autres études possèdent, contrairement aux lampes à arc au Xénon, une distribution spectrale très différente de celle du soleil (avec une intensité plus faible dans la région UV de 290 à 340 nm). On peut constater également que le rendement obtenu pour l'expérience de Zhang et al. (2011) réalisée avec une irradiation naturelle est très proche des rendements de notre étude. Il faut

de plus noter que les études de Dommen et al. (2006) et Zhang et al. (2011) sont réalisées avec des taux de NOx similaires aux nôtres.

Afin de compléter cette étude de la formation de l'AOS issu de l'isoprène, il a été possible, grâce à l'utilisation de l'AMS, d'obtenir des informations sur sa composition chimique et son évolution. Nous allons donc présenter ces résultats.

- **Composition chimique**

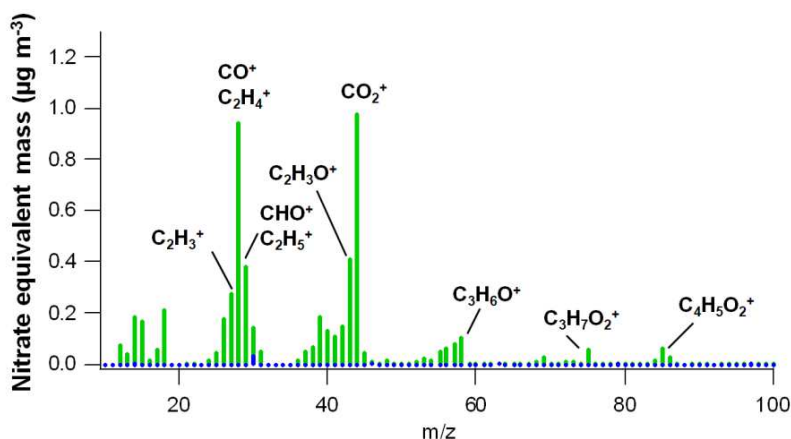


Figure 65 Spectre de masse de l'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène pour l'expérience du 11/04/11. Sont présentés ici seulement le signal des composés organiques (en vert) et des nitrates (en bleu).

L'analyse du spectre de l'AOS formé lors de la photooxydation de l'isoprène montre qu'on n'observe pas de changements significatifs de la composition de celui-ci au cours du temps. La Figure 65 montre la contribution de chaque m/z à la composition élémentaire de l'AOS mesurée lorsque la masse de celui-ci est stable, on peut y constater que la contribution des composés contenant des fonctions azotées (en bleu) est très faible.

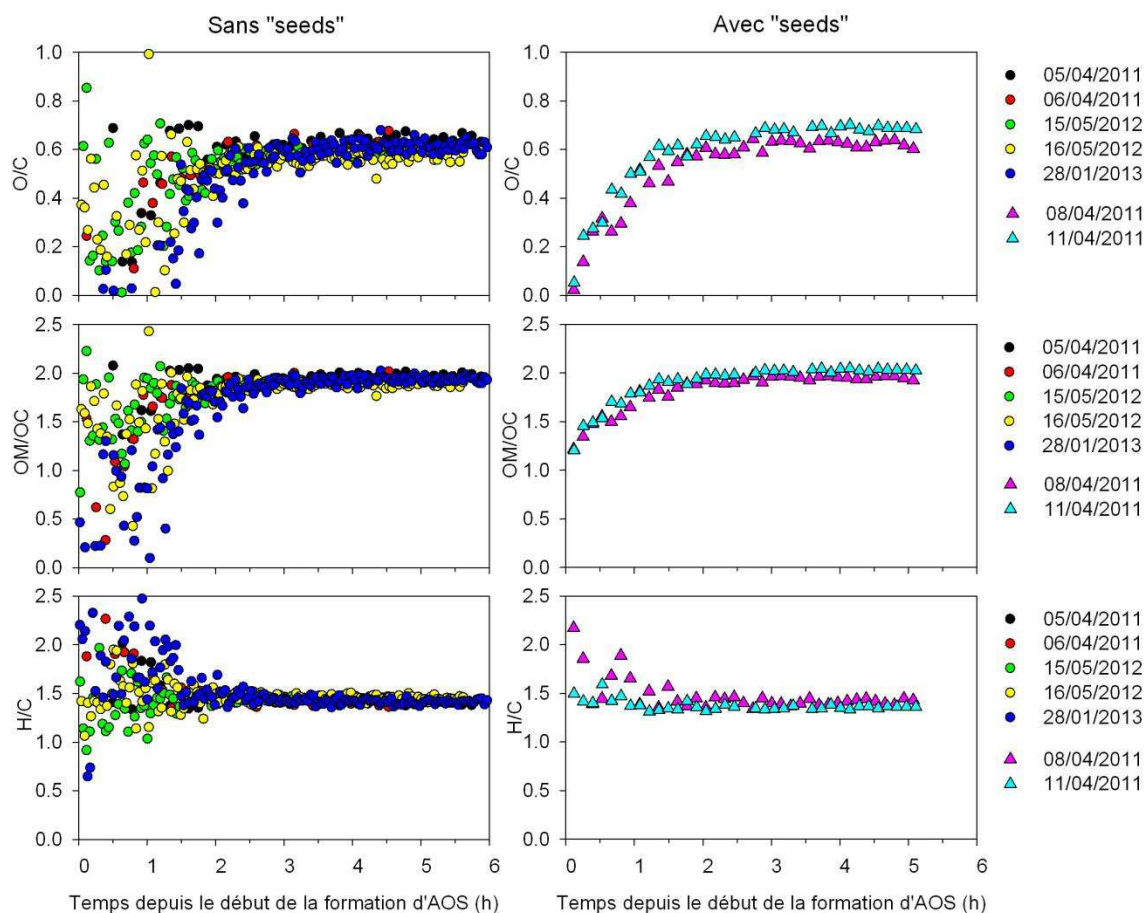


Figure 66 Profils temporels des rapports O/C, OM/OC, et H/C obtenus pour l'ensemble des expériences de photooxydation de l'isoprène réalisées.

Afin de suivre l'évolution de la composition chimique de l'AOS au cours du temps, les rapports O/C, OM/OC et H/C ont été calculés pour les expériences réalisées et sont présentés dans la Figure 66. Le rapport entre la masse organique et le carbone organique (OM/OC) est calculé à partir des ratios élémentaires mesurés, selon l'équation (Aiken et al., 2007):

$$OM/OC = \frac{(16 \times O/C) + (1 \times H/C) + (14 \times N/C) + 12}{12} \quad (E\ 3.7)$$

L'aérosol formé étant de petite taille, il est nécessaire d'attendre environ 2 h après le début de sa formation pour que celui-ci atteigne un diamètre suffisant (aux alentours de 70 nm) pour pouvoir être mesuré correctement par l'AMS, d'où l'obtention de ratios très bruités au début. Néanmoins, l'utilisation de particules d'ensemencement pour les expériences du 8 et 11 avril 2011 (données représentées par des triangles dans la Figure 66) permettent de suivre plus tôt l'évolution de ces ratios. On peut ainsi remarquer que les rapports O/C et OM/OC suivent les mêmes variations, avec une augmentation durant la première heure de formation, et ensuite l'atteinte d'un plateau. Les valeurs atteintes, pour l'ensemble de ces rapports (O/C, OM/OC, et H/C), deux heures après le début de la formation d'AOS, ne montrent alors plus d'évolution significative au cours du temps, et on peut

constater que celles-ci sont reproductibles. La stabilité de ces rapports est en accord avec l'analyse du spectre de masse de l'AOS formé qui ne montre pas de changement significatif de sa composition au cours du temps. On peut également noter l'obtention de ratios O/C et OM/OC légèrement supérieurs pour une des deux expériences où des particules d'ensemencement (ou « seeds ») ont été utilisées (le 11/04/11). Cette expérience montre également un rapport H/C plus faible. Nos valeurs expérimentales ont été comparées dans le Tableau 11 à celles de la littérature obtenues pour des expériences de photooxydation de l'isoprène en présence de NO_x.

| O/C | OM/OC | H/C | Référence |
|-----------|-----------|-----------|---------------------------|
| 0,64-0,57 | 1,97-1,88 | 1,45-1,41 | Ce travail sans « seeds » |
| 0,68-0,62 | 2,02-1,95 | 1,41-1,36 | Ce travail avec « seeds » |
| 0,41 | 1,75 | / | Aiken et al. (2008) |
| 0,62 | 2,00 | 1,46 | Chhabra et al. (2010) |
| 0,83 | 2,26 | 1,55 | Nguyen et al. (2011a) |

Tableau 11 Comparaison des ratios O/C, OM/OC, et H/C obtenus lors de cette étude, pour l'AOS issu de la photooxydation de l'isoprène en présence de NO_x, avec la littérature.

Les valeurs de ces rapports et leurs évolutions temporelles montrent un très bon accord avec l'étude de Chhabra et al. (2010), réalisée en utilisant des particules d'ensemencement de sulfate d'ammonium. Les valeurs moyennes des rapports O/C obtenus pour chaque expérience sont présentées dans le Tableau 10, la variabilité interne à nos expériences de ces ratios ne semble pas être liée aux différences de rendement observées.

Il a ainsi été possible, par le biais des mesures des phases gazeuses et particulaires, de bien caractériser notre système, en obtenant un ensemble de données en bon accord avec la littérature. Certaines différences au sein de ces résultats ont toutefois permis de mettre en évidence l'existence d'une l'influence directe de l'état des parois sur la production d'AOS. Afin de compléter l'étude de la spéciation des espèces secondaires et de la formation d'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène, nous avons choisi de modéliser deux expériences types.

3.1.3. Modélisation des résultats

3.1.3.1. Présentation des cas de référence

Les deux expériences choisies pour effectuer cette modélisation sont les expériences du 6 avril 2011 ([isoprène]₀≈500ppb, NO_x comme précurseur d'OH), dont les résultats sont présentés en Annexe 5 et celle du 28 janvier 2013 ([isoprène]₀≈1000ppb, HONO comme précurseur d'OH), dont les résultats sont présentés ci-dessous.

Pour réaliser cette modélisation, un modèle photochimique OD a été utilisé avec deux schémas chimiques différents : le Master Chemical Mechanism (MCM) v3.1 (Jenkin et al., 1997; Saunders et al., 2003) et le Generator for Explicit Chemistry and Kinetics of Organics in the Atmosphere (GECKO-A) (Aumont et al., 2005; Valorso et al., 2011). Le MCM est un schéma chimique détaillé largement utilisé par la communauté scientifique, le mécanisme utilisé comporte environ 200 espèces et 650 réactions. GECKO-A est un schéma explicite développé au LISA, en collaboration avec le NCAR (Boulder, Etats-Unis). Le mécanisme issu de GECKO-A utilisé comporte environ 5000 espèces et 20000 réactions. La modélisation de la formation d'AOS se base sur le transfert de masse entre les phases gazeuse et particulaire à partir de la théorie d'un équilibre de phase. La partition entre ces phases des espèces semi-volatiles impliquées dépend essentiellement de leur pression de vapeur saturante. Trois méthodes d'estimation des pressions de vapeur saturante sont actuellement implémentées dans le modèle : la méthode de Myrdal et Yalkowsky (1997), la méthode de Nannoolal et al. (2008), et la méthode SIMPOL-1 de Pankow et Asher (2008). Ces trois méthodes seront nommées par la suite MYR, NAN et SIM, respectivement.

- **Cas de la référence sans contrainte**

La première étape de la mise en place de cette modélisation a été à la paramétrisation du modèle via la prise en compte de concentrations initiales, des variations de température dans la chambre (utilisation d'un fichier de contraintes résolu en temps). Cette paramétrisation passe également par l'utilisation d'un module de chambre dont les réactions ont été déterminées lors de la thèse de Junnan Wang (2010). Les réactions sont les suivantes :

| Processus | Constante cinétiques et coefficients |
|--|--------------------------------------|
| $NO_2 \rightarrow NO_{2_{wall}}$ | k_{101} |
| $NO_{2_{wall}} \rightarrow NO_2$ | k_{102} |
| $NO_{2_{wall}} \rightarrow \alpha NO + \beta HONO$ | $k_{103}, \alpha \text{ et } \beta$ |
| $NO_{2_{wall}} + h\nu \rightarrow \gamma NO + \delta HONO$ | $J_{104}, \gamma \text{ et } \delta$ |
| $O_3 \rightarrow O_{3_{wall}}$ | k_{105} |

Tableau 12 Module de la chambre CESAM, d'après Wang (2010).

D'autre part, compte tenu de l'utilisation de HONO pour générer OH, et de la rapide diminution de sa concentration dans la chambre en absence d'irradiation (partie {2.6}), une réaction supplémentaire avec les parois a été ajoutée pour prendre en compte cette perte :



L'étape la plus chronophage de la mise en place de la simulation de l'expérience consiste alors à ajuster les différentes constantes cinétiques du module de chambre pour arriver à suivre le mieux possible les variations de l'isoprène, des NOx, de HONO et de l'ozone.

Le module de chambre utilisé pour l'expérience du 28/01/2013 est le suivant :

| Processus | Constante cinétiques (s ⁻¹) |
|---|---|
| $NO_2 \rightarrow NO_{2_{wall}}$ | 2×10^{-4} |
| $NO_{2_{wall}} \rightarrow NO_2$ | 1×10^{-1} |
| $NO_{2_{wall}} \rightarrow 0,05NO + 0,1HONO$ | 2×10^{-3} |
| $NO_{2_{wall}} + hv \rightarrow 0,01NO + 0,9HONO$ | $1,68 \times 10^{-2}$ |
| $O_3 \rightarrow O_{3_{wall}}$ | 4×10^{-4} |
| $HONO \rightarrow HONO_{wall}$ | $3,6 \times 10^{-4}$ |

Tableau 13 Module de chambre utilisé pour la modélisation de l'expérience du 28/01/2013

L'ensemble des fréquences de photolyse est calculé à l'aide du modèle TUV (Madronich et al., 1998; McKenzie et al., 2007) en prenant en compte le spectre des lampes avec filtres utilisées. Les valeurs sont ensuite normalisées afin de retrouver la valeur du J_{NO_2} mesuré qui est de $2,8.10^{-3} s^{-1}$. Cependant, malgré cette prise en compte du spectre des lampes, une incertitude persiste sur la valeur réelle des J (d'environ un ordre de grandeur). Il a donc été nécessaire, pour limiter la production d'OH qui était trop élevée dans le modèle, de diviser par deux le J_{HONO} qui a donc une valeur de $2,4.10^{-4} s^{-1}$. Les concentrations présentées dans la comparaison avec la modélisation ne sont pas corrigées de la dilution car celle-ci est prise en compte par le modèle (utilisation d'un fichier de contrainte indiquant la variation de k_{dil} en fonction du temps). Les variations temporelles obtenues pour l'isoprène, l'acide nitreux, l'ozone et les oxydes d'azote suite à l'application de l'ensemble des éléments liés à la paramétrisation du modèle sont présentées dans la Figure 67. Les concentrations des espèces gazeuses étant faiblement dépendantes de la méthode d'estimation des pressions de vapeur saturante, les résultats présentés pour la phase gazeuse sont ceux obtenus en utilisant la méthode NAN.

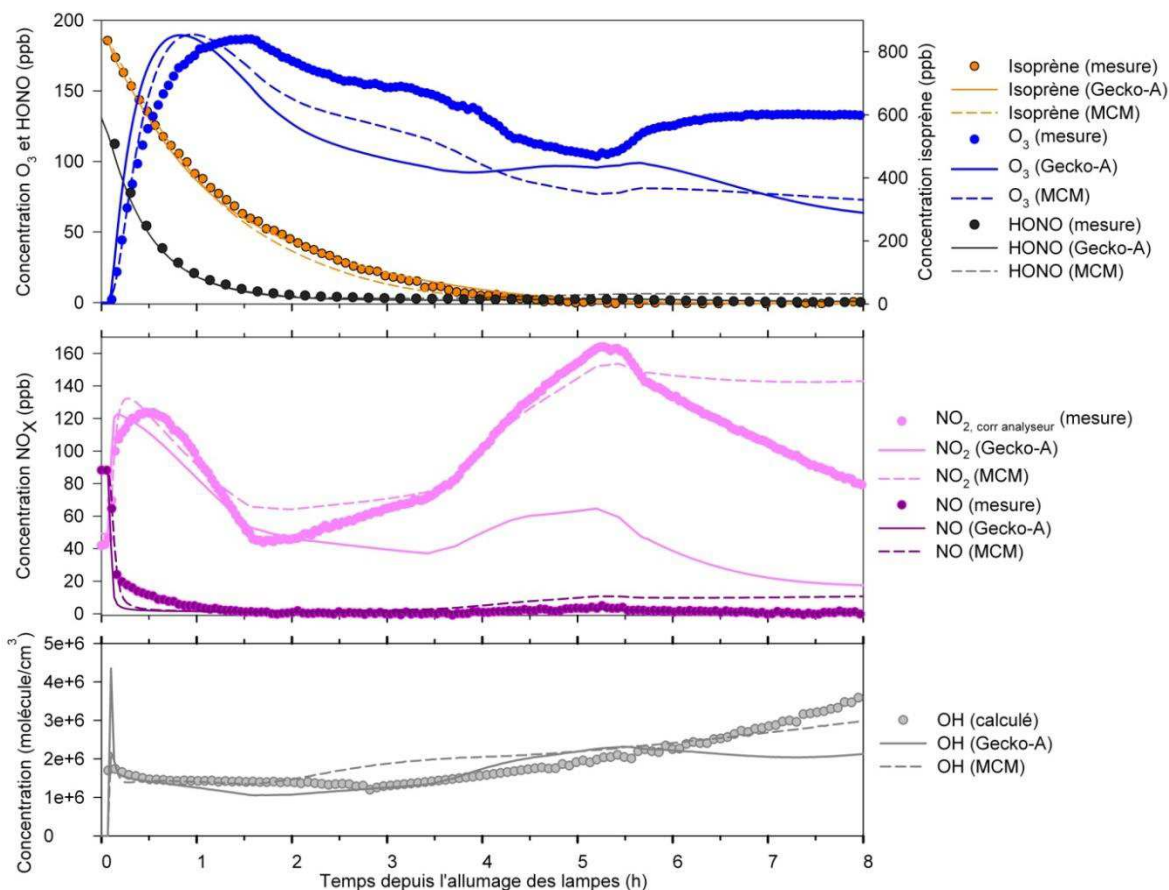


Figure 67 Comparaison des variations temporelles mesurées ou calculées (points) de l'isoprène, de HONO, de l'ozone, des NO_x, et de OH, avec celles modélisés en utilisant le MCM (lignes pointillées) et Gecko-A (lignes pleines). Cas de la référence sans contrainte.

Les décroissances de HONO et de l'isoprène sont bien reproduites par le modèle pour les deux schémas chimiques utilisés, laissant ainsi supposer une bonne représentation du taux d'OH dans le système. En effet, on peut constater qu'il existe un bon accord entre la concentration d'OH calculée à partir de la décroissance des réactifs et celles modélisés par les deux modèles.

En revanche, l'ozone présente une production plus rapide dans les modèles, et une diminution plus rapide, il en résulte donc une surestimation de la concentration d'ozone durant la première heure d'expérience. En ce qui concerne les NO_x, on observe une consommation trop rapide de NO au début dans les modèles. De plus, la modélisation utilisant le MCM montre une accumulation du NO au bout de 4 heures d'irradiation du fait de l'introduction du flux continu, ce qui n'est pas le cas dans la mesure ni dans la modélisation utilisant Gecko-A. Le NO s'accumule ainsi dans la modélisation avec le MCM alors que celui-ci est rapidement consommé dans l'autre modèle et l'expérience.

NO₂ n'étant pas mesurable à l'IRTF lors de cette expérience, du fait de la présence prononcée d'eau dans les spectres obtenus, les valeurs mesurées de NO₂ présentées dans la Figure 67 sont les

valeurs mesurées par l'analyseur qui ont été corrigées de la contribution des interférents azotés (le détail des calculs permettant d'obtenir ces valeurs est donné plus bas), celles-ci ne représentent donc qu'une estimation des variations réelles du NO₂ dans la chambre. La modélisation des concentrations de NO₂ montre une bonne reproductibilité des modèles des deux premières heures d'expérience. En revanche, on constate ensuite que la modélisation à l'aide de Gecko-A montre une forte décroissance du NO₂ avec l'atteinte d'une concentration plus de deux fois inférieure à la concentration mesurée au bout de 5 heures d'irradiation.

Les variations temporelles des produits d'oxydation de l'isoprène ont également été comparées à leurs concentrations modélisées, les résultats sont présentés dans la Figure 68.

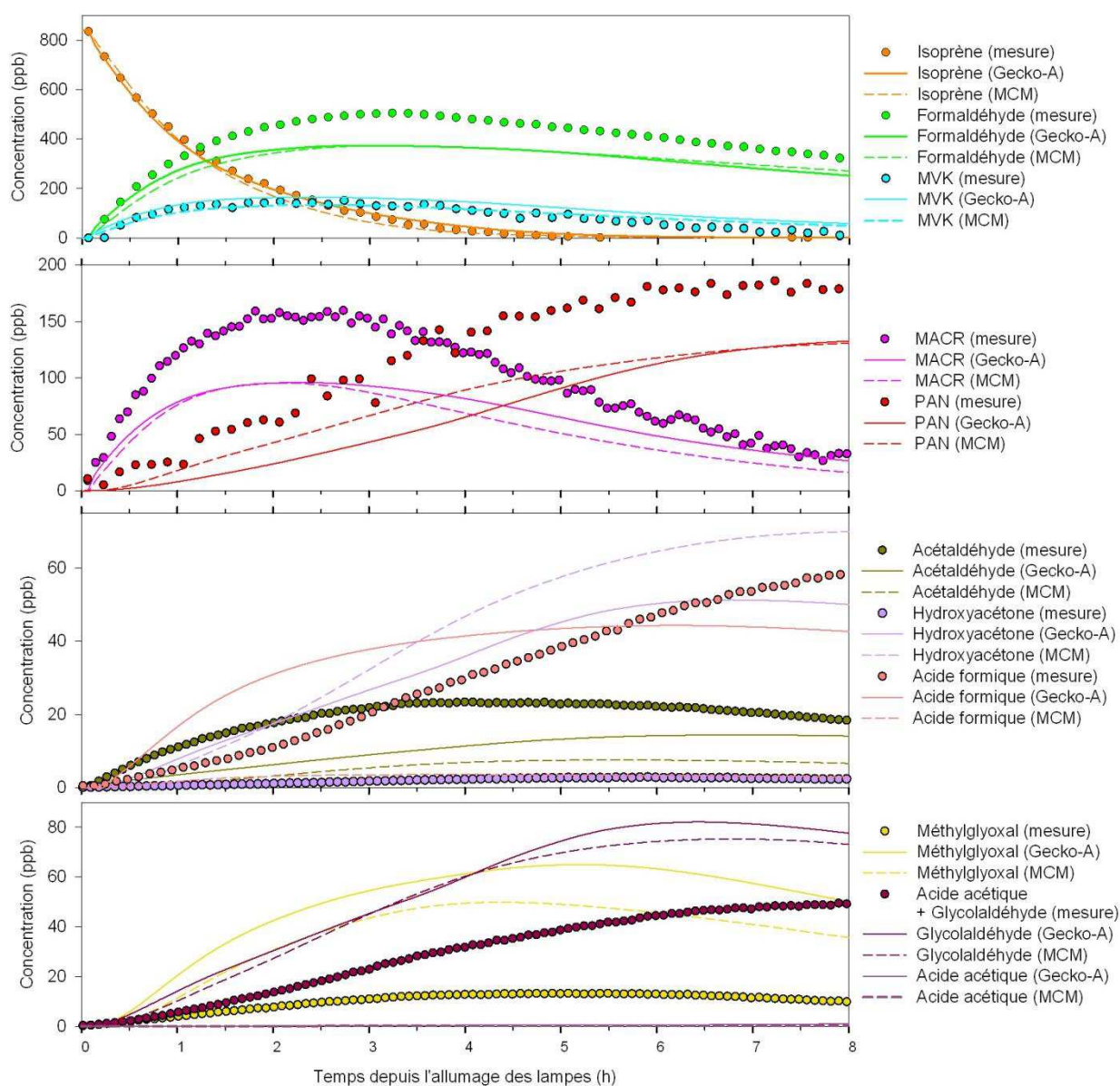


Figure 68 Comparaison des variations temporelles mesurées (points) de l'isoprène et de ses produits d'oxydation, avec celles modélisées en utilisant le MCM (lignes pointillées) et Gecko-A (lignes pleines). Cas de la référence sans contrainte.

La comparaison des profils simulés et observés des produits primaires majeurs présente une production de formaldéhyde et de méthacroléine trop faible dans les modèles (de plusieurs dizaines de ppb), on constate cependant un bon suivi de la production de la méthyl vinyl cétone. La formation du 3-méthylfurane n'est pas implémentée dans les modèles utilisés, sa simulation ne peut donc pas être présentée. La comparaison des rendements primaires obtenus avec les modèles et de ceux obtenus expérimentalement sont présentés dans le Tableau 14 et laissent bien transparaître les différences observées.

| Produits | Rendements | Expérimental/modélisation |
|---------------------|------------|---------------------------|
| Formaldéhyde | 0,82 | Expérimental |
| | 0,69 | Modélisation (Gecko-A) |
| | 0,63 | Modélisation (MCM) |
| Méthacroléine | 0,28 | Expérimental |
| | 0,21 | Modélisation (Gecko-A) |
| | 0,21 | Modélisation (MCM) |
| Méthyl vinyl cétone | 0,32 | Expérimental |
| | 0,35 | Modélisation (Gecko-A) |
| | 0,28 | Modélisation (MCM) |

Tableau 14 Comparaison des rendements primaires de l'expérience du 28/01/13 obtenus par expérimentalement et à l'aide des modèles pour la référence sans contrainte.

La comparaison des résultats montre également que la production de PAN est plus tardive pour le modèle utilisant Gecko-A, et plus faible pour les deux modèles. Une production plus faible est également constatée pour l'acétaldéhyde, qui semble présenter une production primaire dans cette expérience. Les autres produits gazeux simulés présentent, inversement, une production beaucoup plus importante que ce qui est observé expérimentalement, leur simulation par les modèles est donc peu représentative.

Les modèles montrent également l'existence d'une production MPAN entre une dizaine et une trentaine de ppb. Ces variations ont été comparées à celles du fragment (m103 (C₄H₆O₃)H⁺) spécifique du MPAN, les variations observées sont proches de celles obtenues dans la modélisation par Gecko-A (Annexe 6).

La formation d'AOS a également été modélisée et les résultats de cette modélisation sont présentés dans la Figure 69.

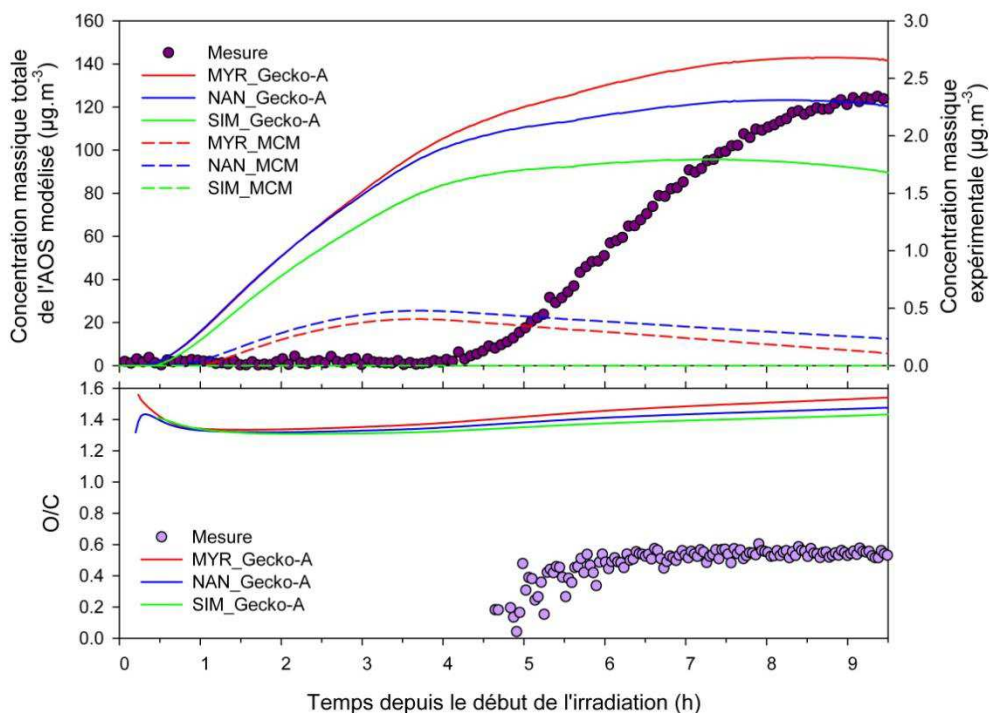


Figure 69 Comparaison des variations temporelles mesurées (points) de la concentration massique totale et du rapport O/C de l'AOS, avec celles modélisées en utilisant le MCM (lignes pointillées) et Gecko-A (lignes pleines) pour les trois méthodes d'estimation des pressions de vapeur saturante. Cas de la référence sans contrainte.

On peut constater dans cette comparaison que les concentrations en aérosol mesurées et simulées divergent fortement, et ce, aussi bien sur leurs valeurs, que sur leurs profils temporels. En effet, les modélisations par Gecko-A montrent une production d'AOS entre 38 et 56 fois supérieure, et celles par le MCM, environ 10 fois supérieure pour les méthodes NAN et MYR (la méthode SIM ne produisant pas d'AOS). Ce qui équivaut à des rendements entre 4 et 6 % pour Gecko-A et environ 1 % pour le MCM, contre 0,1 % obtenu expérimentalement. La production d'AOS est de plus observée en moyenne trois heures plus tôt dans les modèles. La composition de l'AOS formé semble également différer dans les modèles puisque le ratio O/C simulé par Gecko-A est plus de deux fois supérieur au rapport O/C expérimental, soit d'une valeur d'environ 1,4 ; ce qui est donc bien supérieur aux rapports O/C observés que l'on peut trouver dans la littérature (Tableau 11). L'origine de ce haut rapport O/C peut d'ailleurs être constatée en regardant le top 10 des espèces présentes dans l'AOS simulé par Gecko-A et le MCM (Figure 70) (les valeurs de O/C ne sont pas disponibles pour le MCM cependant les molécules constituant l'AOS sont très similaires à celles de l'AOS modélisé par Gecko-A). Ces espèces sont en effet très fonctionnalisées (fonctions alcool, hydroperoxyde, aldéhyde, acylperoxy nitrate, nitrate) ce qui leur confère un rapport O/C élevé. Ce top 10 représentant la moitié de la masse modélisée, il peut être considéré comme représentatif de la composition totale de l'AOS.

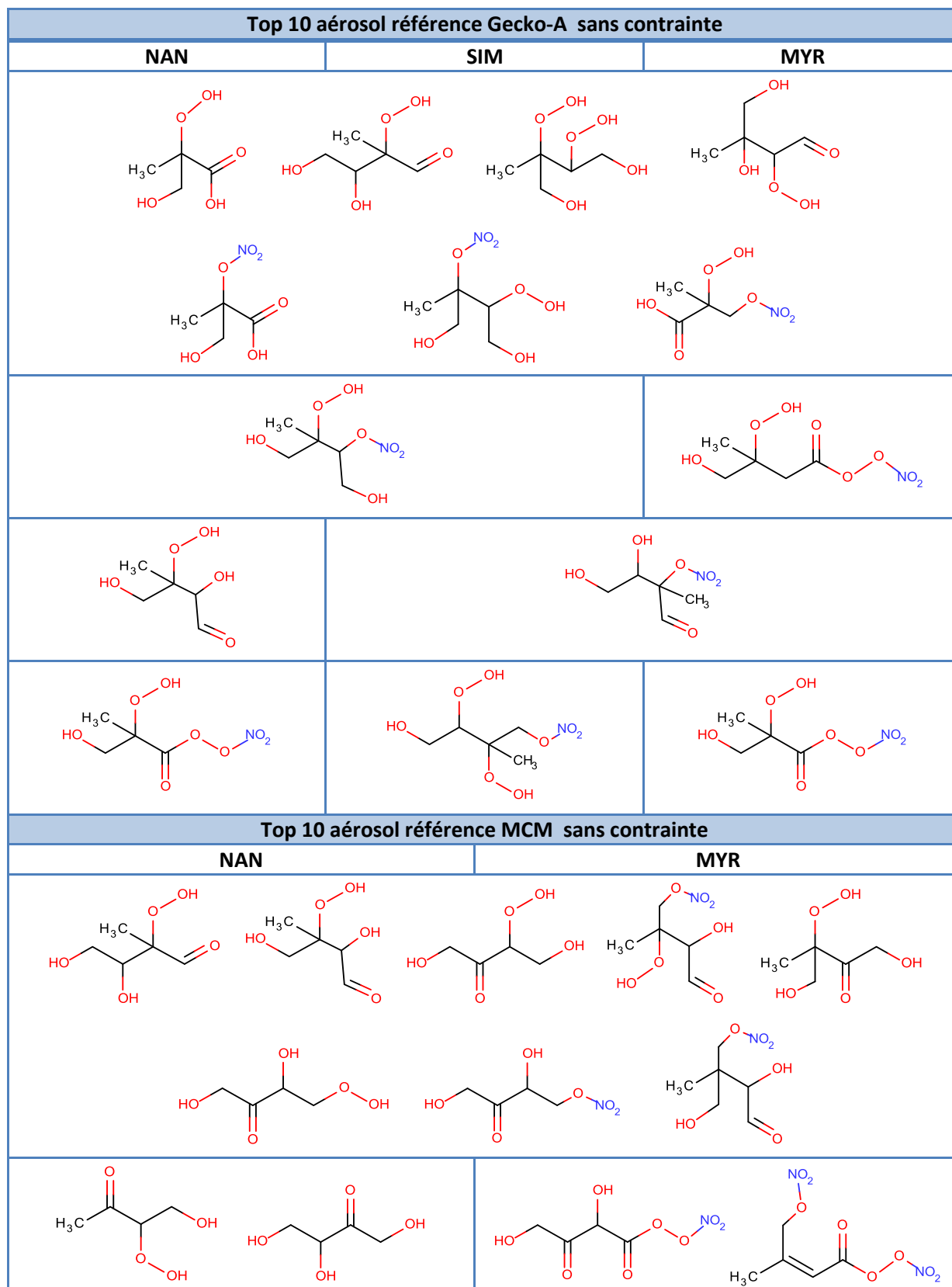


Figure 70 Top 10 des espèces présentes dans l'aérosol pour la modélisation de la référence sans contrainte de l'expérience du 28/01/13 en utilisant Gecko-A et le MCM.

La modélisation ainsi présentée constitue notre cas de référence pour les tests de sensibilité présentés par la suite et sera appelée « référence sans contrainte ».

- **Cas de la référence avec contraintes**

Afin d'étudier l'influence d'un meilleur suivi des variations de concentration des NO_x et de l'ozone par le modèle sur les résultats de l'AOS formé, et de palier aux imprécisions dues à une paramétrisation imparfaite du mécanisme auxiliaire (effet des parois, constantes de photolyse,...), des contraintes ont été mises en place. Les concentrations des NO_x, de l'ozone, et de HONO ont donc, pour cela, été forcées sur les valeurs expérimentales (la concentration de OH ne peut pas être contrainte dans le système du fait de sa courte durée de vie). La mise en place de ces contraintes a alors engendré une augmentation de la production d'OH dans le système, il a donc été nécessaire de diviser la valeur du J_{HONO} dans la référence précédente par quatre, soit une division par huit par rapport à la valeur de base. L'erreur sur l'estimation des constantes de photolyse pouvant être évaluée à environ un ordre de grandeur, une valeur de $6,1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pour J_{HONO} reste donc plausible.

Du fait de la présence d'eau dans l'enceinte, la mesure du NO₂ à l'aide de l'IRTF n'est pas possible. De plus, compte tenu de la présence de HONO et d'autres espèces azotées interférentes, la mesure de NO₂ par l'analyseur montre une surestimation de la concentration réellement présente dans la chambre. Ainsi, afin de pouvoir forcer la concentration de NO₂ sur des valeurs expérimentales, il a été nécessaire d'appliquer un facteur correctif sur les concentrations de ces interférents pour les déduire des concentrations de NO₂ mesurées par l'analyseur. La réponse des interférents dépendant de leur nature chimique et de l'état de l'instrument, cette correction peut être difficile à déterminer. Cependant, lors d'une intercomparaison entre plusieurs instruments effectuée lors de la campagne de terrain MCMA (Mexico City Metropolitan Area), Dunlea et al. (2007) ont montré l'existence d'un facteur correctif compris entre 0,66 et 0,44. Un des interférents azotés étant l'acide nitreux, il a été considéré que seule sa concentration interférait avec le signal de l'analyseur avant le début de l'irradiation. Ainsi, par comparaison des concentrations de NO₂ mesurées par l'analyseur et l'IRTF pour l'expérience du 16/01/13 (expérience où l'humidité relative est inférieure à 1 %HR) a permis d'évaluer la contribution de HONO à environ 0,6 dans le signal de l'analyseur. Afin de déterminer la concentration des autres interférents azotés, il a fallu calculer, dans un premier temps, la concentration de l'ensemble de l'azote réactif ($N_{\text{azote réactif}}$) dans le système. Pour cela, il est nécessaire de prendre en compte l'ensemble des espèces concernées injectées dans le système, soit, à un instant t donné :

$$N_{\text{azote réactif}} = [NO]_0 + [HONO]_0 + [NO_2]_{\text{réelle},0} + [NO]_{\text{flux continu}} \quad (\text{E 3.8})$$

Soit

$$N_{\text{azote réactif}} = [NO]_0 + [HONO]_0 + [NO_2]_{an,0} - 0,6[HONO]_0 + [NO]_{flux\ continu} \quad (E\ 3.9)$$

Avec $[NO_2]_{an,0}$ la concentration de NO_2 mesurée par l'analyseur à l'instant initial; et $[NO]_{flux\ continu}$ la concentration du flux continu de NO à l'instant t considéré.

La concentration totale de l'azote réactif dans le système ainsi déterminée, il a ensuite été possible de déterminer la valeur du coefficient (α) de contribution des autres interférents azotés (notés NO_y) à partir de la relation suivante :

$$[NO_2]_{réelle,t} = [NO_2]_{an,t} - 0,6[HONO]_t - \alpha [NO_y]_t \quad (E\ 3.10)$$

Avec

$$[NO_y]_t = N_{\text{azote réactif}} - [NO]_t - [HONO]_t - [NO_2]_{réelle,t} \quad (E\ 3.11)$$

D'où

$$[NO_2]_{réelle,t} = \left(\frac{1}{1-\alpha} \right) ([NO_2]_{an,t} - (\alpha - 0,6)[HONO]_t - \alpha N_{\text{azote réactif}} - \alpha [NO]_t) \quad (E\ 3.12)$$

La valeur du coefficient α est ensuite ajustée afin que la décroissance de l'isoprène soit bien reproduite par le modèle. La contribution des NO_y dans la concentration de NO_2 mesurée par l'analyseur a ainsi pu être estimée à 0,32. Il semble ainsi que notre analyseur présente une participation des interférents moins élevée que ce qui a pu être observé par Dunlea et al. (2007).

Afin de vérifier que le coefficient choisit est cohérent avec le modèle, on détermine la valeur modélisée de la concentration de NO_2 mesurée par l'analyseur selon l'égalité suivante :

$$[NO_2]_{an,modèle} = [NO_2]_{réelle,modèle} + 0,6[HONO]_t + 0,32([PANs] + [Nitrates] + 2[N_2O_5]) \quad (E\ 3.13)$$

Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 71. On y constate que les concentrations modélisées présentent des variations similaires mais avec des valeurs inférieures à celles mesurées (de 30 % au maximum), qui restent correctes au vu des incertitudes.

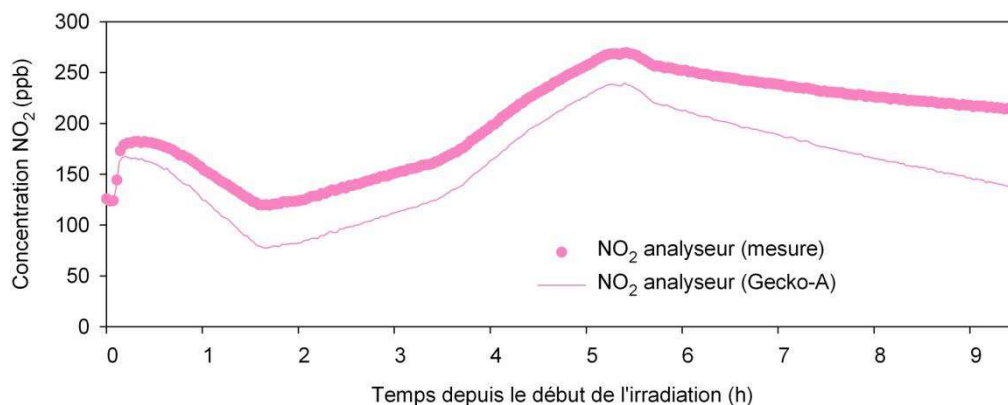


Figure 71 Comparaison de la variation temporelle de la concentration de NO_2 telle que mesurée par l'analyseur en présence d'interférents avec celle estimée par le modèle.

Les résultats modélisés de l’ozone, de l’isoprène, de HONO, des NO_x et de OH pour la référence avec contraintes sont présentés dans la Figure 72.

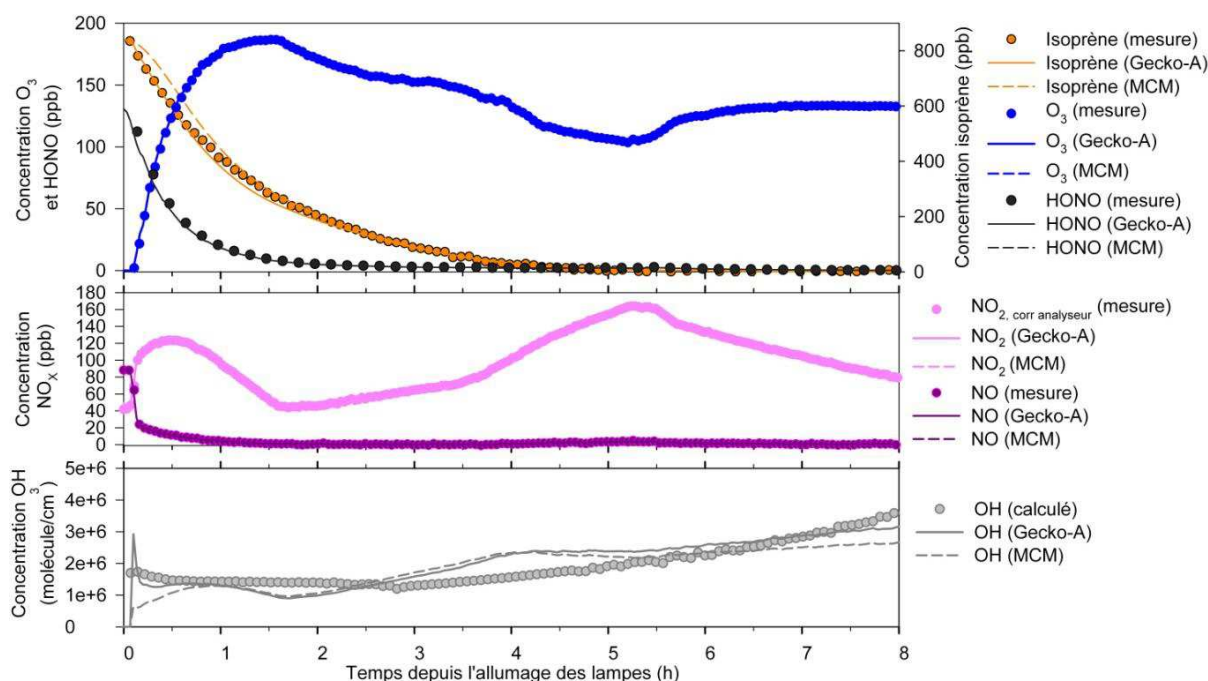


Figure 72 Comparaison des variations temporelles mesurées ou calculées (points) de l’isoprène, de l’ozone, de HONO, des NO_x et de OH, avec celles modélisées en utilisant le MCM (lignes pointillées) et Gecko-A (lignes pleines). Cas de la référence avec contraintes.

On observe, dans le cas de la référence avec contraintes, un meilleur suivi de la décroissance de l’isoprène pour Gecko-A que pour le MCM où la décroissance est plus lente durant la première heure d’irradiation du fait de la modélisation d’un taux d’OH plus faible durant cette période. Concernant les produits primaires majeurs (Figure 73), on observe un bon suivi du début de la production de formaldéhyde et de méthyl vinyl cétone par Gecko-A, la production de méthacroléine étant trop faible. Le modèle utilisant le MCM présente une production plus tardive de ces produits, conséquence directe de la consommation trop lente de l’isoprène durant la première heure d’irradiation. Les rendements primaires obtenus sont présentés dans le Tableau 15.

| Produits | Rendements | Expérimental/modélisation |
|---------------------|------------|---------------------------|
| Formaldéhyde | 0,82 | Expérimental |
| | 0,74 | Modélisation (Gecko-A) |
| | 0,65 | Modélisation (MCM) |
| Méthacroléine | 0,28 | Expérimental |
| | 0,22 | Modélisation (Gecko-A) |
| | 0,22 | Modélisation (MCM) |
| Méthyl vinyl cétone | 0,32 | Expérimental |
| | 0,36 | Modélisation (Gecko-A) |
| | 0,29 | Modélisation (MCM) |

Tableau 15 Comparaison des rendements primaires de l’expérience du 28/01/13 obtenus par expérimentalement et à l’aide des modèles pour la référence avec contraintes.

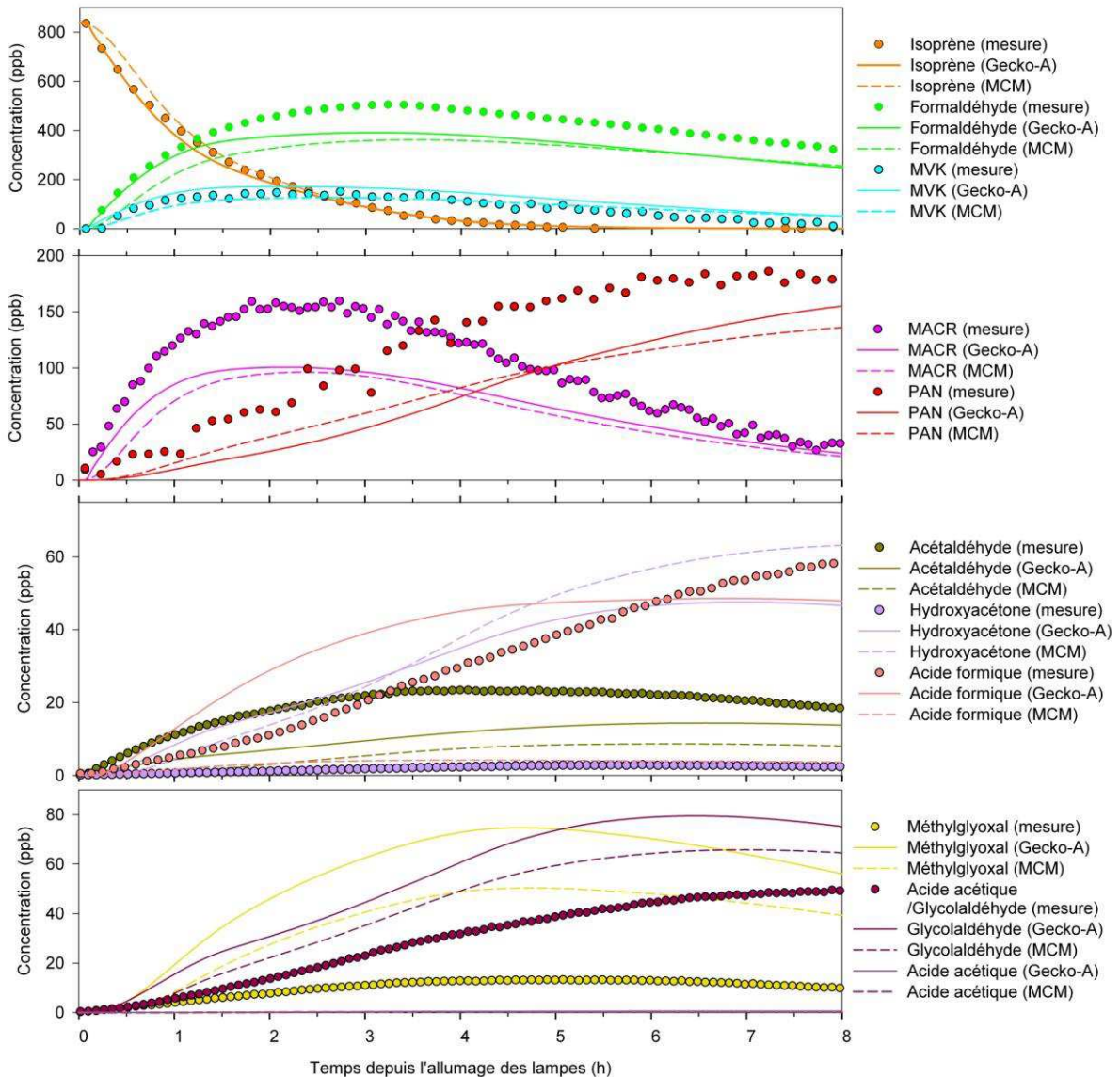


Figure 73 Comparaison des variations temporelles mesurées (points) des autres espèces gazeuses, avec celles modélisées en utilisant le MCM (lignes pointillées) et Gecko-A (lignes pleines). Cas de la référence avec contraintes.

Les résultats obtenus montrent également que les variations du PAN sont bien suivies par les modèles, leurs valeurs sont cependant trop faibles comparativement aux observations. En ce qui concerne les autres espèces gazeuses mesurées, on constate les mêmes divergences que pour la référence sans contrainte. Une formation modélisée de MPAN entre une dizaine et une trentaine de ppb est également observée (Annexe 7).

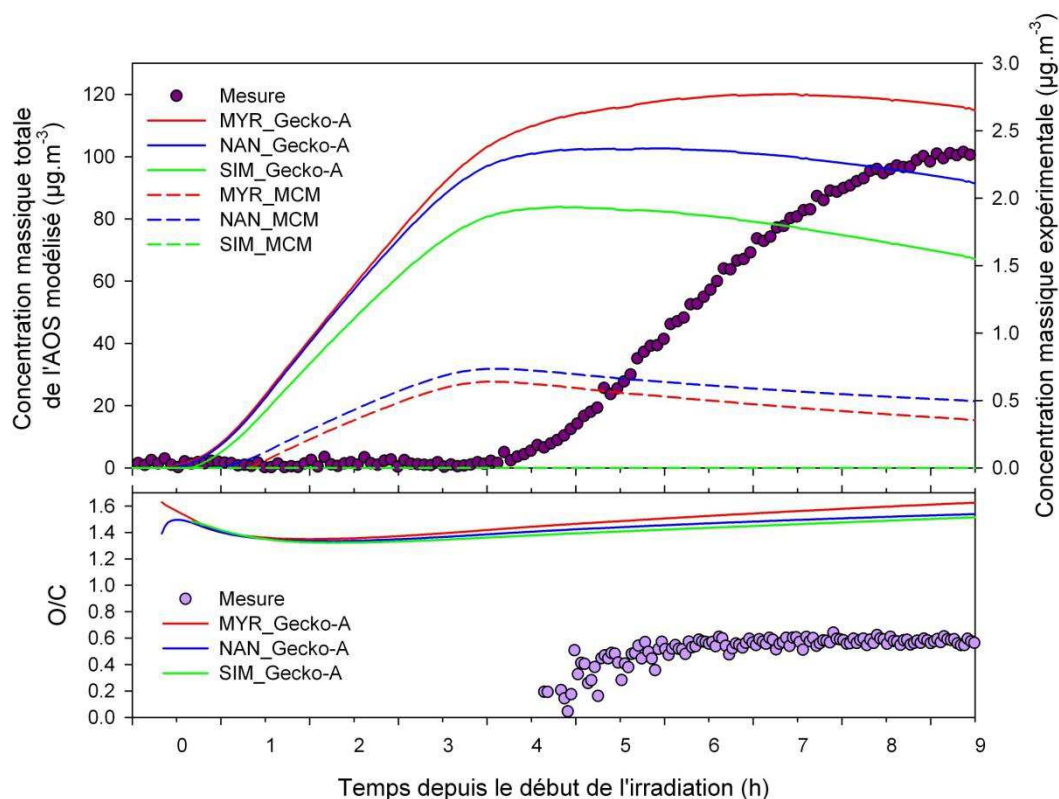


Figure 74 Comparaison des variations temporelles mesurées (points) de la concentration massique totale et du rapport O/C de l'AOS, avec celles modélisées en utilisant le MCM (lignes pointillées) et Gecko-A (lignes pleines) pour les trois méthodes d'estimation des pressions de vapeur saturante. Cas de la référence avec contraintes.

Concernant la comparaison des profils simulés et observés pour la formation d'AOS (Figure 74), on constate que, malgré un meilleur suivi des concentrations de NO_x et d'ozone (et donc d'un rapport $\frac{\text{NO}_2}{\text{NO}}$ plus réaliste), la masse d'aérosol obtenue est trop élevée, ainsi que le rapport O/C. Ce n'est donc pas un défaut dans le suivi des variations de ces composés qui explique les trop fortes concentrations d'AOS obtenues. Le top 10 de l'AOS est très similaire à celui obtenu pour le référence sans contrainte, d'où un rapport O/C équivalent.

La modélisation présentée ci-dessus sera appelée « référence avec contraintes » lors des tests de sensibilité présentés ci-dessous.

3.1.3.2. Tests de sensibilité

Afin d'essayer d'identifier les causes de l'obtention, par la modélisation, d'une masse et d'un rapport O/C trop élevés, nous avons procédé à la mise en place de tests de sensibilité. Ces tests nécessitant, pour la plupart, une modification du schéma chimique, l'ensemble des tests a été effectué en utilisant Gecko-A. Seuls les résultats obtenus avec la méthode d'estimation des pressions de vapeur saturante de Nannoolal et al. (2008) sont présentés. Les tests seront comparés à l'un des deux cas de référence présentés plus haut.

Afin de diminuer la masse d'aérosol obtenue, deux approches ont été investiguées. La première porte sur l'augmentation de la fragmentation des espèces formées, permettant ainsi la production d'espèces plus volatiles, supposées ne pas contribuer à la formation d'aérosol. La deuxième approche, elle, se base sur la perte directe de précurseur d'AOS en introduisant des pertes aux parois.

- **Sensibilité de la formation d'aérosol aux voies de fragmentation**

Il est possible que le modèle ne reproduise pas correctement certains processus menant à la formation d'espèces plus volatiles comme par exemple des processus en phase gazeuse menant à la rupture de liaisons carbone-carbone. Nous nous sommes donc intéressés à deux processus permettant la rupture de ces liaisons : la voie de décomposition des radicaux alkoxyles (RO) et la photolyse.

- Test de sensibilité de la masse d'AOS formé à la voie de décomposition des RO

Comme on a pu le voir dans le chapitre 1, les radicaux alkoxyles évoluent suivant trois voies réactionnelles principales: la réaction avec O₂, la décomposition et l'isomérisation. Le rapport de branchement entre ces trois voies déterminant ainsi l'évolution des radicaux et la nature des produits secondaires. Dans Gecko-A, les relations structure/réactivité (SAR, Structure Activity Relationship) permettant d'estimer les constantes cinétiques d'évolution des radicaux alkoxyles ont été développées par Atkinson (Atkinson (1997); Aschmann and Atkinson (1999); Atkinson (2007)).

Ainsi, le premier test réalisé permettant d'évaluer la sensibilité de la formation d'AOS aux réactions de décomposition des alkoxyles a consisté à remplacer cette SAR par celle de Vereecken and Peeters (2009) censée favoriser cette décomposition. On n'observe cependant pas de changement notable des concentrations modélisées en utilisant cette SAR. Un autre test a donc ensuite été réalisé en observant les variations de masse d'AOS formé lors de l'application d'un facteur multiplicatif sur l'ensemble des constantes cinétiques du processus considéré. Les constantes cinétiques de décomposition ont ainsi été augmentées de un à trois ordres de grandeur.

Les résultats sur la masse totale d'aérosol obtenus pour ce test de sensibilité sont présentés dans la Figure 75. On peut remarquer qu'une augmentation des constantes cinétiques de décomposition, même de trois ordres de grandeur, n'affecte que très peu la masse d'aérosol formé.

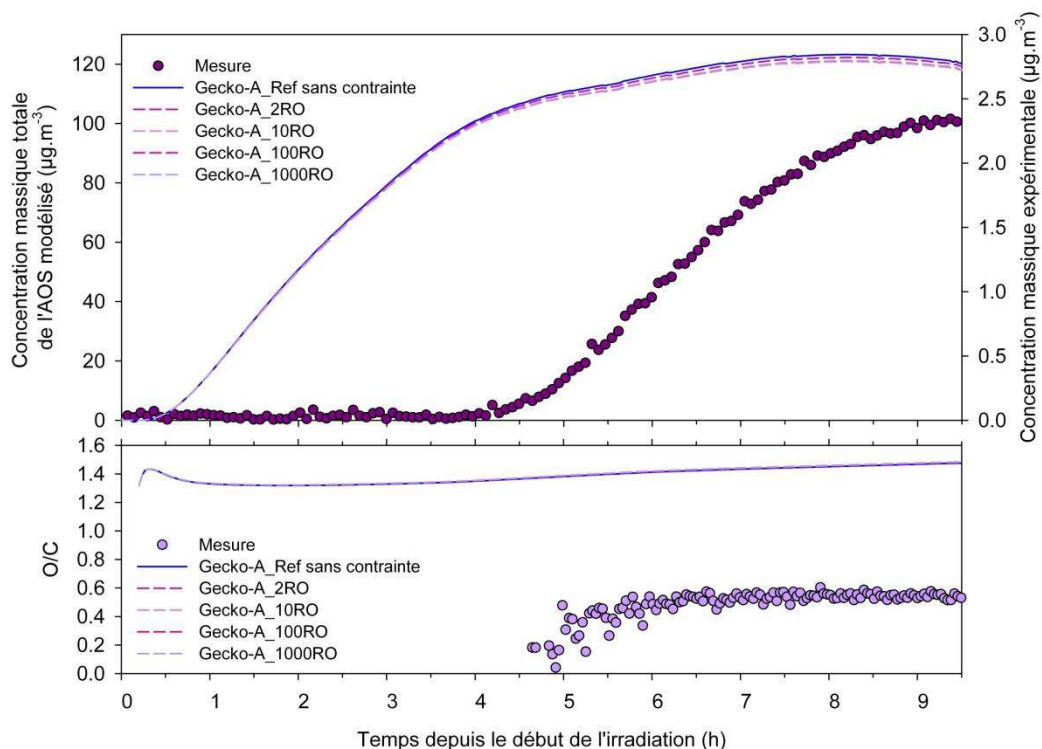


Figure 75 Comparaison des variations temporelles mesurées (points) de la concentration massique totale et du rapport O/C de l'AOS, avec celles modélisées avec Gecko-A pour la référence sans contrainte (ligne pleine) et pour les tests de sensibilité sur la décomposition des RO (lignes pointillées) pour la méthode d'estimation des pressions de vapeur saturante NAN.

Ce résultat s'explique en fait assez aisément. En effet, l'étude, dans le schéma chimique utilisé pour la référence, d'un certain nombre de radicaux alkoxyles montre que la voie de fragmentation est déjà majoritaire par rapport aux autres voies, d'où le peu de changement observé lors de la multiplication de cette voie. Il ne semble donc pas que ce soit une sous-estimation des voies de fragmentation de RO qui soit à l'origine des divergences constatées entre le modèle et les données expérimentales sur la masse d'AOS formé.

• Test de sensibilité de la masse d'AOS formé aux constantes de photolyse

Une autre voie pouvant mener à la scission d'une liaison carbone-carbone dans une molécule est sa photolyse, des tests de sensibilité sur les constantes de photolyse ont donc été réalisés. Pour réaliser ces tests de sensibilité, plusieurs voies ont été explorées. Il a pu être montré dans la référence que l'AOS formé dans le modèle était composé essentiellement d'hydroperoxydes, un des tests a donc consisté à multiplier par dix l'ensemble des constantes de photolyse des hydroperoxydes (« JOOH »). Dans Gecko-A, les constantes de photolyse des hydroperoxydes et des hydroperoxy acides (RCO(OOH)) ont pour valeur celle du méthyl-hydroperoxydes (CH_3OOH), c'est-à-dire $3,1 \cdot 10^{-6} \text{s}^{-1}$. Un autre test a été effectué en multipliant également par 10 les constantes de photolyse des hydroperoxy acides (« JOOH+JCOOOH »). On obtient, pour ces deux tests, des résultats similaires avec une légère augmentation de la masse d'AOS formé, et une influence négligeable sur le rapport

O/C (Figure 76). Deux autres tests sur les constantes de photolyse ont été réalisés mais, cette fois-ci, en appliquant un facteur multiplicatif à l'ensemble des constantes de photolyse n'ayant pas de valeur spécifiquement connue (« allJ »). Le facteur multiplicatif est de ± 10 pour explorer la gamme d'incertitude sur les constantes de photolyse.

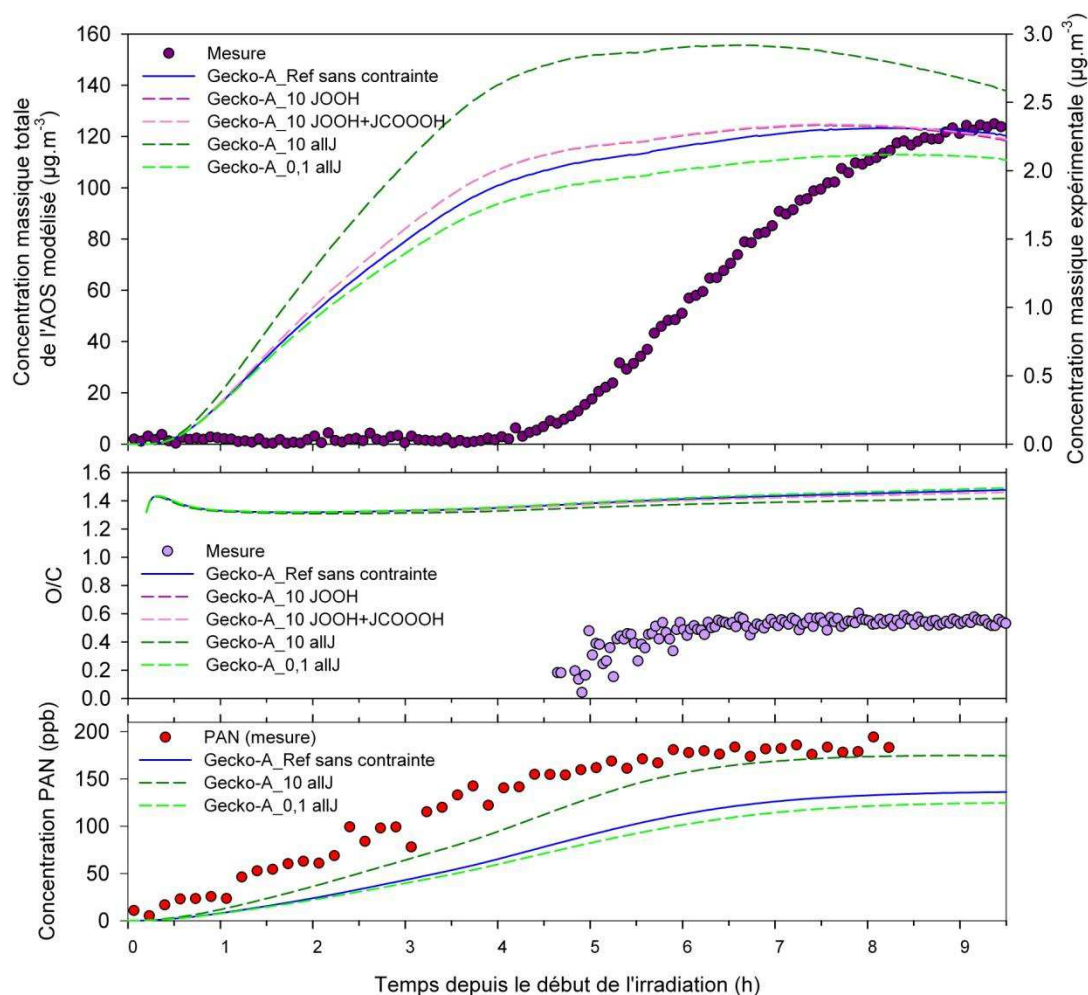


Figure 76 Comparaison des variations temporelles mesurées (points) de la concentration massique totale et du rapport O/C de l'AOS et de la concentration de PAN, avec celles modélisées avec Gecko-A pour la référence sans contrainte (ligne pleine) et pour les tests de sensibilité sur les constantes de photolyse (lignes pointillées) pour la méthode d'estimation des pressions de vapeur saturante NAN.

On constate sur la Figure 76 que, comme pour les tests précédents sur les constantes de photolyse, une multiplication par 10 de celle-ci a tendance à augmenter la masse d'AOS formé, et on remarque une très légère baisse du rapport O/C. Il n'y a pas de changement notable dans la concentration des produits primaires, mais on remarque une augmentation du PAN, de l'hydroxyacétone et du glycolaldéhyde formés. La composition du top 10 de l'aérosol est très proche de celle obtenue avec la référence, cependant, on observe globalement une augmentation forte des contributions des composés comportant plusieurs fonctions hydroxyles et hydroperoxydes. La formation accrue de ces composés pourrait être expliquée par la présence d'une concentration modélisée de HO₂ plus importante. A l'inverse, lorsqu'on divise par 10 les constantes de photolyse,

on observe une diminution de la formation d'aérosols mais avec une plus faible ampleur, ainsi qu'une diminution du PAN et pas de changement dans la composition chimique. On constate donc que, pour minimiser la concentration d'AOS formé, il faudrait plutôt réduire les constantes de photolyse en phase gazeuse. La division par 10 de ces constantes n'est cependant pas suffisante pour diminuer la masse d'aérosol jusqu'à celle observée, l'incertitude relative aux constantes de photolyse n'apparaît ainsi pas comme un facteur susceptible d'expliquer l'origine des divergences entre le modèle et les observations constatées dans cette étude.

- **Sensibilité de la formation d'aérosol aux pertes aux parois d'espèces organiques**

Nous avons pu voir plus haut que, pour correctement paramétrer le modèle, il y avait besoin de rajouter aux schémas chimiques des réactions aux parois, et notamment, des pertes. Si les réactions ainsi introduites portent sur des espèces inorganiques, il est également possible que des réactions aux parois impliquant des espèces organiques existent. Ainsi, si les espèces les moins volatiles sont perdues aux parois, cela aura tendance à réduire les concentrations de précurseurs d'AOS. La présence de pertes non négligeables d'espèces semi-volatiles aux parois a notamment été constatée pour des chambres en téflon (Loza et al., 2010; Matsunaga and Ziemann, 2010). Les hydroperoxydes présentant une part importante de l'aérosol modélisé, nous avons testé la sensibilité de la formation d'AOS aux pertes aux parois des hydroperoxydes.

La valeur de base utilisée pour ces tests a été déterminée à l'aide de la décroissance du peroxyde d'hydrogène observée dans la chambre dans le noir. La constante de vitesse de cette décroissance a été estimée à 10^{-4} s^{-1} . L'utilisation de cette constante de vitesse pour les pertes aux parois des hydroperoxydes permet de diminuer la masse d'aérosol d'environ 30 % (Figure 77), l'influence de ces pertes n'est donc pas négligeable. Cependant, la perte observée n'étant pas suffisante, des tests supplémentaires ont été effectués avec des constantes plus élevées (10^{-3} s^{-1} et 10^{-2} s^{-1}). Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 77. On remarque alors que la mise en place de pertes aux parois des hydroperoxydes avec une constante de 10^{-2} s^{-1} permet de se rapprocher de la masse obtenue expérimentalement puisque la masse atteinte par le modèle est de $14 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, contre $2,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ dans l'expérience. Cette masse reste toutefois six fois supérieure à la valeur expérimentale, et il est important de noter qu'une perte aux parois de constante de vitesse si élevée est peu réaliste.

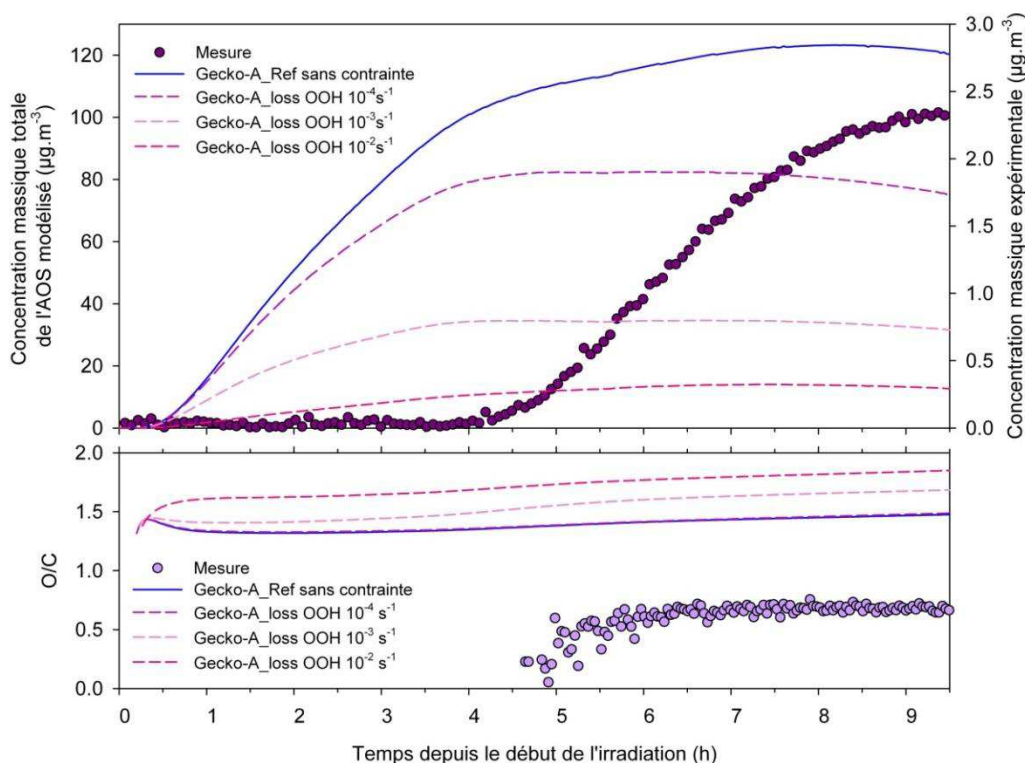


Figure 77 Comparaison des variations temporelles mesurées (points) de la concentration massique totale et du rapport O/C de l'AOS, avec celles modélisées avec Gecko-A pour la référence sans contrainte (ligne pleine) et pour les tests de sensibilité sur les pertes aux parois des hydroperoxydes (lignes pointillées) pour la méthode d'estimation des pressions de vapeur saturante NAN.

Cette forte perte aux parois des hydroperoxydes montre également une forte augmentation du rapport O/C (qui est déjà trop élevé), ceci s'expliquant par le fait que les hydroperoxydes présents dans l'aérosol de la référence sont remplacés par des PANs ou des nitrates organiques, qui présentent un rapport O/C plus élevé. Un exemple des molécules obtenues dans ce cas est donné dans la Figure 78.

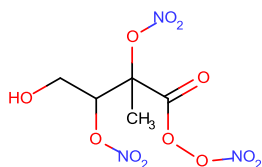


Figure 78 Exemple de structure de composé obtenu dans le test de sensibilité sur les pertes aux parois des hydroperoxydes

Compte tenu de la forte perte aux parois des hydroperoxydes nécessaire pour se rapprocher de la masse d'AOS obtenue expérimentalement et du très fort rapport O/C résultant, il ne semble pas que ces pertes constituent une solution satisfaisante au problème soulevé.

Des tests de sensibilité similaires ont également été effectués sur les radicaux peroxydes (RO_2), en leur affectant des pertes aux parois avec des constantes de vitesse de 10^{-4} et 10^{-3} s^{-1} , mais aucune influence significative n'a été observée sur la formation d'aérosol. Les tests suivants se sont donc plutôt concentrés sur la chimie de ces radicaux.

- **Sensibilité de la formation d'aérosol à la chimie des radicaux peroxyde**

La masse d'aérosol modélisée étant dominée par les hydroperoxydes, cela implique que les radicaux RO_2 réagissent principalement avec HO_2 , du fait de la diminution rapide des concentrations de NO dans le système. Deux pistes ont alors été explorées pour voir si la modification de l'importance de la voie RO_2+NO avait une influence sur la formation d'AOS.

- Test de sensibilité de la masse d'AOS formé à la voie RO_2+NO

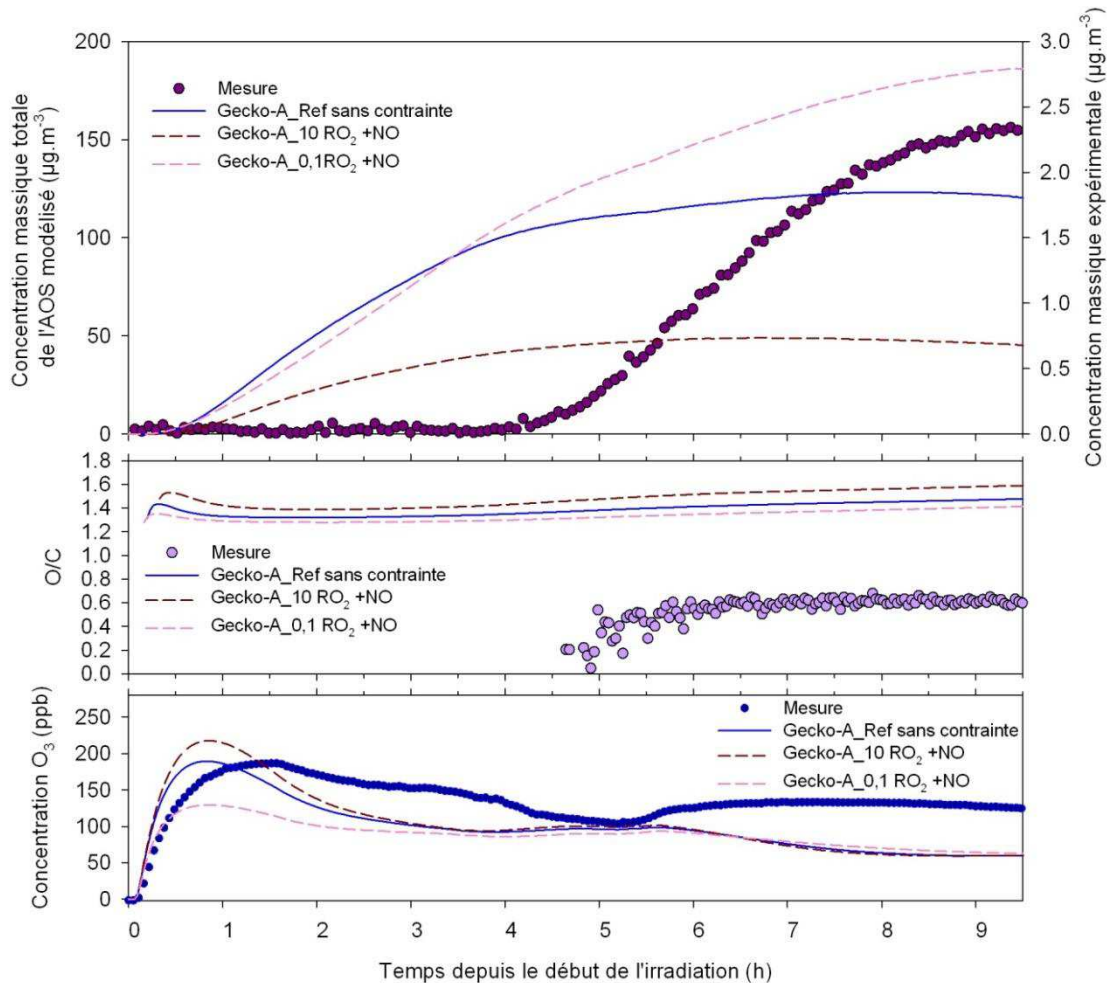


Figure 79 Comparaison des variations temporelles mesurées (points) de la concentration massique totale et du rapport O/C de l'AOS, avec celles modélisées avec Gecko-A pour la référence sans contrainte (ligne pleine) et pour les tests de sensibilité sur la voie RO_2+NO (lignes pointillées) pour la méthode d'estimation des pressions de vapeur saturante NAN.

Le premier test de sensibilité réalisé a alors consisté à multiplier ou diviser la voie RO_2+NO par 10 (Figure 79). On constate alors que la division par 10 de cette voie implique une augmentation de la masse d'AOS produit, ainsi qu'une diminution de la production d'ozone. En revanche, la multiplication par 10 de cette voie montre une diminution conséquente de la masse d'AOS (mais qui reste cependant insuffisante) et l'obtention d'une concentration d'ozone plus élevée durant les deux premières heures d'irradiation. Il faut noter toutefois que ce dernier test est limité par la

concentration de NO dans la chambre qui diminue rapidement au cours de l'irradiation, nous nous sommes donc également intéressés à la sensibilité de la masse d'aérosol produit par rapport à la concentration de NO du mélange réactionnel.

• Test de sensibilité de la masse d'AOS formé à la concentration de NO

Ce test a donc consisté à modifier la concentration de NO dans la chambre en ajoutant 2, 10 ou 50 ppb à la concentration mesurée dans la chambre. Il a donc été nécessaire pour ce test de contraindre les concentrations de NO. Les concentrations de NO dans la référence avec contraintes ont ainsi été modifiées pour permettre la réalisation de ce test. Ces tests de sensibilité permettent ainsi d'évaluer, de manière caricaturale, l'influence d'une erreur de mesure (inférieure à 3ppb au maximum) de ce composé sur la formation d'AOS. La modification de la concentration de NO permet ainsi de déplacer le moment où la transition entre le régime fort NO_x et le régime bas NO_x a lieu lors de l'expérience. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 80.

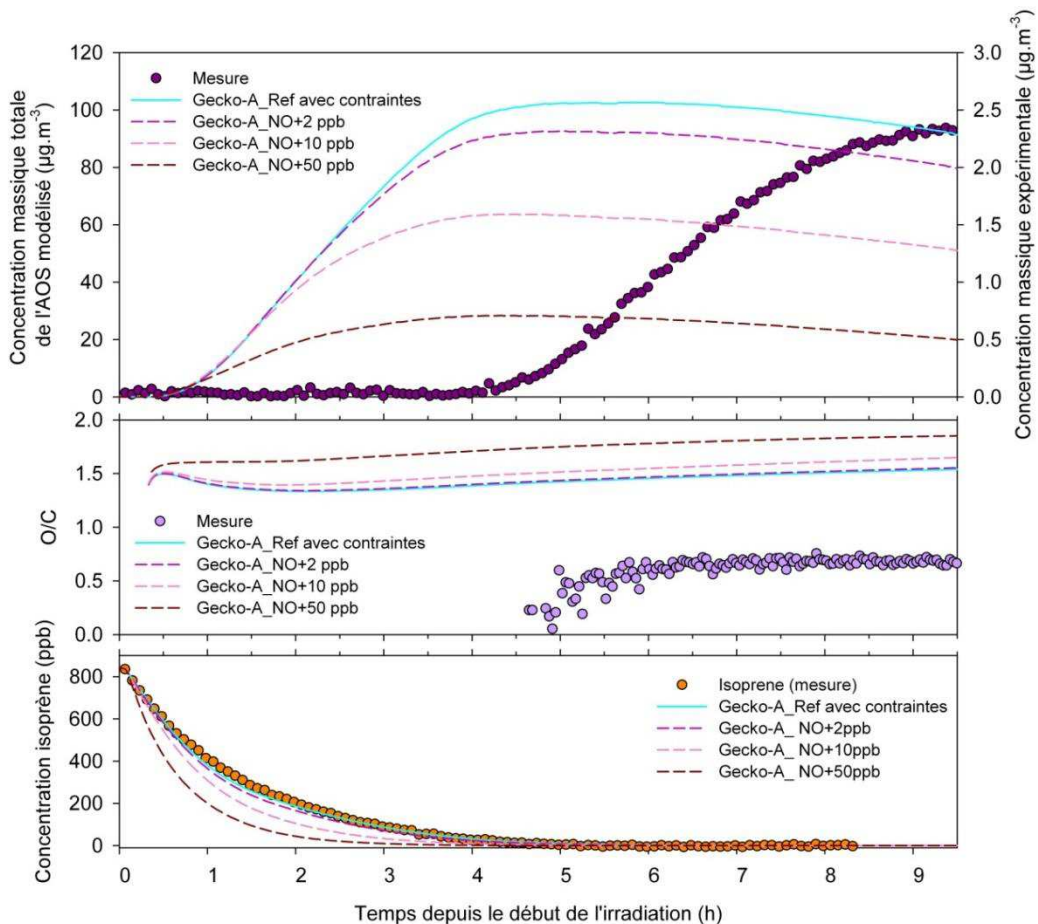


Figure 80 Comparaison des variations temporelles mesurées (points) de la concentration massique totale et du rapport O/C de l'AOS et de l'isoprène, avec celles modélisées avec Gecko-A pour la référence avec contraintes (ligne pleine) et pour les tests de sensibilité sur la concentration de NO (lignes pointillées) pour la méthode d'estimation des pressions de vapeur saturante NAN.

L'ajout d'une quantité supplémentaire élevée de NO (50 ppb) montre une diminution conséquente de la masse d'AOS, cependant, cela implique une consommation trop importante de l'isoprène ainsi qu'un rapport O/C trop élevé du fait de la diminution des espèces portant des fonctions hydroperoxydes au profit d'autres molécules portant des fonction plus oxygénées (acylperoxy nitrate et nitrate). Il est, de plus, peu probable que l'analyseur de NO_x montre une telle erreur sur sa mesure. L'erreur de 2 ppb, beaucoup plus faible et plus probable, montre une diminution de la masse d'AOS beaucoup plus faible mais toutefois non négligeable, il semblerait donc qu'une sensibilité de la formation d'AOS à la concentration de NO existe. L'influence de ce test sur la production d'ozone modélisée ne peut pas être investiguée compte tenu du fait que les concentrations d'ozone sont contraintes.

• Effet du retard à la nucléation

La formation d'AOS modélisée se produit en moyenne trois heures plus tôt que ce qui est observé expérimentalement. Il est probable que cette différence dans le temps d'une apparition notable d'AOS soit une information essentielle qui caractérise fortement les difficultés du modèle à représenter notre système chimique. Il est cependant possible également que, dans une atmosphère trop « propre », en absence de « seeds », et avec un système si peu producteur de matière organique semi-volatile, la nucléation devienne un facteur limitant, peu maîtrisé, dont le déclenchement tardif, retarde à son tour l'accumulation de matière condensée. Pendant ce temps, en phase gazeuse, les composés qui auraient dû condenser, pourraient subir une fragmentation qui affaiblirait les rendements globaux.

Pour tester cette hypothèse, un dernier test de sensibilité a consisté à retarder le moment où les espèces gazeuses modélisées passent en phase particulaire (Figure 81). Le module de transfert de masse n'est ainsi activé qu'au moment où une production d'AOS est observée expérimentalement afin de voir si ce retard permet de réduire la quantité d'espèces condensables avant la formation d'AOS, permettant ainsi de minimiser sa production. Ce test a été réalisé sur la référence sans contrainte et sur le test de sensibilité avec des pertes aux parois d'hydroperoxydes de 10^{-2} s^{-1} , test de sensibilité où la masse d'AOS obtenue est la plus faible.

Les simulations réalisées montrent ainsi (Figure 81) que ce retard à la nucléation n'a que peu d'influence sur la masse d'AOS formé et ne permet donc pas d'expliquer les différences observées entre la mesure et le modèle. Dans tous les tests, on ne voit pas d'influence sur la cinétique de formation de l'AOS. Cependant, il est important de noter que le SMPS ne permet de mesurer l'aérosol produit qu'à partir d'une taille de 10,9 nm. Ainsi, il est possible que, lors de nos expériences,

une formation d'AOS, de taille plus faible que ce qui peut être mesuré, se produisent bien avant le délai constaté.

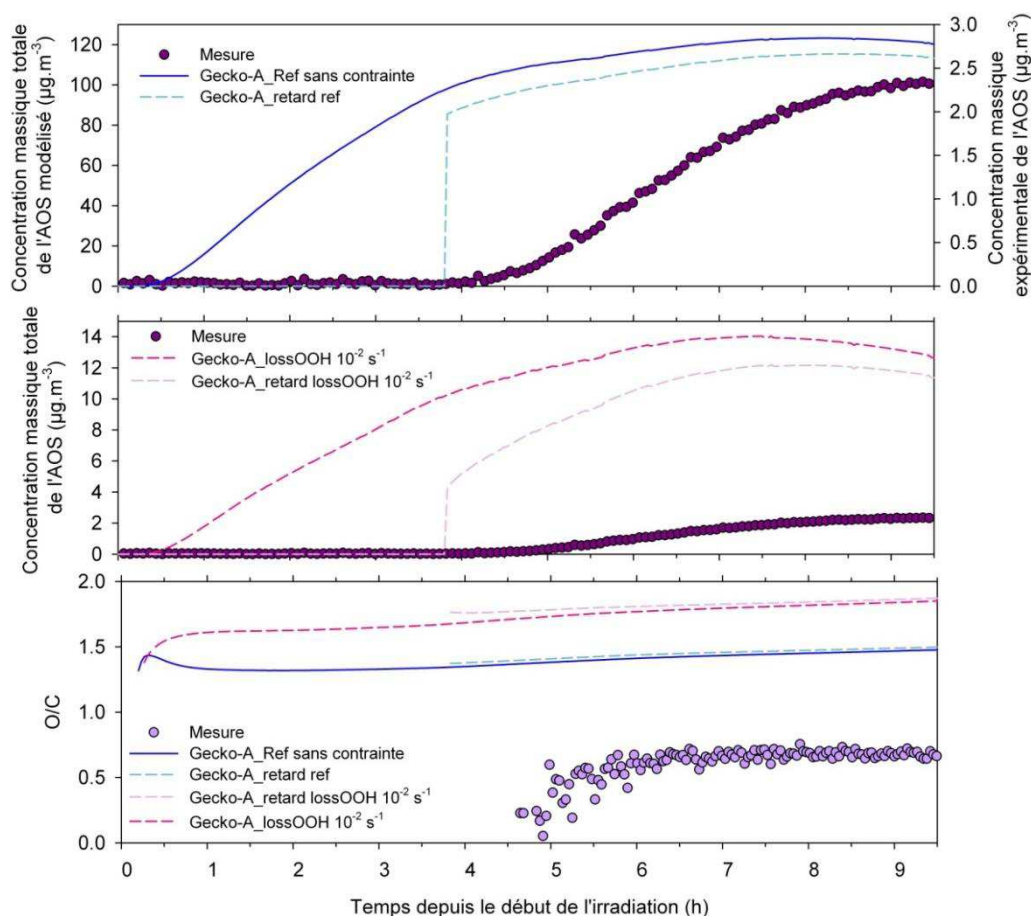


Figure 81 Comparaison des variations temporelles mesurées (points) de la concentration massique totale et du rapport O/C de l'AOS, avec celles modélisées avec Gecko-A pour la référence sans contraintes (ligne pleine), pour la perte aux parois de 10^{-2} s^{-1} des hydroperoxydes (ligne pointillées rose foncé) et pour les tests de sensibilité sur le retard à la nucléation (lignes pointillées bleue et rose clairs) pour la méthode d'estimation des pressions de vapeur saturante NAN.

L'ensemble des tests de sensibilité réalisés montre ainsi que l'obtention d'une masse plus faible pour l'AOS est associée à une augmentation du rapport O/C, il ne semble donc pas que ces tests puissent clairement donner une explication sur la production d'AOS et le rapport O/C trop élevé dans les modèles, ils permettent cependant d'éliminer certaines causes qui ne présentent pas d'influence significative comme par exemple la voie de décomposition des RO. Un rôle central des hydroperoxydes a été mis en évidence du fait de la forte influence de leur perte ou de leur absence de formation sur la production d'AOS. Cependant, ces pertes ont tendance à augmenter le rapport O/C. Afin de mieux caractériser les pertes aux parois des hydroperoxydes, il serait intéressant d'étudier la décroissance de plusieurs hydroperoxydes différents dans la chambre. La fonctionnalisation des espèces simulées étant beaucoup trop importante, il serait également important d'investiguer d'autres voies dans le modèle qui permettrait de moins fonctionnaliser, ceci afin de diminuer le rapport O/C.

3.2. Photooxydation de la méthacroléine

La formation d'aérosols organiques secondaires au cours de la photooxydation de l'isoprène s'est avérée clairement liée aux produits secondaires de cette oxydation. L'apparition d'AOS étant très tardive, il était logique de « déplacer » notre état initial vers un système pouvant représenter un état d'oxydation plus avancé. Notre travail s'est donc porté sur l'étude de la photooxydation de la méthacroléine, produit d'oxydation majeur de l'isoprène supposé jouer un rôle important dans sa production d'AOS (partie {1.5.2.3}).

3.2.1. Caractéristiques de l'état initial

Les valeurs des paramètres et des concentrations des composés à l'état initial pour les différentes expériences réalisées en conditions sèches sont présentées dans le Tableau 16.

| Dates | [MACR] _i (ppb) | Source OH | [NO] _i (ppb) | [NO ₂] _i (ppb) | [HONO] _i (ppb) | Seeds (μg.m ⁻³) | T (°C) | HR (%) |
|----------|------------------------------|-----------------|----------------------------|--|------------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|
| 12/04/11 | 474 | NO _x | 117 | 4 | / | 26,2 | 19 | < 1 |
| 13/04/11 | 480 | NO _x | 123 | 4 | / | 23,9 | 20,8 | < 1 |
| 24/05/12 | 457 | NO _x | 19 | 84 | / | / | 24,2 | < 1 |
| 25/05/12 | 405 | NO _x | 26 | 100 | / | / | 24 | < 1 |
| 28/05/12 | 403 | NO _x | ? ^a | 80 | / | / | 23,8 | < 1 |
| 18/01/13 | 735 | HONO | 88 | 25 ^b | 124 | / | 19,8 | < 1 |
| 21/01/13 | 927 | HONO | 118 | 81 ^b | 150 | / | 19,4 | 5 |
| 23/01/13 | 396 | HONO | 67 | 80 ^b | 153 | / | 19,6 | 1,6 |
| 25/01/13 | 445 | HONO | 39 | 8 ^b | 60 | / | 18,8 | 3,7 |
| 11/03/13 | 400 | HONO | 107 | 38 ^b | 91 | / | 21,8 | 0,7 |

Tableau 16 Valeurs des paramètres et des concentrations à l'état initial pour les expériences de photooxydation de la méthacroléine. ^a Données non disponibles ; ^b Corrigé de l'interférence à HONO.

3.2.2. Résultats expérimentaux

3.2.2.1. Etude des produits d'oxydation en phase gazeuse

Nous allons, dans un premier temps, présenter les résultats obtenus pour les produits en phase gazeuse dont un exemple de leurs variations est présenté dans la Figure 82.

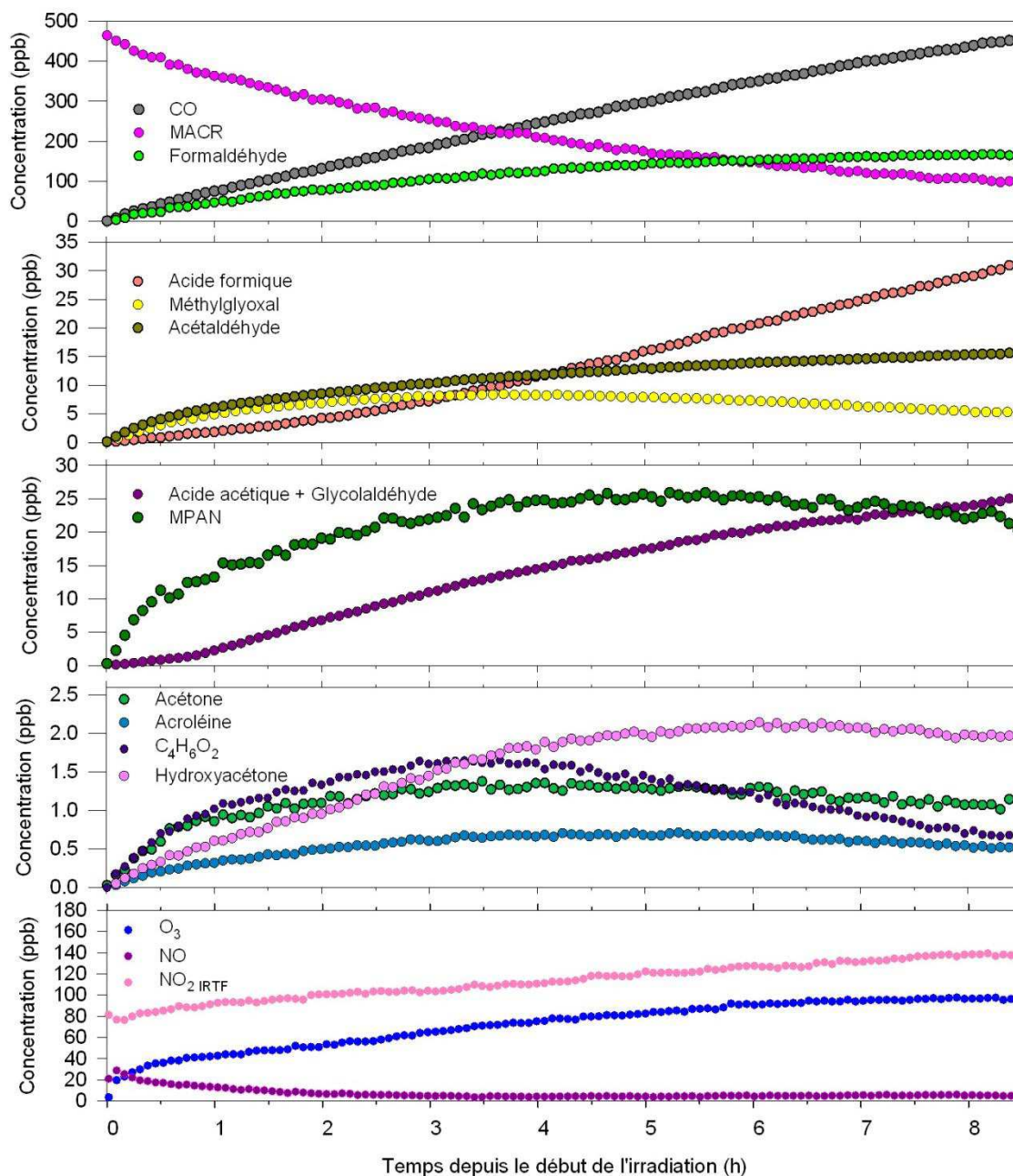


Figure 82 Profils temporels de la méthacroléine, de ses produits d'oxydation, des NO_x et de l'ozone mesurés lors de l'expérience du 24/05/2012.

Lors de ces expériences, on observe, comme pour les expériences de photooxydation de l'isoprène, une production d'ozone avec toutefois des niveaux atteints moins élevés. Dans ce système, on constate également une consommation plus lente des NO_x, l'application du flux continu de NO se fait donc plus tardivement.

Le formaldéhyde, l'hydroxyacétone, le méthylglyoxal, le MPAN et le CO, produits primaires d'oxydation de la méthacroléine déjà observés dans d'autres études (Tuazon and Atkinson, 1990a; Orlando et al., 1999; Galloway et al., 2011) sont également mesurés dans nos expériences.

La durée de vie de la méthacroléine dans le système chimique étudié varie entre 2,8 et 5,3 heures, excepté pour l'expérience du 25 janvier 2013 où celle-ci est de 7,9 heures, ce qui est donc globalement inférieur à sa durée de vie troposphérique estimée à 6,1 heures (Karl et al., 2006). La variabilité des taux de NO_x initiaux influe sur les rendements des espèces produites, et implique donc, pour les rendements primaires, l'obtention d'un encadrement de valeurs plutôt que d'une valeur fixe. Les rendements primaires du formaldéhyde, du méthylglyoxal, de l'hydroxyacétone et de CO, comparés à ceux de la littérature, sont présentés dans le Tableau 17.

| Produits | Rendements | Référence |
|---------------------|--|--|
| Formaldéhyde | 0,3-0,6 0,4-0,7 | Ce travail Orlando et al. (1999) |
| Méthylglyoxal | 0,02-0,05 0,08 (0,002) < 0.12 0,08 (0,004) | Ce travail Tuazon and Atkinson (1990a) Orlando et al. (1999) Galloway et al. (2011) |
| Hydroxyacétone | 0,01-0,1 0,41 (0,03) 0,47 (0,05) 0,39 (0,017) | Ce travail Tuazon and Atkinson (1990a) Orlando et al. (1999) Galloway et al. (2011) |
| Monoxyde de carbone | 0,45-0,85 0,51 (0,04) 0,6-0,8 | Ce travail Tuazon and Atkinson (1990a) Orlando et al. (1999) |

Tableau 17 Rendements de formation des produits primaires issus de la photooxydation de la méthacroléine en présence de NO_x et comparaison avec la littérature.

Les encadrements obtenus sont proches de la littérature, excepté pour l'hydroxyacétone où les rendements sont plus de quatre fois inférieurs dans notre étude. L'origine de cette différence est difficile à déterminer, il ne semble pas que cela soit dû à des pertes aux parois de ce composé dans notre chambre étant donné la faible décroissance de sa concentration observée après sa phase de production. Le MPAN formé au cours des expériences présente lui un rendement compris entre 6 et 23 %, les concentrations mesurées restent approximatives néanmoins elles sont en bon accord avec l'encadrement reporté par Orlando et al. (1999) de 4-30 %. On observe également, dans l'ensemble des expériences, une production primaire non négligeable d'acétaldéhyde, avec un rendement compris entre 3 et 6 %. La mesure de l'ensemble de ces espèces permet ainsi d'obtenir un bilan carbone résolu à environ 45 %. Les mécanismes de formation des principaux composés primaires sont rappelés dans la Figure 83.

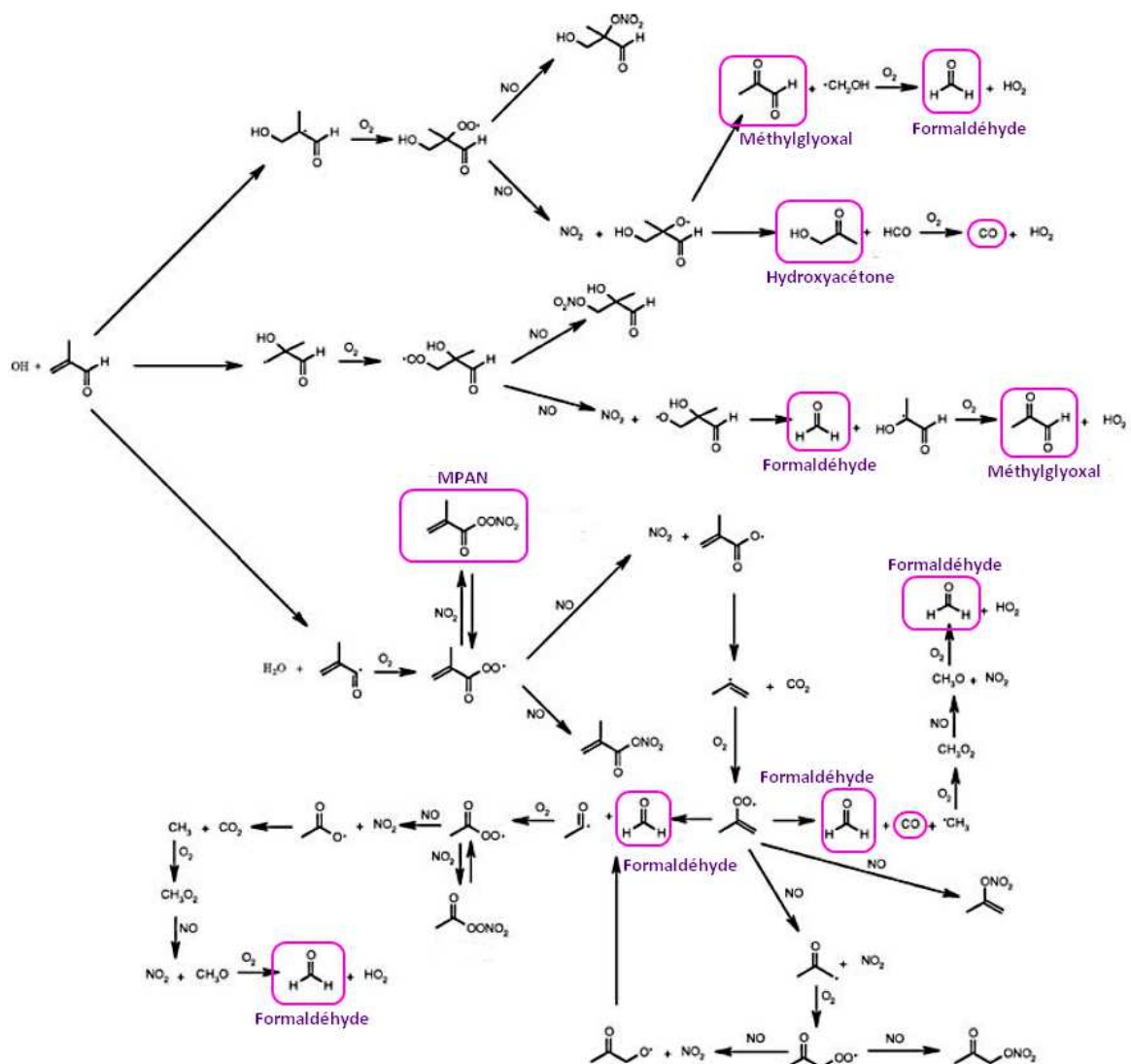


Figure 83 Schéma du mécanisme de la réaction méthacroléine + OH en présence de NOx (d'après Chuong and Stevens (2004)). Les produits détectés dans cette étude sont encadrés.

Lors de ces expériences de photooxydation de la méthacroléine, une formation d'AOS est également observée durant la première heure d'irradiation. Les caractéristiques de cette production sont présentées dans la partie suivante.

3.2.2.2. Etude de la formation de l'AOS

La formation d'AOS est observée généralement entre 10 minutes et une heure après le début de l'irradiation suivant le taux d'OH présent dans le système. Un exemple de la formation d'AOS observée et de ses caractéristiques est montré dans la Figure 84.

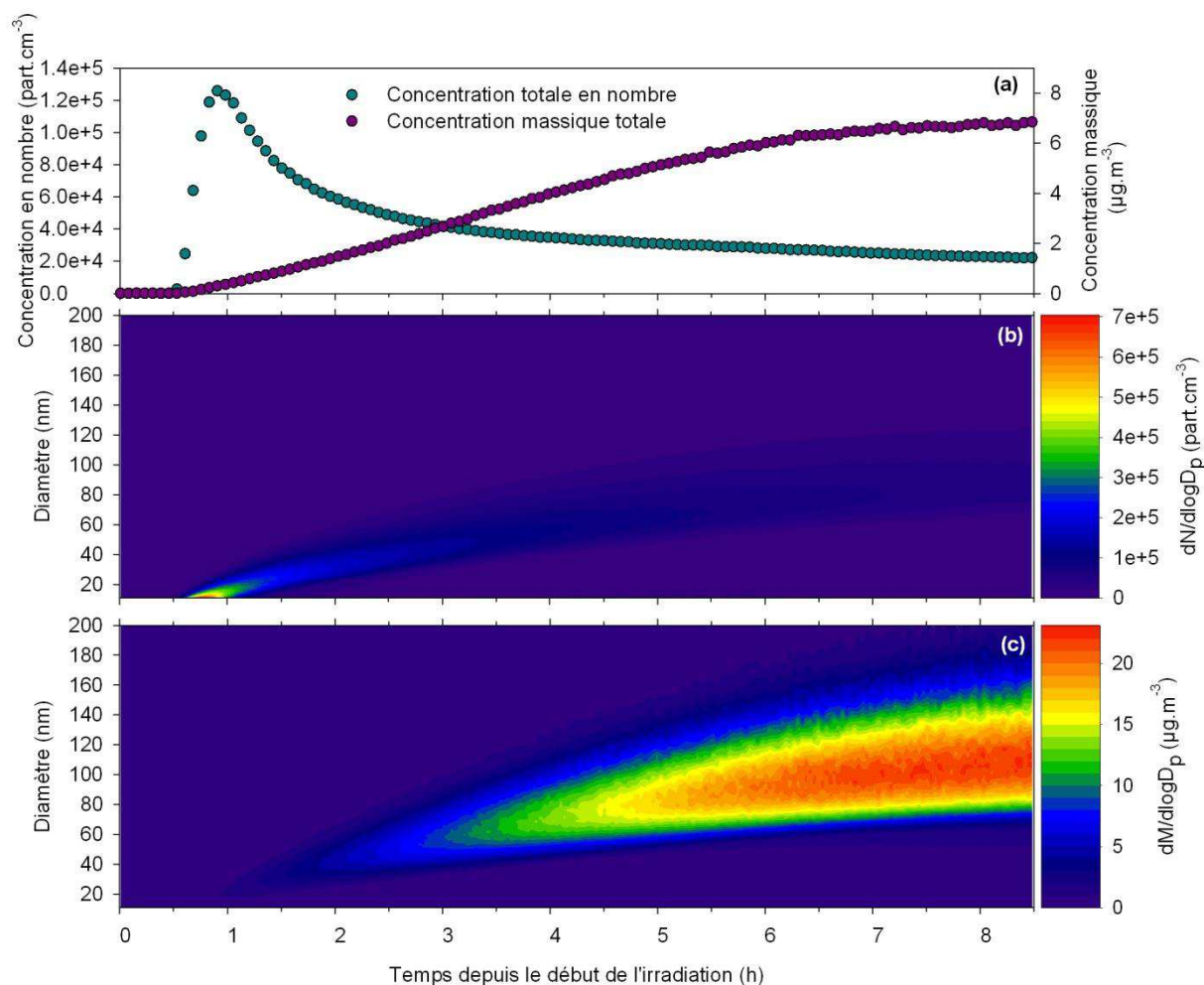


Figure 84 Evolution temporelle des distributions granulométriques en nombre (b) et en masse (c), et des concentrations totales associées (a), de l'AOS issu de la photooxydation de la méthacroléine lors de l'expérience du 24/05/12.

On peut remarquer que la concentration en nombre augmente rapidement dans la première demi-heure puis celle-ci diminue progressivement. Lors de cette diminution, on observe une augmentation de la masse de l'AOS qui se stabilise ensuite au bout d'environ 5 à 8 heures d'irradiation.

- **Rendements de formation d'AOS**

Les rendements de formation d'AOS obtenus lors de cette étude, calculés avec une masse volumique de $1,4 \text{ g.m}^{-3}$, sont présentés dans le Tableau 18.

| Dates | [MACR] _i (ppb) | τ _{MACR} (h) | [NO] _i (ppb) | [NO ₂] _i (ppb) | [HONO] _i (ppb) | Seeds (μg.m ⁻³) | HR (%) | Nettoyage manuel la veille | [O ₃] _{max} (ppb) | ΔM ₀ (μg/m ³) | Y | O/C |
|----------|------------------------------|--------------------------|----------------------------|--|------------------------------|--------------------------------|-----------|----------------------------------|---|---|-------|------|
| 12/04/11 | 474 | 2,8 | 117 | 4 | / | 26,2 | < 1 | non | 145 | 17,4 | 0,013 | 0,72 |
| 13/04/11 | 480 | 2,8 | 123 | 4 | / | 23,9 | < 1 | non | 130 | 13,9 | 0,010 | 0,71 |
| 24/05/12 | 457 | 5,3 | 19 | 84 | / | / | < 1 | non | 97 | 9,5 | 0,007 | 0,63 |
| 25/05/12 | 405 | 4,0 | 26 | 100 | / | / | < 1 | non | 46 | 5,0 | 0,004 | 0,59 |
| 28/05/12 | 403 | 4,3 | ? ^b | 80 | / | / | < 1 | non | 59 | 9,4 | 0,008 | 0,61 |
| 18/01/13 | 735 | 3,9 | 88 | 25 ^a | 124 | / | < 1 | oui | 94 | 58,8 | 0,028 | 0,60 |
| 21/01/13 | 927 | 3,2 | 118 | 81 ^a | 150 | / | 5 | oui | 123 | 65,8 | 0,025 | 0,62 |
| 23/01/13 | 396 | 4,5 | 67 | 80 ^a | 153 | / | 1,6 | oui | 51 | 27,3 | 0,024 | 0,61 |
| 25/01/13 | 445 | 7,9 | 39 | 8 ^a | 60 | / | 3,7 | oui | 31 | 7,8 | 0,006 | 0,57 |
| 11/03/13 | 400 | 2,8 | 107 | 38 ^a | 91 | / | 0,7 | oui | 17 | 44,8 | 0,039 | / |

Tableau 18 Conditions expérimentales, rendements de formation et rapports O/C de l'AOS pour l'ensemble des expériences de photooxydation de la MACR réalisées. ^a Corrigé de l'interférence à HONO. ^b Données non disponibles.

Les rendements obtenus, plutôt variables d'une expérience à l'autre, sont compris entre 0,6 % et 4 % (soit quatre à six fois plus que ce qui a été observé pour l'isoprène). On peut également remarquer dans ce tableau que, excepté pour l'expérience du 25/01/13, l'utilisation de HONO comme source d'OH permet d'obtenir de rendements d'AOS plus élevés (d'un facteur 2 au moins) par rapport aux autres expériences. Il ne semble pas y avoir d'effet négatif sur les rendements du nettoyage manuel des parois la veille de l'expérience, contrairement à ce qui peut être vu pour les expériences de photooxydation de l'isoprène. Cette différence semble ainsi montrer que l'état des parois a moins d'impact sur les rendements pour un précurseur d'AOS plus direct, les pertes aux parois prenant moins d'ampleur du fait de la rapidité de la production. Nous n'observons pas d'influence de l'utilisation de « seeds » sur les rendements obtenus.

Les distributions granulométriques en masse obtenues une fois la masse d'AOS stable sont présentées dans la Figure 85. On peut remarquer que, excepté pour l'expérience du 25/05/2012 où la distribution est centrée sur 85 nm, l'ensemble de distributions obtenues possèdent un mode supérieur à 100 nm, et allant jusqu'à 180 nm pour les expériences où une masse totale d'AOS supérieure à 50 μg.m⁻³ a été observée.

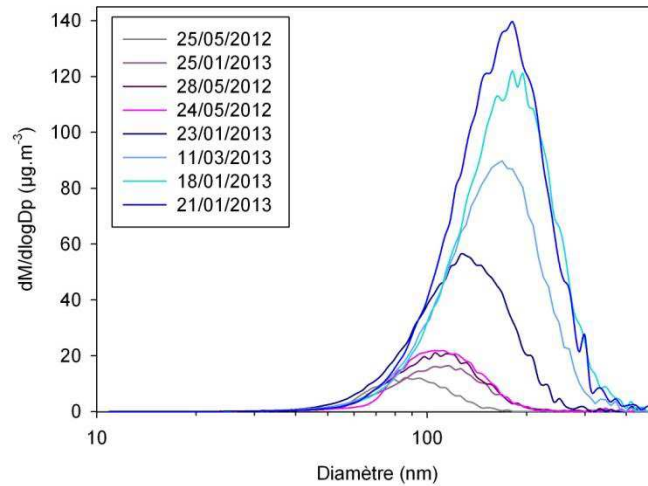


Figure 85 Distributions granulométriques en masse de l'AOS formé lors des expériences de photooxydation de la méthacroléine.

Les rendements de formation d'AOS obtenus ont pu être comparés à ceux de la littérature en utilisant la simulation d'après le modèle de Odum et al. (1996). Les courbes de rendements sont présentées dans la Figure 86 (Les paramètres obtenus dans notre étude sont : $\alpha_1 = 0,052$; $\alpha_2 = 2,23 \cdot 10^{-7}$; $K_{p,1} = 0,024$; $K_{p,2} = 1,55 \cdot 10^{-11}$).

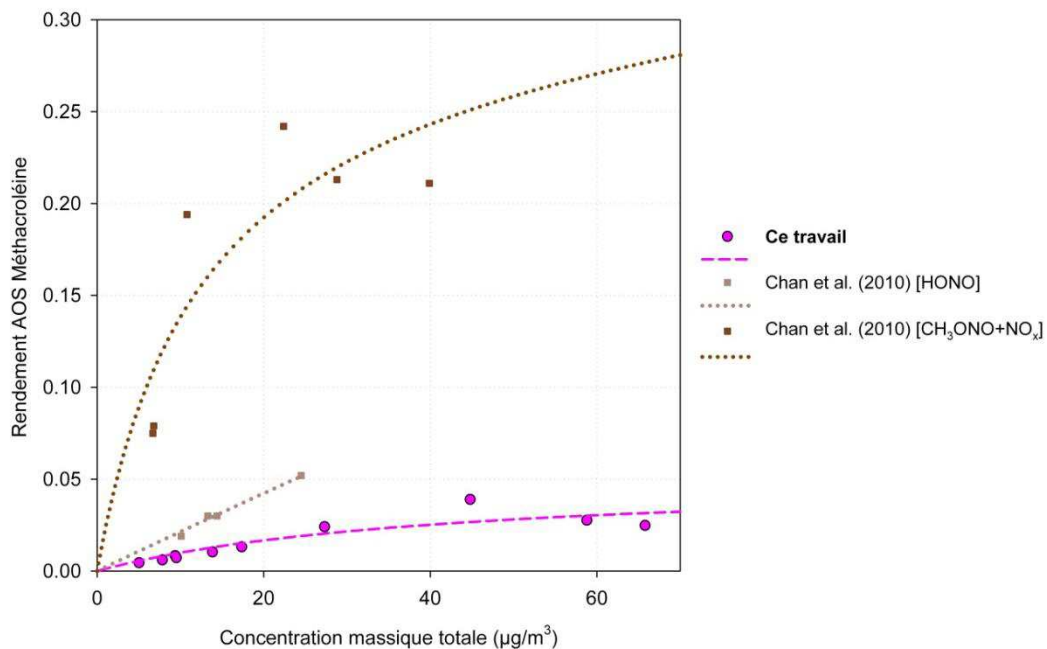


Figure 86 Comparaison de la courbe de rendement obtenue dans cette étude (ligne pointillée rose) avec celles obtenues dans la littérature pour des expériences de photooxydation de la méthacroléine. Les molécules entre crochets représentent les précurseurs d'OH utilisés.

La courbe de rendement obtenue pour notre étude n'a pu être comparée qu'à l'étude de Chan et al. (2010) qui présente des rendements d'aérosol beaucoup plus élevés. Cependant, nous avons pu voir dans la Figure 64 représentant la comparaison de la courbe de rendement obtenue pour notre étude de la photooxydation de l'isoprène avec celles de la littérature, que les rendements

d'AOS de l'étude de Chan et al. (2010) étaient globalement plus élevés que les autres données de la littérature. Ainsi, il n'est pas surprenant d'observer l'obtention par Chan et al. (2010) de rendements d'AOS issus de la photooxydation de la méthacroléine plus élevés que les nôtres. Il est probable que des conditions expérimentales ou méthodologiques de cette équipe expliquent cette différence. Une deuxième étude (au moins) serait souhaitable pour réaliser cette comparaison.

- **Composition chimique de l'AOS**

L'utilisation de l'AMS a permis de suivre l'évolution de la composition chimique de l'AOS formé au cours des expériences. L'analyse des spectres de masse ne montre pas de variations significatives de l'AOS au cours du temps. Le spectre de masse obtenu une fois la masse d'AOS stable a été comparé à celui de l'AOS issus de l'isoprène, cette comparaison (soustraction du spectre de masse de l'AOS issus de la MACR à celui de l'AOS issus de l'isoprène) est présentée dans la Figure 87.

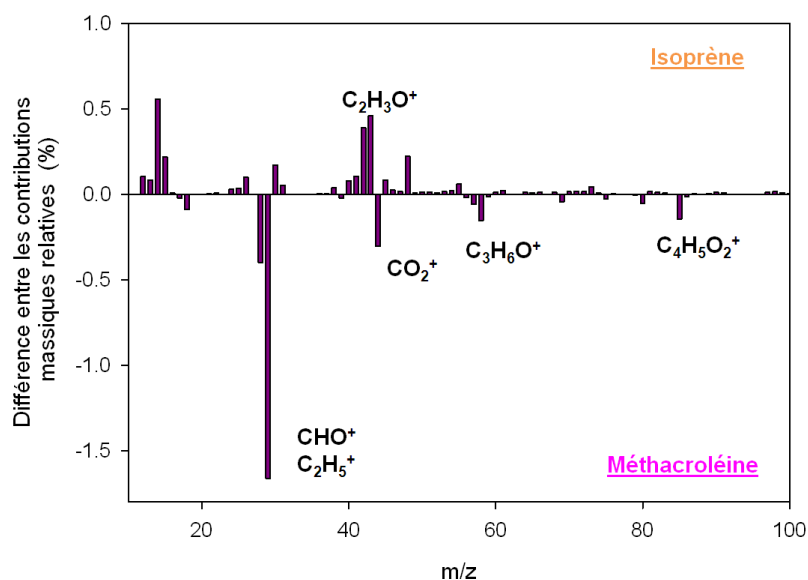


Figure 87 Différence, entre l'isoprène et la méthacroléine, des contributions massiques relatives pour les expériences du 06/04/11 et du 12/04/11.

On n'observe que de très légères différences entre les deux spectres de masse de l'AOS formé. Parmi ces faibles différences, on constate notamment que le fragment m29 (CHO^+ ; C_2H_5^+) est plus élevé pour le spectre de masse de l'AOS issus de la méthacroléine. Des fractions plus élevées pour la méthacroléine sont également remarquées pour CO_2^+ (m44), $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^+$ (m58) et $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2^+$ (m85).

Les rapports O/C, OM/OC et H/C ont également été déterminés pour l'ensemble des expériences. Leurs variations temporelles sont présentées dans la Figure 88.

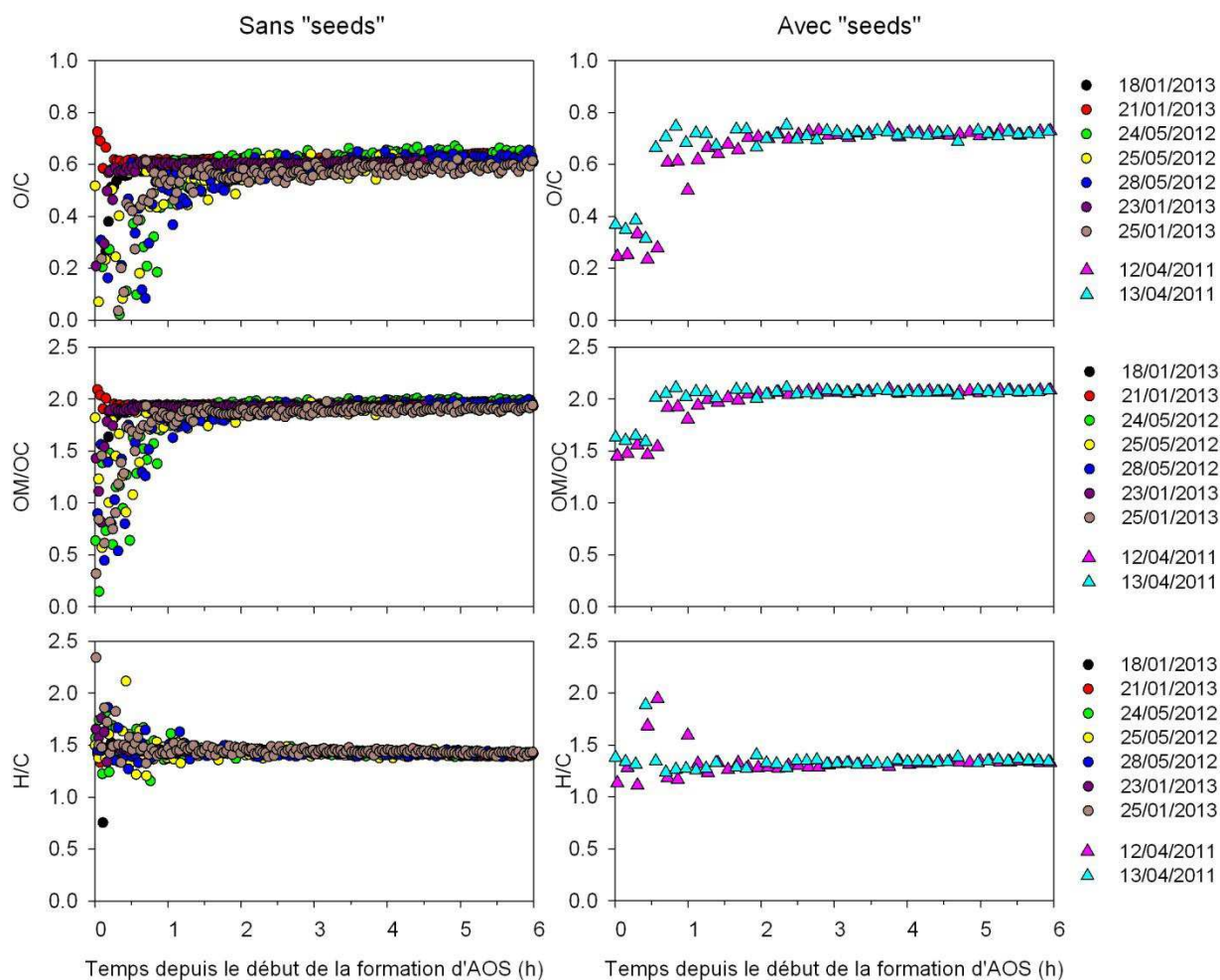


Figure 88 Profils temporels des rapports O/C, OM/OC, et H/C obtenus pour l'ensemble des expériences de photooxydation de la méthacroléine réalisées.

On observe pour ces expériences une légère augmentation des rapports O/C et OM/OC ; et une faible diminution de H/C au cours du temps, ces variations ne sont cependant pas significatives compte tenu du peu de changement de composition observé sur le spectre de masse. On peut ainsi constater un comportement légèrement différent de la variation temporelle de ces ratios par rapport à ce qui a pu être observé pour les expériences de photooxydation de l'isoprène. Néanmoins, les mêmes valeurs moyennes sont observées pour ces ratios, si on exclut les expériences avec aérosols d'ensemencement. En effet, on peut remarquer sur la Figure 88 que les expériences du 12 et 13 avril 2011 (représentées par des triangles), où des aérosols d'ensemencement ont été utilisés, les rapports O/C et OM/OC sont plus élevés, et le rapport H/C est plus faible. Les différences de rapports entre les expériences avec et sans « seeds » semblent ici plus marquées que lors des expériences de photooxydation de l'isoprène et suggèrent que l'AOS formé en présence d'aérosols d'ensemencement est plus oxydé. Les valeurs moyennes obtenues pour ces rapports sont présentées dans le Tableau 19 (les valeurs moyennes du rapport O/C de chaque expérience sont présentées dans le Tableau 18).

| O/C | OM/OC | H/C | Référence |
|-----------|-----------|-----------|---------------------------|
| 0,63-0,57 | 1,97-1,89 | 1,44-1,42 | Ce travail sans « seeds » |
| 0,72-0,71 | 2,07 | 1,33-1,32 | Ce travail avec « seeds » |

Tableau 19 Rapports O/C, OM/OC, et H/C, obtenus lors de cette étude, pour l'AOS issu de la photooxydation de la méthacroléine.

Cette étude réalisée sur la photooxydation de la méthacroléine a ainsi permis d'observer les similitudes fortes existant entre la composition de l'AOS issu de la photooxydation de la méthacroléine et de celui issu de la photooxydation de l'isoprène montrant ainsi bien le rôle majeur de la méthacroléine dans cette formation d'AOS. La production d'AOS plus directe via la méthacroléine semble montrer que le nettoyage manuel des parois, et donc leur changement d'état, influe principalement les expériences où la production d'AOS met en jeu plusieurs espèces intermédiaires qui peuvent subir des pertes aux parois, minimisant ainsi les rendements obtenus.

Afin de voir si la même surestimation de la masse d'AOS produit était observée lors de la modélisation des expériences de photooxydation de la méthacroléine, nous avons également simulé une des expériences de l'étude sur la méthacroléine dont les résultats sont présentés dans la partie suivante.

3.2.3. Modélisation des résultats

L'expérience que nous avons choisi de modéliser est l'expérience du 25 janvier 2013. Cette expérience ayant été réalisée, comme pour l'expérience du 28 janvier 2013 présentée précédemment, après un nettoyage manuel des parois, nous avons donc considéré l'état des parois identique, les réactions aux parois utilisées sont donc les mêmes. Les résultats obtenus pour la phase gazeuse sont présentés dans la Figure 89.

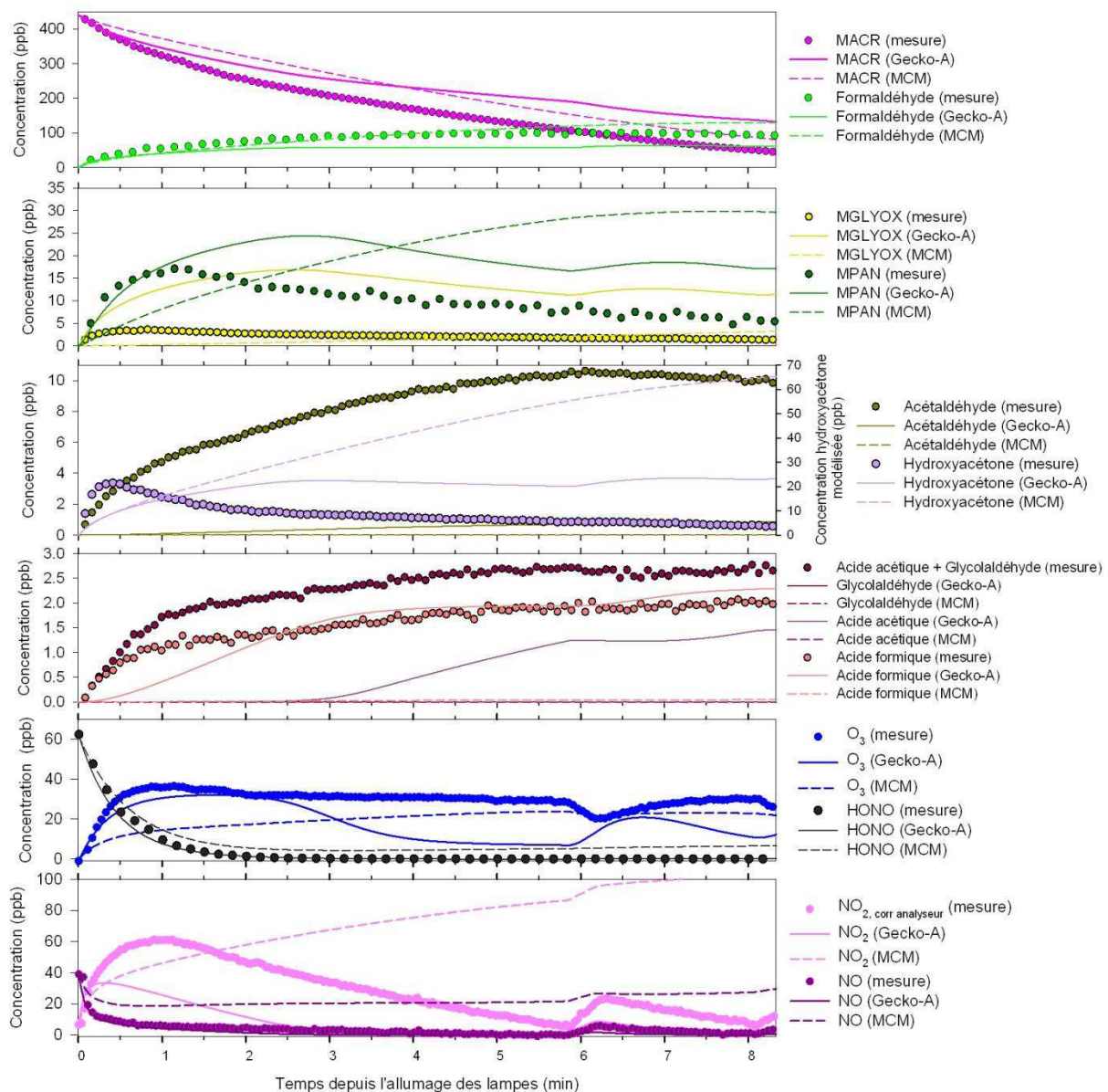


Figure 89 Comparaison des variations temporelles mesurées (points) des espèces gazeuses, avec celles modélisées en utilisant le MCM (lignes pointillées) et Gecko-A (lignes pleines).

La modélisation ainsi réalisée montre un suivi peu satisfaisant de la décroissance de la méthacroléine qui est trop lente. Les variations temporelles des NOx et de l’ozone ne sont pas bien reproduites par la modélisation via le MCM. La modélisation par Gecko-A montre cependant un bon suivi des variations de NO, et de l’ozone durant les deux premières heures. Ces résultats montrent ainsi que, malgré le nettoyage manuel des parois, il persiste des différences sur l’état des parois d’une expérience à l’autre. On peut toutefois remarquer que, malgré la décroissance plus lente de la méthacroléine, ses produits d’oxydation présentent des concentrations plus élevées que ce qui a été mesuré lors de l’expérience.

Cependant, ces fortes concentrations modélisées ne permettent pas d’aboutir à une formation d’AOS. En effet, on n’observe aucune formation d’AOS pour les deux schémas chimiques,

et les trois méthodes d'estimation des pressions de vapeur saturante (Figure 90), alors qu'une formation d'AOS élevée est observée systématiquement dans l'ensemble des expériences que nous avons réalisées avec la méthacroléine (la modélisation de cette expérience avec des concentrations initiales de MACR et de HONO plus élevées montrent la même absence de production d'AOS).

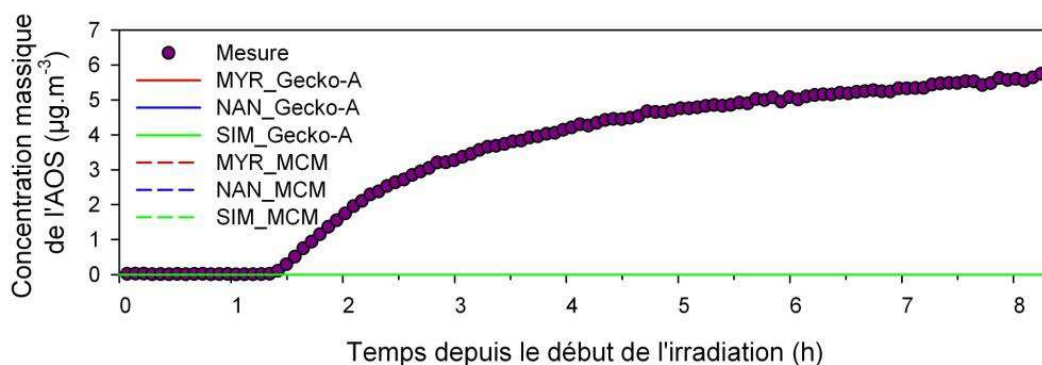


Figure 90 Comparaison des variations temporelles mesurées (points) de la concentration massique totale de l'AOS, avec celles modélisées en utilisant le MCM (lignes pointillées) et Gecko-A (lignes pleines) pour les trois méthodes d'estimation des pressions de vapeur saturante.

Cette absence de formation d'AOS par le modèle pourrait être expliquée par l'absence des réactions de formation des époxydes dans le modèle, composés supposés être à l'origine de la formation d'AOS via le MPAN (Kjaergaard et al., 2012; Lin et al., 2013). Il est également important de noter que le fait que, pour le modèle, la méthacroléine ne soit pas à l'origine d'une formation d'AOS, ajoute une erreur supplémentaire sur la modélisation de la formation d'AOS issus de l'isoprène réalisée précédemment, puisque nous observons, lors de nos expériences, des compositions chimiques très proches entre l'AOS issu de l'isoprène, et celui issu de la méthacroléine. Cela semble donc mettre clairement en doute la justesse des processus chimiques mis en place dans le modèle pour simuler la production d'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène.

Au cours de ce chapitre, nous avons ainsi pu constater que les études réalisées, dans des conditions réalistes d'oxydation, sur la photooxydation de l'isoprène et de la méthacroléine ont montré un bon accord avec littérature sur les résultats obtenus en phase gazeuse. L'analyse de la phase particulaire présente des rendements de formation d'AOS issus de l'isoprène proches des valeurs basses de la littérature correspondant à des expériences réalisées avec une irradiation naturelle, ou avec les mêmes lampes que les nôtres (présentant donc une distribution spectrale proche de celle du soleil). La comparaison des rendements obtenus avant et après la mise en place du protocole de nettoyage systématique a permis de mettre en évidence l'existence d'une influence de l'état des parois sur les rendements d'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène. En effet, la formation d'aérosol résultant dans ce cas de l'oxydation successive de plusieurs espèces

intermédiaires, celles-ci peuvent subir au cours du temps, si les parois ont été préalablement nettoyées manuellement, des pertes aux parois plus élevées et suffisamment importantes pour pouvoir gêner l'étape de nucléation. Il est de plus possible que, le fait d'avoir des parois plus propres réduise la présence potentielle d'espèces étrangères aidant à cette nucléation dans la chambre. Il en résulte donc des rendements plus faibles. L'analyse de nos expériences semble, de plus, bien montrer l'existence d'un lien entre l'AOS issu de la photooxydation de l'isoprène et celui issu de la méthacroléine puisqu'on observe une corrélation entre le début de la formation d'AOS issus de l'isoprène et la décroissance de la méthacroléine ; on remarque également que la méthacroléine, produite par l'isoprène à un rendement de 30 % (soit environ $\frac{1}{3}$), présente des rendements de formation d'AOS environ trois fois supérieurs à ceux obtenus pour l'isoprène. Enfin, la comparaison des spectres de masse des AOS obtenus ne montre que des très légères différences avec des rapports O/C, OM/OC et H/C très proches, des similitudes fortes dans la composition de ces aérosols semblent donc exister. Il est difficile de statuer sur le rôle du MPAN dans ces productions d'AOS puisque celui-ci est détecté mais non quantifiable dans les expériences avec l'isoprène (la détermination de sa concentration dans les expériences avec la méthacroléine est de plus approximative). L'ensemble de ces éléments semble donc montrer que la méthacroléine joue un rôle clé dans la production d'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène observée lors de nos expériences. Ainsi, ce lien constaté contribue à mettre en cause la justesse des processus chimiques existants dans les modèles pour simuler la production d'AOS issus de l'isoprène puisque la modélisation des expériences de photooxydation de la méthacroléine, avec le MCM et Gecko-A, ne montre aucune production d'AOS, alors qu'une très forte production d'AOS avec des rapports O/C élevés est observée pour les expériences modélisées de photooxydation de l'isoprène.

Le système en condition sèche ainsi validé et bien caractérisé, il a été possible de se concentrer ensuite sur la partie plus exploratoire de cette étude qui consiste à observer l'influence de cycles d'évapo-condensation nuageux sur les systèmes présentés dans ce chapitre.

Chapitre 4. Etude de la photooxydation l'isoprène et de la méthacroléine en conditions nuageuses

Afin d'évaluer l'influence de la génération des nuages sur les systèmes précédemment étudiés en conditions sèches, deux approches différentes ont été utilisées (biphasique gaz-nuage et triphasique gaz-AOS-nuage). Ces approches, dont le principe est décrit dans le chapitre 2, ont été mises en place lors des expériences de photooxydation de l'isoprène, mais également de la méthacroléine. Les expériences ont été effectuées sans aérosol d'ensemencement et avec HONO comme source de radicaux OH. Compte tenu de l'existence d'un effet mémoire résultant des expériences en présence de nuage, un nettoyage manuel des parois et une expérience de blanc de nuage (partie {2.4}) ont été réalisés préalablement à chaque expérience présentée dans ce chapitre.

4.1. Expériences biphasiques gaz-nuage (« Type 1 ») avec l'isoprène

Afin de réaliser ces expériences de type 1, la première injection d'eau permettant d'obtenir une forte humidité relative (autours de 80 %HR) est réalisée au bout de deux heures d'irradiation, ce qui correspond au moment où entre 70 % et 80 % de l'isoprène a été consommé, et où la production d'AOS n'a pas encore été observée. La seconde injection de vapeur d'eau permettant de générer le nuage est ensuite effectuée au bout de dix minutes. Les conditions initiales, le nombre de nuages générés lors de ces expériences et leur contenu en eau liquide sont présentés dans le Tableau 20.

| Dates | [Isoprène] _i (ppb) | [NO] _i (ppb) | [NO ₂] _i ^a (ppb) | [HONO] _i (ppb) | T (°C) | HR (%) | Nbre de nuages | L _{max} (g.m ⁻³) | Présence PTRMS et AMS |
|----------|----------------------------------|----------------------------|---|------------------------------|--------|--------|----------------|--|-----------------------|
| 30/01/13 | 817 | 95 | 71 | 161 | 21 | 4,4 | 2 | 0,75 0,38 | Oui |
| 01/02/13 | 800 | 103 | 49 | 133 | 21,1 | 1,5 | 2 | 1,17 0,55 | Oui |
| 19/03/13 | 831 | 123 | 58 | 99 | 19,8 | 1,9 | 3 | 0,41 0,65 0,50 | Non |

Tableau 20 Conditions initiales, nombre et contenu en eau liquide des nuages générés pour les expériences de type 1 avec l'isoprène. ^a Corrigé de l'interférence à HONO.

Les résultats obtenus sur les espèces en phase gazeuse vont dans un premier temps être présentés.

4.1.1. Etude de la dissolution des espèces gazeuses dans les gouttelettes de nuage

Du fait de la forte présence d'eau, le suivi des concentrations à l'aide de l'IRTF n'est pas possible, les concentrations présentées ici sont donc toutes mesurées à l'aide du PTR-TOF-MS.

Comme il a pu être montré dans le chapitre 2, la génération du nuage peut être suivie à l'aide de la mesure du compteur optique welas et du signal de la photodiode qui permettent ainsi de connaître précisément la durée de vie du nuage généré. Entre deux et trois nuages ont été formés lors de ces expériences. Du fait de la forte dépendance du signal du formaldéhyde à l'humidité relative, l'évolution de sa concentration ne peut pas être suivie lors de la génération de nuage, nous pouvons néanmoins suivre une grande partie des espèces gazeuses lors de cette génération. Un exemple des variations de l'isoprène, de la méthacroléine et de la méthyl vinyl cétone (mesurés ensemble par le PTR-TOF-MS), de l'ozone, de HONO, et des NO_x, est présenté dans la Figure 91. Dans l'expérience présentée deux générations de nuage ont été effectuées.

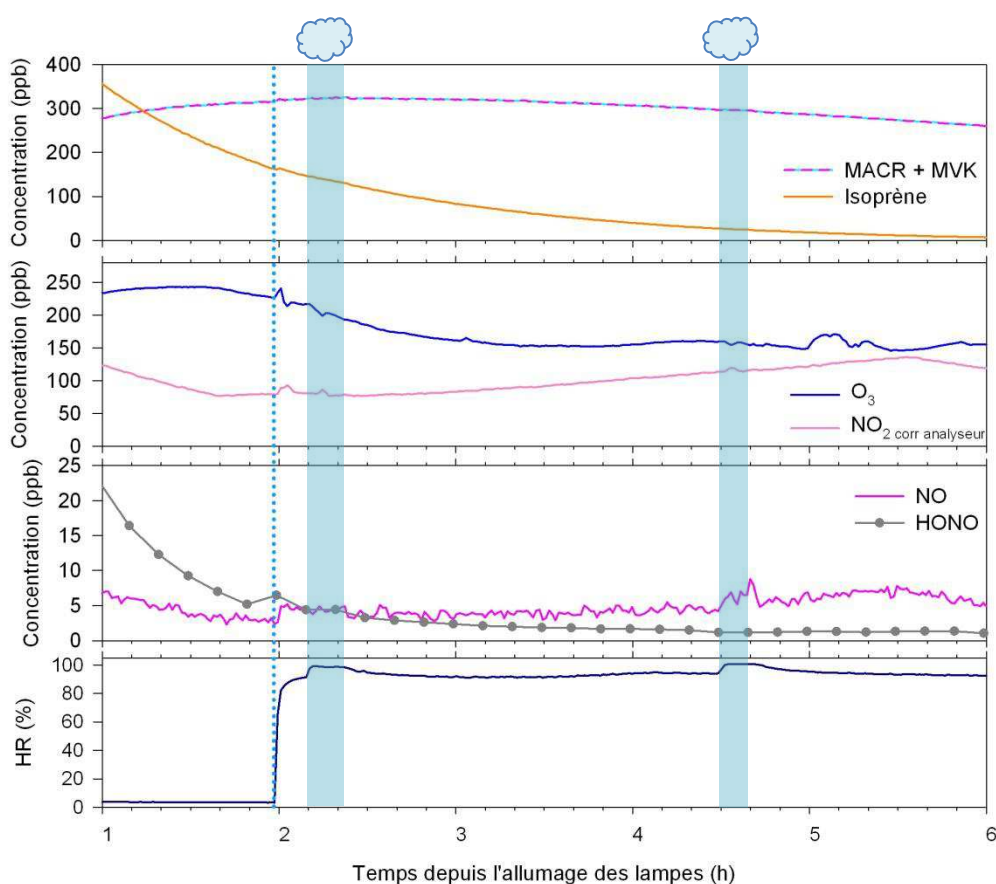


Figure 91 Variation temporelle de l'isoprène, de la MACR et MVK, de O₃, de HONO, des NO_x et de l'humidité relative pendant une expérience d'approche de type 1 lors de la photooxydation de l'isoprène. Exemple du 30/01/13. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus.

L'ensemble des espèces présentées dans la Figure 91 montre une légère augmentation de leurs concentrations lors de la première injection de vapeur d'eau (qui permet d'atteindre une humidité relative d'environ 90 %HR). Cette augmentation reste toutefois peu significative et il est fort probable que l'augmentation brève observée pour les NO_x et l'ozone soit due à une interférence sur le signal du fait de l'augmentation rapide de l'humidité relative. Il ne semble pas y avoir non plus

d'influence de la génération de nuage sur ces composés. La présence du nuage va cependant présenter un impact sur d'autres espèces en phase gazeuse, comme le montre la Figure 92.

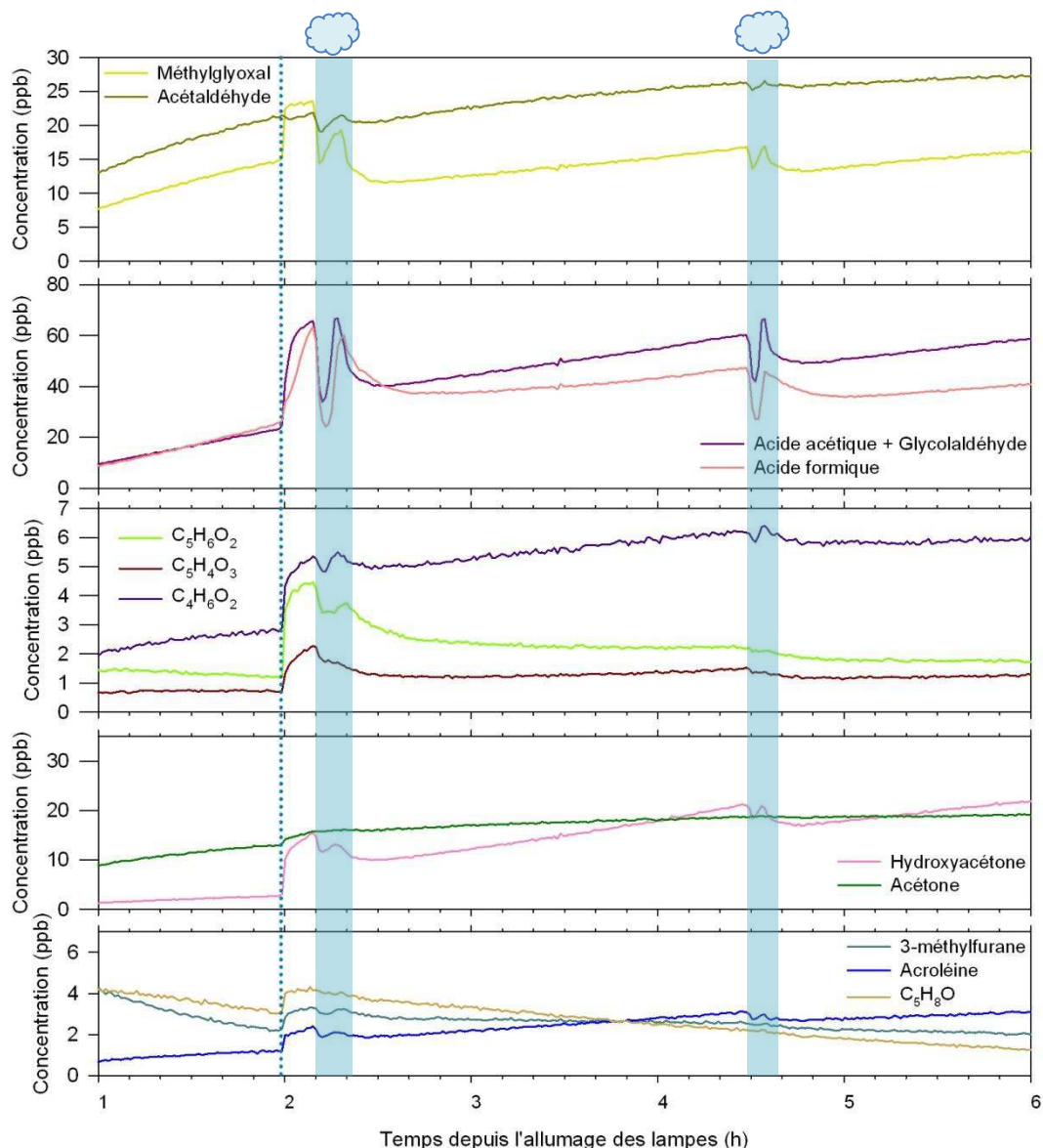


Figure 92 Variation temporelle des espèces secondaires de l'isoprène et du 3-méthylfurane pendant une expérience d'approche de type 1 lors de la photooxydation de l'isoprène. Exemple du 30/01/13. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus.

Dans un premier temps, on observe, lors de la première injection de vapeur d'eau, une augmentation des concentrations, en proportions variables suivant le composé. Il est supposé que cette augmentation soit due à une désorption au niveau des parois de la chambre et de la ligne de prélèvement du PTR-TOF-MS. Cette augmentation de concentration n'étant observée que sur les concentrations des produits d'oxydation de l'isoprène (on ne remarque pas la présence d'espèces étrangères au système chimique étudié après cette injection), il est peu probable qu'il s'agisse d'une contamination due à l'eau ultrapure utilisée. L'existence d'un artefact de mesure de l'instrument

peut également être écartée. Dans les expériences effectuées, on observe ainsi la présence d'une concentration additionnelle comprise entre 0,3 et 50 ppb suivant les espèces, et généralement plus élevée pour les espèces hydrosolubles.

On remarque ensuite, lors de la génération de nuage, une diminution importante des concentrations des espèces hydrosolubles mesurées. Il est supposé que cette baisse de concentration soit due à une dissolution des composés dans les gouttelettes de nuage. En effet, malgré le fait que la ligne de prélèvement du PTR-TOF-MS soit chauffée à 100°C pour permettre l'évaporation de l'eau, il est probable que les grosses gouttelettes formées durant le nuage ne rentrent pas dans l'instrument et s'impactent dans sa ligne de prélèvement, d'où une diminution des concentrations mesurées par le PTR-TOF-MS. Puis, lorsque le nuage perd en intensité dans la chambre, les gouttelettes, puis les composés préalablement dissous dans celles-ci s'évaporent dans la ligne de prélèvement : le PTR-TOF-MS mesure alors une augmentation des concentrations des composés. On remarque ensuite, vers la fin du nuage, une diminution progressive des concentrations qui se stabilisent entre dix et vingt minutes après l'évaporation de nuage, temps nécessaire pour que la ligne de prélèvement du PTR-TOF-MS soit purgée des composés pouvant s'y évaporer. Un exemple des variations de concentration observées pour ces composés en phase gazeuse pendant et après l'évènement nuageux, et les hypothèses associées est présenté dans Figure 93.

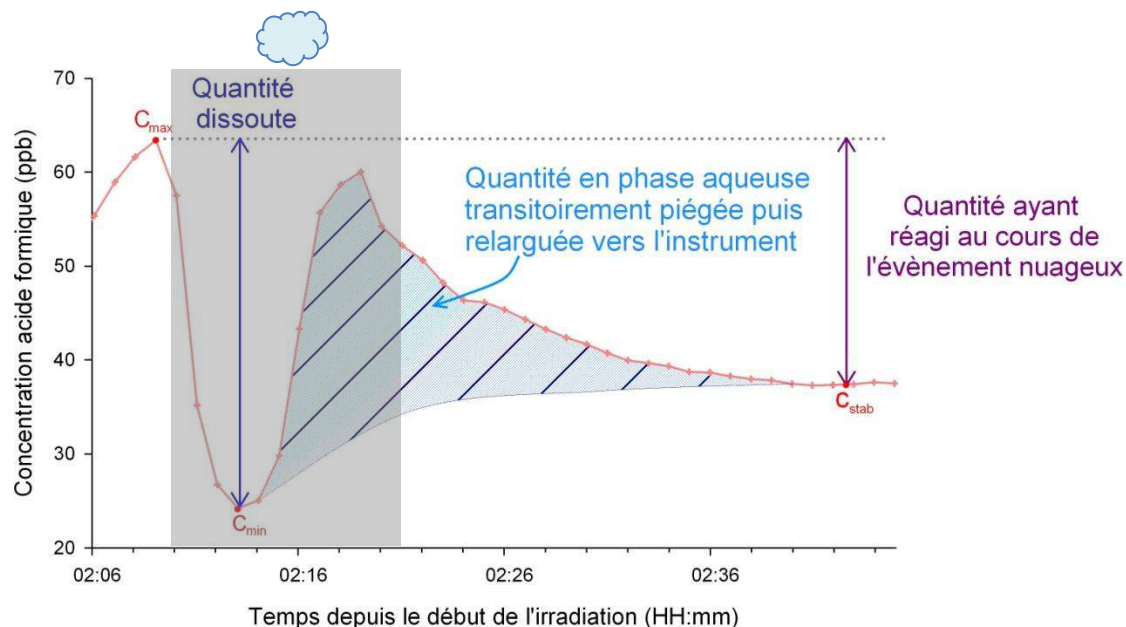


Figure 93 Hypothèses formulées concernant les variations de concentration des composés solubles observées pendant et après un épisode nuageux (caractérisé par le rectangle gris) lors des expériences biphasiques gaz-nuage avec l'isoprène.

On peut ainsi considérer, si on exclut les possibilités de pertes, que la part du composé ayant réagi en phase aqueuse durant la présence du nuage correspond à la différence entre la concentration mesurée juste avant le nuage (C_{max}) et celle mesurée après stabilisation (C_{stab}). De plus,

toujours d'après nos hypothèses, la concentration minimale atteinte lors de l'évènement nuageux (C_{min}) résulterait d'une compétition entre l'atteinte par l'espèce considérée de son équilibre entre phase gazeuse et phase aqueuse (équilibre de Henry), et l'évaporation de ce composé dans la ligne de prélèvement du PTR-TOF-MS. Ainsi, si cette évaporation s'effectue suffisamment tard, on peut considérer que la différence entre la concentration avant le nuage (C_{max}) et la concentration minimale atteinte pendant le nuage (C_{min}) correspond à la quantité totale dissoute de l'espèce considérée lorsque l'équilibre de Henry est atteint.

Afin de conforter cette hypothèse, nous avons essayé de relier les quantités supposées dissoutes, normalisées par le contenu en eau liquide du nuage, aux constantes de Henry effectives des composés mesurés, en traçant la courbe d'équation:

$$\frac{(C_{max} - C_{min})}{C_{min} L} = f(K_H^*) \quad (E 4.1)$$

Avec L le contenu en eau liquide du nuage mesuré au moment de l'atteinte de la concentration minimale C_{min} ; et K_H^* la constante de Henry effective du composé considéré.

Les constantes de Henry effectives utilisées sont présentées dans le Tableau 21.

| Composé | K_H^* (M.atm ⁻¹) | Référence |
|----------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Isoprène | 0,003 | Sander (1999) |
| Acroléine | 8,2 | Sander (1999) |
| Acétaldéhyde | 14 | Sander (1999) |
| Acétone | 30 | Sander (1999) |
| Hydroxyacétone | 2927 | Spaulding et al. (2002) |
| Méthylglyoxal | 3700 | Betterton and Hoffmann (1988) |
| Acide formique | 8900 | Johnson et al. (1996) |

Tableau 21 Constantes de Henry des composés mesurés utilisés.

Les résultats obtenus pour les expériences où la mesure PTR-TOF-MS était disponible sont présentés dans la Figure 94.

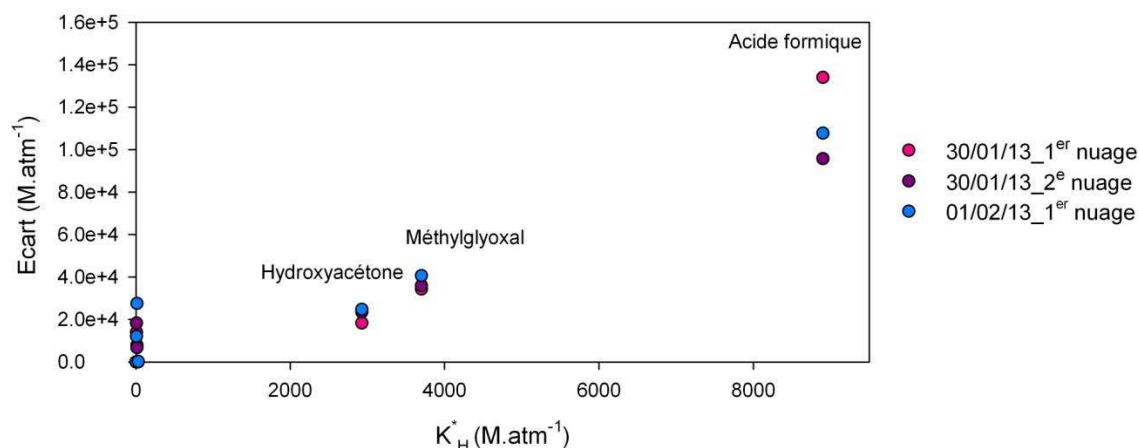


Figure 94 Variations des écarts normalisés des concentrations mesurées, durant les phases nuageuses, pendant les expériences d'approche de type 1 lors de la photooxydation de l'isoprène, en fonction de leurs constantes de Henry effectives.

Les courbes ainsi tracées montrant des variations et des valeurs proches, il semble donc bien qu'un lien existe entre la diminution observée des concentrations en phase gazeuse et leur solubilité.

Cependant, même si les variations observées semblent fortement montrer l'existence, dans nos expériences, d'un transfert des espèces gazeuses hydrosolubles vers les gouttelettes de nuage, la valeur de C_{min} dépendant de la vitesse à laquelle le composé s'évapore dans la ligne, les calculs effectués ne donnent qu'une estimation de la quantité réellement dissoute dans les gouttelettes de nuage, et il n'est pas possible de déterminer si l'équilibre de Henry est atteint lors de cette dissolution.

Si on regarde plus précisément le comportement des composés gazeux solubles dans la chambre en fonction de la concentration volumique totale des gouttelettes de nuage (Figure 95), on constate que la remontée de la concentration au cours du nuage est plus tardive pour l'acide formique qui est supposé plus soluble, du fait de sa constante de Henry plus élevée, que le méthylglyoxal. On remarque également que, pour ces deux espèces (mais c'est également le cas pour les autres composés mesurés), la remontée de leurs concentrations n'a lieu qu'à partir du moment où le volume total des gouttelettes nuageuses diminue. Cette perte d'intensité du nuage semblant ainsi marquer le début de l'évaporation dans la ligne de prélèvement du PTR-TOF-MS.

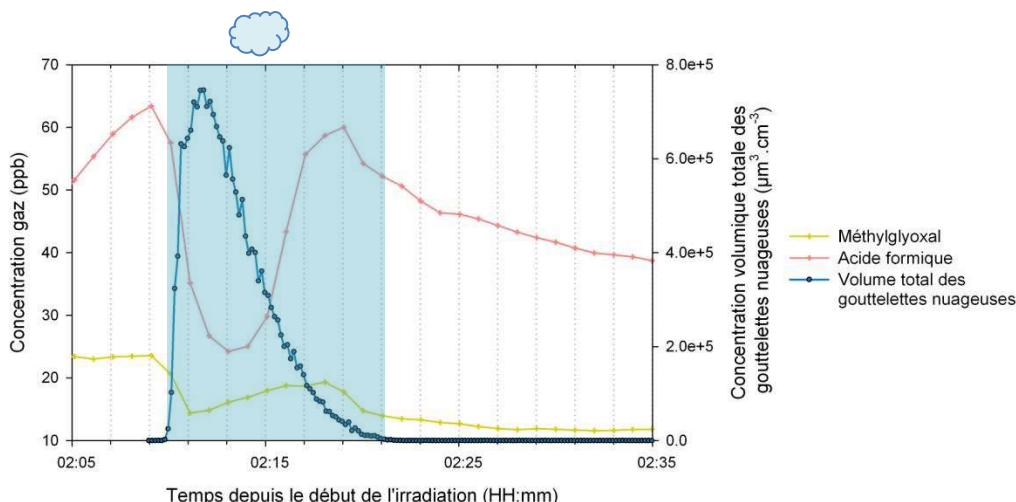


Figure 95 Variation temporelle de la surface totale des gouttelettes nuageuses, de l'acide formique et du méthylglyoxal durant le premier nuage généré dans l'expérience du 30/01/2013. La présence du nuage est caractérisée par le rectangle bleu.

Outre la perte transitoire de composés gazeux durant le nuage, il est intéressant d'étudier la perte définitive observée après le nuage. Comme il a été présenté plus haut dans nos hypothèses, il est estimé que la quantité ayant réagi en phase aqueuse correspond à la différence entre la concentration avant le nuage et la concentration obtenue après stabilisation (soit $C_{\max} - C_{\text{stab}}$), cette différence a été calculée pour l'ensemble des composés. Le pourcentage de perte résultant pour l'ensemble des composés est présenté dans le Tableau 22.

| Espèces | 30/01/13 1 ^{er} nuage | 30/01/13 2 ^e nuage | 01/02/13 1 ^{er} nuage | k_{OH} ($\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) | K_{H}^* ($\text{M}\cdot\text{atm}^{-1}$) |
|---|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|--|--|
| Isoprène | / | / | / | - | 0,003 |
| MACR+MVK | / | / | / | - | - |
| Acétaldéhyde | 6 % | 2 % | 2 % | $2,4\cdot 10^9$ | 14 |
| Hydroxyacétone | 35 % | 20 % | 52 % | $0,4\cdot 10^9$ | 2927 |
| Méthylglyoxal | 50 % | 21 % | 68 % | $1,1\cdot 10^9$ | 3700 |
| Acide formique | 41 % | 23 % | 62 % | $0,1\cdot 10^9$ | 8900 |
| Acide acétique + glycolaldéhyde | 38 % | 13 % | 49 % | $1,7\cdot 10^7$ $1,9\cdot 10^9$ | - |
| Acroléine | 22 % | 11 % | 21 % | $7\cdot 10^9$ | 8,2 |
| 3MF | 4 % | / | 24 % | - | - |
| Acétone | / | / | / | - | 30 |
| $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ | 8 % | 7 % | 17 % | - | - |
| $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$ | 41 % | / | 62 % | - | - |
| $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$ | 43 % | 23 % | 67 % | - | - |
| $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ | / | / | / | - | - |
| L_{\max} ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) | 0,75 | 0,38 | 1,17 | - | - |
| Durée du nuage (min) | 12 | 9 | 13 | - | - |

Tableau 22 Pourcentage de perte observé sur les concentrations des espèces en phase gazeuse après génération de nuage dans les expériences biphasiques avec l'isoprène, k_{OH} des espèces considérées (d'après NIST; Ervens et al., 2003; Doussin and Monod, 2013), et K_{H}^* . Les « / » correspondent à une absence de variation des concentrations.

On constate dans un premier temps que, globalement, des pertes plus importantes de composés sont observées lorsque le nuage présente un contenu en eau liquide élevé. De plus, les pertes semblent plus importantes lorsque l'espèce considérée présente une constante de Henry effective élevée. Il faut par ailleurs noter que les pertes observées ne peuvent pas être directement reliées à la constante cinétique de réaction des composés considérés avec le radical OH. Cette observation est insuffisante pour conclure sur la nature du processus hypothétique de consommation en phase aqueuse de ces produits (réaction avec OH ou autre) car il est probable que la réaction en question ne soit pas le processus limitant. On peut cependant noter la présence d'une perte importante pour le méthylglyoxal, composé qui, d'après d'autres études (Altieri et al., 2008; Tan et al., 2010), pourrait mener à une formation d'AOS via les nuages. On peut de plus remarquer que le comportement en présence de nuage des composés identifiés seulement par leur formule permet d'obtenir des informations sur leur solubilité. Ainsi, si l'espèce C_5H_8O semble plutôt insoluble, les espèces $C_5H_6O_2$ et $C_5H_4O_3$, au contraire, semblent plutôt hydrosolubles et réactives en phase aqueuses, ce qui est compatible avec le degré d'oxydation que laisse supposer leurs formules brutes.

L'analyse de la phase gazeuse semble ainsi montrer qu'une partie des espèces présentes se transfère dans la phase aqueuse lors de la génération de nuage, celles-ci sont ensuite restituées en partie à la phase gazeuse. Cette répartition partielle laissant donc suggérer que des réactions en phase aqueuse ont eu lieu, menant ainsi à la consommation de ces composés, et à une production potentielle d'AOS via les gouttelettes de nuage.

4.1.2. Etude de la formation d'AOS via la phase nuageuse

Le comportement des espèces gazeuses tel qu'observé grâce au PTR-TOF-MS semble indiquer une dissolution assez efficace de celles-ci dans les gouttelettes nuageuses. Il semble également que la durée de vie des gouttelettes soit suffisante pour que se mette en place une réactivité en phase aqueuse puisque la plupart des composés semble consommée (dans des proportions variables) au cours de l'évènement nuageux. La génération de nuage induit également un changement au niveau de la phase particulaire dont les résultats obtenus pour les concentrations en masse sont discutés dans cette partie.

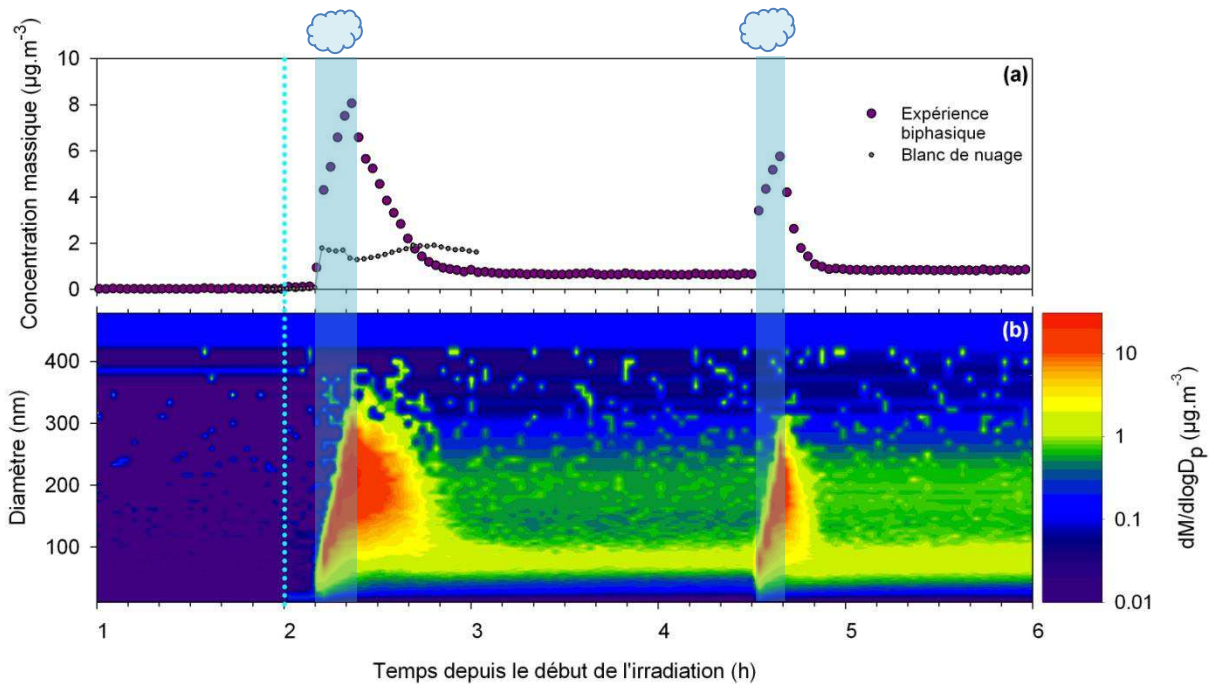


Figure 96 Variations temporelles de la concentration totale (a) et de la distribution granulométrique (b) en masse pour l'AOS séché pendant une expérience d'approche de type 1 lors de la photooxydation de l'isoprène, et de la concentration massique totale en masse (a) lors du blanc de nuage réalisé la veille. Exemple du 30/01/13. Une densité de 1,4 est utilisée. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus.

Dans la Figure 96 présentant les variations de la concentration massique totale de l'aérosol séché mesuré lors de l'expérience du 30/01/13, on peut constater que la concentration massique totale de l'aérosol ne montre pas d'augmentation significative de sa valeur lors de l'injection d'eau. On observe en revanche, lors de la génération de nuage, une augmentation rapide de la concentration massique d'AOS qui atteint, pour le premier nuage, une valeur comprise entre 3,9 et 8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ suivant les expériences (Figure 99, a). Si on compare les résultats obtenus à l'expérience de blanc de nuage réalisée la veille (dont les caractéristiques complètes en nombre et en masse sont données en Annexe 8), on remarque que la concentration massique maximale atteinte lors de la génération de nuage est plus de 4 fois plus faible.

En ce qui concerne le second nuage, on observe une concentration massique totale maximale comprise entre 1,9 et 5,1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. La concentration massique maximale atteinte est par ailleurs systématiquement plus faible pour le second nuage lors de ces expériences, la différence dans les concentrations en gouttelette des nuages générés ne semble pas expliquer les différences de concentrations maximales d'AOS observées entre le premier et le second nuage, ou entre les expériences, puisqu'aucun lien direct n'est constaté. Cette différence pourrait être, en partie, liée à la durée de vie du nuage généralement plus faible lors de la seconde génération.

Si on observe plus précisément l'augmentation de concentration, on constate que celle-ci a lieu pendant toute la période nuageuse. En effet, la production d'AOS semble cesser dès la disparition du nuage où une diminution de la concentration massique de l'AOS est alors observée. Un exemple de cette corrélation constatée entre la présence du nuage et la formation d'aérosols est donné dans la Figure 97.

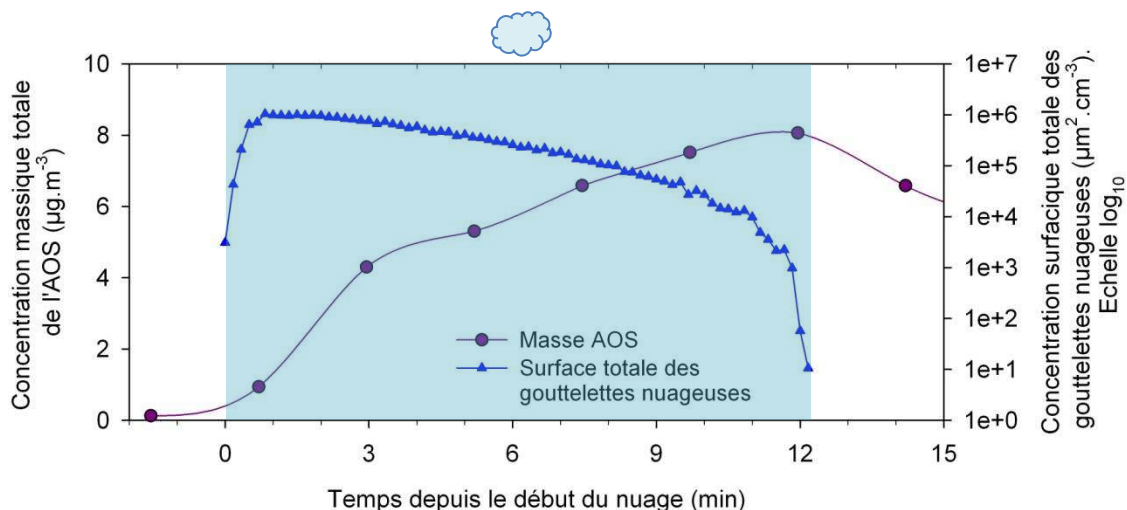


Figure 97 Evolutions temporelles de la concentration massique totale de l'AOS et de la concentration surfacique totale des gouttelettes nuageuses au cours du premier nuage généré pendant une expérience d'approche de type 1 lors de la photooxydation de l'isoprène. Exemple du 30/01/13. La période nuageuse est représentée par le rectangle bleu.

On peut de plus noter que cette augmentation progressive de la concentration massique totale de l'aérosol en présence de nuage n'est pas observée lors des blancs (Annexe 8). Les distributions granulométriques en masse montrent également une formation d'aérosol de tailles supérieures, dans les expériences biphasiques, à ce qui peut être observé dans les blancs, avec des diamètres allant jusqu'à environ 300 nm pour les concentrations les plus élevées.

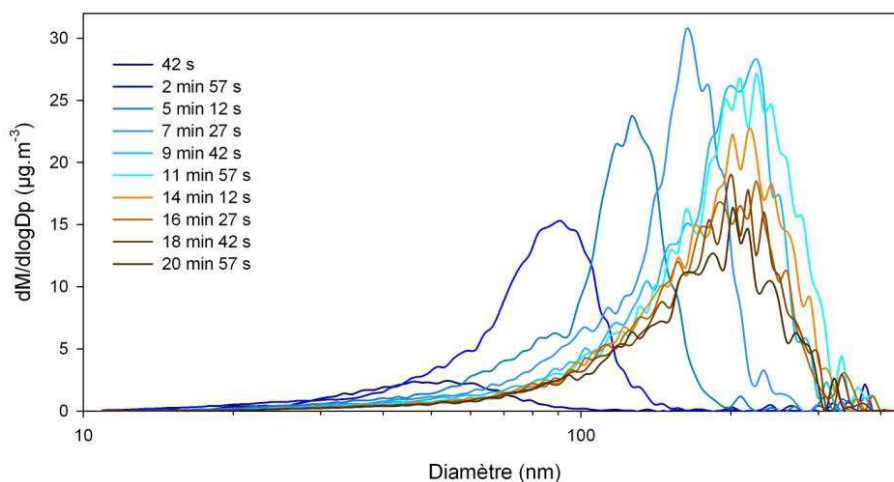


Figure 98 Distributions granulométriques en masse obtenues pendant (courbes bleues) et après (courbes orangées) le premier nuage généré pendant une expérience d'approche de type 1 lors de la photooxydation de l'isoprène. Exemple du 30/01/13.

La Figure 98 montre les distributions granulométriques en masse mesurées par le SMPS en présence du premier nuage généré (courbes bleues) et lors de la dizaine de minutes suivant sa disparition (courbes orangées) pour l'expérience du 30/01/13. On remarque ainsi bien le grossissement rapide de l'aérosol lors de la génération de nuage avec une augmentation du mode de la distribution de plus d'une trentaine de nanomètres toutes les deux minutes environ. Un ralentissement de cette augmentation est ensuite observé lors de la dernière distribution granulométrique mesurée avant la disparition du nuage (11min57s dans la Figure 98). Une fois le nuage évaporé, le mode et le niveau de concentration de la distribution granulométrique mesurée diminuent progressivement. Ces distributions granulométriques peuvent être comparées à celles obtenues lors de l'expérience de blanc de nuage réalisée la veille (Annexe 8) où on constate également un déplacement de la distribution vers les diamètres supérieurs lors de la génération de nuage mais avec des diamètres et des niveaux de concentration bien inférieurs. Un récapitulatif des gains de concentration en masse et en nombre observés en présence de nuage lors des expériences biphasiques et des blancs réalisés la veille est présenté dans le Tableau 23. Les variations temporelles de la concentration en nombre totale de l'AOS formé lors de l'expérience du 30/01/13 sont présentées en Annexe 9.

| | Gain en nombre (part.cm ⁻³) | Gain en masse (µg.m ⁻³) | Concentration surfactive moyenne gouttelettes (µm ² .cm ⁻³) | Durée du nuage (min) |
|--------------------------------------|--|--|---|-------------------------|
| 30/01/13 1^{er} nuage | 3,6.10 ⁴ | 8,0 | 3,7.10 ⁵ | 12 |
| 30/01/13 2^e nuage | 4,7.10 ⁴ | 5,1 | 1,9.10 ⁵ | 9 |
| 01/02/13 1^{er} nuage | 1,1.10 ⁵ | 6,1 | 4,7.10 ⁵ | 13 |
| 01/02/13 2^e nuage | 4,9.10 ⁴ | 1,9 | 2,3.10 ⁵ | 9 |
| 19/03/13 1^{er} nuage | 3,3.10 ⁴ | 3,9 | 1,8.10 ⁵ | 11 |
| 19/03/13 2^e nuage | 5,8.10 ⁴ | 2,6 | 2,6.10 ⁵ | 12 |
| 19/03/13 3^e nuage | 5,8.10 ⁴ | 2,7 | 2,2.10 ⁵ | 11 |
| 29/01/13 Blanc | 9,3.10 ⁴ | 1,7 | - | 7 |
| 31/01/13 Blanc | 8,5.10 ⁴ | 1,3 | - | 8 |
| 18/03/13 Blanc | 5,8.10 ⁴ | 1,2 | - | 7 |

Tableau 23 Tableau récapitulatifs des gains maximum en concentrations totales en nombre et en masse pour l'AOS formé en présence de nuage lors des expériences biphasiques avec l'isoprène.

Après disparition du nuage, la décroissance progressive des concentrations s'étend 25 à 35 minutes après le nuage avant d'atteindre un plateau avec une valeur d'environ 0,6 µg.m⁻³ (soit légèrement plus faible que la concentration stabilisée après le nuage observée lors de l'expérience de blanc de nuage (Figure 96,a)). Il semble donc que, lors de ces expériences, on observe un

comportement de la concentration massique de l'aérosol proche de ce qui a pu être observé lors de l'expérience d'oxydation de SO₂ en phase gazeuse présentée dans le chapitre 2 (partie {2.5}).

Ainsi, on observe une formation d'AOS au cours du nuage. Celle-ci est supposée résulter du transfert d'espèces gazeuses vers la phase aqueuse où elles réagissent (par réactions de photolyse avec OH ou accrétion), d'où l'observation d'une diminution des concentrations en phase gazeuse des espèces après l'évènement nuageux. Suite à l'évaporation du nuage dans la chambre, on observe une lente diminution de la concentration massique de l'aérosol formé. Deux hypothèses peuvent alors être avancées pour expliquer cette diminution : soit la matière particulaire formée est instable et sa masse diminue à cause de réactions chimiques dans la chambre, soit celle-ci diminue du fait d'un partitionnement avec les parois. Ainsi, dans le premier cas, la production d'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène en présence de nuage correspond à la concentration massique obtenue après stabilisation, soit 0,6 µg.m⁻³, concentration proche de celle obtenue lors des blancs, et donc sur laquelle il est difficile de statuer en terme de production. En revanche, si la diminution de masse est due à une partition avec les parois, cette diminution de concentration ne peut pas être observée dans l'atmosphère et la production d'AOS via les gouttelettes nuageuses correspond à la concentration maximale observée durant l'évènement nuageux (voire plus étant donné que la production d'AOS observée semble limitée par la durée du nuage généré). Le rendement d'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène en présence de nuage serait donc, dans ce cas, compris entre 0,002 et 0,004, soit entre deux et quatre fois plus que ce qui a été observé dans les expériences de photooxydation de l'isoprène en conditions sèches pour des expériences où un nettoyage manuel préalable des parois a été effectué. Une production très significative d'AOS serait alors constatée. Une analyse plus détaillée de la production d'AOS observée pendant le nuage va maintenant être présentée.

4.1.2.1. Production d'AOS

La production d'aérosols, notée $\frac{dC_{m,AOS}}{dt}$ correspond à l'écart de concentration massique totale observé durant deux mesures SMPS (soit 135 secondes). Les variations temporelles de ce rapport, durant le premier nuage, pour l'ensemble des expériences d'approche de type 1 lors de la photooxydation de l'isoprène sont présentées dans la Figure 99 (b). Afin de voir l'influence de la surface totale des gouttelettes de nuage sur cette production d'AOS, les variations temporelles du rapport $\frac{\left(\frac{dC_{m,AOS}}{dt}\right)}{S_{gouttelettes}}$ ont également été tracées (Figure 99, c). $S_{gouttelettes}$ représente la concentration moyenne surfacique des gouttelettes de nuage durant le temps dt .

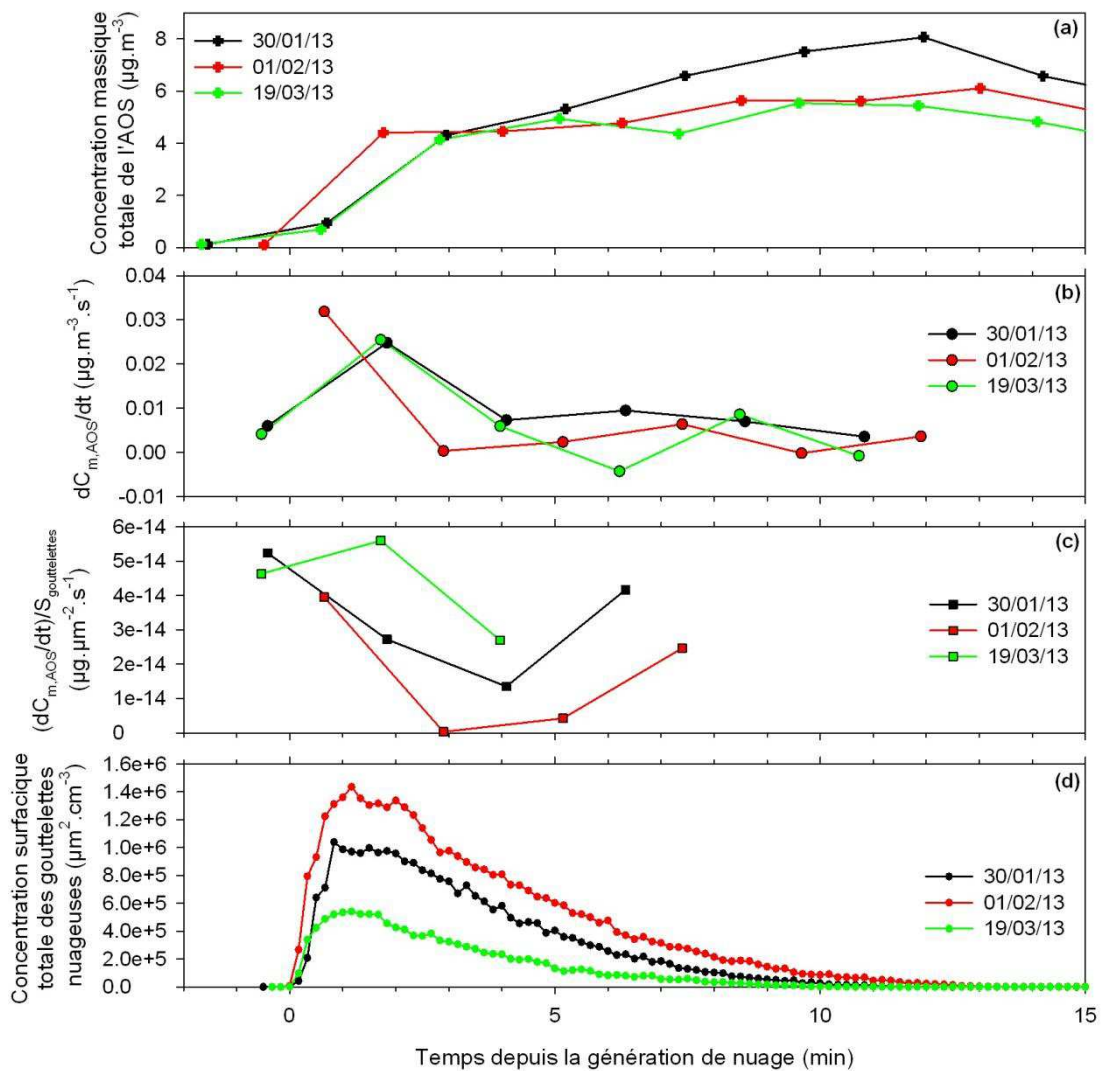


Figure 99 Variations temporelles de la concentration massique totale de l'AOS (a), de la production d'aérosols (b), du rapport $\frac{(dC_{m,AOS})}{dt S_{gouttelettes}}$ (c), et de la concentration surfacique totale des gouttelettes nuageuses (d) durant le premier nuage pour l'ensemble des expériences d'approche de type 1 lors de la photooxydation de l'isoprène.

Les variations temporelles de la production d'aérosol (Figure 99,b) montrent ainsi que, durant la période nuageuse, celle-ci est forte au départ, puis diminue, et on observe une augmentation de cette production entre deux et quatre minutes avant l'évaporation du nuage. Ce profil de variation laisse donc suggérer que la forte production au départ serait due aux composés les plus solubles, puis, une deuxième vague de formation serait observée au bout d'un temps suffisamment long pour que d'autres espèces en phase gazeuse, moins solubles, se transfèrent en phase aqueuse et/ou pour que des espèces participant à la formation d'AOS soient formées en phase aqueuse. La normalisation par la surface des gouttelettes de ce rapport (Figure 99, c) donnant un résultat très bruité, les données obtenues pour une surface de gouttelette inférieure à $10^5 \mu\text{m}^2\cdot\text{cm}^{-3}$ ne sont pas présentées afin d'éviter de présenter les résultats sur une échelle trop large qui empêcherait de voir les variations. On constate ainsi que, dans nos conditions, le rapport entre la

première phase de production d'AOS et la surface des gouttelettes de nuage semble converger vers une valeur d'environ $10^{-14} \mu\text{g} \cdot \mu\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. On remarque également que le regain de production d'AOS en fin de vie du nuage ne peut être expliqué par une variation de la concentration surfacique des gouttelettes de nuage puisque celle-ci diminue progressivement durant la période considérée, une origine liée à des réactions chimiques ou à une augmentation de la concentration des composés dans les gouttelettes serait donc plus envisageable.

La caractérisation de cette formation d'AOS en présence de nuage a pu être complétée à l'aide des données obtenues par les mesures AMS dont les résultats vont être présentés dans la partie suivante.

4.1.2.2. Composition chimique de l'AOS

Compte tenu de la brièveté de la production d'AOS et de la petite taille des aérosols formés (l'efficacité de collecte de l'AMS décroît rapidement pour des diamètres inférieurs à 100nm), les données obtenues à l'aide de l'AMS sont assez limitées. Ainsi, les données obtenues pour les ratios O/C, H/C, et OM/OC sont restreintes à la période nuageuse, et particulièrement celle du premier nuage qui présente des niveaux de concentrations et des tailles pour l'AOS plus élevées. Cette période de mesure s'étend toutefois également à une partie de la phase de décroissance de la concentration massique totale de l'AOS. Les résultats obtenus de ratios et densité pour les expériences où l'AMS était disponible sont présentés dans la Figure 100.

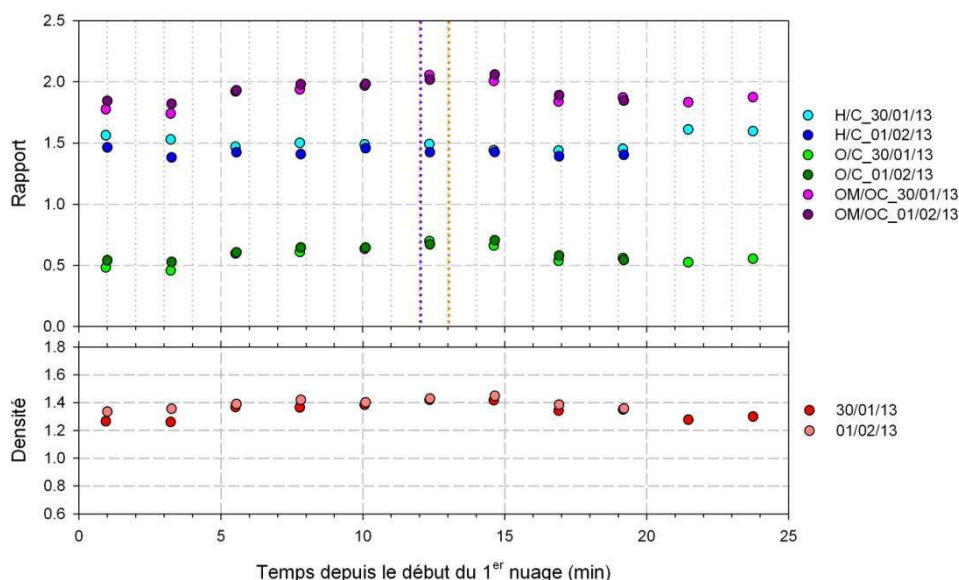


Figure 100 Profils temporels des rapports O/C, OM/OC et H/C, et de la densité de l'AOS pour les expériences d'approche de type 1 lors de la photooxydation de l'isoprène du 30/01/13 et du 01/02/13. L'évaporation des nuages est caractérisée par les traits pointillés violet (30/01/13) et orange (01/02/13).

On constate, dans un premier temps, que les ratios calculés pour les deux expériences sont très proches, autant sur leurs valeurs que sur leurs variations. Lors de ces expériences, l'évaporation

du nuage a lieu au bout de 12 minutes pour l'expérience du 30/01/13 et de 13 minutes pour celle du 01/02/13. Similairement à ce qui a pu être vu pour les ratios calculés en conditions sèches, on constate, lors des dix premières minutes de formation, une augmentation des ratios O/C et OM/OC qui se stabilisent ensuite jusqu'à évaporation du nuage. Plus précisément, cette augmentation du rapport O/C semble plus nette environ 5 minutes après le début du nuage, ce qui correspondrait, d'après la Figure 99 (b) au début de la seconde phase de formation d'AOS identifiée, laissant ainsi penser que cette seconde phase serait caractérisée par de la matière organique particulaire plus oxydée (et donc par une production liée à des réactions chimiques). Lors de la phase de stabilisation de quelques minutes les ratios obtenus sont de 1,92-2,05 pour OM/OC ; 0,6-0,7 pour O/C ; et 1,44-1,47 pour H/C. L'AOS formé paraît donc légèrement plus oxydé que celui observé en conditions sèches. Les rapports O/C et OM/OC semblent ensuite légèrement diminuer après évaporation du nuage. La densité mesurée est similaire à celle de l'AOS en conditions sèches, soit environ 1,4.

Afin de compléter cette analyse, les spectres de masse et les distributions granulométriques de l'AOS pendant et après le nuage généré peuvent également être étudiés. Les résultats obtenus pour l'expérience du 30/01/13 sont présentés dans la Figure 101.

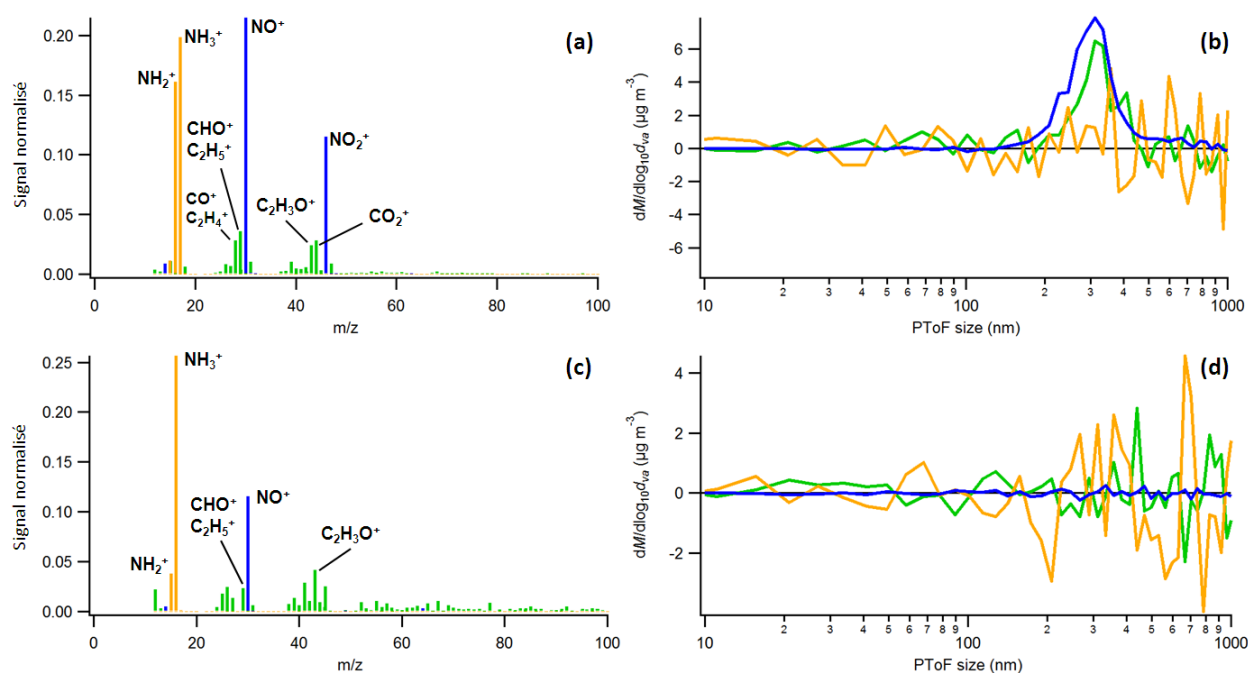


Figure 101 Spectres de masse et distributions granulométriques de l'AOS pendant (a et b) et après (c et d) le premier nuage généré pendant une expérience d'approche de type 1 lors de la photooxydation de l'isoprène. Exemple du 30/01/13. Sont présentés ici le signal des composés organiques (en vert), des nitrates (en bleu) et de l'ammonium (en orange). Les spectres de masse sont normalisés (somme des contributions = 1).

Les mesures présentées pour l'AOS pendant le nuage correspondent aux mesures réalisées au moment où l'AOS présente une masse totale maximale, c'est-à-dire peu de temps avant l'évaporation du nuage. On remarque ainsi que, en présence de nuage, l'AOS mesuré est composé

principalement d'espèces organiques et de nitrates, qui présentent des distributions granulométriques proches. On remarque également la présence de fragments interprétés comme étant liés à l'ammonium. Cependant, celui-ci présente une distribution granulométrique moins bien définie et très bruitée (Figure 101, b). L'origine du nitrate dans l'aérosol formé en présence du nuage n'est pas clairement définie, cependant, celui-ci n'étant pas présent dans les blancs de nuage, nous pouvons en conclure qu'il ne provient pas d'impuretés, il pourrait donc potentiellement être issu d'un transfert d'acide nitrique en phase aqueuse, ou de l'hydrolyse des nitrates organiques. En ce qui concerne l'ammonium, il ne s'agit pas d'une impureté (absent des blancs de nuage), il serait donc formé chimiquement, cependant son origine reste pour le moment indéterminée.

L'analyse de la distribution granulométrique de l'aérosol deux heures après l'évaporation du premier nuage montre une disparition des distributions observées précédemment, avec un signal de l'ordre du bruit. Compte tenu de la faible concentration et des faibles tailles d'aérosols mesurées lors de cette période, il n'est pas possible d'avoir une analyse pertinente de la composition de l'aérosol résiduel observé lorsque la concentration massique totale est stabilisée, c'est à dire au bout d'environ 35 min pour l'expérience de 30/01/13.

Ainsi, l'étude des expériences biphasiques gaz-nuage nous a permis d'observer l'existence d'une dissolution des espèces gazeuses hydrosolubles dans les gouttelettes de nuage, avec une dissolution d'autant plus importante que le composé est soluble. L'obtention de concentrations plus faibles de ces composés en phase gazeuse après évaporation du nuage laisse fortement supposer que certains de ces composés ont pu réagir en phase aqueuse. On constate également, lors de la génération de nuage, une forte augmentation de la concentration massique totale de l'AOS, augmentation qui se poursuit jusqu'à évaporation du nuage. Cette élévation de concentration montre que, si la perte de concentration massique après le nuage est due à un partitionnement avec les parois, alors, il existe bien une production non négligeable d'AOS en présence de nuage. Les rendements de production estimés sont ainsi de l'ordre de 0,002 à 0,004. On a pu remarquer que cette production d'AOS en phase nuageuse se produisait en deux phases : une première, très forte, plutôt liée à la surface des gouttelettes nuageuses, et une seconde, supposée provenir de réactions en phase aqueuse. L'analyse AMS de cet AOS montre que celui-ci est composé d'espèces organiques, de nitrates, et de traces d'ammonium dont l'origine est inconnue.

4.2. Expériences triphasiques gaz-AOS-nuage (« Type 2 ») avec l'isoprène

Nous allons maintenant étudier l'influence de la génération de nuage dans un système où les produits d'oxydation de l'isoprène en phase gazeuse, mais également en phase particulaire sont déjà présents. Comme il a pu être vu dans le chapitre 2, cette approche triphasique est plus complexe que l'approche biphasique présentée dans la partie précédente car, dans ce cas, deux phases peuvent interagir avec les gouttelettes nuageuses. En effet, outre la dissolution de la phase gazeuse vers la gouttelette, une partie de la matière organique condensée peut également se dissoudre si elle est incorporée dans la gouttelette. Les conditions initiales, la masse d'aérosol maximum obtenue en condition sèche, le nombre de nuages générés lors de ces expériences et leur contenu en eau liquide sont présentés dans le Tableau 24.

| Dates | [Isoprène] _i (ppb) | [NO] _i (ppb) | [NO ₂] _i ^a (ppb) | [HONO] _i (ppb) | ΔM ₀ (μg/m ³) | T (°C) | HR (%) | Nbre de nuages | L _{max} (g.m ⁻³) | Présence PTRMS et AMS |
|----------|----------------------------------|----------------------------|---|------------------------------|---|-----------|-----------|-------------------|--|-----------------------------|
| 16/01/13 | 846 | 143 | 27 | 15 | < 0,1 | 21,5 | < 1 | 1 | 0,42 | Oui |
| 28/01/13 | 833 | 88 | 45 | 125 | 2,8 | 18,3 | 3,4 | 2 | 0,60 0,69 | Oui |
| 13/03/13 | 840 | 66 | < 1 | 45 | 2,4 | 17,5 | 1,3 | 1 | / | Non |
| 25/03/13 | 802 | 137 | 48 | 121 | 0,15 | 19,7 | 1,4 | 2 | 0,01 0,01 | Non |

Tableau 24 Conditions initiales, valeurs de la masse d'aérosol maximum obtenue en condition sèche, et informations sur les nuages générés pour les expériences de type 2 avec l'isoprène. ^a Corrigé de l'interférence à HONO.

On peut ainsi remarquer dans le Tableau 24 que, parmi les expériences réalisées pour cette étude, les concentrations d'aérosols présentes initialement vont être variables. On compte en effet dans cette étude deux expériences (28/01/13 et 13/03/13) avec une concentration initiale supérieure à 2 μg.m⁻³, et deux expériences où les concentrations sont inférieures à 0,2 μg.m⁻³ (16/01/13 et 25/03/13). Malgré la faible concentration en AOS de ces deux dernières expériences, la présence de la phase particulaire est toutefois significative puisque une production d'AOS avant la génération de nuage, bien que bruitée, est bien visible (Annexe 10). Outre la présence de la phase particulaire qui diffère des expériences présentées dans la partie précédente, il en découle également que les espèces en phase gazeuse ont subi des phases d'oxydation supplémentaires puisque cette génération de nuage a lieu entre neuf et treize heures après le début de l'irradiation. L'étude de la phase gazeuse va dans un premier temps être présentée.

4.2.1. Etude de la dissolution des espèces gazeuses dans les gouttelettes de nuage

Afin d'illustrer les variations observées en phase gazeuse, nous allons nous intéresser à l'expérience du 28/01/13 dont les variations dans les premières heures d'irradiation ont été présentées dans le chapitre précédent. Les variations temporelles de la méthacroléine et de la méthyl vinyl cétone, de l'ozone, des NO_x, de HONO et de l'humidité relative sont présentées dans la Figure 102. Les concentrations d'isoprène, de C₅H₈O et de 3-méthylfurane étant nulles dans la période présentée, celles-ci ne sont pas montrées dans les figures. Dans l'expérience présentée, deux générations de nuage ont été effectuées. Pour l'ensemble des expériences, la première injection de vapeur d'eau est réalisée lorsque la masse d'aérosol en condition sèche a atteint un plateau.

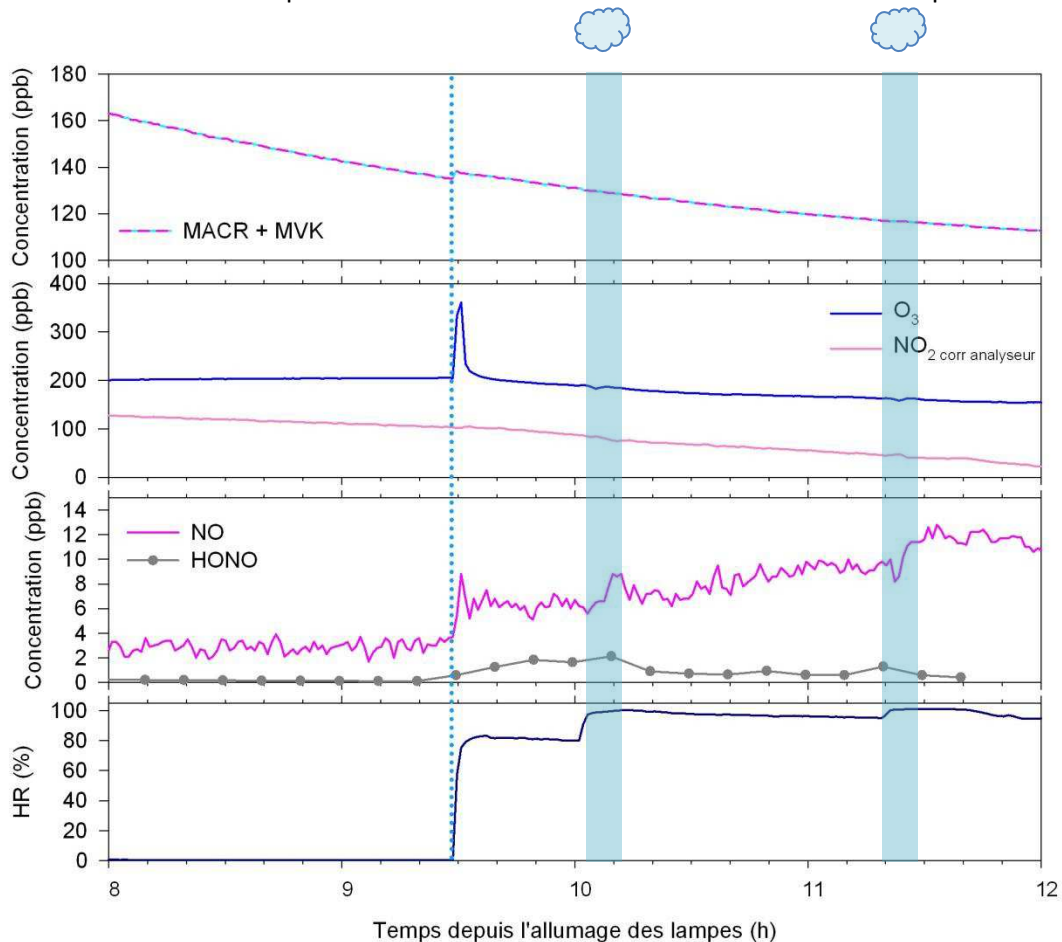


Figure 102 Variation temporelle de la MACR et MVK, de O₃, de HONO, des NO_x et de l'humidité relative pendant une expérience d'approche de type 2 lors de la photooxydation de l'isoprène. Exemple du 28/01/13. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus.

Comme pour les expériences présentées précédemment, on observe très peu de variation de la MACR et de la MVK, de O₃ et de NO₂ lors de la première injection de vapeur d'eau et de la génération des nuages. Le pic d'ozone observé lors de la première injection d'eau permettant d'atteindre une humidité relative d'environ 80 %HR est supposé être un artefact de mesure compte

tenu de la brièveté de l'augmentation de concentration observée. On peut toutefois noter une influence sur la concentration de HONO qui augmente légèrement lors de la première injection d'eau et des générations de nuage. On remarque également une augmentation de NO lors de la première injection d'eau. Cependant, compte tenu du fait que cette augmentation n'est pas visible dans des expériences similaires où le flux continu de NO est arrêté, on peut fortement suggérer que l'injection d'eau modifie légèrement les processus de consommation de NO qui s'accumule donc dans le mélange réactionnel.

Les autres espèces présentes en phase gazeuse montrent des changements plus notables dans leurs concentrations, un exemple de variation de ces produits lors de l'injection d'eau et des générations de nuage est donné dans la Figure 103.

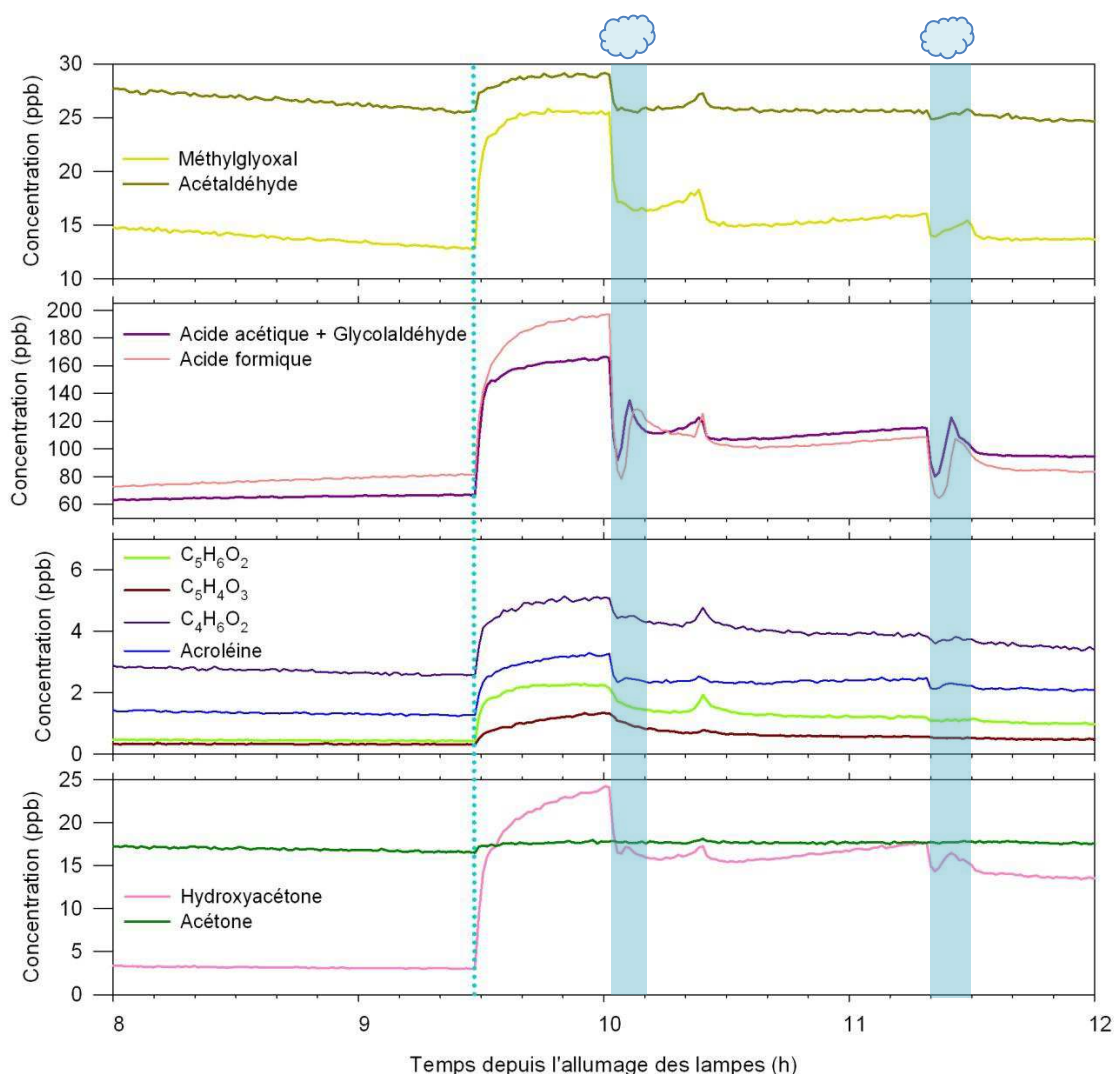


Figure 103 Variation temporelle des espèces secondaires de l'isoprène pendant une expérience d'approche de type 2 lors de la photooxydation de l'isoprène. Exemple du 28/01/13. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus.

Une forte augmentation des concentrations est observée, comme lors des expériences biphasiques, lors de la première injection de vapeur d'eau. Les concentrations additionnelles

résultantes sont comprises, pour ces expériences triphasiques, entre 2 et 115 ppb. Les valeurs obtenues sont ainsi supérieures d'un facteur 1.5 à 6 par rapport celles observées pour les expériences de type 1. La différence dans les valeurs de ces concentrations additionnelles entre les expériences biphasiques (type 1) et triphasique (type 2) est ainsi cohérente avec le fait que la génération de nuage est effectuée beaucoup plus tardivement dans les expériences de type 2, permettant ainsi une accumulation plus importante des composés aux parois. En plus de cette augmentation de concentration lors de la première injection de vapeur d'eau, on remarque également que des décroissances similaires aux expériences de type 1 sont observées dans les expériences de type 2 lors de la génération de nuage. De la même manière que précédemment, les rapports $\frac{(C_{max}-C_{min})}{L \cdot C_{min}}$ ont été tracés en fonction des constantes de Henry effectives des composés mesurés pour les expériences où la mesure PTR-TOF-MS était disponible, le résultat est présenté dans la Figure 104.

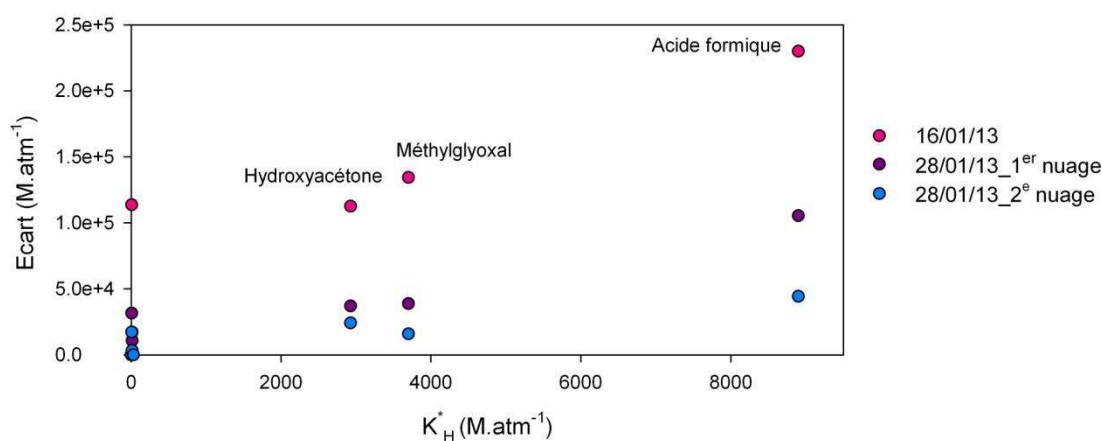


Figure 104 Variations des écarts normalisés des concentrations mesurées, durant les phases nuageuses, pendant les expériences d'approche de type 2 lors de la photooxydation de l'isoprène, en fonction de leurs constantes de Henry effective.

On constate que, contrairement aux expériences biphasiques, les points obtenus pour les différentes expériences sont éloignés les uns des autres. La disparité des points obtenus pourrait être expliquée par le fait que, contrairement aux expériences biphasiques, une partie de l'aérosol initialement présent peut se dissoudre dans la phase aqueuse, ce qui modifie donc l'équilibre de Henry. On constate ainsi que cette analyse du lien entre la quantité gazeuse dissoute et la constante de Henry effective du composé considéré ne peut pas être effectuée aussi simplement pour les expériences triphasiques. De la même manière, l'évaluation de la quantité d'espèces initialement en phase gazeuse ayant réagi lors de l'évènement nuageux peut être faussée par la présence potentielle d'aérosols dissous qui aura tendance à minimiser la perte observée. Les pertes de concentrations observées entre avant et après la génération de nuage (probablement minimisée par la présence d'aérosol dissous) sont présentées dans le Tableau 25.

| Espèce | 16/01/13 | 28/01/13 1 ^{er} nuage | 28/01/13 2 ^e nuage | k_{OH} ($M^{-1}.s^{-1}$) |
|------------------------------------|----------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Isoprène | / | / | / | - |
| MACR+MVK | / | / | / | - |
| Acétaldéhyde | 11 % | 12 % | 3 % | $2,4.10^9$ |
| Hydroxyacétone | 46 % | 36 % | 21 % | $0,4.10^9$ |
| Méthylglyoxal | 52 % | 42 % | 13 % | $1,1.10^9$ |
| Acide formique | 48 % | 48 % | 22 % | $0,1.10^9$ |
| Acide acétique + glycolaldéhyde | 45 % | 36 % | 17 % | $1,7.10^7$ $1,9.10^9$ |
| Acroléine | 41 % | 29 % | 15 % | 7.10^9 |
| Acétone | / | / | / | - |
| $C_4H_6O_2$ | 33 % | 23 % | / | - |
| $C_5H_6O_2$ | 65 % | 45 % | 17 % | - |
| $C_5H_4O_3$ | 77 % | 47 % | 9 % | - |
| L_{max} ($g.m^{-3}$) | 0,42 | 0,60 | 0,69 | - |
| Durée du nuage (min) | 10 | 10 | 10 | - |

Tableau 25 Pourcentage de perte observé sur les concentrations des espèces en phase gazeuse après génération de nuage dans les expériences triphasiques avec l'isoprène, et k_{OH} des espèces considérées (d'après NIST; Ervens et al., 2003; Doussin and Monod, 2013). Les « / » correspondent à une absence de variation des concentrations.

On peut remarquer que les pertes obtenues lors de ces expériences sont proches de ce qui a été observé lors des expériences de type 1. Cependant, on ne constate pas, dans ce cas, de lien entre ces pertes et le contenu en eau liquide du nuage puisque les pertes mesurées pour l'expérience du 16/01/13 sont proches, voire supérieures, à celles observées lors du premier nuage du 28/01/13 qui présente un contenu en eau liquide 30 % plus élevé. Cette absence de corrélations pourrait être liée au fait que, du fait de la dissolution potentielle de l'AOS préexistant dans la phase aqueuse, l'écart observé des concentrations avant et après le nuage peut être minimisé. Néanmoins, nous constatons bien l'existence d'une dissolution des espèces gazeuses dans la phase aqueuse où celles-ci semblent subir des réactions chimiques menant à une diminution de leurs concentrations en phase gazeuse après évaporation du nuage. La part de ces espèces ayant réagi pourrait donc mener à une production d'AOS via la phase nuageuse. Afin de constater les changements observés sur l'AOS initial lors de la génération de nuage, les résultats obtenus pour la mesure de la phase particulaire sont présentés dans la partie suivante.

4.2.2. Etude de la formation d'AOS via la phase nuageuse

Ainsi, les variations temporelles de la concentration totale en masse de l'AOS, et la distribution granulométrique associée, observées pour l'expérience triphasique du 28/01/13, sont présentées dans la Figure 105 (les variations observées pour la concentration totale en nombre sont présentées en Annexe 11).

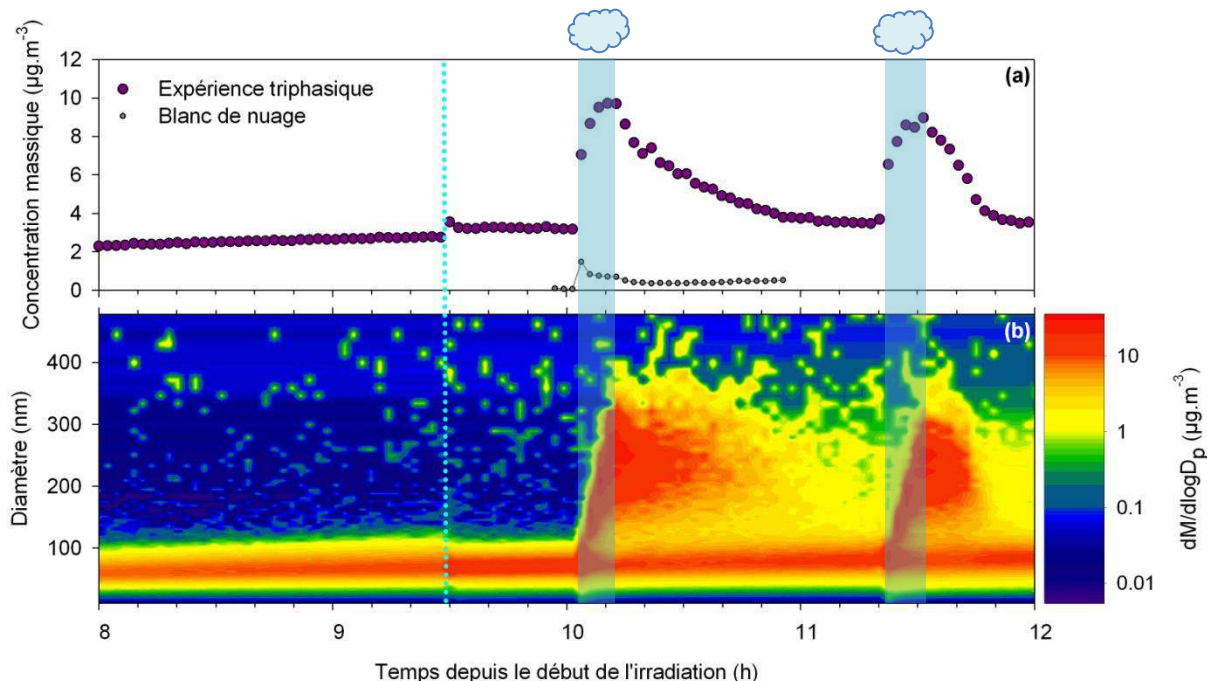


Figure 105 Variations temporelles de la concentration totale (a) et de la distribution granulométrique (b) en masse pour l'AOS séché pendant une expérience d'approche de type 2 lors de la photooxydation de l'isoprène, et de la concentration massique totale en masse (a) lors du blanc de nuage réalisé la veille. Exemple du 28/01/13. Une densité de 1,4 est utilisée. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus.

On constate, lors de la première injection d'eau, une augmentation très significative de la concentration totale en masse avec un gain allant de 20 à 40 %. Lors de la génération de nuage, une élévation brusque et importante de cette concentration est observée, mais avec une élévation qui s'effectue pendant toute la durée du nuage. Le gain maximal de concentration massique atteint lors de ces expériences est compris entre 4,3 et 7,2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, on n'observe pas de lien direct entre le niveau de concentration d'AOS préalablement présent et la valeur maximale atteinte lors du nuage. Ce gain de masse est donc de 2,6 à 7,4 fois plus élevé que ce qui peut être observé dans les blancs de nuage (dont un exemple de variation est donné en Annexe 12). Le gain de masse observé pour le second nuage est plus faible avec des valeurs maximales comprises entre 2,1 et 5,5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Comme pour les expériences de type 1, on n'observe pas de lien direct entre les gains de masse d'aérosol observés et la concentration surfacique des gouttelettes de nuage pour les deux nuages générés au sein d'une même expérience, cependant un lien avec la durée du nuage peut être constaté comme nous pouvons le voir dans le Tableau 26.

| | Gain en nombre (part.cm ⁻³) | Gain en masse (µg.m ⁻³) | Concentration surfactive moyenne gouttelettes (µm ² .cm ⁻³) | Durée du nuage (min) |
|--------------------------------|--|--|---|-------------------------|
| 16/01/13 | 5,0.10 ⁴ | 6,4 | 2,1.10 ⁵ | 10 |
| 28/01/13 1 ^{er} nuage | 4,5.10 ⁴ | 6,5 | 3,0.10 ⁵ | 10 |
| 28/01/13 2 ^e nuage | 2,6.10 ⁴ | 5,5 | 3,4.10 ⁵ | 10 |
| 13/03/13 | 5,5.10 ⁴ | 7,2 | - | 11 |
| 25/03/13 1 ^e nuage | 7,4.10 ⁴ | 4,3 | 1,3.10 ⁴ | 9 |
| 25/03/13 2 ^e nuage | 2,6.10 ⁴ | 2,1 | 5,6.10 ³ | 5 |
| 15/01/13 Blanc | 4,9.10 ⁴ | 0,9 | - | 8 |
| 27/01/13 Blanc | 1,5.10 ⁵ | 1,5 | - | 9 |
| 12/03/13 Blanc | 1,6.10 ⁵ | 2,2 | - | 8 |
| 22/03/13 Blanc | 9,2.10 ⁴ | 1,6 | - | 7 |

Tableau 26 Tableau récapitulatifs des gains maximum en concentrations totales en nombre et en masse pour l'AOS formé en présence de nuage lors des expériences triphasiques avec l'isoprène.

La comparaison avec les expériences biphasiques gaz-nuage présentées dans la partie précédente montre que l'augmentation de concentration de la matière particulaire observée est du même ordre de grandeur laissant supposer que la présence initiale de la phase particulaire n'influence que très peu la formation d'AOS en présence de nuage. La variation de la distribution granulométrique de l'aérosol au cours de la phase nuageuse peut être observée dans la Figure 106.

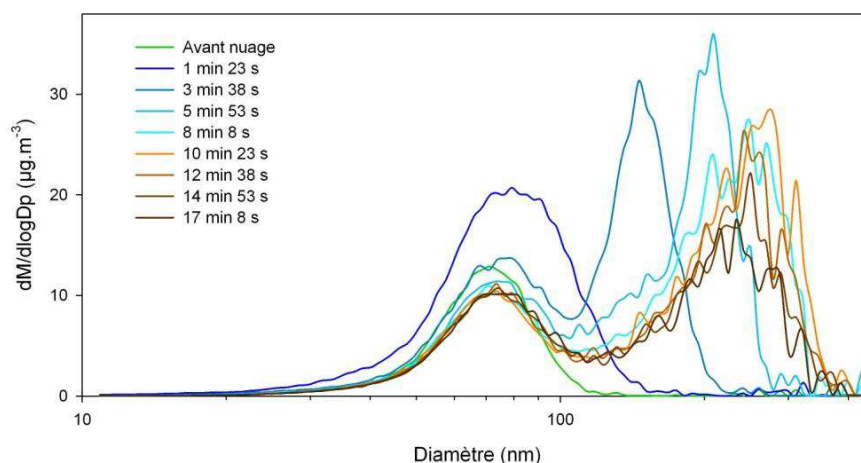


Figure 106 Distributions granulométriques en masse obtenues avant (courbe verte), pendant (courbes bleues) et après (courbes orangées) le premier nuage généré pendant une expérience d'approche de type 2 lors de la photooxydation de l'isoprène. Exemple du 28/01/13.

Cette figure nous permet de constater que la distribution granulométrique de l'aérosol présent avant la génération du nuage va dans un premier temps augmenter en concentration lors de la première minute en présence de nuage puis on voit l'apparition d'un second mode, plus élevé. Alors que le mode initial ne présente pas de variation, le second mode augmente progressivement jusqu'à l'atteinte d'un diamètre d'environ 250 nm avant l'évaporation du nuage. L'augmentation de

ce mode est d'environ 60nm entre deux mesures SMPS (soit 135 secondes) durant les six premières minutes en présence de nuage. L'atteinte de diamètres plus élevés est donc plus rapide que ce qui a été observé lors des expériences biphasiques. On constate ensuite que, suite à l'évaporation du nuage, le second mode diminue progressivement pour ensuite disparaître, montrant ainsi l'atteinte d'une concentration massique totale stable (Figure 105). Cette formation d'un second mode est observée pour l'ensemble des expériences triphasiques, cependant il est plus difficile de distinguer le mode initial lors de la phase de nuage pour les expériences où la masse initiale d'AOS est faible (16/01/13 et 25/03/13). La subsistance du mode initial semble ainsi appuyer l'hypothèse selon laquelle l'AOS initial a peu d'impact sur l'aérosol produit en présence de nuage.

Une décroissance de la concentration massique totale de l'AOS est observée dès l'évaporation du nuage (Annexe 13), cette décroissance progressive se prolonge entre 20 min et 1 heure avant d'atteindre une masse d'AOS stable d'une concentration proche de celle observée avant le nuage pour les expériences du 28/01/13 et 13/03/13. Un gain de masse de l'ordre de $0,5-1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ est observé pour les expériences de concentration massique d'AOS initiale faible (16/01/13 et 25/03/13). Une analyse plus détaillée du comportement de la concentration massique totale de l'AOS durant l'évènement nuageux est présentée dans la partie suivante.

4.2.1.1. Influence sur la masse totale d'AOS

Les variations temporelles des concentrations massiques totales d'AOS formé ($\Delta C_{m, \text{AOS}} = C_{m, \text{pendant nuage}} - C_{m, \text{avant nuage}}$), de la production d'AOS sont présentées dans la Figure 107 pour toutes les expériences triphasiques réalisées. Suite à un problème instrumental, il n'a pas été possible d'obtenir les données issues du compteur optique welas pour l'expérience de 13/03/13, les profils temporels faisant intervenir les valeurs de la concentration surfacique des gouttelettes nuageuses présentés dans la Figure 107 n'ont donc pas pu être tracés pour cette expérience.

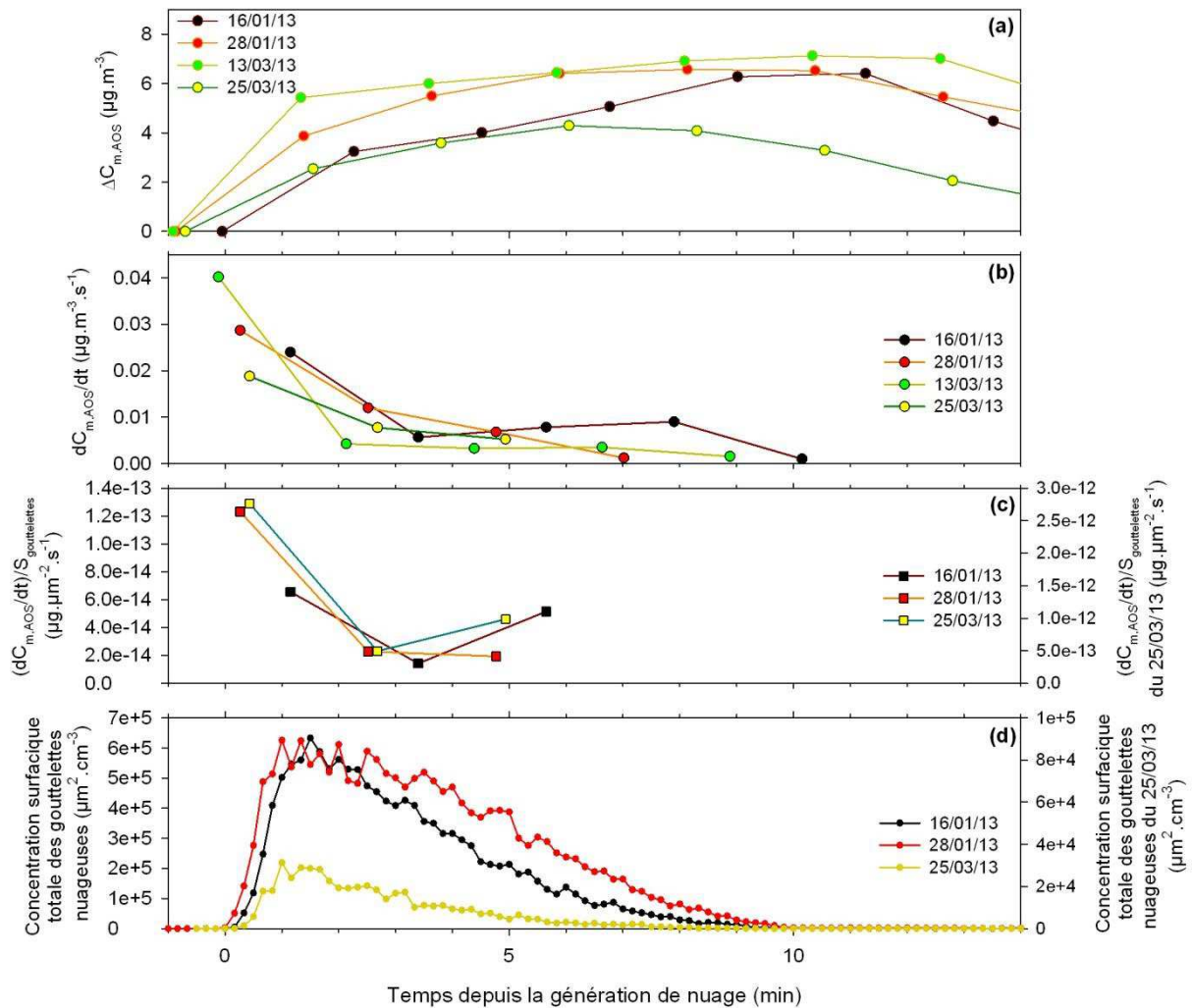


Figure 107 Variations temporelles de la concentration massique totale de l'AOS par rapport à sa valeur avant la génération de nuage (a), de la production d'aérosols (b), du rapport $\frac{(dC_{m,AOS})}{dt}$ (c), et de la concentration surfacique totale des gouttelettes nuageuses (d) durant le premier nuage pour l'ensemble des expériences d'approche de type 2 lors de la photooxydation de l'isoprène.

Le comportement de la production d'AOS lors du nuage est similaire à celui observé lors les expériences biphasiques, autant en terme de valeurs que de variations. Une forte production est donc constatée au début de la génération du nuage, puis cette production diminue jusqu'à ce qu'on observe une seconde phase de formation plus importante entre deux et quatre minutes avant l'évaporation du nuage. La normalisation de la production d'AOS par la surface moyenne des gouttelettes n'est montrée que pour des surfaces de gouttelettes supérieures à $10^5 \mu\text{m}^2\cdot\text{cm}^{-3}$, excepté pour l'expérience du 25/03/13 où la concentration surfacique est inférieure à cette valeur durant tout l'évènement nuageux. Le rapport calculé est donc beaucoup plus élevé pour cette expérience du fait d'une concentration surfacique bien plus faible, on remarque cependant une variation proche des celles observées pour les expériences du 16/01/13 et 28/01/13 qui semblent tendre vers une valeur d'environ $10^{-14} \mu\text{g}\cdot\mu\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette analyse de l'AOS a pu être complétée grâce aux mesures AMS dont les résultats sont présentés dans la partie suivante.

4.2.1.2. Influence sur la composition chimique

Les mesures AMS ont pu être effectuées lors des expériences du 16/01/13 et du 28/01/13, les résultats obtenus pour les rapports O/C, H/C, et OM/OC, ainsi que la densité sont présentés dans la Figure 108.

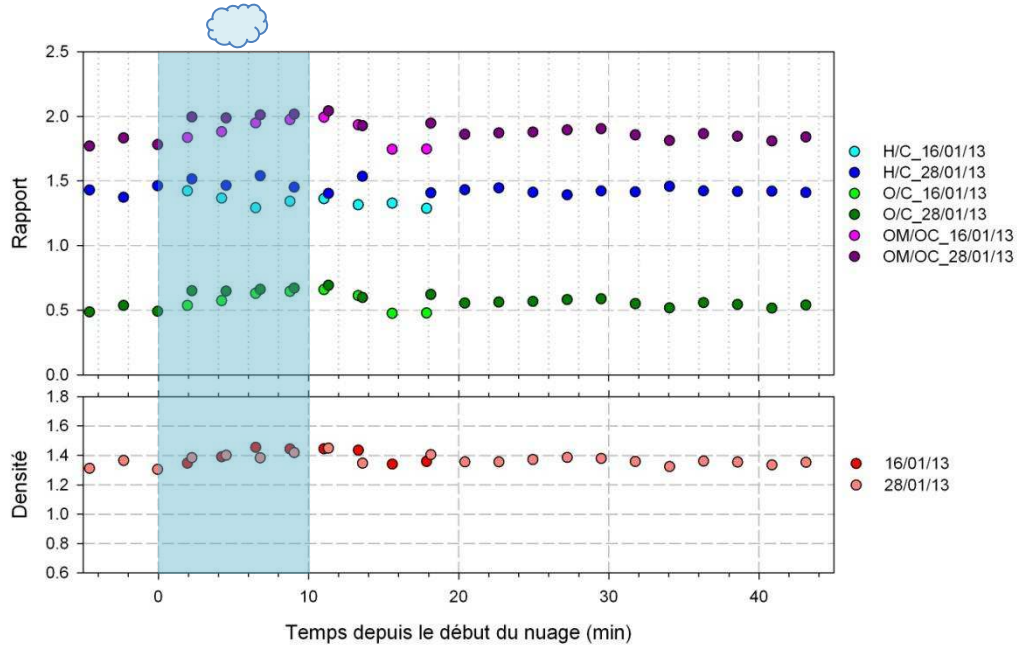


Figure 108 Profils temporels des rapports O/C, OM/OC et H/C, et de la densité de l'AOS pour les expériences d'approche de type 2 lors de la photooxydation de l'isoprène du 16/01/13 et du 28/01/13. La présence du nuage est caractérisée par un rectangle bleu.

On constate, lors de ces deux expériences, où la durée du nuage est d'environ 10 minutes, une légère augmentation (plus marquée pour l'expérience du 16/01/13) du rapport O/C suivi d'une courte phase de stabilisation présentant un rapport O/C d'une valeur comprise entre 0,63 et 0,69, soit du même ordre de grandeur que ce qui a pu être observé dans les expériences biphasiques. On constate le même comportement pour le rapport OM/OC, avec des valeurs atteintes de l'ordre de 1,96-2,04. L'obtention d'un rapport O/C plus élevé durant la période de nuage semble ainsi montrer que l'AOS formé via la phase aqueuse est plus oxydé que celui formé en conditions sèches. Suite à l'évaporation du nuage, on remarque ensuite une diminution de ces rapports qui vont tendre vers les valeurs observées avant la génération du nuage. Il semblerait donc que la composition de l'AOS présent initialement soit peu modifiée après exposition à un épisode nuageux. Afin de voir plus en détail l'influence de la génération de nuage sur la composition chimique de l'AOS, les spectres de masses et les distributions granulométriques avant, pendant, et après le nuage, obtenus à l'aide de l'AMS, sont présentés dans la Figure 109.

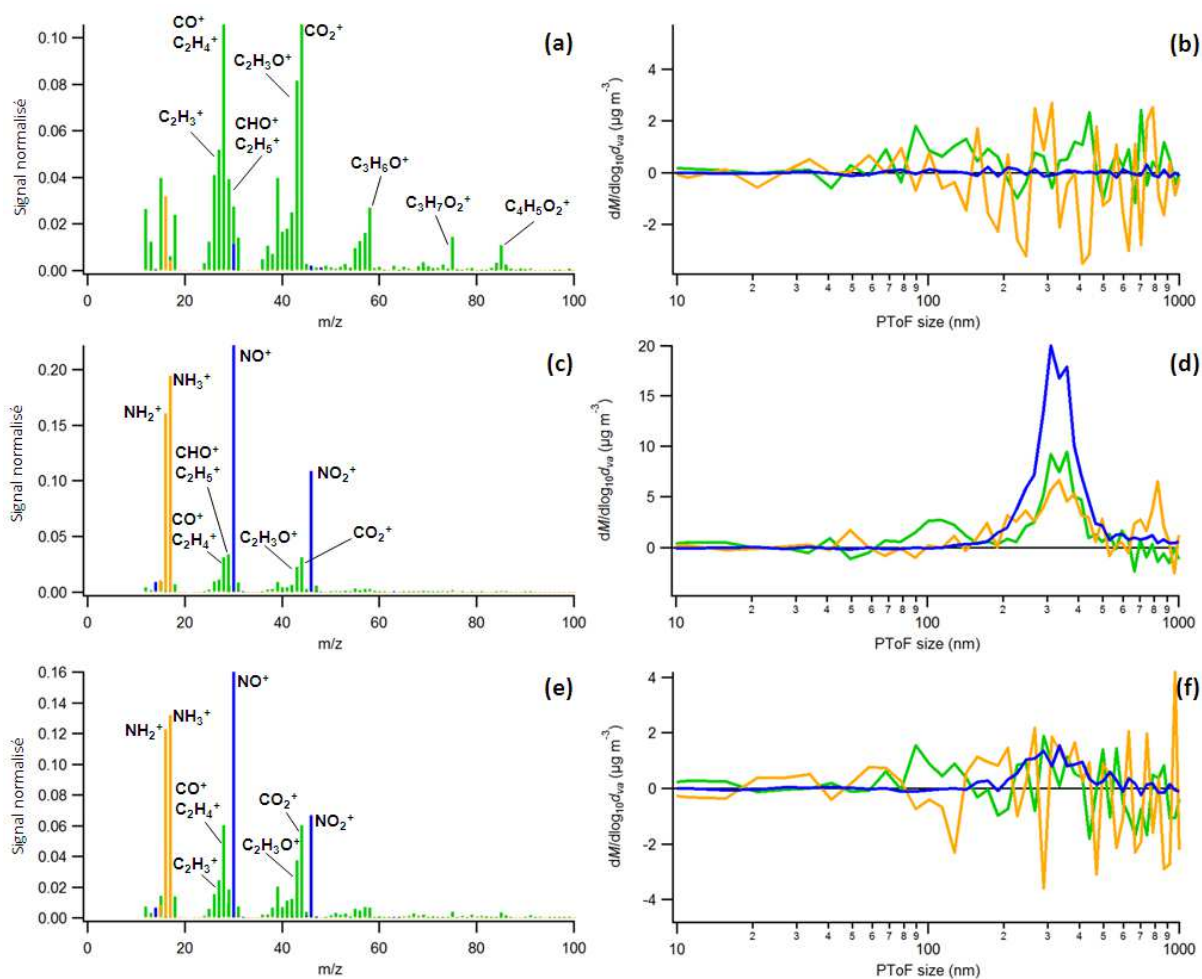


Figure 109 Spectres de masse et distributions granulométriques de l'AOS avant (a et b), pendant (c et d) et après (e et f) le premier nuage généré pendant une expérience d'approche de type 2 lors de la photooxydation de l'isoprène. Exemple du 28/01/13. Sont présentés ici le signal des composés organiques (en vert), des nitrates (en bleu) et de l'ammonium (en orange). Les spectres de masse sont normalisés (somme des contributions = 1).

La comparaison des distributions granulométriques obtenues suivant ces différents moments permet ainsi de bien voir la persistance de la distribution initiale de composés organiques centrée sur environ 100nm. Lors de l'atteinte du maximum d'AOS produit en phase nuageuse (Figure 109, d), on constate que, pour le second mode observé (environ 300nm), l'aérosol est constitué d'organiques, de nitrates, et d'ammonium. La taille et la composition observées pour ce second mode montrent donc de fortes similarités avec ce qui a pu être observé pour les expériences biphasiques. On peut cependant remarquer que la part des nitrates par rapport à l'organique et l'ammonium est nettement supérieure pour les expériences triphasiques, l'ammonium semble également être plus présent. Cette contribution forte des nitrates peut, de plus, être constatée dans le spectre de masse réalisé lors de la période de nuage, pour les diamètres compris entre 300 et 400 nm présenté en Annexe 14. Suite à l'évaporation du nuage, l'analyse AMS de l'AOS au cours de la phase de décroissance de sa concentration massique totale montre alors bien une diminution significative du second mode formé en présence de nuage. La comparaison du spectre de masse des composés

organiques pour l'AOS avant et après les deux générations de nuage est présentée dans la Figure 110.

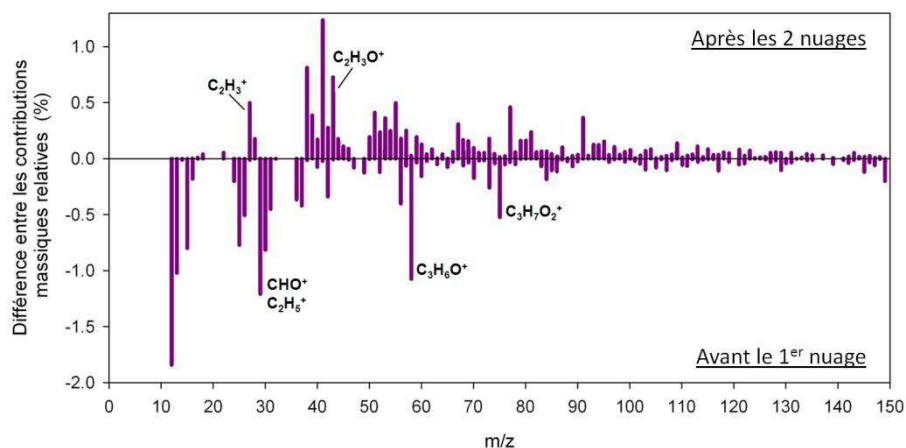


Figure 110 Différence, avant et après les 2 nuages, des contributions massiques relatives pour une expérience d'approche triphasique lors de la photooxydation de l'isoprène. Exemple du 28/01/13.

Cette comparaison laisse transparaître, contrairement à ce qui avait pu être supposé, l'existence d'une modification de la composition chimique de l'AOS après passage par deux épisodes nuageux avec une présence nette de fragments de poids moléculaire plus élevé.

La réalisation de ces expériences triphasiques a montré beaucoup de similitudes avec les expériences biphasiques concernant la dissolution des espèces gazeuses hydrosolubles dans les gouttelettes nuageuses et leur réactivité dans celles-ci. On remarque néanmoins que la présence potentielle d'AOS dissous dans les gouttelettes nuageuses peut fausser l'évaluation des quantités d'espèces gazeuses dissoutes et ayant réagi. On constate également un comportement similaire sur la dynamique de production d'AOS qui semble s'effectuer en deux phases. Le gain de masse de l'AOS observé lors de la génération de nuage étant du même ordre de grandeur que celui obtenu lors des expériences biphasiques, cela suggère fortement que la concentration, voire la présence, de l'AOS initial produit en conditions sèches a peu d'impact sur la production nuageuse. Cela suggère également que la présence d'une phase gazeuse ayant subi plus d'étapes d'oxydation, et donc de composés plus oxydés ne joue pas de rôle significatif dans cette production d'AOS. On constate de plus que l'analyse des distributions granulométriques en présence de nuage montre la formation d'un mode distinct de diamètre plus élevé que l'aérosol initial. Ce second mode disparaît, par la suite, après évaporation du nuage. L'obtention d'un rapport O/C légèrement plus élevé en présence de nuage laisse à penser que l'AOS formé en phase aqueuse est plus oxydé. L'analyse de la composition de l'AOS en présence de nuage montre que celui-ci est composé de composés organiques, de nitrates, et d'ammonium, comme ce qui a pu être observé lors des expériences triphasiques. Malgré la forte diminution de la concentration massique de l'AOS après évaporation du

nuage qui tend vers sa valeur initiale, l'analyse comparative des spectres de masse de l'AOS avant et après les deux nuages générés semble montrer une modification de sa composition chimique.

Ainsi, l'ensemble de cette étude sur l'influence de la génération de nuages lors de la photooxydation de l'isoprène sur la formation d'AOS semble donc bien montrer l'existence d'une production significative d'AOS en présence de nuage qui, cependant, ne perdure pas après évaporation du nuage. Cette décroissance pouvant être due soit à une instabilité de l'aérosol, soit à une partition de celui-ci avec les parois.

Afin de voir si une production d'AOS similaire est observée à partir de la photooxydation de la méthacroléine, composé supposé jouer un rôle clé dans la formation d'AOS issus de l'isoprène, nous allons maintenant présenter les résultats obtenus pour les expériences biphasiques gaz-nuage et triphasiques gaz-AOS-nuage réalisées avec la méthacroléine.

4.3. Expériences biphasiques gaz-nuage (« Type 1 ») avec la méthacroléine

La formation d'AOS issus de la photooxydation de la méthacroléine étant observée bien plus rapidement que celle constatée lors de la photooxydation de l'isoprène, la première injection de vapeur d'eau permettant d'atteindre une humidité relative d'environ 80 %HR est réalisée seulement dix minutes après le début de l'irradiation, soit juste avant qu'une possible formation d'AOS en conditions sèches soit observée. La première génération du nuage est ensuite réalisée une dizaine de minutes après. La seconde génération de nuage est effectuée entre six et dix heures après celle-ci. Les conditions initiales, le nombre de nuages générés lors de ces expériences et leur contenu en eau liquide sont présentés dans le Tableau 27.

| Dates | [MACR] _i (ppb) | [NO] _i (ppb) | [NO ₂] _i ^a (ppb) | [HONO] _i (ppb) | T (°C) | HR (%) | Nbre de nuages | L _{max} (g·m ⁻³) | Présence PTRMS et AMS |
|----------|------------------------------|----------------------------|---|------------------------------|--------|--------|-------------------|---------------------------------------|--------------------------|
| 04/02/13 | 473 | 47 | 24 | 74 | 20,2 | 2,6 | 2 | 0,58 0,08 | Oui |
| 06/02/13 | 480 | 36 | 25 | 52 | 18,6 | 4,5 | 2 | 0,24 0,27 | Oui |
| 15/03/13 | 442 | 110 | 49 | 87 | 19,6 | 1,7 | 3 | 0,78 0,01 0,02 | Non |
| 21/03/13 | 435 | 128 | 84 | 97 | 19,7 | 2,4 | 3 | 0,21 0,01 0,05 | Non |

Tableau 27 Conditions initiales, nombre et contenu en eau liquide des nuages générés pour les expériences de type 1 avec la méthacroléine. ^a Corrigé de l'interférence à HONO.

Nous allons dans un premier temps présenter les résultats obtenus dans l'étude de la phase gazeuse.

4.3.1. Etude de la dissolution des espèces gazeuses dans les gouttelettes de nuage

Dans un premier temps, les profils temporels de la méthacroléine, de l'ozone, des NO_x, de HONO et de l'humidité relative sont présentés dans la Figure 111. Afin d'en faciliter la lecture, seules les heures proches des périodes nuageuses sont présentées dans les figures (Figure 111 et Figure 112), il est néanmoins possible de voir en Annexe 15 la variation de ces espèces pendant toute la durée de l'expérience.

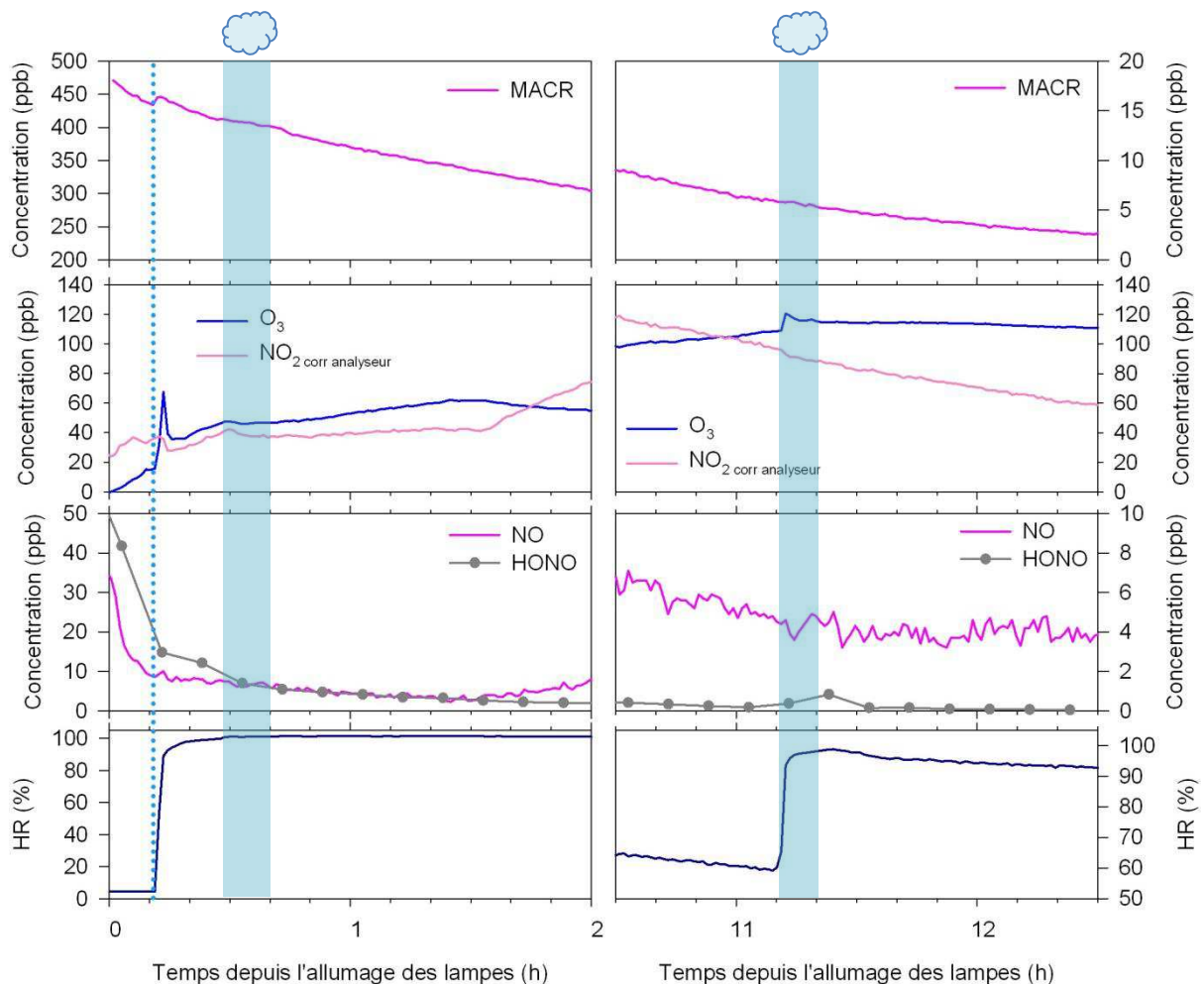


Figure 111 Variation temporelle de la MACR, de O₃, de HONO, des NO_x et de l'humidité relative pendant une expérience d'approche de type 1 lors de la photooxydation de la méthacroléine. Exemple du 06/02/13. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus.

L'analyse de ces variations, comme ce qui a pu être constaté pour les expériences avec l'isoprène, ne montre pas d'influence notable de la première injection de vapeur d'eau (atteinte d'environ 90 %HR) et des deux générations de nuage. Le fort pic d'ozone suite à la première injection

de vapeur d'eau est dû à une interférence transitoire avec l'eau, et la rapide augmentation des NOx vers une heure et trente minutes d'irradiation provient du flux continu de NO appliqué lors de l'expérience. L'impact de ces générations de nuage va cependant pouvoir être constaté sur l'évolution des concentrations des produits d'oxydation de la méthacroléine dont les résultats sont présentés dans la Figure 112.

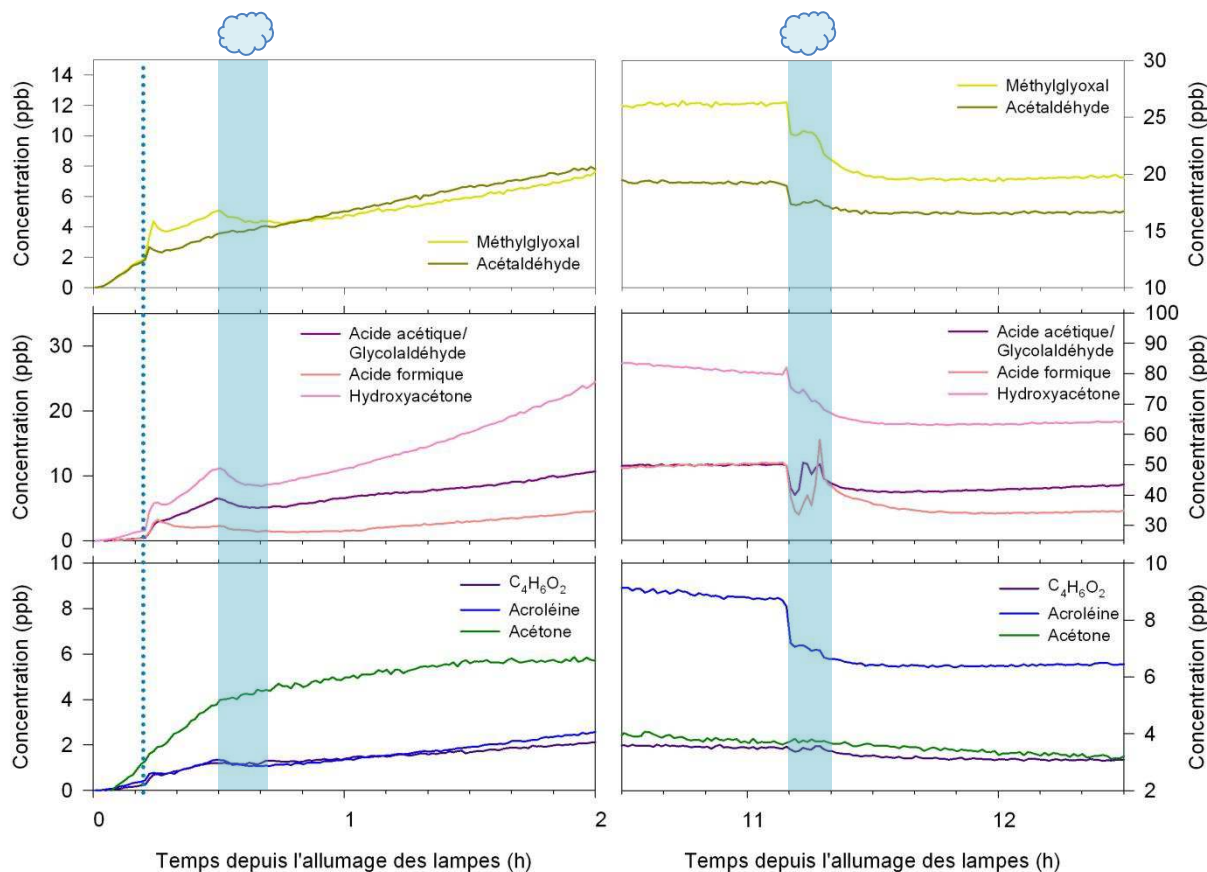


Figure 112 Variation temporelle des produits d'oxydation de la méthacroléine pendant une expérience d'approche de type 1 lors de la photooxydation de la MACR. Exemple du 06/02/13. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus.

Lors de la première injection de vapeur d'eau on observe, comme pour expériences avec l'isoprène, une augmentation rapide de la concentration de la majorité de ces espèces, correspondant à une concentration additionnelle de 1 à 9 ppb pour l'expérience du 06/02/13 et de 2 à 25 ppb pour l'expérience du 04/02/13. L'augmentation observée est donc plus importante dans le cas du 04/02/13 où on peut constater, lors de la génération de nuage, une diminution brusque des concentrations des espèces gazeuses hydrosolubles (Annexe 16). En revanche, lors de l'expérience du 06/02/13, où les concentrations des espèces gazeuses juste avant le nuage sont moins élevées, la diminution des concentrations en période nuageuse semble beaucoup plus lente, et plus faible. Cette décroissance plus faible pourrait être liée au contenu en eau liquide du nuage, qui est plus de deux fois plus faible pour l'expérience du 06/02/13. De plus, cette diminution de concentrations serait

due, comme pour les expériences avec l'isoprène, à une dissolution, plus ou moins rapide, dans les gouttelettes de nuage.

Suite à cette décroissance des concentrations, on peut remarquer que la remontée de la concentration est plutôt faible suggérant ainsi qu'une partie des composés dissous initialement en phase gazeuse ont pu réagir en phase aqueuse, et ainsi mener potentiellement à une production d'aérosols. Compte tenu du fait que l'analyse de la phase particulaire présentée dans la partie suivante montre l'existence d'une production d'aérosol dès la première injection de vapeur d'eau (et donc avant la génération du nuage), l'analyse des quantités d'espèces en phase gazeuse dissoutes et ayant réagi en phase aqueuse n'est pas présentée, les résultats étant, comme nous avons pu le voir dans la partie {4.2.1}, plus difficilement interprétables du fait de la présence potentielle d'aérosols dissous dans les gouttelettes nuageuses. Néanmoins, il semble bien qu'une partie des espèces présentes initialement en phase aqueuse ait réagi en phase aqueuse, montrant ainsi une diminution des concentrations après l'évènement nuageux. L'influence de la génération de nuage sur la formation d'AOS issu de la photooxydation de la méthacroléine va donc maintenant être présentée.

4.3.2. Etude de la formation d'AOS via la phase nuageuse

4.3.2.1. Variations des concentrations en nombre et en masse de l'AOS

Contrairement à l'étude de la phase gazeuse qui avait montré de fortes similarités entre les expériences de 04/02/13 et du 06/02/13, l'analyse du comportement de la concentration massique totale de l'AOS montre d'importantes disparités (excepté entre les expériences du 15/03/13 et 21/03/13) comme nous pouvons le voir dans la Figure 113. Seules les périodes proches des évènements nuageux sont présentés dans cette figure, la variation de cette grandeur sur l'ensemble du temps alloué aux expériences est présentée en Annexe 17.

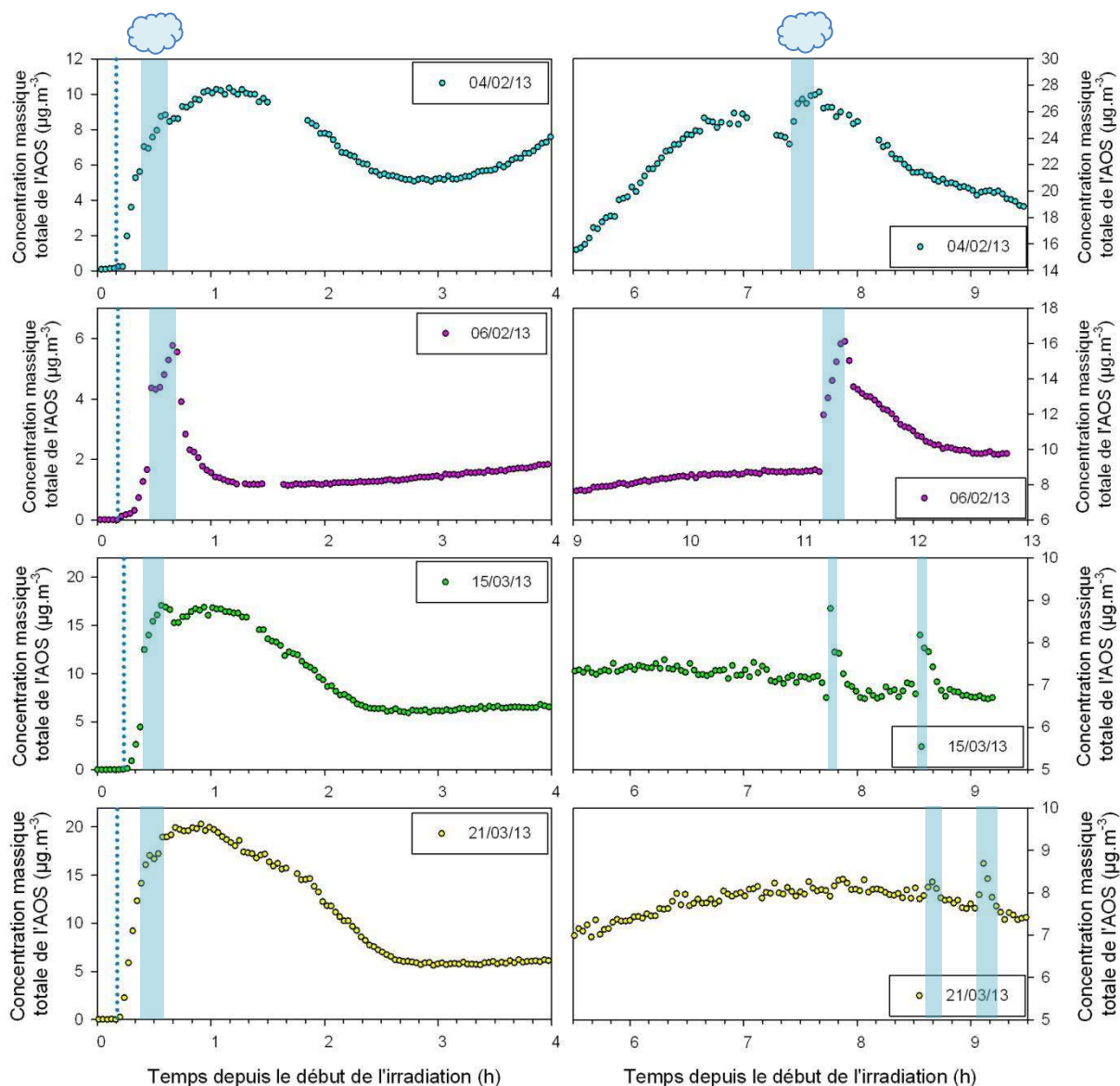


Figure 113 . Profils temporels de la concentration massique totale de l'AOS séché pendant les expériences d'approche biphasique lors de la photooxydation de la méthacroléine. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus.

On peut cependant, dans un premier temps, noter certaines tendances communes parmi les expériences. Ainsi, pour l'ensemble des expériences, la première injection de vapeur d'eau a tendance à amorcer une formation rapide d'AOS qui, pour les expériences du 06/02/13 et 15/03/13, est clairement accélérée par la génération de nuage. On remarque également que, excepté pour le 06/02/13, la production d'AOS se prolonge après l'évaporation du nuage pendant entre 25 et 40 minutes. Les valeurs maximales en masse atteintes pendant la génération de nuage, comprises entre 6 et 20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, sont donc bien supérieures aux blancs de nuage réalisés la veille des expériences (de caractéristiques similaires à celles présentées pour les blancs dans les Annexe 8 et Annexe 12), le comportement de l'aérosol formé lors des expériences est de plus différent puisqu'on observe une formation d'AOS dès la première injection d'eau.

Ainsi, le fait que l'introduction de vapeur d'eau provoque la formation d'AOS induit que la production d'AOS additionnelle due au nuage a lieu pendant la formation d'AOS « classique », c'est-à-dire, celle constatée dans les expériences en conditions sèches. Cela rend donc le protocole moins précis et induit une certaine variabilité. Ainsi, même si un saut dans les concentrations massiques des aérosols mesurés est constaté lors de chaque expérience dès la génération de nuage, il n'est pas possible de déterminer la part d'AOS produits due à la présence des hydrométéores.

Excepté pour le 06/02/13 où la décroissance des concentrations s'effectue en une trentaine de minutes juste après l'évaporation du nuage, on observe, suite à cette production d'AOS, une décroissance progressive de la concentration massique totale de l'AOS qui dure environ 60 à 90 minutes avant d'atteindre un plateau d'une valeur d'environ $6 \mu\text{g.m}^{-3}$ (contre $1 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour le 06/02/13). Suite à cette stabilisation, on constate une différence de comportement importante entre l'expérience du 4 février 2013 et celles du 15 et 21 mars 2013 puisque ces deux dernières ne montrent qu'une très faible augmentation de leur concentration massique, avec l'atteinte, au bout de trois heures, d'une valeur maximale d'environ $8 \mu\text{g.m}^{-3}$ (soit un gain de $2 \mu\text{g.m}^{-3}$). Il est possible que, compte tenu de la forte production d'AOS observée au début de l'expérience, le système soit suffisamment appauvri pour limiter cette seconde production d'AOS. A l'inverse, l'expérience du 04/02/2013 affiche une augmentation significative de la concentration massique de l'AOS qui atteint une valeur maximale de $25 \mu\text{g.m}^{-3}$ au bout de trois heures et quarante minutes (soit un gain de $20 \mu\text{g.m}^{-3}$). L'expérience du 06/02/13 montre également une augmentation de la concentration massique avec l'atteinte d'une valeur maximale de $9 \mu\text{g.m}^{-3}$ en neuf heures (soit un gain de $8 \mu\text{g.m}^{-3}$). La seconde génération de nuage (on se trouve dans ce cas dans un équivalent d'une expérience de type 2) ne montre pas d'influence notable sur les concentrations massique totale de l'AOS mesurées pour les expériences du 15 et 21 mars 2013 qui présentent seulement une brève augmentation. En revanche, une augmentation significative de 5 et $7 \mu\text{g.m}^{-3}$ est observée pour les expériences du 4 et 6 février 2013 respectivement. Les variations des concentrations en nombre de l'AOS pour l'ensemble des expériences sont présentées en Annexe 18.

Afin de compléter l'analyse des variations de la concentration massique de l'AOS, la variation temporelle des distributions granulométriques en masse pour chaque expérience est présentée dans la Figure 114.

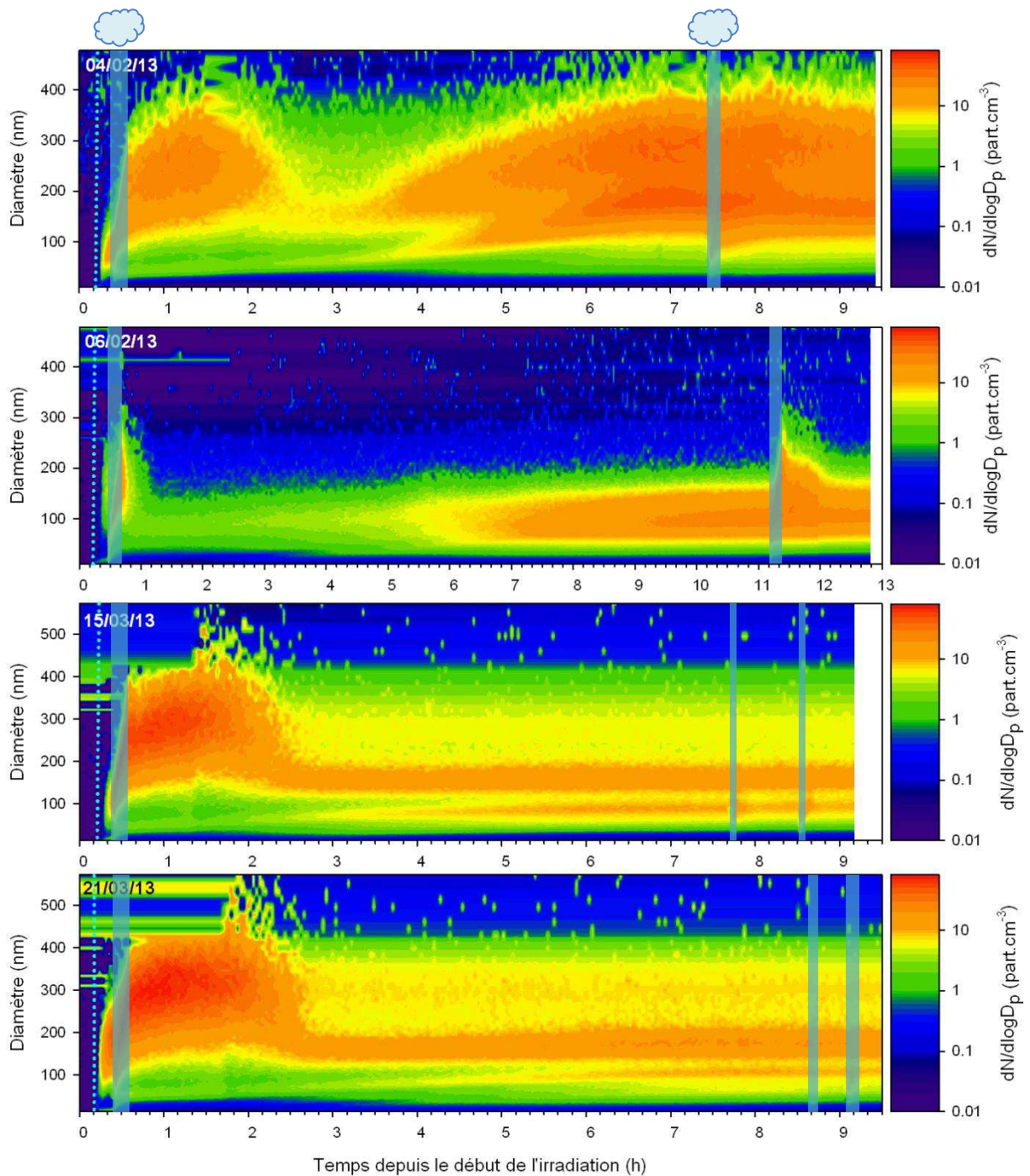


Figure 114 Profils temporels des distributions granulométriques en masse de l'AOS séché pendant les expériences d'approche biphasique lors de la photooxydation de la méthacroléine. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus.

On constate ainsi que l'AOS produit en phase nuageuse présente des diamètres beaucoup plus faibles dans l'expérience du 06/02/13 avec une distribution centrée sur environ 160 nm qui va voir son mode rapidement diminuer après évaporation du nuage pour se stabiliser vers 95 nm. Les distributions granulométriques sont plus étendues pour les autres expériences avec un mode autour de 250 nm pour le 04/02/13 et autour de 300 nm pour les expériences du 15/03/13 et 21/03/13 lors

des deux premières heures d'irradiation. Les distributions mesurées diminuent ensuite pour se stabiliser avec un mode de l'ordre de 150 nm. Lors de cette phase de stabilisation, on constate également la présence d'un second mode de diamètre inférieur (environ 50 nm). Ce second mode correspond, comme nous pouvons le voir dans la Figure 114, à une formation d'AOS par nucléation qui commence environ deux heures après le début de l'irradiation. Les expériences du 04/02/13, 15/03/13 et 21/03/13 présentent donc une distribution granulométrique massique bimodale pour l'AOS, ces deux modes grossissent alors pour atteindre des valeurs d'environ 170 et 100 nm lors des expériences du 15/03/13 et du 21/03/13, et jusqu'à 250 et 150 nm pour l'expérience du 04/02/13. Pour l'expérience du 06/02/13, on n'observe pas de second mode, la distribution monomodale observée après la seconde génération de nuage est centrée sur 105 nm, la formation brève d'un second mode est toutefois observée lors de la seconde génération de nuage.

Afin de voir si les expériences du 04/02/13 et 06/02/13 présentent également des différences du point de vue de la composition chimique de l'AOS formé, les résultats obtenus à l'aide de l'AMS sont présentés dans la partie suivante.

4.3.2.2. Composition chimique de l'AOS

L'analyse des rapports O/C et OM/OC présentés dans la Figure 115 montre une légère augmentation de ces ratios pendant le nuage (qui dure environ 13 minutes pour les deux expériences) suivi d'une stabilisation, puis, à l'évaporation du nuage, ces rapports diminuent légèrement pour se stabiliser à nouveau.

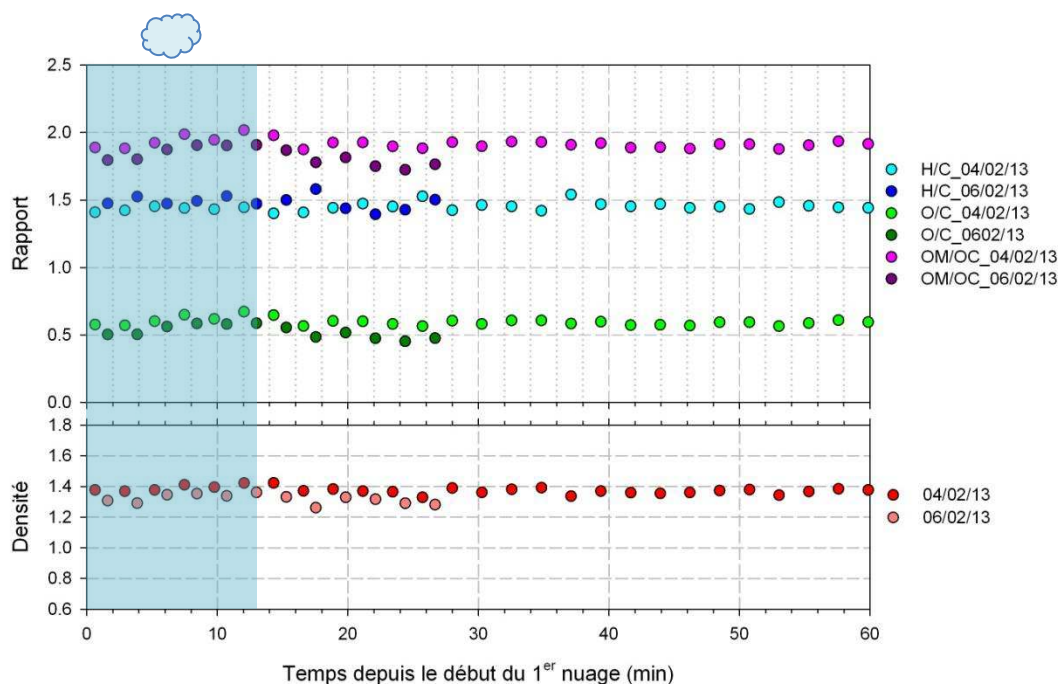


Figure 115 Profils temporels des rapports O/C, OM/OC et H/C, et de la densité de l'AOS pendant le premier nuage généré dans les expériences d'approche de type 1 lors de la photooxydation de la méthacroléine du 04/02/13 et du 06/02/13. La présence du nuage est caractérisée par un rectangle bleu.

Globalement, les valeurs des ratios O/C et OM/OC obtenues sont plus élevées pour l'expérience du 04/02/13 avec des variations de 1,88 à 2,03 pour OM/OC et de 0,57 à 0,67 pour O/C pendant la période nuageuse ; contre une variation de 1,79 à 1,90 pour OM/OC et de 0,50 à 0,58 pour O/C dans l'expérience du 06/02/13. Il semblerait donc que l'AOS formé lors de l'expérience du 04/02/13 soit légèrement plus oxydé que celui observé le 06/02/13, mais également que les AOS issus de la photooxydation de la méthacroléine en conditions sèches en absence de « seeds », où les ratios O/C observés sont compris entre 0,57 et 0,63. L'AOS formé lors de l'expérience du 04/02/13 présentant une concentration massique et une taille élevée, il est possible de suivre l'évolution de sa composition tout au long de l'expérience, on constate donc ainsi que, après évaporation du nuage, les ratios vont se stabiliser vers une valeur de 0,59 pour O/C et 1,94 pour OM/OC, soit des valeurs du même ordre de grandeur que celles observées en conditions sèches. Le rapport H/C, qui ne montre pas de variations notables lors de la génération de nuage, présente une valeur moyenne de 1,45, soit légèrement supérieure à l'encadrement 1,44-1,42 observé en conditions sèches. En ce qui concerne la mesure de la densité, on constate que celle-ci est légèrement plus faible pour l'expérience du 06/02/13 mais reste globalement de l'ordre de 1,4.

Nous avons donc pu constater, au regard des ratios obtenus, que leurs variations sont très proches, néanmoins une différence existe sur les valeurs atteintes entre les deux expériences. Ainsi, afin de voir plus en détail l'influence de la génération de nuage sur la composition chimique de l'AOS, les spectres de masses et les distributions granulométriques associées mesurés pendant et après le

premier nuage sont présentés dans la Figure 116 pour le 04/02/13, et dans la Figure 117 pour le 06/02/13.

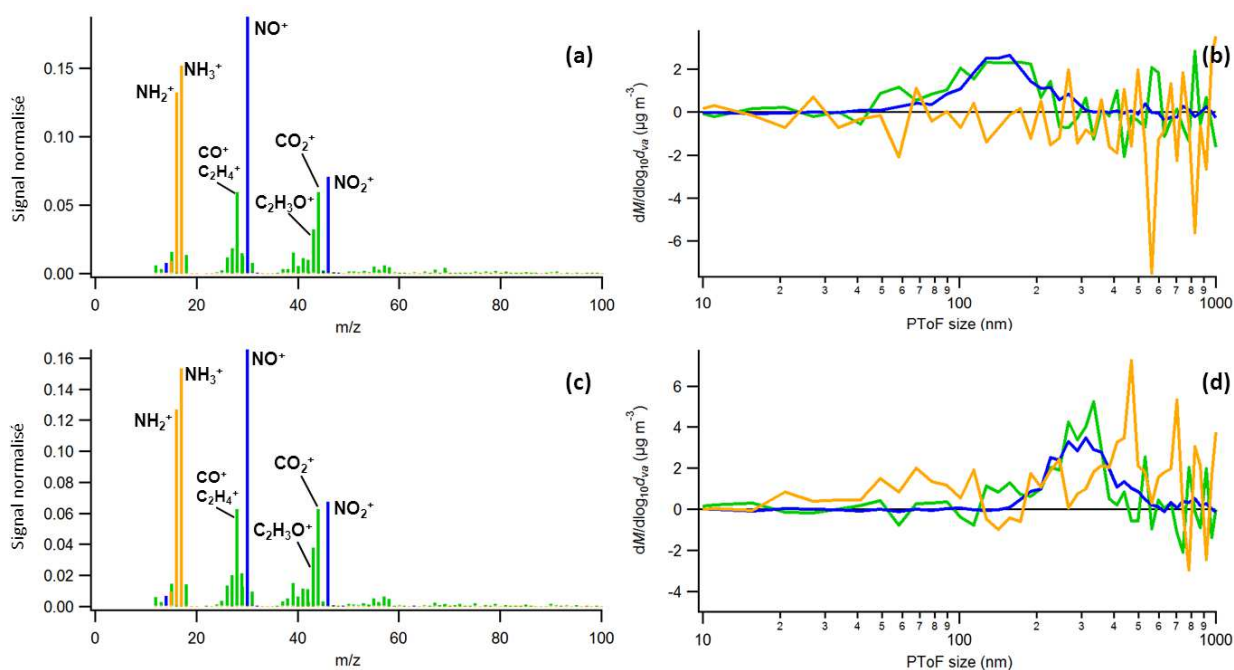


Figure 116 Spectres de masse et distributions granulométriques de l'AOS pendant (a et b) et après (c et d) le premier nuage généré pendant l'expérience d'approche de type 1 du 04/02/13 lors de la photooxydation de la méthacroléine. Sont présentés ici le signal des composés organiques (en vert), des nitrates (en bleu) et de l'ammonium (en orange). Les spectres de masse sont normalisés (somme des contributions = 1).

La Figure 116 montre ainsi, en ce qui concerne la distribution granulométrique mesurée deux minutes après le début du nuage (b), que l'AOS formé est constitué de composés organiques et de nitrates qui présentent des distributions similaires en taille, mais également en concentration. On note également la présence d'un plus petit mode composé d'espèces organiques, centré sur une cinquantaine de nanomètres (ce mode est également légèrement visible avec la mesure SMPS). La présence d'ammonium, qui montre une distribution granulométrique plutôt mal définie, est également constatée. Si on compare le spectre de masse de l'AOS mesuré pendant (a) et quinze minutes après (c) le nuage, on ne constate pas de changement notable dans la composition chimique de celui-ci. En revanche, la comparaison des distributions granulométriques pour les mêmes instants montre un déplacement des distributions granulométriques vers de plus gros diamètres, à l'origine de l'augmentation de la concentration massique totale constatée après évaporation du nuage. On remarque également une persistance de la distribution granulométrique associée aux nitrates (qui ne disparaît donc pas après évaporation du nuage), contrairement à ce qui a pu être vu pour les expériences biphasiques et triphasiques avec l'isoprène.

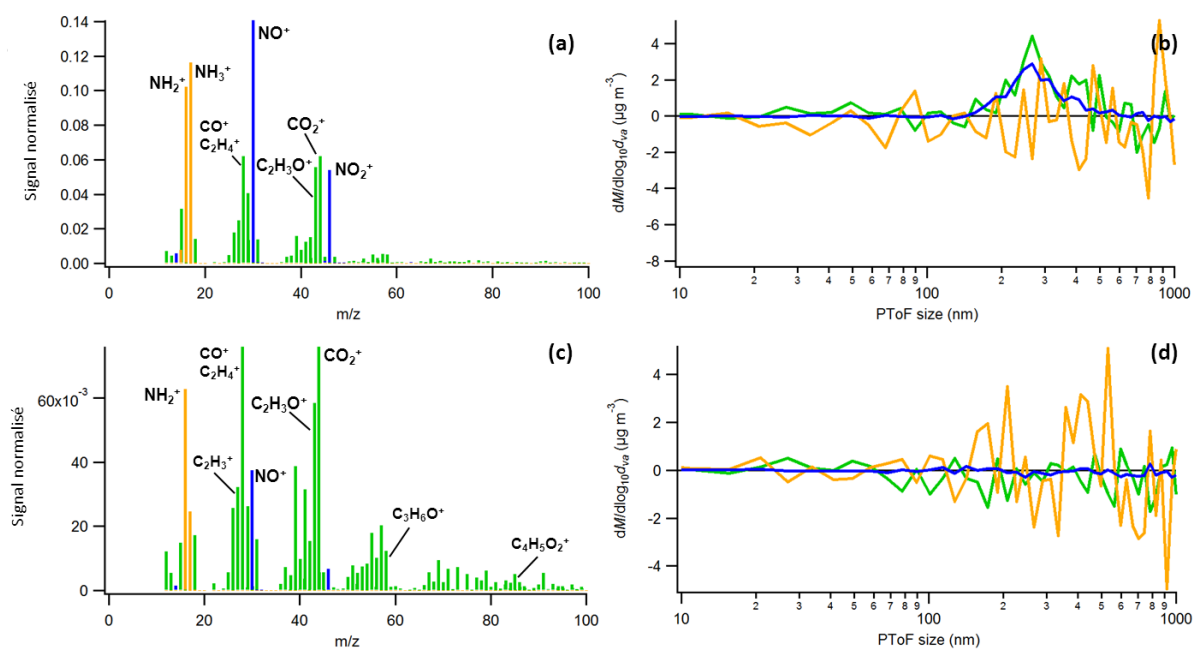


Figure 117 Spectres de masse et distributions granulométriques de l'AOS pendant (a et b) et après (c et d) le premier nuage généré pendant l'expérience d'approche de type 1 du 06/02/13 lors de la photooxydation de la méthacroléine. Sont présentés ici le signal des composés organiques (en vert), des nitrates (en bleu) et de l'ammonium (en orange). Les spectres de masse sont normalisés (somme des contributions = 1).

En ce qui concerne l'expérience du 06/04/13, la distribution granulométrique mesurée juste avant la fin du nuage (Figure 117, b) montre également la présence des composés organiques et de nitrates présentant des distributions granulométriques similaires, avec une présence très bruitée d'ammonium. Le spectre de masse associé montre une composition chimique de l'AOS plutôt proche de ce qui a pu être observé pour l'AOS du 04/02/13 pendant le nuage. Du fait de la petite taille de l'AOS mesuré lors de sa stabilisation en masse après évaporation du nuage, sa distribution granulométrique est peu visible à l'AMS (Figure 117, d), néanmoins, l'analyse de son spectre de masse (Figure 117, c) montre une diminution des contributions des nitrates et de l'ammonium.

La même étude de la composition chimique a également été effectuée pour le second nuage, les profils temporels des rapports O/C, OM/OC, et H/C ainsi que de la densité sont présentés dans la Figure 118.

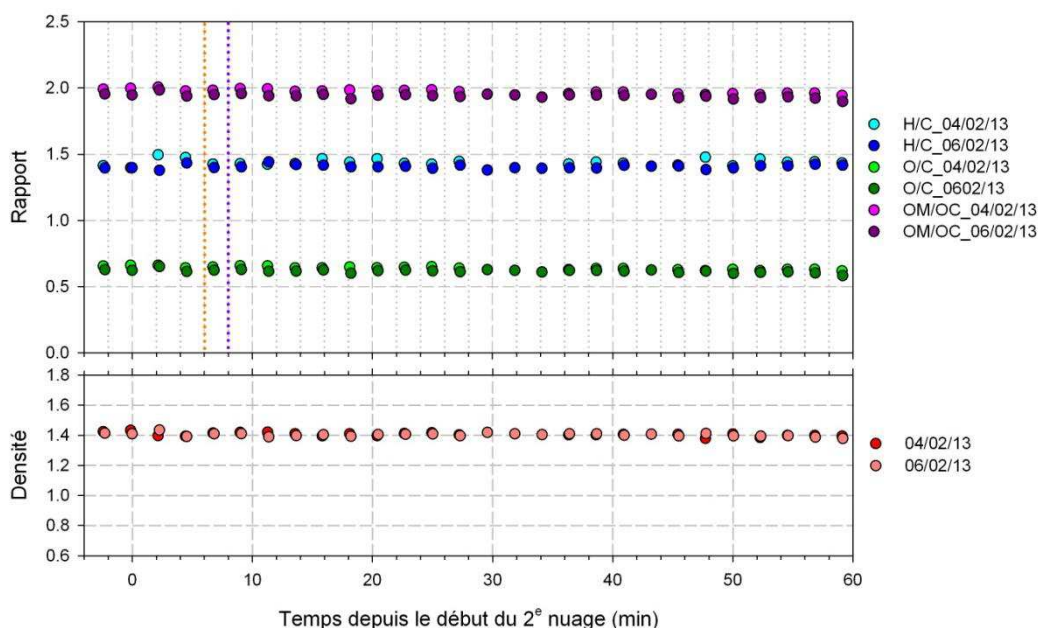


Figure 118 Profils temporels des rapports O/C, OM/OC et H/C, et de la densité de l'AOS pendant le second nuage généré dans les expériences d'approche de type 1 lors de la photooxydation de la méthacroléine du 04/02/13 et du 06/02/13. L'évaporation des nuages est caractérisée par les traits pointillés violet (04/02/13) et orange (06/02/13).

On constate ainsi que, pour les deux expériences, il ne semble pas y avoir d'effet de la présence du nuage (d'une durée de 8 minutes pour l'expérience du 04/02/13 et de 6 minutes pour l'expérience du 06/02/13) sur les valeurs de ces rapports qui restent constant durant l'heure suivant le début de la génération de nuage. On remarque également que les valeurs obtenues pour les deux expériences sont comparables, soit environ, 1,97 pour OM/OC, 1,43 pour H/C, et 0,62 pour O/C. Les ratios observés, ainsi que la densité de 1,4 sont donc du même ordre de grandeur que ce qui a été mesuré pour l'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène en conditions sèches.

Les spectres de masses et les distributions granulométriques mesurées pour l'expérience du 04/02/13 (Figure 119) avant (a et b), pendant (c et d) et après (e et f) la génération de nuage montrent, pour cet évènement nuageux également, une persistance de la distribution granulométrique associée aux nitrates. On constate également qu'aucun changement significatif dans les distributions granulométriques et les spectres de masse associés n'est observé avant et pendant le nuage. En revanche, après évaporation du nuage, on remarque une diminution de la contribution des nitrates qui présentent une distribution granulométrique de concentrations plus faibles que les composés organiques. On peut, de plus, constater que les deux modes de la distribution obtenue sont bien distincts. Le spectre de masse associé montre également une contribution plus importante des espèces organiques. Il est important de souligner que la persistance d'une contribution élevée d'ammonium et de nitrate dans l'AOS tout au long de l'expérience (et dès la première injection de vapeur d'eau) montre un comportement plutôt inhabituel comparé à ce qui

a pu être observé lors des expériences avec l'isoprène, il est donc probable que la composition chimique de l'AOS formé lors de cette expérience (04/02/13) soit peu représentative du système étudié, et la présence éventuelle d'une contamination ne peut être écartée.

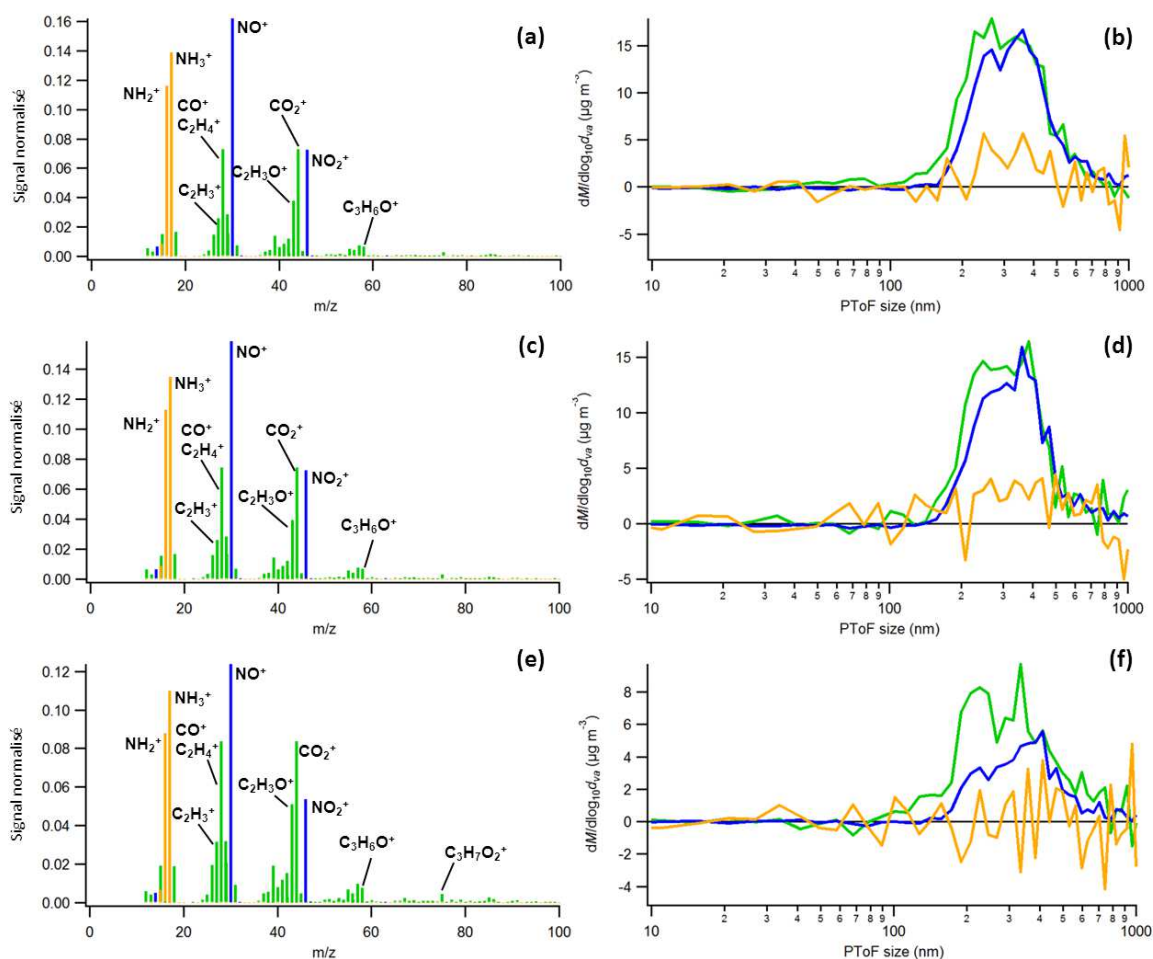


Figure 119 Spectres de masse et distributions granulométriques de l'AOS avant (a et b), pendant (c et d) et après (e et f) le 2nd nuage généré pendant l'expérience d'approche de type 1 du 04/02/13 lors de la photooxydation de la MACR. Sont présentés ici le signal des composés organiques (en vert), des nitrates (en bleu) et de l'ammonium (en orange). Les spectres de masse sont normalisés (somme des contributions = 1).

L'analyse de la composition chimique de l'AOS formé au cours de l'expérience du 06/02/13 montre un comportement différent puisque, contrairement à l'expérience du 04/02/13, on ne constate pas de présence significative des nitrates avant la génération de nuage (Figure 120, a et b). L'AOS ainsi mesuré présente une composition chimique très proche de celle observée pour l'AOS formé en condition sèches. Lors de la génération de nuage, on remarque la formation d'un second mode (Figure 120, d) constitué de nitrates, qui disparaît ensuite, après évaporation du nuage (Figure 120, f). On retrouve donc, avec cette expérience, un comportement proche de celui observé lors des expériences réalisées avec l'isoprène.

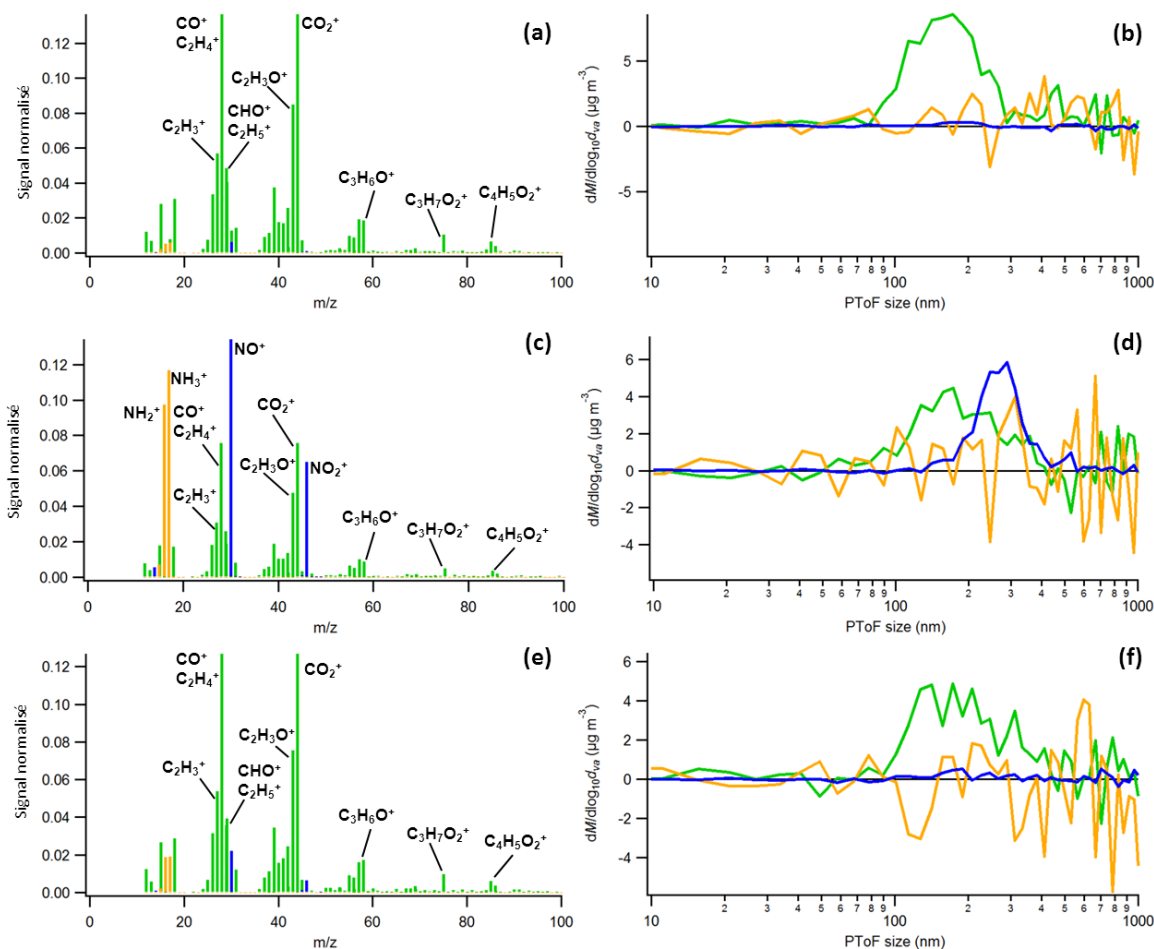


Figure 120 Spectres de masse et distributions granulométriques de l'AOS avant (a et b), pendant (c et d) et après (e et f) le 2nd nuage généré pendant l'expérience d'approche de type 1 du 06/02/13 lors de la photooxydation de la MACR. Sont présentés ici le signal des composés organiques (en vert), des nitrates (en bleu) et de l'ammonium (en orange). Les spectres de masse sont normalisés (somme des contributions = 1).

Au cours de ces expériences d'approche biphasique réalisées lors de la photooxydation de la méthacroléine, nous avons pu constater, au niveau de l'analyse de la phase gazeuse, des différences de vitesse de dissolution des espèces dans les gouttelettes de nuages, pouvant en partie être attribuées aux disparités constatées dans les concentrations des nuages générés ainsi que dans les concentrations mesurées avant la génération de nuage. L'évolution des concentrations des espèces gazeuses au cours des expériences reste néanmoins très proche. Inversement, de fortes disparités entre les expériences ont été constatées concernant l'évolution temporelle de la concentration massique totale de l'AOS formé. On remarque cependant, pour toutes les expériences, une formation d'AOS dès la première injection de vapeur d'eau qui se prolonge, au minimum, jusqu'à évaporation du nuage généré. On constate en effet une prolongation de la production d'AOS après évaporation du nuage pour trois des quatre expériences présentées. L'analyse du rapport O/C de l'AOS formé lors de la première génération de nuage montre une légère augmentation du ratio pendant la phase nuageuse, qui est alors supérieure à la valeur observée pour l'AOS en conditions

sèches. Durant cette phase, l'aérosol est composé principalement de composés organiques et de nitrates qui présentent des distributions granulométriques similaires. Les expériences ainsi réalisées semblent donc bien montrer l'existence d'une production d'AOS en présence de nuage. Néanmoins, cette production débutant dès la première injection de vapeur d'eau, il est difficile de déterminer quelle portion de la production est imputable à la présence du nuage.

Afin d'investiguer l'influence d'une présence initiale d'AOS en conditions sèches sur la formation d'AOS en présence de nuage observée dans les expériences biphasiques, mais également pour voir si la présence de cette phase aqueuse modifie la composition de l'AOS déjà présent, nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude d'expérience de type triphasique gaz-AOS-nuage lors de la photooxydation de la méthacroléine dont les résultats vont être présentés dans la partie suivante.

4.4. Expériences triphasiques gaz-AOS-nuage (« Type 2 ») avec la méthacroléine

Conformément au principe de ces expériences, la génération de nuage ne s'effectue qu'à partir du moment où une concentration massique d'AOS stable est observée, soit entre 5 et 8 heures après le début de l'irradiation. Les conditions initiales, la masse d'aérosol maximum obtenue en condition sèche, le nombre de nuages générés lors de ces expériences et leur contenu en eau liquide sont présentés dans le Tableau 28.

| Dates | [MACR] _i (ppb) | [NO] _i (ppb) | [NO ₂] _i ^a (ppb) | [HONO] _i (ppb) | ΔM ₀ (μg/m ³) | T (°C) | HR (%) | Nbre de nuages | L _{max} (g.m ⁻³) | Présence PTRMS et AMS |
|----------|------------------------------|----------------------------|---|------------------------------|---|-----------|-----------|-------------------|--|-----------------------------|
| 18/01/13 | 735 | 88 | 25 | 124 | 58,8 | 19,8 | < 1 | 2 | 1,48 0,96 | Oui |
| 21/01/13 | 927 | 118 | 81 | 150 | 65,8 | 19,4 | 5 | 2 | / 0,75 | Oui |
| 23/01/13 | 396 | 67 | 5 | 124 | 27,3 | 19,6 | 1,6 | 2 | 0,03 0,10 | Oui |
| 25/01/13 | 445 | 39 | 8 | 60 | 7,8 | 18,8 | 3,7 | 2 | 0,34 0,24 | Oui |
| 11/03/13 | 400 | 107 | 38 | 91 | 44,8 | 21,8 | 0,7 | 2 | 0,04 0,07 | Non |

Tableau 28 Conditions initiales, valeurs de la masse d'aérosol maximum obtenue en condition sèche, et informations sur les nuages générés pour les expériences de type 2 avec la méthacroléine. ^a Corrigé de l'interférence à HONO.

Lors de ces expériences, deux gammes de concentrations initiales (environ 500 et 1000 ppb) de méthacroléine ont été utilisées, il en résulte ainsi des niveaux de concentration massique d'AOS différentes (d'un facteur 8 au maximum). Ainsi l'influence du niveau de cette concentration d'aérosol

initialement présente va également être étudiée. Les observations de la phase gazeuse vont dans un premier temps être présentées.

4.4.1. Etude de la dissolution des espèces gazeuses dans les gouttelettes de nuage

Les profils temporels de la méthacroléine, de l’ozone, de HONO, des NO_x et de l’humidité relative pour l’expérience du 23/01/13 sont présentés dans la Figure 121.

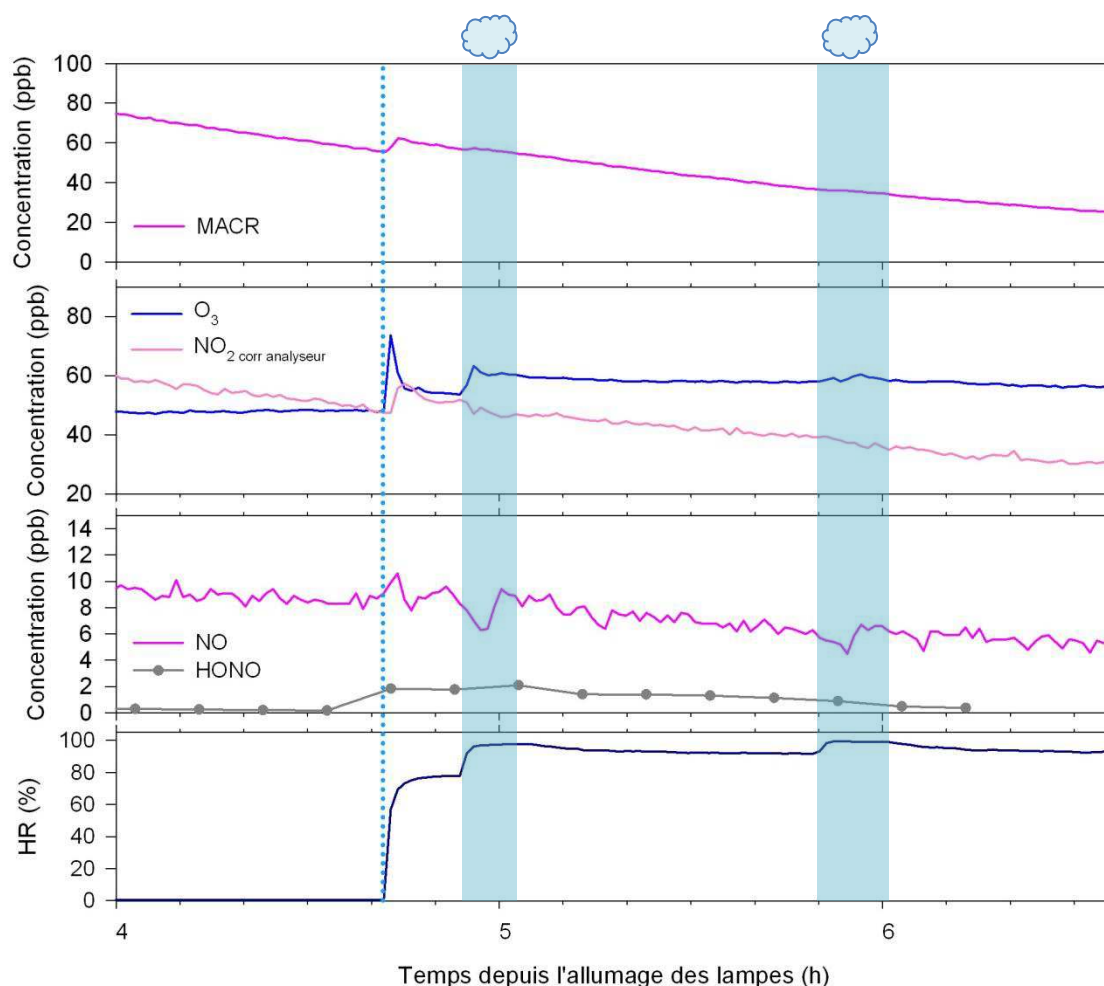


Figure 121 Variation temporelle de la MACR, de O₃, de HONO, des NO_x et de l’humidité relative pendant une expérience d’approche de type 2 lors de la photooxydation de la méthacroléine. Exemple du 23/01/13. La première injection de vapeur d’eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus.

On constate ainsi une légère augmentation de 6 ppb de la concentration de méthacroléine et de 10 ppb de NO₂ lors de la première injection de vapeur d’eau (qui permet d’obtenir une humidité relative de 77 %HR). La concentration de HONO augmente de 1,5 ppb et se maintient à un niveau supérieur à 1 ppb pendant environ une heure après la première injection de vapeur d’eau. L’élévation de concentration observée pour l’ozone lors de la première injection de vapeur d’eau peut être attribuée à une interférence, cependant il semblerait qu’une réelle élévation de sa

concentration de 7 ppb soit observée lors de la génération de nuage. On n'observe pas d'influence notable de la présence du nuage sur les concentrations des autres composés présentés. Cette influence est plus visible sur les concentrations des produits d'oxydation de la méthacroléine dont les variations sont présentées dans la Figure 122.

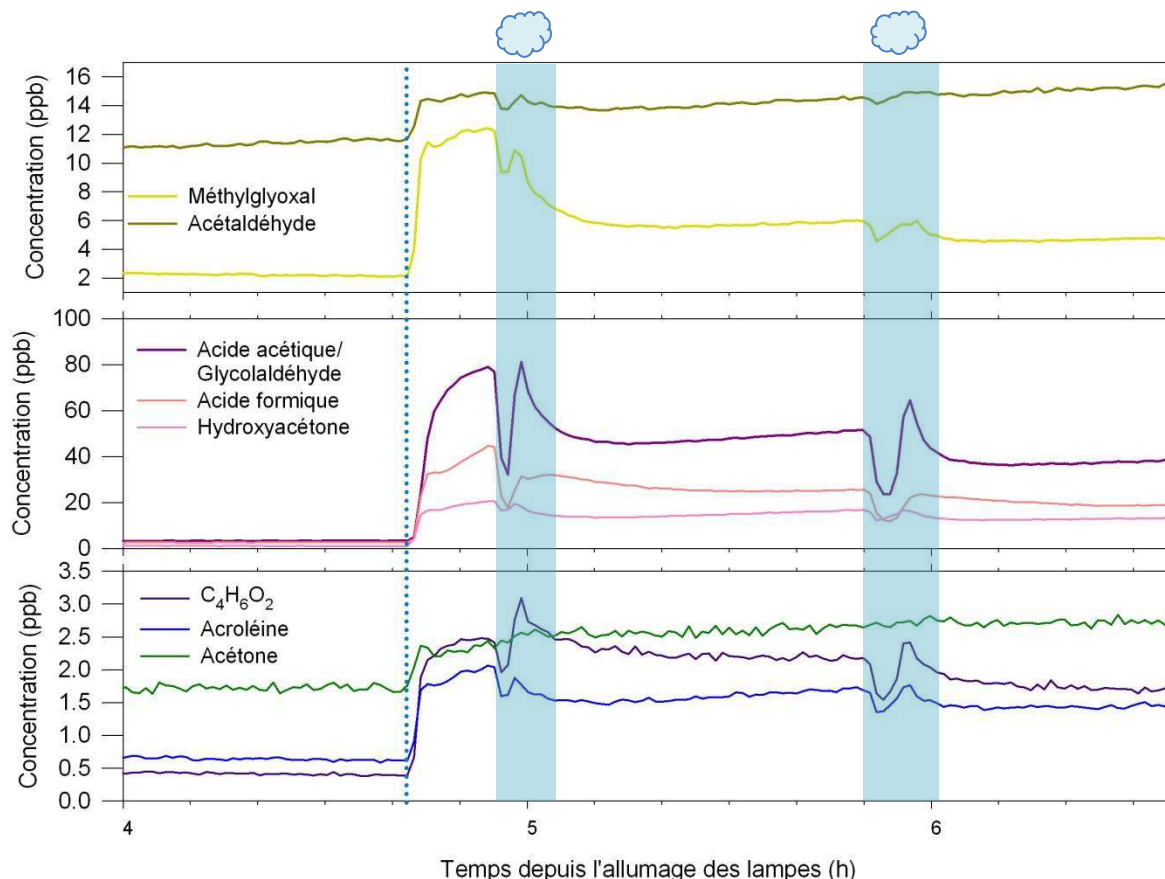


Figure 122 Variation temporelle des produits d'oxydation de la méthacroléine pendant une expérience d'approche de type 2 lors de la photooxydation de la MACR. Exemple du 23/01/13. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus.

Lors de ces expériences, on observe également une rapide augmentation des concentrations lors de la première injection de vapeur d'eau qui permet d'observer une concentration additionnelle comprise entre 0,6 et 86 ppb suivant les composés, soit globalement trois fois plus que le gain observé dans les expériences biphasiques utilisant la méthacroléine comme précurseur. Cette différence semble donc bien montrer que, au cours de l'expérience, les composés ont tendance à subir des pertes vers les parois où ils s'accumulent.

Lors de la génération du premier nuage, on observe, comme pour les expériences réalisées avec l'isoprène, une décroissance des concentrations de ces composés. Puis, avant l'évaporation du nuage, les composés montrent une remontée de leur concentration qui, pour certains, atteint une valeur inférieure à ce qui était mesuré avant la génération de nuage, on peut par exemple noter

l'existence de ce phénomène pour le méthylglyoxal. Comme nous l'avons vu précédemment, il n'est pas possible de déterminer les quantités dissoutes et ayant réagi au cours de l'évènement nuageux du fait de la présence potentielle d'AOS dissous dans les gouttelettes nuageuses. Néanmoins, nous constatons bien une dissolution de certaines espèces qui semblent montrer leur réactivité en phase nuageuse puisque l'on retrouve des concentrations plus faibles après le nuage. Une formation supplémentaire d'AOS est donc envisageable, l'analyse de la phase particulaire va donc maintenant être présentée.

4.4.2. Etude de la formation d'AOS via la phase nuageuse

4.4.2.1. Influence sur la masse totale d'AOS

Les variations temporelles de la concentration totale de l'AOS en nombre et en masse, et de leurs distributions granulométriques associées pour l'expérience du 25/01/13 (expérience où la plus faible concentration massique initiale d'AOS est observée) sont présentées dans la Figure 123. Les mêmes résultats sont présentés en Annexe 19 pour l'expérience du 18/01/13 (expérience où la concentration massique initiale de l'AOS est élevée).

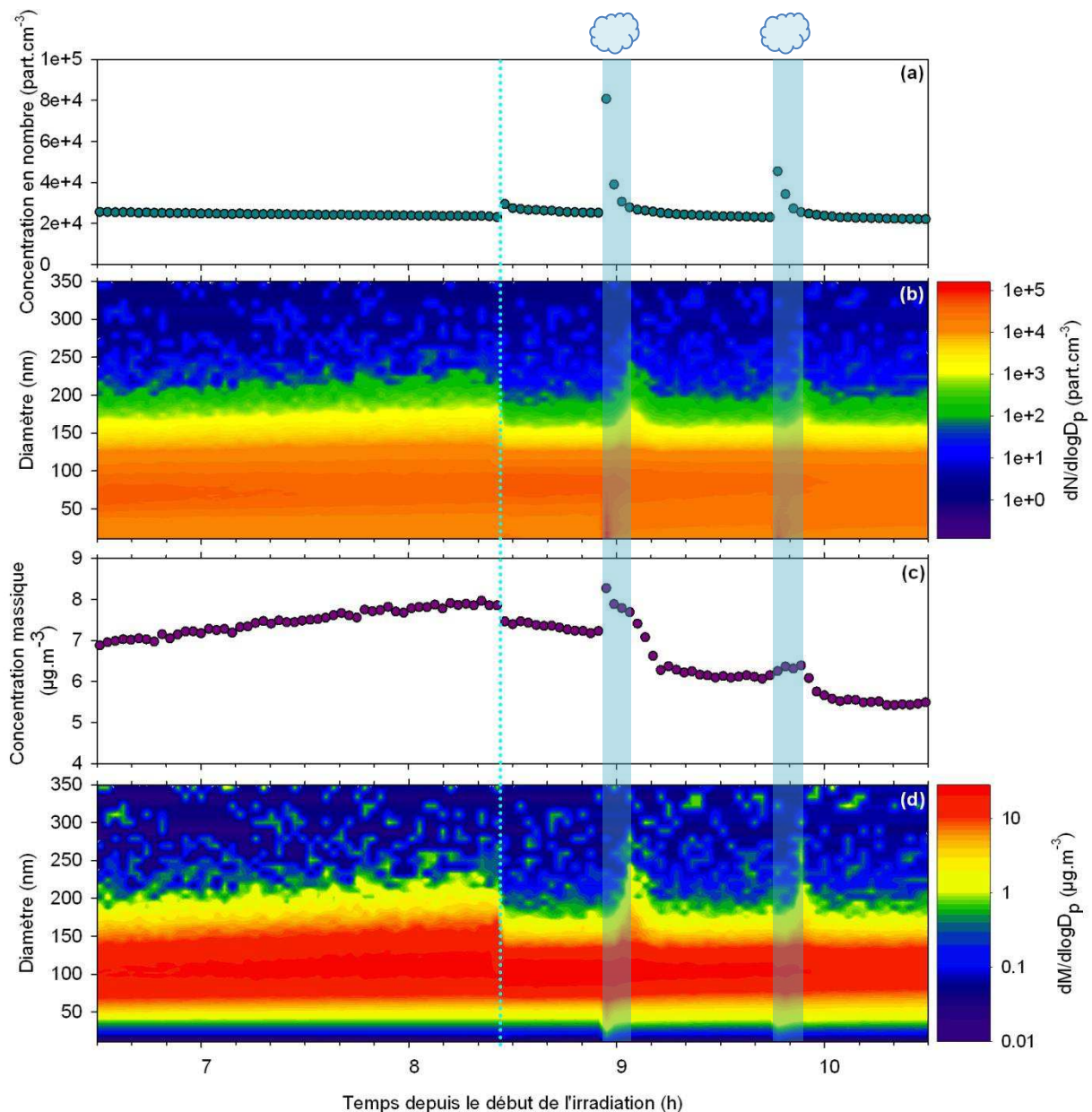


Figure 123 Variations temporelles de la concentration totale et des distributions granulométriques en nombre (a et b), et en masse (c et d) pour l'AOS séché pendant une expérience d'approche de type 2 lors de la photooxydation de la méthacroléine. Exemple du 25/01/13. Une densité de 1,4 est utilisée. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus.

Pour l'ensemble des expériences triphasiques utilisant la méthacroléine comme précurseur, on observe, lors de la première injection de vapeur d'eau, une perte rapide de 25 %, en moyenne, de la masse de l'AOS formé. L'expérience du 25/01/13 constitue donc une exception puisque la perte observée sur la concentration massique totale est de seulement 6 %. Si on regarde l'évolution des distributions granulométriques en masse, on constate que, suite à la première injection de vapeur d'eau, la distribution granulométrique voit son mode diminuer brusquement d'une vingtaine de nanomètre, on observe ainsi comme un déplacement très rapide de l'ensemble de la distribution vers des diamètres inférieurs. Ce déplacement de la distribution granulométrique peut être observé

plus en détail dans la Figure 124 où une diminution du mode de 115 à 95 nm est observée après l'injection de vapeur d'eau (et en Annexe 19 pour l'expérience du 18/01/13).

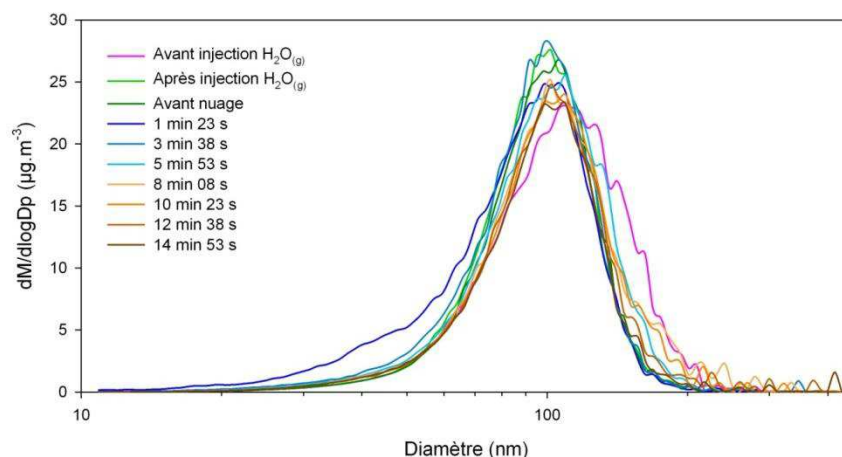


Figure 124 Distributions granulométriques en masse obtenues avant (courbe rose) et après (courbe verte claire) injection de vapeur d'eau et, avant (courbe verte foncée), pendant (courbes bleues) et après (courbes orangées) le premier nuage généré pendant une expérience d'approche de type 2 lors de la photooxydation de la méthacroléine. Exemple du 25/01/13.

L'analyse des variations de la concentration totale en nombre montre, contrairement à la concentration en masse, une légère augmentation de la concentration totale en nombre de l'aérosol (de l'ordre de 3.10^3 à 1.10^4 particules.cm⁻³) lors de la première injection de vapeur d'eau. Cependant, on remarque que, les variations temporelles des distributions granulométriques associées, montrent, lors de la première injection de vapeur d'eau, un rétrécissement de la distribution qui, bien que présentant le même mode d'environ 70 nm, affiche une diminution brusque des concentrations des particules de diamètres supérieurs à 125 nm.

La perte immédiate et irréversible de concentration massique totale de l'aérosol lors de la première injection de vapeur d'eau est également constatée lors des mesures AMS. Compte tenu de l'absence de perte de concentration totale en nombre de l'aérosol, il ne semble pas que ce phénomène puisse être attribué à des pertes aux parois. De plus, cette perte est très brutale et on ne constate, après, qu'une perte bien plus lente de la masse d'aérosols au cours du temps. Les hypothèses avancées pour expliquer ce phénomène seraient donc l'existence d'une modification des propriétés, physique et/ou chimique de l'aérosol en présence élevée de vapeur d'eau. Il est notamment possible que, suite à cette exposition à une forte humidité relative, l'aérosol prélevé puis séché à l'aide du tube Nafion® perde certains composés plus volatils au cours de ce séchage, induisant la mesure d'un aérosol de taille réduite. Il est également possible qu'une modification de la forme de l'aérosol soit en cause.

En ce qui concerne les périodes de génération de nuage, on constate deux tendances différentes suivant les expériences. En effet, comme on peut le voir dans la Figure 123 pour

l'expérience du 25/01/13, une légère augmentation de la masse totale peut être observée en phase nuageuse (tendance constatée également pour les expériences du 21/01/13 et du 11/03/13). La Figure 124 ne montre toutefois aucun changement notable de la distribution granulométrique en présence de nuage. On peut constater dans l'Annexe 19 pour l'expérience du 18/01/13, qu'une diminution de la concentration massique totale peut également être observée en phase nuageuse (mêmes observations pour l'expérience du 23/01/13). Compte tenu des niveaux de concentrations atteints par la masse d'aérosols avant la génération de nuage, les blancs de nuage réalisés la veille (de caractéristiques similaires à ceux déjà présentés pour les expériences avec l'isoprène en Annexe 8 et Annexe 12) montrent des élévations de masse non significatives en comparaison.

On remarque ainsi que, du fait de la perte de concentration massique observée lors de la première injection de vapeur d'eau, l'analyse, à l'aide du SMPS, de l'existence d'une production supplémentaire d'AOS via la phase nuageuse se trouve limitée. Nous allons maintenant voir si l'influence sur la composition chimique de l'AOS mesuré est observée suite à cette perte de masse.

4.4.2.2. Influence sur la composition chimique

L'analyse de l'évolution temporelle des ratios O/C, OM/OC et H/C ne montre pas de changements notables lors de la première injection de vapeur d'eau, et on peut constater dans la Figure 125 qu'on ne note pas non plus d'évolution des ces ratios lors de la génération de nuage, et que les ratios obtenus sont reproductibles. Il ne semble donc pas qu'une modification significative de la composition chimique de l'AOS ait lieu lors de la première injection de vapeur d'eau, et de la génération de nuage.

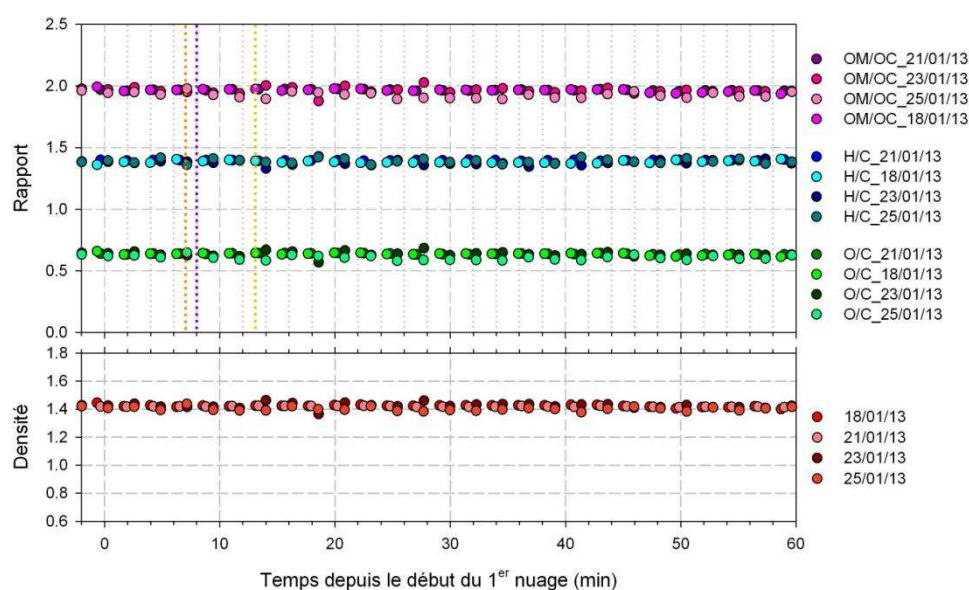


Figure 125 Profils temporels des rapports O/C, OM/OC et H/C, et de la densité de l'AOS pour les expériences d'approche de type 2 lors de la photooxydation de la méthacroléine. L'évaporation des nuages est caractérisée par les traits pointillés violet (21/01/13 et 23/01/13), orange (25/01/13) et jaune (18/01/13).

Si on regarde plus en détail l'évolution de l'AOS pendant la génération de nuage à l'aide de son spectre de masse et de sa distribution granulométrique présentée dans la Figure 126, nous pouvons constater, lors de la génération de nuage, l'apparition d'une contribution faible mais toutefois non négligeable de nitrates et d'ammonium dans l'aérosol. La présence de ces composés diminue ensuite fortement après évaporation du nuage.

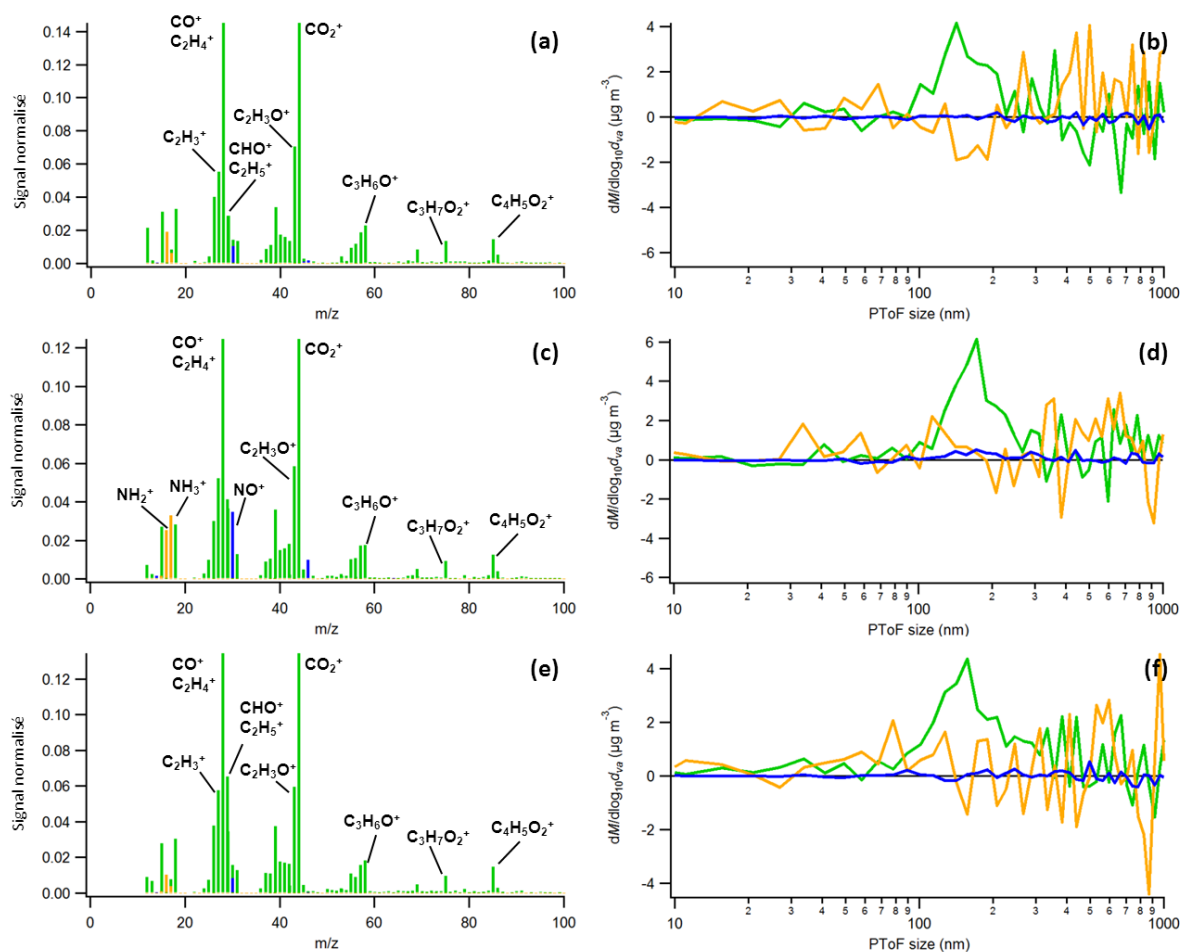


Figure 126 Spectres de masse et distributions granulométriques de l'AOS avant (a et b), pendant (c et d) et après (e et f) le premier nuage généré pendant une expérience d'approche de type 2 lors de la photooxydation de la méthacroléine. Exemple du 25/01/13. Sont présentés ici le signal des composés organiques (en vert), des nitrates (en bleu) et de l'ammonium (en orange). Les spectres de masse sont normalisés (somme des contributions = 1).

Afin d'avoir une meilleure vision de l'évolution des distributions granulométriques des nitrates et de l'ammonium durant la phase nuageuse, l'ensemble des distributions mesurées pendant cette période lors de l'expérience du 18/01/13 (où celles-ci sont plus visibles du fait de la taille et de la concentration plus élevée de l'aérosol) est présenté dans la Figure 127.

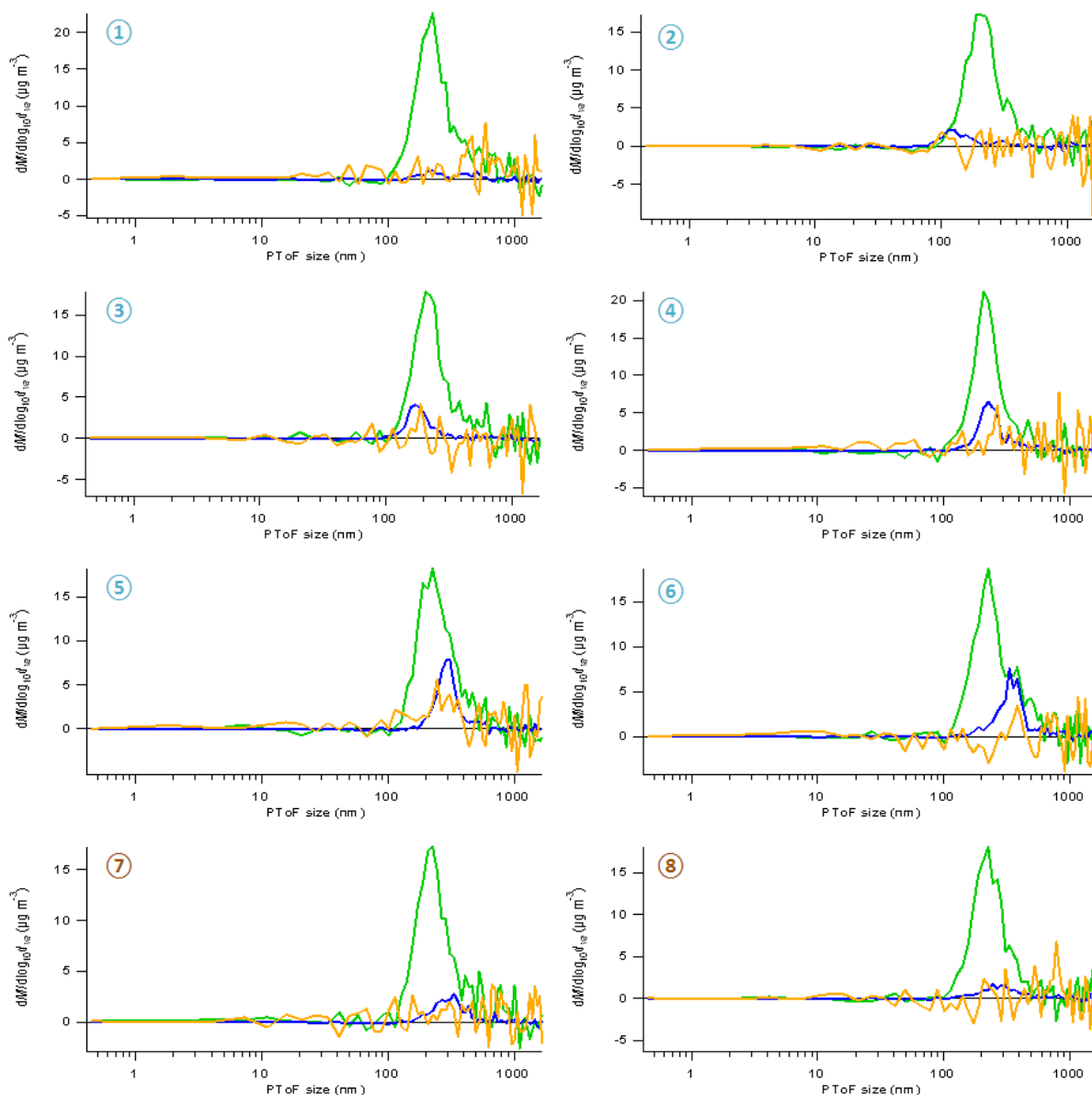


Figure 127 Distributions granulométriques en masse obtenues pendant (numéros 1 à 6) et après (numéros 7 à 8) le premier nuage généré pendant une expérience d'approche de type 2 lors de la photooxydation de la méthacroléine. Exemple du 18/01/13. Sont présentés ici le signal des composés organiques (en vert), des nitrates (en bleu) et de l'ammonium (en orange). Les distributions obtenues sont mesurées toutes les 2 minutes environ.

On constate ainsi que, au début de la génération de nuage, un pic de nitrate apparaît au niveau des diamètres les plus faibles de la distribution granulométrique des composés organiques. La distribution granulométrique des nitrates grossit alors progressivement dans la gamme de taille définie par la distribution granulométrique des composés organiques. Cette distribution diminue ensuite progressivement en taille et en nombre après évaporation du nuage. La distribution granulométrique de l'ammonium, bien que très bruitée, semble suivre la même évolution. On remarque donc ici, que, similairement à ce qui a pu être observé pour la majorité des expériences présentées dans ce chapitre, une présence transitoire de nitrates et d'ammonium est observée en période nuageuse.

La comparaison des spectres de masse du 25/01/13 avant le premier nuage généré avec celui obtenu après génération des deux nuages semble montrer l'existence d'une légère modification de la composition chimique de l'aérosol avec l'obtention d'un fragment m29 (CHO^+ ; C_2H_5^+) beaucoup plus élevé après la génération des deux nuages.

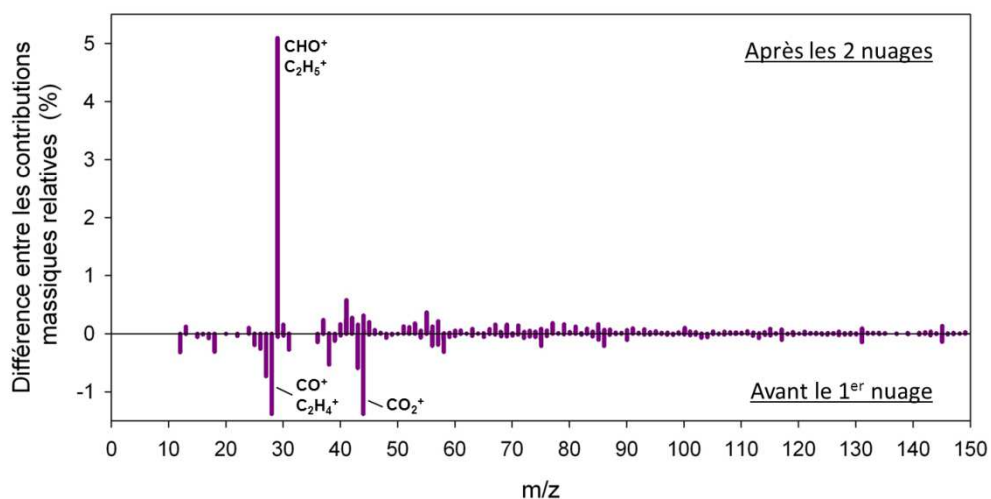


Figure 128 Différence, avant et après les 2 nuages, des contributions massiques relatives pour une expérience d'approche triphasique lors de la photooxydation de la méthacroléine. Exemple du 25/01/13.

A l'issue de l'analyse des expériences biphasiques et triphasiques effectuées à partir de la photooxydation de la méthacroléine, il semble apparaître qu'une similitude du comportement des espèces en phase gazeuse existe en période nuageuse avec la présence d'une dissolution des composés les plus hydrosolubles dans les gouttelettes nuageuses. Cette dissolution laissant supposer l'existence de réactions en phase aqueuse menant potentiellement à une formation d'AOS. L'étude de la phase particulaire montre une forte influence de l'injection de vapeur d'eau sur l'AOS issus de la photooxydation de la méthacroléine qui présente deux comportements différents suivant le moment auquel a lieu cette injection. En effet, on a pu constater que, en absence d'AOS initial, cette injection de vapeur d'eau a tendance à accélérer la production d'aérosol. En revanche, si cette injection a lieu en présence d'AOS formé initialement en conditions sèches, elle a tendance à mener à une modification de l'aérosol qui présente alors une diminution de sa concentration massique totale. Ces comportements de l'AOS issus de la méthacroléine en présence de vapeur d'eau sont donc bien différents de ceux observés pour l'AOS issus de l'isoprène qui semble très peu influencé par la première injection de vapeur d'eau et qui montre une forte production lors de la génération de nuage. Il est important de souligner que ces différences de comportement permettent de confirmer le fait que la grande montée des concentrations massiques de l'AOS lors de la génération de nuage observée pour les expériences avec l'isoprène correspond bien à une production d'AOS, et non à un artefact de mesure.

4.5. Bilan

A l'issu de ce chapitre, nous pouvons donc constater que l'ensemble des expériences a permis de mettre en évidence la présence d'une dissolution des espèces gazeuses hydrosolubles dans les gouttelettes de nuages et d'une réactivité de celles-ci dans la phase aqueuse du nuage. On observe alors clairement, pour les expériences de photooxydation de l'isoprène en présence de nuage, une formation non négligeable d'AOS via la phase nuageuse.

Ainsi, dans un premier temps on a pu observer de façon transitoire, du fait d'une imperfection du séchage dans la ligne de prélèvement du PTR-TOF-MS en présence de nuage, la diminution des concentrations des composés en phase gazeuse. On constate ainsi un lien entre la baisse de ces concentrations et la solubilité des composés considérés. Un exemple des différences de comportement observées entre les composés solubles (acide formique, acide acétique et glycolaldéhyde) et peu solubles (isoprène, méthacroléine et méthyl vinyl cétone) en présence de nuage est présenté dans Figure 129.

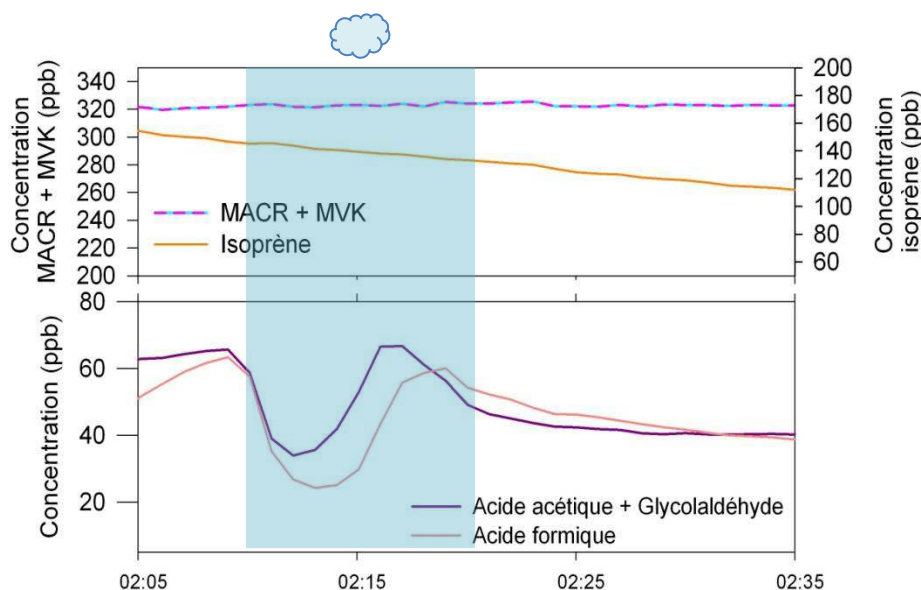


Figure 129 Variations temporelles de composés plus ou moins solubles en présence de nuage (caractérisé par le rectangle bleu) lors d'une expérience de type 1 avec l'isoprène. Exemple du 30/01/13.

De plus, il est important de noter que le transfert en phase aqueuse des composés, première étape de la chimie en phase aqueuse, s'effectue dès les premières secondes de génération de nuage, celui-ci semble donc efficace. Si on considère que l'ensemble de la quantité dissoute déterminée se transfère effectivement en phase aqueuse, alors on arrive à des concentrations en phase aqueuse de l'ordre de 10^{-4} - 10^{-3} mol.L⁻¹ pour les composés les plus solubles, soit entre deux et trois ordre de grandeur plus élevé que ce qui peut être observé dans l'atmosphère (Chebbi and Carlier, 1996) (les concentrations en phase gazeuse étant également plus élevées dans nos expériences). On constate

de plus que, après évaporation du nuage, les concentrations en phase gazeuse sont plus faibles qu'avant le nuage, et les pertes observées dépendent du composé. On observe par exemple une perte comprise entre 2 et 5 % par minute pour le méthylglyoxal et l'acide formique, et une perte comprise entre 0,15 et 0,5 % par minute pour l'acétaldéhyde. Afin de voir si ces pertes sont liées à leur réactivité en phase aqueuse, il est possible de comparer ces pertes à leurs constantes de vitesse pour la réaction de ces composés en phase aqueuse avec OH. On ne constate cependant pas de lien direct avec cette grandeur, cette réaction ne semble donc pas être le processus limitant dans la réactivité en phase aqueuse (la vitesse de transfert en phase aqueuse, et la compétition avec d'autres processus tels que l'accrétion, la photolyse, et les réactions d'oxydo-réduction étant notamment à prendre en compte). Ainsi, cette réactivité en phase aqueuse peut mener à une formation d'AOS en présence de nuage. On remarque d'ailleurs une très forte augmentation de la concentration massique de l'AOS en présence de nuage. Ainsi, si la baisse de concentration massique observée après évaporation du nuage est due à une partition de l'aérosol avec les parois, alors on peut dire que, lors des expériences de type biphasique avec l'isoprène, une production d'AOS non négligeable en présence de nuage est observée, avec un rendement compris entre 0,2 et 0,4 %, soit entre deux et quatre fois plus que ce qui a été observé dans les expériences de photooxydation en conditions sèches pour des expériences où un nettoyage manuel préalable des parois a été effectué. Ce rendement est donc proche des estimations effectuées par Ervens et al. (2008) qui observent, lors de leur modélisation de la formation d'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène via des processus nuageux, un rendement de production de 0,4-0,7 % en condition de bas NO_x. L'existence de cette production forte d'AOS, également observée lors des expériences triphasiques avec l'isoprène, pourrait donc changer fortement les rendements d'AOS issus de l'isoprène, si une telle augmentation est observée à chaque événement nuageux dans l'atmosphère.

Excepté pour les expériences triphasiques réalisées à partir de la méthacroléine, on constate, dans l'ensemble des expériences réalisées, l'existence d'une élévation du rapport O/C de l'aérosol lors de la génération de nuage, avec une valeur maximale de rapport O/C atteinte de 0,7 qui reste donc du même ordre de grandeur que ce qui a pu être observé lors des expériences de photooxydation réalisées en conditions sèches en présence de « seeds ». On note également que ces valeurs de ratios restent bien inférieures à ce qui pourrait être attendu d'un AOS produit en phase aqueuse via des précurseurs présentant un faible nombre de carbone (de l'ordre de 1 à 2), il pourrait donc être intéressant d'essayer d'améliorer le protocole de génération de nuage afin de maintenir celui-ci plus longtemps pour prolonger les processus d'oxydation en phase aqueuse, et voir si une augmentation significative du rapport O/C est observée.

Les résultats obtenus montrent, de plus, qu'il apparaît indispensable, pour mieux comprendre les phénomènes observés, d'essayer de modéliser les expériences effectuées en faisant appel à des spécialistes de la microphysique des nuages, et de la modélisation du transfert et de la réactivité en phase aqueuse (par l'utilisation du modèle CAPRAM (Chemical Aqueous Phase RADical Mechanism ; Herrmann et al., 2005) ou M2C2 (Model of Multiphase Cloud Chemistry ; Long et al., 2013) par exemple). Cela permettrait ainsi de voir si la perte des composés en phase gazeuse (et donc leur réactivité en phase aqueuse), et la formation d'AOS observées peuvent être modélisées.

Conclusions et perspectives

De grandes incertitudes persistent sur l'impact climatique de l'AOS, et cette incertitude est notamment due à une capacité actuellement limitée pour prédire et quantifier l'AOS ambiant, limitation en partie liée à une mauvaise connaissance de ses précurseurs et des quantités qui en sont issues, et de ses mécanismes de formation. Ainsi, une meilleure compréhension des voies de formation d'AOS via la phase aqueuse nuageuse pourrait contribuer à améliorer les estimations de la quantité globale d'AOS. De rares travaux expérimentaux d'une part et de modélisation d'autre part suggèrent que cette voie, originale par sa chimie, pourrait être quantitativement importante. Cependant, jusqu'à présent, aucune observation directe n'avait pu être réalisée.

Dans ce contexte, l'objectif de cette étude était d'observer et de quantifier, en présence de nuage, la formation d'AOS au cours de la photooxydation de la matière organique, à partir d'expériences réalisées en chambre de simulation atmosphérique.

L'isoprène a été choisi comme molécule cible, compte tenu de l'importance de ses émissions globales, de l'étude géographique de ses sources et des résultats des travaux de modélisation identifiant ses produits comme participant à la formation d'AOS en phase aqueuse.

Une stratégie expérimentale a donc été mise en place afin d'étudier la chimie se produisant dans les phases gazeuse, particulaire, et aqueuse ; et les échanges ayant lieu entre ces phases. Nous avons pour cela choisi de travailler dans un système de complexité croissante. Nous avons donc, dans un premier temps, caractérisé les phases gazeuses et particulaires en conditions sèches en observant la production d'espèces secondaires dans ces phases, et en les reliant aux conditions expérimentales. Puis, il s'est agi d'observer l'influence de cycles d'évapo-condensation nuageux sur le système caractérisé précédemment en mettant en place une méthodologie originale.

Un protocole de génération de nuage a ainsi été développé pour permettre la formation d'événements nuageux de durée suffisante pour que des réactions en phase aqueuse puissent se mettre en place. Les nuages générés via ce protocole présentent ainsi une durée de vie des gouttelettes nuageuses et un contenu en eau liquide représentatif des nuages atmosphériques. De plus, un effet mémoire ayant été identifié lors des premières expériences de photooxydation de l'isoprène en présence de nuage, un protocole de nettoyage rigoureux des parois de la chambre a dû également être mis en place.

Ces protocoles ont dans un premier temps été validés par la réalisation d'une expérience de formation d'aérosols secondaires d'acide sulfurique via l'oxydation du SO₂ gazeux. Les résultats satisfaisants obtenus ont permis de confirmer qu'une formation d'aérosol significative via la phase aqueuse nuageuse dans la chambre était possible, et donc, que la durée de vie des nuages générés paraissait suffisante pour qu'une chimie en phase aqueuse se mette en place.

Les expériences de photooxydation de l'isoprène en conditions sèches ont été réalisées dans des conditions réalistes d'oxydation en maintenant une concentration d'OH dans la chambre à une valeur proche de la concentration moyenne des radicaux OH dans l'atmosphère, élément crucial compte tenu du caractère secondaire de la formation d'AOS issus de l'isoprène. Une durée de vie moyenne de l'isoprène très proche de celle observée dans l'atmosphère a donc pu être obtenue. L'analyse de la phase gazeuse a montré un bon accord des rendements de formation des produits d'oxydation primaires majoritaires de l'isoprène (Formaldéhyde, méthacroléine, méthyl vinyl cétone, et 3-méthylfurane) avec la littérature. Les produits d'oxydation majeurs de la MACR et de la MVK ont également été observés, et un bilan de carbone résolu à environ 60 % a ainsi été obtenu.

Lors de ces expériences, il a pu être constaté que la formation d'AOS n'était observée que lorsqu'au moins 80 % de l'isoprène avait réagi, et que ce début de formation d'AOS était corrélé à la décroissance de la méthacroléine, laissant transparaître le rôle important de la MACR dans cette formation. Une densité de 1,4 g.cm⁻³ a été déterminée par l'AMS pour cet AOS, ce qui est en accord avec la littérature. Les rendements de formation d'AOS obtenus sont faibles, plutôt variables et s'étendent de 0,1 % à 1 %. L'évolution de ces rendements selon un modèle à deux produits (« Courbe d'Odum ») montre un bon accord avec les valeurs basses présentées dans la littérature, correspondant à des expériences réalisées avec une irradiation naturelle, ou avec des lampes identiques aux nôtres (présentant donc une distribution spectrale proche de celle du soleil) semblant indiquer un rôle de la distribution spectrale de la source d'irradiation sur les rendements d'AOS.

Les rendements observés lors de notre étude ne semblent montrer aucun lien direct avec les variations du taux de NO_x. Cependant, la comparaison des rendements obtenus avant et après la mise en place du protocole de nettoyage systématique a permis de mettre en évidence l'existence d'une influence de l'état des parois sur les rendements d'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène. Deux hypothèses ont alors pu être avancées concernant l'obtention de rendements plus faibles après nettoyage manuel des parois : soit les parois très propres constituent un puits pour les composés semi-volatils ; soit les parois n'ayant pas subi de nettoyage très strict (nettoyage manuel) participent à la génération et au grossissement des particules. Cet effet étant particulièrement visible

lors des expériences de photooxydation de l'isoprène, système très sensible aux conditions expérimentales et peu producteur d'AOS.

L'analyse des spectres de masse de l'AOS formé lors de la photooxydation de l'isoprène a montré que la composition chimique de celui-ci variait très peu au cours du temps. Les rapports élémentaires (O/C, OM/OC, et H/C), stables également, présentent des valeurs proches de la littérature (0,62 ; 2,00 ; 1,46) mais relativement éloignées des valeurs généralement observées sur le terrain.

La formation tardive d'aérosols organiques secondaires au cours de la photooxydation de l'isoprène s'étant clairement avérée liée aux produits secondaires de cette oxydation. La photooxydation de la méthacroléine en conditions sèches a également été étudiée afin de « déplacer » notre état initial vers un système pouvant représenter un état d'oxydation plus avancé. Lors de cette étude, les produits primaires d'oxydation de la méthacroléine (formaldéhyde, hydroxyacétone, méthylglyoxal, MPAN et CO) ont pu être observés avec des rendements de production globalement proches de la littérature. Un bilan carbone résolu à environ 45 % a ainsi été obtenu. La formation d'AOS dans ce système est observée beaucoup plus rapidement que lors de la photooxydation de l'isoprène. Les rendements obtenus, plutôt variables d'une expérience à l'autre, sont compris entre 0,6 % et 4 %.

Ainsi, à la corrélation constatée entre le début de la formation d'AOS issus de l'isoprène et la décroissance de la méthacroléine, s'ajoute le fait que la méthacroléine, produite par l'isoprène à un rendement de 30 % (soit environ $\frac{1}{3}$), présente des rendements de formation d'AOS environ trois fois supérieurs à ceux obtenus pour l'isoprène. De plus, la comparaison des spectres de masse et des ratios élémentaires de l'AOS formé avec ceux de l'AOS issu de l'isoprène ne montrent que très peu de différences, des similitudes fortes dans la composition chimique de ces aérosols semblent donc exister. L'ensemble de ces éléments semble donc montrer que la méthacroléine joue un rôle clé dans la production d'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène observée lors de nos expériences. Le rôle du MPAN dans ces productions d'AOS n'a pas pu être clairement défini.

Le recours à la modélisation OD explicite couplée à un module de transfert de phase basée sur la volatilité des espèces produites s'est avérée peu satisfaisante. En effet, pour l'isoprène, la modélisation des résultats obtenus a montré une différence importante de la masse d'AOS modélisée (un à deux ordres de grandeur plus élevée) et de son rapport O/C (deux fois trop grand). Une série de tests de sensibilité destinés à tester d'éventuels artefacts expérimentaux ou

imprécisions dans le modèle ont été effectués. Ils n'ont pas permis d'expliquer l'origine de cette différence, un rôle central (peut-être surestimé) des hydroperoxydes organiques dans le modèle a cependant pu être mis en évidence.

Alors que les expériences montrent une production tout à fait significative d'AOS, la modélisation OD des expériences de photooxydation de la méthacroléine n'a pas montré de production d'aérosol, cette absence pourrait être expliquée par la non prise en compte, dans le modèle, des réactions de formation des époxydes, composés supposés être à l'origine de la formation d'AOS via le MPAN. Il a ainsi pu être souligné que, compte tenu du fait que la méthacroléine ait été identifiée dans notre étude comme contributeur important dans la production d'AOS issus de l'isoprène, l'absence d'une formation d'AOS issus de la méthacroléine ajoute une erreur supplémentaire sur la modélisation de la formation d'AOS issus de l'isoprène.

L'ensemble de ces résultats semble donc mettre clairement en doute la justesse des processus chimiques existants dans les modèles pour simuler la production d'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène.

La caractérisation des phases gazeuses et particulaires en conditions sèches a ainsi permis, de s'intéresser, ensuite, à une partie essentielle de ce travail : l'influence des cycles d'évapo-condensation nuageux sur les systèmes préalablement étudiés en conditions sèches. La formation assistée par la phase aqueuse d'un aérosol organique secondaire a ainsi pu être observée, pour la première fois.

Pour réaliser ces expériences, deux approches différentes ont été utilisées (biphasique gaz-nuage et triphasique gaz-AOS-nuage) au cours de la photooxydation de l'isoprène et de la méthacroléine. Lors de la génération de nuage, une diminution importante des concentrations des espèces hydrosolubles a été mesurée. Il a ainsi été supposé que cette diminution transitoire était due à une dissolution des composés dans les gouttelettes de nuage, celle-ci étant rendue visible du fait d'une imperfection du séchage dans la ligne de prélèvement du PTR-TOF-MS en présence de nuage. Un lien a ainsi pu être constaté entre la baisse observée des concentrations en phase gazeuse et la solubilité des composés considérés. On a donc pu remarquer que le transfert en phase aqueuse des composés, première étape de la chimie en phase aqueuse, s'effectuait dès les premières secondes de génération de nuage. Ainsi, s'il est considéré que l'ensemble de la quantité dissoute déterminée se transfère effectivement en phase aqueuse, on obtient alors des concentrations en phase aqueuse de l'ordre de 10^{-4} - 10^{-3} mol.L⁻¹ pour les composés les plus solubles, soit entre deux et trois ordres de grandeur plus élevé que ce qui peut être observé dans l'atmosphère (pour une concentration en phase gazeuse également plus élevée).

Après évaporation du nuage, une perte définitive d'une part des composés gazeux a pu être constatée, en proportions variable suivant l'espèce, avec, notamment, une perte comprise entre 2 et 5 % par minute pour le méthylglyoxal et l'acide formique. La comparaison de ces pertes avec les constantes cinétiques de réaction des espèces considérées avec OH n'a pas montré de lien direct, suggérant ainsi que cette réaction n'est pas le processus limitant dans la réactivité en phase aqueuse (la vitesse de transfert en phase aqueuse étant notamment à prendre en compte, ainsi que la compétition avec d'autres processus tels que l'accrétion et la photolyse).

Une très forte augmentation de la concentration massique de l'AOS en présence de nuage a pu être observée. Il a ainsi pu être mis en évidence que, si la baisse de concentration massique observée après évaporation du nuage est due à une partition de l'aérosol avec les parois, alors, une production d'AOS significative en présence de nuage est observée lors des expériences de type biphasique avec l'isoprène, avec un rendement compris entre 0,2 et 0,4 %, soit entre deux et quatre fois plus que ce qui a été observé dans les expériences de photooxydation en conditions sèches pour des expériences où un nettoyage manuel préalable des parois a été effectué. L'existence de cette production forte d'AOS, également observée lors des expériences triphasiques avec l'isoprène, pourrait donc changer fortement les rendements d'AOS issus de l'isoprène, si une telle augmentation est observée à chaque événement nuageux dans l'atmosphère. On a pu remarquer que cette production d'AOS en phase nuageuse se produisait en deux phases : une première, très forte, plutôt liée à la surface des gouttelettes nuageuses, et une seconde, supposée provenir de réactions en phase aqueuse. L'analyse AMS de cet AOS montre que celui-ci est composé d'espèces organiques, de nitrates, et de traces d'ammonium dont l'origine est inconnue. L'analyse de la dissolution en phase aqueuse des espèces gazeuses pour les expériences triphasiques avec l'isoprène semble montrer l'existence d'une dissolution dans la phase aqueuse d'une partie de l'aérosol initialement présent qui modifie l'équilibre de Henry, et peut minimiser la perte de composés gazeux observée après évaporation du nuage. Le même constat ayant pu être fait pour les expériences biphasiques et triphasiques avec la méthacroléine. L'ensemble des expériences a cependant permis de mettre en évidence la présence d'une dissolution des espèces gazeuses hydrosolubles dans les gouttelettes de nuages et d'une réactivité de celles-ci dans la phase aqueuse nuageuse. L'étude de la phase particulaire lors des expériences réalisées avec la méthacroléine, a montré une forte influence de l'injection de vapeur d'eau sur l'AOS formé, avec, pour les expériences biphasiques, une tendance à accélérer la production d'aérosol ; et pour les expériences triphasiques, à mener à une modification de l'aérosol qui présente alors une diminution de sa concentration massique totale. Excepté pour les expériences triphasiques réalisées à partir de la méthacroléine, on a pu constater, dans l'ensemble des expériences réalisées, l'existence d'une élévation du rapport O/C de l'aérosol lors de la

génération de nuage, avec une valeur maximale de rapport O/C atteinte de 0,7, valeur qui reste encore bien inférieure à ce qui pourrait être attendu d'un AOS produit en phase aqueuse via des précurseurs présentant un faible nombre de carbone (de l'ordre de 1 à 2).

Ce travail a donc permis de mettre en évidence ce qui n'était à ce jour qu'une hypothèse issue de la compilation de nos connaissances des paramètres physico-chimiques de transfert de phase, de réactivité en phase aqueuse, et de quelques expériences assez indirectes (nébulisation de milieu réactionnel ou travaux de modélisation) : la réactivité en phase aqueuse de produits secondaires issus de l'oxydation en phase gazeuse mène effectivement à des quantités significatives d'AOS, et ce, même à partir d'un système chimique présentant des molécules aussi petites que l'isoprène.

Cette étude ne constitue évidemment qu'un début de résultats qu'il convient de confirmer (y compris en utilisant d'autres chambres de simulation), de mieux quantifier, d'en caractériser le lien avec les conditions expérimentales.

En termes de perspectives donc, il serait intéressant, afin de mieux caractériser le comportement des hydroperoxydes organiques, identifiés par le modèle comme jouant un rôle important dans la production d'AOS issus de l'isoprène, en chambre de simulation mais aussi sur le terrain. Leur affinité avec les parois des chambres selon le matériau, mais aussi leur constante de photolyse en phase gazeuse et en phase condensée (en chambre et dans l'atmosphère), leur comportement vis-à-vis de la réduction dans des mélanges complexes tels que l'aérosol atmosphérique doivent être investigués.

Il apparaît nécessaire que des modifications soient apportées au schéma chimique de Gecko-A en ajoutant les réactions de formation des époxydes, afin de voir si cela permet d'obtenir une formation d'AOS issus de la méthacroléine dans le modèle. Il semble également important d'investiguer d'autres voies dans le modèle qui permettrait de moins fonctionnaliser les espèces présentes dans l'AOS modélisé, ceci afin de diminuer son rapport O/C.

Il est envisagé, afin de mieux étudier le comportement de l'AOS issus de la méthacroléine en présence de nuage, d'effectuer des expériences de photooxydation de la méthacroléine en présence de nuage dans des conditions initiales très humides. La réalisation d'expériences dans des conditions initiales très humides avec l'isoprène est également prévue.

Une amélioration du protocole de génération de nuage afin d'essayer de maintenir celui-ci plus longtemps dans la chambre, et prolonger ainsi les processus d'oxydation en phase aqueuse est également à prévoir.

Il serait également intéressant d'envisager, afin de mieux étudier la dissolution des espèces gazeuses dans les gouttelettes, d'utiliser un système permettant, en amont de la mesure PTR-TOF-MS, de séparer la phase aqueuse de la phase gazeuse.

Surtout, pour aller plus loin, il est à présent nécessaire de chercher à quantitativement interpréter les résultats obtenus au cours de ce travail. Enfin, il paraît donc indispensable, afin d'améliorer notre compréhension des phénomènes observés en présence d'hydrométéores, de faire appel à des modélisateurs spécialistes du transfert en phase aqueuse, de la microphysique des nuages et de la réactivité en phase aqueuse (utilisant CAPRAM ou M2C2 par exemple) pour essayer de modéliser les expériences effectuées. L'objectif étant de voir si la perte des composés en phase gazeuse (et donc leur réactivité en phase aqueuse), et la formation d'AOS observées peuvent être reproduite par les modèles : première étape avant leur extrapolation à plus grande échelle dans l'atmosphère.

Enfin, l'observation en chambre de simulation de ce qui n'était, jusqu'à présent, qu'une hypothèse (la formation d'AOS via la phase nuageuse) appelle à la réalisation d'autres expériences:

- *En chambre de simulation* : il serait souhaitable que cette approche ne soit pas limitée à l'isoprène et à ses produits primaires mais s'étendent à d'autres systèmes en commençant, peut-être, par des systèmes encore plus simples que celui étudié ici (glyoxal, méthylglyoxal, acide pyruvique, glycolaldéhyde) que nos expériences, comme la littérature, ciblent comme contributeurs potentiellement importants. La caractérisation de la composition chimique de ce qui est produit serait évidemment une information très précieuse mais également très ambitieuse compte tenu des faibles quantités produites lorsque l'on cherche à se rapprocher des conditions atmosphériques.

- *En atmosphère réelle* : il serait intéressant de suivre, par exemple, la formation d'aérosol organique dans une expérience lagrangienne avant, pendant et après un événement nuageux, chemin déjà emprunté par certaines équipes (HCCT-2010, Wu et al. (2013)) apporterait certainement une ultime validation de l'importance de ces processus.

Bibliographie

- Afif, Charbel (2008). L'acide nitreux atmosphérique : Implications dans la chimie en milieu urbain. Créteil - Beyrouth, Université Paris 12 - Université Saint-Joseph de Beyrouth.
- Ahrens, C. Donald (1998). Essentials of Meteorology.: An Invitation to the Atmosphere. 2nd Edition, Wadsworth Publishing Company.
- Aiken, Allison C., Peter F. DeCarlo, et al. (2007). "Elemental analysis of organic species with electron ionization high-resolution mass spectrometry." *Analytical Chemistry* **79**(21): 8350-8358.
- Aiken, Allison C., Peter F. Decarlo, et al. (2008). "O/C and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry." *Environmental Science & Technology* **42**(12): 4478-4485.
- Albrecht, B. A. (1989). "Aerosols, Cloud Microphysics, and Fractional Cloudiness." *Science* **245**(4923): 1227-1230.
- Altieri, K. E., S. P. Seitzinger, et al. (2008). "Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: Chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry." *Atmospheric Environment* **42**(7): 1476-1490.
- Altieri, Katye E., Annmarie G. Carlton, et al. (2006). "Evidence for oligomer formation in clouds: Reactions of isoprene oxidation products." *Environmental Science & Technology* **40**(16): 4956-4960.
- Aschmann, S. M. and R. Atkinson (1999). "Products of the gas-phase reactions of the OH radical with n-butyl methyl ether and 2-isopropoxyethanol: Reactions of ROC(O)< radicals." *International Journal of Chemical Kinetics* **31**(7): 501-513.
- Atkinson, R. (1997). "Atmospheric reactions of alkoxy and beta-hydroxyalkoxy radicals." *International Journal of Chemical Kinetics* **29**(2): 99-111.
- Atkinson, R. (2000). "Atmospheric chemistry of VOCs and NOx." *Atmospheric Environment* **34**(12-14): 2063-2101.
- Atkinson, R. and J. Arey (2003). "Atmospheric degradation of volatile organic compounds." *Chemical Reviews* **103**(12): 4605-4638.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, et al. (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, Roger (2007). "Rate constants for the atmospheric reactions of alkoxy radicals: An updated estimation method." *Atmospheric Environment* **41**(38): 8468-8485.
- Atkinson, Roger, Janet Arey, et al. (2008). "Atmospheric chemistry of alkanes: Review and recent developments." *Atmospheric Environment* **42**(23): 5859-5871.
- Aumont, B., S. Szopa, et al. (2005). "Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach." *Atmospheric Chemistry and Physics* **5**: 2497-2517.
- Betterton, Eric A. and Michael R. Hoffmann (1988). "Henry's law constants of some environmentally important aldehydes." *Environmental Science & Technology* **22**(12): 1415-1418.
- Biesenthal, T. A., Q. Wu, et al. (1997). "A study of relationships between isoprene, its oxidation products, and ozone, in the Lower Fraser Valley, BC." *Atmospheric Environment* **31**(14): 2049-2058.
- Blando, James D. and Barbara J. Turpin (2000). "Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility." *Atmospheric Environment* **34**(10): 1623-1632.
- Boge, O., Y. Miao, et al. (2006). "Formation of secondary organic particle phase compounds from isoprene gas-phase oxidation products: An aerosol chamber and field study." *Atmospheric Environment* **40**(14): 2501-2509.

- Butkovskaya, N. I., N. Pouvesle, et al. (2006). "Mechanism of the OH-initiated oxidation of hydroxyacetone over the temperature range 236-298 K." *Journal of Physical Chemistry A* **110**(21): 6833-6843.
- Cameron, M., V. Sivakumaran, et al. (2002). "Reaction between OH and CH₃CHO - Part 1. Primary product yields of CH₃ (296 K), CH₃CO (296 K), and H (237-296 K)." *Physical Chemistry Chemical Physics* **4**(15): 3628-3638.
- Carlton, A. G., B. J. Turpin, et al. (2006). "Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA): Pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds." *Geophysical Research Letters* **33**(6).
- Carlton, A. G., B. J. Turpin, et al. (2007). "Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: Results of aqueous photooxidation experiments." *Atmospheric Environment* **41**(35): 7588-7602.
- Carlton, A. G., C. Wiedinmyer, et al. (2009). "A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene." *Atmospheric Chemistry and Physics* **9**(14): 4987-5005.
- Carlton, Annmarie G., Barbara J. Turpin, et al. (2008). "CMAQ Model Performance Enhanced When In-Cloud Secondary Organic Aerosol is Included: Comparisons of Organic Carbon Predictions with Measurements." *Environmental Science & Technology* **42**(23): 8798-8802.
- Carter, William P. L. and Roger Atkinson (1996). "Development and evaluation of a detailed mechanism for the atmospheric reactions of isoprene and NO_x." *International Journal of Chemical Kinetics* **28**(7): 497-530.
- Chan, A. W. H., M. N. Chan, et al. (2010). "Role of aldehyde chemistry and NO_x concentrations in secondary organic aerosol formation." *Atmospheric Chemistry and Physics* **10**(15): 7169-7188.
- Chan, Walter H., Robert J. Nordstrom, et al. (1976). "Kinetic study of nitrous acid formation and decay reactions in gaseous mixtures of nitrous acid, nitrogen oxide (NO), nitrogen dioxide (NO₂), water, and nitrogen." *Environmental Science & Technology* **10**(7): 674-682.
- Charlson, Robert J., James E. Lovelock, et al. (1987). "Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate." *Nature* **326**(6114): 655 - 661.
- Chebbi, A. and P. Carlier (1996). "Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review." *Atmospheric Environment* **30**(24): 4233-4249.
- Chen, J., R. J. Griffin, et al. (2007). "Modeling secondary organic aerosol formation through cloud processing of organic compounds." *Atmospheric Chemistry and Physics* **7**(20): 5343-5355.
- Chhabra, P. S., R. C. Flagan, et al. (2010). "Elemental analysis of chamber organic aerosol using an aerodyne high-resolution aerosol mass spectrometer." *Atmospheric Chemistry and Physics* **10**(9): 4111-4131.
- Chuong, Bao and Philip S. Stevens (2004). "Measurements of the kinetics of the OH-initiated oxidation of methyl vinyl ketone and methacrolein." *International Journal of Chemical Kinetics* **36**(1): 12-25.
- Claeys, M., B. Graham, et al. (2004a). "Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene." *Science* **303**(5661): 1173-1176.
- Claeys, M., W. Wang, et al. (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.
- Colville, R. N., K. N. Bower, et al. (1997). "Meteorology of the great dun fell cloud experiment 1993." *Atmospheric Environment* **31**(16): 2407-2420.
- Couvidat, Florian, Karine Sartelet, et al. (2013). "Investigating the Impact of Aqueous-Phase Chemistry and Wet Deposition on Organic Aerosol Formation Using a Molecular Surrogate Modeling Approach." *Environmental Science & Technology* **47**(2): 914-922.
- Cox, R. A. (1974). "The photolysis of gaseous nitrous acid." *Journal of Photochemistry* **3**(1): 175-188.
- Dall'Osto, M., R. M. Harrison, et al. (2009). "Real time chemical characterization of local and regional nitrate aerosols." *Atmospheric Chemistry and Physics* **9**(11): 3709-3720.

- De Carlo, Peter F., Joel R. Kimmel, et al. (2006). "Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer." *Analytical Chemistry* **78**(24): 8281-8289.
- Delmas, R., G. Mégie, et al. (2005). *Physique et chimie de l'atmosphère*, Belin.
- Deng, Xuejiao, Xuexi Tie, et al. (2008). "Long-term trend of visibility and its characterizations in the Pearl River Delta (PRD) region, China." *Atmospheric Environment* **42**(7): 1424-1435.
- Dibble, Theodore S. (2007). "Cyclization of 1,4-hydroxycarbonyls is not a homogenous gas phase process." *Chemical Physics Letters* **447**(1-3): 5-9.
- Dockery, D. W., C. A. Pope, et al. (1993). "An Association between Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities." *New England Journal of Medicine* **329**(24): 1753-1759.
- Dommen, J., A. Metzger, et al. (2006). "Laboratory observation of oligomers in the aerosol from isoprene/NOx photooxidation." *Geophysical Research Letters* **33**(13).
- Doussin, J. F. and A. Monod (2013). "Structure-activity relationship for the estimation of OH-oxidation rate constants of carbonyl compounds in the aqueous phase." *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **13**(6): 15949-15991.
- Dunlea, E. J., S. C. Herndon, et al. (2007). "Evaluation of nitrogen dioxide chemiluminescence monitors in a polluted urban environment." *Atmospheric Chemistry and Physics* **7**(10): 2691-2704.
- Edney, E. O., T. E. Kleindienst, et al. (2005). "Formation of 2-methyl tetrols and 2-methylglyceric acid in secondary organic aerosol from laboratory irradiated isoprene/NOx/SO₂/air mixtures and their detection in ambient PM_{2.5} samples collected in the eastern United States." *Atmospheric Environment* **39**(29): 5281-5289.
- El Haddad, I., Y. Liu, et al. (2009). "In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions - Part 2: Formation of secondary organic aerosol." *Atmospheric Chemistry and Physics* **9**(14): 5107-5117.
- Ervens, B., S. Gligorovski, et al. (2003). "Temperature-dependent rate constants for hydroxyl radical reactions with organic compounds in aqueous solutions." *Physical Chemistry Chemical Physics* **5**(9): 1811-1824.
- Ervens, B., A. G. Carlton, et al. (2008). "Secondary organic aerosol yields from cloud-processing of isoprene oxidation products." *Geophysical Research Letters* **35**(2).
- Ervens, B., B. J. Turpin, et al. (2011). "Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies." *Atmospheric Chemistry and Physics* **11**(21): 11069-11102.
- Fan, J. W. and R. Y. Zhang (2004). "Atmospheric Oxidation Mechanism of Isoprene." *Environmental Chemistry* **1**(3): 140-149.
- Finlayson-Pitts, B. J. and J.N. Pitts Jr. (2000). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press.
- Francisco-Marquez, M., J. R. Alvarez-Idaboy, et al. (2005). "A possible mechanism for furan formation in the tropospheric oxidation of dienes." *Environmental Science & Technology* **39**(22): 8797-8802.
- Fu, Tzung-May, Daniel J. Jacob, et al. (2008). "Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal, and implications for formation of secondary organic aerosols." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **113**(D15): D15303.
- Galloway, M. M., A. J. Huisman, et al. (2011). "Yields of oxidized volatile organic compounds during the OH radical initiated oxidation of isoprene, methyl vinyl ketone, and methacrolein under high-NOx conditions." *Atmospheric Chemistry and Physics* **11**(21): 10779-10790.
- Gelencser, A. and Z. Varga (2005). "Evaluation of the atmospheric significance of multiphase reactions in atmospheric secondary organic aerosol formation." *Atmospheric Chemistry and Physics* **5**: 2823-2831.
- Gomez-Gonzalez, Y., J. D. Surratt, et al. (2008). "Characterization of organosulfates from the photooxidation of isoprene and unsaturated fatty acids in ambient aerosol using liquid chromatography/(-) electrospray ionization mass spectrometry." *Journal of Mass Spectrometry* **43**(3): 371-382.

- Guenther, A., C. N. Hewitt, et al. (1995). "A global model of natural volatile organic compound emissions." *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **100**(D5): 8873-8892.
- Guenther, A., T. Karl, et al. (2006). "Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature)." *Atmos. Chem. Phys* **6**(11): 3181-3210.
- Hallquist, M., J. C. Wenger, et al. (2009). "The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues." *Atmospheric Chemistry and Physics* **9**(14): 5155-5236.
- Hansel, A. and A. Wisthaler (2000). "A method for real-time detection of PAN, PPN and MPAN in ambient air." *Geophysical Research Letters* **27**(6): 895-898.
- Hatch, Lindsay E., Jessie M. Creamean, et al. (2011). "Measurements of Isoprene-Derived Organosulfates in Ambient Aerosols by Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometry - Part 1: Single Particle Atmospheric Observations in Atlanta." *Environmental Science & Technology* **45**(12): 5105-5111.
- Haywood, J. and O. Boucher (2000). "Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review." *Reviews of Geophysics* **38**(4): 513-543.
- Healy, R. M., J. C. Wenger, et al. (2008). "Gas/particle partitioning of carbonyls in the photooxidation of isoprene and 1,3,5-trimethylbenzene." *Atmospheric Chemistry and Physics* **8**(12): 3215-3230.
- Henze, D. K. and J. H. Seinfeld (2006). "Global secondary organic aerosol from isoprene oxidation." *Geophysical Research Letters* **33**(9).
- Herrmann, H., A. Tilgner, et al. (2005). "Towards a more detailed description of tropospheric aqueous phase organic chemistry: CAPRAM 3.0." *Atmospheric Environment* **39**(23-24): 4351-4363.
- Herrmann, Hartmut (2003). "Kinetics of Aqueous Phase Reactions Relevant for Atmospheric Chemistry." *Chemical Reviews* **103**(12): 4691-4716.
- Hindman, Edward E., Peter V. Hobbs, et al. (1977). "Cloud Condensation Nucleus Size Distributions and Their Effects on Cloud Droplet Size Distributions." *Journal of the Atmospheric Sciences* **34**(6): 951-956.
- Holmes, N. S. (2007). "A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications." *Atmospheric Environment* **41**(10): 2183-2201.
- Huang, D., X. Zhang, et al. (2011). "The kinetics and mechanism of an aqueous phase isoprene reaction with hydroxyl radical." *Atmospheric Chemistry and Physics* **11**(15): 7399-7415.
- Huang, Xiao-Feng, Jian Zhen Yu, et al. (2006). "Water-soluble organic carbon and oxalate in aerosols at a coastal urban site in China: Size distribution characteristics, sources, and formation mechanisms." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **111**(D22): D22212.
- Hudson, James G. (1993). "Cloud Condensation Nuclei." *Journal of Applied Meteorology* **32**(4): 596-607.
- Ion, A. C., R. Vermeylen, et al. (2005). "Polar organic compounds in rural PM(2.5) aerosols from K-pusztá, Hungary, during a 2003 summer field campaign: Sources and diel variations." *Atmospheric Chemistry and Physics* **5**: 1805-1814.
- IPCC (2007). Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Jang, M. S., N. M. Czoschke, et al. (2002). "Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions." *Science* **298**(5594): 814-817.
- Jaoui, M., E. O. Edney, et al. (2008). "Formation of secondary organic aerosol from irradiated alpha-pinene/toluene/NO_x mixtures and the effect of isoprene and sulfur dioxide." *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **113**(D9).
- Jenkin, Michael E., Sandra M. Saunders, et al. (1997). "The tropospheric degradation of volatile organic compounds: a protocol for mechanism development." *Atmospheric Environment* **31**(1): 81-104.
- Jimenez, J. L., M. R. Canagaratna, et al. (2009). "Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere." *Science* **326**(5959): 1525-1529.

- Johnson, Bryan J., Eric A. Betterton, et al. (1996). "Henry's law coefficients of formic and acetic acids." *Journal of Atmospheric Chemistry* **24**(2): 113-119.
- Kanakidou, M., J. H. Seinfeld, et al. (2005). "Organic aerosol and global climate modelling: a review." *Atmospheric Chemistry and Physics* **5**: 1053-1123.
- Karl, M., H. P. Dorn, et al. (2006). "Product study of the reaction of OH radicals with isoprene in the atmosphere simulation chamber SAPHIR." *Journal of Atmospheric Chemistry* **55**(2): 167-187.
- Karl, T., A. Guenther, et al. (2009). "Rapid formation of isoprene photo-oxidation products observed in Amazonia." *Atmospheric Chemistry and Physics* **9**(20): 7753-7767.
- Kjaergaard, Henrik G., Hasse C. Knap, et al. (2012). "Atmospheric Fate of Methacrolein. 2. Formation of Lactone and Implications for Organic Aerosol Production." *Journal of Physical Chemistry A* **116**(24): 5763-5768.
- Kleindienst, T. E., E. O. Edney, et al. (2006). "Secondary organic carbon and aerosol yields from the irradiations of isoprene and alpha-pinene in the presence of NO_x and SO₂." *Environmental Science & Technology* **40**(12): 3807-3812.
- Kleindienst, T. E., M. Lewandowski, et al. (2009). "The formation of secondary organic aerosol from the isoprene plus OH reaction in the absence of NO_x." *Atmospheric Chemistry and Physics* **9**(17): 6541-6558.
- Kourtchev, I., T. Ruuskanen, et al. (2005). "Observation of 2-methyltetrols and related photo-oxidation products of isoprene in boreal forest aerosols from Hyytiälä, Finland." *Atmospheric Chemistry and Physics* **5**: 2761-2770.
- Kroll, J. H., N. L. Ng, et al. (2005). "Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation under high-NO_x conditions." *Geophysical Research Letters* **32**(18).
- Kroll, J. H., N. L. Ng, et al. (2006). "Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation." *Environmental Science & Technology* **40**(6): 1869-1877.
- Kroll, Jesse H. and John H. Seinfeld (2008). "Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere." *Atmospheric Environment* **42**(16): 3593-3624.
- Laktionov, A. G. and O. A. Volkovitsky (1969). "Investigation of the initial condensation stage of cloud formation in the chamber." *pure and applied geophysics* **77**(1): 78-88.
- Larson, Timothy V. (1980). "Secondary aerosol: production mechanisms of sulfate compounds in the atmosphere." *Annals of the New York Academy of Sciences* **338**(1): 26-38.
- Lei, Wenfang, Renyi Zhang, et al. (2000). "Theoretical study of isomeric branching in the isoprene-OH reaction: implications to final product yields in isoprene oxidation." *Chemical Physics Letters* **326**(1-2): 109-114.
- Lin, Peng, Xiao-Feng Huang, et al. (2010). "Abundance and size distribution of HULIS in ambient aerosols at a rural site in South China." *Journal of Aerosol Science* **41**(1): 74-87.
- Lin, Ying-Hsuan, Zhenfa Zhang, et al. (2012). "Isoprene Epoxydiols as Precursors to Secondary Organic Aerosol Formation: Acid-Catalyzed Reactive Uptake Studies with Authentic Compounds." *Environmental Science & Technology* **46**(1): 250-258.
- Lin, Ying-Hsuan, Haofei Zhang, et al. (2013). "Epoxide as a precursor to secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation in the presence of nitrogen oxides." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **110**(17): 6718-6723.
- Liu, Yao, Frank Siekmann, et al. (2012). "Oligomer and SOA formation through aqueous phase photooxidation of methacrolein and methyl vinyl ketone." *Atmospheric Environment* **49**: 123-129.
- Long, Yoann, Tiffany Charbouillot, et al. (2013). "Evaluation of modeled cloud chemistry mechanism against laboratory irradiation experiments: The H_xO_y/iron/carboxylic acid chemical system." *Atmospheric Environment* **77**(0): 686-695.
- Loza, C. L., A. W. H. Chan, et al. (2010). "Characterization of Vapor Wall Loss in Laboratory Chambers." *Environmental Science & Technology* **44**(13): 5074-5078.

- Madronich, S., R. L. McKenzie, et al. (1998). "Changes in biologically active ultraviolet radiation reaching the Earth's surface." *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **46**(1–3): 5-19.
- Massey, D. D., A. Kulshrestha, et al. (2012). "Particulate matter concentrations and their related metal toxicity in rural residential environment of semi-arid region of India." *Atmospheric Environment* **67**: 278-286.
- Matsunaga, Aiko and Paul J. Ziemann (2010). "Gas-Wall Partitioning of Organic Compounds in a Teflon Film Chamber and Potential Effects on Reaction Product and Aerosol Yield Measurements." *Aerosol Science and Technology* **44**(10): 881-892.
- McKenzie, R. L., P. J. Aucamp, et al. (2007). "Changes in biologically-active ultraviolet radiation reaching the Earth's surface." *Photochemical & Photobiological Sciences* **6**(3): 218-231.
- Michoud, V., A. Kukui, et al. (2012). "Radical budget analysis in a suburban European site during the MEGAPOLI summer field campaign." *Atmospheric Chemistry and Physics* **12**(24): 11951-11974.
- Miyoshi, A., S. Hatakeyama, et al. (1994). "OH radical-initiated photooxidation of isoprene: an estimate of global CO production." *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **99**(D9): 18779-18787.
- Mohler, O., A. Nink, et al. (2001). The Karlsruhe aerosol chamber facility AIDA: Technical description and first results of homogeneous and heterogeneous ice nucleation experiments. Workshop on Ion-Aerosol-Cloud Interactions. J. Kirkby. **2001**: 163-168.
- Monedero, E., M. S. Salgado, et al. (2008). "Infrared absorption cross-sections for peroxyacyl nitrates (nPANs)." *Chemical Physics Letters* **465**(4–6): 207-211.
- Monks, P. S. (2005). "Gas-phase radical chemistry in the troposphere." *Chemical Society Reviews* **34**(5): 376-395.
- Monson, R. K., C. H. Jaeger, et al. (1992). "Relationships among Isoprene Emission Rate, Photosynthesis, and Isoprene Synthase Activity as Influenced by Temperature." *Plant Physiology* **98**(3): 1175-1180.
- Montzka, S. A., M. Trainer, et al. (1995). "Measurements of 3-Methyl Furan, Methyl Vinyl Ketone, and Methacrolein at a Rural Forested Site in the Southeastern United-States." *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **100**(D6): 11393-11401.
- Müller, J.-F., T. Stavrou, et al. (2008). "Global isoprene emissions estimated using MEGAN, ECMWF analyses and a detailed canopy environment model." *Atmos. Chem. Phys.*
- Myrdal, Paul B. and Samuel H. Yalkowsky (1997). "Estimating Pure Component Vapor Pressures of Complex Organic Molecules." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **36**(6): 2494-2499.
- Nannoolal, Yash, Jürgen Rarey, et al. (2008). "Estimation of pure component properties: Part 3. Estimation of the vapor pressure of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions." *Fluid Phase Equilibria* **269**(1–2): 117-133.
- Navarro, M. A., S. Dusanter, et al. (2011). "Radical Dependence of the Yields of Methacrolein and Methyl Vinyl Ketone from the OH-Initiated Oxidation of Isoprene under NO_x-Free Conditions." *Environmental Science & Technology* **45**(3): 923-929.
- Ng, N. L., J. H. Kroll, et al. (2006). "Contribution of first- versus second-generation products to secondary organic aerosols formed in the oxidation of biogenic hydrocarbons." *Environmental Science & Technology* **40**(7): 2283-2297.
- Nguyen, T. B., J. Laskin, et al. (2011a). "Nitrogen-Containing Organic Compounds and Oligomers in Secondary Organic Aerosol Formed by Photooxidation of Isoprene." *Environmental Science & Technology* **45**(16): 6908-6918.
- Nguyen, T. B., P. J. Roach, et al. (2011b). "Effect of humidity on the composition of isoprene photooxidation secondary organic aerosol." *Atmospheric Chemistry and Physics* **11**(14): 6931-6944.
- NIST, P.J. Linstrom and W.G. Mallard, Eds. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>.

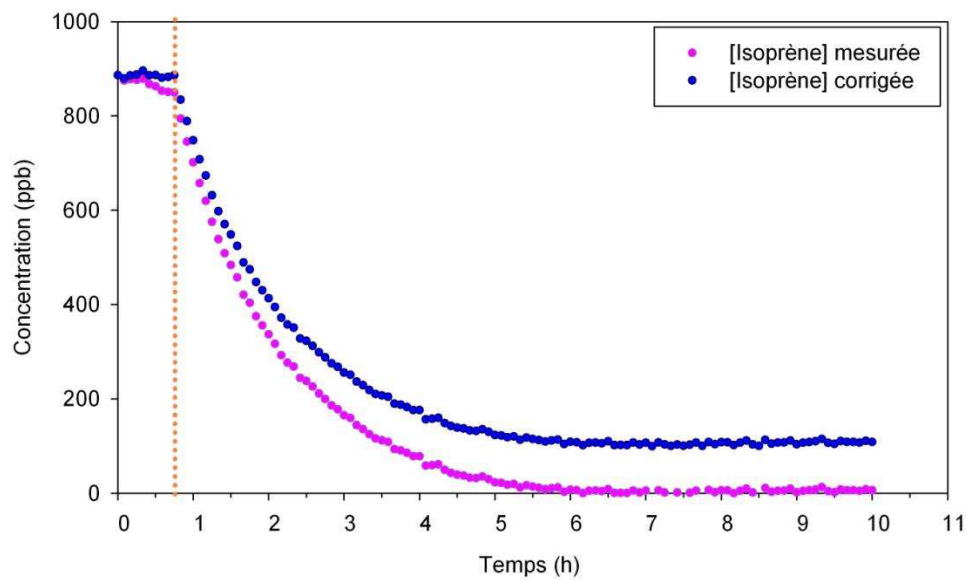
- Oberdörster, G., E. Oberdörster, et al. (2005). "Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles." *Environmental Health Perspectives* **113**(7): 823-839.
- Odum, Jay R., Thorsten Hoffmann, et al. (1996). "Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yields." *Environmental Science & Technology* **30**(8): 2580-2585.
- Orlando, J. J., G. S. Tyndall, et al. (1999). "Mechanism of the OH-initiated oxidation of methacrolein." *Geophysical Research Letters* **26**(14): 2191-2194.
- Pandis, Spyros N., Suzanne E. Paulson, et al. (1991). "Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and β -pinene." *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* **25**(5-6): 997-1008.
- Pankow, J. F. (1994). "An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere." *Atmospheric Environment* **28**(2): 185-188.
- Pankow, J. F. and W. E. Asher (2008). "SIMPOL.1: a simple group contribution method for predicting vapor pressures and enthalpies of vaporization of multifunctional organic compounds." *Atmospheric Chemistry and Physics* **8**(10): 2773-2796.
- Park, Jiho, Joseph C. Stephens, et al. (2003). "Theoretical Study of the Alkoxy Radicals Derived from Isoprene: Pressure- and Temperature-Dependent Decomposition Rates." *The Journal of Physical Chemistry A* **107**(33): 6408-6414.
- Park, Jiho, Candice G. Jongsma, et al. (2004). "OH/OD Initiated Oxidation of Isoprene in the Presence of O₂ and NO." *The Journal of Physical Chemistry A* **108**(48): 10688-10697.
- Paulot, F., J. D. Crouse, et al. (2009a). "Isoprene photooxidation: new insights into the production of acids and organic nitrates." *Atmospheric Chemistry and Physics* **9**(4): 1479-1501.
- Paulot, F., J. D. Crouse, et al. (2009b). "Unexpected Epoxide Formation in the Gas-Phase Photooxidation of Isoprene." *Science* **325**(5941): 730-733.
- Paulson, Suzanne E., Richard C. Flagan, et al. (1992). "Atmospheric photooxidation of isoprene part I: The hydroxyl radical and ground state atomic oxygen reactions." *International Journal of Chemical Kinetics* **24**(1): 79-101.
- Peltier, R. E., A. H. Hecobian, et al. (2008). "Investigating the sources and atmospheric processing of fine particles from Asia and the Northwestern United States measured during INTEX B." *Atmospheric Chemistry and Physics* **8**(6): 1835-1853.
- Perri, Mark J., Sybil Seitzinger, et al. (2009). "Secondary organic aerosol production from aqueous photooxidation of glycolaldehyde: Laboratory experiments." *Atmospheric Environment* **43**(8): 1487-1497.
- Peters, A., H. E. Wichmann, et al. (1997). "Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles." *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* **155**(4): 1376-1383.
- Pope, C. A. and D. W. Dockery (2006). "Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect." *Journal of the Air & Waste Management Association* **56**(6): 709-742.
- Ruppert, L. and K. H. Becker (2000). "A product study of the OH radical-initiated oxidation of isoprene: formation of C-5-unsaturated diols." *Atmospheric Environment* **34**(10): 1529-1542.
- Sander, Rolf (1999). "Compilation of Henry's law constant for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry, version 3 " <http://www.henrys-law.org/>.
- Saunders, S. M., M. E. Jenkin, et al. (2003). "Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds." *Atmospheric Chemistry and Physics* **3**: 161-180.
- Schwartz, J. (1994). "Air Pollution and Daily Mortality: A Review and Meta Analysis." *Environmental Research* **64**(1): 36-52.
- Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis (2006). Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. Second Edition, Wiley-Interscience.
- Spaulding, R. S., R. W. Talbot, et al. (2002). "Optimization of a mist chamber (cofer scrubber) for sampling water-soluble organics in air." *Environmental Science & Technology* **36**(8): 1798-1808.

- Sprengnether, M., K. L. Demerjian, et al. (2002). "Product analysis of the OH oxidation of isoprene and 1,3-butadiene in the presence of NO." *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **107**(D15).
- Stanier, C. O., A. Y. Khlystov, et al. (2004). "Nucleation events during the Pittsburgh air quality study: Description and relation to key meteorological, gas phase, and aerosol parameters." *Aerosol Science and Technology* **38**: 253-264.
- Starn, T. K., P. B. Shepson, et al. (1998). "Observations of isoprene chemistry and its role in ozone production at a semirural site during the 1995 Southern Oxidants Study." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **103**(D17): 22425-22435.
- Surratt, J. D., M. Lewandowski, et al. (2007a). "Effect of acidity on secondary organic aerosol formation from isoprene." *Environmental Science & Technology* **41**(15): 5363-5369.
- Surratt, J. D., A. W. H. Chan, et al. (2010). "Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **107**(15): 6640-6645.
- Surratt, Jason D., S. M. Murphy, et al. (2006). "Chemical composition of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene." *Journal of Physical Chemistry A* **110**(31): 9665-9690.
- Surratt, Jason D., Jesse H. Kroll, et al. (2007b). "Evidence for Organosulfates in Secondary Organic Aerosol." *Environmental Science & Technology* **41**(2): 517-527.
- Surratt, Jason D., Yadian Gómez-González, et al. (2008). "Organosulfate Formation in Biogenic Secondary Organic Aerosol." *The Journal of Physical Chemistry A* **112**(36): 8345-8378.
- Tan, Yi, Annmarie G. Carlton, et al. (2010). "SOA from methylglyoxal in clouds and wet aerosols: Measurement and prediction of key products." *Atmospheric Environment* **44**(39): 5218-5226.
- Tsigaridis, K. and M. Kanakidou (2003). "Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: a sensitivity analysis." *Atmospheric Chemistry and Physics* **3**: 1849-1869.
- Tuazon, Ernesto C. and Roger Atkinson (1989). "A product study of the gas-phase reaction of methyl vinyl ketone with the OH radical in the presence of NOx." *International Journal of Chemical Kinetics* **21**(12): 1141-1152.
- Tuazon, Ernesto C. and Roger Atkinson (1990a). "A product study of the gas-phase reaction of Methacrolein with the OH radical in the presence of NOx." *International Journal of Chemical Kinetics* **22**(6): 591-602.
- Tuazon, Ernesto C. and Roger Atkinson (1990b). "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**(12): 1221-1236.
- Twomey, S. (1974). "Pollution and the planetary albedo." *Atmospheric Environment* (1967) **8**(12): 1251-1256.
- Valorso, R., B. Aumont, et al. (2011). "Explicit modelling of SOA formation from alpha-pinene photooxidation: sensitivity to vapour pressure estimation." *Atmospheric Chemistry and Physics* **11**(14): 6895-6910.
- Vereecken, L. and J. Peeters (2009). "Decomposition of substituted alkoxy radicals-part I: a generalized structure-activity relationship for reaction barrier heights." *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**(40): 9062-9074.
- Vernile, P., M. Tutino, et al. (2013). "Particulate Matter Toxicity Evaluation Using Bioindicators and Comet Assay." *Aerosol and Air Quality Research* **13**(1): 172-178.
- Wang, J., J. F. Doussin, et al. (2011). "Design of a new multi-phase experimental simulation chamber for atmospheric photo-smog, aerosol and cloud chemistry research." *Atmospheric Measurement Techniques* **4**(11): 2465-2494.
- Wang, Junnan (2010). *Caractérisation et mise en oeuvre d'une nouvelle Chambre Expérimentale de Simulation Atmosphérique Multiphasique (Projet CESAM)*. Paris, Université Paris Diderot

- Wang, W., I. Kourtchev, et al. (2005). "Characterization of oxygenated derivatives of isoprene related to 2-methyltetrols in Amazonian aerosols using trimethylsilylation and gas chromatography/ion trap mass spectrometry." *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **19**(10): 1343-1351.
- Wiedinmyer, Christine, Stephen Friedfeld, et al. (2001). "Measurement and analysis of atmospheric concentrations of isoprene and its reaction products in central Texas." *Atmospheric Environment* **35**(6): 1001-1013.
- Wu, Z., W. Birmili, et al. (2013). "Particle hygroscopicity during atmospheric new particle formation events: implications for the chemical species contributing to particle growth." *Atmos. Chem. Phys.* **13**(13): 6637-6646.
- Zhang, H., J. D. Surratt, et al. (2011). "Effect of relative humidity on SOA formation from isoprene/NO photooxidation: enhancement of 2-methylglyceric acid and its corresponding oligoesters under dry conditions." *Atmospheric Chemistry and Physics* **11**(13): 6411-6424.
- Zhang, H. F., Y. H. Lin, et al. (2012). "Secondary organic aerosol formation from methacrolein photooxidation: roles of NO_x level, relative humidity and aerosol acidity." *Environmental Chemistry* **9**(3): 247-262.

Annexes

Annexe 1 Exemple de correction de dilution appliquée aux concentrations du COV précurseur



Evolution temporelle de la concentration de l'isoprène dans CESAM sans (en rose) et avec (en bleu) correction des pertes par dilution. Le trait pointillé orange représente le début de l'irradiation

Annexe 2 : Principe de fonctionnement du programme de traitement automatique des spectres IR

Le principe mathématique

- On pose : le spectre d'un mélange gazeux de n composés aux concentrations $c_1, c_2, \dots, c_i, \dots, c_n$ est une combinaison linéaire des n spectres des produits purs $\sigma_i(\nu)$

$$S(\nu) = c_1\sigma_1(\nu) + c_2\sigma_2(\nu) + \dots + c_i\sigma_i(\nu) + \dots c_n\sigma_n(\nu)$$

- L'ensemble de tous les S(ν) possibles forme un espace vectoriel.

- On définit un produit scalaire :

$$\langle S_i | S_j \rangle = \int S_i(\nu) S_j^*(\nu) d(\nu)$$

- En calculant les n produits scalaires $\langle S | \sigma_j \rangle$ on obtient n équations de type :

$$\langle S | \sigma_j \rangle = \sum_{i=1}^n c_i \langle \sigma_i | \sigma_j \rangle$$

Soit l'équation matricielle :

$$\begin{matrix} {}^t \langle S | \sigma_1 \rangle \\ \langle S | \sigma_2 \rangle \\ \cdot \\ \cdot \\ \langle S | \sigma_i \rangle \\ \cdot \\ \cdot \\ \langle S | \sigma_n \rangle \end{matrix} = \begin{matrix} \langle \sigma_1 | \sigma_1 \rangle & \langle \sigma_2 | \sigma_1 \rangle & \cdot & \langle \sigma_i | \sigma_1 \rangle & \cdot & \langle \sigma_n | \sigma_1 \rangle \\ \langle \sigma_1 | \sigma_2 \rangle & \langle \sigma_2 | \sigma_2 \rangle & \cdot & \langle \sigma_i | \sigma_2 \rangle & \cdot & \langle \sigma_n | \sigma_2 \rangle \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \langle \sigma_1 | \sigma_j \rangle & \langle \sigma_2 | \sigma_j \rangle & \cdot & \langle \sigma_i | \sigma_j \rangle & \cdot & \langle \sigma_n | \sigma_j \rangle \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \langle \sigma_1 | \sigma_n \rangle & \langle \sigma_2 | \sigma_n \rangle & \cdot & \langle \sigma_i | \sigma_n \rangle & \cdot & \langle \sigma_n | \sigma_n \rangle \end{matrix} \begin{matrix} | c_1 \\ | c_2 \\ | \cdot \\ | \cdot \\ | c_i \\ | \cdot \\ | \cdot \\ | c_n \end{matrix}$$

S_c M C

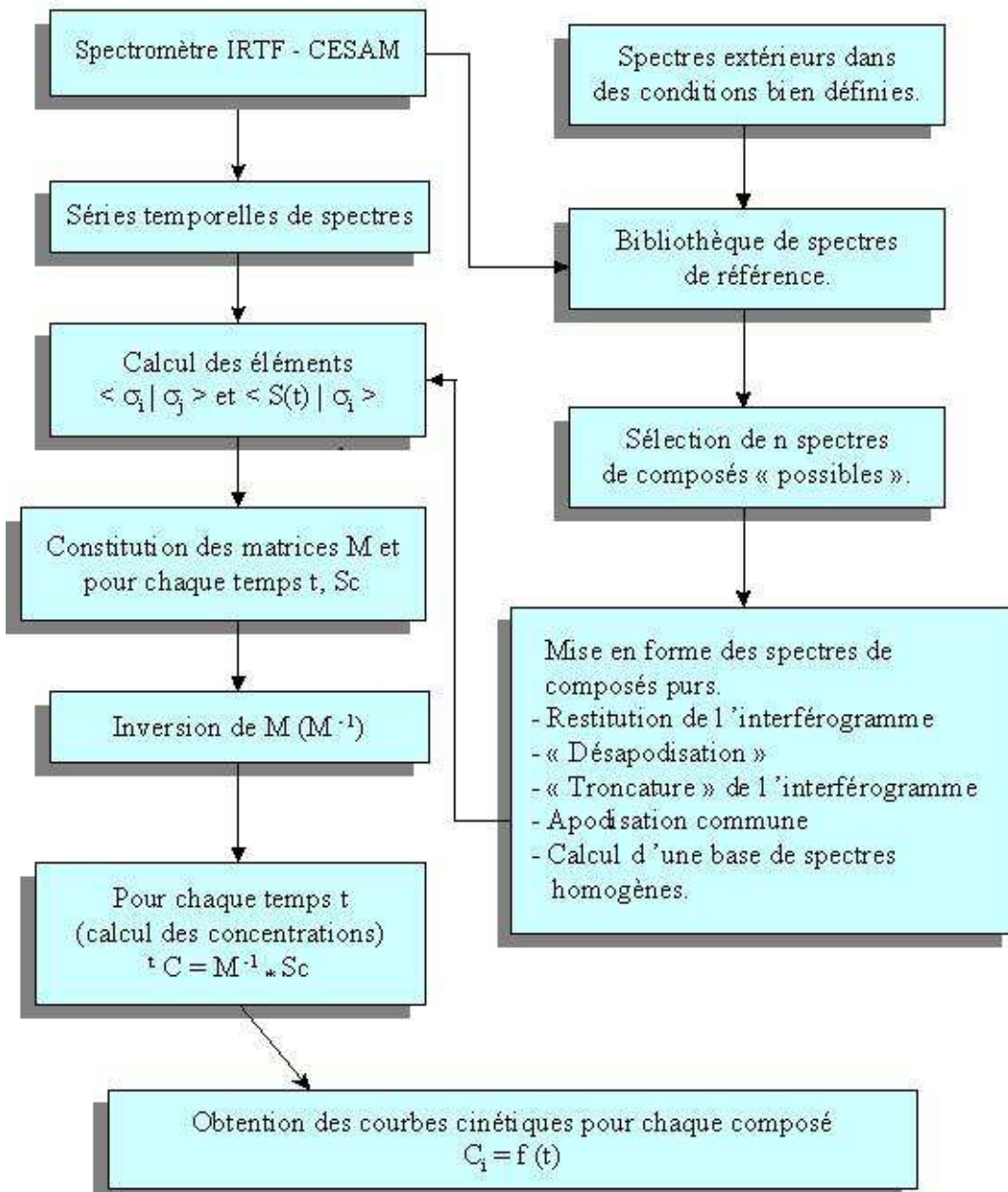
Soit :

$${}^t S_c = MC$$

- Par inversion de la matrice M on obtient directement les n concentrations:

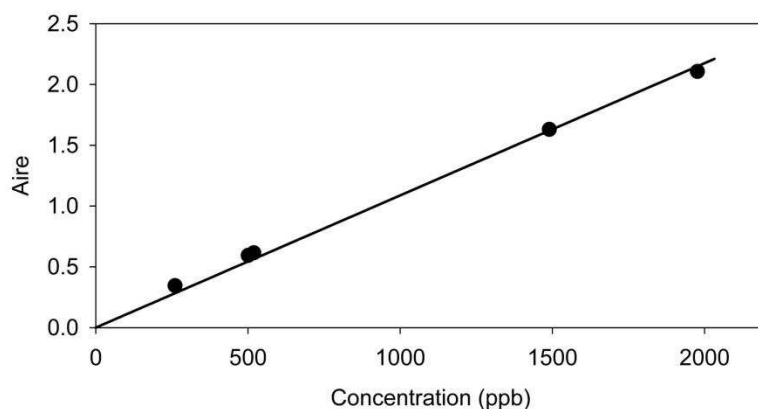
$${}^t C = M^{-1} S_c$$

ORGANIGRAMME



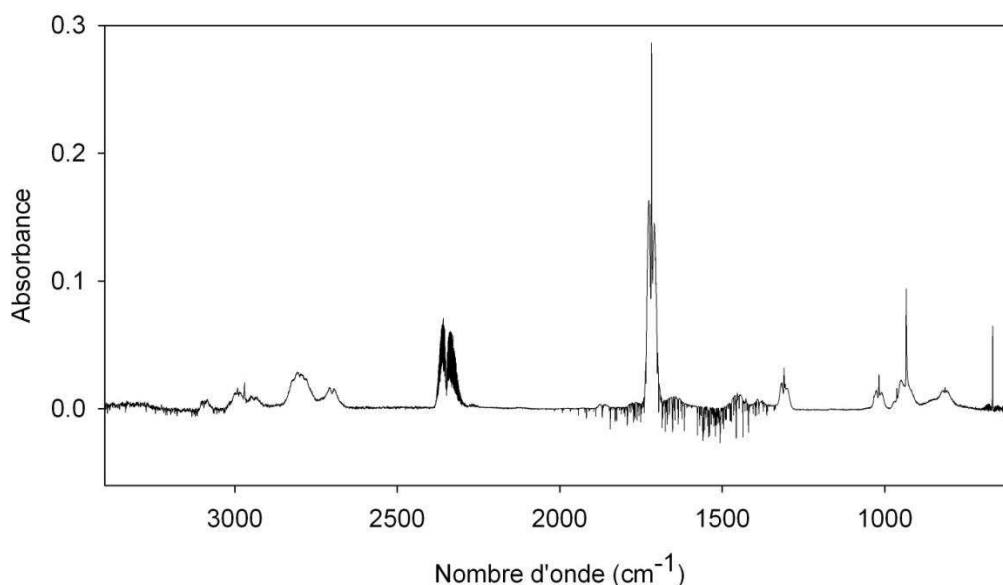
Annexe 3 Spectres infrarouge calibrés de la MACR et du MPAN

Pour réaliser ces spectres, le composé concerné est injecté en plusieurs fois dans la chambre puis dilué par pompages successifs (et remplissage d'air propre pour compléter). Plusieurs spectres IRTF sont réalisés lors des paliers de concentrations, les aires du pic caractéristique obtenues pour ces ensembles de spectre sont ensuite moyennées pour réaliser une droite de calibration. La droite d'étalonnage de la MACR, représentant les aires du pic principal en fonction de la concentration théorique du composé dans le réacteur (déterminée à partir de la pression dans le ballon d'injection) est présentée dans la figure ci-dessous :



Droite d'étalonnage de la méthacroléine. L'aire a été déterminée sur la bande d'absorption entre 895 cm^{-1} et 985 cm^{-1} .

Afin d'obtenir un spectre de référence avec un minimum de bruit, l'ensemble des spectres utilisé pour l'étalonnage est moyenné. Le spectre de référence de la méthacroléine obtenu est le suivant :



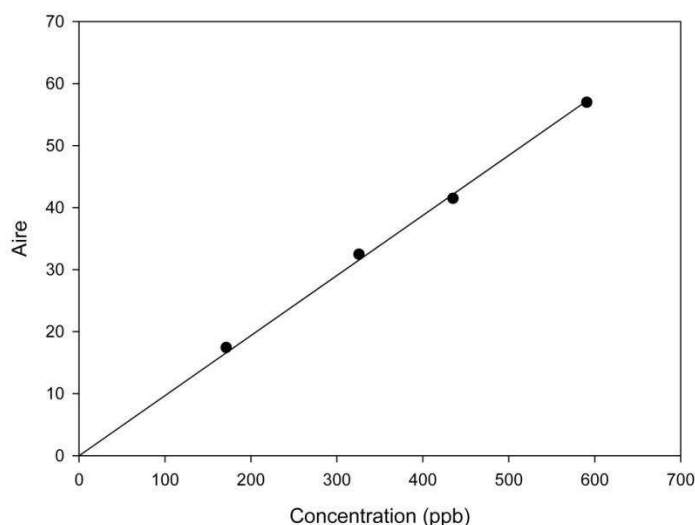
Spectre de référence de la méthacroléine pour une concentration de 951 ppb, un trajet optique de 192 m et une résolution de 0,5.

La solution de MPAN, non disponible commercialement, a été synthétisée (solution de MPAN dans du dodécane) au Laboratoire Chimie Provence (Marseille) par Gaëlle Gosset. La solution utilisée n'étant pas pure, son injection a impliqué l'injection involontaire de dodécane, en plus du MPAN, dans la chambre CESAM lors de la réalisation de la courbe d'étalonnage. Il a donc fallu corriger les valeurs de quantité injectée (réalisée à l'aide de la rampe à vide) de la quantité de dodécane introduite déterminée à partir de la soustraction du spectre de référence de ce composé qu'il a fallu également réaliser. Cette correction implique donc l'ajout d'une incertitude sur la quantité de MPAN réellement introduite, le dodécane condensant, de plus, facilement dans le ballon servant à l'injection. La concentration obtenue pour le spectre de référence à l'aide de cette correction (424 ppb) est donc certainement surestimée. Ainsi, afin d'avoir une idée plus précise de la concentration en MPAN du spectre de référence, une quantification de celui-ci a pu être effectuée à l'aide des IBI (intensité de bande intégrée, en cm.molécule^{-1}) d'un composé proche du MPAN, le nitrate peroxyacétyl (CPAN) pour deux bandes communes aux PANs ($765\text{-}812\text{ cm}^{-1}$ et $1270\text{-}1328\text{ cm}^{-1}$) (Monedero et al., 2008). La relation reliant l'IBI à l'aire du pic \mathcal{A} du spectre étudié est la suivante :

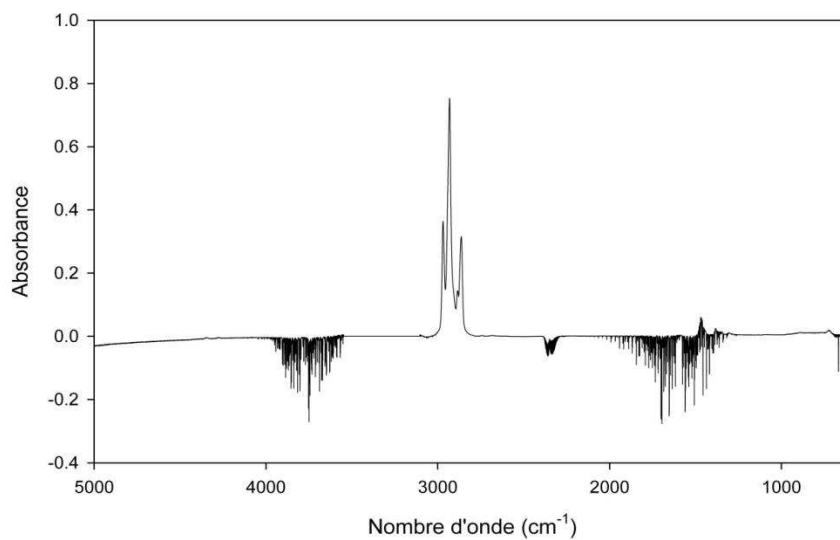
$$\mathcal{A} = IBI \times l \times c$$

Avec l la longueur du trajet optique, en cm ; et c la concentration du composé, en molécules.cm^{-3} .

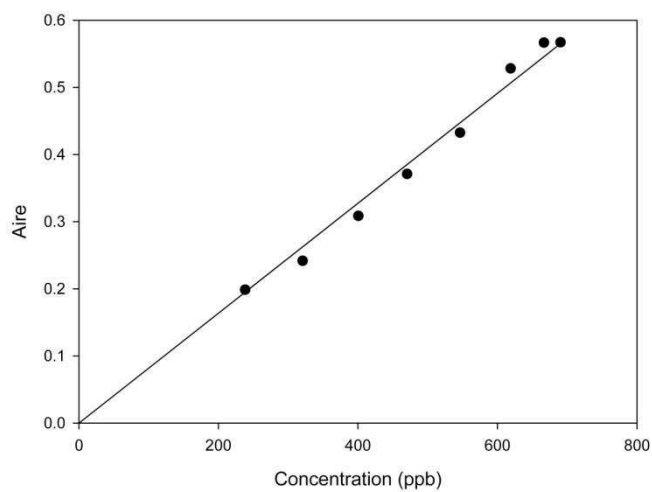
L'intégration des deux bandes choisies a ainsi permis d'estimer la concentration du spectre de référence à 49 ppb, montrant bien que la concentration déterminée au départ était beaucoup trop élevée. Il faut toutefois noter que cette valeur reste approximative et ne permet de donner qu'une idée de l'ordre de grandeur de la quantité de MPAN dans la chambre. Les droites d'étalonnage obtenues pour le dodécane et le MPAN, ainsi que les spectres de référence résultants sont présentées ci-dessous.



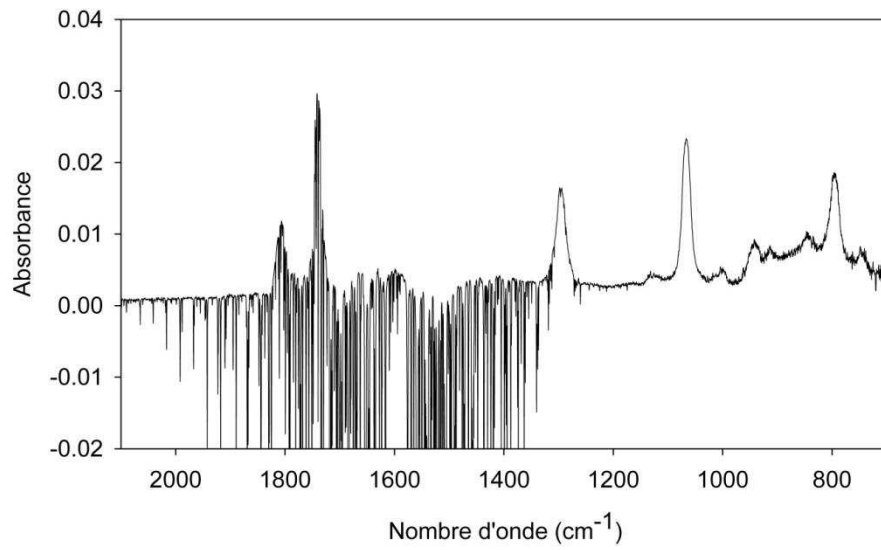
Droite d'étalonnage du dodécane. L'aire a été déterminée sur la bande d'absorption entre 2822 cm^{-1} et 3023 cm^{-1} .



Spectre de référence du dodécane (concentration d'environ 353 ppb, trajet optique de 192 m et résolution de 0,5).

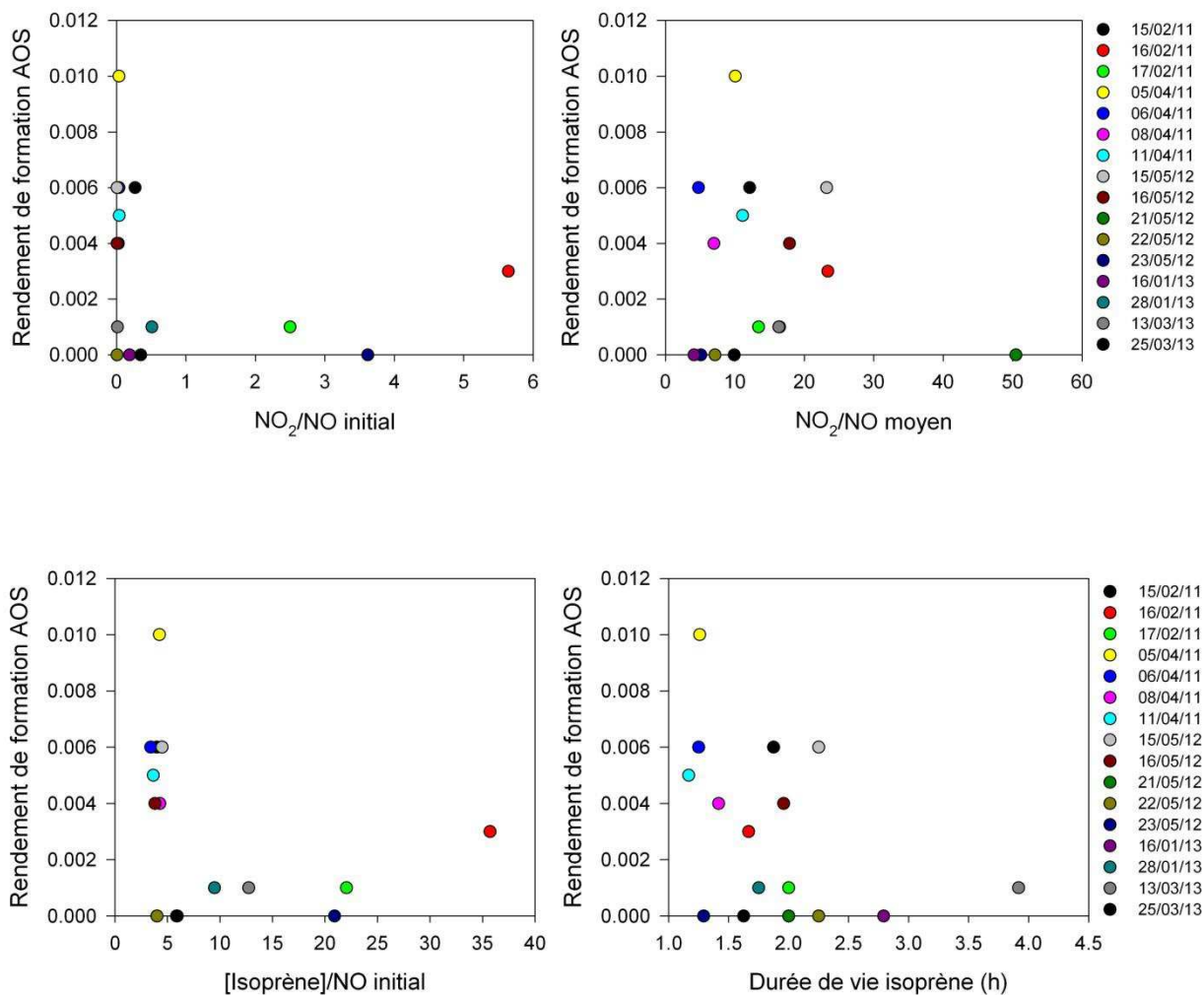


Droite d'étalonnage du MPAN. L'aire a été déterminée sur la bande d'absorption entre 1044 cm⁻¹ et 1088 cm⁻¹.



Spectre de référence du MPAN (concentration d'environ 49 ppb, trajet optique de 192 m et résolution de 0,5).

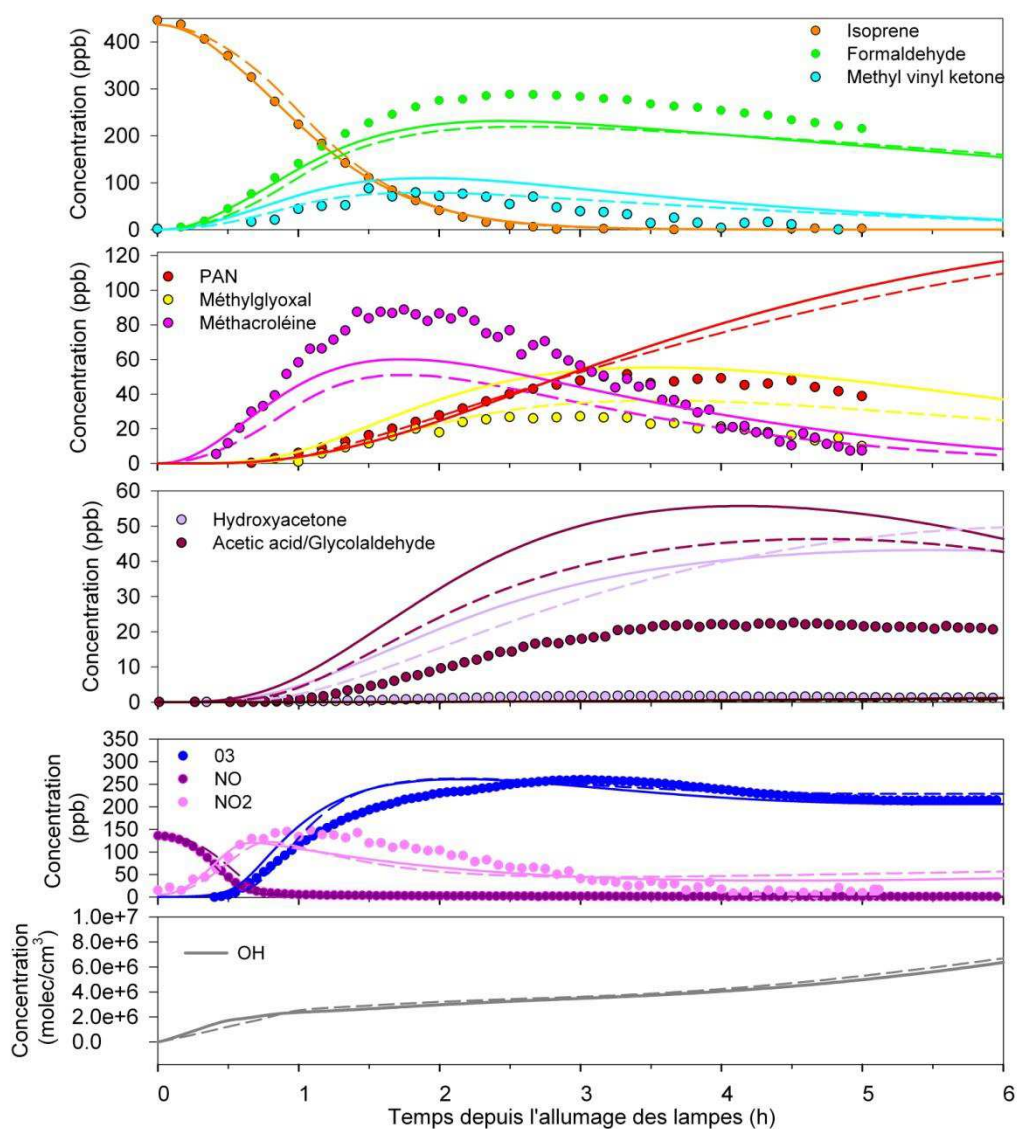
Annexe 4 Influence des rapports initiaux $\frac{NO_2}{NO}$ et $\frac{Isoprène}{NO}$, du rapport $\frac{NO_2}{NO}$ moyen, et de la durée de vie de l'isoprène sur les rendements de formation d'AOS



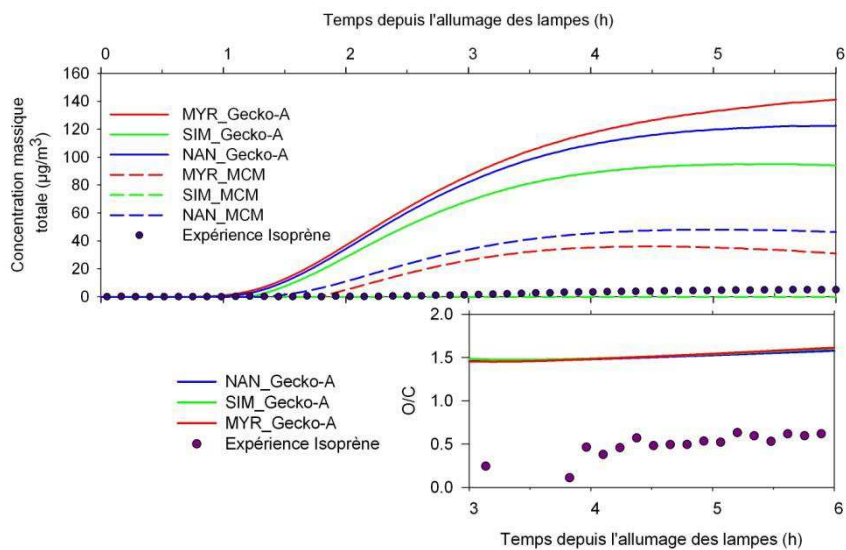
Annexe 5 Modélisation de l'expérience du 06/04/2011

| Processus | Constante cinétiques (s ⁻¹) |
|---|---|
| $NO_2 \rightarrow NO_{2_{wall}}$ | $1,8 \times 10^{-3}$ |
| $NO_{2_{wall}} \rightarrow NO_2$ | $1,0 \times 10^{-1}$ |
| $NO_{2_{wall}} \rightarrow 0,05NO + 0,07HONO$ | $2,0 \times 10^{-3}$ |
| $NO_{2_{wall}} + hv \rightarrow 0,05NO + 0,5HONO$ | $1,68 \times 10^{-2}$ |
| $O_3 \rightarrow O_{3_{wall}}$ | $5,3 \times 10^{-5}$ |

Module de chambre utilisé pour la modélisation de l'expérience du 06/04/2011

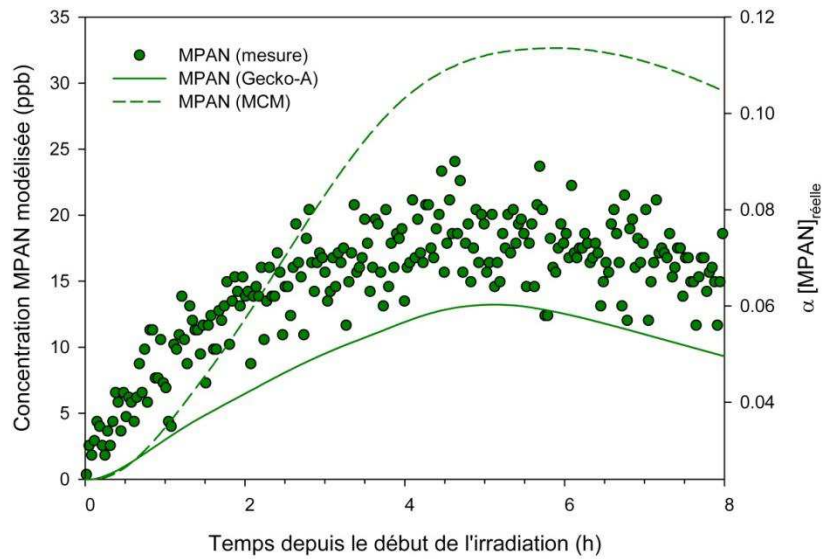


Comparaison des variations temporelles mesurées (points) des espèces gazeuses avec celles modélisés en utilisant le MCM (lignes pointillées) et Gecko-A (lignes pleines). Expérience du 06/04/11.



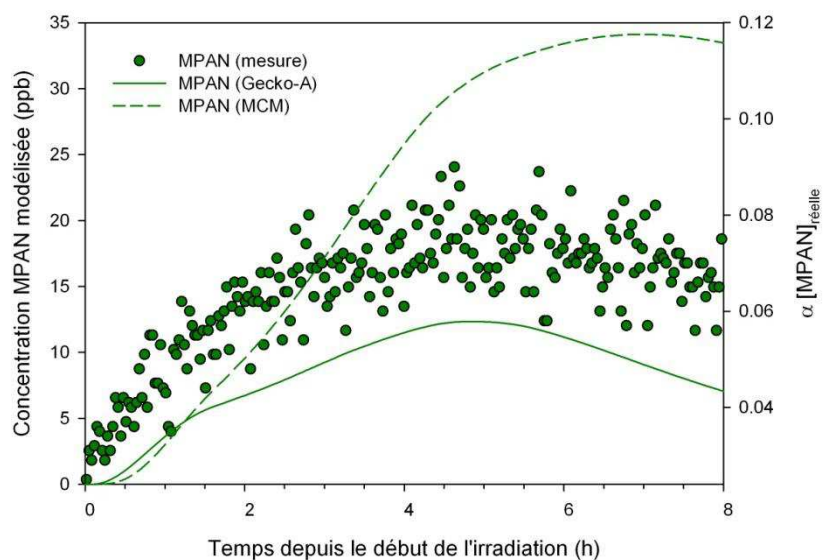
Comparaison des variations temporelles mesurées (points) de la concentration massique d'AOS et du rapport O/C avec celles modélisées en utilisant le MCM (lignes pointillées) et Gecko-A (lignes pleines) pour les trois méthodes d'estimation des pressions de vapeur saturante. Expérience du 06/04/11.

Annexe 6 Comparaison des variations observées du MPAN avec celles modélisées (référence sans contrainte) pour l'expérience de photooxydation de l'isoprène du 28/01/2013



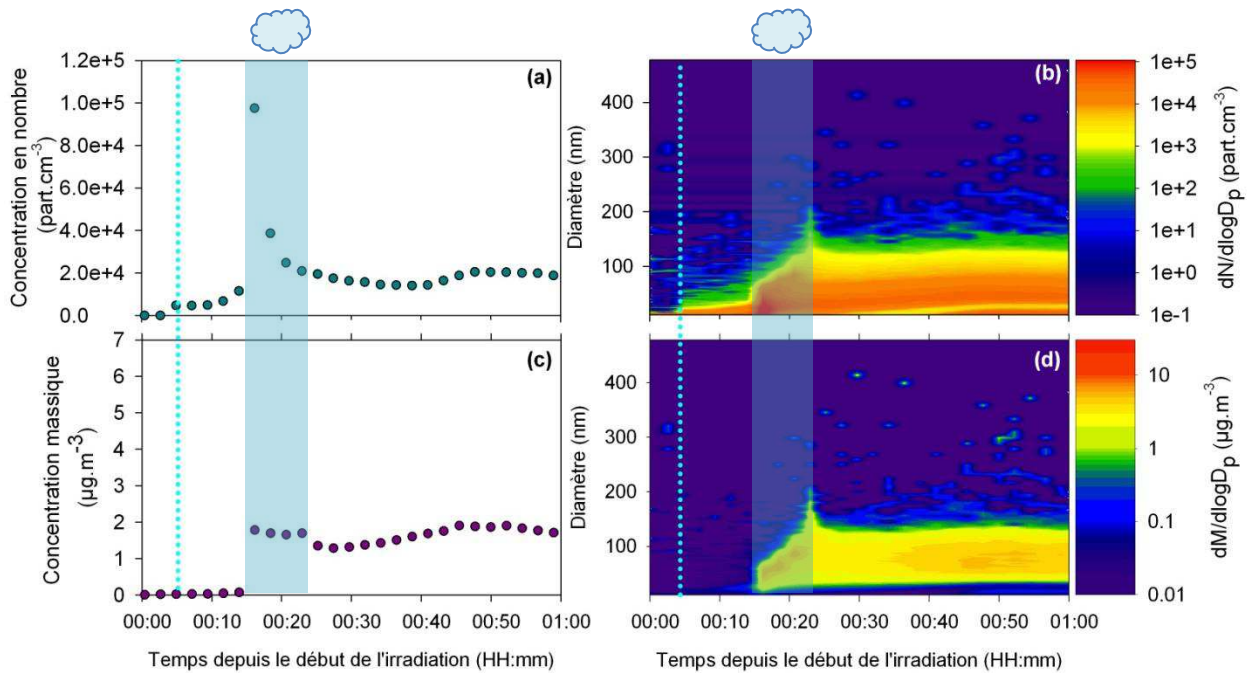
Comparaison de la variation temporelle mesurée (point) du fragment (m103 (C₄H₆O₃)H⁺) spécifique du MPAN à celles modélisées à l'aide de Gecko-A (ligne pleine) et du MCM (ligne pointillée). Cas de la référence sans contrainte.

Annexe 7 Comparaison des variations observées du MPAN avec celles modélisées (référence avec contraintes) pour l'expérience de photooxydation de l'isoprène du 28/01/2013

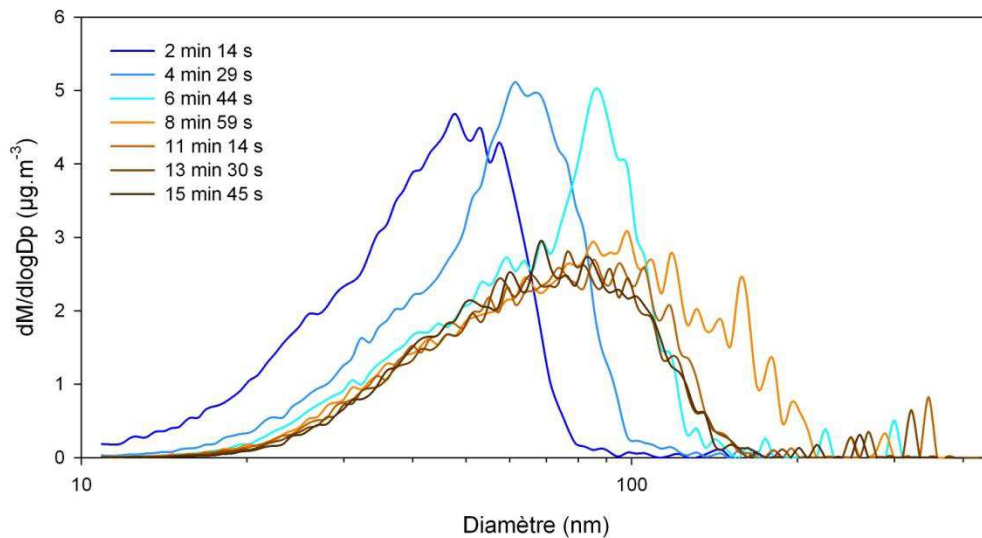


Comparaison de la variation temporelle mesurée (point) du fragment spécifique du MPAN à celles modélisées à l'aide de Gecko-A (ligne pleine) et du MCM (ligne pointillée). Cas de la référence avec contraintes.

Annexe 8 Variations temporelles des caractéristiques de l'aérosol formé lors du blanc de nuage du 29/01/13

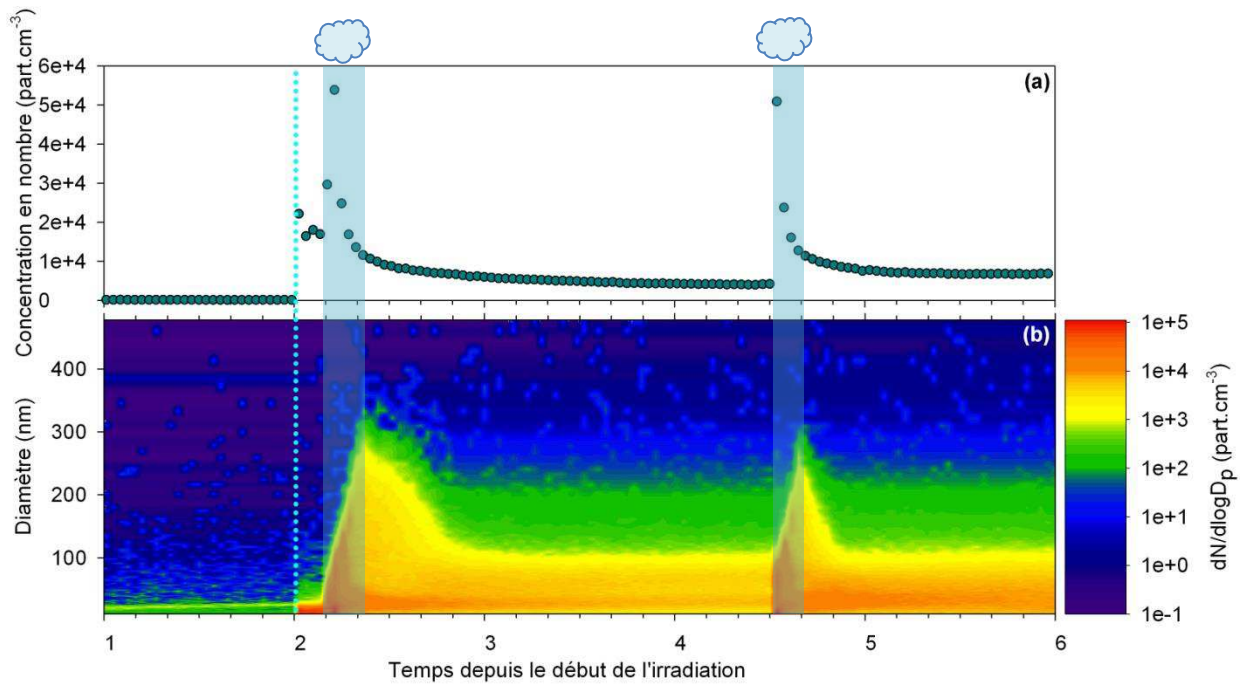


Variations temporelles de la concentration totale en nombre (a) et en masse (c) et de leurs distributions granulométriques associées (b et d) pour l'expérience de blanc de nuage effectuée le 29/01/13. Une densité de 1,4 est utilisée.



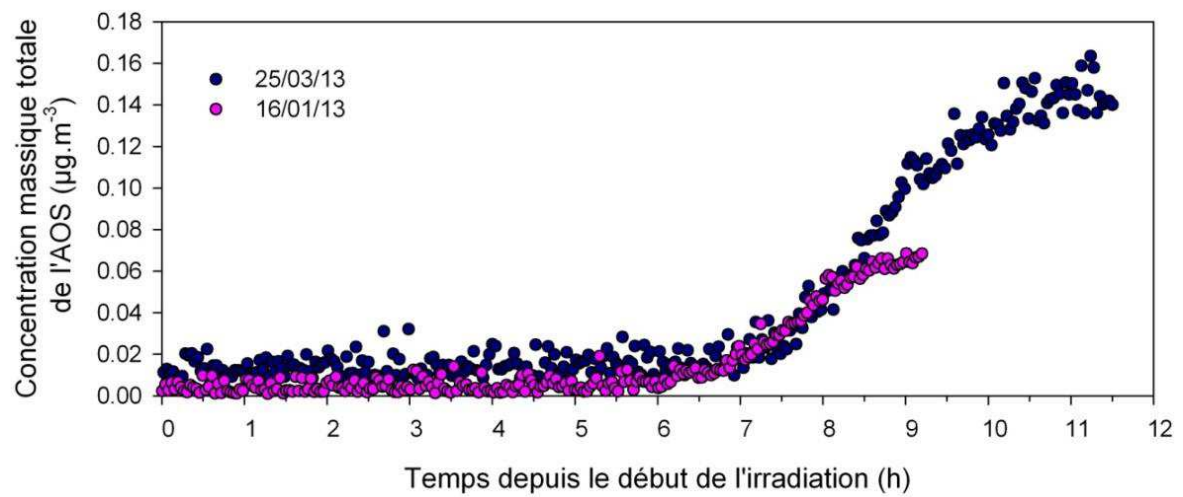
Distributions granulométriques en masse obtenues pendant (courbes bleues) et après (courbes orangées) le nuage généré pendant une expérience de blanc de nuage effectuée le 29/01/13.

Annexe 9 Variations temporelles de la concentration en nombre, et de la distribution granulométrique associée, de l'AOS séché mesuré durant l'expérience de type biphasique du 30/01/13

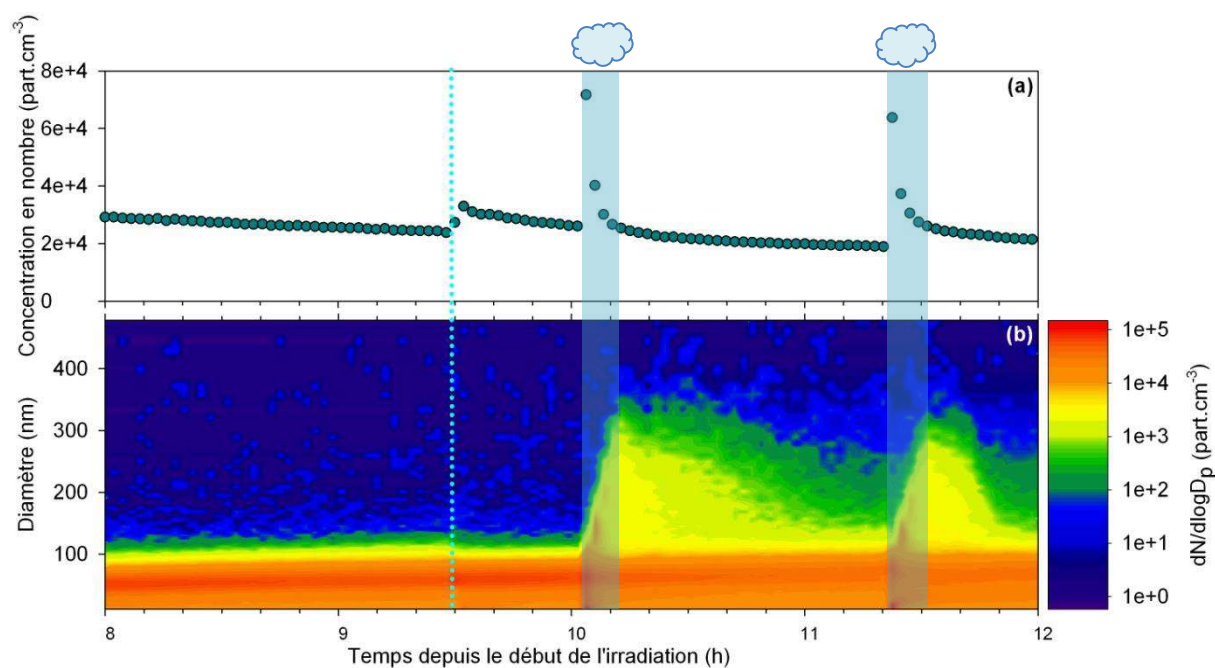


Variations temporelles de la concentration totale (a) et de la distributions granulométriques en nombre (b), pour l'AOS séché pendant une expérience d'approche de type 1 lors de la photooxydation de l'isoprène. Exemple du 30/01/13. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus.

Annexe 10 Variation temporelle de la concentration massique totale de l'AOS pour les expériences du 16/01/13 et du 25/03/13

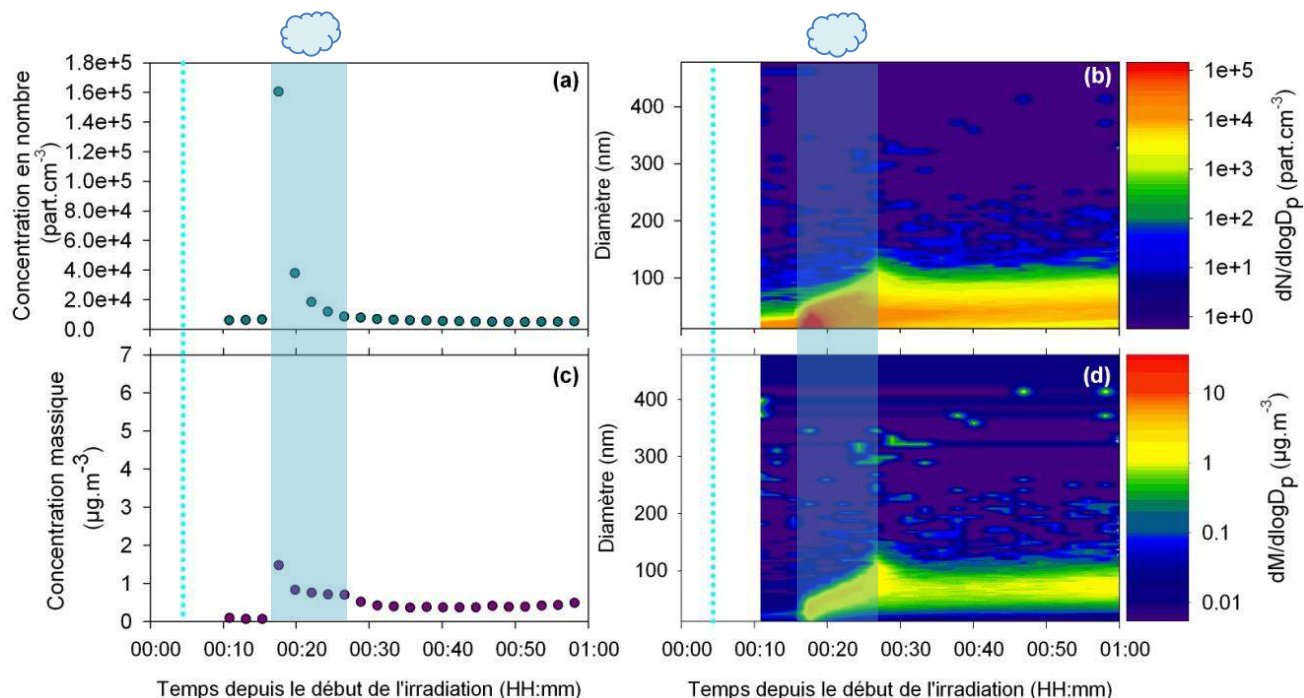


Annexe 11 Variations temporelles de la concentration en nombre, et de la distribution granulométrique associée, de l'AOS séché mesuré durant l'expérience de type triphasique du 28/01/13

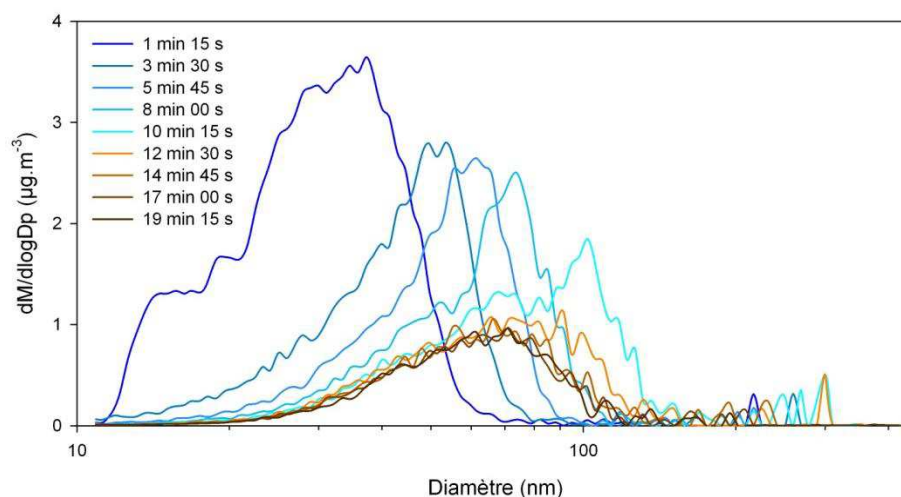


Variations temporelles de la concentration totale (a) et de la distributions granulométriques en nombre (b), pour l'AOS séché pendant une expérience d'approche de type 2 lors de la photooxydation de l'isoprène. Exemple du 28/01/13. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus.

Annexe 12 Variations temporelles des caractéristiques de l'aérosol formé lors du blanc du 27/01/13

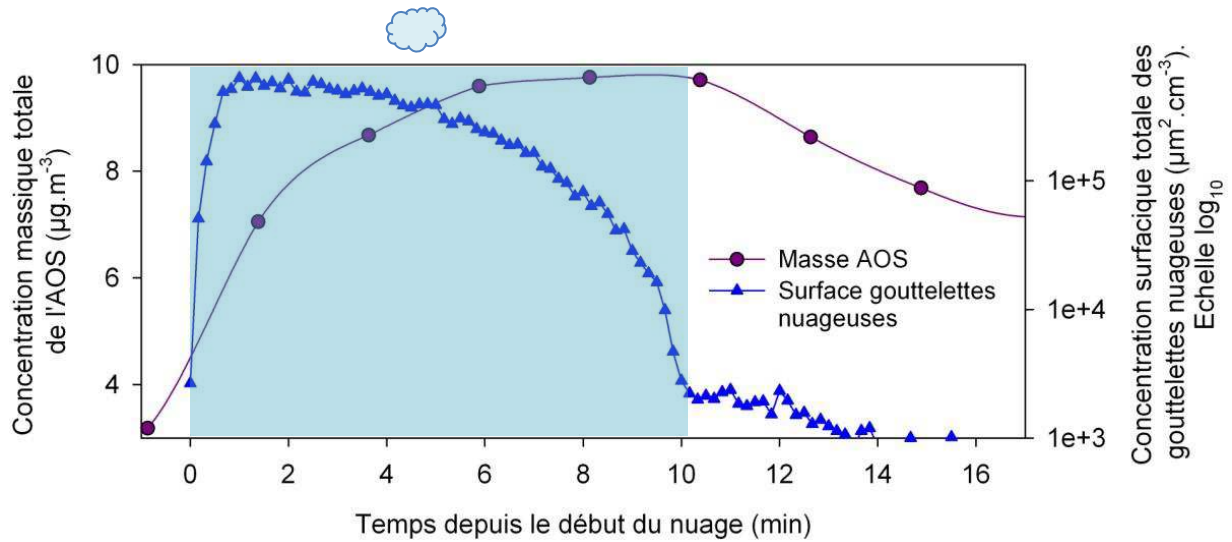


Variations temporelles de la concentration totale en nombre (a) et en masse (c) et de leurs distributions granulométriques associées (b et d) pour l'expérience de blanc de nuage effectuée le 27/01/13. Une densité de 1,4 est utilisée.



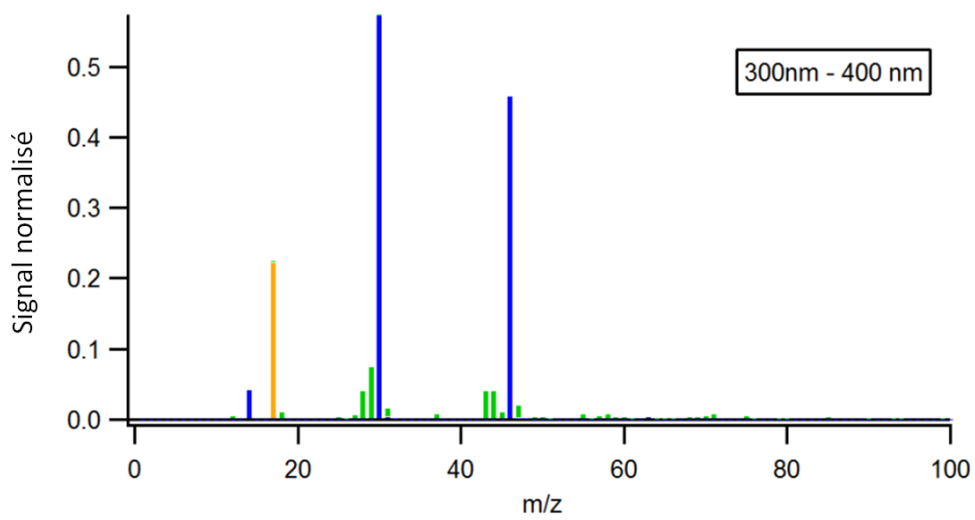
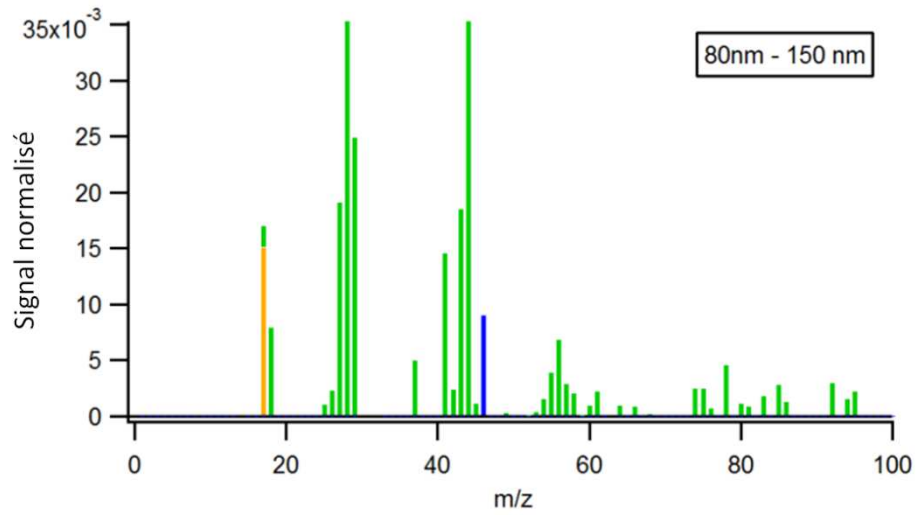
Distributions granulométriques en masse obtenues pendant (courbes bleues) et après (courbes orangées) le nuage généré pendant une expérience de blanc de nuage effectuée le 27/01/13.

Annexe 13 Mise en évidence d'une décroissance de la concentration massique totale de l'AOS lors de l'évaporation du nuage

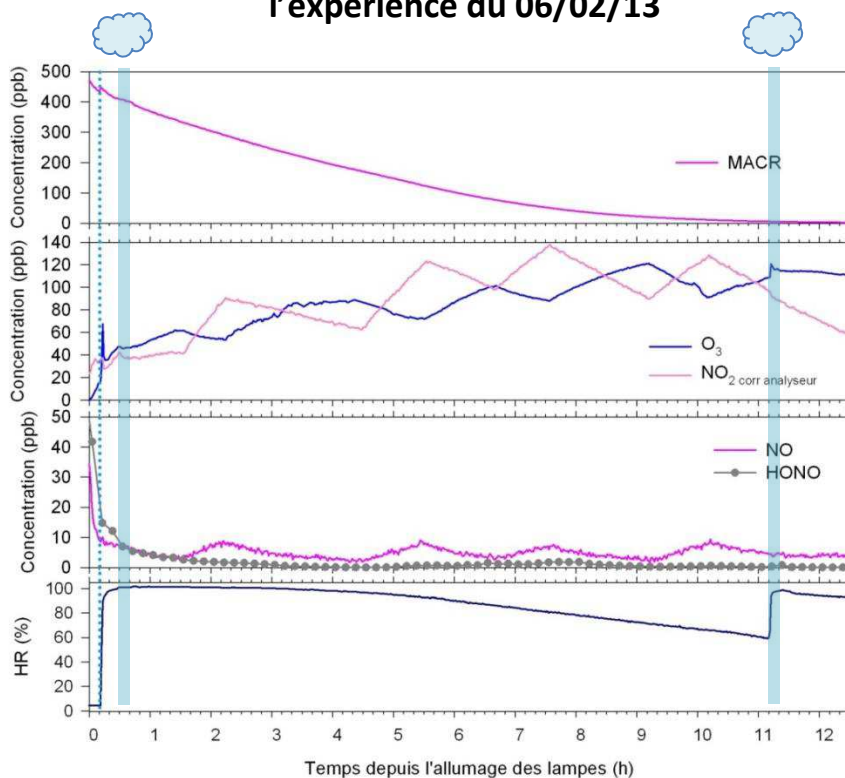


Evolutions temporelles de la concentration massique totale de l'AOS et de la concentration surfacique totale des gouttelettes nuageuses au cours du premier nuage généré pendant une expérience d'approche de type 2 lors de la photooxydation de l'isoprène. Exemple du 28/01/13. La période nuageuse est représentée par le rectangle bleu.

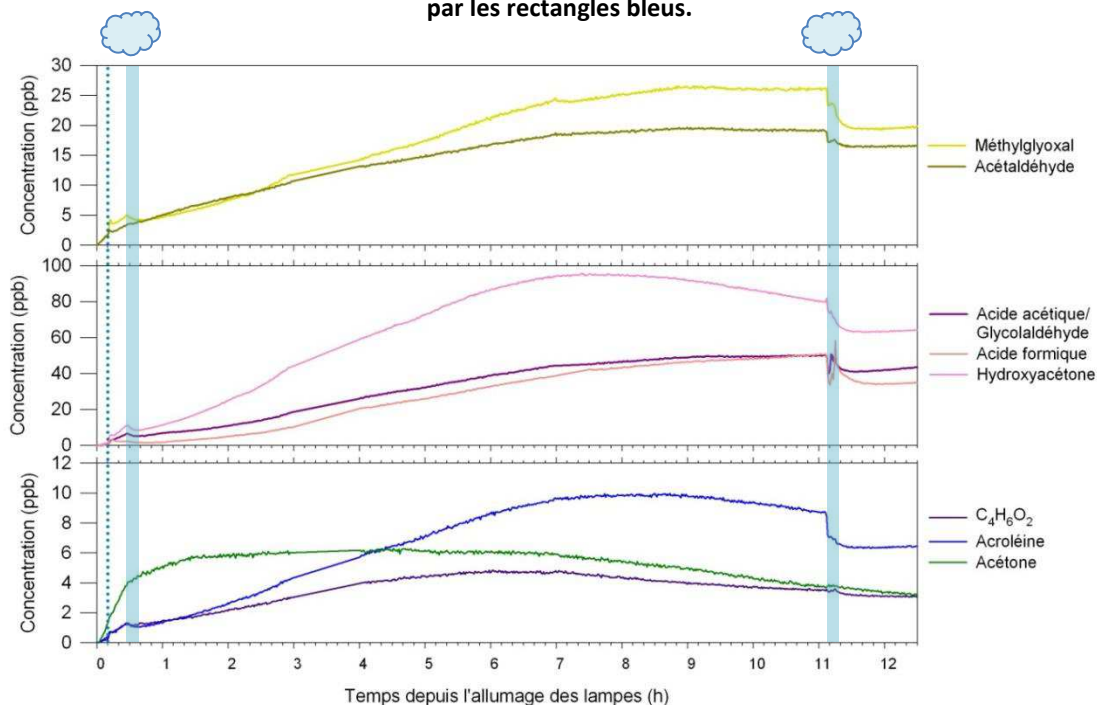
Annexe 14 Spectres de masse de l'AOS mesuré en présence de nuage pour les deux modes observés lors de l'expérience du 28/01/13



Annexe 15 Variations temporelles des espèces en phase gazeuses pour l'expérience du 06/02/13

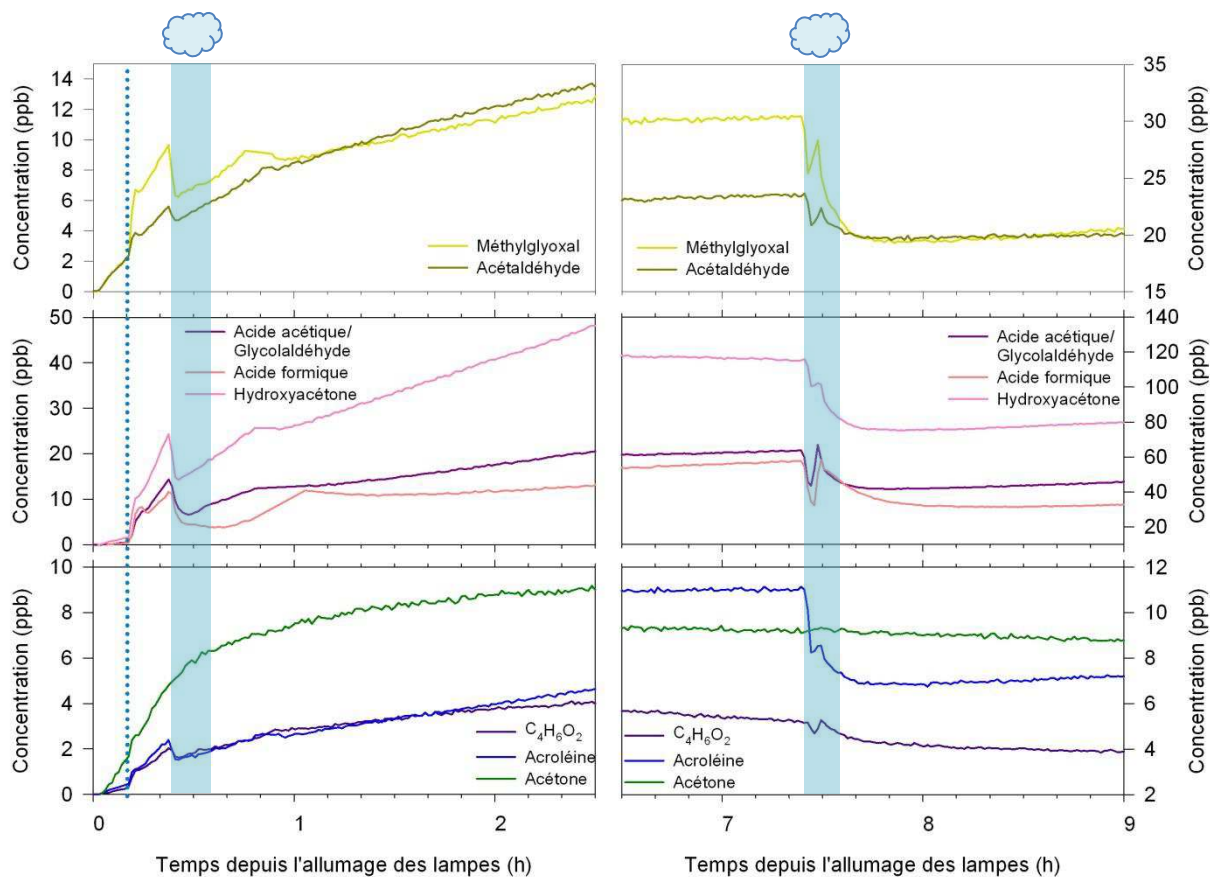


Variation temporelles de la MACR, de O_3 , de HONO, des NO_x et de l'humidité relative pendant une expérience d'approche de type 1 lors de la photooxydation de la méthacroléine. Exemple du 06/02/13. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus.



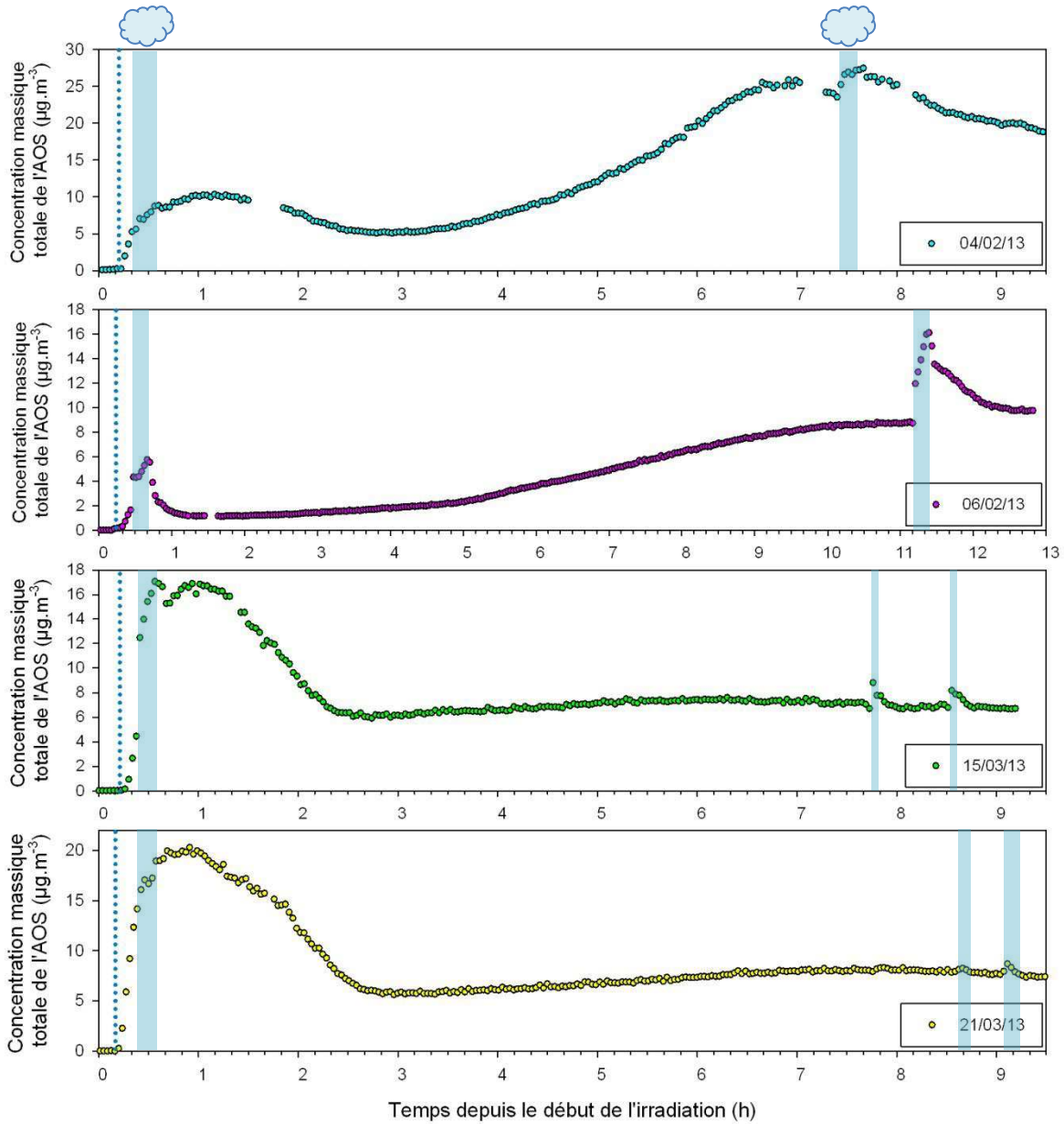
Variation temporelles des produits d'oxydation de la méthacroléine pendant une expérience d'approche de type 1 lors de la photooxydation de la MACR. Exemple du 06/02/13. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus.

Annexe 16 Evolution temporelle des produits d'oxydation de la méthacroléine lors de l'expérience du 04/02/13



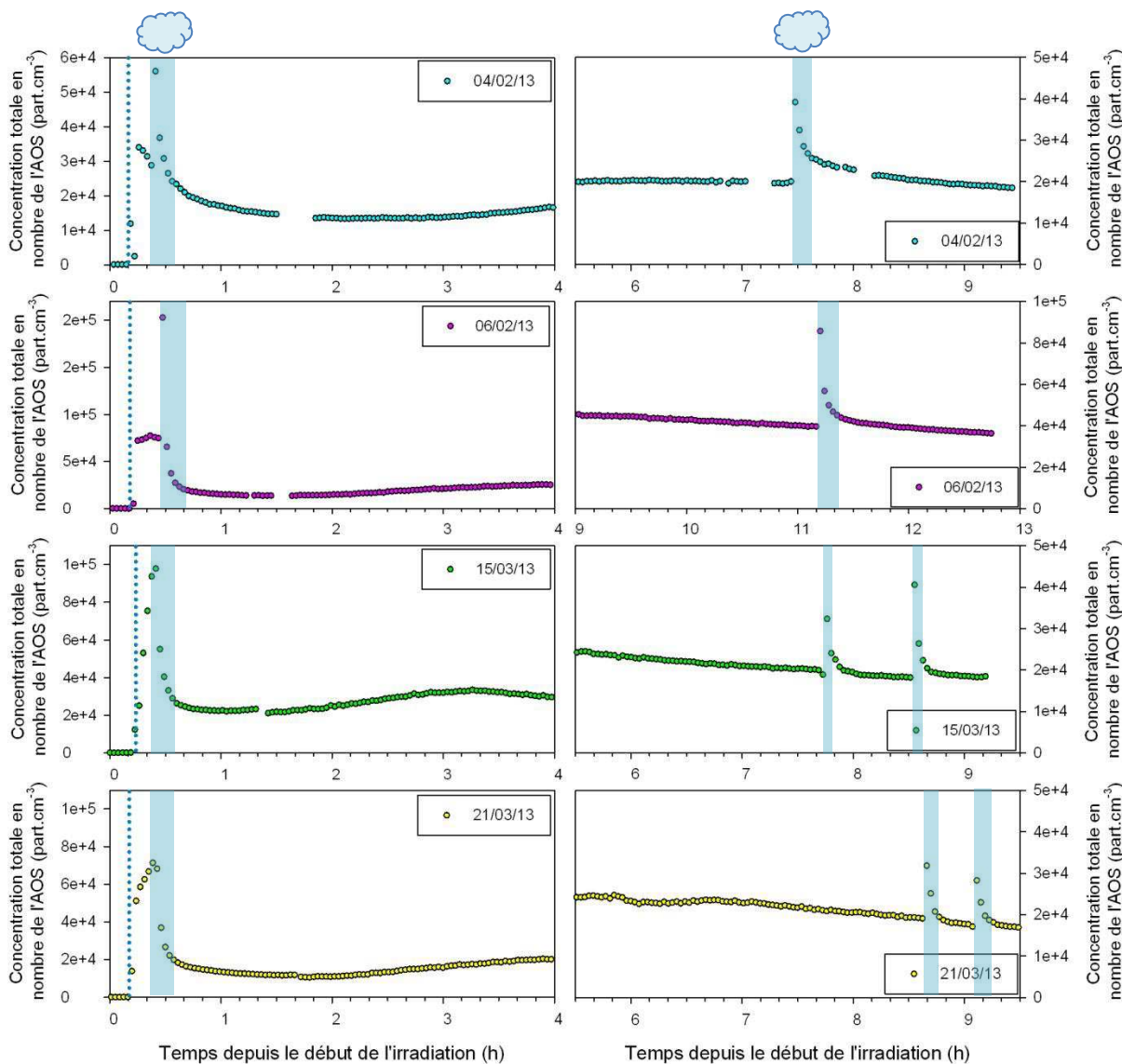
Variation temporelles des produits d'oxydation de la méthacroléine pendant une expérience d'approche de type 1 lors de la photooxydation de la MACR. Exemple du 04/02/13. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus.

Annexe 17 Profils temporels de la concentration massique totale de l'AOS séché pendant les expériences d'approche biphasique lors de la photooxydation de la méthacroléine



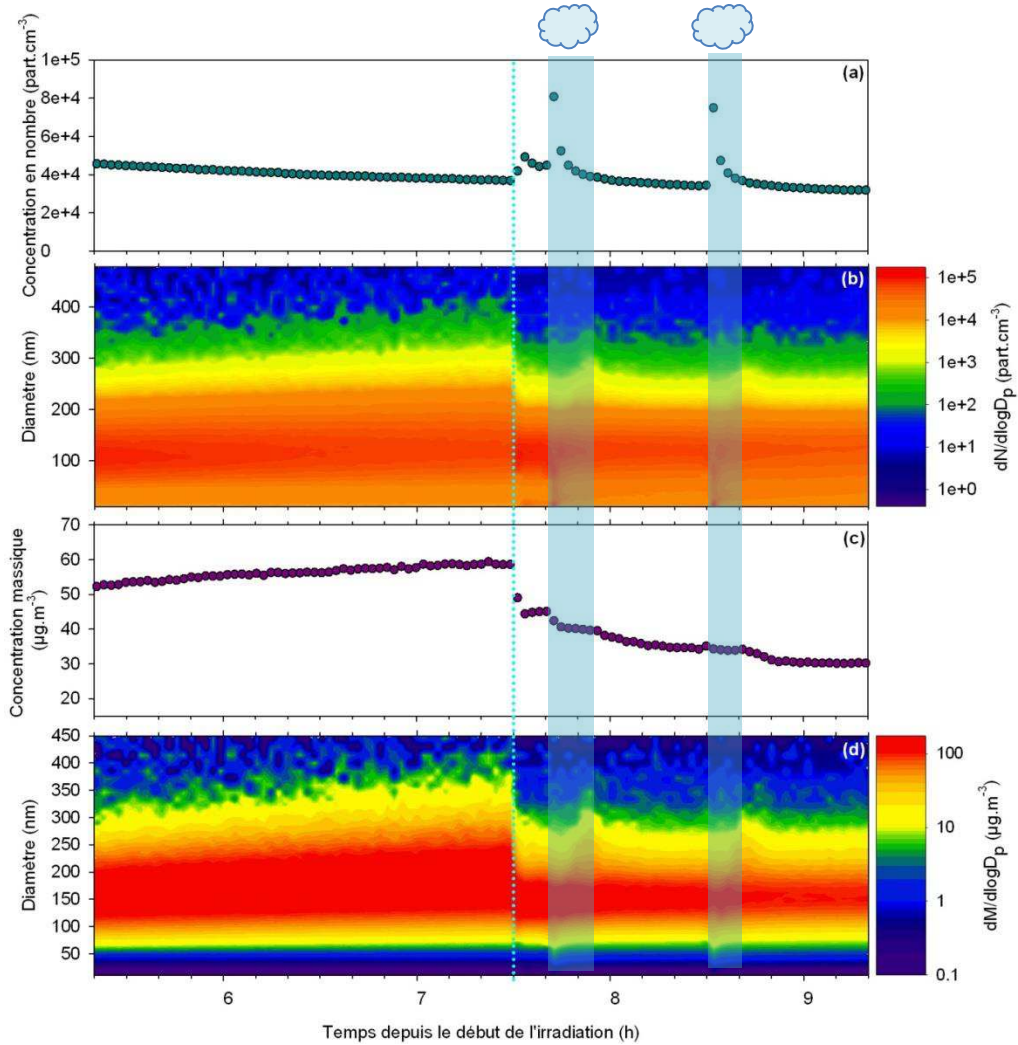
Profils temporels de la concentration massique totale de l'AOS séché pendant les expériences d'approche biphasique lors de la photooxydation de la méthacroléine. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus.

Annexe 18 Profils temporels de la concentration en nombre totale de l'AOS séché pendant les expériences d'approche biphasique lors de la photooxydation de la méthacroléine

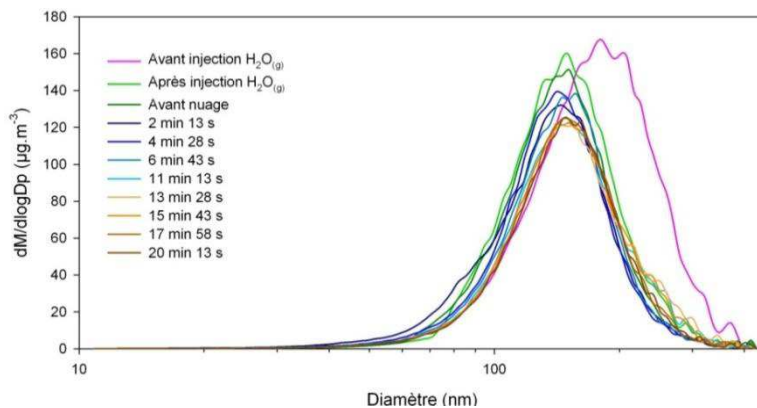


Profils temporels de la concentration en nombre totale de l'AOS séché pendant les expériences d'approche biphasique lors de la photooxydation de la méthacroléine. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus.

Annexe 19 Caractéristiques de l'AOS formé lors de l'expérience du 18/01/13



Variations temporelles de la concentration totale et des distributions granulométriques en nombre (a et b), et en masse (c et d) pour l'AOS séché pendant une expérience d'approche de type 2 lors de la photooxydation de la méthacroléine. Exemple du 18/01/13. Une densité de 1,4 est utilisée. La première injection de vapeur d'eau est caractérisée par la ligne pointillée bleue, et les générations de nuage, par les rectangles bleus.



Distributions granulométriques en masse obtenues avant (courbe rose) et après (courbe verte claire) injection de vapeur d'eau et, avant (courbe verte foncée), pendant (courbes bleues) et après (courbes orangées) le premier nuage généré pendant une expérience d'approche de type 2 lors de la photooxydation de la méthacroléine. Exemple du 18/01/13.

Résumé

L'isoprène est le composé organique volatil biogénique le plus émis à l'échelle de la planète. Il a été montré récemment que, malgré ses faibles rendements de production d'aérosols organiques secondaires (AOS), il pourrait contribuer de manière significative à la matière organique particulaire totale atmosphérique du fait de sa forte émission à l'échelle globale. L'AOS est reconnu pour présenter plusieurs impacts sur l'environnement, et notamment, sur le climat. Cependant, ses processus de formation, et notamment ceux ayant lieu via les gouttelettes nuageuses (voie potentiellement importante) restent encore mal connus. L'objectif de ce travail a été d'étudier la formation d'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène (ou de la méthacroléine, un de ses produits d'oxydation majeurs) en conditions sèches ainsi qu'en présence de nuage. La chimie se produisant dans les phases gazeuse, particulaire et aqueuse ; et les échanges ayant lieu entre ces phases ont ainsi été investigués via une approche multiphasique originale dans la chambre de simulation atmosphérique CESAM. Une caractérisation des phases gazeuse et particulaire durant la photooxydation de l'isoprène en absence d'hydrométéores a, dans un premier temps, été effectuée. Les rendements de production d'AOS présents dans la littérature montrent une dispersion générale, les rendements obtenus lors des expériences sont cependant en bon accord avec les valeurs basses présentées dans la littérature. Cette caractérisation en conditions sèches a été complétée par la modélisation OD des résultats. Les désaccords entre les données mesurées et les simulations issues des modèles explicite et détaillé sont importants et une inadéquation des codes chimiques à la chimie de l'isoprène ne peut être écartée. Pour la première fois en chambre de simulation, des protocoles destinés à étudier la photochimie en phase nuageuse ont été développés. Une méthodologie spécifique permettant de générer des nuages de durée de vie suffisante pour permettre l'établissement de réactions en phase aqueuse a ainsi été mise en place. L'influence de cycles d'évapo-condensation nuageux sur la photooxydation de l'isoprène, ou de ses produits d'oxydation, a ensuite été investiguée. Cette étude a permis de mettre en évidence l'existence d'un impact de la génération de nuage sur les phases gazeuse et particulaire, suggérant fortement l'existence d'une production très significative d'AOS issus de la photooxydation de l'isoprène via les gouttelettes nuageuses.

Abstract

Isoprene is the most abundant volatile organic compound in global scale. Despite its low secondary organic aerosol (SOA) yields, it has been recently shown that isoprene can significantly contribute to total particulate organic mass due to its large emissions. SOA are known to have various impacts on the environment, especially on climate. However, lacks in the comprehension of the SOA formation pathways, particularly via cloud droplets, are still important. The aim of the present work is to study SOA formation from isoprene (or methacrolein, one of isoprene major oxidation products) photooxidation, in dry condition, as well as in the presence of cloud. The chemistry occurring in the gaseous, particulate and aqueous phases, and the exchange between these phases were investigated through an original multiphase approach in the CESAM simulation chamber. Gaseous and particulate phases during isoprene photooxidation without hydrometeor were first characterized. While the SOA yields in the literature exhibit a general dispersion, the SOA yields obtained during the experiments are consistent with the lowest values found in the literature. This characterization in dry condition was completed by a simulation approach using a OD photochemical box model. SOA yields obtained from explicit and detailed models show important disagreement with those measured: an incompatibility of the chemical codes with the isoprene chemistry cannot be dismissed. For the first time, protocols have been developed to study photochemistry in cloud phase in a simulation chamber. A specific methodology allowing the production of a cloud with an important lifetime was set up. The impact of cloud evapo-condensation cycles on the photooxidation of isoprene and its oxidation products was finally investigated. The impact of the cloud generation on the gaseous and particulate phases has been highlighted, suggesting a significant production of SOA from isoprene photooxidation by interactions with cloud droplets.