



**HAL**  
open science

# Etude en atmosphère simulée de la formation d'Aérosol Organique Secondaire issue de la photooxydation du n-dodécane : impact des paramètres environnementaux

Houssni Lamkaddam

## ► To cite this version:

Houssni Lamkaddam. Etude en atmosphère simulée de la formation d'Aérosol Organique Secondaire issue de la photooxydation du n-dodécane : impact des paramètres environnementaux. Océan, Atmosphère. Université Paris-Est, 2017. Français. NNT : 2017PESC1128 . tel-01619765v1

**HAL Id: tel-01619765**

**<https://theses.hal.science/tel-01619765v1>**

Submitted on 19 Oct 2017 (v1), last revised 19 Oct 2017 (v2)

**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

**Houssni Lamkaddam**

**Etude en atmosphère simulée de la formation d'Aérosol  
Organique Secondaire issue de la photooxydation du  
n-dodécane : Impact des paramètres environnementaux**

*Thèse encadrée par Jean-François Doussin et co-encadrée par Aline Gratien*

Soutenue le 24 mars 2017

Devant le jury composé de :

Bernard Aumont	Professeur à l'Université Paris-Est Créteil	<i>Président</i>
Markus Kalberer	Professeur à l'Université de Cambridge	<i>Examineur</i>
Barbara D'Anna	Directrice de recherche, Lyon	<i>Rapporteur</i>
Éric Villenave	Professeur à l'université de Bordeaux	<i>Rapporteur</i>
Aline Gratien	Maitre de conférences à l'Université Paris Diderot	<i>Co-directrice de thèse</i>
Jean-François Doussin	Professeur à l'Université Paris-Est Créteil	<i>Directeur de thèse</i>



à Jihane,  
à mes parents,



## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les directeurs successifs du Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), Gilles Bergametti et Patrice Coll pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire depuis mon stage de Master.

Je remercie chaleureusement les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'évaluer mon travail de thèse. Parmi ceux-ci, je remercie particulièrement Bernard Aumont, le président du jury, pour avoir examiné ce travail ; Markus Kalberer également examinateur mais surtout pour avoir fait le déplacement depuis Cambridge, de m'avoir accueilli dans son équipe durant deux semaines et de m'avoir permis d'apprendre de nouvelles techniques d'analyse ; et enfin Eric Villenave et Barbara D'Anna pour en avoir été les rapporteurs minutieux.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance et ma gratitude à mes directeurs de thèse Aline Gratien et Jean-François Doussin qui ont encadré mes travaux de recherche depuis mon master jusqu'à ma soutenance de thèse. Merci beaucoup pour m'avoir fait pleinement confiance et transmit tant de savoirs et connaissances, vos conseils, vos encouragements, votre enthousiasme et avoir toujours su motiver ce travail. Merci Aline. Merci Jean-François.

Je veux également remercier tous les membres de l'équipe MEREIA, du département technique et autres :

Agnès, pour ses conseils sur le calcul des incertitudes en chromatographie ;

Paola, pour sa bienveillance, ses conseils et son aide dans le sprint final... ;

Manuela, pour sa bonne humeur et bien sûr de partager mes goûts en termes de fastfood... ;

Bénédicte, pour ses conseils, son aide dans la synthèse de l'IPN (c'est cool la chimie !) et toujours prête à répondre à mes questions ;

Régine, Elisabeth et Sylvain, pour leurs astuces de labo ;

Marc, pour son expérience en chromatographie, la synthèse de l'1,4-hydroxycarbonyle et sa sympathie ;

Pascal, pour son aide en électronique ;

Murielle, Cécile et Jean-Michel, pour leur aide dans l'analyse chimique par SFE-GC-MS des nombreux filtres de cette thèse... ;

Guillaume et Arineh, pour m'avoir mis le pied à l'étrier dans l'apprentissage du langage R ;

Stéphanie et Marie, pour nos nombreuses discussions qui ont fait avancer mon interprétation des résultats et leur aide sur GECKO-A ;

Michel, pour avoir répondu à mes questions sur le SMPS ;

Edouard Pangui, pour son aide précieuse, sa disponibilité, son investissement, sa compétence technique et son calme (quel calme !) lors des difficultés rencontrées lors de mes longues expériences sur CESAM ;

Sébastien (au début) et Mathieu (à la fin), pour votre expérience en instrumentation et en simulation atmosphérique ;

Ivan, pour sa pédagogie, ses conseils et son aide dans l'analyse chimique par HPLC et Orbitrap ;

Pierre-Marie, Emilie et Geoffroy, pour les bons moments passés lors de votre visite sur CESAM ;

David et ses étudiants, pour la relecture de mon premier article ;

Cyrielle, Lola, Marius, Nicolas, Thérèse, Vincent, Warda, Axel, Elise, Lydie, et l'ensemble des étudiants en stage, pour avoir rendu ces années de thèse très agréable et avec qui j'ai passé de bons moments, mais surtout pour les nombreux gateaux partagés (Axel, je compte sur toi pour transmettre cette tradition...) ;

Claudia Di Biagio, un Grand Merci pour ta solidarité devant la quantité de données que j'avais à traiter et surtout devant les pannes de la SFE..., ton amitié, ta générosité, tes petites histoires et bien sûr les nombreux potins partagés durant nos pauses ;

J'ai une pensée pour mes beaux-parents, Yacine, Omar ainsi que Nassira, Khaled et leurs enfants.

Je remercie l'ensemble de ma famille et tous mes amis qui m'ont soutenu et encouragé pendant toutes ces années. Merci Maman, Papa, 3ziza El Hachmia et El Ouazna, Jedo Mohamed et Omar, mes frères Nabil et Bilal, ma sœur Fadoua, ainsi que tous mes oncles, tantes et cousin(e)s qui sans eux je ne serais pas arrivé jusque là.

Enfin, je remercie Infiniment ma femme, Jihane, qui a su me supporter (dans tous les sens du terme...) mais surtout soutenu, motivé et encouragé pendant toute la thèse.

Merci à tous, Houssni





## Table des matières

<b>Liste des figures .....</b>	<b>13</b>
--------------------------------	-----------

<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>21</b>
---------------------------------	-----------

### **Introduction 23**

<b>Chapitre 1. Contexte scientifique .....</b>	<b>27</b>
--	-----------

<b>1.1. Atmosphère – un réacteur complexe .....</b>	<b>27</b>
---	-----------

1.1.1. Structure verticale de l'atmosphère .....	27
--	----

1.1.2. Composition chimique .....	28
-----------------------------------	----

1.1.3. Génération des agresseurs radicalaires .....	31
---	----

1.1.3.1. Spectre solaire et photolyse .....	31
---	----

1.1.3.2. Photodissociation des espèces clés .....	32
---	----

1.1.4. Cycle NO <sub>2</sub> /NO/O <sub>3</sub> .....	34
---	----

1.1.5. Réactivité des composés organiques volatils .....	35
--	----

<b>1.2. Les aérosols atmosphériques .....</b>	<b>39</b>
---	-----------

1.2.1. Impacts environnementaux .....	39
---------------------------------------	----

1.2.1.1. Impact sur la visibilité .....	39
---	----

1.2.1.2. Impact sur la santé humaine .....	40
--	----

1.2.1.3. Impact sur le climat .....	41
-------------------------------------	----

1.2.2. Granulométrie de l'aérosol .....	44
---	----

1.2.3. Les sources de l'aérosol .....	46
---------------------------------------	----

1.2.4. La composition chimique de l'aérosol .....	47
---	----

<b>1.3. Les aérosols organiques secondaires (AOS) .....</b>	<b>51</b>
---	-----------

1.3.1. La formation des aérosols organiques secondaires .....	51
---	----

1.3.2. Composés précurseurs d'aérosol organique secondaire .....	53
--	----

1.3.2.1. Biogéniques .....	53
----------------------------	----

1.3.2.2. Anthropiques .....	55
-----------------------------	----

1.3.3. Partitionnement gaz/particule .....	59
--	----

1.3.4. Vieillessement et réactivité en phase condensée .....	64
--	----

1.3.4.1. Réactivité en phase gazeuse .....	64
--	----

1.3.4.2. Réactivité en phase condensée .....	65
--	----

<b>1.4. Modélisation de l'aérosol organique secondaire .....</b>	<b>69</b>
--	-----------

1.4.1. Approche empirique .....	69
---------------------------------	----

1.4.1.1. Le modèle à deux produits dit d'Odum .....	69
---	----

1.4.1.2.	Le modèle Volatility Basis Set (VBS) .....	71
1.4.2.	Approche déterministe .....	74
1.4.2.1.	Le Master Chemical Mechanism (MCM) .....	74
1.4.2.2.	L'outil GECKO-A .....	75
1.4.3.	Confrontation : Observation vs Prédiction .....	76
<b>1.5.</b>	<b>Chimie des alcanes longs en présence de NOx .....</b>	<b>79</b>
1.5.1.	Mécanismes réactionnels en phase gazeuse .....	79
1.5.2.	Processus multiphasique .....	81
1.5.3.	Rendement et spéciation chimique de l'AOS .....	83
<b>1.6.</b>	<b>Objectif de la thèse et stratégie.....</b>	<b>92</b>
<b>Chapitre 2.</b>	<b>Matériel et méthode.....</b>	<b>95</b>
<b>2.1.</b>	<b>La chambre de simulation atmosphérique CESAM .....</b>	<b>95</b>
2.1.1.	Généralités .....	96
2.1.2.	Le système d'irradiation .....	98
2.1.3.	Le système de régulation en température .....	102
2.1.4.	Injection des composés d'intérêt .....	105
2.1.4.1.	Injection du précurseur d'AOS .....	105
2.1.4.2.	Injection de la source des radicaux OH .....	105
2.1.4.3.	Injection de vapeur d'eau .....	108
2.1.4.4.	Injection de particules préexistantes .....	109
<b>2.2.</b>	<b>Instrumentation .....</b>	<b>111</b>
2.2.1.	Analyse de la phase gazeuse .....	112
2.2.1.1.	Analyseurs d'oxyde d'azote et d'ozone.....	112
2.2.1.2.	Spectromètre InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	113
2.2.1.3.	Spectromètre de masse à ionisation par transfert de proton et analyse par temps de vol (PTR-TOF-MS) .....	116
2.2.2.	Analyse de la phase particulaire .....	123
2.2.2.1.	Spectromètre de mobilité électrique (SMPS).....	123
2.2.2.2.	Prélèvement des particules sur filtre .....	128
2.2.2.3.	Composition chimique de l'AOS.....	129
<b>2.3.</b>	<b>Approches méthodologiques.....</b>	<b>142</b>
2.3.1.	Protocole générale des expériences.....	142
2.3.2.	Génération des radicaux OH.....	142
2.3.2.1.	Source hétérogène d'OH.....	142
2.3.2.2.	Photolyse de l'acide nitreux .....	144
2.3.2.3.	Photolyse du nitrite d'isopropyle .....	146
2.3.3.	Caractérisation du dépôt physique des aérosols dans CESAM.....	148
2.3.4.	Perte des composés semi-volatils : Réactivité ou dépôt ? .....	150
2.3.4.1.	Hypothèse d'une réactivité avec le radical nitrate (NO <sub>3</sub> ).....	151
2.3.4.2.	Dépôt des composés semi-volatils aux parois .....	154
<b>2.4.</b>	<b>Protocole retenu et optimisé des expériences .....</b>	<b>162</b>

2.4.1.	Protocole de nettoyage .....	162
2.4.2.	Protocole des expériences.....	165
<b>Chapitre 3. Résultats et discussions.....</b>		<b>167</b>
<b>3.1.</b>	<b>Etude cinétique de l'oxydation du n-dodécane par le radical OH : impact de la température.....</b>	<b>167</b>
3.1.1.	Mise en œuvre.....	169
3.1.1.1.	La méthode de cinétique relative .....	169
3.1.1.2.	Expériences .....	170
3.1.2.	Résultats et discussion.....	171
3.1.2.1.	Détermination des constantes cinétiques et comparaison à la littérature.....	171
3.1.2.2.	Détermination de l'énergie d'activation .....	174
<b>3.2.</b>	<b>Etude mécanistique de l'oxydation du n-dodécane par le radical OH en présence de NOx : processus homogène et hétérogène.....</b>	<b>178</b>
3.2.1.	Composition chimique du système réactionnel .....	179
3.2.1.1.	En phase gazeuse .....	180
3.2.1.2.	En phase particulaire.....	189
3.2.1.3.	Conclusion .....	207
3.2.2.	Mécanismes réactionnels .....	208
3.2.2.1.	Formation des produits de première et nième génération .....	208
3.2.2.2.	Formation des produits de réaction, issus du dihydrofurane .....	212
3.2.2.3.	Formation des acides carboxyliques .....	215
3.2.2.4.	Formation des cycliques esters (lactones) .....	217
3.2.2.5.	Formation des organosulfates .....	220
3.2.2.6.	Conclusion .....	222
3.2.3.	Description complémentaire de la phase particulaire .....	223
3.2.3.1.	Discussion générale.....	223
3.2.3.2.	Discussion en l'absence des composés « aromatiques et polyaromatiques ».....	237
3.2.3.3.	Conclusion .....	241
<b>3.3.</b>	<b>Etude de la formation d'AOS à partir de la photooxydation du n-dodécane en présence de NOx : évaluation des impacts environnementaux.....</b>	<b>243</b>
3.3.1.	Détermination du rendement de formation et de l'exposition totale d'OH .....	243
3.3.2.	Impact de la vitesse d'oxydation .....	245
3.3.3.	Impact de la concentration des particules préexistantes.....	249
3.3.4.	Impact de la température.....	253
3.3.4.1.	Hypothèse 1 : contrôle cinétique .....	255
3.3.4.2.	Hypothèse 2 : contrôle thermodynamique.....	265
3.3.4.3.	Détermination de l'enthalpie standard de l'équilibre phase particulaire-paroi .....	269
3.3.5.	Impact de l'humidité relative .....	271
3.3.5.1.	Investigation en phase gazeuse .....	274
3.3.5.2.	Investigation en phase particulaire .....	278
3.3.6.	Comparaison des rendements d'AOS à la littérature .....	282
3.3.6.1.	A <1% d'humidité relative et température ambiante .....	282

3.3.6.2. De 5 à 70% d'humidité relative, à température ambiante.....	284
<b>Conclusions et Perspectives .....</b>	<b>287</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>293</b>

**Annexes 315**

## Liste des figures

Figure 1. Structure verticale de l'atmosphère et variation typique de la température (°C) avec l'altitude (km) (Seinfeld and Pandis 2012) .....	28
Figure 2. Échelles spatiales et temporelles de la variabilité des constituants atmosphériques (Seinfeld and Pandis 2012). .....	30
Figure 3. Spectre d'émission d'un corps noir à 6000K. Flux solaire reçu au sommet de l'atmosphère et au niveau de la mer. Les zones hachurées indiquent les espèces responsables de l'absorption de la lumière (D'après Gast (1960)). .....	31
Figure 4. Cycle NO <sub>2</sub> /NO/O <sub>3</sub> dit de Leighton.....	34
Figure 5. Schéma simplifié de la dégradation d'un COV menant à la formation des produits de première génération (Hallquist et al. 2009). .....	37
Figure 6. Photographie de la Tour Eiffel. A gauche : un jour clair sans pollution, le 17 Août 2012. A droite : épisode de forte pollution particulaire, le 13 Mars 2014 (source : Guay et Tribouillard, AFP) .....	40
Figure 7. Schéma du système respiratoire et niveau de pénétration des particules selon leur taille (source : site internet de l'Institut de veille sanitaire, <a href="http://www.invs.sante.fr">www.invs.sante.fr</a> ) .....	41
Figure 8. Résumé des principaux constituants du forçage radiatif sur le système terrestre à l'échelle globale ainsi que le degré de confiance scientifique estimé (IPCC 2013) .....	43
Figure 9. Sources et modes de formation des aérosols atmosphériques (Seinfeld and Pandis 2012).....	45
Figure 10. Composition chimique des aérosols de taille inférieure à 1µm mesurée dans différentes régions de l'hémisphère Nord. ....	50
Figure 11. Schéma du mécanisme de formation de l'AOS et de sa croissance par condensation et coagulation (Delmas et al. 2005) .....	53
Figure 12. Distribution en masse (A) et potentiel de formation d'AOS (B) à partir des émissions issues de la combustion du diesel et de l'essence, et de l'évaporation seule de l'essence. ....	57
Figure 13. Pourcentage de véhicule diesel et essence contribuant à la production d'AOS de 0 à 50% de véhicule utilisant le diesel comme carburant (Gentner et al. 2012) .....	58
Figure 14. Variation de la fraction $\xi_i$ d'une espèce $i$ en phase condensée à l'équilibre thermodynamique en fonction de la concentration d'aérosol organique disponible pour l'absorption.....	63
Figure 15. Schéma simplifié de l'oxydation progressive d'un COV menant à la formation d'AOS et des processus en phase condensée.....	64
Figure 16. Réaction hétérogène initiée par le radical OH : fonctionnalisation vs fragmentation (Kroll et al. 2009).....	65

Figure 17. Réactions d'accrétion en phase condensée proposée sur la base d'étude expérimentale (Kroll and Seinfeld 2008).....	67
Figure 18. Exemple typique de rendement de formation d'AOS à partir de l' $\alpha$ -pinène en fonction de la masse organique particulaire.....	70
Figure 19. Exemple de simulation VBS d'une distribution d'espèces organiques.....	73
Figure 20. Mécanisme de réaction d'un alcane en présence de NOx. (1) nitrate d'alkyl ; (2, 3, 4) carbonyles ; (5) hydroxy nitrate ; (6) hydroxy carbonyle ; (7) hémiacétal cyclique ; (8) dihydrofuran. (Lim and Ziemann 2009b).....	80
Figure 21. Mécanisme réactionnel proposé par Zhang et al. (2014) pour l'ozonolyse du dihydrofurane en présence de NOx.....	83
Figure 22. Rendement d'AOS mesurée à partir de l'oxydation d'alcane de C <sub>7</sub> à C <sub>17</sub> , par le radical OH en présence de NOx, à 25°C et en condition sèche.....	84
Figure 23. Rendement d'AOS en fonction de la masse d'aérosol organique formée pour le n-undécane, tiré de l'étude de Takekawa et al. (2003).....	88
Figure 24. Mécanisme proposé par Schilling-Fahnestock et al. (2015) pour la formation d'un hémiacétal à partir de l'oxydation du n-dodécane en présence de NOx.....	91
Figure 25. Vue de la Chambre Expérimentale de Simulation Atmosphérique Multiphasique (CESAM) du LISA située à l'Université Paris Est Créteil.....	96
Figure 26. Comparaison du spectre solaire calculé pour un ensoleillement à 12h00 le 21 juin à l'équateur (issu du modèle TUV NCAR), et du spectre des lampes xénon avec des filtres Pyrex® de 6.5 mm d'épaisseurs.....	99
Figure 27. Détermination typique de la fréquence de photolyse de NO <sub>2</sub> . La pente de la droite correspond au J <sub>NO<sub>2</sub></sub> .....	101
Figure 28. Spectres des lampes Xénon brut (en gris) et normé (en noir) avec des filtres Pyrex® de 6.5 mm d'épaisseur.....	101
Figure 29. Évolution temporelle typiques des températures au cours d'expériences de photooxydation dans CESAM.....	104
Figure 30. Schéma du montage de la synthèse de l'acide nitreux.....	107
Figure 31. Schéma du montage de la synthèse du nitrite d'isopropyle.....	108
Figure 32. Exemple d'injection de particules inorganiques de sulfate d'ammonium (solution à 10 <sup>-3</sup> M).....	110
Figure 33. Photographie du PTR-TOF-MS (KORE Technology LTD, série II).....	116
Figure 34. Schéma du PTR-TOF-MS (Kore Technology LTD, Série II).....	117
Figure 35. Exemple de spectre de masse des réactifs (IPN et n-dodécane) avant photolyse.....	123
Figure 36. Principe de fonctionnement du DMA.....	124
Figure 37. Principe de fonctionnement du CPC.....	125
Figure 38. Distribution granulométrique mesurée par le SMPS contenant des PSL à 203 ± 5 nm. La distribution a été simulée selon une loi log-normal avec Sigmaplot (v11) afin de déterminer leur diamètre géométrique.....	127

Figure 39. Calibration en taille du DMA par comparaison des diamètres géométriques mesurés pour chaque PSL monodisperse généré. ....	128
Figure 40. Schéma du système de prélèvement sur filtre .....	129
Figure 41. Schéma du système analytique SFE-GC-MS. ....	130
Figure 42. Réaction de dérivation à la BSTFA de composés possédant des hydrogènes labiles. ....	131
Figure 43. Schéma détaillé de l'injecteur du GC. ....	132
Figure 44. Schéma de la source d'ionisation électrospray. ....	136
Figure 45. Photographie d'une puce microfluidique et zoom d'un émetteur nanospray (nozzle) intégré.....	137
Figure 46. Photographie de la source nanospray (Triversa Nanomate®) couplée au spectromètre de masse à très haute résolution (LTQ Orbitrap Velos) .....	137
Figure 47. Schéma de principe du spectromètre de masse à ultrahaute résolution (LTQ Orbitrap Velos) .....	138
Figure 48. Schéma de l'Orbitrap représentant l'injection des paquets d'ions, le champ électrostatique ainsi que le signal obtenu.....	139
Figure 49. Expérience typique d'oxydation du n-dodécane par le radical OH en présence de NO <sub>x</sub> à <5% HR et 20°C.....	143
Figure 50. Expérience typique d'oxydation du n-dodécane par le radical OH en présence de NO <sub>x</sub> à <5% HR et 20°C.....	144
Figure 51. Expérience typique d'oxydation du n-dodécane par le radical OH en présence de NO <sub>x</sub> à <5% HR et 20°C.....	147
Figure 52. Constante de vitesse de dépôt ( $k_w$ ) en fonction du diamètre des particules ( $D_p$ ): comparaison des observations expérimentales aux $k_w$ calculées par le modèle de K. Lai and Nazaroff (2000) avec une densité de 1.77 g/m <sup>3</sup> et une vitesse de frottement ( $u^*$ ) de 3.7 cm/s dans CESAM et aux données de Crump and Seinfeld (1981) dans la chambre en Téflon de CALTECH (Pasadena, Californie) .....	149
Figure 53. Exemple de correction des pertes par dépôt des particules aux parois pour une expérience typique de formation d'AOS à partir de l'oxydation du n-dodécane. ....	150
Figure 54. Distribution granulométrique en nombre pendant une expérience de photooxydation typique utilisant l'IPN comme source d'OH.....	151
Figure 55. Variation temporelles des concentrations de NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et NO <sub>3</sub> pendant l'expérience typique de photooxydation employant l'IPN comme source d'OH .....	152
Figure 56. Comparaison de la variation temporelle mesurée de la concentration massique des aérosols avec celle simulée avec une réactivité globale avec NO <sub>3</sub> . ....	153
Figure 57. Comparaison de la variation temporelle mesurée de la concentration massique des aérosols avec celle simulée avec une perte irréversible des composés semi-volatils. ....	155
Figure 58. Schéma simplifié représentant l'établissement de l'équilibre entre les composés semi-volatils (SVOC) et les parois. ....	157
Figure 59. Exemple de correction des pertes gazeuses aux parois pour trois estimations différentes de $[M_w]_{off}$ sur une expérience de photooxydation du n-dodécane employant l'IPN comme source d'OH.....	160

Figure 60. Exemple de « blanc » expérimental, en présence de seed et en condition sèche (20°C), après un nettoyage manuel des parois de CESAM. ....	163
Figure 61. Exemples de « blancs » expérimentaux après un nettoyage manuel et 0, 12 et 24 heures d'exposition à l'O <sub>3</sub> .....	164
Figure 62. Schéma de principe des expériences réalisées dans CESAM. ....	165
Figure 63. Constantes cinétiques de réaction du n-dodécane avec le radical OH en fonction de la température, issues de la littérature. ....	168
Figure 64. Courbes de cinétique relative du n-dodécane avec l'isoprène à 283, 293 et 303 K. ....	172
Figure 65. Constantes cinétiques de réaction du n-dodécane avec le radical OH. Résultats expérimentaux et comparaison avec la littérature. ....	174
Figure 66. Tracé d'Arrhenius des constantes cinétiques de ce travail et de celle issues de la littérature. ....	175
Figure 67. Constantes cinétiques de réaction du n-dodécane avec le radical OH en fonction de la température. Résultats expérimentaux et comparaison à la littérature. ....	176
Figure 68. Spectres IR du mélange réactionnel obtenus après 30 min de photolyse (a) et spectres résiduels (b). ....	181
Figure 69. Spectres de masse des réactifs acquis en mode RF(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ) avant (1) et après 60 min (2) de photooxydation, pour des expériences typiques employant HONO (a) et IPN (b) comme source d'OH. ....	183
Figure 70. Spectres de masse des réactifs acquis avant (1a et 2a en mode RF(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> )) et après 60 min de photooxydation (1b et 2b en mode RF(NO <sup>+</sup> )), pour une expérience typique employant IPN comme source d'OH. ....	184
Figure 71. Tracés de formation des produits d'oxydation en fonction de la consommation du n-dodécane. ....	185
Figure 72. Suite de la Figure 71. DHF pour dihydrofurane. ....	186
Figure 73. Analyses chromatographiques typique de la phase particulaire en SFE-GC-MS pour un prélèvement d'AOS (exp. I3.20) et un blanc de chambre (exp. I3.20). ....	191
Figure 74. Spectre de masse en impact électronique du 5-hydroxy-2-dodécanone. ....	197
Figure 75. Formation des isomères du 1,4-hydroxydodécanone. Diversité des possibilités d'isomérisation des différents radicaux alcoyles, produits au cours de l'oxydation du n-dodécane par le radical OH en présence de NO <sub>x</sub> . ....	199
Figure 76. Analyse d'un standard authentique (5-hydroxy-2-dodécanone) (a) et d'AOS (exp. I3.20) prélevés (b et c). ....	201
Figure 77. Analyses chromatographiques typiques (exp. I1.20.70) par LC/ESI-UHR-MS. ....	203
Figure 78. A gauche : Analyse typique de particules prélevées lors d'une expérience de photooxydation (exp. I1.20.70) par LC/ESI-UHR-MS. A droite : Spectres MS/MS des ions correspondant lorsqu'ils sont disponibles. L'analyse du blanc de chambre est construite à partir des signaux issus des ions des composés dans l'AOS (279.12708, 281.14267, 295.12195, 297.13757, 342.12256 et 387.10751). Les chromatogrammes subséquents sont construits à partir du signal de l'ion indiqué. ....	205
Figure 79. Mécanismes de fragmentation proposés pour les organosulfates D41-43. ....	206

Figure 80. Mécanisme d'oxydation du n-dodécane par le radical OH en présence de NO <sub>x</sub> .....	209
Figure 81. Mécanisme réactionnel détaillé du dihydrofurane : (a) hydratation du 1,4 hydroxycarbonyle et formation de l'hémiacétal cyclique par cyclisation intramoléculaire et (b) formation du dihydrofurane par déshydratation de l'hémiacétal cyclique. ....	211
Figure 82. Régime de dominance en fonction du temps pour une expérience typique de photoxydation : Ozonolyse vs OH-oxydation du dihydrofurane (DHF).....	212
Figure 83. Mécanisme d'ozonolyse du dihydrofurane en présence de NO <sub>x</sub> , expliquant les produits détectés. ....	213
Figure 84. Mécanisme d'oxydation par le radical OH du dihydrofurane en présence de NO <sub>x</sub> .....	214
Figure 85. Mécanisme réactionnel expliquant la formation des précurseurs des acides carboxyliques identifiés. R <sub>2</sub> est un groupement alkyle qui permet de compléter la chaîne carbonée afin de compter 12 carbones. dec, signifie décomposition .....	215
Figure 86. Mécanisme réactionnel détaillé de la formation d'un acide carboxylique par oxydation d'un aldéhyde avec l'acide nitrique. ....	216
Figure 87. Mécanisme d'ozonolyse des aldéhydes qui permet d'expliquer la formation des acides carboxyliques, selon l'étude de Voukides et al. (2009) .....	217
Figure 88. Mécanisme détaillé de l'estérification intramoléculaire d'un acide $\gamma$ -hydroxycarboxylique en lactone (d'après Vollhardt and Schore (1999)). ....	218
Figure 89. Mécanisme de formation de lactones à partir de l'heptanal et du nonanal, proposés par Wang et al. (1992) et Forstner et al. (1997). ....	219
Figure 90. Mécanisme d'oxydation de l'hémiacétal cyclique avec le radical OH en présence de NO <sub>x</sub> , expliquant la formation de lactone.....	220
Figure 91. Mécanisme de formation des organosulfates d'après Surratt et al. (2007) et Darer et al. (2011)	221
Figure 92. Exemple typique de prélèvements au cours d'une expérience de photooxydation du n-dodécane (exp. I1.20.70).....	224
Figure 93. Spectres de masse typique, obtenus en infusion direct, pour les échantillons récoltés lors d'une expérience à 70% d'humidité relative (exp. I1.20.70) .....	225
Figure 94. Somme des intensités des ions pour chaque groupe en fonction du temps (figure supérieure). Nombre de formules moléculaires identifiées pour chaque groupe en fonction du temps (figure inférieure). t = 0 correspond au début de la photooxydation. ....	226
Figure 95. Somme des intensités absolues et du nombre de molécules en fonction du nombre de carbone pour un échantillon typique (SOA-51min). ....	228
Figure 96. Suite de la Figure 95.....	229
Figure 97. Diagramme de Van Krevelen pour les formules moléculaires attribuées aux ions du spectre de masse à partir de l'ensemble des échantillons. L'échantillon SOA-25min est comparé à SOA-51min (à gauche), SOA-78min (au milieu) et SOA-105min (à droite) .....	231

Figure 98. Diagramme de Van Krevelen typique (SOA-51min) pour les formules moléculaires attribuées aux ions du spectre de masse. ....	232
Figure 99. Diagramme de Van Krevelen typique (SOA-51min) pour les formules moléculaires attribuées aux ions du spectre de masse. ....	233
Figure 100. Diagramme de Van Krevelen typique (SOA-51min) pour les formules moléculaires attribuées aux ions du spectre de masse. ....	235
Figure 101. Exemple de composé identifié par Schilling-Fahnestock et al. (2015) .....	235
Figure 102. Spectres de masse typique, obtenus en infusion direct, pour les échantillons récoltés lors d'une expérience à 70% d'humidité relative (exp. I1.20.70). L'ensemble des ions correspondants aux composés « aromatiques et polyaromatiques » a été éliminé des spectres.....	237
Figure 103. Diagramme de Van Krevelen typique (SOA-51min) pour les formules moléculaires attribuées aux ions du spectre de masse. L'ensemble des ions correspondants aux composés « aromatiques et polyaromatiques » a été éliminé du diagramme. ....	238
Figure 104. Pourcentage en intensité (figure supérieure) et en nombre (figure inférieure) des composés présentant une structure carbonée en $C_{<12}$ (en noir), $C_{12}$ (en rouge), $C_{13-24}$ (en vert) et $C_{>24}$ (en jaune).....	239
Figure 105. Somme des intensités absolues et du nombre de molécules en fonction du nombre de carbone pour un échantillon typique (SOA-105min). ....	241
Figure 106. Variation temporelle typique de la concentration du n-dodécane (en haut), lors d'une expérience employant IPN comme source d'OH, et estimation de la concentration de radicaux OH déduite de la décroissance de ce composé ainsi que l'exposition totale (en bas). ....	245
Figure 107. Concentration massique d'AOS atteint en fin de photooxydation en fonction de la quantité de n-dodécane consommée, à 293 K, en condition sèche et en présence de seeds. ....	247
Figure 108. Comparaison de la concentration massique d'AOS instantanée en fonction de la concentration de n-dodécane consommée. ....	252
Figure 109. Comparaison des rendements de formation d'AOS instantanée (points de couleur) et finaux (points noirs) en fonction de la masse d'AOS formée pour les expériences réalisées dans cette étude de 283 à 304.5 K .....	255
Figure 110. Courbes de rendement obtenues pour les expériences I5.10 (Bleu – 283 K), I4.20 (Vert – 293 K) et I1.30 (Rouge – 304.5 K). Les données sont corrigées de la dilution. ....	258
Figure 111. Suite de la Figure 110.....	259
Figure 112. Suivi de la concentration des composés identifiés en phase particulière avec la SFE-GC-MS pour les expériences I5.10 (Bleu – 283 K), I4.20 (Vert – 293 K) et I1.30 (Rouge – 304.5 K). ....	261
Figure 113. Suite de la Figure 112.....	262
Figure 114. Détermination graphique de la constante de vitesse de réaction « globale » de l'1,4-HC à 283, 293 et 304.5 K. ....	263
Figure 115. Comparaison des évolutions temporelles des concentrations mesurées dans l'AOS (SFE-GC-MS) pour les expériences I5.10, I4.20 et I1.30.....	264

<i>Figure 116. Comparaison des rendements de formation d'AOS instantanée (point de couleur) et finaux (points noirs) en fonction de la masse d'AOS formée pour les expériences réalisées dans cette étude de 283 à 304.5 K.</i>	267
<i>Figure 117. Rapport entre les rendements d'AOS à 283 et 304.5 K, à partir des ajustements interpolés avec <math>\Delta H_{vap}</math> déterminé pour l'AOS (27 kJ/mol) et <math>\Delta H_{vap}</math> moyenné pour des produits d'oxydations semi-volatils typiques (82 kJ/mol), en fonction de la concentration massique d'AOS.</i>	268
<i>Figure 118. Diagramme de Van't Hoff : Logarithme népérien de la constante d'équilibre (<math>\ln K_{eq}</math>) en fonction de l'inverse de la température (<math>1/T</math>).</i>	271
<i>Figure 119. Comparaison des rendements de formation d'AOS instantanée (points de couleurs) et finaux (points blancs) en fonction de la masse d'AOS formée pour les expériences réalisées à &lt;1%, 5%, 20%, 40% et 70% d'humidité relative.</i>	273
<i>Figure 120. Courbes de rendement obtenues pour les expériences à &lt;1, 40 et 70%. Les données présentées sont corrigées de la dilution.</i>	275
<i>Figure 121. Suite de la Figure 120.</i>	276
<i>Figure 122. Suivi de la concentration des composés identifiés en phase particulaire avec la SFE-GC-MS pour les expériences effectuées de &lt;1 à 70% d'humidité relative.</i>	279
<i>Figure 123. Suite de la Figure 122.</i>	280
<i>Figure 124. Comparaison des évolutions temporelles des concentrations mesurées dans l'AOS (SFE-GC-MS) pour les expériences réalisées de &lt;1 à 70% d'humidité relative.</i>	281
<i>Figure 125. A droite : Comparaison des rendements d'AOS en fonction de la concentration massique d'aérosol organique de ce travail avec les études issues de la littérature, à température ambiante et en condition sèche. A gauche : Zoom de la figure de droite, représentés par des pointillés.</i>	283
<i>Figure 126. Evolution de l'équilibre particule-paroi en fonction de l'humidité relative.</i>	285
<i>Figure 127. Comparaison des rendements d'AOS en fonction de la concentration massique d'aérosol organique de ce travail avec les études issues de la littérature, à température ambiante et en présence d'humidité relative de 5% à 70%.</i>	286



## Liste des tableaux

<i>Tableau 1. Flux d'émission des aérosols dans l'atmosphère en fonction de leurs sources (Delmas et al. 2005)</i>	47
<i>Tableau 2. Changement de pression de vapeur saturante d'un composé organique induite par l'ajout d'un groupe fonctionnel (Pankow and Asher 2008).</i>	61
<i>Tableau 3. Comparaison de coefficients de partages théoriques et expérimentaux (Rossignol et al. 2012)..</i>	77
<i>Tableau 4. Rendement de formation des produits de première génération à partir de l'oxydation d'un alcane linéaire. (Yeh and Ziemann 2014).</i>	81
<i>Tableau 5. Constante de vitesse calculée à l'aide de la relation de structure-activité de Atkinson (2007) pour la décomposition de radicaux alcoxyles en C<sub>12</sub> linéaire et branché.</i>	86
<i>Tableau 6. Rendement d'AOS mesurée à partir de l'oxydation par le radical OH d'alcane linéaire et branché en C<sub>12</sub> (Lim and Ziemann 2009b).</i>	87
<i>Tableau 7. Mécanisme réactionnel de la photolyse du NO<sub>2</sub> et les constantes de vitesse associées à chaque réaction.</i>	100
<i>Tableau 8. Paramètres d'utilisation de l'atomiseur (TSI, modèle 3075) et efficacité de séchage du dessiccateur (TSI, modèle 3062) résultante.</i>	109
<i>Tableau 9. Parc instrumental utilisé au cours de ces travaux pour la mesure de la phase gazeuse et particulaire.</i>	112
<i>Tableau 10. Résumé des paramètres d'utilisation du PTR-TOF-MS.</i>	119
<i>Tableau 11. Résumé des mécanismes d'ionisation avec NO<sup>+</sup> de composés organiques typiques adapté de Smith and Španěl (2005).</i>	120
<i>Tableau 12. Distribution des ions produits après réaction de NO<sup>+</sup> avec des composés représentatifs des produits d'oxydation du n-dodécane, obtenu dans les mêmes conditions expérimentales que nos expériences (E/N = 37 Td)*. Les ions MNO<sup>+</sup> et MNO<sub>2</sub><sup>+</sup> sont présentés en gras pour faciliter la lecture.</i>	121
<i>Tableau 13. Fragmentations caractéristiques en impact électronique des dérivés de la BSTFA</i>	133

Tableau 14. Tableau récapitulatif des coefficients des droites de calibration, des écarts types et écarts types élargis, et de la linéarité des composés étalons.....	134
Tableau 15. Mécanismes de photolyse du nitrite d'isopropyle (IPN ou $(CH_3)_2CHONO$ ) et de méthyle (MNIT ou $CH_3ONO$ ) (Meunier et al. 2003).....	146
Tableau 16. Constantes cinétiques du n-dodécane avec OH, issues de la littérature.....	168
Tableau 17. Constantes cinétiques de réaction de l'isoprène avec le radical OH, issues de l'étude de Singh and Li (2007).....	170
Tableau 18. Conditions expérimentales des expériences de cinétiques relatives du n-dodécane.....	171
Tableau 19. Constantes cinétiques de réaction du n-dodécane avec le radical OH mesurées dans ces travaux. ....	173
Tableau 20. Conditions initiales des expériences de photooxydation du n-dodécane en présence de NOx sous différentes conditions environnementales.....	178
Tableau 21. Liste des composés gazeux identifiés après photooxydation du n-dodécane en présence de NOx. La position des fonctions est seulement illustrative puisque le PTR-TOF-MS est incapable de discriminer les possibles isomères formés. ....	187
Tableau 22. Liste des composés identifiés en phase particulaire avec la SFE-GC-MS après photooxydation du n-dodécane en présence de NOx.....	192
Tableau 23. Pics chromatographiques désignés sur la Figure 76 et classé par ordre d'élution croissant, valeurs des facteurs $C_i$ , et fragments caractéristiques des isomères du 1,4-hydroxydodécane formés après photooxydation du n-dodécane en présence de NOx.....	200
Tableau 24. Liste des composés identifiés en phase particulaire avec la LC/ESI-UHR-MS après photooxydation du n-dodécane en présence de NOx. Les structures sont proposées sur la base des mécanismes réactionnels (cf. partie 3.2.2.5.).....	204
Tableau 25. Résumé des expériences de photooxydation du n-dodécane effectuées à $293\pm 1$ K et à <1% HR, en présence de seeds.....	246
Tableau 26. Résumé des expériences de photooxydation du n-dodécane effectuées à $293\pm 1$ K et à <1% HR. ....	250
Tableau 27. Résumé des expériences de photooxydation du n-dodécane effectuées à $283\pm 1$ , $293\pm 1$ et $304.5$ K, en présence de seeds et en condition sèche.....	254
Tableau 28. Résumé des expériences sélectionnées afin d'investiguer l'effet de la température sur la composition chimique.....	256
Tableau 29. Résumé des constantes d'équilibre et des constantes de vitesse de réaction particule-paroi....	270
Tableau 30. Résumé des expériences de photooxydation du n-dodécane effectuées à <1, 5, 20, 40 et 70% d'humidité relative et à 293 K.....	272

## Introduction

Du point de vue d'un physico-chimiste, l'atmosphère peut être décrite comme un immense réacteur multiphasique, dans lequel coexistent plusieurs phases. Constituée essentiellement de molécules gazeuses, l'atmosphère est également composée d'aérosols (particules solides ou liquides en suspension dans l'air). Cette dernière composante est très importante puisqu'elle influence le climat en absorbant et diffusant le rayonnement solaire, dégrade la visibilité, impact la chimie atmosphérique en fournissant une phase condensée pour des réactions hétérogènes et influe négativement sur la santé humaine. La majeure partie de ces activités implique la fraction fine des particules, communément appelée  $PM_{2.5}$  (de l'anglais « Particulate Matter »), particules qui possèdent des diamètres inférieurs à  $2.5 \mu m$  et sont majoritairement composés de sulfates, d'ammoniums, de carbones, de nitrates, et d'espèces organiques. Cette matière organique peut être émise directement dans l'atmosphère – alors dite primaire – ou être formée au sein même de celle-ci, à partir de l'oxydation de composés organiques volatils (COV) qui conduisent à la formation de produits condensables. Cette catégorie de particules est nommée Aérosol Organique Secondaire (AOS). De récentes mesures indiquent que l'AOS représente environ 20 à 50% de la matière organique totale dans l'hémisphère nord et qu'elle peut même atteindre 90% dans des régions éloignées (Jimenez *et al.* 2009).

Ces dernières années, des efforts considérables ont été menés afin d'améliorer notre compréhension des mécanismes de dégradation qui conduisent à la formation d'AOS. Ainsi de nombreuses données ont été obtenues, telles que les constantes cinétiques des précurseurs d'AOS avec les principaux oxydants atmosphériques, la composition des produits secondaires et les rendements de production d'AOS, pour les majeures familles de précurseur d'AOS (alcène, aromatique, alcane). Ces dernières ont été utilisées afin de développer des modèles capables de

prédire la concentration massique et parfois même la composition chimique de l'AOS formée dans l'atmosphère. Néanmoins, malgré le niveau de sophistication atteint par certains de ces modèles, ils ont tendance à sous-estimer systématiquement la production d'AOS en comparaison des observations réalisées sur le terrain (Hallquist *et al.* 2009). Parmi les raisons de ce désaccord, nous pouvons citer le manque de connaissances sur les mécanismes réactionnels impliqués dans la formation d'AOS et ceci aussi bien en phase gazeuse qu'en phase particulaire. En conséquence, il apparaît essentiel d'améliorer notre compréhension de ces processus.

L'évolution du radical alcoyle, constituant la dernière étape du mécanisme d'oxydation d'un COV gouverne la volatilité des composés secondaires formés au sein de l'atmosphère et donc la production d'AOS, à travers la compétition entre la fragmentation et la fonctionnalisation. Une description détaillée du mécanisme de dégradation d'un COV sera donnée dans la suite de ce manuscrit. Cette étape est donc au cœur de l'oxydation et sa bonne connaissance est indispensable.

Dans ce contexte, ce travail de thèse se propose d'étudier, sous différentes conditions environnementales, la formation d'AOS au cours de l'oxydation d'un précurseur spécialement sensible aux deux voies réactionnelles (i.e. la fragmentation et la fonctionnalisation). En raison de leur relative simplicité et d'une bonne connaissance des premières étapes d'oxydation, les alcanes longs, en particulier le n-dodécane, constituent une bonne cible afin de tester les modèles. Cette étude consiste donc à investiguer expérimentalement la photooxydation du n-dodécane en chambre de simulation atmosphérique couplée à une plateforme analytique adaptée afin de caractériser les différentes voies réactionnelles. Ce manuscrit de thèse est divisé en trois chapitres :

- Le Chapitre 1 expose le contexte scientifique, l'intérêt et l'objectif de cette étude. L'état actuel des connaissances concernant la photochimie, la formation et l'évolution des AOS ainsi que les facteurs environnementaux impactant la chimie atmosphérique des alcanes longs seront introduit.
- Le Chapitre 2 présente la Chambre Expérimentale de Simulation Atmosphérique Multiphasique (CESAM), l'ensemble du parc instrumental et nos protocoles mis en place afin d'étudier la photooxydation du n-dodécane.
- Le Chapitre 3 expose les résultats et discussions de ce travail de thèse. Tout d'abord, les informations sur la réactivité du n-dodécane issues de l'étude cinétique et mécanistique seront présentées. Nous relaterons, ensuite, les différents effets des paramètres environnementaux sur la formation d'AOS.

Pour finir, un bilan des principaux résultats obtenus par ce travail ainsi que leur implication atmosphériques sera rapporté en dernière partie.



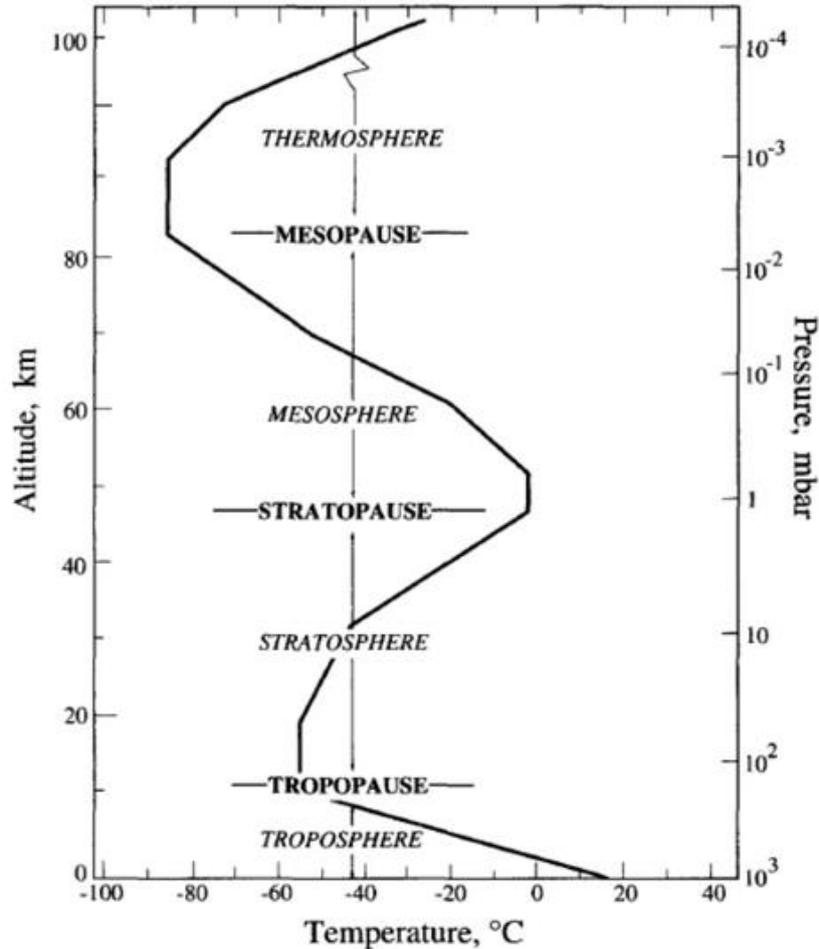
## **Chapitre 1. Contexte scientifique**

### **1.1. Atmosphère – un réacteur complexe**

#### **1.1.1. Structure verticale de l’atmosphère**

L’atmosphère terrestre, c’est-à-dire l’enveloppe gazeuse entourant la Terre, est constituée de couches successives. Ces différentes couches sont déterminées par la variation verticale de la température avec l’altitude (cf. Figure 1). Bien que la troposphère, zone la plus basse de l’atmosphère, ne représente qu’une faible fraction (en moyenne 10 km) de l’épaisseur globale (500 – 600 km), elle contient environ 80% de la masse totale de l’atmosphère. Au sein de cette couche, la température décroît linéairement avec l’altitude en raison de l’éloignement progressif de la surface de la Terre chauffée par le soleil. Ce gradient thermique négatif se caractérise par un mélange vertical rapide des masses d’airs et traduit par conséquent la grande instabilité au sein de cette région.

De la tropopause à la stratopause, la température augmente jusqu’à environ 50 km, limitant fortement les mouvements verticaux dans la stratosphère. L’augmentation de la température s’explique par l’absorption des rayonnements ultraviolets (UV) très énergétiques du soleil par l’ozone. La présence de cette couche d’ozone, appelée également « couche protectrice », joue donc, par ailleurs, un rôle vital sur la Terre puisqu’elle permet de filtrer le rayonnement UV dangereux pour la santé de l’Homme et de tous organismes vivants (animal et végétal).



**Figure 1. Structure verticale de l'atmosphère et variation typique de la température ( $^{\circ}\text{C}$ ) avec l'altitude (km) (Seinfeld and Pandis 2012)**

La température diminue de nouveau avec l'altitude dans la mésosphère, qui s'étend de la stratopause à la mésopause (environ 80 - 90 km). Dans la couche suivante, la thermosphère, l'absorption du rayonnement solaire (longueurs d'ondes courtes,  $\lambda < 180 \text{ nm}$ ) par l'azote et l'oxygène conduit à une nouvelle augmentation de la température.

La région la plus externe de la Terre, l'exosphère, constitue la couche la moins dense où les molécules de gaz peuvent se libérer des forces gravitationnelles et s'échapper dans l'espace.

### 1.1.2. Composition chimique

L'atmosphère est composée principalement d'azote, d'oxygène et d'argon représentant à eux seuls 99% du volume total. Le 1% résiduel est constitué d'une multitude d'espèces chimiques gazeuses dans des proportions très variables allant de quelques  $\text{ppm}_v$  (partie par million en volume =  $10^{-6} \text{ V/V}$ ) à quelques  $\text{ppt}_v$  (partie par trillion en volume =  $10^{-12} \text{ V/V}$ ). Ces espèces sont appelées

« constituants mineurs » ou « espèces traces » de l'atmosphère. Cette fraction extrêmement faible regroupe les gaz nobles (excepté l'argon), la vapeur d'eau, le méthane, les oxydes de carbone, les oxydes d'azote, les radicaux (espèces de très grande instabilité), ainsi qu'une myriade de composés organiques. Bien qu'ils soient en très faibles concentrations, ces gaz traces jouent un rôle essentiel dans tous les aspects de la chimie et la physique atmosphérique, en particulier sur le climat et la qualité de l'air.

La diversité et la régulation de ces constituants mineurs sont régies par des processus de (Seinfeld and Pandis 2012) :

- Emissions – les gaz sont produits par des processus chimiques au sein même de l'atmosphère, les activités biologiques, les feux de biomasse, les émanations volcaniques, la décroissance radioactive et les activités humaines ;
- Transformations – les gaz sont éliminés par des processus chimiques, les activités biologiques, les processus physiques (changement de phase que nous détaillerons par la suite), assimilation par les terres et les océans, et le dépôt.

Le temps de vie moyen d'une molécule de gaz introduite dans l'atmosphère, qu'elle soit d'origine naturelle ou anthropique, varie de l'ordre de la fraction de seconde à l'année pour les espèces à courte durée de vie et de quelques années à plusieurs milliers d'années pour les espèces à longue durée de vie (cf. Figure 2).

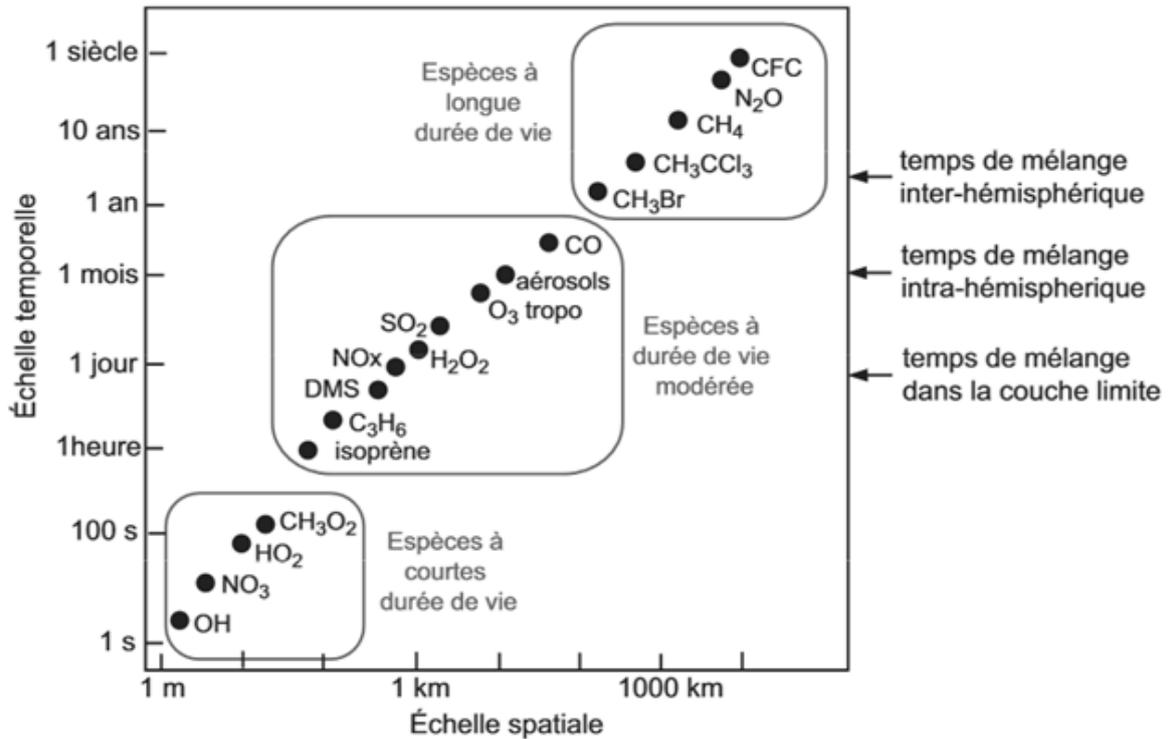


Figure 2. Échelles spatiales et temporelles de la variabilité des constituants atmosphériques (Seinfeld and Pandis 2012).

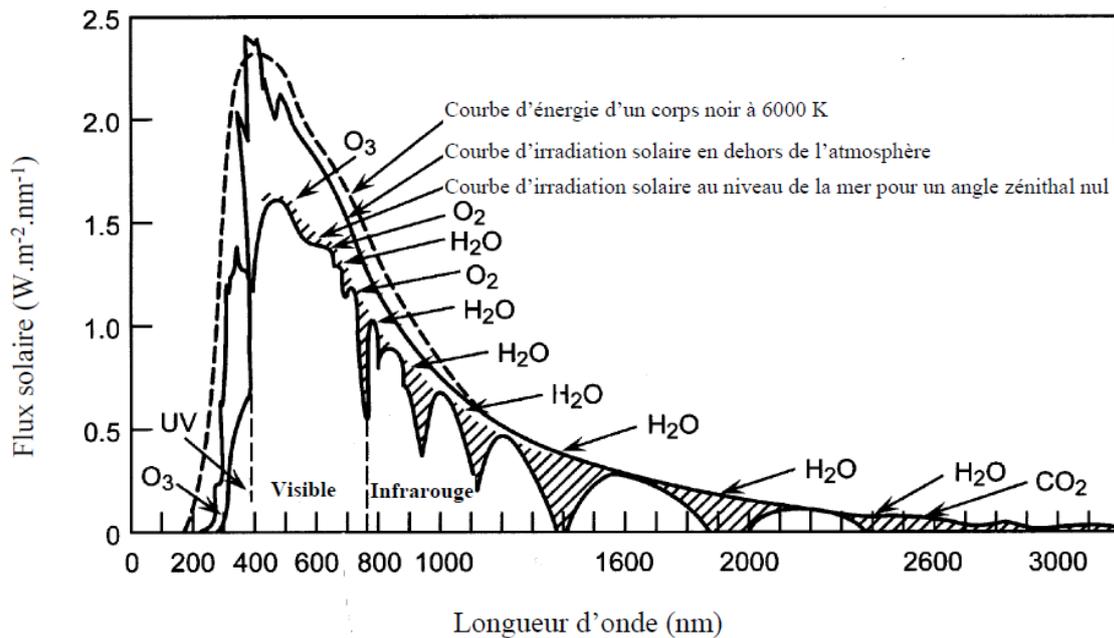
De par sa nature dynamique, la troposphère permet le transport de ces espèces traces sur des distances plus ou moins importantes avant leurs transformations chimiques en espèces secondaires ou leurs éliminations par dépôt sec ou humide. Parmi les espèces secondaires, nous trouvons par exemple l’ozone, les nitrates de peroxyacétyle et les aldéhydes constituant le « smog » photochimique, nuage brunâtre observable au-dessus des grandes villes lors de pic de pollution. La grande diversité des sources, des puits et des réactivités reflète la très grande variabilité spatio-temporelle de ces gaz et ainsi explique les impacts sur l’environnement au niveau local (smog photochimique) et global (réchauffement planétaire due aux gaz à effet de serre).

En effet, la quasi-intégralité des transformations chimiques sont initiées par les radicaux et les oxydants. Or, leurs formations se font majoritairement via des réactions de photolyse, réaction de dissociation induite par le rayonnement solaire. Ainsi, la compréhension de la chimie atmosphérique passe par la connaissance du spectre solaire au niveau de la troposphère et des espèces susceptibles de subir une photodissociation.

### 1.1.3. Génération des agresseurs radicalaires

#### 1.1.3.1. Spectre solaire et photolyse

Le soleil émet en continu un rayonnement électromagnétique dans toutes les directions de l'espace et fournit l'énergie solaire à la Terre. Son énergie est distribuée selon un spectre continu, comparable à celui d'un corps noir à 6000 K, allant des rayonnements ultra-violet aux infra-rouges en passant par le visible (cf. Figure 3).



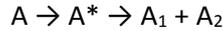
**Figure 3. Spectre d'émission d'un corps noir à 6000K. Flux solaire reçu au sommet de l'atmosphère et au niveau de la mer. Les zones hachurées indiquent les espèces responsables de l'absorption de la lumière (D'après Gast (1960)).**

En traversant l'atmosphère terrestre, les nombreuses molécules présentes sont susceptibles d'absorber certains photons. Ce processus d'absorption amène la molécule d'un état fondamental à un état électronique excité. Ce dernier est généralement caractérisé par un temps de vie extrêmement court et son devenir est déterminé selon différents processus physiques et chimiques (Boule and Hutzinger 1999) :

- Ionisation – expulsion d'un électron
- Désactivation – désexcitation par collision avec les molécules voisines
- Fluorescence – émission d'un photon dans le visible ou l'ultraviolet
- Réaction direct – réaction avec une autre molécule

- Photolyse – dissociation en deux fragments hautement réactif

Nous pouvons illustrer ce processus de photodissociation (photolyse) pour une molécule A comme il suit :



avec  $A_1$  et  $A_2$ , les radicaux formés après rupture homolytique de la liaison. La vitesse de formation de  $A^*$  est égale au taux d'absorption de photon et est écrit comme il suit :

$$-\frac{d[A]}{dt} = j_A[A]$$

avec  $j_A$  ( $s^{-1}$ ), la constante de vitesse de premier ordre de photolyse, que nous appelons également fréquence de photolyse. En revanche, la photolyse n'est possible que si l'énergie du photon absorbé est supérieure ou égale à l'énergie de la liaison rompue. Afin d'évaluer la vitesse de la réaction photochimique dans un domaine de longueur d'onde donnée, la connaissance de  $j_A$  est indispensable, nous l'exprimons sous la forme suivante :

$$j_A = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} \sigma_A(\lambda) F(\lambda) \Phi(\lambda) d\lambda$$

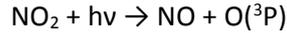
avec :

- $\sigma(\lambda)$  la section efficace d'absorption de la molécule A à la longueur  $\lambda$ ,
- $F(\lambda)$  le flux actinique reçu par la molécule A à la longueur d'onde  $\lambda$ ,
- $\Phi(\lambda)$  le rendement quantique du processus considéré à la longueur d'onde  $\lambda$ , grandeur sans unité comprise entre 0 et 1, et traduisant la probabilité qu'un photon de longueur d'onde  $\lambda$  absorbé soit dissociatif,

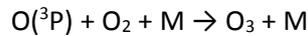
### 1.1.3.2. Photodissociation des espèces clés

Parmi les composés traces de l'atmosphère, les photooxydants, e.g.  $NO_2$ ,  $O_3$ , HCHO, HONO, sont une importante classe de composés sensibles à ces réactions de photolyse. Ces processus photolytiques sont la principale source d'agresseurs radicalaires atmosphériques.

Sous influence des radiations solaires, pour des longueurs d'ondes inférieures à 420 nm, le dioxyde d'azote est photodissocié en monoxyde d'azote et oxygène atomique dans l'état fondamental  $^3P$  :

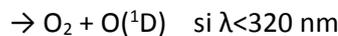
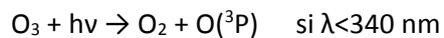


Ce dernier réagit essentiellement avec l'oxygène pour donner de l'ozone comme il suit :



Cette réaction représente la principale source d'ozone troposphérique et est donc essentiel en chimie atmosphérique puisqu'il est l'un des oxydants atmosphériques majeurs.

Dans la troposphère, l'ozone se photodissocie toujours après absorption d'un photon dans l'ultraviolet ou le visible à des longueurs d'ondes inférieures à 340 nm :



L'oxygène triplet,  $\text{O}({}^3\text{P})$ , réagit quasi-exclusivement avec l'oxygène pour redonner de l'ozone et ainsi présente un bilan nul. La seconde réaction mène à la formation d'un oxygène excité,  $\text{O}({}^1\text{D})$ , qui peut évoluer selon deux voies :

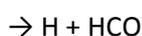
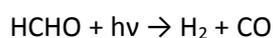
- soit se thermaliser avec une molécule environnante :  $\text{O}({}^1\text{D}) + \text{M} \rightarrow \text{O}({}^3\text{P}) + \text{M}$
- soit réagir avec une molécule d'eau :  $\text{O}({}^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{OH}$

Cette dernière constitue la source majoritaire de radicaux hydroxyles (OH), principaux oxydants diurnes de l'atmosphère. Bien qu'il soit présent en faible quantité, en moyenne  $10^6 - 10^7$  molécules  $\text{cm}^{-3}$ , il joue un rôle clé dans la dégradation des gaz traces du fait de sa très grande réactivité.

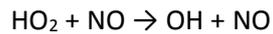
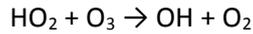
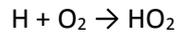
Cependant, en milieu urbain et rural la photolyse de l'acide nitreux (HONO) constitue une source d'OH direct non négligeable (Elshorbany *et al.* 2009; Li *et al.* 2012), et même souvent majoritaire (Michoud *et al.* 2014).



Par ailleurs, la photolyse du formaldéhyde (HCHO) est également une source indirecte d'OH via la formation de radicaux  $\text{HO}_2$ . HCHO se photodissocie selon deux processus en compétition :



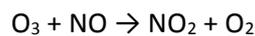
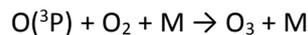
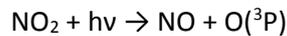
La seconde voie réactionnelle, majoritaire pour des longueurs d'ondes proches de 300 nm (Atkinson *et al.* 1997), produit directement et indirectement après décomposition de HCO, un radical H. Ce dernier réagit très rapidement avec l'oxygène pour former un radical HO<sub>2</sub>, qui en présence de NO ou d'ozone donne un radical OH.



De nombreuses autres réactions de photolyse (i.e. des peroxydes, des nitrates, des carbonylés) sont également importantes, et à quelques exceptions près les fragments très réactifs résultants tendent à accroître la réactivité atmosphérique.

#### 1.1.4. Cycle NO<sub>2</sub>/NO/O<sub>3</sub>

Comme nous l'avons vu précédemment, lorsqu'un mélange est composé essentiellement d'oxygène et de dioxyde d'azote sous irradiation solaire, la formation d'ozone se produit à la suite de la photolyse du NO<sub>2</sub>. Une fois formé, l'O<sub>3</sub> réagit avec le monoxyde d'azote afin de régénérer le NO<sub>2</sub>.



Ces trois réactions atteignent un point où le NO<sub>2</sub> est détruit et réformé si rapidement qu'un cycle s'établit à l'état d'équilibre. Nous parlons alors de cycle de Leighton (cf. Figure 4).

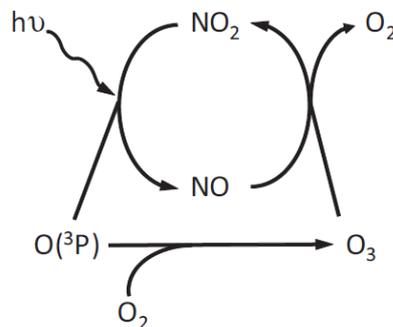


Figure 4. Cycle NO<sub>2</sub>/NO/O<sub>3</sub> dit de Leighton

Toutefois, ce système chimique simplifié ne prend pas en compte les puits des différents intermédiaires réactionnels et en particulier la présence des composés organiques volatils (COV). A l'aide de ce schéma, nous pouvons aisément comprendre que toute réaction additionnelle qui convertit une molécule de NO en NO<sub>2</sub> au dépend de la réaction avec l'O<sub>3</sub> conduit alors à un bilan positif net d'O<sub>3</sub>. Les espèces responsables de la perturbation de ce cycle sont les radicaux hydroperoxydes (HO<sub>2</sub>) et peroxydes (RO<sub>2</sub>), formés au cours de la dégradation des COV.

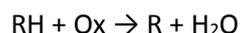
Ainsi, la compréhension des phénomènes de pollution, telle que la production intense d'ozone parfois observable dans la troposphère, implique de décrire les principaux mécanismes d'oxydation des COV.

### 1.1.5. Réactivité des composés organiques volatils

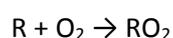
Le terme de Composé Organique Volatil (COV) regroupe l'ensemble des espèces en phase gazeuse contenant du carbone excepté le CO et le CO<sub>2</sub>. Par ailleurs, il est également d'usage d'exclure le méthane du fait de sa faible réactivité. Nous parlons alors de COV non méthanique. Des zones urbaines à l'échelle mondiale, les COV jouent un rôle crucial dans les phénomènes de pollution. Ils sont émis dans l'atmosphère par des sources d'origines anthropiques et biogéniques, et peuvent compter plusieurs milliers de composés différents comprenant les alcanes, les alcènes, les composés oxygénés et les composés aromatiques.

Notre intérêt immédiat est de décrire le schéma général des processus de dégradation des COV avec le radical OH (cf. Figure 5). Outre, la grande diversité des sources et des réactivités, une fois émis dans l'atmosphère, les COV sont soumis à des agresseurs radicalaires et subissent une oxydation progressive menant à la formation de multiples produits de réaction. Les mécanismes d'oxydation peuvent paraître complexes, toutefois nous pouvons en extraire quatre étapes clés qui sont :

- formation d'un radical (R) par arrachement d'un hydrogène ou par addition dans le cas d'une double liaison :

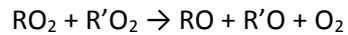
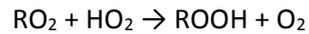


- formation d'un radical peroxyde (RO<sub>2</sub>) par addition d'une molécule d'O<sub>2</sub> :

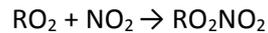
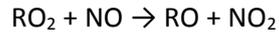


- ce radical peroxyde peut évoluer selon différentes voies en fonction du milieu rencontré :

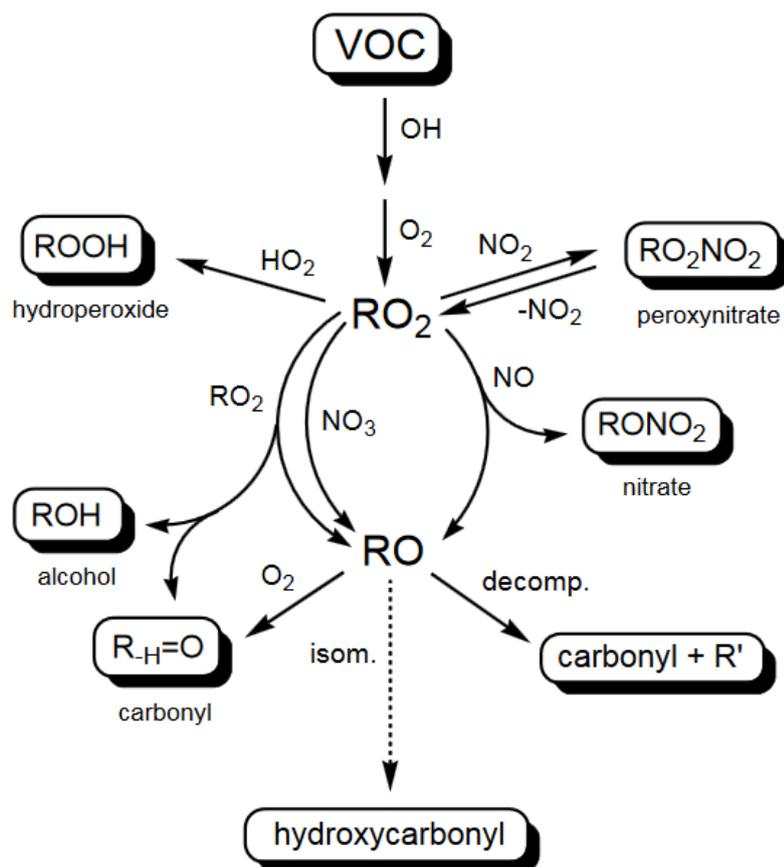
- Pauvre en NOx :



- Riche en NOx :



- par réaction avec le monoxyde d'azote, le radical peroxy mène essentiellement à la formation d'un radical alcoyle (RO). La réactivité de ce dernier peut évoluer selon trois voies réactionnelles (Orlando *et al.* 2003) :
  - ❖ la réaction avec l'oxygène par arrachement d'un atome d'hydrogène en  $\alpha$  qui génère un carbonyle et un radical hydroperoxyde ( $\text{HO}_2$ )
  - ❖ la décomposition unimoléculaire par rupture de la liaison C-C qui produit un radical alkyle et un carbonyle
  - ❖ l'isomérisation par réarrangement interne d'un radical alcoyle, possédant au minimum quatre carbones, qui consiste en une migration 1,5 d'un atome d'hydrogène. Cette voie génère des produits polyfonctionnels.



**Figure 5. Schéma simplifié de la dégradation d'un COV menant à la formation des produits de première génération (Hallquist *et al.* 2009).**

Ce mécanisme général d'oxydation des COV détermine la structure des espèces secondaires formées, i.e. le nombre de carbone, la nature et la distribution des groupements fonctionnels sur la molécule, et ainsi leurs propriétés physico-chimiques. Tout compte fait, l'évolution du radical alcoyle est la voie principale menant à la formation de produit secondaire stable, et donc est au cœur de la volatilité puisqu'il impacte directement la compétition entre la fragmentation et la fonctionnalisation. La fragmentation mène à la rupture de la chaîne carbonée du composé parent alors que la fonctionnalisation conduit, elle, à l'ajout de fonctions oxygénées. Une description plus détaillée de ce point de branchement sera donnée dans la suite de ce manuscrit.

Comme le montre la Figure 5, l'oxydation des COV mène à la formation d'un grand nombre de composés oxydés tels que des hydroperoxydes, des composés azotés et des COV oxygénés. Ces derniers sont susceptibles, à leur tour, de subir une nouvelle attaque oxydative qui pourraient entraîner la production de nombreuses espèces multifonctionnelles. Or, ces espèces, possèdent de

faibles pressions de vapeur saturante, tendent à condenser sur la phase particulaire et contribuent ainsi à ce que nous appelons l'aérosol organique secondaire (AOS).

En effet, jusqu'ici nous avons considéré l'atmosphère comme une enveloppe essentiellement gazeuse. Toutefois, du fait d'un grand nombre de réactions complexes entre les différentes phases, il est indispensable de la décrire comme un système multiphasique où la matière en phase condensée, les particules, a également son rôle dans les phénomènes de pollution ou sur la santé de l'Homme.

## **1.2. Les aérosols atmosphériques**

### **1.2.1. Impacts environnementaux**

Le terme matière particulaire (PM) ou aérosol atmosphérique définit un ensemble de particules solides ou liquides en suspension dans l'air avec un diamètre allant du nanomètre à quelques dizaines de micromètres de diamètre. Emis directement (composante primaire) ou formé au sein même de l'atmosphère par des processus de conversion gaz-particule (composante secondaire), les aérosols atmosphériques se caractérisent par des formes, des tailles, des concentrations et une composition chimique à la fois diverse et très complexe. Cependant, la connaissance de la grande diversité des caractéristiques physico-chimiques de l'aérosol est indispensable à une meilleure évaluation de leur rôle dans l'atmosphère, dont notamment leur impact sur la visibilité, sur la santé et sur le climat.

#### **1.2.1.1. Impact sur la visibilité**

La présence d'aérosols dans l'atmosphère, que ce soit au niveau local ou à l'échelle globale, altère ses propriétés. L'impact le plus évident de ces particules sur l'environnement est l'observation d'une réduction de la visibilité lors d'évènements de smog photochimique (Finlayson-Pitts and Pitts Jr 1999). Ces épisodes de pollutions photochimiques sont généralement observables au-dessus des grandes villes, comme il est illustré en exemple à Paris sur la Figure 6.



**Figure 6. Photographie de la Tour Eiffel. A gauche : un jour clair sans pollution, le 17 Août 2012. A droite : épisode de forte pollution particulaire, le 13 Mars 2014 (source : Guay et Tribouillard, AFP)**

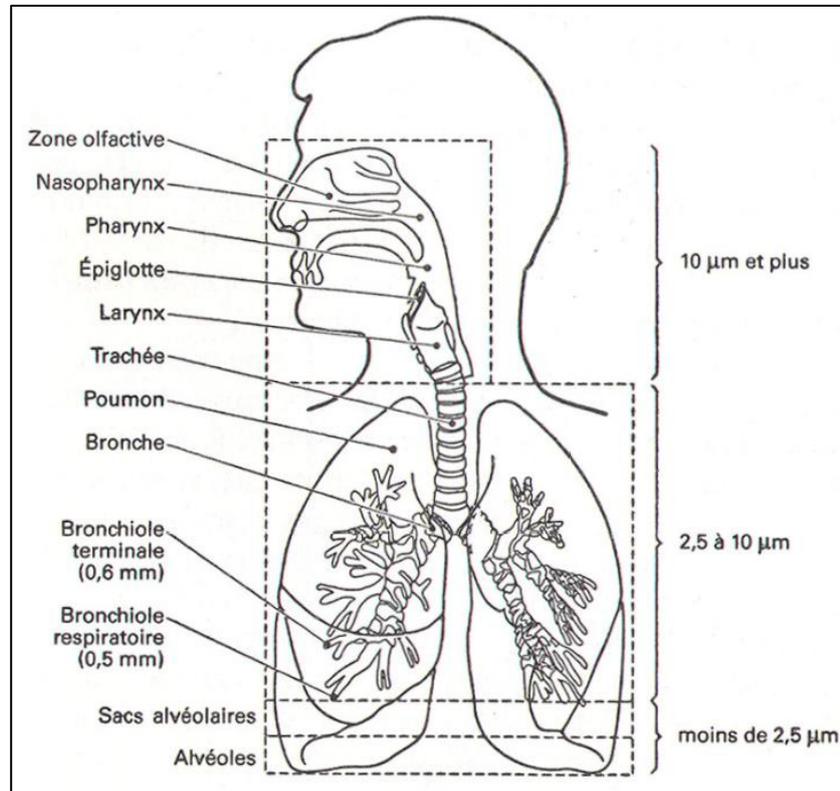
### **1.2.1.2. Impact sur la santé humaine**

De nombreuses études épidémiologiques ont déjà établi le lien entre l'exposition à la matière particulaire de l'air ambiante et l'apparition de maladies telles que le cancer du poumon, la mortalité cardio-pulmonaire et la morbidité (Pope *et al.* 2011; Kelly and Fussell 2012; Merbitz *et al.* 2012; Sun *et al.* 2012). Plus spécifiquement les particules ultrafines, avec un diamètre inférieur à  $2.5 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ), sont susceptibles d'absorber des polluants très toxiques pour l'être humain tels que des métaux lourds, des composants biologiques, des composés organiques ou bien encore des hydrocarbures aromatiques polycycliques (Perrone *et al.* 2010; Osornio-Vargas *et al.* 2011; Longhin *et al.* 2013).

En plus de la composition, la taille des particules est un facteur clé puisqu'elle détermine la profondeur de pénétration et donc de diffusion des polluants dans le système respiratoire (cf. Figure 7) :

- Les particules supérieures à  $10 \mu\text{m}$  sont captées au niveau du nez et des voies aériennes supérieures.

- Les particules intermédiaires entre 2.5 et 10  $\mu\text{m}$  sont captées au niveau de l'arbre trachéo-bronchique.
- Les particules fines inférieures à 2.5  $\mu\text{m}$  parviennent en grand nombre au niveau des alvéoles pulmonaires.



**Figure 7. Schéma du système respiratoire et niveau de pénétration des particules selon leur taille (source : site internet de l'Institut de veille sanitaire, [www.invs.sante.fr](http://www.invs.sante.fr))**

L'organisme mondial de la santé a estimé, pour l'année 2012, à 3.7 million le nombre de décès prématurés provoqués par la pollution de l'air extérieur en zone urbaine et rurale (WHO 2014a). Cette estimation est basée exclusivement sur l'exposition des particules inférieures à 10  $\mu\text{m}$ . Dans les pays en voie de développement et à faible revenu principalement, la pollution de l'air intérieur due à l'utilisation de combustible fossile pour le chauffage et la cuisine, a causé 4.3 million de morts prématurés en 2012 (WHO 2014b). Dans l'ensemble, l'exposition à la pollution de l'air intérieur et extérieur est responsable d'un mort sur huit par an dans le monde.

### **1.2.1.3. Impact sur le climat**

Il est reconnu depuis plusieurs décennies que les émissions anthropiques en phase gazeuse et particulaire impactent très fortement le système climatique terrestre (Rasool and Schneider

1971). Il existe quatre principaux gaz à effet de serre (GES) lié aux activités humaines : le dioxyde de carbone, le méthane, le peroxyde d'azote et les hydrocarbures halogénés (IPCC 2013). Bien que nos connaissances sur ces derniers soient très avancées, l'influence des aérosols atmosphériques sur le changement climatique et notamment le forçage radiatif sont encore loin d'être compris (IPCC 2013).

D'après le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC), le forçage radiatif ( $W/m^2$ ) est l'équilibre entre le rayonnement solaire entrant et les émissions de rayonnements infrarouges sortant de l'atmosphère (IPCC 2013). Un forçage radiatif positif se caractérise par un réchauffement global du système atmosphérique tandis qu'un forçage négatif correspond à un refroidissement. La Figure 8 résume les effets de forçage radiatif de la composante gazeuse et particulaire d'origine anthropique.

Tandis que les GES présentent un forçage radiatif positif, les aérosols atmosphériques entraînent globalement un forçage négatif, à l'exception des suies qui sont en mesure d'absorber fortement les radiations solaires et donc présentent un forçage positif. Toutefois, ces estimations sont entachées de grandes incertitudes du fait de notre manque de connaissances des caractéristiques physico-chimiques des aérosols telles que leurs compositions, leurs formes, leurs hygroscopicités et leurs propriétés optiques.

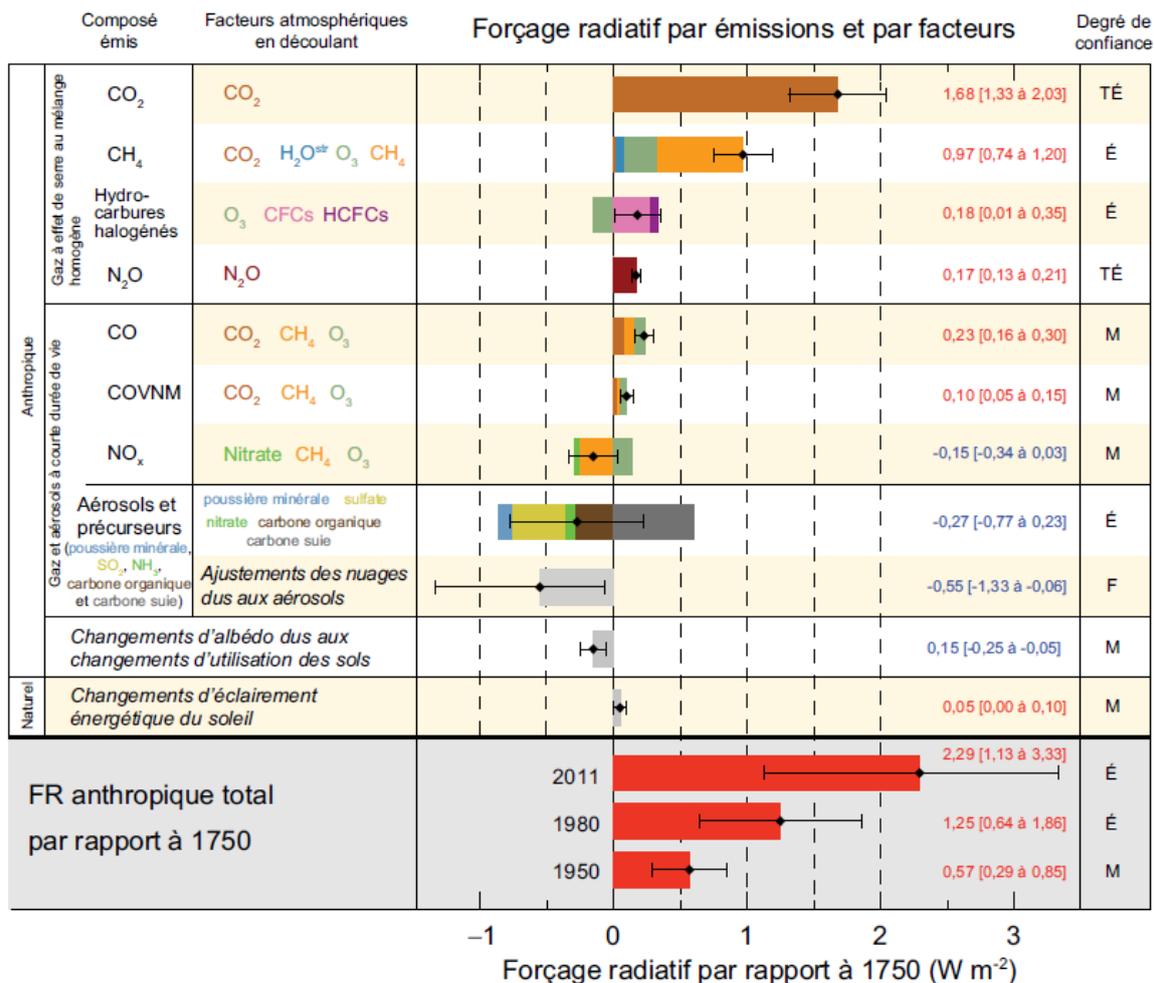


Figure 8. Résumé des principaux constituants du forçage radiatif sur le système terrestre à l'échelle globale ainsi que le degré de confiance scientifique estimé (IPCC 2013)

L'impact des aérosols sur le climat se manifeste via différents processus :

- **Effet direct**

L'effet direct de la matière particulaire sur le système climatique est lié à l'interaction des radiations solaires avec les particules composant notre atmosphère. Cette interaction correspond à la capacité des aérosols à diffuser et à absorber le rayonnement solaire, ce qui impacte le bilan radiatif de la Terre. La diffusion dévie le rayonnement dans toutes les directions entraînant un refroidissement de la planète puisqu'une partie des radiations est renvoyée dans l'espace et rend donc l'atmosphère plus réfléchissante. Cependant, l'absorption du rayonnement solaire par les aérosols conduit à un réchauffement au niveau local puisqu'elle convertit cette énergie solaire sous forme de chaleur. Ainsi, l'ensemble de ces deux processus radiatif et physique varie très fortement selon la composition, la forme et la concentration des particules. Par exemple, les aérosols composés de sulfate sont particulièrement réfléchissants, et donc induisent un forçage radiatif

négatif, alors que des particules de suie très absorbante induisent un forçage positif (cf. Figure 8). La compétition entre refroidissement et réchauffement dépend très étroitement des propriétés physico-chimiques de l'aérosol et notamment des propriétés optiques. Selon le GIEC, globalement les aérosols tendent à refroidir notre planète cependant du fait de notre manque de connaissances des propriétés optiques et de notre difficulté à mesurer la répartition verticale des aérosols absorbants, ils subsistent encore de grandes incertitudes.

- **Effet indirect**

L'effet indirect des aérosols sur le climat se manifeste par leur capacité à absorber la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère et donc à servir de noyaux de condensation ou de glaciation pour la formation de gouttelettes d'eau nuageuse et de cristaux de glace. Nous appelons ainsi ces particules des noyaux de condensation (respectivement CCN et IN). Leur composition chimique et leur taille influent directement sur leur efficacité à jouer ce rôle de noyaux de condensation.

Si nous considérons une même quantité d'eau qui se condense, alors la variation en nombre de noyaux de condensation conditionne le nombre de gouttelettes nuageuses. Ainsi, il est évident qu'une augmentation en nombre de particules conduit à une augmentation du nombre de gouttes de taille plus petite. Pour un volume identique, la surface totale pour de petites gouttes est nettement supérieure à celles de grosses gouttes. Par conséquent, l'efficacité de diffusion et réflexion du rayonnement solaire en direction de l'espace est augmentée entraînant un refroidissement de notre planète (Twomey 1974). De surcroît, ces gouttelettes étant de diamètre inférieur, le temps de vie des nuages est augmenté ce qui modifie indirectement la distribution des précipitations et parfois même la ressource en eau (Jacob 1999).

Comme nous l'avons vu au cours de la partie 1.2.1, l'amplitude des impacts environnementaux de l'aérosol atmosphérique est conditionnée par des paramètres critiques tels que sa composition, sa taille et ses propriétés physico-chimiques. Toutefois, ces effets sont entachés d'incertitudes liées à une caractérisation incomplète de ces paramètres.

## **1.2.2. Granulométrie de l'aérosol**

Taille, forme, origine, composition chimique de l'aérosol atmosphérique sont étroitement liées et habituellement classifiées selon différents critères. La Figure 9 présente le schéma idéalisé de la distribution granulométrique des particules au sein de l'atmosphère et montre trois modes :

- le mode nucléation, qui comprend l'ensemble des particules avec un diamètre inférieur à 0.1  $\mu\text{m}$
- le mode accumulation, qui comprend les aérosols de 0.1 à 2.5  $\mu\text{m}$  de diamètre
- le mode mécanique, qui comprend l'ensemble des particules avec un diamètre supérieur à 2.5  $\mu\text{m}$

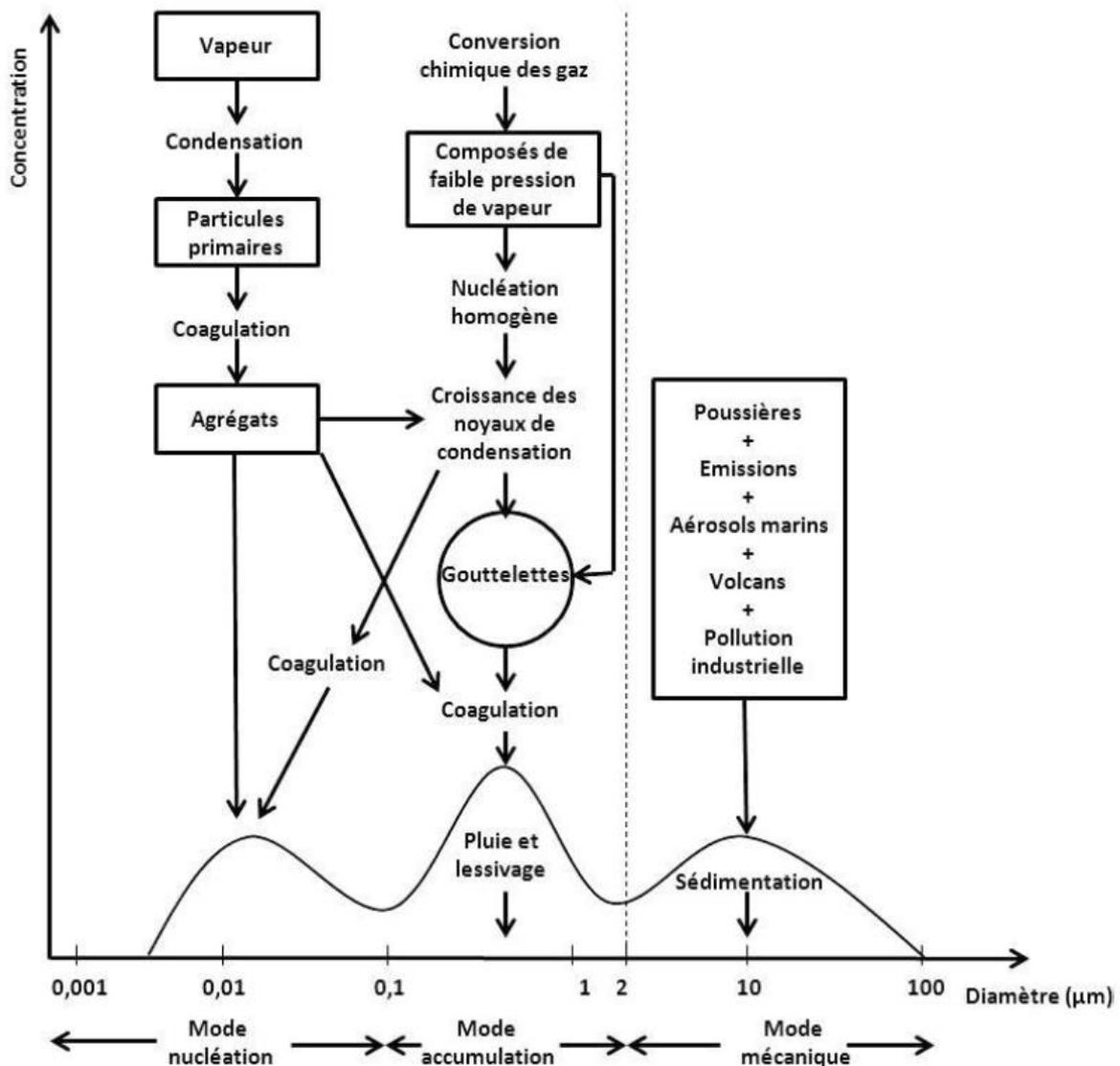


Figure 9. Sources et modes de formation des aérosols atmosphériques (Seinfeld and Pandis 2012)

La fraction inférieure et celle supérieure à 2.5  $\mu\text{m}$  de diamètre sont appelées respectivement aérosol fin et grossier. Ces deux classes de particules, en général, sont issues de processus bien distincts, transformées séparément et éliminées de l'atmosphère par différents mécanismes.

Bien que le mode mécanique compte à lui seul approximativement 99 % de la masse totale des aérosols atmosphériques, les modes nucléation et accumulation représentent la fraction majoritaire en nombre du fait de leur petite taille (Seinfeld and Pandis 2012). Les particules classées dans le mode nucléation sont formées à partir de la condensation des vapeurs chaudes, issues des processus de combustion, et de la nucléation d'espèces de faible volatilité. Elles sont principalement éliminées par coagulation et passent ainsi dans le mode accumulation. La seconde source de ce dernier a pour origine la condensation de vapeur sur les particules préexistantes, ceux qui les amènent à croître en diamètre au sein de ce mode. Le mode mécanique est généralement constitué de particules de poussières d'origine naturelle et anthropique. Les aérosols grossiers ont des temps de vie relativement court (de 1 à 6 jours en fonction de l'altitude 0 – 8 km (Williams *et al.* 2002)) puisqu'ils ont des vitesses de sédimentation très élevées. Tandis que la matière particulaire du mode accumulation possède des temps de vies assez longs (de 1 à plusieurs dizaine de jours en fonction de l'altitude 0 – 8 km (Williams *et al.* 2002)) comparativement aux deux autres modes puisque les processus de pertes associés aux modes nucléation et mécanique sont inefficaces pour celui-ci.

### **1.2.3. Les sources de l'aérosol**

Les aérosols atmosphériques peuvent être émis directement, sous forme liquide ou solide, nous disons qu'ils sont d'origine primaire. Au contraire, les aérosols d'origine secondaire sont formés au sein de l'atmosphère par conversion de composés gazeux de faible volatilité en particule ou par initiation chimique de composés présent en phase gazeuse, dans ce cas nous parlons, pour ces gaz, de précurseur d'aérosol. Comme nous l'avons vu précédemment (partie 1.1.5), lorsque ce précurseur est organique, nous utilisons l'appellation AOS.

Le Tableau 1 représente la très grande diversité des sources de particule ainsi que leurs flux d'émissions en fonction de leurs compositions chimiques et leurs origines.

**Tableau 1. Flux d'émission des aérosols dans l'atmosphère en fonction de leurs sources (Delmas *et al.* 2005)**

Type de source	Composition chimique	Origine de la source	Source	Flux d'émission minimale et maximale (Mt/an)
Primaire	Inorganique	Naturelle	Poussières minérales	1000-3000
			Sels marins	1000-10000
			Emissions volcaniques	4-10000
	Organique	Naturelle	Poussières industrielles	40-130
			Carbone organique (débris végétaux,...)	26-90
		Anthropique	Combustion de matière fossile	10-30
			Feux de végétation	45-80
	Carbone élémentaire	Anthropique	Combustion de matière fossile	6-8
Feux de végétation			5-9	
Secondaire	Inorganique	Naturelle	Sulfates	89-200
			Nitrates	2-8
		Anthropique	Sulfates	70-220
			Nitrates	10-20
	Organique	Naturelle	Oxydation de COV biogéniques	8-40
		Anthropique	Oxydation de COV anthropiques	0,5-2

Nous pouvons dégager de ce tableau deux informations importantes :

- l'aérosol marin et les poussières terrigènes, à eux seuls constituent la majeure partie de la matière particulaire
- les incertitudes liées aux flux d'émissions sont très importantes et peuvent représenter jusqu'à un ordre de grandeur

En effet, les émissions sont dominées par les aérosols marins et terrigènes, qui présentent des diamètres de quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres (cf. Figure 9). Toutefois, comme nous l'avons vu auparavant, un des facteurs clé, déterminant l'amplitude des impacts climatiques et sanitaires, est la concentration en nombre de particules. D'autant plus, le Tableau 1 révèle une composition chimique complexe de la matière particulaire restante. 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.

#### **1.2.4. La composition chimique de l'aérosol**

D'un point de vue chimique (cf. Tableau 1), nous pouvons distinguer deux grandes catégories pour caractériser l'aérosol i.e. une fraction inorganique et une fraction carbonée (organique, carbone suie).

- **Fraction inorganique**

D'une part, les poussières minérales et les sels de mers composent majoritairement la matière particulaire inorganique d'origine primaire (Finlayson-Pitts and Pitts Jr 1999). Les poussières minérales sont constituées d'argiles, de quartz et de calcite, et sont formées sous l'action mécanique du vent sur les sols par érosion ou resuspension (Schwikowski *et al.* 1995). Elles sont de nature hydrophobe, à savoir une faible capacité d'absorption de l'eau (Andreae and Rosenfeld 2008). Les aérosols marins, eux, ont une composition chimique très proche de l'eau de mer constituée de chlore, sodium, magnésium et potassium. Sous l'action du vent à la surface des océans, des vagues se forment et se brisent entraînant la projection de microgouttelettes dans l'air, alors emportées et séchées par le vent. Ces derniers sont d'excellents noyaux de condensation permettant la formation des nuages puisqu'ils sont hydrophiles.

D'autre part, les aérosols constitués de sulfate et nitrate regroupent l'essentiel de la matière particulaire inorganique d'origine secondaire. Les aérosols sulfatés sont formés par oxydation du dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) en phase gazeuse, émis par les volcans ou la combustion de matières à fortes teneur en  $\text{SO}_2$  comme le charbon, en ion sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) qui est présent dans l'atmosphère sous forme d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ou de sulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). Ils sont également formés, en zone maritime, par oxydation de composés soufrés tels que le sulfure de dihydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ), le sulfure de carbone ( $\text{OCS}$ ) ou encore le diméthyle sulfure (DMS). Les aérosols nitrates, eux, sont essentiellement formés après oxydation de composés gazeux azotés en acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) ou nitrate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ ). Les principales sources de ces espèces précurseurs sont le trafic routier et les sols (Finlayson-Pitts and Pitts Jr 1999).

- **Fraction carbonée**

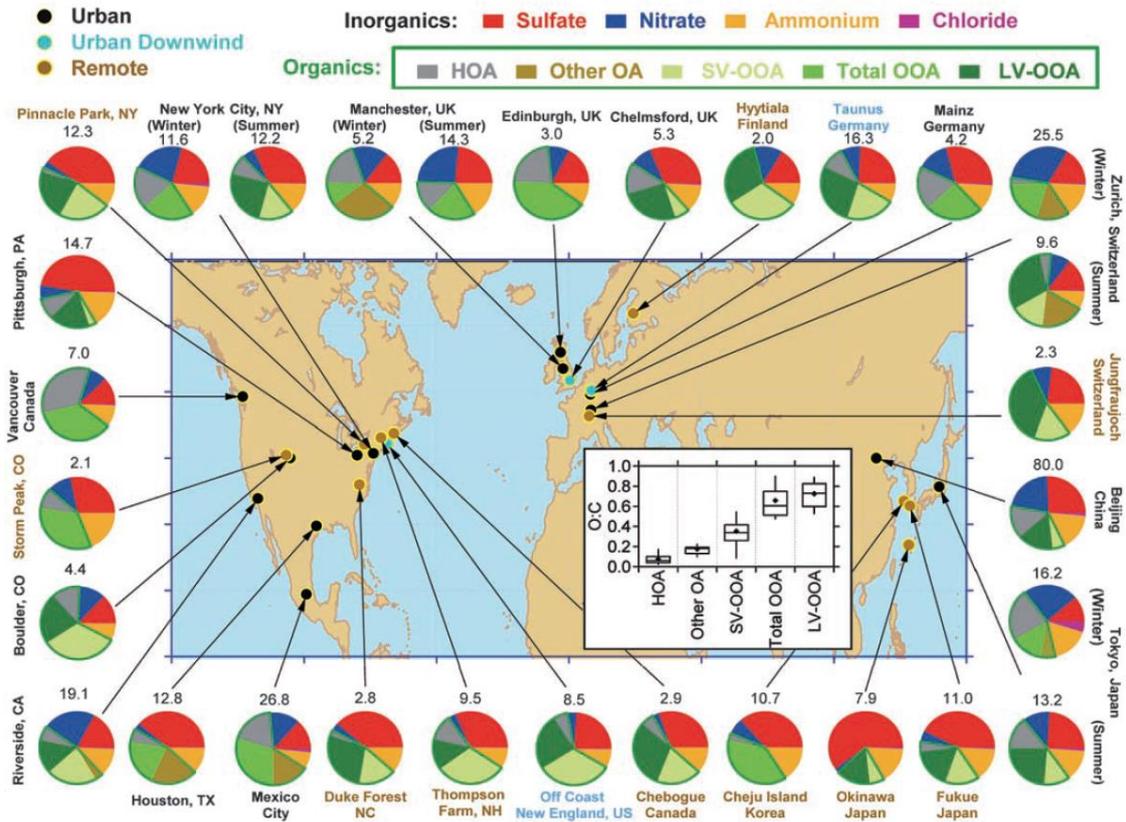
Le carbone suie et le carbone organique représentent la fraction carbonée de l'aérosol atmosphérique.

Le carbone suie est produit dans l'atmosphère par combustion de biomasse et fossile, et constitue la principale espèce absorbant le rayonnement solaire. Le carbone suie, est composé d'atomes de carbone non fonctionnalisés et fortement polymérisés. Il comporte deux sous espèces, le carbone élémentaire (EC) représentant la partie réfractaire de l'aérosol carboné, et le « black carbon » (BC) représentant la fraction la plus absorbante de ces émissions de particules de

combustion. Il est donc d'origine primaire et joue un rôle important sur le climat de par ses propriétés radiatives (Chung and Seinfeld 2002).

Au contraire du carbone suie, de nature plus complexe, le carbone organique regroupe donc tous les composés organiques fonctionnalisés contenant des hétéroatomes (tels que des oxygènes, des hydrogènes, des azotes...). Nous distinguons deux origines : la fraction primaire et secondaire. Qu'elle soit de sources naturelles ou anthropiques, la fraction primaire résulte de la condensation des vapeurs chaudes, issues de la combustion incomplète de biomasse ou matière fossile. La fraction secondaire, elle, résulte de la conversion gaz-particule après oxydation de COV précurseur d'AOS. La grande diversité des sources de précurseurs entraîne une grande variabilité dans la composition chimique de l'aérosol, rendant complexe sa spéciation (Kanakidou *et al.* 2005). Cependant, en ce qui concerne l'aérosol submicronique, une caractéristique commune peut être dégagée : la prédominance de la fraction organique (cf. Figure 10).

La Figure 10, tirée de l'étude de Jimenez *et al.* (2009), illustre, en effet, la variabilité de la composition chimique de l'aérosol atmosphérique submicroniques ( $<1 \mu\text{m}$ ) dans différentes villes à travers l'hémisphère nord en zone urbaine, périurbaine et rural. Cette figure montre que la matière organique est majoritaire pour plus de la moitié des sites de prélèvements. En effet, elle représente entre 20 à 50 % de la masse totale de la fraction ultrafine des aérosols. De surcroit, les auteurs indiquent qu'elle est essentiellement d'origine secondaire, ce sont les aérosols organiques secondaires. (Jimenez *et al.* 2009).



**Figure 10. Composition chimique des aérosols de taille inférieure à 1µm mesurée dans différentes régions de l'hémisphère Nord. L'aérosol organique est séparé en plusieurs fractions : Hydrocarbon-like OA (HOA), Semi-Volatile Oxygenated Organic Aerosol (SVOOA) et Low-Volatile Oxygenated Organic Aerosol (LV-OOA). Le degré d'oxydation (O:C) des différentes fractions d'aérosol organique est représenté dans l'encadré (Jimenez *et al.* 2009).**

Les aérosols organiques secondaires regroupent une grande diversité de famille chimique telle que les composés oxygénés, les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les hydrocarbures aliphatiques. Cette diversité implique des caractéristiques physico-chimiques (solubilité, volatilité, polarité, etc...) très variés au sein de l'AOS qui seront détaillées dans la suite du manuscrit. Néanmoins, nous pouvons déjà souligner qu'un facteur discriminant permettant de classer cette matière particulaire, et d'en dégager des propriétés, existe : il s'agit de son taux d'oxygénation traduit par le facteur O/C (cf. encadré de la Figure 10).

### 1.3. Les aérosols organiques secondaires (AOS)

Comme nous l'avons présenté, la fraction ultrafine de l'aérosol atmosphérique comporte une composante organique significative essentiellement d'origine secondaire (Zhang *et al.* 2007; Jimenez *et al.* 2009). En effet, il est maintenant bien établi que l'aérosol organique secondaire (AOS) impacte significativement le système climatique et la santé de l'être humain. Mécanismes réactionnels impliqués dans la formation d'AOS, composition chimique, réactivité en phase particulaire et rendements de production sont autant de connaissances indispensables à l'évaluation de ces impacts environnementaux. Toutefois, ces dernières décennies, malgré des progrès majeurs dans notre compréhension des propriétés physico-chimiques et de la formation d'AOS, un certain nombre d'indicateurs montre que nos savoirs sont encore lacunaires et associés à de grandes incertitudes. Il apparaît alors nécessaire de les améliorer, notamment en ce qui concerne les processus.

#### 1.3.1. La formation des aérosols organiques secondaires

Les aérosols organiques secondaires (AOS) sont formés par oxydation progressive des composés organiques volatils (COV) impliquant entre autre la formation de CO et de CO<sub>2</sub>, mais surtout de nombreuses espèces secondaires fonctionnalisées. Ces dernières sont généralement appelées composés organiques non/semi-volatils. Ils possèdent des pressions de vapeur saturante plus faible que le précurseur dont ils sont issus, et sont donc en mesure de se partager entre la phase gazeuse et la phase particulaire selon deux processus :

- **La nucléation homogène**

La nucléation homogène se produit lors d'une sursaturation de la phase gazeuse. Le degré de sursaturation d'un gaz A dans une masse d'air à température T, est décrit par le rapport de saturation S :

$$S = \frac{P_A}{P_A^{\text{sat}}(T)},$$

avec  $P_A$ , la pression de vapeur du gaz A, et  $P_A^{\text{sat}}(T)$ , la pression de vapeur saturante de A à l'équilibre avec sa phase liquide à une température T. Ainsi, pour que la nucléation homogène ait lieu, il faut que le rapport S soit supérieur à 1, c'est à dire il faut que la concentration des produits en phase gazeuse soit telle que les molécules puissent former un « embryon » ou un cluster. Lorsque le nombre de molécules dans le cluster est suffisamment grand pour atteindre une taille

critique, il devient stable et forme une nouvelle particule. En revanche, les clusters ayant une taille inférieure à celle critique ont tendance à s'évaporer.

- **La nucléation hétérogène (ou condensation)**

La condensation, quant à elle, nécessite la présence d'un support solide ou liquide. Généralement, ce support est en réalité une particule déjà présente dans l'atmosphère. Ainsi, la condensation ne contribue pas à créer de nouvelles particules mais plutôt à transformer les particules préexistantes.

Dans l'atmosphère, lorsque la concentration de particules préexistantes est importante, les processus de formation d'AOS issus de la condensation prédominent. Ainsi, les conditions favorables aux épisodes de nucléation homogène sont des milieux riches en composés gazeux condensables et pauvres en particules préexistantes.

Ces deux populations de particules ont des diamètres allant de l'ordre de quelques nanomètres à des dizaines de nanomètres, et constituent le mode nucléation (cf. partie 1.2.2). Suite à leur formation, ces particules sont soumises à des forces, thermiques (mouvements browniens), cinématiques sous l'action d'un champ extérieur, ou dynamiques (turbulences), qui régissent la coagulation.

Ce processus de coagulation de particules est le mécanisme principal agissant sur le comportement des aérosols du mode nucléation. Il s'agit de l'adhésion d'une particule avec une ou plusieurs autres, entraînant une augmentation de la taille et une diminution en nombre. Ce processus est très bien documenté, plusieurs ouvrages (Kulkarni *et al.* 2011; Hinds 2012; Seinfeld and Pandis 2012) décrivent la théorie de coagulation. Outre les forces mises en jeu dans ce processus, le taux de coagulation dépend essentiellement de la taille et du nombre de particules. Par exemple, pour deux particules de même diamètre, le taux de coagulation est minimum alors qu'il augmente avec la différence de taille. Par conséquent, des particules nouvellement formées de l'ordre du nanomètre issues de la nucléation homogène coaguleront plus efficacement avec des particules de l'ordre de la dizaine de nanomètre issues de la condensation. Toutefois, lors d'évènement de nucléation la concentration de particules ultrafines est si élevée par rapport aux particules préexistante que la coagulation entre ultrafines dominera.

La Figure 11 résume l'ensemble des processus physique régissant l'aérosol organique secondaire, de sa formation par nucléation ou condensation jusqu'à la coagulation.

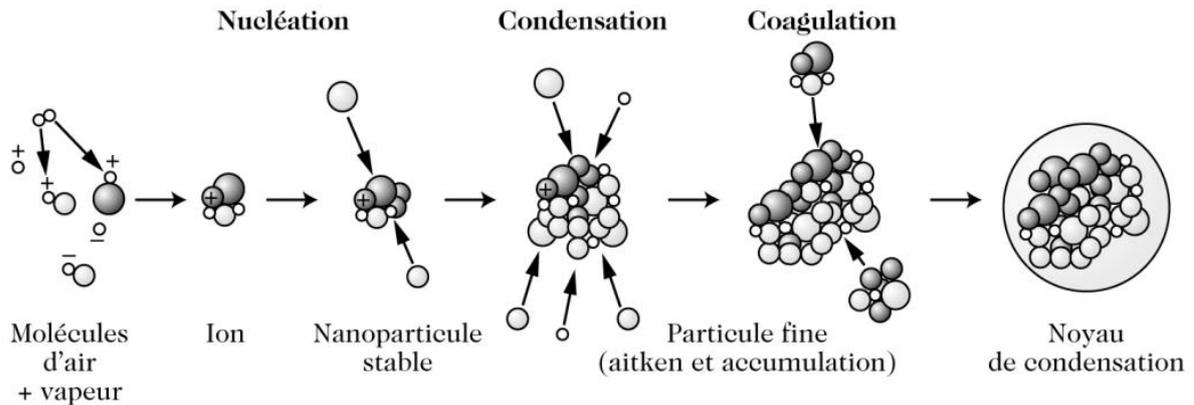


Figure 11. Schéma du mécanisme de formation de l'AOS et de sa croissance par condensation et coagulation (Delmas *et al.* 2005)

### 1.3.2. Composés précurseurs d'aérosol organique secondaire

Les sources des COV précurseurs d'AOS peuvent être d'origine naturelle (biogénique) ou liée aux activités humaines (anthropique). Ces dernières années, il a été montré qu'à l'échelle mondiale, les émissions de COV biogénique étaient un ordre de grandeur supérieur à ceux des COV anthropiques (Guenther *et al.* 1995), et qu'à cette échelle, ceux-ci étaient donc largement majoritaires.

#### 1.3.2.1. Biogéniques

Le flux annuel global des émissions de COV d'origine biogénique (COVB) est estimé à 1150 Tg de carbone par an (Guenther *et al.* 1995). Ces émissions sont dominées par la végétation ou par les écosystèmes forestiers, mais peuvent provenir également des océans dans une moindre mesure. Les conditions environnementales telles que la température, le rayonnement solaire et l'humidité relative gouverne l'émission de ces COVB.

Parmi ces COVB, nous distinguons trois différentes classes de terpénoïdes : les hémiterpènes, les monoterpènes et les sesquiterpènes. Ils sont définis par leur squelette de carbone composé de  $n$  unités d'isoprène.

- **hémiterpène ( $n=1$  ;  $C_5H_8$ )**

L'isoprène (2-Méthylbuta-1,3-diène) est le représentant principal de la famille des hémiterpènes qui compte aussi le méthylbutanol (MBO). C'est le COVB le plus émis à l'échelle de

la planète. Son flux d'émission globale est de l'ordre de 440 – 660 Tg de carbone par an, et à lui seul, il compte pour plus de la moitié des COVB dans l'atmosphère (Guenther 2006). Ainsi, pendant longtemps il fut considéré comme composés d'intérêt atmosphérique que par son abondance et à la présence de doubles liaisons, lui conférant une très grande réactivité vis-à-vis des agresseurs radicalaire. Toutefois, une étude menée sur la spéciation chimique de l'aérosol en forêt amazonienne par l'équipe de M. Claeys a permis l'identification de nombreux composés organiques polaires mais surtout la détection d'espèces en phase particulaire telles que le 2-méthyltétrol et l'acide 2-méthylglycerique (Claeys *et al.* 2004). Ces derniers présentant une structure similaire à celle de l'isoprène et ne possédant pas de source primaire, il a été conclu que l'isoprène en était le précurseur. Bien que les principaux produits d'oxydation de l'isoprène soient très volatils, cette découverte a permis de démontrer que l'isoprène contribuait à la formation d'AOS. Suite à cette publication, de nombreuses études de laboratoire (Edney *et al.* 2005; Kroll *et al.* 2005; Böge *et al.* 2006; Brégonzio-Rozier *et al.* 2015) et de terrain (Edney *et al.* 2005; Kourtchev *et al.* 2005) ont confirmé le caractère précurseur d'AOS de l'isoprène. En effet, malgré de faible rendement (de l'ordre du %) observé dans ces études, les quantités d'AOS attribuable à l'isoprène peuvent être considérables du fait de sa concentration importante dans l'atmosphère.

- **monoterpène (n=2 ; C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>)**

Les monoterpènes se composent essentiellement d' $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène,  $\Delta^3$ -carène, camphène, sabinène et limonène, et sont considérés comme des précurseurs majeurs d'AOS depuis de nombreuses années (Hallquist *et al.* 2009). Ils constituent à l'échelle globale environ 11 % des COVB (Guenther *et al.* 1995) et dans certaines régions leurs émissions peuvent surpasser celles de l'isoprène, comme par exemple au nord de l'Europe (Rinne *et al.* 2000), dans le bassin méditerranéen (Owen *et al.* 2001; Fares *et al.* 2013) ou encore en Sibérie (Ruuskanen *et al.* 2007). De nombreuses études d'ozonolyse et de photooxydation de ces espèces ont montré de fort rendement de production d'AOS allant de quelques pourcent à 50 % selon le précurseur et les conditions environnementales (Chiappini 2006; Ng *et al.* 2007; Maurin 2013).

- **sesquiterpène (n=3 ; C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>)**

Parmi les terpènes, les sesquiterpènes présentent des concentrations inférieures aux monoterpènes et l'isoprène, cependant ils sont considérés comme des contributeurs important d'AOS. En effet, par exemple Ng *et al.* (2007) et Lee *et al.* (2006) (références incluses) ont observé des rendements de production dépassant les 100%. Il est à noter que le rendement d'AOS est défini

sur une base de concentration massique, ainsi l'oxydation du composé précurseur (ajout de fonction contenant des atomes d'O ou de N) peut conduire à des rendements supérieurs à 100%.

### 1.3.2.2. Anthropiques

A l'échelle globale, bien que les composés organiques anthropiques ne représentent que 10% des COV totaux, proches des zones d'émissions leurs contributions à la production d'AOS deviennent prépondérantes devant les AOS biogéniques (Volkamer *et al.* 2006; Aiken *et al.* 2009; Fushimi *et al.* 2011). Par ailleurs, depuis la révolution industrielle, Hoyle *et al.* (2009) a évalué que la quantité d'AOS a augmenté de 51% dues aux émissions anthropiques. Dans une étude subséquente (Hoyle *et al.* 2011), les auteurs ont montré que l'introduction dans l'atmosphère de COV lié aux activités humaines augmentait la production d'AOS biogéniques.

Les composés organiques anthropiques, sont essentiellement issus de processus de combustion de biomasse (chauffage, feu de bois, feux de forêt, agriculture...), de carburant fossiles (pétrole, charbon, gaz naturel, transports, chauffage...), et également d'évaporation (exploitation lié aux activités du pétrole, station essence, peinture...). Ils regroupent une grande diversité d'espèces telles que des composés volatils oxygénés à chaînes courtes, des composés aromatiques, des alcènes et des alcanes.

- **Composé oxygéné à chaîne courte**

Du fait de leurs hautes volatilités, pendant longtemps ces espèces ont systématiquement été exclues comme précurseurs d'AOS, en passant par un transfert de masse entre la phase gazeuse et particulaire. Néanmoins, des études récentes ont démontré une voie de formation d'AOS supplémentaire via le passage de ces composés oxygénés en phase aqueuse. En effet, à travers les gouttelettes nuageuses, ces molécules solubles comme le glyoxal ou le méthylglyoxal peuvent subir des processus d'oxydation et/ou de polymérisation menant à la formation d'espèces de faible volatilité qui après évaporation de la gouttelette d'eau sont susceptibles de rester en phase particulaire (Ervens *et al.* 2011; Brégonzio-Rozier *et al.* 2016).

- **Les composés aromatiques**

Outre leur contribution à la formation d'ozone, les composés aromatiques sont reconnus en tant que précurseurs d'AOS depuis plusieurs décennies (Stern *et al.* 1987; Odum *et al.* 1996; Forstner *et al.* 1997). Dans la plupart des milieux urbains, le toluène est le composé le plus

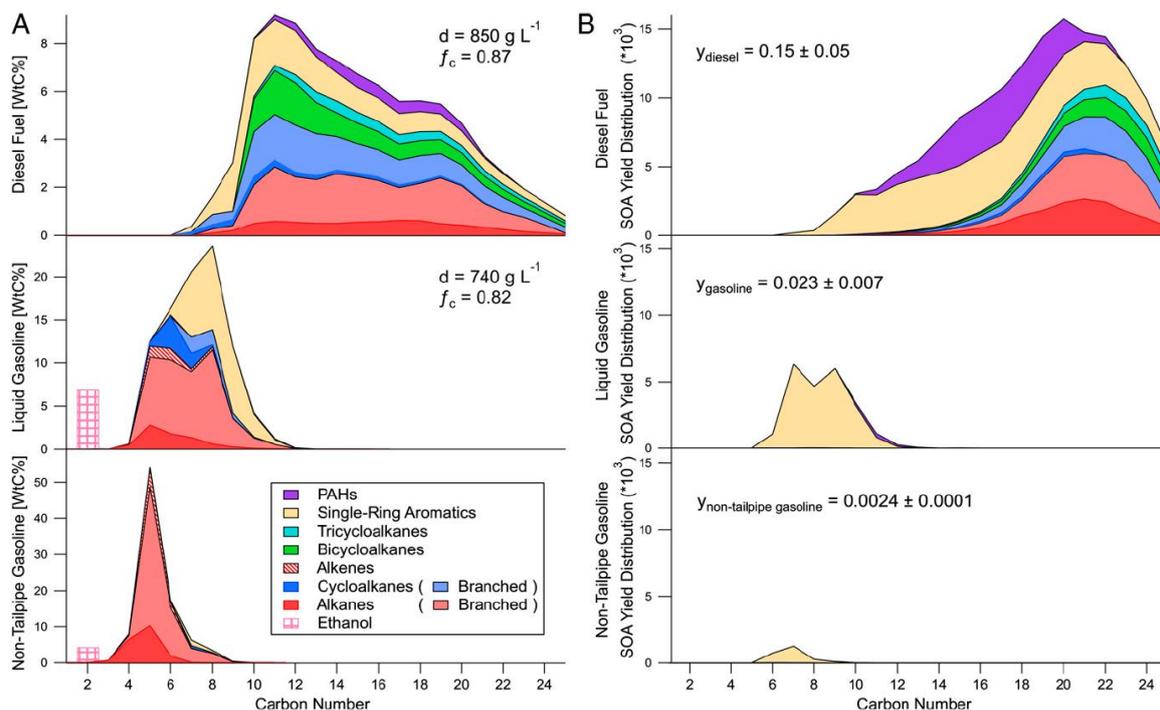
abondant suivi par le benzène et d'autres alkylbenzènes en C<sub>8</sub> – C<sub>9</sub> (Calvert 2002). Ils peuvent représenter jusqu'à 30% des COV anthropiques (Lurmann *et al.* 1992; Calvert *et al.* 2002) et présenter des rendements allant du pourcent à 60% (Ng *et al.* 2007).

Par ailleurs, leurs photodégradations atmosphériques mènent notamment à la formation de glyoxal (Kanakidou *et al.* 2005), qui est également une source indirecte d'AOS comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent. La première étape d'oxydation des composés aromatiques – réaction avec le radical OH – est relativement bien caractérisée, en revanche notre connaissance des mécanismes détaillés qui ont lieu après la réaction initiale sont bien moins connus que ceux des alcanes et des alcènes.

- **Les alcanes**

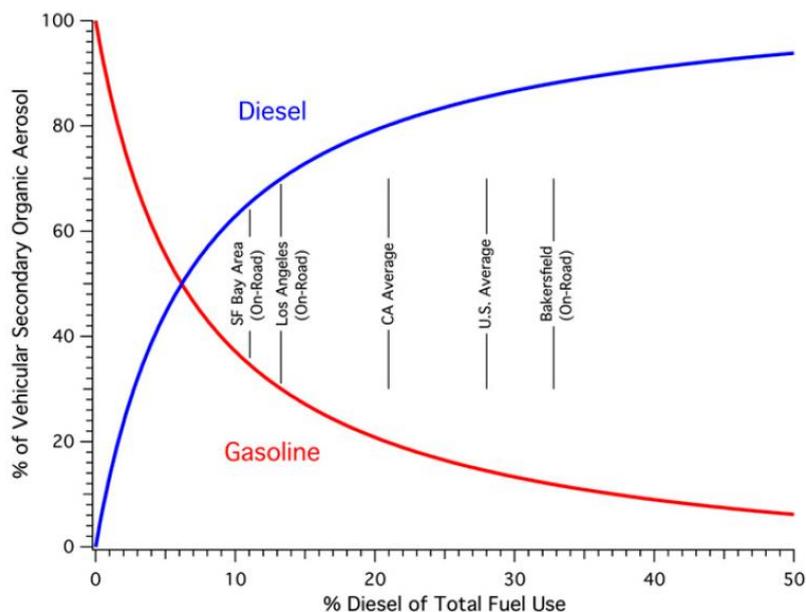
En zone urbaine et périurbaine, les alcanes constituent environ 40 à 50% des COV totaux (Lurmann *et al.* 1992; Calvert *et al.* 2000). Ils sont essentiellement émis dans l'atmosphère par le transport automobile, les engins à moteur, et par évaporation des carburants qui se trouvent dans les véhicules et les stations essence. Cette famille de COV est donc une classe majeure des combustibles liquides.

Parmi les combustibles liquides, nous distinguons généralement le diesel et l'essence. Ils sont composés d'éthanol, d'alcène, d'aromatique mais surtout d'alcane possédant différentes structures (linéaire, branché, cyclique et polycyclique). La Figure 12A tirée de l'étude de Gentner *et al.* (2012), nous montre la contribution de chacune de ces espèces en fonction du nombre d'atomes de carbone. Comme nous pouvons le voir, le diesel possède une large distribution allant de 8 à 25 atomes de carbone avec un pic autour de 10 à 13 atomes de carbone, alors que l'essence possède une distribution plus étroite de 4 à 12 atomes de carbone.



**Figure 12. Distribution en masse (A) et potentiel de formation d'AOS (B) à partir des émissions issues de la combustion du diesel et de l'essence, et de l'évaporation seule de l'essence.  $d$  et  $f_c$  correspondent à la densité et à la fraction carboné, respectivement.  $y$  est le rendement de production d'AOS pour une quantité équivalente de vapeur imbrulée émise par les différents sources de carburant (Gentner *et al.* 2012).**

La Figure 12B, elle, nous montre le potentiel de formation d'AOS calculé en fonction du nombre d'atomes de carbone. Pour la même masse de carburants imbrulés émise, les gaz d'échappement issus du diesel forment jusqu'à 6.5 fois plus d'AOS que ceux de l'essence. En effet, si nous considérons un échantillon de véhicules distribué équitablement entre le diesel et l'essence, alors la contribution en AOS des vapeurs imbrulées de l'essence devient négligeable en comparaison du diesel (cf. Figure 13), comme c'est le cas par exemple en France, où le parc automobile comptait 57% de véhicule diesel en 2015 (CCFA 2015).



**Figure 13. Pourcentage de véhicule diesel et essence contribuant à la production d'AOS de 0 à 50% de véhicule utilisant le diesel comme carburant (Gentner *et al.* 2012)**

Ainsi, cette étude montre que la source majeure d'AOS en zone urbaine et périurbaine est due aux émissions des gaz d'échappement de véhicule diesel et ces vapeurs sont en particulier composées majoritairement d'alcane (~ 75%) à chaîne longue (de 10 à 25 atomes de carbone).

Au contraire, de récentes études (Bahreini *et al.* 2012; Hayes *et al.* 2013), s'appuyant sur une campagne de mesure réalisée dans le bassin de Los Angeles (LA), montrent que la contribution en AOS issue des émissions des véhicules essences domine celles des diesels, les jours où les émissions des deux types de carburant sont équivalentes. Néanmoins, ces études présument que les émissions des véhicules sont la principale source d'AOS d'origine anthropique dans le bassin de LA.

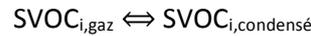
D'autre part, toujours autour de cette campagne dans le bassin de LA, une étude (Chan *et al.* 2013), portant sur la caractérisation chimique de la matière organique atmosphérique au niveau moléculaire, montre que la matrice non résolue, composante majoritaire de la fraction organique (~80% (Schauer *et al.* 1999; Schauer *et al.* 2002)), contient essentiellement des alcanes à longue chaîne (20 à 25 atomes de carbone) et une fraction mineure de composés aromatiques et oxygénés. La matrice non résolue réfère à toutes les molécules organiques formant une matrice complexe difficilement séparable par chromatographie, appelée UCM (« unresolved complexe mixture »).

Une spéciation détaillée des composés précurseurs d'AOS fournit ainsi une compréhension des sources d'AOS et des processus de formation. Leur bonne connaissance est indispensable pour représenter la formation d'AOS dans les modèles.

### 1.3.3. Partitionnement gaz/particule

Afin de représenter la formation d'AOS, il est nécessaire de décrire les équilibres de partage qui régissent la répartition des composés organiques semi-volatils (SVOC) entre la phase gazeuse et particulaire.

Pankow (1994) a décrit le transfert de phase par un processus d'absorption des SVOC au sein de la phase condensée, qui peut être représenté par un équilibre entre les composés en phase gazeuses et particulaires :



Cet équilibre est caractérisé par une constante de partage  $K_{p,i}$  ( $\text{m}^3/\mu\text{g}$ ) :

$$K_{p,i} = \frac{C_{p,i}}{C_{g,i} C_{OA}}$$

avec  $C_{p,i}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et  $C_{g,i}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) respectivement les concentrations massiques des SVOC<sub>i</sub> en phase gazeuse et particulaire, et  $C_{OA}$  la concentration massique totale d'aérosol organique ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) disponible. Cette relation révèle le rôle clé de la matière particulaire organique préexistante. En effet, Odum *et al.* (1996) a montré que plus la masse organique disponible est grande, plus le rendement de transfert des SVOC en phase condensée est grand. Le transfert de phase est par conséquent non linéaire.

A chaque étape d'oxydation du système, impliquant une perturbation des concentrations en SVOC<sub>i</sub>, le système cherche toujours à revenir à l'état d'équilibre soit par évaporation ou condensation. Cet équilibre est régi par la loi thermodynamique de Raoult :

$$P_i = \gamma_i x_i P_{i,\text{sat}}$$

avec  $P_i$  et  $P_{i,\text{sat}}$  respectivement les pressions de vapeur partielle et saturante du SVOC<sub>i</sub>,  $\gamma_i$  sa fraction molaire, et  $x_i$  le coefficient d'activité de la phase condensée. Le coefficient d'activité caractérise l'écart d'idéalité du système. La notion d'idéalité détermine les affinités entre les SVOC. Pour un mélange idéal, où les forces d'interactions entre chaque composé sont semblables, les coefficients d'activité sont égaux à 1. Toutefois, en réalité, ce mélange est caractérisé par une composition

chimique complexe et des forces d'interactions différentes entre les molécules. De ce fait, ce coefficient d'activité peut varier de 0.8 à 1.1 en condition sèche, et de 0.7 à 2.1 à 85% d'humidité relative (Bowman and Melton 2004).

À partir de la loi de Raoult, nous pouvons donc calculer la constante de partage  $K_p$  comme il suit :

$$K_{p,i} = \frac{R T}{10^6 \gamma_i P_{i,sat} \overline{M}_w}$$

avec R la constante des gaz parfaits ( $8,2 \times 10^{-5} \text{ atm.m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), T la température (K), et  $\overline{M}_w$  la masse molaire moyenne de l'aérosol organique ( $\text{g.mol}^{-1}$ ). Le transfert de phase est donc gouverné par les pressions de vapeur saturante des SVOC et par la température.

Outre la présence du terme de la température au numérateur de cette expression, la pression de vapeur saturante, au dénominateur, dépend encore plus fortement de celle-ci. Une diminution de température conduit à une telle baisse de la pression de vapeur saturante que le transfert en phase condensée s'en trouve favorisé. Cette dépendance en température peut être représentée par la relation de Clausius-Clapeyron :

$$P_{i,T_2} = P_{i,T_1} e^{\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

avec  $\Delta H_{vap}$  l'enthalpie de vaporisation de i.

La volatilité des SVOC dépend certes de la température, mais elle est également déterminée par les propriétés physico-chimiques de l'espèce considérée, comme son poids moléculaire et son degré de substitution par des fonctions oxygénées. Le Tableau 2 présente la variation de la pression de vapeur saturante dû à l'ajout de différentes fonctions sur un composé organique de référence.

**Tableau 2. Changement de pression de vapeur saturante d'un composé organique induite par l'ajout d'un groupe fonctionnel (Pankow and Asher 2008).**

Groupement fonctionnel	Structure	Variation de la pression de vapeur saturante (298 K) <sup>a</sup>
Groupement carboné	-CH <sub>2</sub> , ...	0,35
Cétone	-C(O)-	0,1
Aldéhyde	-C(O)H	0,085
Nitrate	-ONO <sub>2</sub>	6,8 x 10 <sup>-3</sup>
Hydroxyle	-OH	5,7 x 10 <sup>-3</sup>
Peroxyacide	-C(O)OOH	3,2 x 10 <sup>-3</sup>
Acyle peroxy-nitrate	-C(O)OONO <sub>2</sub>	2,7 x 10 <sup>-3</sup>
Hydroperoxy	-OOH	2,5 x 10 <sup>-3</sup>
Acide carboxylique	-C(O)OH	3,1 x 10 <sup>-4</sup>

<sup>a</sup> Facteur multiplicatif

A partir de ce tableau, nous pouvons facilement extraire plusieurs informations clés. Pour une molécule organique :

- un ajout de trois atomes de carbones à la chaîne carboné abaisse la pression de vapeur saturante d'un ordre de grandeur
- un ajout d'un groupe fonctionnel oxygéné peut abaisser la pression de vapeur saturante d'un ordre de grandeur (pour une fonction carbonyle) à quatre ordres de grandeur (pour une fonction acide carboxylique)

Par ailleurs, ce tableau nous montre qu'une bonne connaissance des mécanismes réactionnels des COV menant à la formation de ces espèces fonctionnalisés est indispensable dans l'évaluation des quantités d'AOS produites dans l'atmosphère et donc des impacts environnementaux.

En revanche, afin d'exprimer la volatilité des espèces chimiques nous utilisons habituellement la concentration « critique » ou « saturante » ( $C^*$  en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) plutôt que la pression de vapeur saturante. Elle est définie comme l'inverse du coefficient de partage :

$$C_i^* = \frac{1}{K_{p,i}} = \frac{10^6 \gamma_i P_{i,sat} \overline{M}_w}{R T}$$

Lors de ces dernières décennies, la nomenclature utilisée pour désigner les classes de volatilité des composés organiques a beaucoup évolué et peut être très différente d'une étude à une autre. Ces différences de nomenclature peuvent conduire à des interprétations erronées et même réduire l'impact d'études qui seraient pertinentes. Dans ce contexte, Murphy *et al.* (2014) a proposé une nomenclature unifiée pour la classification des aérosols organiques qui convient aux études de laboratoire, de terrain et de modélisation. Les auteurs ont classé les espèces organiques en cinq grandes catégories de volatilité :

- les **ELVOC** (Extremely Low VOC) correspondent aux espèces de très faible volatilité et sont présentes uniquement dans la phase condensée avec une gamme de volatilité de :  $C_i^* \leq 3.2 \cdot 10^{-4} \mu\text{g}/\text{m}^3$
- les **LVOC** (Low VOC) correspondent aux espèces de faible volatilité et se trouvent principalement en phase condensée, avec une gamme de volatilité de :  $3.2 \cdot 10^{-4} < C_i^* < 3.2 \cdot 10^{-1} \mu\text{g}/\text{m}^3$
- les **SVOC** (semivolatil VOC) correspondent aux espèces semi-volatiles et sont présentés dans les deux phases dépendant de la concentration massique d'aérosol organique disponible, avec une gamme de volatilité de :  $3.2 \cdot 10^{-1} < C_i^* < 3.2 \cdot 10^2 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- les **IVOC** (Intermediate VOC) correspondent aux espèces de volatilité intermédiaire et se retrouvent majoritairement dans la phase gazeuse, avec une gamme de volatilité de :  $3.2 \cdot 10^2 < C_i^* < 3.2 \cdot 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- les **VOC** correspondent aux espèces très volatiles et se présentent uniquement dans la phase gazeuse, avec une gamme de volatilité de :  $C_i^* \geq 3.2 \cdot 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$

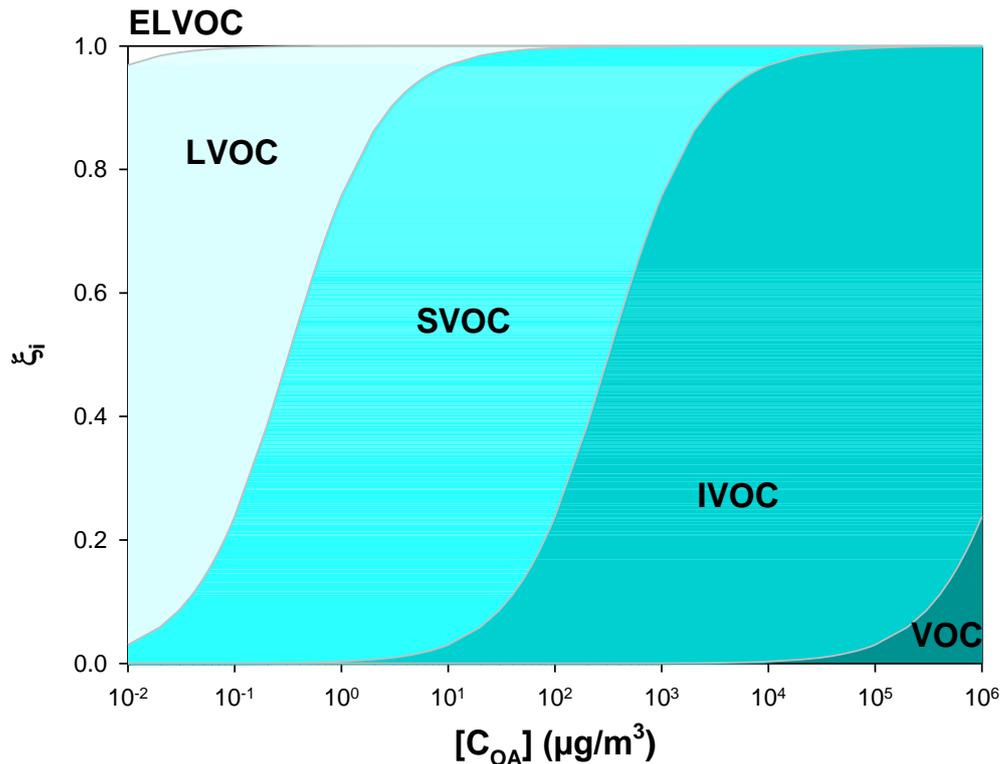
Outre la connaissance de la concentration saturante, celle de la matière organique disponible pour l'absorption est indispensable pour calculer le partage entre la phase gazeuse et la phase particulaire. En utilisant le modèle de Pankow, Donahue *et al.* (2006) a proposé une relation équivalente basée sur la fraction ( $\xi_i$ ) d'une espèce *i* en phase condensée par rapport à sa concentration totale dans l'air exprimée comme il suit :

$$\xi_i = \frac{C_{p,i}}{C_{p,i} + C_{g,i}}$$

Cette fraction,  $\xi_i$ , peut également s'exprimer en fonction de la concentration saturante et la loi de Raoult :

$$\xi_i = \frac{1}{1 + \frac{C_{p,i}}{C_{g,i}}} = \frac{1}{1 + \frac{C_i^*}{C_{OA}}} = \frac{1}{1 + \frac{\gamma_i P_{i,sat} \overline{M}_w}{RT C_{OA}} \times 10^6}$$

La Figure 14 représente la dépendance de la fraction en phase condensée selon la matière organique disponible pour l'absorption, pour les bornes des cinq classes de volatilité décrit au-dessus.



**Figure 14. Variation de la fraction  $\xi_i$  d'une espèce  $i$  en phase condensée à l'équilibre thermodynamique en fonction de la concentration d'aérosol organique disponible pour l'absorption.**

La gamme de concentration de la matière organique ( $C_{OA}$ ) illustrée sur cette figure n'est pas représentative des conditions réelles atmosphériques. Cependant, elle permet de représenter le partage entre la phase gazeuse et la phase particulaire de toutes les classes de volatilité des espèces organiques. Nous pouvons ainsi observer que les COV commencent à contribuer à la phase condensée à partir de  $10\,000\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  ce qui n'est pas pertinent en réalité. Pour des concentrations plus réalistes de l'ordre de  $0.1$  à  $80\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  (correspondant au seuil d'alerte et d'action gouvernementale antipollution pour les  $\text{PM}_{10}$ , fixée par la législation française), les COV sont exclusivement en phase gazeuse. Les IVOC, eux, ne participent que très peu à la phase condensée dans l'atmosphère, excepté les jours de forte de pollution où les  $\text{PM}_{10}$  peuvent atteindre une concentration de  $100\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Les IVOC ces jours-là peuvent donc se partager significativement dans

la phase particulaire à hauteur de 25%. Quant aux SVOC, ils sont les plus sensibles à ce processus de partage, sur une plage de concentration de matière organique disponible de 0 à 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , ils se partagent de quelques pourcent à 100% pour une concentration saturante ( $C_i^*$ ) de  $3.2 \times 10^{-1} \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Enfin, les LVOC et ELVOC se retrouvent majoritairement en phase condensée du fait de leur très faible pression de vapeur saturante.

### 1.3.4. Vieillessement et réactivité en phase condensée

Une fois formé, les AOS, sont soumis à des processus physiques et chimiques qui impliquent une évolution des caractéristiques intrinsèques de l'AOS au cours de son transport dans l'atmosphère. Nous parlons alors de vieillissement de l'aérosol organique. A l'heure actuelle, nous avons identifié plusieurs mécanismes de vieillissement qui contribuent à modifier la composition chimique de l'AOS. La Figure 15 résume l'ensemble de ces processus.

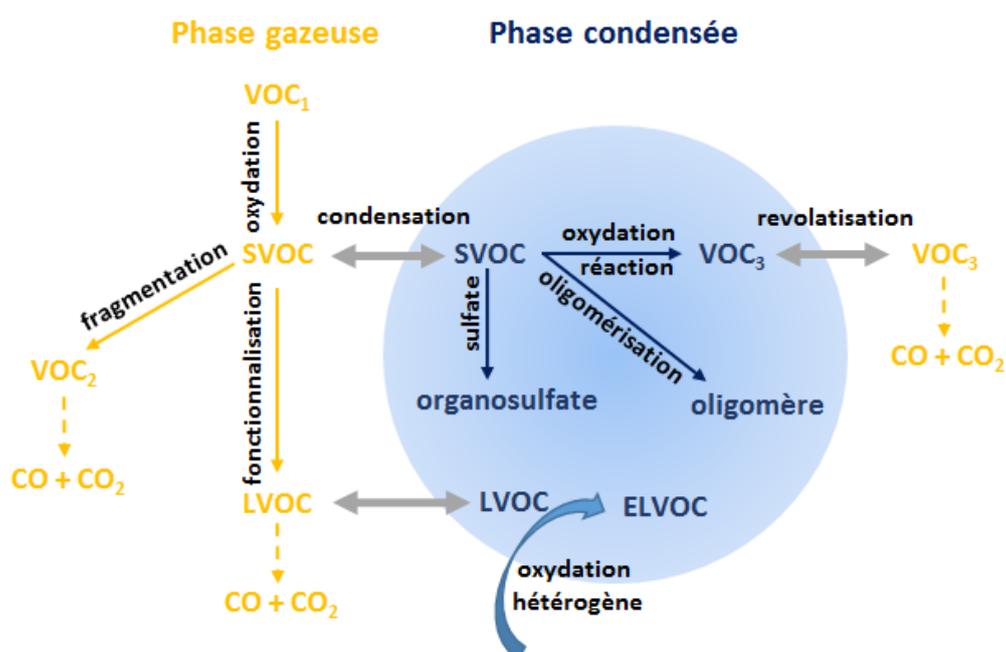


Figure 15. Schéma simplifié de l'oxydation progressive d'un COV menant à la formation d'AOS et des processus en phase condensée.

#### 1.3.4.1. Réactivité en phase gazeuse

Comme nous l'avons présenté dans la partie 1.1.5, un des facteurs critiques régissant la volatilité des espèces organiques est le rapport de branchement entre trois voies principales, la fragmentation, la fonctionnalisation et l'oligomérisation (ou accrétion que nous détaillerons dans la partie 1.3.4.2). Outre la dilution, par mouvement des masses d'air vers une zone non polluée,

déplaçant l'équilibre de partage et conduisant à une revolatilisation de l'AOS, l'oxydation progressive des espèces intermédiaires, qui sont en équilibre entre la phase gazeuse et particulaire, peut mener :

- ❖ soit à la fonctionnalisation, entraînant un déplacement d'équilibre dans le sens de la phase condensée et donc conduisant à une augmentation de la concentration en AOS
- ❖ soit à la fragmentation, entraînant un déplacement d'équilibre dans le sens de la phase gazeuse et donc conduisant à une diminution de la concentration en AOS

La compétition entre ces voies, impacte ainsi directement la gamme de volatilité des produits d'oxydation et donc la composition chimique et la production d'AOS.

### 1.3.4.2. Réactivité en phase condensée

Tout comme les espèces organiques en phase gazeuse, la phase condensée est également réactive à l'égard des oxydants atmosphériques (OH, O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>) mais également via des processus non-oxydatif.

- **Oxydation hétérogène**

Les composés organiques présents dans la phase particulaire sont susceptibles de subir des attaques par les différents oxydants atmosphériques selon des mécanismes semblables à la phase gazeuse, à savoir la fragmentation et la fonctionnalisation (Kroll and Seinfeld 2008) et synthétiquement illustrée par la Figure 16.

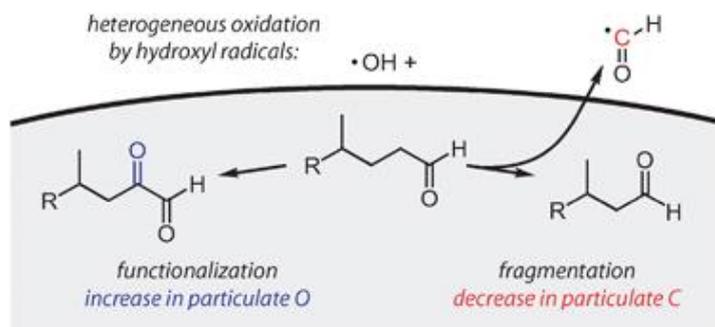


Figure 16. Réaction hétérogène initiée par le radical OH : fonctionnalisation vs fragmentation (Kroll *et al.* 2009)

Toutefois, les rapports de branchement sont très peu connus et peuvent être sensiblement différents de ceux de la phase gazeuse (Rudich *et al.* 2007). Les études portant sur l'oxydation de la matière organiques sont peu nombreuses et récentes, de ce fait nos connaissances dans ce domaine sont parcellaires. Toutefois, Kroll *et al.* (2009) ont montré que le rapport de branchement entre la fragmentation et la fonctionnalisation semble dépendre du degré d'oxydation de la matière organique. Les auteurs ont étudié le vieillissement du squalane, un alcane lourd issu de processus de combustion de formule brut  $C_{30}H_{62}$ , par le radical OH à différent taux d'exposition en réacteur à écoulement. Ils montrent que la fonctionnalisation des radicaux alcoyles est prédominante pour une faible exposition de la matière organique. En revanche, pour de forte exposition la fragmentation des radicaux alcoyles devient majoritaire. La fonctionnalisation entraîne l'accroissement de la concentration des espèces en phase condensée alors que la fragmentation du squelette carboné augmente la volatilité des espèces et permet une revolatilisation partielle ou totale des aérosols.

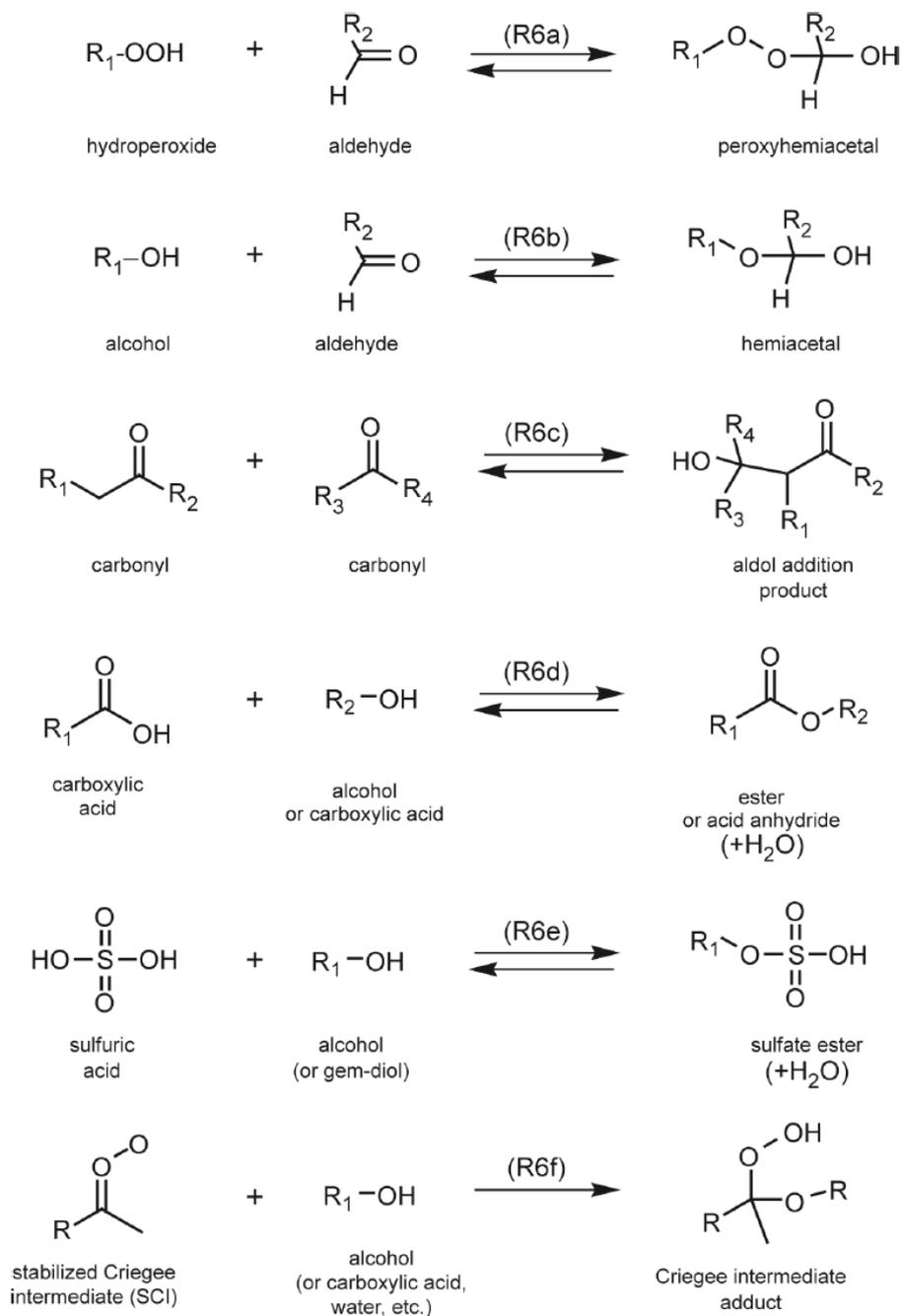
Par ailleurs, bien que peu d'études témoignent de ces mécanismes, nous trouvons dans l'aérosol atmosphérique des espèces organiques connues pour leurs sensibilité à l'oxydation (par exemple : des aldéhydes) et des oxydants puissants (tels que l'acide nitrique, les peroxydes organiques), il est donc probable que des phénomènes d'oxydo-réduction non radicalaire s'y déroulent également.

- **Oligomérisation ou accrétion**

Par opposition aux réactions oxydatives, l'oligomérisation (ou accrétion) est une réaction mettant en jeu des espèces organiques stables contenant des fonctions : carbonyles, hydroxyles, hydroperoxydes, peroxy-carbonyle et carboxyles. L'accrétion consiste en l'association de deux ou plusieurs espèces identiques ou différentes donnant un autre composé de haut poids moléculaire au sein de l'aérosol organique. Les oligomères ont été mis en évidence par des études de laboratoire (Gao *et al.* 2004; Kalberer *et al.* 2004; Kourtchev *et al.* 2015) et de terrains (Kourtchev *et al.* 2013; Kourtchev *et al.* 2014) employant la spectrométrie de masse. La Figure 17 représente les différentes réactions d'oligomérisation déterminées expérimentalement :

- la formation d'hémiacétal par réaction d'un alcool ou un hydroperoxyde avec un aldéhyde (R6a et R6b). (Jang *et al.* 2002).
- la condensation aldolique par addition de deux carbonyles (R6c). (Casale *et al.* 2007)
- la formation d'ester par réaction d'un acide carboxylique avec un alcool (R6d). (Surratt *et al.* 2006)

- la formation d'organosulfate par réaction d'un alcool avec l'acide sulfurique (R6e). (Iinuma *et al.* 2009)
- la réaction de l'intermédiaire de Criegee stabilisé avec l'eau, les alcools et les acides carboxyliques (R6f) (Heaton *et al.* 2007).



**Figure 17. Réactions d'accrétion en phase condensée proposée sur la base d'étude expérimentale (Kroll and Seinfeld 2008)**

La formation d'oligomère a également été observée en milieu aqueux par le passage de composés organiques soluble dans les gouttelettes nuageuses (Ervens *et al.* 2011) et références incluses). Le transfert en phase particulaire des espèces organiques est en outre piloté par la volatilité, cependant le passage en phase aqueuse est déterminé par la solubilité. Ainsi, bien qu'une espèce soit volatile, si elle est suffisamment hydrosoluble, elle est susceptible de passer en phase aqueuse et de subir des processus d'accrétion menant à la formation de polymère. De ce fait, une espèce très volatile et hydrosoluble comme le glyoxal a révélé le rôle clé de la chimie en phase aqueuse sur la formation d'AOS puisqu'après évaporation de la gouttelette nuageuse les espèces de haut poids moléculaire contribuent à la phase particulaire organique (Lim *et al.* 2010).

D'autre part, les réactions radicalaires en phase condensée sont potentiellement une source d'oligomère. Pour rappel, l'oxydation par un radical OH est initiée par arrachement d'un hydrogène sur la chaîne carbonée donnant ainsi un radical alkyl. Ce dernier, en règle générale réagit rapidement avec l'oxygène, toutefois en phase condensée sa concentration est plus faible que dans la phase gazeuse. Chen *et al.* (2011) a alors montré que ces radicaux alkyl étaient susceptibles de réagir avec des espèces stables insaturées pour donner des polymères.

Enfin, une bonne appréhension de ces réactions est importante afin de déterminer leur rôle sur l'évolution de l'AOS dans l'atmosphère et donc d'évaluer leur impact sanitaire et climatique.

## **1.4. Modélisation de l'aérosol organique secondaire**

L'ensemble des connaissances acquises jusqu'ici par les études menées sur le terrain et en laboratoire sur les processus physico-chimiques de l'atmosphère et en particulier sur les aérosols organiques secondaires, est le fruit d'une recherche conduite sur plusieurs décennies. La quantification des impacts sur la qualité de l'air et le système climatique des AOS nécessite également l'emploi de puissants modèles numériques, les modèles tridimensionnelles (3D) de chimie-transport (CTM). L'intégration de nos connaissances (mécanismes de dégradation des COV, vitesse de réaction, coefficient de partage, météorologie, etc...) dans ces modèles permet de simuler les phénomènes de pollution et donc de les comprendre et de les évaluer. Cet outil offre ainsi la possibilité d'évaluer la qualité de l'air et de fournir des indicateurs de la pollution atmosphérique compréhensible par les citoyens, les médias, les autorités et les « décideurs ».

Parmi les modèles incluant la formation d'AOS, il est possible de distinguer deux approches de modélisation. Une première, empirique reposant sur des paramétrisations simples développées à partir d'observation menée en laboratoire (chambre de simulation atmosphérique), et une seconde, basée sur la représentation explicite des processus physico-chimiques gouvernant la formation d'AOS. Etant donné la complexité des mécanismes de dégradation de la phase gazeuse et le niveau de détails nécessaires pour décrire l'oxydation de plusieurs milliers de COV menant à la formation d'AOS, les modèles 3D de chimie-transport sont toujours basés sur des paramétrisations empiriques et des modules chimiques réduits issus de schémas chimiques explicites.

### **1.4.1. Approche empirique**

Les modèles de chimie-transport, traitant la formation d'AOS, utilisent généralement des paramétrisations simples déterminées de façon totalement empirique sur la base d'expériences menées en chambre de simulation atmosphérique (CSA).

#### **1.4.1.1. Le modèle à deux produits dit d'Odum**

Parmi les paramétrisations utilisées dans les modèles CTM, nous retrouvons le modèle à deux produits développé par Odum *et al.* (1996). Lors d'expérience de formation d'AOS, le rendement de formation ( $Y$ ) est un indicateur clé pour caractériser un système réactionnel puisqu'il

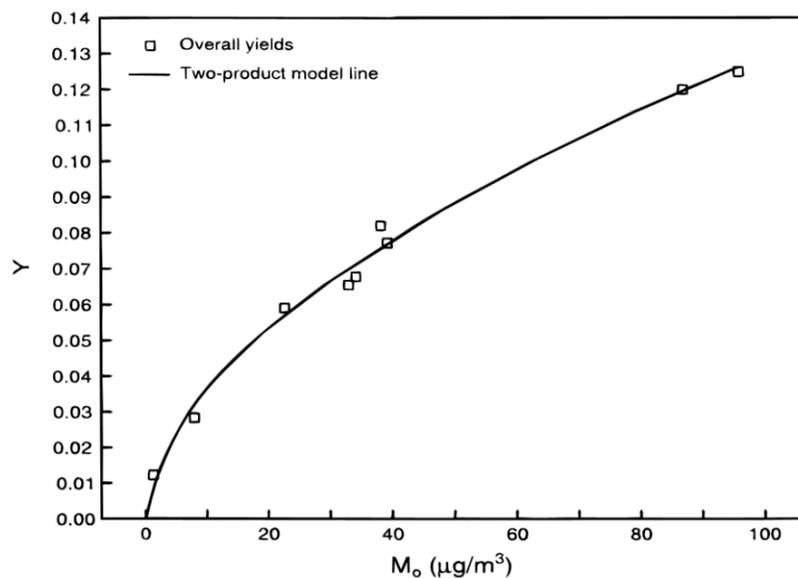
renseigne le taux de production d'AOS pour un précurseur donnée.  $Y$  est défini par l'expression suivante :

$$Y = \frac{M_o}{\Delta HC}$$

avec  $M_o$ , la concentration massique d'AOS formé et  $\Delta HC$ , la quantité de précurseur ayant réagi. Les auteurs ont en effet démontré une forte corrélation entre le rendement de formation et la masse formée d'AOS, utilisant le principe de partage entre les deux phases (cf. partie 1.3.3). Ils ont alors mis en évidence à partir d'une série d'expériences qu'il est souvent possible d'ajuster les rendements finaux à partir de deux produits semivolatils hypothétiques selon l'expression suivante :

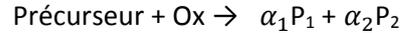
$$Y = M_o \left[ \frac{\alpha_1 K_{p,1}}{1 + K_{p,1} M_o} + \frac{\alpha_2 K_{p,2}}{1 + K_{p,2} M_o} \right]$$

avec  $(\alpha_1, \alpha_2)$  et  $(K_{p,1}, K_{p,2})$  respectivement les coefficients stœchiométriques et les constantes de partage des deux produits hypothétiques. Le rendement final correspond au rendement obtenu lorsque que le processus d'oxydation du précurseur d'AOS est terminé et que le système est à l'équilibre, à savoir lorsque la masse d'aérosol n'évolue plus et atteint son maximum. La Figure 18 montre un exemple d'application de ce modèle à deux produits qui consiste à ajuster les quatre paramètres  $(\alpha_1, \alpha_2, K_{p,1}, K_{p,2})$  aux rendements finaux déterminés en CSA afin de représenter le plus fidèlement la formation d'AOS.



**Figure 18. Exemple typique de rendement de formation d'AOS à partir de l' $\alpha$ -pinène en fonction de la masse organique particulaire. Les symboles carrés et la ligne représentent les rendement d'AOS mesurés et modélisés avec le modèle à 2-produits d'Odum *et al.* (1996), respectivement.**

En pratique, l'intégration de cette paramétrisation dans un modèle CTM consiste à implémenter une réaction d'un précurseur d'AOS avec un oxydant (Ox) produisant deux produits hypothétiques ( $P_1$  et  $P_2$ ) :



Les quantités d'AOS sont alors calculées sur la base des paramètres déterminées par le modèle d'Odum.

Toutefois, ce modèle présente quelques limites. Il ne prend pas en compte l'évolution temporelle de la masse d'AOS et les processus en phase condensée puisque seule l'oxydation du précurseur y est représentée. D'autre part, cette approche est entachée de fortes incertitudes puisque ces paramétrisations sont issues d'extrapolations, souvent, éloignées des conditions atmosphériques réelles.

#### 1.4.1.2. Le modèle Volatility Basis Set (VBS)

En revanche, l'approche « Volatility Basis Set » (Donahue *et al.* 2006), permet de simuler, avec plus de réalisme, la formation d'AOS mais également le vieillissement de l'aérosol organique. Donahue *et al.* (2006) proposent de répartir la masse des espèces organiques en fonction de la volatilité. Les auteurs définissent 4 classes de composés en fonction de la concentration saturante  $C_i^*$  :

- LVOC – les composés peu volatils –  $C_i^* < 10^{-1} \mu\text{g}/\text{m}^3$
- SVOC – les composés semi-volatils –  $10^{-1} < C_i^* < 10^3 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- IVOC – les composés intermédiaires –  $10^3 < C_i^* < 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- COV – les composés volatils –  $C_i^* \geq 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$

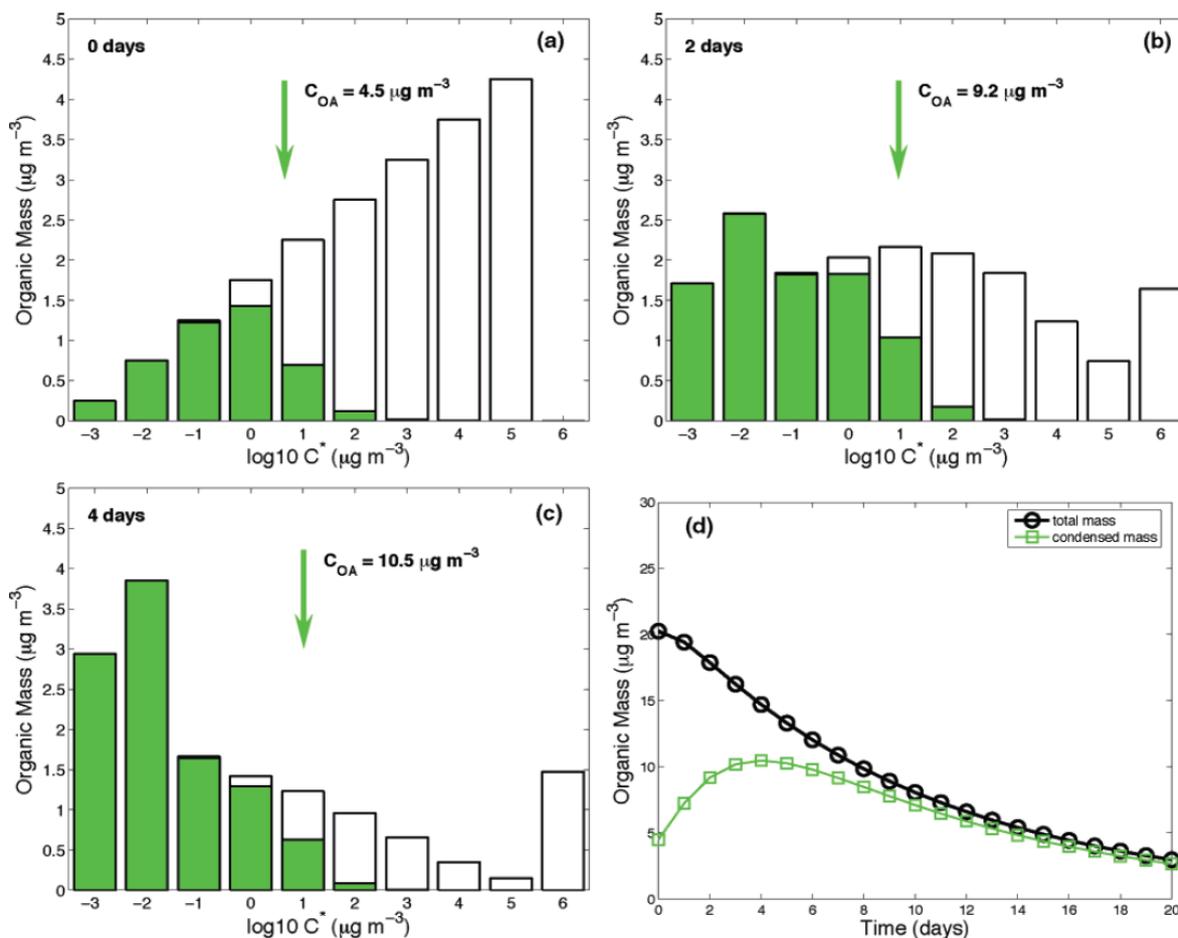
Où, chaque classe de volatilité est sous-divisée en « bins » correspondant à un ordre de grandeur entier de  $C_i^*$ , et associée à une fraction  $\xi_i$  qui se trouve dans la phase condensée :

$$\xi_i = \left( 1 + \frac{C_i^*}{C_{OA}} \right)^{-1}$$

Par opposition au formalisme d'Odum *et al.* (1996), ce formalisme a pour avantage de faciliter le codage dans les modèles puisque les volatilités sont fixées et seuls les coefficients stœchiométriques sont des paramètres libres :

$$Y = \sum_i \frac{\alpha_i}{1 + \frac{C_i^*}{C_{OA}}}$$

L'application de la VBS dans les modèles CTM nécessite dans un premier temps de répartir pour chaque bins les facteurs d'émission des espèces organiques en phase gazeuse et particulaire, à partir d'inventaires (Robinson *et al.* 2007). Les aérosols organiques primaires, ceux émis directement dans l'atmosphère, se trouvent partagé entre les SVOC et les IVOC. Ces deux classes sont, en outre, les plus sensibles au coefficient de partage et sont donc en mesure de passer en phase gazeuse par évaporation. Pour les espèces organiques volatiles, elles se trouvent partager entre les IVOC et les COV. Ainsi, après distribution des émissions, l'approche VBS permet de simuler l'évolution de la phase particulaire primaire et secondaire. En effet, le vieillissement de la matière particulaire dans le modèle VBS est basé sur le transfert de masse d'un « bin » à un autre à partir de paramétrisation (cf. Figure 19).



**Figure 19.** Exemple de simulation VBS d'une distribution d'espèces organiques (en vert, la phase particulaire ; en blanc, la phase gazeuse) – (a, b, c) représentent la distribution des composés organiques après une oxydation de 0, 2 et 4 jours – et d représente l'évolution de la masse organique totale sur 20 jours. (Donahue *et al.* 2006)

La Figure 19 illustre un exemple de vieillissement d'une distribution de composés organiques à travers une oxydation constante par le radical OH sur 20 jours, en considérant une constante de réaction de  $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Nous pouvons observer que cette oxydation progressive entraîne une redistribution de la matière organique de la phase condensée et gazeuse, et notamment un transfert vers la phase condensée pendant les 4 premiers jours, en raison de la fonctionnalisation accrue de la phase gazeuse. Après 4 jours, l'oxydation des espèces oxygénées, via la fragmentation, entraîne un déplacement d'équilibre vers la phase gazeuse et par conséquent une diminution de la phase particulaire.

Pour conclure, bien que ces modèles n'intègrent pas directement les coefficients de partage pour chacun des produits d'oxydation de façon explicite, les équilibres de partages sont contraints de façon empirique. Ainsi, leur connaissance, par des études de laboratoire, permettant

l'intégration de paramétrisations simplifiées, est indispensable afin de valider/invalidier ces modèles.

## **1.4.2. Approche déterministe**

L'intégration explicite des mécanismes réactionnels menant à la formation d'AOS dans les modèles de chimie transport est impossible compte tenu de leur dimension. Toutefois, ces modèles explicites sont indispensables afin d'élaborer et d'évaluer les modules chimiques réduits les plus réalistes dans les modèles CTM. De surcroit, ce type de modèle explicite constitue un outil puissant pour évaluer les limites de nos connaissances actuelles des processus impliqués dans la formation d'AOS.

### **1.4.2.1. Le Master Chemical Mechanism (MCM)**

Parmi les quelques modèles explicites disponibles, le MCM (Jenkin *et al.* 1997; Saunders *et al.* 2003), est le plus utilisé par la communauté scientifique de la chimie atmosphérique, et fournit une description détaillée des mécanismes de dégradation des espèces organiques en phase gazeuse. Il est également utilisé comme base pour développer et optimiser les schémas chimiques réduits dans les modèles CTM. À l'heure actuelle, le MCM intègre la dégradation complète du méthane et de 142 composés organiques. Ces derniers ont été sélectionnés sur la base des inventaires d'émissions au Royaume-Uni (Jenkin *et al.* 1997) et sont constitués de composés aromatique, d'alcane, d'alcène, de carbonylés, d'acide carboxylique, d'hydrocarbures chlorés et d'ester. Dans sa version la plus récente (v3.3.1), où la chimie de l'isoprène a fait l'objet d'une mise à jour (Jenkin *et al.* 2015), le modèle contient environ 17000 réactions et 6700 espèces chimiques dans sa base de donnée.

Afin de modéliser la formation d'AOS, le MCM a été couplé à un module représentant le transfert gaz-particule des produits semivolatils et non volatils construit sur la base d'un équilibre de partage. Jenkin (2004) a simulé la formation et la composition détaillée des AOS à l'aide de ce couplage et a comparé les sorties de son modèle à des expériences d'ozonolyse de l' $\alpha$ - et  $\beta$ -pinène en chambre de simulation atmosphérique. Il a ainsi montré une bonne représentation dynamique de la concentration massique des AOS, cependant il a dû multiplier par un facteur 100 les pressions de vapeur saturante des COV impliqués dans la formation d'AOS afin d'obtenir un bon accord entre la masse d'AOS simulée et mesurée expérimentalement. Sur la base du même système, bien qu'une étude subséquente proposant une nouvelle méthode d'estimation des pressions de vapeur

saturante ait réduit considérablement l'écart entre la prédiction et l'observation, la masse d'AOS simulée est toujours surestimée par le modèle de l'ordre d'un facteur 2 en comparaison de la mesure expérimentale (Camredon *et al.* 2010).

Enfin, le MCM est certes un schéma chimique très détaillé, toutefois les voies réactionnelles minoritaires ne sont pas renseignées. Par conséquent, l'utilisation de ce modèle pour des simulations de formation d'AOS sur de longue durée peut contribuer à l'écart entre prédiction et observation. Dans ce contexte, Aumont *et al.* (2005) ont développé un modèle, nommée GECKO-A (Generator for Explicit Chemistry and Kinetics of Organics in the Atmosphere), permettant de générer explicitement le schéma chimique d'un précurseur donné.

#### **1.4.2.2. L'outil GECKO-A**

Par opposition au MCM, où le schéma chimique explicite est limité à 142 COV et 17 000 réactions négligeant ainsi des voies réactionnelles, GECKO-A permet de générer des schémas chimiques complètement explicites quel que soit le COV considéré (Aumont *et al.* 2005). Ce modèle se propose de décrire systématiquement tous les mécanismes de dégradation d'un précurseur donné et de toutes les espèces intermédiaires jusqu'à leur oxydation complète en CO et CO<sub>2</sub>, et cela automatiquement, à partir de données de laboratoire ou à défaut de données estimées de relations empiriques (ou structure-réactivité). Par exemple, le schéma chimique détaillé pour le n-dodécane emploie 420 espèces et 1278 réactions dans le MCM tandis que le schéma généré par GECKO-A inclut plus de 1 000 000 espèces et réactions intermédiaires.

De manière identique au MCM, GECKO-A est couplé à un module thermodynamique pour simuler la formation d'AOS. Ce modèle a également fait l'objet d'une évaluation de ses performances par confrontation avec une expérience de formation d'AOS à partir de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène en chambre de simulation atmosphérique. Valorso *et al.* (2011) a ainsi démontré des performances similaires au MCM, à savoir une bonne représentation dynamique de la formation d'AOS, toutefois il existe toujours un désaccord d'un facteur 2 au moins entre la masse d'AOS mesurée et simulée. De surcroît, le modèle semble faillir dans la représentation de la composition chimique de l'AOS puisque la chimie en phase condensée n'est pas représentée dans le modèle. De récentes études (Matsunaga and Ziemann 2010; Zhang *et al.* 2014; Yeh and Ziemann 2015; Zhang *et al.* 2015) ont montré que ce désaccord était potentiellement associé à la perte aux parois de composés semivolatils.

Dans une étude subséquente (La *et al.* 2016), une paramétrisation représentant le partage des espèces organiques entre la phase gazeuse et les parois a été intégrée à GECKO-A afin d'évaluer l'impact sur la formation d'AOS de la perte de ces composés en phase gazeuse. Les auteurs ont alors comparé leur modèle, avec et sans cette paramétrisation, à des expériences de formation d'AOS à partir de l'oxydation d'alcane et d'alcène. Ils montrent alors une amélioration significative des prédictions du modèle avec les observations faites en CSA. Toutefois, cette amélioration repose sur la vitesse de transfert des composés gazeux aux parois, qui est très peu documenté pour des espèces pertinentes dans la formation d'AOS. Seules les travaux de Ziemann et ses collaborateurs (Matsunaga and Ziemann 2010; Yeh and Ziemann 2014a; Yeh and Ziemann 2015) fournissent ces constantes de vitesse pour des carbonyles et des nitrates. La *et al.* (2016) a ainsi utilisé à chaque fois une constante unique « représentative » du système et celle-ci a été appliquée à tous les produits d'oxydation montrant ainsi que les rendements mesurés en CSA peuvent être sous-estimés d'un facteur 1.1 à 2. Toutefois, bien que cette nouvelle paramétrisation améliore l'estimation de la masse d'AOS, une confrontation de la composition chimique au niveau moléculaire de l'AOS seraient nécessaires afin d'investiguer la source des écarts entre le modèle et la mesure.

Finalement, pour développer ces modèles explicites, les modélisateurs ont besoin de données de laboratoire telles que les constantes cinétiques, les produits d'oxydation en phase gazeuse et particulaire, les rendements de formation d'AOS, les coefficients de partage, etc... Ainsi, la confrontation des expériences menée en laboratoire au modèle permet de discuter de notre niveau de compréhension de la formation d'AOS. De surcroît, ces modèles explicites sont nécessaires afin de valider les modules chimiques dans les modèles de chimie-transport.

### **1.4.3. Confrontation : Observation vs Prédiction**

Malgré des progrès significatifs sur la connaissance des processus physico-chimiques impliqués dans la formation et le vieillissement de l'aérosol organique, il existe des désaccords entre les observations issues de mesures effectuées sur le terrain et les modèles de chimie transport (Volkamer *et al.* 2006; Hallquist *et al.* 2009; Heald *et al.* 2011; Bergström *et al.* 2012).

Globalement, même quand les modèles les plus complets arrivent à reproduire l'ordre de grandeur de la production d'AOS, nous observons qu'ils proposent un AOS essentiellement constitué d'espèces qui n'ont jamais (ou très rarement) été observés. A l'inverse, ils sont généralement incapables de produire les traceurs moléculaires bien établis pour l'AOS. La modélisation des rapports O/C est souvent très insatisfaisante (Valorso *et al.* 2011) et même les

coefficients de partages calculés différent généralement de plusieurs ordres de grandeur (cf. Tableau 3). L'ensemble de ces éléments montre que des processus physico-chimiques essentiels ayant lieu aussi bien en phase gazeuse qu'en phase particulaire sont encore inconnus aujourd'hui et non pris en compte dans les modèles.

**Tableau 3. Comparaison de coefficients de partages théoriques et expérimentaux (Rossignol *et al.* 2012)**

Compound ID	Compound	Experimental $K_i$	Estimated $K_i$ values		
			MY <sup>a</sup>	NAN <sup>b</sup>	SIM <sup>c</sup>
Carbonyl compounds (PFBHA derivatives)					
P1	5-hexene-2-one	$1.3 \times 10^{-3} \pm 67\%$	$4.54 \times 10^{-9}$	$9.14 \times 10^{-9}$	$7.26 \times 10^{-9}$
P3	Methyl Glyoxal	$1.3 \times 10^{-3} \pm 84\%$	$2.14 \times 10^{-9}$	$8.77 \times 10^{-10}$	$6.49 \times 10^{-9}$
P4	DiMethyl Glyoxal	$7.4 \times 10^{-5} \pm 47\%$	$7.11 \times 10^{-9}$	$3.48 \times 10^{-9}$	$7.00 \times 10^{-9}$
P5	4-OxoPentanal	$6.5 \times 10^{-4} \pm 34\%$	$1.67 \times 10^{-8}$	$1.45 \times 10^{-8}$	$4.53 \times 10^{-8}$
P6	Limonaldehyde	$1.9 \times 10^{-3} \pm 34\%$	$4.54 \times 10^{-6}$	$1.35 \times 10^{-6}$	$7.50 \times 10^{-6}$
Hydroxyl compounds and organic acids (MTBSTFA derivatives)					
M2	Succinic Acid	$3.2 \times 10^{-2} \pm 73\%$	$5.16 \times 10^{-4}$	$3.00 \times 10^{-4}$	$1.04 \times 10^{-3}$
M4	Pentanedioic Acid	$7.8 \times 10^{-3} \pm 73\%$	$1.90 \times 10^{-3}$	$1.08 \times 10^{-3}$	$2.76 \times 10^{-3}$
M6	Hexanedioic acid	$6.9 \times 10^{-3} \pm 73\%$	$6.49 \times 10^{-3}$	$3.38 \times 10^{-3}$	$6.50 \times 10^{-3}$
M9	Limonic Acid	$5.1 \times 10^{-1} \pm 50\%$	$2.56 \times 10^{-1}$	$2.51 \times 10^{-2}$	$1.54 \times 10^{-1}$

<sup>a</sup> MY: Myrdal and Yalkowsky (1997); <sup>b</sup> NAN: Nannoolal et al. (2008); <sup>c</sup> SIM: Pankow and Asher (2008).

Pour expliquer ces divergences, nous pouvons évoquer plusieurs raisons :

- Les méthodes d'estimation des pressions de vapeur saturante peuvent présenter des différences d'estimation de plusieurs ordres de grandeurs entraînant ainsi de fortes incertitudes dans les modèles (Valorso *et al.* 2011).
- La grande diversité des conditions environnementales (humidité relative, concentration de NOx, flux actinique, température, etc...) rencontrées au sein de l'atmosphère influencent la formation et le vieillissement de l'AOS, et par conséquent la charge en AOS. Cependant, en dépit de connaissances lacunaires face à toutes ces conditions, les modèles utilisent des paramétrisations représentant des conditions moyennes et finalement peu représentatives (Kroll and Seinfeld 2008) qui conduisent à des performances insuffisantes.
- Notre manque de connaissance des processus en phase condensée (cf. partie 1.3.4.2) tels que l'oligomérisation, la chimie aqueuse et hétérogène, limite le développement des modèles.

- L'absence de données expérimentales investiguant la chimie des espèces très fonctionnalisées, notamment en ce qui concerne leur proportion à la fragmentation au cours de l'attaque oxydative ainsi que leur facilité de photolyse.
- Une connaissance médiocre des composés organiques anthropiques, en moyenne plus de 90% des composés de volatilité intermédiaire sont méconnus (Zhao *et al.* 2015) alors qu'ils sont reconnus pour être des précurseurs potentiel d'AOS (Robinson *et al.* 2007). Parmi ces espèces organiques, les composés aromatiques et les alcanes longs ont été identifiés comme d'intérêt majeur puisqu'ils présentent de haut rendement d'AOS (Tkacik *et al.* 2012).

Finalement, ces divergences sont le résultat d'une connaissance encore parcellaire des précurseurs et des processus gouvernant la formation d'AOS, mais sont également liées aux incertitudes des paramètres physico-chimiques utilisés par ces modèles CTM. Ainsi, l'amélioration et l'évaluation de nos connaissances est indispensable afin de réduire les désaccords entre les mesures et les modèles.

Afin de progresser sur ces problématiques et de simplifier la confrontation des mesures aux modèles, nous nous proposons de cibler un précurseur d'AOS relativement « simple », un alcane long. Cette molécule modèle devait avoir une structure suffisamment simple pour permettre la génération exhaustive de sa chimie par les modèles explicites et ne pas présenter de site réactionnel privilégié afin que l'attaque radicalaire initiale ne constitue pas une contrainte trop déterminante du reste du mécanisme chimique. Outre le fait que la famille des alcanes soit pertinente d'un point de vue atmosphérique, nous avons choisis, en particulier, le n-dodécane, pour sa sensibilité aux alternatives réactionnelles (la fonctionnalisation, la fragmentation ou l'oligomérisation) au cours de son oxydation atmosphérique. Il s'agira ainsi de tester notre connaissance de sa chimie telle que représentée dans les modèles explicites, à savoir le devenir des radicaux alcoxyles.

## 1.5. Chimie des alcanes longs en présence de NOx

Les alcanes à longue chaîne carbonée ( $C_{>10}$ ) sont émis dans l'atmosphère par le trafic automobile. Une fois émis, ils réagissent principalement avec le radical OH et dans une moindre mesure avec le radical (nitrate)  $NO_3$ . Par exemple, la durée de vie du n-décane ( $C_{10}H_{22}$ ) par réaction avec le radical OH est de 12.6 h, considérant une concentration moyenne d'OH de  $2 \times 10^6$  molécules/cm<sup>3</sup> (Atkinson 2003). Tandis qu'il présente une durée de vie de plus de 90 jours par réaction avec le radical  $NO_3$ , en considérant une concentration moyenne de  $5 \times 10^8$  molécules/cm<sup>3</sup> (Aschmann and Atkinson 1995). Par ailleurs, une augmentation de la chaîne carbonée conduit à une diminution de la durée de vie atmosphérique (Atkinson 2003).

Les alcanes longs sont, en effet, essentiellement oxydés par le radical OH proche de leurs sources d'émission compte tenu de leur courte durée de vie. Le trafic routier est également la source principale des oxydes d'azote (NOx). Par conséquent, les alcanes longs sont majoritairement oxydés de jour par le radical OH en présence de NOx, soit des conditions typiques d'une atmosphère polluée.

### 1.5.1. Mécanismes réactionnels en phase gazeuse

Le mécanisme de réaction d'un alcane linéaire avec le radical OH, en présence de forte teneur de NOx ( $NO_2 + NO$ ), est initié par l'arrachement d'un hydrogène, formant une molécule d'eau et un radical alkyl (cf. Figure 20). Cette réaction se passe majoritairement sur les carbones secondaires puisque la vitesse de réaction pour un groupement  $CH_2$  est environ de  $1.4 \times 10^{-12}$  cm<sup>3</sup>/molécules alors que pour un groupement  $CH_3$ , elle est de  $1.7 \times 10^{-13}$  cm<sup>3</sup>/molécules (Kwok and Atkinson 1995). A pression atmosphérique, le radical alkyl réagit exclusivement avec l'oxygène entraînant la formation d'un radical peroxy ( $RO_2$ ). Ce dernier en présence de NOx, réagit soit avec  $NO_2$  ou NO. La réaction avec  $NO_2$  donne un nitrate de peroxyacétyle ( $ROONO_2$ ), toutefois étant très peu stable il se décompose très rapidement (de l'ordre de la seconde) en  $NO_2$  et  $RO_2$ . Cette espèce agit ainsi comme un réservoir pour  $NO_2$  et  $RO_2$ . La réaction avec NO, quant à elle, donne un nitrate d'alkyl (**1**) et un radical alcoyle. Ce dernier peut soit se décomposer en deux carbonyles (**3, 4**) et deux radicaux alkyls, ou encore s'isomériser. Pour les alcanes avec un nombre de carbone supérieur à 6 atomes de carbones la décomposition devient négligeable devant l'isomérisation. Cependant, pour les alcanes branchés la décomposition peut rivaliser. L'isomérisation du radical alcoyle, implique un réarrangement interne pour donner un radical 1,4-hydroxyalkyl (la notation « 1,4 » fait référence à la structure où les deux

groupements fonctionnels sont séparés de quatre atomes de carbone). Similairement au radical alkyl, le radical 1,4-hydroxyalkyl réagit avec l'oxygène pour donner un radical 1,4 hydroxyperoxy. Ce dernier subit une isomérisation inverse pour donner un 1,4 hydroxycarbonyl (**6**), ou réagit avec NO formant un 1,4 hydroxynitrate (**5**) dans une moindre mesure.

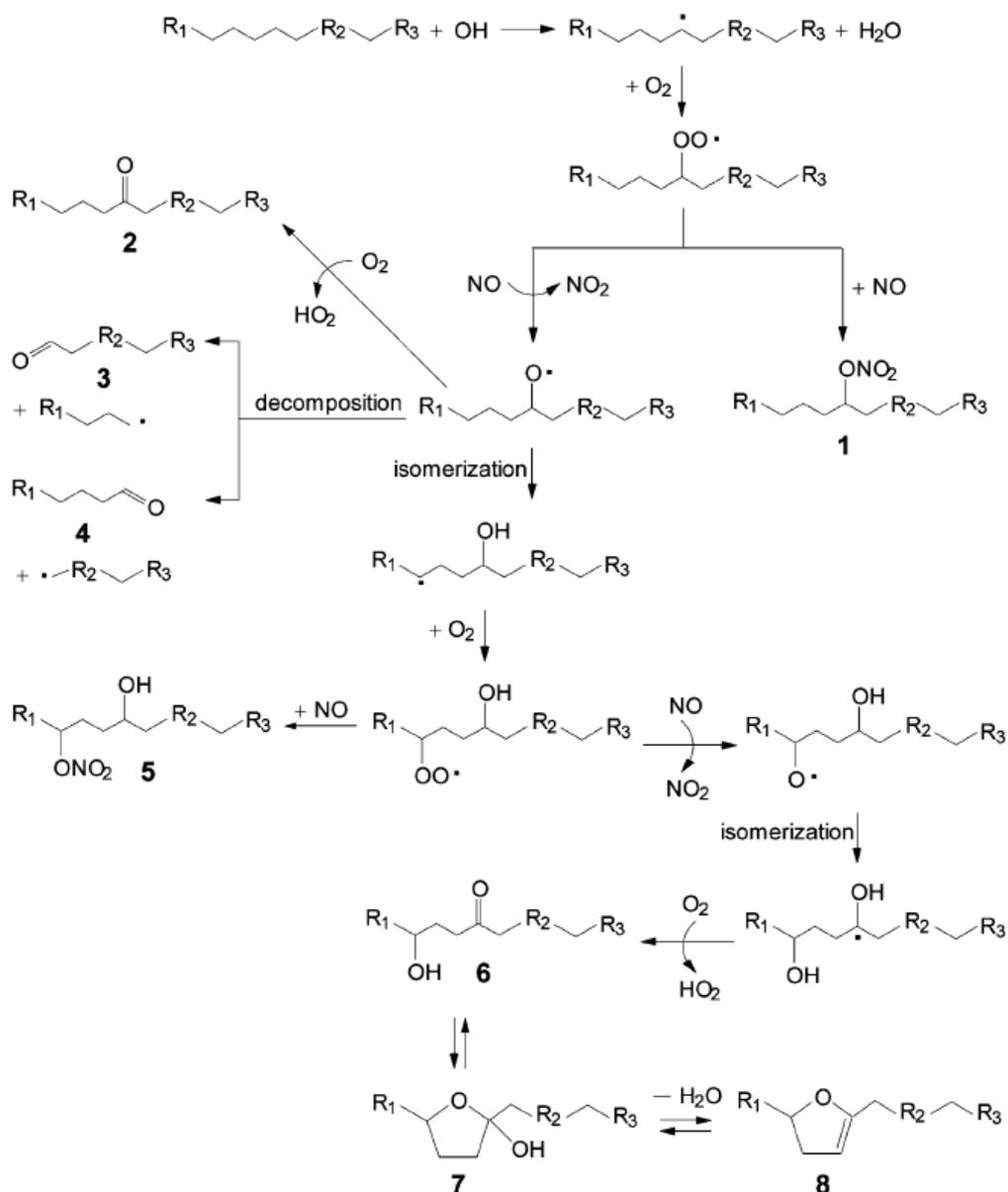


Figure 20. Mécanisme de réaction d'un alcane en présence de  $\text{NO}_x$ . (1) nitrate d'alkyl ; (2, 3, 4) carbonyles ; (5) hydroxy nitrate ; (6) hydroxy carbonyl ; (7) hémiacétal cyclique ; (8) dihydrofuran. (Lim and Ziemann 2009b).

Pour un alcane linéaire long, ce mécanisme de dégradation conduit à la formation de trois produits stables : un nitrate d'alkyl (**1**), un 1,4 hydroxynitrate (**5**) et un 1,4 hydroxycarbonyl (**6**). Leurs rendements de formation ont été mesurés par deux équipes de recherche au cours de ces

dernières années pour les alcanes linéaire de 3 à 14 atomes de carbone (Arey *et al.* 2001; Aschmann *et al.* 2001; Yeh and Ziemann 2014; Yeh and Ziemann 2014a). Le Tableau 4 montre les rendements calculés issus du modèle présenté dans l'étude d'Arey *et al.* (2001) pour une série d'alcane linaires 7 à 14 atomes de carbone. Nous pouvons observer que les rendements des nitrates d'alkyl et des 1,4 hydroxynitrates augmentent avec le nombre de carbone puis atteint un plateau à hauteur de 29% et 13 % pour 12 atomes de carbone, respectivement. Tandis que les rendements des 1,4-hydroxycarbonylés montrent une tendance inverse.

**Tableau 4. Rendement de formation des produits de première génération à partir de l'oxydation d'un alcane linéaire. (Yeh and Ziemann 2014)**

carbon no.	alkyl nitrate yield	1,4-hydroxynitrate yield	1,4-hydroxycarbonyl yield
7	0.210	0.105	0.685
8	0.242	0.116	0.642
9	0.262	0.122	0.617
10	0.273	0.125	0.602
11	0.280	0.127	0.593
12	0.285	0.128	0.587
13	0.288	0.129	0.583
14	0.290	0.130	0.580
15	0.292	0.130	0.577
16	0.294	0.131	0.576

### 1.5.2. Processus multiphasique

La photooxydation d'un n-alcane suffisamment long est vraisemblablement le système le plus simple conduisant à la formation d'AOS. Toutefois, en présence de surfaces telle que celle de particules préexistantes, la chimie devient bien plus compliquée et intéressante. L'1,4-hydroxycarbonyle peut, en effet, subir une série de catalyse acide hétérogène ou multiphasique conduisant à la formation de nouveaux composés. Expérimentalement, ce système est encore compliqué par la présence des parois des chambres à la surface desquelles des équilibres multiphasiques supplémentaires viennent s'établir.

Comme il est montré sur la Figure 20, l'1,4-hydroxycarbonyle (1,4-HC) peut se cycliser en hémiacétal cyclique (CHA) (**7**) qui à son tour peut se déshydrater en dihydrofurane (DHF) (**8**). Ces réactions étant réversibles, la présence de vapeur d'eau, en principe, est susceptible de conduire à la reformation du 1,4HC, conduisant ainsi à un équilibre entre ces espèces (Martin *et al.* 2002; Baker *et al.* 2005; Reisen *et al.* 2005; Zhang *et al.* 2014; Ranney and Ziemann 2016). Du fait de la

présence de la double liaison, le DHF est hautement réactif vis-à-vis des principaux oxydants atmosphériques OH, O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>, entraînant ainsi la formation d'une grande variété de produits d'oxydation. Pour des concentrations ambiantes typiques d'OH ( $2 \times 10^6$  molécules/cm<sup>3</sup>), d'O<sub>3</sub> (30 ppb) et de NO<sub>3</sub> ( $5 \times 10^8$  molécules/cm<sup>3</sup>), la durée de vie du DHF est respectivement de 1.3 h, 7 min et 24 s (Martin *et al.* 2002).

Une étude récente a ainsi portée sur le rôle de l'ozone sur la formation d'AOS à partir de la photooxydation du n-dodécane (Zhang *et al.* 2014). Les auteurs ont montré que l'ozonolyse du dihydrofurane était la voie de dégradation principale en milieu rural et urbain par rapport à l'oxydation par le radical OH, et ainsi impactait la composition chimique de l'AOS. Ils ont également montré que la conversion hétérogène de l'1,4-HC était certes plus faible à 50 % d'humidité relative mais demeurait efficace. La Figure 21 montre le schéma chimique de l'ozonolyse du dihydrofurane. Nous pouvons observer que sa dégradation est source de nombreux composés contenant des groupements acide carboxylique, ester et éther. L'effet de l'humidité relative, notamment sur les produits d'oxydation, sera discuté dans la sous partie 1.5.3.

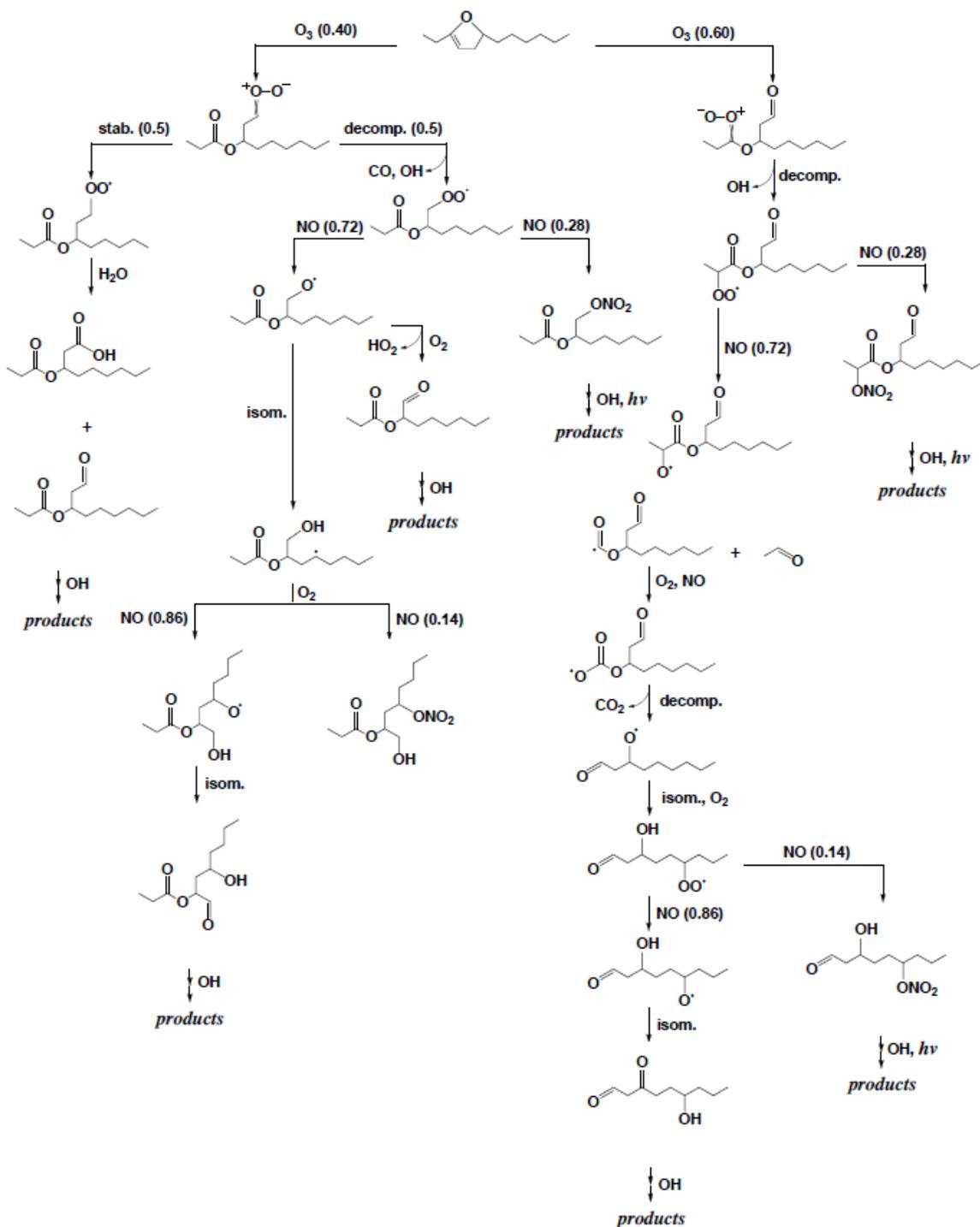


Figure 21. Mécanisme réactionnel proposé par Zhang *et al.* (2014) pour l'ozonolyse du dihydrofurane en présence de NO<sub>x</sub>.

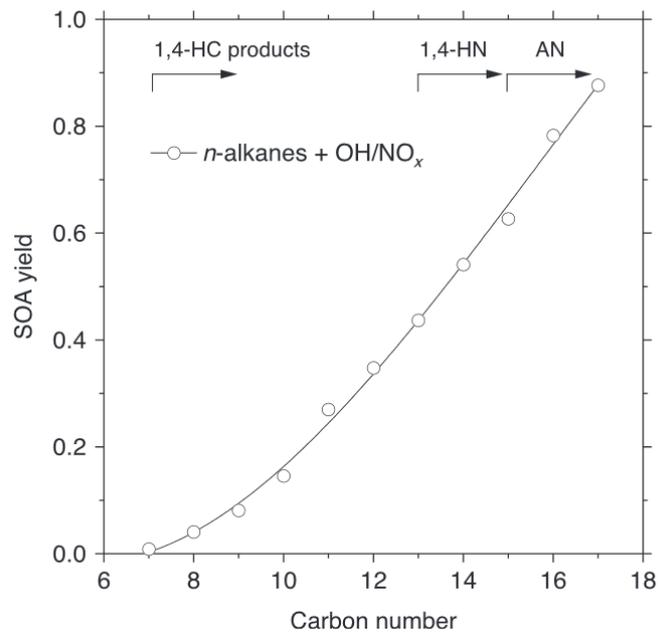
### 1.5.3. Rendement et spéciation chimique de l'AOS

A l'heure actuelle, un certain nombre d'études de formation d'AOS à partir d'alcane longs en présence de NO<sub>x</sub> a été effectué. Ces études portent principalement sur l'effet de la longueur de

la chaîne et de la structure du squelette carbonée sur les rendements de formation, et sur la composition chimique de l'AOS.

- **Effet de la longueur de chaîne**

Lim and Ziemann (2009b) ont déterminé des rendements de formation d'AOS à partir de l'oxydation de n-alcane de C<sub>7</sub> à C<sub>17</sub> par le radical OH en présence de NO<sub>x</sub>, à 25°C et en condition sèche (<5% HR) (cf. Figure 22).



**Figure 22. Rendement d'AOS mesurée à partir de l'oxydation d'alcane de C<sub>7</sub> à C<sub>17</sub>, par le radical OH en présence de NO<sub>x</sub>, à 25°C et en condition sèche. Les flèches correspondent à la contribution des espèces de première génération. (1,4 HC) : 1,4 hydroxycarbonyle ; (1,4 HN) : 1,4 hydroxynitrate ; (AN) : nitrate d'alkyl. (Lim and Ziemann 2009b)**

L'AOS formé dans ces expériences est constitué de produits de première génération 1,4-HC, 1,4-HN et AN ainsi que de nombreux produits secondaires comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents. Cette figure montre une tendance claire, les rendements augmentent de façon monotone avec l'augmentation du nombre de carbone. Les auteurs expliquent que cette augmentation est due à la volatilité qui diminue avec la chaîne carbonée et ainsi favorise le transfert en phase condensée des produits d'oxydation et donc des rendements de production d'AOS.

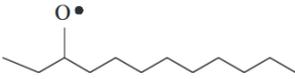
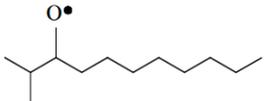
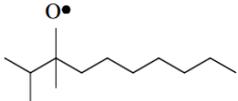
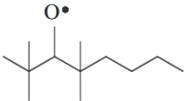
- **Effet de la structure du squelette carboné**

Les produits de réaction issus de l'oxydation d'un alcane et leurs tendances à former de l'AOS dépendent non seulement de la longueur de chaîne mais également de la structure de l'alcane.

En présence de NO<sub>x</sub>, l'oxydation d'un alcane long mène toujours à la formation d'un radical alcoyle. Plus ce dernier présente de branchements plus la décomposition sera favorisée devant l'isomérisation. En conséquence, les rendements de formation des espèces issus de la fonctionnalisation (1,4-HC et 1,4-HN et les produits secondaires gardant la chaîne carbonée intacte possédant de faible volatilité) diminuent alors que les rendements des espèces fragmentées ayant une plus grande volatilité augmentent. Ainsi, la volatilité moyenne des produits de réaction augmente avec le nombre de branchement ce qui conduit à une diminution des rendements de formation d'AOS.

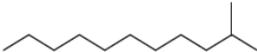
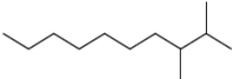
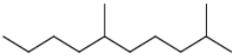
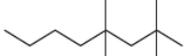
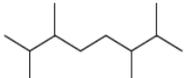
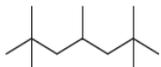
Pour illustrer nos propos, le Tableau 5 montre les constantes de vitesse de décomposition pour des radicaux alcoyle en C<sub>12</sub>. Par exemple, un radical alcoyle linéaire présente une constante de vitesse de décomposition de  $1.9 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  et d'isomérisation de  $5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  alors qu'un radical alcoyle complètement ramifié en alpha de part et d'autre présente une constante de décomposition de  $1.1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Ainsi, les constantes de vitesse de décomposition données pour les alcoyles branchés sont du même ordre de grandeur ou bien plus grande que celles de l'isomérisation.

**Tableau 5. Constante de vitesse calculée à l'aide de la relation de structure-activité de Atkinson (2007) pour la décomposition de radicaux alcoyles en C<sub>12</sub> linéaire et branché.**

Alkoxy radical	$k_d^a$ (s <sup>-1</sup> )
	$1.9 \times 10^4$
	$6.2 \times 10^5$
	$1.3 \times 10^7$
	$1.1 \times 10^8$

Lim and Ziemann (2009b) ont mesuré cet effet de structure via la formation d'AOS, à partir de l'oxydation par le radical OH en présence de NO<sub>x</sub>, d'une série d'alcane en C<sub>12</sub> présentant différents degrés de branchement. Les auteurs ont, ainsi, démontré que le rendement d'AOS, indicateur de la volatilité, diminuait avec le degré de branchement (cf. Tableau 6). Par ailleurs, l'attaque par le radical OH est favorisée sur un carbone tertiaire par rapport à un carbone secondaire, et en conséquence favorise d'autant plus la décomposition. De surcroit, les pressions de vapeur saturante sont plus élevées pour un alcane branché qu'un alcane linéaire, ce qui se transmet aux produits de réaction et conduit ainsi à la réduction du rendement d'AOS. Ils ont également démontré qu'une structure cyclique conduisait à des rendements supérieurs par rapport à des structures linéaires et branchés puisque la décomposition de ces composés conduit à une fragmentation alors que pour un composé cyclique celle-ci conduit à l'ouverture du cycle, et donc à un produit polyfonctionnel.

**Tableau 6. Rendement d'AOS mesurée à partir de l'oxydation par le radical OH d'alcane linéaire et branché en C<sub>12</sub> (Lim and Ziemann 2009b).**

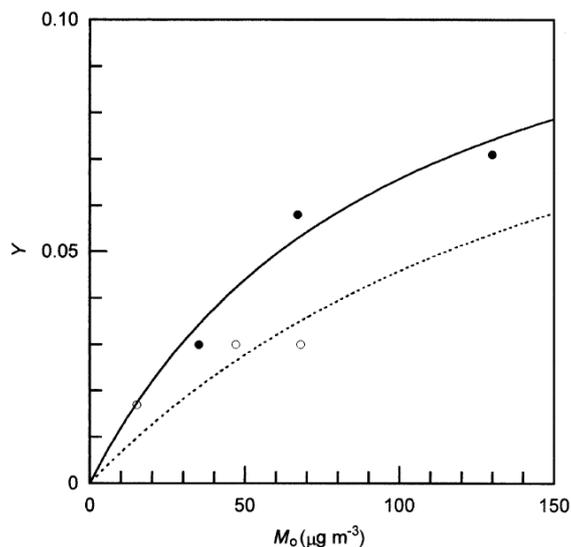
Alkane	Structure	SOA yield
<i>n</i> -Dodecane		0.35
2-Methylundecane		0.21
2,3-Dimethyldecane		0.11
2,6-Dimethyldecane		0.10
2,2,4,4-Tetramethyloctane		0.01
2,3,6,7-Tetramethyloctane		0.02
2,2,4,6,6-Pentamethylheptane		0.01

De nombreuses études ont rapporté des rendements d'AOS pour des alcanes linéaires, branchés et cyclique de C<sub>7</sub> à C<sub>25</sub> en présence de NO<sub>x</sub> (Lim and Ziemann 2005; Lim and Ziemann 2009b; Presto *et al.* 2010; Tkacik *et al.* 2012; Cappa *et al.* 2013). Cependant, ces rendements ont été mesurés après consommation de 50 à 85% du précurseur initial et donc ne représentent pas le rendement maximum possible. Dans ce contexte, Loza *et al.* (2014) ont effectué des expériences d'oxydation d'alcane linéaire, branché et cyclique en C<sub>12</sub> en présence de NO<sub>x</sub> jusqu'à ce que le précurseur initial soit entièrement consommé (95 à 100%). Les auteurs ont, en outre, observé le même effet de la structure sur les rendements.

- **Effet de la température**

De nombreux travaux ont été réalisés sur la formation d'AOS à partir des alcanes longs en présence de NO<sub>x</sub>, toutefois la majeure partie de ces études ont été effectuées à température ambiante. Or, la température est un paramètre environnemental clé puisqu'elle impacte les pressions de vapeur saturante et les constantes de vitesse de réaction, et par conséquent influence la formation d'AOS. A notre connaissance, une seule étude a investigué l'effet de la température sur la production d'AOS à partir d'un alcane long. Takekawa *et al.* (2003), employant le formalisme d'Odum, ont montré que le rendement d'AOS du *n*-undécane à 100 µg/m<sup>3</sup> était 1.48 fois inférieurs

à 303 K en comparaison de celui à 283 K. Cependant, comme très peu de données existent dans cette étude, la paramétrisation d'Odum utilisée semble peu efficace dans la représentation des rendements expérimentaux obtenus (cf. Figure 23). Ainsi, l'impact de la température sur la formation d'AOS à partir des alcanes longs demeure incertain.



**Figure 23. Rendement d'AOS en fonction de la masse d'aérosol organique formée pour le n-undécane, tiré de l'étude de Takekawa *et al.* (2003). Les marqueurs pleins représentent les rendements à 283 K et ceux vides à 303 K. Les lignes représentent les paramétrisations associées à chaque température.**

- **Effet de l'humidité relative**

Compte tenu de la formation d'espèces (hémiacétal, intermédiaire de Criegee, etc.) potentiellement sensible à l'eau et de processus de déshydratation, nous nous attendons à ce que la concentration en eau impacte les rendements de formation de certains produits et donc la formation d'AOS. Pourtant, le rôle de l'humidité relative sur la production d'AOS à partir d'alcane longs n'a fait l'objet que d'une seule étude. Lim and Ziemann (2009b) montrent que le rendement d'une expérience effectuée à 42% d'humidité relative dans les mêmes conditions (1 ppm de n-dodécane, 10 ppm de nitrite de méthyle et 200 µg/m<sup>3</sup> de seeds) que celles en conditions sèche, est deux fois plus petit.

Comme le sujet de cet article était l'effet de la structure et de la longueur de la chaîne carbonée, aucune discussion n'a été menée sur le rôle de l'humidité relative. Néanmoins, certaines équipes de recherche ont étudié l'influence de l'humidité relative (de 0 à 50%) sur la cyclisation hétérogène des 1,4-hydroxycarbonyles (1,4-HC) en hémiacétal cyclique (CHA) (catalysée par HNO<sub>3</sub> plutôt que les H<sup>+</sup> (Raney and Ziemann 2016)), qui lui-même est en équilibre avec le dihydrofurane (DHF) par hydratation/déshydratation (Holt *et al.* 2005; Lim and Ziemann 2009c; Zhang *et al.* 2014).

L'étude de Holt *et al.* (2005) montre que quel que soit l'humidité relative de 0 à 50% la déshydratation du CHA est toujours efficace pour les structures supérieures à C<sub>6</sub> (étude menée sur des n-alcanes de C<sub>5</sub> à C<sub>8</sub>).

Quant aux études de Lim and Ziemann (2009c) (menée à 0% et 50%) et Zhang *et al.* (2014) (menée à 3%, 10%, 20% et 50%), elles montrent toutes les deux qu'une augmentation de l'humidité relative conduit à une diminution de la formation du DHF. Ces derniers sont unanimes sur le fait qu'une augmentation de la concentration de vapeur d'eau diminue fortement le taux de conversion du 1,4-HC en CHA en raison de la dilution de HNO<sub>3</sub> (qui catalyse la conversion) due à une addition d'eau (et cela dès 10% d'humidité relative (Zhang *et al.* 2014)). En particulier, Lim and Ziemann (2009b) ont mesuré une réduction du rendement de formation d'AOS de 0.35 à 0.21, de 0% à 50% d'humidité relative (soit une diminution d'environ 40%). Cette mesure pourrait être compatible avec l'observation d'une diminution de la formation du CHA puisque celle-ci conduit à une réduction de la production du DHF. Or, en l'absence de conversion du 1,4-HC en DHF, le 1,4-HC réagira avec le radical OH conduisant à l'addition de fonctions nitrates, carbonyles, et hydroxyles, et très probablement à des produits résultants de la fragmentation. Tandis que si le DHF est formé, nous nous attendons à ce qu'il réagisse avec le radical OH et l'O<sub>3</sub> (ou encore NO<sub>3</sub> en l'absence de photolyse) conduisant à des produits similaires à ceux issus du 1,4-HC, mais tout de même avec de plus faible quantité de composés fragmentés, puisque la décomposition du DHF conduit à l'ouverture du cycle et celle du 1,4-HC entraîne une rupture de la chaîne carbonée. Les produits de réaction du 1,4-HC auraient, par conséquent, des pressions de vapeur saturante plus élevés que ceux issus du DHF, expliquant ainsi le plus faible rendement d'AOS obtenu à 50% d'humidité relative par comparaison à celui à 0%.

Ces auteurs mentionnent également que les constantes de vitesse d'hydratation/déshydratation de la conversion du CHA en DHF pourraient être altérées mais de manière peu significative en comparaison de la cyclisation du 1,4-HC en CHA. Lim and Ziemann (2009c) montrent par exemple que les constantes cinétiques de déshydratation ( $k_{\text{déshydratation}} = 0.001 \text{ s}^{-1}$  à 0% et 50% d'humidité relative) et d'hydratation ( $k_{\text{hydratation}} = 0.005 \text{ s}^{-1}$  à 0% et  $k_{\text{hydratation}} = 0.003 \text{ s}^{-1}$  à 50% d'humidité relative) du CHA pour un C<sub>16</sub> est du même ordre de grandeur quel que soit l'humidité relative alors que le coefficient de capture, représentant la probabilité que la cyclisation survienne lors d'une collision 1,4HC-surface, est réduit d'un facteur 100. L'explication la plus vraisemblable de l'effet de l'humidité relative, donnée par ces auteurs, est que, à une humidité relative plus élevée, de l'eau additionnelle adsorbée sur les particules réduit le nombre

sites de surfaces réactives, neutralisant ainsi l'aptitude de  $\text{HNO}_3$  à catalyser la cyclisation du 1,4-HC en CHA.

Zhang *et al.* (2014), eux, établissent une durée de vie globale du CHA de 4.2 min, 5.5 min, 9.8 min et 12.2 min, respectivement à 3%, 10%, 20% et 50% d'humidité relative. Ainsi une augmentation de la vapeur d'eau d'un facteur 50 environ n'affecte la durée de vie du CHA que de seulement un facteur 3.

Finalement, ces études montrent que l'effet de l'humidité relative sur ce processus hétérogène, catalysé par  $\text{HNO}_3$ , est relativement drastique sur la conversion de l'1,4-HC en CHA alors que celui sur les constantes de vitesse d'hydratation/déshydratation est relativement faible en comparaison. De nouvelles études sont tout de même nécessaires afin d'améliorer nos connaissances de ces processus.

- **Composition chimique**

Concernant la composition chimique de l'AOS, outre les produits d'oxydation primaire qui se partagent entre la phase gazeuse et la phase particulaire, la conversion hétérogène du 1,4 hydroxycarbonyle en hémiacétal cyclique puis en dihydrofurane implique la formation de nombreux composés après réaction avec le radical OH ou l'ozone (cf. Figure 21). D'autre part, Schilling-Fahnestock *et al.* (2015) ont identifié respectivement 106, 122 et 230 produits d'oxydation issus du dodécane, du cyclododécane et du hexylcyclohexane. La composition chimique pour chacun de ces systèmes a permis de fournir des preuves formelles d'une chimie en phase condensée. En effet, de nombreux oligomères ont été caractérisés tels que des hémiacétals, des esters, des éthers et des imines. La Figure 24 illustre par exemple le mécanisme de formation d'un hémiacétal au cours de l'oxydation du n-dodécane en présence de  $\text{NO}_x$ .

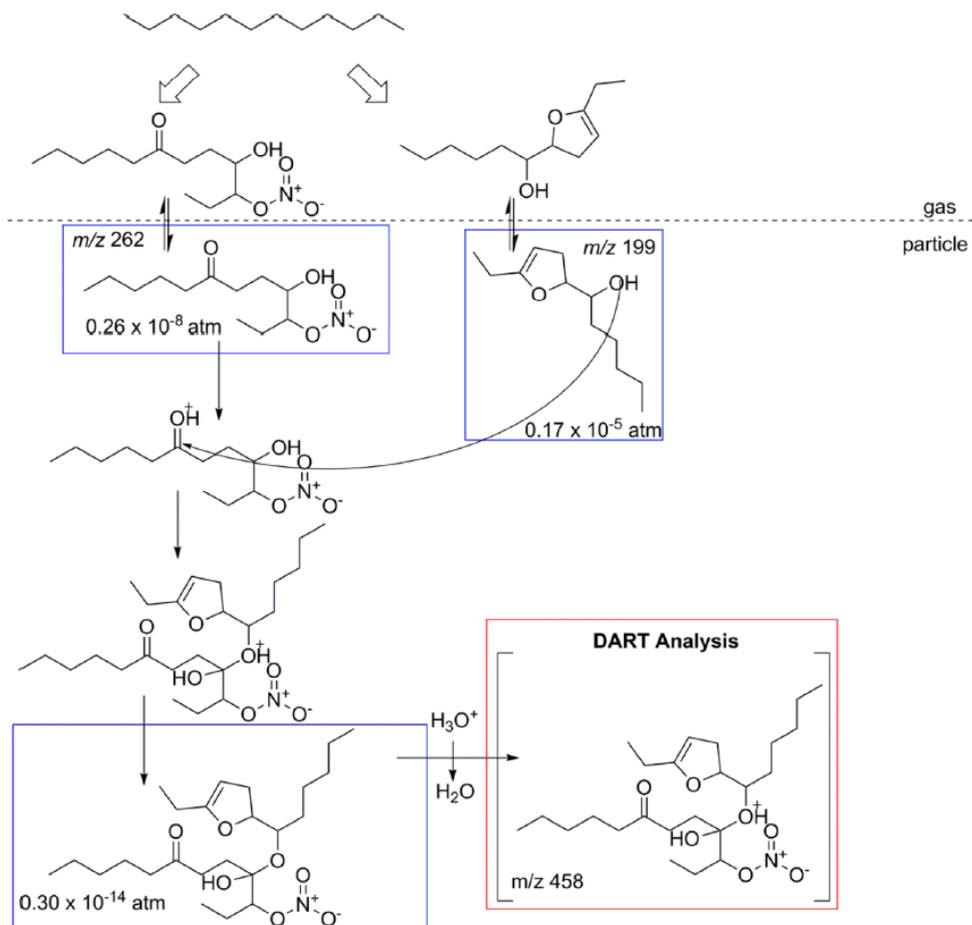


Figure 24. Mécanisme proposé par Schilling-Fahnestock *et al.* (2015) pour la formation d'un hémiacétal à partir de l'oxydation du n-dodécane en présence de NO<sub>x</sub>. Les encadrés bleu et rouge représentent, respectivement, les espèces hypothétiques et mesurées.

## 1.6. Objectif de la thèse et stratégie

Comme nous l'avons présenté au cours de ce premier chapitre, les aérosols atmosphériques jouent un rôle crucial sur le système climatique et la qualité de l'air, et la connaissance de ses impacts constitue un enjeu majeur pour la communauté scientifique. En particulier, les aérosols organiques secondaires (AOS) composent majoritairement la fraction ultrafine des aérosols. Or ces derniers sont les plus dangereux pour la santé de l'Homme du fait de leur capacité à franchir les barrières naturelles du système respiratoire et ainsi diffuser des éléments toxiques dans le corps.

Cependant, nos connaissances des mécanismes de dégradation des composés organiques volatils (COV) précurseurs d'AOS et de la composition chimique sont encore lacunaires. Afin de mieux appréhender les impacts environnementaux, il est donc indispensable d'améliorer notre niveau de compréhension des processus gouvernant la formation d'AOS.

En particulier, le devenir du radical alcoyle détermine la nature des espèces stables produites mais surtout leur volatilité et par conséquent impacte fortement la production d'AOS. Bien que la réactivité de ces radicaux alcoyles simples soit relativement bien connue, celle des alcoyles fonctionnalisés est cependant très incertaine et non documentée. Par ailleurs des processus nouveaux de cyclisation et d'oligomérisation des produits secondaires ont été mis à jour. Enfin, les processus de transfert de phase sont eux-même incertains.

L'objectif est donc de produire un ensemble cohérent de données expérimentales fournissant des points de contrainte pour les modèles en particulier explicite mais pas uniquement. Il s'agit donc de construire une base de données expérimentales contenant notamment des rendements de formation, des constantes cinétiques, des coefficients de transfert de phase, des paramètres thermodynamiques et des mécanismes chimiques aussi bien en phase gazeuse qu'en phase particulaire.

Pour développer et améliorer ces modèles explicites et déterministes, les modélisateurs ont besoin d'un jeu de donnée cohérent :

- **Les modèles explicites nécessite de mieux connaitre les mécanismes réactionnels, et afin d'effectuer cette tâche, il nous faut :**
  - ❖ identifier la distribution à chaque génération des produits d'oxydation en phase gazeuse afin de valider/invalidier les mécanismes,
  - ❖ déterminer la dynamique temporelle (cinétique) de leurs productions,

- ❖ identifier la composition chimique au niveau moléculaire en phase condensée afin de déterminer les équilibres de partage et de nouveaux mécanismes tels que l'oligomérisation.
  
- **Les modèles empiriques, quant à eux, ont besoin de données expérimentales, acquises dans une grande diversité de conditions environnementales telles que la température, l'humidité relative, etc. :**
  - ❖ Les rendements de formation d'AOS,
  - ❖ La distribution de volatilité des produits d'oxydation.

Compte tenu de la complexité des mécanismes réactionnels et de la composition chimique de l'atmosphère et pour simplifier la confrontation des mesures aux modèles, il est indispensable d'effectuer ce travail à l'aide d'une molécule pertinente mais surtout « simple ».

Dans cette étude, nous nous proposons ainsi d'étudier l'oxydation d'une molécule spécialement sensible aux deux voies réactionnelles, à savoir la fonctionnalisation et la fragmentation, un alcane long, en particulier le n-dodécane. Cette approche permettra ainsi de tester et d'améliorer nos connaissances de la chimie des radicaux alcoyles dans les modèles explicites.

D'autant plus que cette famille de précurseur présente un intérêt atmosphérique majeur puisqu'elle représente à elle seule 40 à 50% des COV totaux (Lurmann *et al.* 1992; Calvert *et al.* 2000) en zone urbaine et périurbaine et présente des rendements d'AOS allant du pourcent à 100 % (Lim and Ziemann 2005; Lim and Ziemann 2009b).

Afin d'effectuer ce travail, il est nécessaire de travailler dans des conditions contrôlées et surtout proches de l'atmosphère. Des expériences adaptées pour l'évaluation des modèles ont ainsi été conduites en chambre de simulation atmosphérique. Cet outil couplé à une plateforme analytique adaptée pour cette étude sera décrit dans le chapitre 2.



## Chapitre 2. Matériel et méthode

Nous avons pour objectif d'étudier la formation d'AOS à partir de l'oxydation du n-dodécane par le radical OH sous différentes conditions environnementales afin de produire un ensemble cohérent de données expérimentales. Cette étude exige d'explorer et de contrôler les paramètres prépondérants dans la formation d'AOS. Pour ce faire, nous avons adopté une approche expérimentale basée sur la simulation atmosphérique dans la chambre CESAM (Chambre Expérimentale de Simulation Atmosphérique Multiphasique) du LISA, spécialement conçue pour l'étude des processus multiphasiques. Cette démarche nécessite d'employer un ensemble d'instruments varié et adapté à la caractérisation, l'identification et la quantification des produits d'oxydation en phase gazeuse et particulaire.

L'ensemble des méthodes analytiques et des protocoles utilisés est présenté dans ce chapitre.

### 2.1. La chambre de simulation atmosphérique CESAM

Les expériences permettant de mener cette étude ont toutes été réalisées dans la chambre de simulation CESAM construite et mise en service au cours des travaux de doctorat de J. Wang (2010). L'objet de cette sous-partie est de fournir une description des caractéristiques de cet outil nécessaire à la compréhension et à une lecture critique des résultats de cette thèse. Par ailleurs, pour une description plus exhaustive, nous pourrions nous référer au manuscrit de thèse de J. Wang (2010) et à l'article de Wang *et al.* (2011).

### 2.1.1. Généralités

La chambre de simulation CESAM est un réacteur cylindrique en acier inoxydable de 4.2 m<sup>3</sup>, d'une hauteur de 2.3 m et d'un diamètre de 2.0 m (Figure 25). Cet outil présente un faible rapport surface-sur-volume de 4,3 m<sup>-1</sup>, ce qui permet de limiter les interactions avec les parois et préserver au mieux le réalisme de la simulation atmosphérique. Son grand volume permet de travailler avec des quantités de l'ordre de la trace en concordance avec les concentrations des précurseurs identifiés dans l'atmosphère.



Figure 25. Vue de la Chambre Expérimentale de Simulation Atmosphérique Multiphasique (CESAM) du LISA située à l'Université Paris Est Créteil.

Le corps de la chambre est monté sur une dalle en ciment et est supporté par six pieds antivibratoires afin de limiter les effets de vibration en provenance du sol ou du système de pompage. La chambre est connectée à la terre dans le but d'atténuer les parasites électriques au niveau des instruments reliés mais surtout afin de conduire les charges statiques à la masse. En comparaison des chambres constituées en Téflon, où les charges s'accumulent aux parois entraînant une augmentation du dépôt des particules sur celles-ci, CESAM permet ainsi l'étude des aérosols sur de longues durées, soit quelques jours en fonction de la taille des particules et de l'état de propreté des parois (Wang *et al.* 2011) (cf. partie 2.3.3).

CESAM est pourvue de douze flasques sur lesquelles sont installées des lignes d'injection et de prélèvement, du parc analytique et du système de pompage. La chambre est dotée de deux types de ligne, en Téflon pour la phase gazeuse et en acier inoxydable pour la phase particulaire.

Le système de pompage est constitué de deux pompes permettant l'évacuation de la phase gazeuse et particulaire :

- une pompe sèche (Bush® Cobra™ N0100-0300B), accéléré par une pompe auxiliaire roots (Leybold® RUVACTM WAU 501), qui permet d'atteindre un vide primaire d'environ  $10^{-1}$  mbar ;
- une pompe turbomoléculaire (Leybold® Turbovac 361®) qui permet d'atteindre un vide secondaire d'environ  $10^{-4}$  mbar en fonction de l'état de propreté des parois et du nombre de vannes connectées ;

Du fait de la rigidité des parois, ce système permet d'atteindre des vides très poussés ( $10^{-4}$  mbar) et d'évacuer les composés adsorbés aux parois, sans que soit nécessaire un nettoyage manuel systématique. Les protocoles de nettoyage en condition sèches et humides seront détaillés dans la partie 2.4. Ce dispositif est ainsi efficace pour limiter les effets « mémoires » d'une expérience à une autre.

CESAM est équipée d'un ventilateur à quatre pales en acier inoxydable installé au fond de la chambre. Au cours des expériences, il est utilisé continuellement afin d'assurer une bonne homogénéité du système réactionnel. Après introduction de composés gazeux, le temps de mélange résultant est de l'ordre d'une minute (Wang *et al.* 2011).

Outre l'ensemble des instruments analytiques (cf. partie 2.2) dédiés aux mesures de la phase gazeuse et particulaire, CESAM est équipée de dispositif de base permettant la mesure des paramètres physiques tels que la température, l'humidité relative (HR) et la pression. La

température et l'humidité relative sont mesurées au sein du réacteur à l'aide d'une sonde Vaisala HMP234 HUMICAP. La précision sur la mesure de la température est de  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  à  $20^\circ\text{C}$  et celle sur l'HR est de  $\pm 1\%$  en dessous de 90% et de  $\pm 2\%$  au-dessus de 90%. Notez que le temps de réponse de cette sonde est de l'ordre de deux minutes. La pression, elle, est mesurée et enregistrée à l'aide de deux capteurs de pression Baratron® MKS couvrant une gamme de pression de  $10^{-4}$  à 1500 mbar.

Du fait de la rigidité de ce réacteur, les prélèvements continuels du parc analytique tendent à faire diminuer la pression dans CESAM, pouvant entraîner des artefacts de mesure tels qu'une contamination de l'air extérieure et/ou des dysfonctionnements instrumentaux. Pour pallier à problèmes éventuels, CESAM est dotée de deux régulateurs de débit massique (MKS Mass-FLO, 5000 sccm/N<sub>2</sub> – 20000 sccm/N<sub>2</sub>) permettant de maintenir une pression constante au cours des expériences. Afin de garder un rapport constant et réaliste, le débit injecté, dit « de compensation », est ainsi composé à 80% d'azote (Messer > 99.995%, H<sub>2</sub>O < 5 ppmv) et 20% d'oxygène (Airliquide Alphagaz 1). Cette compensation tout au long de l'expérience entraîne une dilution et donc une diminution en concentration des gaz et aérosols. Il est nécessaire de corriger cet effet de dilution afin de pouvoir comparer les expériences et de faciliter leurs interprétations. La méthode de correction de cet effet a été développée au cours des travaux de thèse de N. Maurin (2013). Pour une description détaillée, nous pourrions nous référer à son manuscrit de thèse (Maurin 2013). Un extrait décrivant le principe de correction est disponible en Annexe 1.

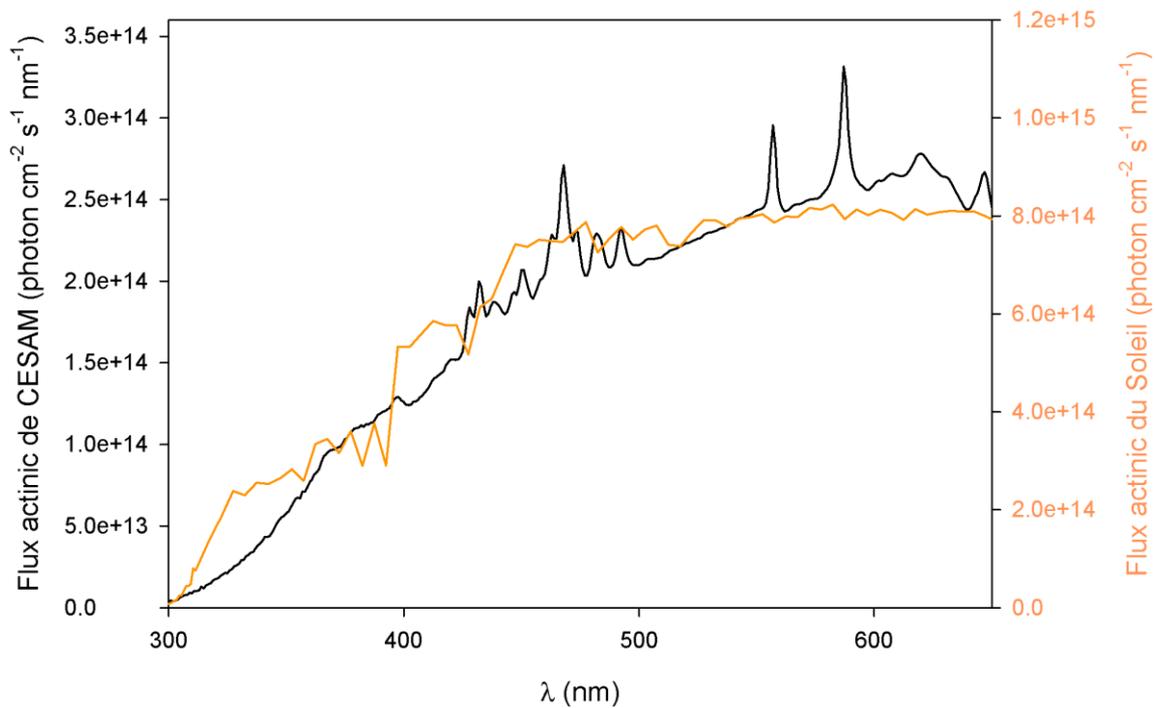
L'ensemble des expériences de cette étude est effectué en légère surpression de 10 mbar par rapport à la pression atmosphérique afin d'éviter des contaminations par l'air extérieur lors d'éventuelles manipulations erronées des vannes de prélèvement ou d'injection. Cette surpression est contrôlée à l'aide des débitmètres massiques.

### **2.1.2. Le système d'irradiation**

Afin de simuler la photochimie troposphérique, un système d'irradiation réaliste, composé de trois lampes à arc à haute pression de xénon (4 kW, MH Diffusion®, MacBeam™ 4000), est disposé au-dessus de la chambre. Ce dispositif est équipé de filtres en Pyrex® afin d'atténuer l'intensité des rayons les plus énergétiques (UV) et de reproduire le plus fidèlement le rayonnement solaire au niveau du sol.

Une connaissance de l'intensité et du spectre des lampes est nécessaire afin de simuler les expériences de photooxydation dans CESAM. Pour ce faire, nous avons réalisé une mesure du flux

actinique au centre de la chambre avec un spectroradiomètre LICOR LI-1800 sur une gamme de longueur d'onde de 300 à 850 nm. La Figure 26 présente le spectre obtenu avec les lampes Xénon comportant des filtres de 6.5 mm et comparés avec le spectre solaire calculé pour un ensoleillement à 12h00 le 21 juin à l'équateur (issu du modèle TUV NCAR). Comme nous pouvons l'observer sur cette figure, le spectre du rayonnement solaire est remarquablement bien reproduit par les lampes Xénon.



**Figure 26. Comparaison du spectre solaire calculé pour un ensoleillement à 12h00 le 21 juin à l'équateur (issu du modèle TUV NCAR), et du spectre des lampes xénon avec des filtres Pyrex® de 6.5 mm d'épaisseurs.**

Toutefois, cette mesure ne représente le spectre des lampes qu'en un point donné de la chambre. Afin d'étendre cette mesure à tout le réacteur, il est nécessaire d'utiliser des techniques d'actinométrie chimique. Ou utiliser pour cela la détermination de la fréquence de photolyse de NO<sub>2</sub> (J<sub>NO<sub>2</sub></sub>) dans un mélange d'azote. Cette méthode, relativement bien connue, est parfaitement adaptée au domaine spectral d'intérêt pour la chimie atmosphérique. Elle consiste à suivre la décroissance de NO<sub>2</sub> en fonction du temps au cours de sa photolyse (cf. Tableau 7) et de déterminer J<sub>NO<sub>2</sub></sub> avec la relation suivante (Holmes *et al.* 1973) :

$$-\frac{2 J_{NO_2}}{\frac{d \ln[NO_2]}{dt}} = 1 + \frac{k_5 [M]}{k_4} + \frac{k_7 [M] [NO]}{k_4 [NO_2]} + \frac{k_5 [M][O_2]}{k_4 [NO_2]}$$

où les constantes  $k_i$  correspondent aux réactions du Tableau 7 et  $[M]$  la concentration de molécule d'air à pression atmosphérique et à 298 K.

**Tableau 7. Mécanisme réactionnel de la photolyse du  $\text{NO}_2$  et les constantes de vitesse associées à chaque réaction**

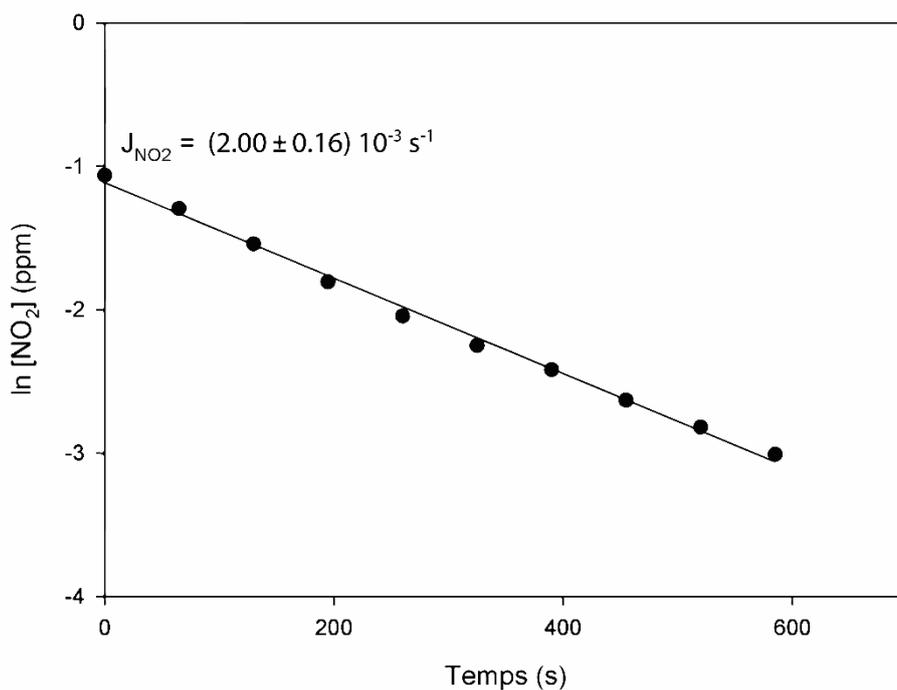
Mécanisme réactionnel (Holmes <i>et al.</i> 1973)	Constante de vitesse (Atkinson <i>et al.</i> 2003)
$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$k_1$ , à déterminer
$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$k_2 = 5.6 \times 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k_3 = 1.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$k_4 = 1.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{O} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_3 + \text{M}$	$k_5 = 1.3 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2 \text{NO}_2$	$k_6 = 2.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{O} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{M}$	$k_7 = 1.0 \times 10^{-31} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$	$k_8 = 2.0 \times 10^{-38} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	$k_9 = 1.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2$	$k_{10} = 6.9 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$k_{11} = 3.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

En l'absence d' $\text{O}_2$  et en considérant que  $\frac{d \ln[\text{NO}_2]}{dt}$  est constant, cette relation peut être simplifiée comme il suit (Holmes *et al.* 1973) :

$$-\frac{2 J_{\text{NO}_2}}{\frac{d \ln[\text{NO}_2]}{dt}} = 1 + \frac{k_5 [M]}{k_4} ;$$

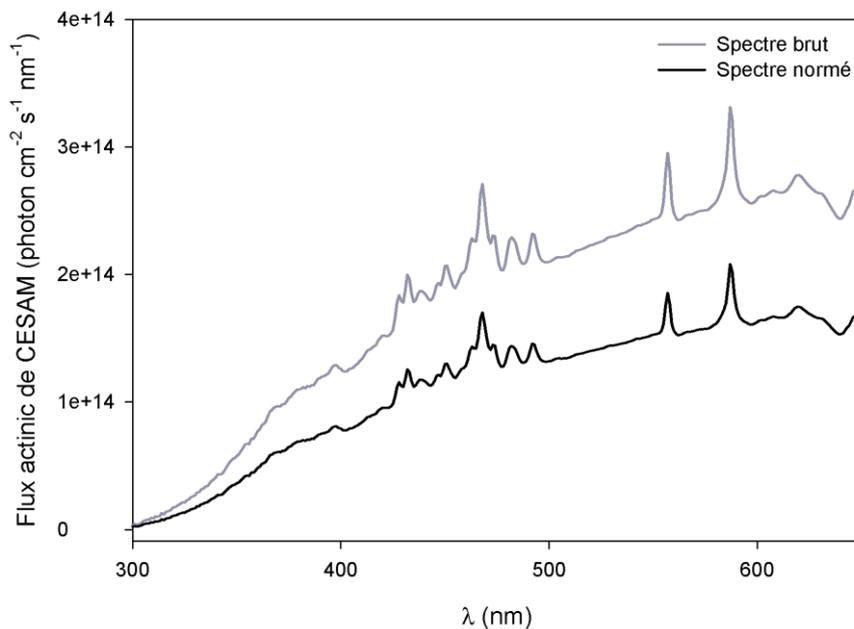
$$J_{\text{NO}_2} = -\frac{1 + \frac{k_5 [M]}{k_4}}{2} \times \frac{d \ln[\text{NO}_2]}{dt} = 0.66 \times \frac{d \ln[\text{NO}_2]}{dt} .$$

Un exemple de détermination de  $J_{\text{NO}_2}$  est illustré sur la Figure 27. A partir de cette figure, nous pouvons confirmer que  $\frac{d \ln[\text{NO}_2]}{dt}$  est bien constant. Afin de ne pas surestimer la constante de photolyse, bien qu'elles soient peu significatives, les pertes par dilution (cf. annexe 1) et aux parois (Wang 2010) sont prises en compte pour corriger la concentration de  $\text{NO}_2$ . Ces pertes sont considérées comme des processus d'ordre 1.



**Figure 27. Détermination typique de la fréquence de photolyse de NO<sub>2</sub>. La pente de la droite correspond au J<sub>NO<sub>2</sub></sub>. L'incertitude correspond à deux fois l'écart type.**

Une fois J<sub>NO<sub>2</sub></sub> déterminée, la connaissance des sections efficaces d'absorption (Bogumil *et al.* 2003) et des rendements quantiques (DeMore *et al.* 1994) de NO<sub>2</sub> permet de recalculer le flux actinique moyen des lampes (cf. Figure 28), considérant que le spectre d'émission est invariant.



**Figure 28. Spectres des lampes Xénon brut (en gris) et normé (en noir) avec des filtres Pyrex® de 6.5 mm d'épaisseur.**

Les parois de CESAM ont subi un polissage assurant une bonne réflexion isotrope du rayonnement. Toutefois, du fait de sa géométrie, le flux lumineux peut varier d'un facteur cinq entre le point le plus intense et le moins intense dans le réacteur. Compte tenu du temps de mélange caractéristique dans la chambre (~60 s (Wang *et al.* 2011)) et de la durée de vie typique associée aux processus de photolyse dans l'atmosphère (de quelques minutes à quelques heures), il est attendu que les effets de cette inhomogénéité soient assez négligeable. Nous sommes cependant conscient que pour certains radicaux de très courte durée de vie, cela pourrait induire des inhomogénéités de concentration que nous sommes obligés de considérer comme moyennées à travers le réacteur.

Étant donné la puissance des lampes et du matériau (i.e. en acier inoxydable) de la chambre de simulation favorisant les transferts thermiques, une irradiation prolongée du réacteur peut conduire à une augmentation non négligeable de la température. En effet, au cours des travaux de J. Wang (2010) il a été montré qu'une expérience de photooxydation de cinq heures entraînait une augmentation de la température de 20 à 30°C. Une telle élévation de la température au cours d'une expérience peut se révéler problématique dans l'interprétation des résultats issus d'une étude menée sur la formation d'AOS puisque la température impacte significativement les équilibres de partage entre la phase gazeuse et particulaire. De ce fait, un système de régulation de la température a été mis en place et validé au cours de cette étude afin de contrôler ce paramètre clé, qu'est la température.

### **2.1.3. Le système de régulation en température**

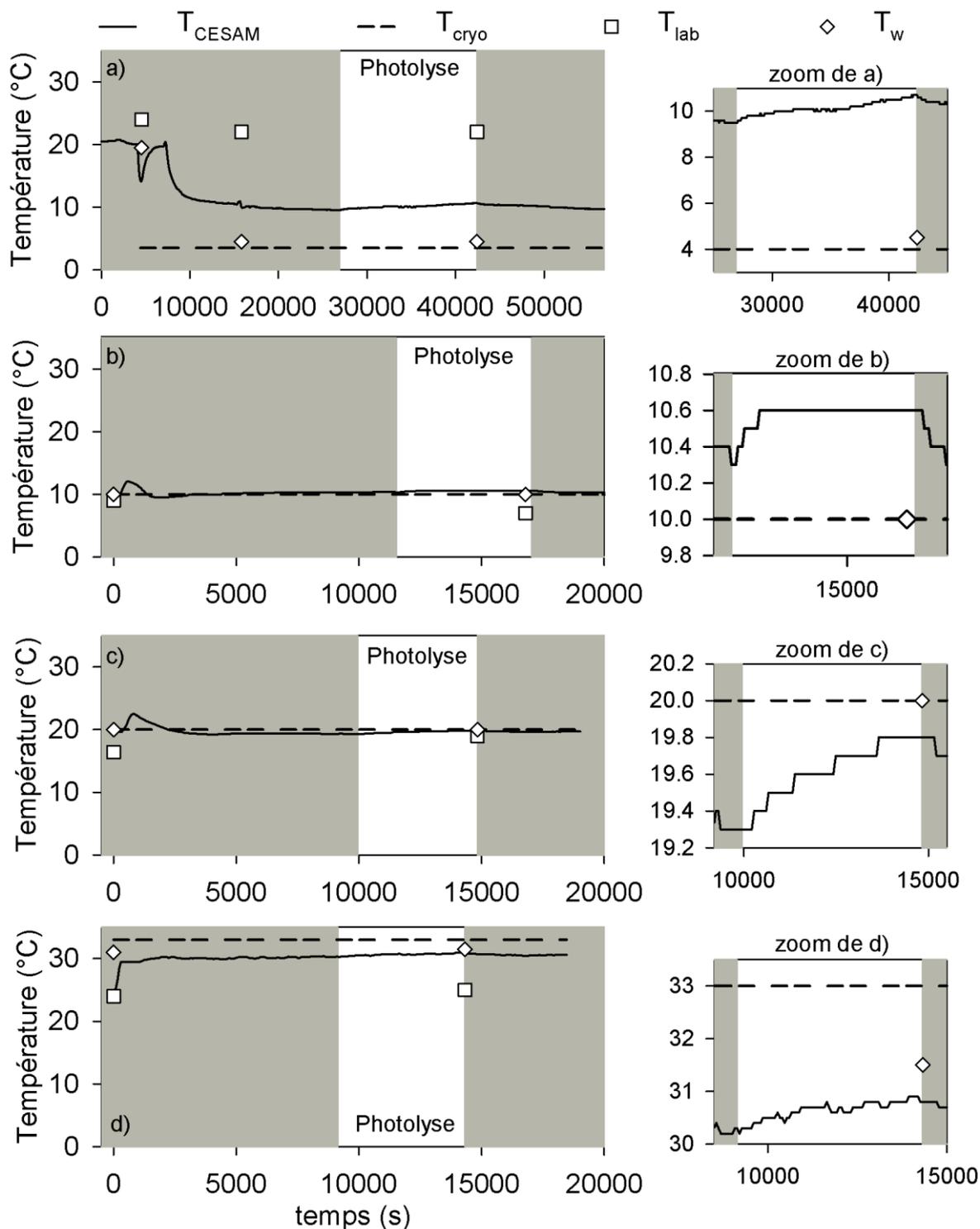
Afin de varier la température du mélange réactionnel, le corps de la chambre, constitué d'une double paroi, autorise la circulation d'un fluide caloporteur (mélange eau/éthylène glycol, (70/30)) asservi par un cryothermostat (LAUDA Integral-T 10 000 W).

L'emploi de ce dispositif, au cours des travaux de L. Brégonzio-Rozier (2013), a permis de réduire significativement l'élévation de température, au maximum, à 1°C en cinq heures au cours d'une expérience de photooxydation. Toutefois, le système de régulation a été utilisé essentiellement à température ambiante (20–25°C). Or, une des motivations de cette étude est d'étudier l'influence de la température de 10 à 30°C sur la formation d'AOS. Il a ainsi fallu caractériser l'efficacité du système de régulation lors de photolyse sur cette plage de température. Pour ce faire, plusieurs sondes de température ont été utilisées :

- une station météo commerciale mesurant la température du laboratoire –  $T_{lab}$

- une sonde PT100 mesurant la température du fluide caloporteur en sortie du cryothermostat –  $T_{\text{cryo}}$
- une sonde PT100 mesurant la température des parois de CESAM -  $T_w$
- une sonde Vaisala HMP234 HUMICAP mesurant la température du gaz dans CESAM –  $T_{\text{CESAM}}$

La Figure 29 illustre l'évolution temporelle de la température pour quatre expériences de photooxydation réalisées à 10°C (cf. Figure 29a et 29b), 20°C (cf. Figure 29c) et 30°C (cf. Figure 29d). Au début de chaque expérience, nous pouvons observer une variation brusque de la température, ceci s'explique par l'augmentation de la pression lorsque nous remplissons le réacteur d'air synthétique à pression atmosphérique. Une fois le réacteur rempli, la température tend vers un équilibre suivant la consigne du cryothermostat. La température au sein de CESAM,  $T_{\text{CESAM}}$ , est alors maintenue constante pendant toute la durée de l'expérience.



**Figure 29. Évolution temporelle typiques des températures au cours d'expériences de photooxydation dans CESAM : a) exp. 03/05/2013 ( $T_{\text{CESAM}} = 10^{\circ}\text{C}$ ) ; b) exp. 11/02/2015 ( $T_{\text{CESAM}} = 10^{\circ}\text{C}$ ) ; c) exp. 13/02/2015 ( $T_{\text{CESAM}} = 20^{\circ}\text{C}$ ) ; d) exp. 18/02/2015 ( $T_{\text{CESAM}} = 30^{\circ}\text{C}$ ). Les périodes de photolyse sont zoomés à droite.**

A partir de cette figure, nous confirmons que le système de régulation permet de conserver une température constante pendant toute la durée des expériences et notamment de la maintenir au cours de photolyse d'une à cinq heures à  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ , aussi bien à  $10^{\circ}\text{C}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$  et  $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$  à  $31.5^{\circ}\text{C}$ .

Toutefois, la puissance du cryothermostat étant sous-dimensionnée, nous avons pu observer, lorsque la température du laboratoire et de l'enceinte étaient très différentes, qu'il était nécessaire de maintenir les parois à une température assez inférieure à la température de l'expérience (cf. Figure 29a). Cet écart de température entre le fluide frigorigère circulant dans les parois et le mélange réactionnel peut favoriser la condensation des produits d'oxydation aux parois de CESAM lors d'expérience de formation d'AOS. Ainsi, pour combler ce déficit de puissance du cryothermostat, les expériences à 10°C ont été réalisées en hiver (sans chauffage et portes ouvertes) (cf. Figure 29b) afin de limiter la différence de température entre le laboratoire ( $T_{\text{lab}} = 7-9^{\circ}\text{C}$ ) et le réacteur. Bien qu'ayant souvent rendus les conditions de travail plus difficiles, cette configuration permettait accessoirement de maintenir les instruments à une température proche du mélange réactionnel, ce qui est toujours préférable du point de vue d'éventuel artefact d'évaporation/condensation.

#### **2.1.4. Injection des composés d'intérêt**

L'ensemble des produits chimiques dans le cadre de ce travail sont énumérés en annexe 2.

##### **2.1.4.1. Injection du précurseur d'AOS**

Le précurseur d'AOS, le n-dodécane, est un composé commercial pur qui se présente sous forme liquide. Compte tenu de sa faible volatilité, l'utilisation du protocole habituel basé sur l'évaporation d'une pression connue dans un ballon de volume connue (Maurin 2013), n'était pas possible sans prendre le risque d'adsorption très importante au paroi du ballon. Cela aurait affecté la quantification de la quantité initiale introduite et donc un protocole alternatif a été développé. Le n-dodécane est donc introduit dans le réacteur sous forme gazeuse par évaporation, d'une quantité liquide préalablement pesée avec une microbalance (METTLER TOLEDO, XA205 DU), sous un flux d'azote (~1 LPM) à travers une ampoule en verre connectée à la chambre. Afin de s'assurer que la totalité du composé a été injecté, l'ampoule est légèrement chauffée à 60 – 70°C, à l'aide d'un pistolet thermique, et pesée de nouveau après l'injection.

##### **2.1.4.2. Injection de la source des radicaux OH**

Le choix de la source d'OH est certainement l'un des paramètres les plus déterminant pour le système chimique étudié puisqu'il impacte toute la dynamique réactionnelle, le niveau de NO<sub>x</sub>, les sous-produits, etc. Au cours de ces travaux, les sources des radicaux OH qui ont été utilisées sont

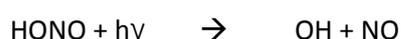
l'acide nitreux (HONO), le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) et le nitrite d'isopropyle (IPN). D'autres sources telles que la photolyse du peroxyde d'hydrogène ou de l'ozone en présence d'eau sont également utilisées en atmosphère simulée. Cependant, ces dernières exigent de courtes longueurs d'onde qui pourraient induire des réactions de photolyse des produits non réalistes et qui de toute façon sont filtrées par les filtres Pyrex® des lampes Xénon. Par ailleurs, elles conduisent à travailler en absence de NO<sub>x</sub> alors que nous avons déjà justifié le choix inverse. Ces sources n'ont donc pas été retenues pour cette étude.

Seule l'injection est détaillée dans cette sous partie, les mécanismes de photolyse et l'efficacité de production de radicaux OH, eux, seront discutés dans la partie 2.3.2.

- **La photolyse de l'acide nitreux (HONO)**

L'acide nitreux nécessite d'être synthétisé au laboratoire. Le protocole de synthèse utilisé est celui décrit par Cox (1974). Le dispositif de synthèse est illustré par la Figure 30.

HONO est généré par réaction de l'acide sulfurique (25 ml d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 10<sup>-2</sup> mol/L), ajouté goutte à goutte (15 à 20 gouttes sur 30 s) sur une solution de nitrite de sodium (25 ml de NaNO<sub>2</sub> à 10<sup>-1</sup> mol/L) à 0°C. Un flux d'azote (1 LPM) entraîne alors le HONO formé vers CESAM. Veuillez noter que le ballon contenant la solution de NaNO<sub>2</sub> est maintenu à 0°C, au moyen d'un cristalliseur rempli de glaçons, afin de limiter l'introduction d'eau dans le réacteur. Nous effectuons systématiquement son injection dans le noir afin d'éviter sa photodissociation avant son entrée dans la chambre. L'emploi de cette source d'OH, présente l'avantage de produire des radicaux OH de façon direct :



Néanmoins cette synthèse présente l'inconvénient de produire des NO<sub>x</sub> en grande quantité (plusieurs dizaines de ppb de NO<sub>2</sub> et centaines de ppb de NO).

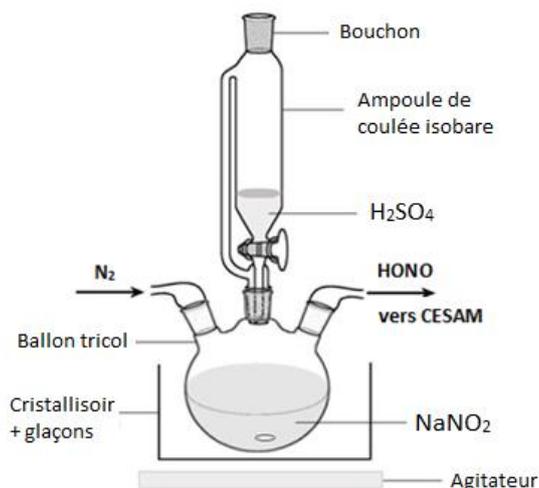


Figure 30. Schéma du montage de la synthèse de l'acide nitreux

- **NO<sub>2</sub>**

Dans les chambres de simulation, HONO peut également être produit par réaction hétérogène (Pitts *et al.* 1984): conversion de NO<sub>2</sub> en HONO aux parois. Les réactions mises en jeu ne sont actuellement pas bien établies. Toutefois, la réaction bilan la plus probable semble être, la réaction d'hydrolyse du NO<sub>2</sub> aux parois :



Le NO<sub>2</sub> (99%, Air Liquide) est introduit sous forme gazeuse au moyen d'une seringue (10 ml, Hamilton) sur un port d'injection du réacteur.

- **Le nitrite d'isopropyle (IPN)**

Le nitrite d'isopropyle, non disponible commercialement en Europe, a également été synthétisé au laboratoire. Le protocole de synthèse utilisé est celui décrit par Taylor *et al.* (1980). Le schéma du montage utilisé pour sa synthèse est présenté sur la Figure 31.

L'IPN est produit par réaction de l'acide sulfurique à 50% (45 ml d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 45 ml d'eau ultrapure), ajouté goutte à goutte (5 à 10 gouttes par minute) sur une solution saturée de nitrite de sodium (75.5 g) et d'isopropanol à 0°C. Un flux d'azote entraîne l'IPN formé vers le piège cryogénique (éthanol + azote liquide) à -75°C. Entre le ballon de synthèse et le piège, deux barboteurs sont disposés, le premier rempli de KOH (Hydroxyde de potassium en pastille) piège les vapeurs acides et le second rempli de CaCl<sub>2</sub> (Chlorure de calcium) piège l'eau. Au contraire d'HONO, l'IPN est stable et peut ainsi être conservé sous forme liquide à -18°C.

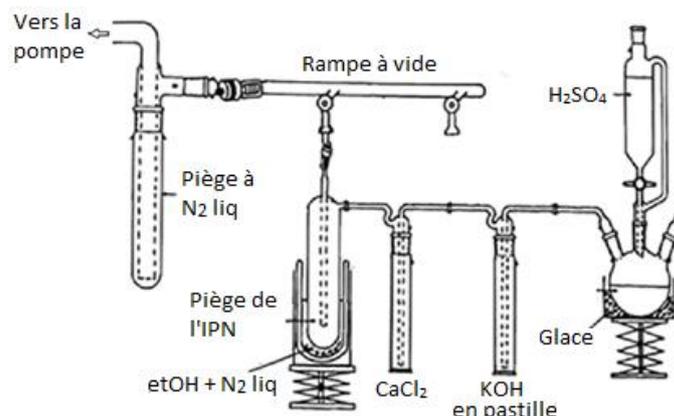
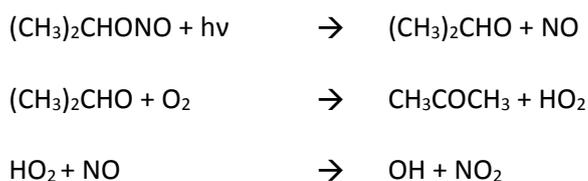


Figure 31. Schéma du montage de la synthèse du nitrite d'isopropyle

L'IPN est introduit dans un ballon de volume connu après évaporation du composé dans une rampe à vide. La quantité à injecter est déterminée à partir de la mesure de pression. Le ballon est ensuite connecté à l'enceinte et l'IPN est balayé par un léger flux d'azote correspondant à dix fois le volume du ballon afin d'assurer une injection complète. Le mécanisme de photolyse de l'IPN est le suivant :



Du fait de sa plus grande stabilité que HOHO, le nitrite d'isopropyle peut être conservé et purifié. Cela permet donc d'injecter dans la chambre des quantités plus importantes sans injecter de NOx. Cette facilité en fait une source de radicaux OH beaucoup plus efficace (la réaction,  $\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$ , étant souvent très limitante pour la concentration d'OH obtenue en chambre de simulation).

Bien entendu, du point de vue des sous-produits, la photolyse des nitrites organiques est une source moins simple puisqu'elle conduit à la formation de COV oxygénés. En l'occurrence, avec le nitrite d'isopropyle, ce problème est amoindri par la faible réactivité de l'acétone.

### 2.1.4.3. Injection de vapeur d'eau

Deux méthodes ont été utilisées au cours de cette étude pour injecter la vapeur d'eau dans l'enceinte :

- 1<sup>er</sup> système : La vapeur d'eau est injectée par dépressurisation d'un réacteur en inox de 5L (autocuiseur commercial modifié), préalablement rempli d'eau ultrapure et portée à

ébullition. Ce dernier est équipé d'un manomètre permettant de mesurer la pression, et de deux vannes ; une pour purger et une seconde pour introduire la vapeur d'eau. Veuillez noter que l'autocuiseur est purgé trois fois vers l'extérieur, lorsque la pression atteint 2 bar, avant l'introduction dans CESAM.

- 2<sup>nd</sup> système : La vapeur d'eau est générée en chauffant un ballon connecté à la chambre rempli d'eau ultrapure à l'aide d'un chauffe-ballon. Avant son introduction, le système est purgé, pendant le temps de mise à ébullition, à l'aide d'une vanne trois voies. Cependant, cette méthode présente l'inconvénient d'introduire la vapeur d'eau relativement lentement (100% d'HR en une heure) dans le réacteur. C'est pourquoi, ce second système a été principalement utilisé pour maintenir l'humidité relative constante au cours des expériences impliquant la présence d'eau en compensant les effets de la dilution liée aux prélèvements.

#### 2.1.4.4. Injection de particules préexistantes

Les particules préexistantes ou d'ensemencement ont été produites par nébulisation d'une solution de sulfate d'ammonium à  $10^{-3}$  M par un atomiseur à débit constant (TSI, modèle 3075). Le flux de particules générées en sortie d'atomiseur étant humides (>90% d'HR), un dessicateur (TSI, modèle 3062), rempli de gel de silice et un indicateur coloré (silica gel with colour change, VWR) a été placé avant le réacteur afin de sécher les aérosols et ainsi limiter l'introduction de vapeur d'eau.

Le Tableau 8 présente les conditions d'utilisation de l'atomiseur ainsi que l'efficacité de séchage résultante.

**Tableau 8. Paramètres d'utilisation de l'atomiseur (TSI, modèle 3075) et efficacité de séchage du dessicateur (TSI, modèle 3062) résultante.**

Pression d'entrée (bar)	Débit d'entrée (LPM)	HR en entrée de dessicateur (%)	HR en sortie de dessicateur (%)		
			1 dessicateur	2 dessicateurs en série	2 dessicateurs en parallèle
3	3.4	90	80	25	25
2	2.6		60	20	20
1	1.8		25	15	15

Au cours de ces travaux, un atomiseur (2 bar) relié à un dessicateur a été utilisé pour les expériences inférieures à 5% d'HR et un atomiseur (3 bar) relié à deux dessicateurs en parallèle pour celles supérieures à 5% d'HR.

Après une injection, d'environ 15 minutes, nous obtenons une concentration en volume de  $10 \mu\text{m}^3/\text{cm}^3$  (ou  $17.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , avec  $d=1.77$  pour le sulfate d'ammonium), avec un mode de 40 nm en fin d'injection et 50 nm après une heure dans la chambre. La Figure 32 illustre les distributions granulométriques en nombre mesurée au SMPS (Spectromètre de mobilité électrique) à 2 et 60 minutes (Figure 32a), et pendant une heure après l'introduction des particules préexistantes (également nommées « seeds »).

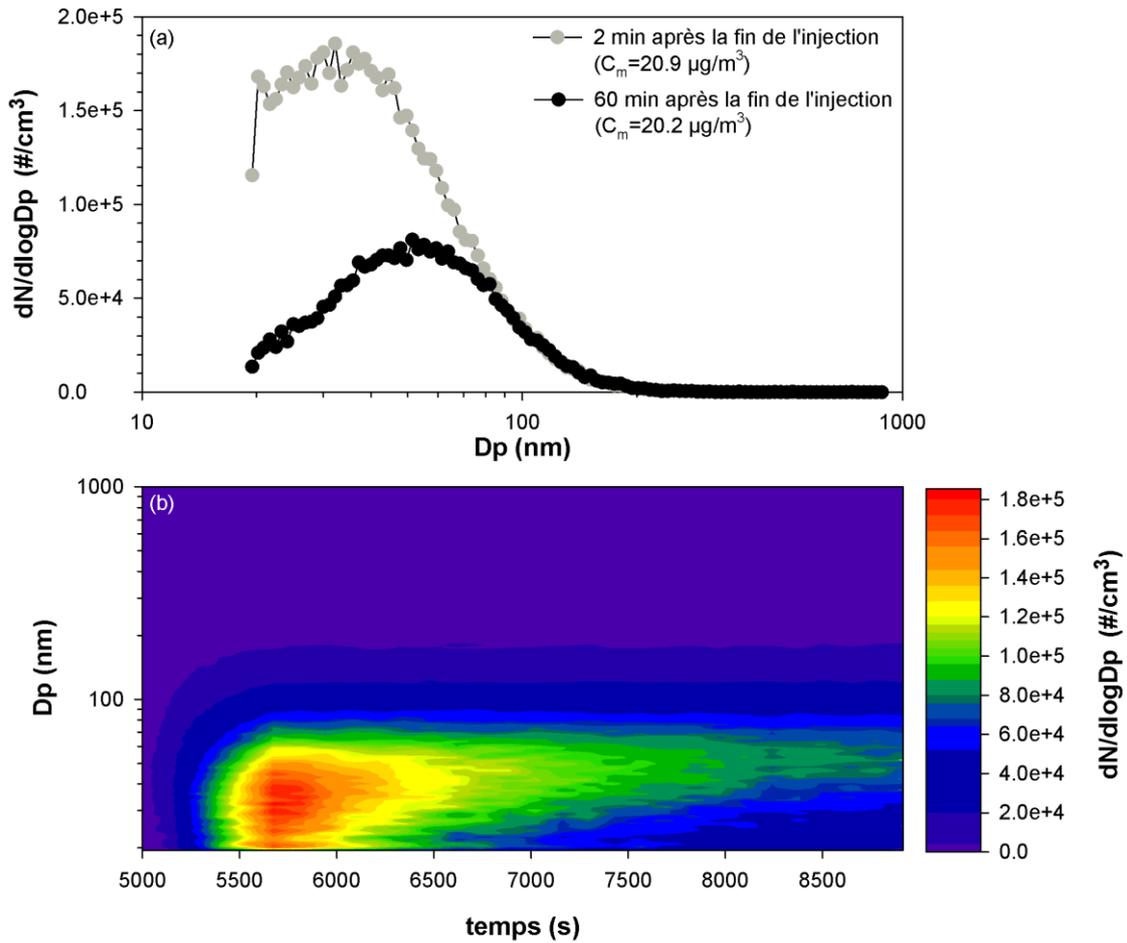


Figure 32. Exemple d'injection de particules inorganiques de sulfate d'ammonium (solution à  $10^{-3}$  M) : a) distribution granulométrique en nombre après 2 et 60 min, b) pendant une heure après la fin de l'injection.

## 2.2. Instrumentation

Afin de valider/invalider nos connaissances des mécanismes réactionnels, il nous faut identifier la distribution des produits d'oxydation en phase gazeuse et particulaire. Pour ce faire, CESAM dispose d'un parc instrumental large et adapté à cette étude. La composition chimique en phase gazeuse est suivie à l'aide d'un IRTF (spectromètre infrarouge à transformée de Fourier) et d'un PTR-TOF-MS (spectromètre de masse à ionisation par transfert de proton et analyse par temps de vol), et, celle, en phase particulaire est suivie avec un SMPS et la SFE-GC-MS (extraction supercritique couplée à la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse). Des analyseurs commerciaux nous donnent accès à la mesure directe des oxydes d'azote et de l'ozone, espèces élémentaires dans notre compréhension du système réactionnel afin de contraindre les modèles, notamment explicites. Le développement de nos travaux a montré que le parc instrumental pouvait s'avérer insuffisant en ce qui concerne les produits de haut poids moléculaire qui échappaient à l'analyse par SFE-GC-MS. En conséquence, au cours de ces travaux de thèse, une collaboration avec le Centre des Sciences Atmosphériques (Cambridge, UK) nous a permis de compléter, ponctuellement, ce parc instrumental de deux instruments (un spectromètre de masse à très haute résolution (LTQ-Orbitrap) et une chromatographie liquide à ultra haute performance (HPLC)). Le Tableau 9 montre l'ensemble des instruments utilisés ainsi que leurs principales caractéristiques.

**Tableau 9. Parc instrumental utilisé au cours de ces travaux pour la mesure de la phase gazeuse et particulaire.**

<b>Phase</b>	<b>Mesure</b>	<b>Instrument, référence</b>	<b>Prélèvement (type/résolution)</b>	<b>Limite de détection/ gamme</b>
Gaz	NO, NO <sub>2</sub>	Analyseur de NO <sub>x</sub> Horiba® APNA 370®	Continu / 5 s	0.5 pbb
Gaz	O <sub>3</sub>	Analyseur d'O <sub>3</sub> Horiba® APOA 370®	Continu / 5 s	0.5 pbb
Gaz	O <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> , NO <sub>y</sub> , COVs	Spectromètre IRTF Bruker Tensor®	In situ / 5 min	10 – 20 ppb
Gaz	COVs	Spectromètre à transfert de proton, PTR TOF MS série II KORe Technology LTD	Continu / 5 min	100 ppt – 10 ppb
SMPS :				
Particulaire	Distribution granulométrique	DMA, TSI modèle 3080 CPC, TSI modèle 3772	Continu / 2 min	10 – 1000 nm 10 <sup>2</sup> – 10 <sup>7</sup> #/cm <sup>3</sup>
Particulaire	Composition chimique de l'AOS	extraction par fluide supercritique/GC/MS Chiappini (2006)	20 – 60 min	10 ng/filtre/composé
Particulaire	Composition chimique de l'AOS	nanoeSI-LTQ Orbitrap Kourtchev <i>et al.</i> (2013)	20 – 60 min	de l'ordre du ng/filtre/composé
Particulaire	Composition chimique de l'AOS	HPLC-ESI-LTQ Orbitrap Kourtchev <i>et al.</i> (2013)	20 – 60 min	10 – 100 ng/filtre/composé

## 2.2.1. Analyse de la phase gazeuse

### 2.2.1.1. Analyseurs d'oxyde d'azote et d'ozone

- **Mesure de la concentration d'ozone (O<sub>3</sub>)**

La concentration d'O<sub>3</sub> est mesurée en continu à l'aide d'un analyseur commercial (Horiba® APOA 370®) directement relié au réacteur. La mesure est basée sur le principe de l'absorption UV à

254 nm (section efficace d'absorption la plus élevée pour l'O<sub>3</sub>). Le débit de prélèvement est de 0.8 LPM et la limite de détection est de 0.5 ppb. Une mesure est enregistrée toutes les 60 s. Comme pour l'analyseur de NO<sub>x</sub>, cet appareil n'est pas exempt d'artefact de mesure. Tout composé, tel que la vapeur d'eau, absorbant à 254 nm peut ainsi altérer le suivi et la quantification de l'O<sub>3</sub>.

- **Mesure de la concentration d'oxyde d'azote (NO<sub>x</sub>)**

Un analyseur commercial de NO<sub>x</sub> (Horiba® APNA 370®) est connecté au réacteur afin de suivre et quantifier les concentrations en NO et NO<sub>2</sub> du mélange réactionnel. Cet instrument est basé sur le principe de chimiluminescence et possède deux modes de mesure.

Le 1<sup>er</sup> mode permet la mesure directe de NO à partir de l'intensité de radiation de chimiluminescence (hv) issue de la désexcitation du NO<sub>2</sub>\* (NO<sub>2</sub>\* → NO<sub>2</sub> + hv), préalablement formé par réaction de NO avec l'O<sub>3</sub> (NO + O<sub>3</sub> → NO<sub>2</sub>\* + O<sub>2</sub>). L'intensité du signal est ainsi proportionnelle à la quantité de NO prélevé dans la chambre.

Le 2<sup>nd</sup> mode permet la mesure indirecte du NO<sub>2</sub>. Ce mode est appelé indirect puisque le NO<sub>2</sub> prélevé est tout d'abord réduit en NO, dit NO<sub>2</sub> converti, par passage dans un four convertisseur de molybdène à haute température (450°C). Sur le même principe que le premier mode, la concentration en NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub> converti) est mesurée, puis la concentration de NO<sub>2</sub> est déterminée par différence avec la concentration de NO mesurée dans le premier mode. Cependant, il faut noter que les concentrations en NO<sub>2</sub> sont potentiellement biaisées par la présence d'autres composés azotés tels que l'acide nitreux, le peroxyacétylnitrate, l'acide nitrique ou dans notre cas les nitrites. Les données de NO<sub>2</sub> ont donc systématiquement corrigée par la mesure IRTF chaque fois que c'était possible.

Cet analyseur enregistre une mesure toutes les 60 s avec un débit de prélèvement continu de 0.8 LPM. La limite de détection est de 0.5 ppb.

Ces analyseurs commerciaux sont calibrés avant chaque campagne de mesure sur CESAM.

### **2.2.1.2. Spectromètre InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

- **Principe de fonctionnement**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse très riche puisqu'elle permet la mesure d'un grand nombre d'espèces. Cette technique repose sur

l'absorption du rayonnement infrarouge liée à des transitions entre les différents états rotationnels et vibrationnels de la molécule. Ce dispositif spectrométrique, placé au sein même de la chambre, permet une détection instantanée in situ de tous les composés qui absorbent les rayonnements infrarouges, c'est-à-dire de toutes les molécules hormis les diatomiques symétriques.

Le spectromètre IRTF est un Bruker™ Tensor®. Il est composé d'une source globale, pièce de céramique chauffée à 1500°C permettant d'émettre dans l'IR moyen, d'un interféromètre de Michelson constitué de deux miroirs (l'un mobile et l'autre fixe) et d'une séparatrice de ZnSe (ou KBr), d'un laser Hélium Néon assurant l'alignement des miroirs et la calibration des longueurs d'ondes et enfin, d'un détecteur Mercure-Cadmium-Tellure (Hg-Cd-Te) qui est refroidi avec de l'azote liquide à 77 K.

Cet ensemble permet l'acquisition de spectres dans un domaine spectral de 600 à 5000 cm<sup>-1</sup> avec une résolution de 0,5 cm<sup>-1</sup> et avec un temps d'échantillonnage de 5 minutes (moyenne de 200 scans toutes les 5 min). Cette technique permet ainsi de réaliser des mesures in situ et de s'affranchir de prélèvements.

Le spectromètre est, en effet, couplé à une cellule multiréflexion de White qui permet au faisceau de traverser plusieurs fois le réacteur, allongeant ainsi considérablement le trajet optique afin d'améliorer les limites de détection. Les miroirs de la cellule de White sont recouverts d'or et ont une réflectivité moyenne de 97 %. Le nombre de réflexions du signal permet d'avoir un trajet optique de 192 m dans le réacteur et une limite de quantification d'une dizaine de ppb pour la majorité des espèces mesurées (NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, COV...).

L'atténuation d'une lumière incidente après passage dans une cellule de longueur (L) contenant un composé i de concentration (C<sub>i</sub>) est définie par l'équation suivante (loi de Beer-Lambert) :

$$A_i = \sigma_i \times L \times C_i = -\ln(T_i)$$

Où l'absorbance (A<sub>i</sub>) et la transmittance (T<sub>i</sub>) sont des grandeurs sans unité. Elles varient selon la nature du milieu et de la longueur d'onde incidente. Elles sont fonctions de la concentration (C, en molécule/cm<sup>3</sup>), de la longueur du trajet optique (L, en cm), et de la faculté des molécules présentes à absorber le rayonnement à la longueur d'onde considérée (σ, en cm<sup>2</sup>/molécule). La distribution en longueur d'onde des sections efficaces σ – c'est-à-dire le spectre d'absorption – étant propre à chaque molécule, il est possible de déterminer la concentration inconnue d'un ou plusieurs éléments dans un milieu donné.

L'ensemble du dispositif optique situé à l'extérieur de la chambre de simulation et contenu dans une enceinte en plexiglass, est balayé avec un débit d'azote gazeux constant pendant toute la durée de l'expérience pour atténuer au maximum les absorptions infrarouges par les composants atmosphériques tel que CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

- **Traitement des spectres infrarouges**

Au cours d'expériences de photooxydation au sein du réacteur, la composition chimique du mélange réactionnel en phase gazeuse tend à se complexifier. Les spectres infrarouges acquis présentent la convolution des absorptions de chacun des produits de réaction détectés. Nous appelons ces derniers spectres « mélanges ». Afin de déterminer la contribution de chacune des espèces du mélange, nous disposons au laboratoire d'une base de données contenant de nombreux spectres IR de produits purs calibrés en concentration, une fois identifié, il ne reste qu'à soustraire son spectre individuel du spectre mélange pour connaître la concentration dudit composé dans la chambre. Quand celui-ci est non disponible, nous procédons à une calibration en concentration du composé à quantifier. Le n-dodécane a, ainsi, fait l'objet d'une calibration. La droite de calibration et le spectre IR de référence sont présentés en annexe 3. Son spectre d'absorption n'étant pas très spécifique, sa mesure en situation de mélange a souvent nécessité l'emploi d'une technique complémentaire (PTR-TOF-MS).

Cependant, compte tenu de la longueur des expériences (5 à 15 heures), impliquant un nombre important de spectres mélanges, la soustraction des spectres de référence de tous les spectres mélanges d'une expérience se révèle être très long et fastidieux. De surcroit, la qualité de cette soustraction est sujette à erreur puisqu'il résulte d'une estimation de l'expérimentateur et non d'un calcul rigoureux. Ainsi, un programme d'exploitation automatique des spectres (développé dans notre équipe) a été utilisé afin d'automatiser et rationaliser le traitement de données. Le principe de ce programme est explicité en Annexe 4.

Ce programme réalise une décomposition du spectre mélange en composantes élémentaires et ajuste, par l'inversion de la matrice des contributions, les facteurs affectés à chaque spectre calibré de manière à obtenir un résidu nul. Il donne des résultats très satisfaisants lorsque l'ensemble des composés susceptibles d'absorber dans la zone spectrale d'intégration choisie sont connus et que nous disposons de leurs spectres calibrés. Or, lorsque ce n'est pas le cas, le programme ajuste les coefficients pour avoir un résidu nul, ce qui peut être une source de biais systématique. Ainsi, les résultats ont donc été validés en les comparant avec un traitement manuel pour chaque expérience, qui est réalisé sur un échantillon de spectres mélanges.

### 2.2.1.3. Spectromètre de masse à ionisation par transfert de proton et analyse par temps de vol (PTR-TOF-MS)

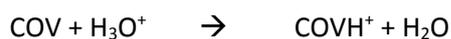
- **Principe de fonctionnement**

Afin de compléter l'arsenal analytique dédié à l'élucidation de la composition de la phase gazeuse, nous avons mis en œuvre un spectromètre de masse à transfert de proton et haute résolution à temps de vol (KORE Technology LTD, PTR-TOF-MS, série II) (cf. Figure 33).



Figure 33. Photographie du PTR-TOF-MS (KORE Technology LTD, série II).

Il s'agit d'une technique très sensible permettant d'analyser les COV en temps réel dans le mélange réactionnel. La mesure d'un COV s'effectue par une ionisation chimique, dite « douce », qui est basée sur le transfert de proton entre un COV et un ion hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) :



Les difficultés d'interprétation en spectrométrie de masse classique, i.e. à impact électronique, liée à la fragmentation du COV ionisé sont minimisées puisque cette technique implique une faible énergie d'ionisation. Cette réaction de transfert de proton ne peut avoir lieu que si l'affinité protonique (PA) du COV d'intérêt est supérieure à celle de l'eau (691 kJ/mol, Hunter and Lias (1998)). Comme la PA du n-dodécane (693 kJ/mol, Hunter and East (2002)) est légèrement

supérieure à celle de l'eau, l'emploi de ce mode d'ionisation au cours de ces travaux s'est révélé très peu sensible rendant la détection du n-dodécane ainsi que les produits d'oxydation très difficile. D'autant plus, que cette réaction induit une fragmentation importante pour les hydrocarbures supérieurs à C<sub>8</sub> (Jobson *et al.* 2005; Erickson *et al.* 2014; Gueneron *et al.* 2015) rendant l'interprétation des spectres de masse compliquée. L'utilisation de NO<sup>+</sup>, comme ion réactif, a ainsi permis de surmonter cette sérieuse limitation puisque ce mode permet de mesurer des COVs avec une PA inférieure à celle de l'eau. Les ions NO<sup>+</sup> sont produits à partir de l'ionisation d'air sec.

Il existe plusieurs mécanismes de réactions avec NO<sup>+</sup> :

- un transfert de charge :  $\text{NO}^+ + \text{COV} \rightarrow \text{COV}^+ + \text{NO}$
- la formation d'un adduit :  $\text{NO}^+ + \text{COV} \rightarrow \text{COV-NO}^+$
- l'arrachement d'un groupement fonctionnel :  $\text{NO}^+ + \text{COV-X} \rightarrow \text{COV}^+ + \text{X-NO}$  (avec X = H, CH<sub>3</sub>, OH, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, etc...)

Un schéma de cet appareil est présenté sur la Figure 34.

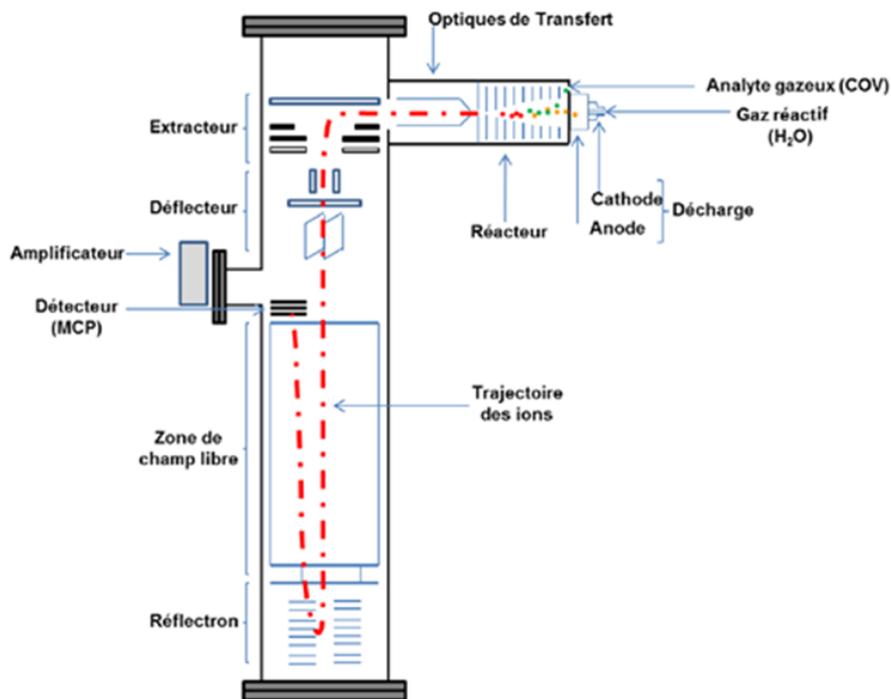


Figure 34. Schéma du PTR-TOF-MS (Kore Technology LTD, Série II)

Les éléments de base de l'instrument sont :

- la source d'ion (ou la décharge) : une haute tension est appliquée entre l'anode et la cathode au travers desquelles passe un flux d'air sec (Alphagaz 1) ou d'air humide (eau

ultrapure 18 MΩ, ELGA Maxima) afin de générer les ions  $\text{NO}^+$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+$ , respectivement. Les pressions d'air utilisées au cours de ces travaux ( $P_{\text{GD}}$ ) varient entre 0.9 et 1.6 mbar.

- le réacteur (ou le drift tube) : les ions générés sont amenés vers le réacteur afin de réaliser l'ionisation avec les COVs prélevés. Des anneaux concentriques disposés sur l'ensemble de la longueur du réacteur permettent l'établissement d'un champ électrique graduel. Ce dernier permet ainsi d'accélérer les COVs ionisés vers le TOF-MS. Toutefois, compte tenu de la taille très faible de la sortie du réacteur, un grand nombre de ces ions ne sont pas transférés vers le TOF-MS. Ce réacteur est couplé à un mode appelé RF (RadioFrequency ion funnel) qui focalise le faisceau d'ions et permet ainsi d'améliorer significativement le taux de transfert et donc la sensibilité de l'instrument d'un ordre de grandeur au minimum (Barber *et al.* 2012). Ce mode présente, cependant, l'inconvénient de rendre impossible le calcul du nombre de Townsend qui est un paramètre très utile pour estimer la réponse de molécule n'ayant pu faire l'objet de calibration. Les pressions utilisées au cours des expériences varient entre 0.9 et 1.3 mbar.
- le TOF-MS : Une optique de transfert est disposée avant le TOF-MS afin d'optimiser la transmission des ions par une série de lentilles électrostatiques et ainsi filtrer les molécules neutres.

Une fois optimisé le faisceau d'ions arrive vers l'extracteur, composé d'une succession de plaques réglées à des potentiels différents entraînant l'extraction des ions pulsés. Ces derniers sont ensuite guidés par le déflecteur, constitué de deux paires de plaques déflectrices, permettant d'ajuster la trajectoire du flux ionique par rapport à leur temps de vol dans le TOF. L'ajustement de ces plaques est un paramètre critique, puisqu'il impacte significativement le taux d'ion arrivant au détecteur et donc la sensibilité. Le détecteur est composé de MCPs (Micro Channel Plates). Ce dernier permet d'obtenir une haute sensibilité. Un réflectron, composé de miroirs électrostatiques, est placé en amont du détecteur ayant pour but d'optimiser la collecte des ions au niveau des MCPs. Par ailleurs, le détecteur est doté d'un filtre à son entrée afin de réduire l'usure et la saturation du détecteur par les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  produits en grande quantité.

Les ions sont détectés suivant leur temps de vol qui est proportionnel à leur énergie cinétique et donc à leur ratio masse sur charge ( $m/z$ ). Les données obtenues sont enregistrées toutes les cinq minutes. Cet instrument présente une limite de détection d'une centaine de pptv et une très grande résolution ( $\Delta M/M = 5000$ ). Toutefois, cet appareil ne peut distinguer les composés de formules moléculaires identiques (les isomères).

Lors des campagnes de mesure en condition sèche, deux PTR-TOF-MS ont été utilisés en mode RF(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) et RF(NO<sup>+</sup>) ce qui permettait d'obtenir des informations complémentaires dans l'identification des produits de réaction. Malheureusement, en condition humide (>5% d'humidité relative) un seul était disponible. Le Tableau 10 présente le résumé des paramètres d'utilisation du PTR-TOF-MS.

**Tableau 10. Résumé des paramètres d'utilisation du PTR-TOF-MS**

	RF(H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ), 0% HR	RF(NO <sup>+</sup> ), 0% HR	RF(NO <sup>+</sup> ), >5% HR
<b>Pression de la décharge (mb)</b>	1.3	1.4	1.6
<b>Pression du réacteur (mb)</b>	0.9	1.1	0.9
<b>Température du réacteur et de la ligne de prélèvement (K)</b>	313	313	313
<b>Tension appliquée au réacteur (V)</b>	100	90	90
<b>E/n (Td)*</b>	50	37	44

\* : Le ratio E/n, en Townsend (1 Td = 10<sup>-17</sup> cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup>), est une grandeur caractéristique du réacteur, où E est le gradient de tension par cm dans le réacteur et n le nombre de molécules cm<sup>-3</sup> à l'intérieur de celui-ci.

- **Traitement de données**

Bien qu'il s'agisse d'une technique d'ionisation douce, les spectres de masse résultants ne sont pas exempts de fragment. L'interprétation d'un spectre de masse d'une myriade de composés peut ainsi s'avérer très compliqué, due à la présence de nombreux fragments de molécules différentes se mélangeant aux ions moléculaires. Toutefois, les mécanismes d'ionisation ont fait l'objet d'un certain nombre d'études (Smith and Španěl 2005 et références incluses). Le Tableau 11, adapté de la revue de Smith and Španěl (2005), fournit un résumé des mécanismes d'ionisation avec NO<sup>+</sup> pour de nombreux composés d'intérêt atmosphériques.

**Tableau 11. Résumé des mécanismes d'ionisation avec NO<sup>+</sup> de composés organiques typiques adapté de Smith and Španěl (2005)**

COV	Mécanismes d'ionisation avec NO <sup>+</sup> *
Alcools	(M-H) <sup>+</sup> ; (M-OH) <sup>+</sup>
Diols	(M-H) <sup>+</sup> ; (M-OH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>
Phénols	M <sup>+</sup>
Aldéhydes saturées / insaturées	(M-H) <sup>+</sup> / (M-H) <sup>+</sup> ; MNO <sup>+</sup>
Cétones	MNO <sup>+</sup> ; M <sup>+</sup>
Acides carboxyliques	MNO <sup>+</sup> ; (M-OH) <sup>+</sup>
Esters / éthers	MNO <sup>+</sup> ; (M-OR) <sup>+</sup> / (M-H) <sup>+</sup>
Organosulphuré	M <sup>+</sup>
Hydrocarbure (Aliphatique / aromatique)	(M-H) <sup>+</sup> (alcanes); M <sup>+</sup> (alcenes) / M <sup>+</sup>
Monoterpènes	M <sup>+</sup> ; (M-R) <sup>+</sup>
Composés halogénés (aliphatique et aromatique)	(M-X) <sup>+</sup> ; M <sup>+</sup> ; MNO <sup>+</sup>

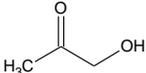
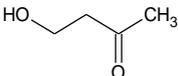
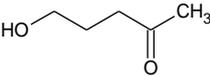
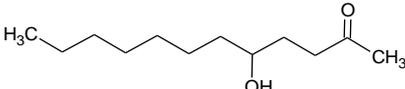
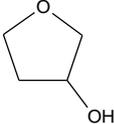
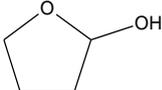
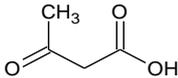
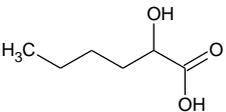
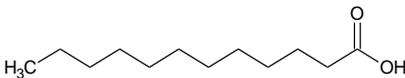
\* : M représente le COV ; M<sup>+</sup> est un radical cation parent, MNO<sup>+</sup> est un adduit ; R est un fragment et X un halogène ; La perte d'un fragment est indiqué entre parenthèses.

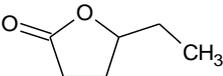
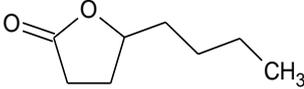
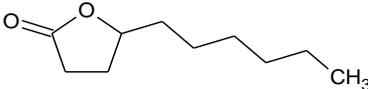
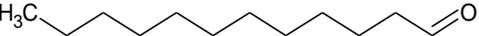
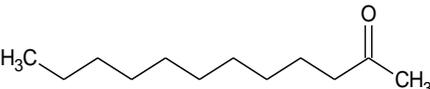
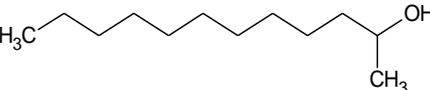
Comme les mécanismes d'ionisation dépendent fortement des paramètres du drift tube, il était indispensable de valider/invalider nos connaissances actuelles de ces processus. Par ailleurs, notre instrument a été utilisé en mode RF dont le comportement n'est à l'heure actuelle, que partiellement caractérisé.

Pour ce faire, nous avons développé un système d'injection permettant l'acquisition de spectre de masse à partir de produits purs dans les mêmes conditions expérimentales que nos expériences. Ce dernier est composé d'une bouteille d'azote (Linde 5.0), d'une ampoule en verre (1 L) contenant la solution pure (quelques gouttes) et le PTR-TOF-MS. L'ensemble des produits utilisés sont énumérés en annexe 2.

Le Tableau 12 liste les ions majoritaires pour 16 composés possédant des groupements fonctionnels typiques des produits de réaction du n-dodécane avec le radical OH en présence de NO<sub>x</sub>. Les familles ciblées sont les carbonylés, les alcools, les hydroxy-cétones, les hydroxy-acides, les acides carboxyliques, les éthers et les esters. Seuls les nitrates sont absents de cette liste. Néanmoins, des travaux menés dans notre équipe par Duncianu *et al.* (2016), en parallèle de notre étude, ont montré que les alkyl-, hydroxy- et céto-nitrates possédaient d'intenses signaux aux ions MNO<sup>+</sup> et MNO<sub>2</sub><sup>+</sup>.

**Tableau 12. Distribution des ions produits après réaction de NO<sup>+</sup> avec des composés représentatifs des produits d'oxydation du n-dodécane, obtenu dans les mêmes conditions expérimentales que nos expériences (E/N = 37 Td)\*. Les ions MNO<sup>+</sup> et MNO<sub>2</sub><sup>+</sup> sont présentés en gras pour faciliter la lecture.**

Composé	Structure	Masse (amu)	m/z observé	Intensité relative (%)
<i>Hydroxycétones</i>				
1-hydroxy-2-propanone		74	(M-H <sub>2</sub> O) <sup>+</sup> (M-OH) <sup>+</sup> M <sup>+</sup> <b>MNO<sup>+</sup></b> <b>MNO<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	56.0 3.8 4.3 <b>100.0</b> <b>6.3</b>
4-hydroxy-2-butanone		88	(M-H <sub>2</sub> O) <sup>+</sup> (M-OH) <sup>+</sup> (M-CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> (M-H) <sup>+</sup> M <sup>+</sup> <b>MNO<sup>+</sup></b> <b>MNO<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	8.4 12.7 3.9 100.0 20.0 <b>57.9</b> <b>8.8</b>
5-hydroxy-2-pentanone		102	(M-H <sub>2</sub> O) <sup>+</sup> (M-OH) <sup>+</sup> (M-CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> (M-H) <sup>+</sup>	100.0 83.8 8.4 10.5
5-hydroxy-2-dodecanone		200	(M-OH) <sup>+</sup>	24.5
<i>Ethers cycliques</i>				
tetrahydrofuran-3-ol		88	(M-H <sub>2</sub> O) <sup>+</sup> (M-OH) <sup>+</sup> (M-H) <sup>+</sup>	16.4 22 43.2
tetrahydrofuran-2-ol		88	(M-H <sub>2</sub> O) <sup>+</sup> (M-OH) <sup>+</sup> (M-3H) <sup>+</sup> (M-H) <sup>+</sup> <b>(M-2H)NO<sup>+</sup></b> <b>(M-2H)NO<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	35.0 43.4 6.3 7.8 <b>100.0</b> <b>14.4</b>
2,3-dihydrofuran		70	M <sup>+</sup> (M-CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	100.0 55.6
<i>Acides carboxyliques</i>				
3-oxobutanoic acid		102	(M-H <sub>2</sub> O) <sup>+</sup> (M-OH) <sup>+</sup> (M-CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> M <sup>+</sup> <b>MNO<sup>+</sup></b> <b>MNO<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	28.1 74.0 51.9 19.8 <b>68.0</b> <b>25.8</b>
2-hydroxyhexanoic acid		132	(M-H <sub>3</sub> O) <sup>+</sup> (M-H) <sup>+</sup> <b>MNO<sup>+</sup></b> <b>MNO<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	7.4 2.5 <b>100.0</b> <b>13.8</b>
dodecanoic acid		200	(M-H <sub>3</sub> O) <sup>+</sup> (M-OH) <sup>+</sup> (M-H) <sup>+</sup>	2.5 4.5 5.1

		<b>MNO<sup>+</sup></b>	<b>10.0</b>
<b>Esters cycliques</b>			
5-ethylidihydrofuran-2(3H)-one ( $\gamma$ -hexalactone)		114	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> 100.0 <b>MNO<sup>+</sup></b> <b>39.9</b> <b>MNO<sub>2</sub><sup>+</sup></b> <b>18.0</b>
5-butylidihydrofuran-2(3H)-one ( $\gamma$ -octalactone)		142	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> 100.0 (M-H <sub>2</sub> O) <sup>+</sup> 32.2 (M-H) <sup>+</sup> 14.9 M <sup>+</sup> 60 <b>MNO<sup>+</sup></b> <b>79.5</b> <b>MNO<sub>2</sub><sup>+</sup></b> <b>37.5</b>
5-hexylidihydrofuran-2(3H)-one ( $\gamma$ -decanoalactone)		170	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup> 29.2 (M-H) <sup>+</sup> 7.3 <b>MNO<sup>+</sup></b> <b>100.0</b> <b>MNO<sub>2</sub><sup>+</sup></b> <b>15.1</b>
<b>Alcools et carbonyles</b>			
dodecanal		184	(M-H <sub>2</sub> O) <sup>+</sup> 11.9 (M-CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> 8.8 (M-H) <sup>+</sup> 27.2 <b>MNO<sup>+</sup></b> <b>2.6</b>
dodecan-2-one		184	(M-H <sub>2</sub> O) <sup>+</sup> 13.7 (M-CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> 12.5 (M-H) <sup>+</sup> 34.5 M <sup>+</sup> 54.2 <b>MNO<sup>+</sup></b> <b>85.9</b>
dodecan-2-ol		186	(M-H <sub>2</sub> O) <sup>+</sup> 24.5 (M-OH) <sup>+</sup> 29.3 (M-CH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> 9.5 (M-H) <sup>+</sup> 100

\* : Les spectres de masse sont disponibles en annexe 5.

Ce tableau montre clairement la diversité des ions formés même au sein d'une famille chimique et fournit ainsi une base solide des mécanismes d'ionisation. L'ensemble des ions proposés sont en excellent accord avec ceux donnés par Smith and Španěl (2005) dans le Tableau 11. En conséquent, la connaissance de ces mécanismes couplée à la haute résolution des spectres de masse, nous a permis d'identifier les produits de réaction et proposer des mécanismes de dégradation du n-dodécane par le radical OH en présence de NO<sub>x</sub>.

Il est également important de noter que cette technique, réputée comme « très douce », induit, en l'occurrence, une fragmentation importante pour le n-dodécane (cf. Figure 35). Cette observation, en accord avec les études réalisées sur les hydrocarbures (>C<sub>8</sub>) (Jobson et al. 2005; Erickson et al. 2014; Gueneron et al. 2015), nous a conduit à n'exploiter que les ions supérieurs à m/z 170 (masse molaire du n-dodécane) puisque la fragmentation rend par la suite l'analyse des produits d'oxydation dans cette partie du spectre de masse très difficile. Ainsi, nous nous sommes concentrés essentiellement sur les composés résultant d'une fonctionnalisation.

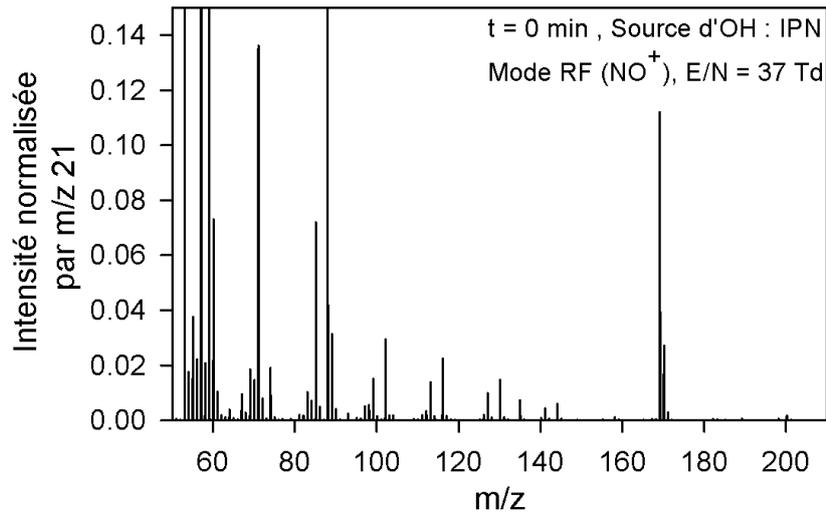


Figure 35. Exemple de spectre de masse des réactifs (IPN et n-dodécane) avant photolyse.

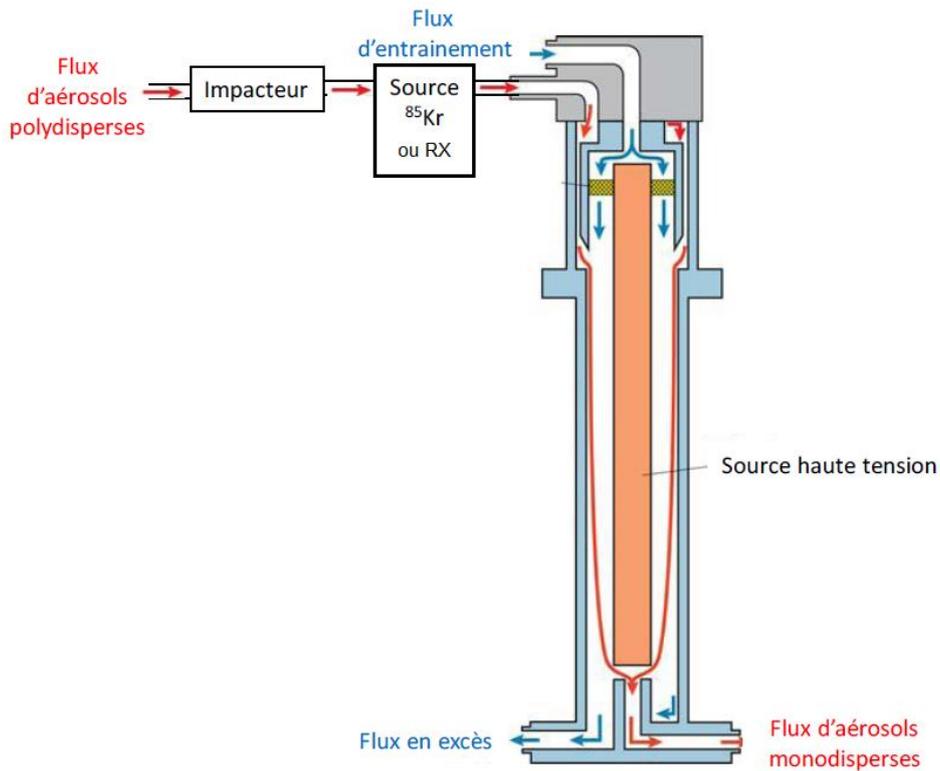
## 2.2.2. Analyse de la phase particulaire

### 2.2.2.1. Spectromètre de mobilité électrique (SMPS)

- **Principe de fonctionnement**

Afin de mesurer la taille et la concentration des particules, un spectromètre de mobilité électrique (SMPS) est connecté à la chambre de simulation. Le SMPS est composé de deux instruments complémentaires : un analyseur à mobilité différentielle (DMA, TSI, modèle 3080) couplé à un compteur de particule (CPC, TSI, modèle 3010 et 3775). Brièvement, le DMA trie les particules en fonction de leur mobilité électrique puis le CPC compte les particules par classe de taille.

La Figure 36 présente le schéma du principe de fonctionnement du DMA.



**Figure 36. Principe de fonctionnement du DMA**

Dans un premier temps, le flux de particules polydisperses passe à travers un impacteur, d'un diamètre de coupure de  $4.57 \mu\text{m}$  pour un débit compris entre 0.2 et 0.8 LPM, afin d'éliminer les aérosols grossiers. En sortie de ce dernier, les particules sont chargées électriquement par une source à rayon X (RX) ou une source radioactive ( $^{85}\text{Kr}$ ) afin d'atteindre un état d'équilibre qui peut être décrit par une loi de charge de Boltzmann. Une fois que l'équilibre de leurs charges est atteint, les particules sont entraînées par un flux d'air sec dans le DMA et sont sélectionnées en fonction de leur mobilité électrique  $Z_p$  :

$$Z_p = \frac{n e C_u}{3\pi \eta D_{p,m}}$$

avec  $n$  le nombre de charge,  $e$  la valeur de la charge,  $C_u$  le facteur de Cunningham,  $\eta$  la viscosité de l'air et  $D_{p,m}$  le diamètre de mobilité électrique de la particule. En fonction de la tension appliquée, une certaine mobilité électrique est sélectionnée et donc un certain diamètre. Une gamme de tension électrique est ainsi balayée dans le temps par l'électrode centrale correspondant à une gamme de diamètre.

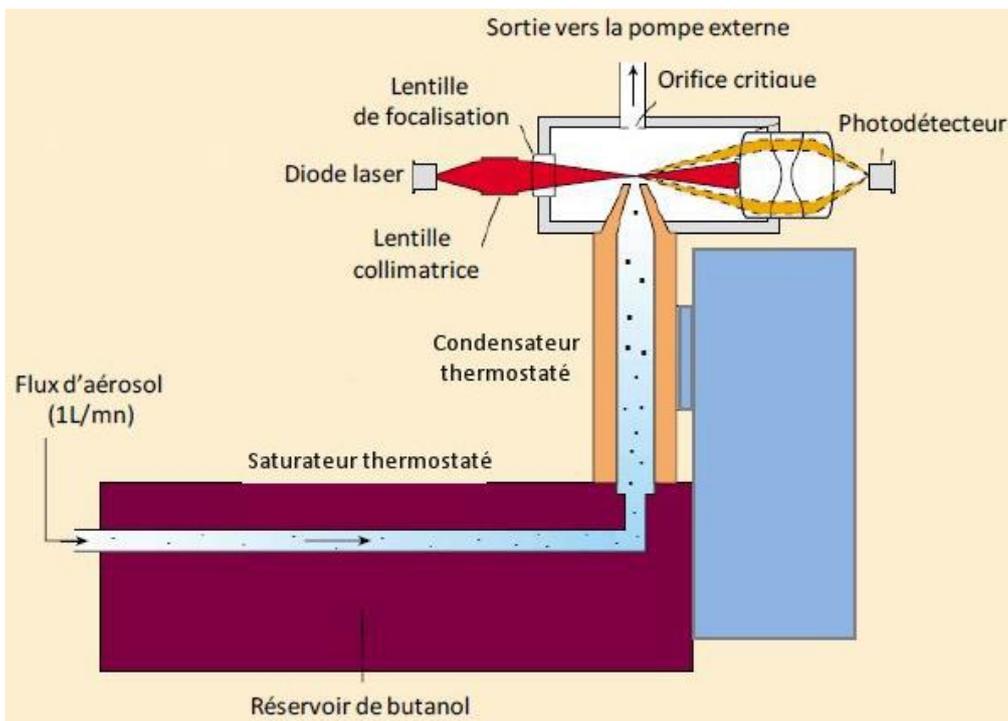
La sélection en taille dépend en outre de la mobilité électrique, mais également de la probabilité qu'a une particule d'être échantillonnée vers le CPC. Le DMA sélectionne une bande

étroite de mobilité,  $\Delta Z_p$ , centré sur la mobilité électrique  $Z_p^*$ . Les aérosols sont entraînés par un flux d'air propre et laminaire, appelé,  $q_{sh}$ , flux d'entraînement (« sheath flow rate »). La bande étroite de mobilité est définie selon la relation suivante :

$$\Delta Z_p = \frac{q_a}{q_{sh}} \times Z_p^*$$

avec  $q_a$  le débit du flux d'aérosols (« aerosol flow rate »). Au cours de ces travaux, le flux d'entraînement est systématiquement fixé à 2 LPM et le flux d'aérosol à 0.2 LPM. Dans ces conditions, la gamme de taille mesurée est comprise entre 19.2 et 881.7 nm. D'après les recommandations d'utilisation données par TSI, il est conseillé de travailler avec un flux d'entraînement dix fois plus élevé que le flux d'aérosol afin de réduire les incertitudes sur la mobilité électrique. Quant aux aérosols non sélectionnés, ils sont évacués par le flux en excès (cf. Figure 36).

Les aérosols monodisperses échantillonnés sont ensuite comptés à l'aide du CPC. La Figure 37 présente le schéma du principe de fonctionnement du DMA.



**Figure 37. Principe de fonctionnement du CPC**

Le flux de particules monodisperses passe, dans un premier temps, à travers un réservoir chauffé et saturé en vapeur de butanol. Ce flux saturé arrive au condensateur refroidi afin d'augmenter la taille des particules par condensation du butanol sur celles-ci, et ainsi permettre leur détection par méthode optique. Les particules sont soumises à une source lumineuse laser qui provoque leur diffusion, et sont ainsi détectées et comptées par le photodétecteur.

- **Traitement de donnée**

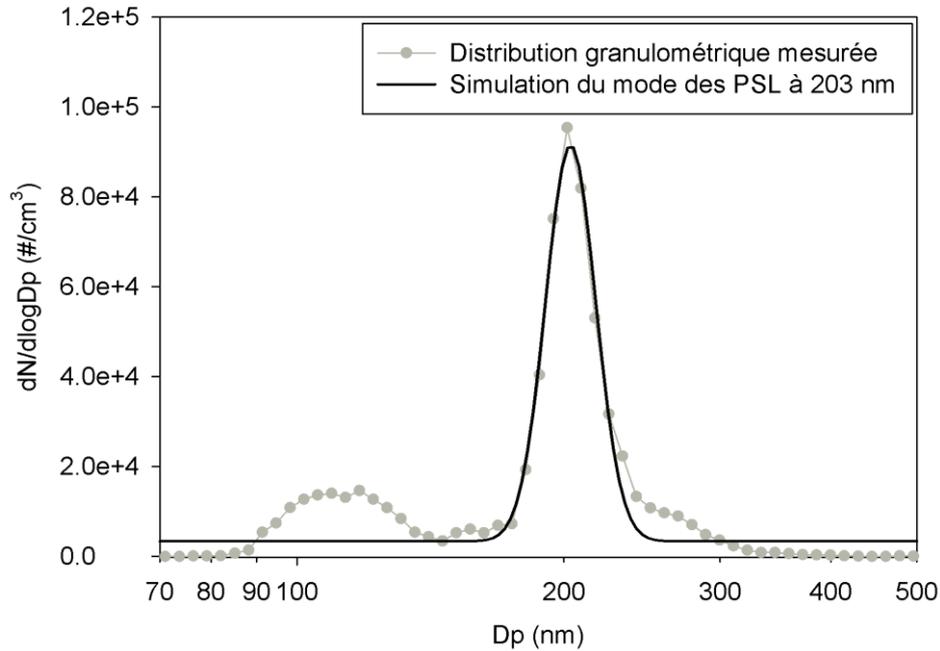
Le SMPS permet la mesure de la distribution granulométrique en nombre. Afin d'obtenir une distribution en masse, il est nécessaire d'effectuer une hypothèse sur la masse volumique, la forme et la porosité des particules.

Considérant des particules sphériques et non poreuses, la concentration massique  $C_m$  peut, en effet, être approximée à partir de la concentration en nombre  $N_i$  et du diamètre géométrique,  $D_i$ , de chaque classe de taille  $i$ , ainsi que de la masse volumique  $\rho$  :

$$C_m = \sum_i N_i \times \frac{\pi}{6} \times D_i^3 \times \rho$$

La masse volumique utilisée pour l'aérosol organique secondaire, issu de la photooxydation du n-dodécane en présence de  $\text{NO}_x$ , est arbitrairement fixée à  $1 \text{ g/cm}^3$  afin de comparer nos rendements de production d'AOS à ceux présents dans la littérature (Lim and Ziemann 2009b; Presto *et al.* 2010; Loza *et al.* 2014). Toutefois, celle utilisée pour la quantification des produits en phase particulaire est de  $1.28 \text{ g/cm}^3$  (mesurée par Loza *et al.* (2014)).

Le DMA a été calibré à l'aide d'aérosols monodisperses de latex polystyrène (PSL) ( $46 \pm 2$ ,  $203 \pm 5$  et  $799 \pm 9$  nm de diamètre, Applied Physics Inc.), généré par nébulisation à travers un dessiccateur. La Figure 38 illustre un exemple de distribution granulométrique généré par des PSL de diamètres géométriques  $203 \pm 5$  nm.



**Figure 38. Distribution granulométrique mesurée par le SMPS contenant des PSL à  $203 \pm 5$  nm. La distribution a été simulée selon une loi log-normal avec Sigmaplot (v11) afin de déterminer leur diamètre géométrique.**

Le premier mode représente les gouttelettes d'eau non séchées au cours de la génération des PSL et le second mode les PSL. Ce dernier a été simulé selon une loi log-normal avec Sigmaplot (v11) afin de déterminer leur diamètre géométrique et son incertitude associé à la mesure et au traitement. L'incertitude représente deux fois l'écart type géométrique. Cette méthode de traitement a également été réalisée pour chaque mesure des distributions granulométriques des PSL de différents diamètres.

La Figure 39 présente la courbe de calibration du DMA représentant les diamètres géométriques déterminés à partir des distributions granulométriques mesurées en fonction des diamètres géométriques des PSL.

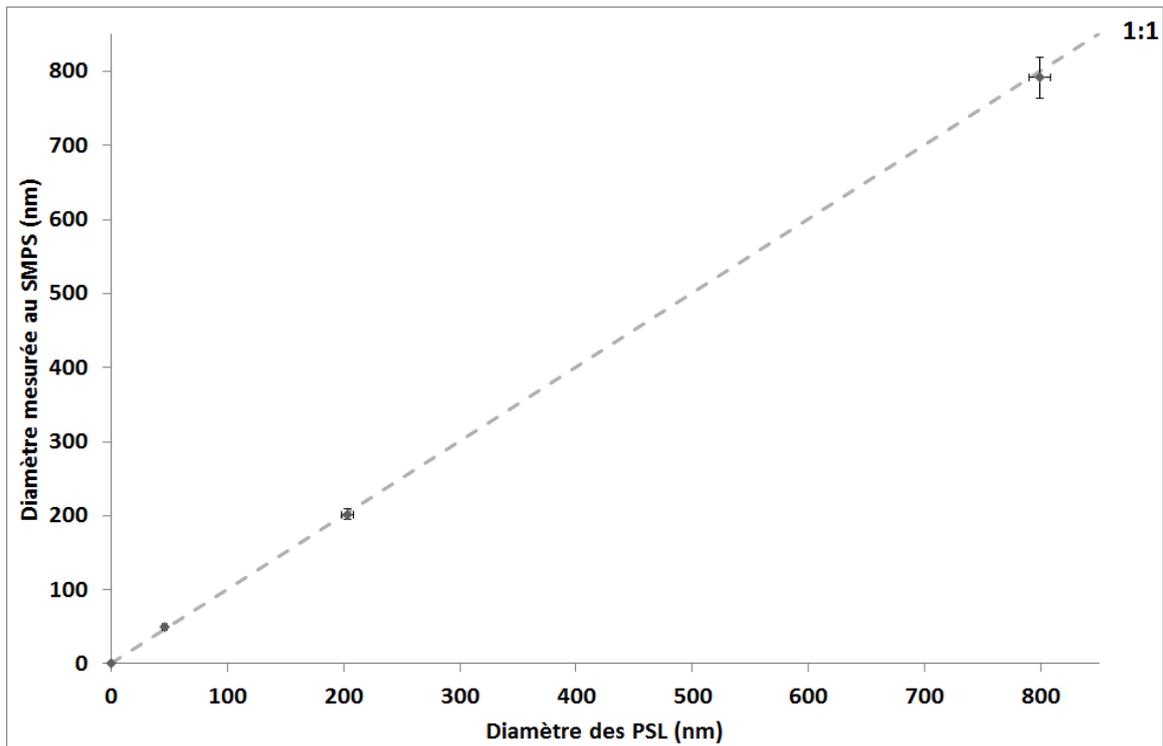


Figure 39. Calibration en taille du DMA par comparaison des diamètres géométriques mesurés pour chaque PSL monodisperse généré.

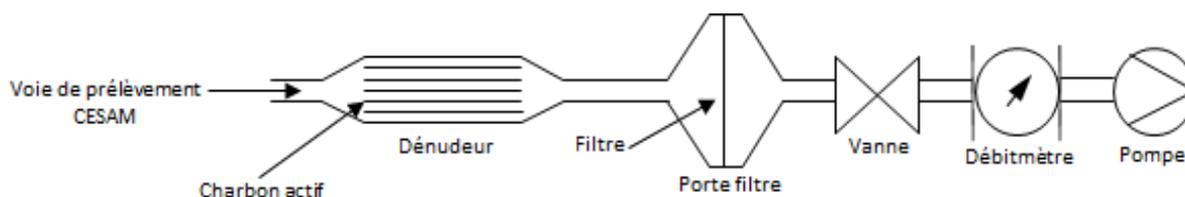
Les incertitudes sur les diamètres sont liées à l'erreur sur la mesure et le traitement pour les diamètres mesurés par le SMPS et à l'erreur donnée par le fournisseur pour les PSL. Le résultat de cette calibration est excellent, avec une incertitude de  $\pm 6\%$  sur le diamètre.

Quant au CPC, ses performances sont régulièrement vérifiées par TSI, certifiant ainsi une incertitude de  $\pm 5\%$ . Le certificat de calibration est donné en annexe 6.

L'incertitude globale sur la concentration massique, déterminée à partir de la somme quadratique de toutes les erreurs impliquées (taille et nombre des particules), est de  $\pm 18\%$ .

#### 2.2.2.2. Prélèvement des particules sur filtre

L'analyse de la composition chimique à l'échelle moléculaire de la phase particulaire au cours de ces travaux a impliqué des prélèvements sur filtre. La Figure 40 illustre le montage utilisé afin de prélever les aérosols sur filtre.



**Figure 40. Schéma du système de prélèvement sur filtre**

Les particules ont été collectées sur des filtres en fibre de verre (Whatman gf/f, 47 nm de diamètre) en aspirant le mélange réactionnel à travers un dénudeur à charbon actif. Ce dernier est utilisé en amont du porte-filtre afin de piéger les composés gazeux et les espèces oxydantes ( $O_3$  et OH). Sa caractérisation a été effectuée au cours des travaux de N. Maurin (2013), nous pourrions nous référer à son manuscrit pour plus de détails. Les conditions de prélèvement sont optimales pour un débit de 3 LPM et a ainsi été fixé à cette valeur pendant nos expériences. Le débit est mesuré et enregistré toutes les secondes par un débitmètre (TSI, série 4100) afin de déterminer le volume prélevé. Le temps de prélèvement est ajusté en fonction de la concentration massique disponible dans la chambre, il varie de 20 à 60 minutes. Des échantillons dépourvus d'aérosol organique secondaire, appelés « blanc de chambre », sont systématiquement prélevés sur une base de temps d'échantillonnage de 60 min.

Avant les prélèvements, les filtres sont lavés trois fois au dichlorométhane (99%, VWR) au bain à ultrason pendant 10 minutes, puis pyrolysés à  $450^\circ C$  pendant 12h afin d'éliminer toutes impuretés organiques. Toutes manipulations des filtres s'effectuent sous hotte à flux laminaire. Après la collecte, les échantillons sont transférés dans des tubes en verre ambré (8 ml, Interchim) ou emballés dans un film aluminium, et stockés à  $-18^\circ C$  jusqu'à l'analyse. Au cours de chaque campagne de mesure, un filtre vierge, appelé « blanc réfrigérateur », est conditionné et conservé de la même manière afin de soustraire toutes contaminations extérieurs. Par ailleurs, le dénudeur et le porte filtre sont lavés au dichlorométhane trois fois pendant 10 minutes au bain à ultrason avant chaque expérience, les feuilles de charbon actifs sont également remplacées.

### **2.2.2.3. Composition chimique de l'AOS**

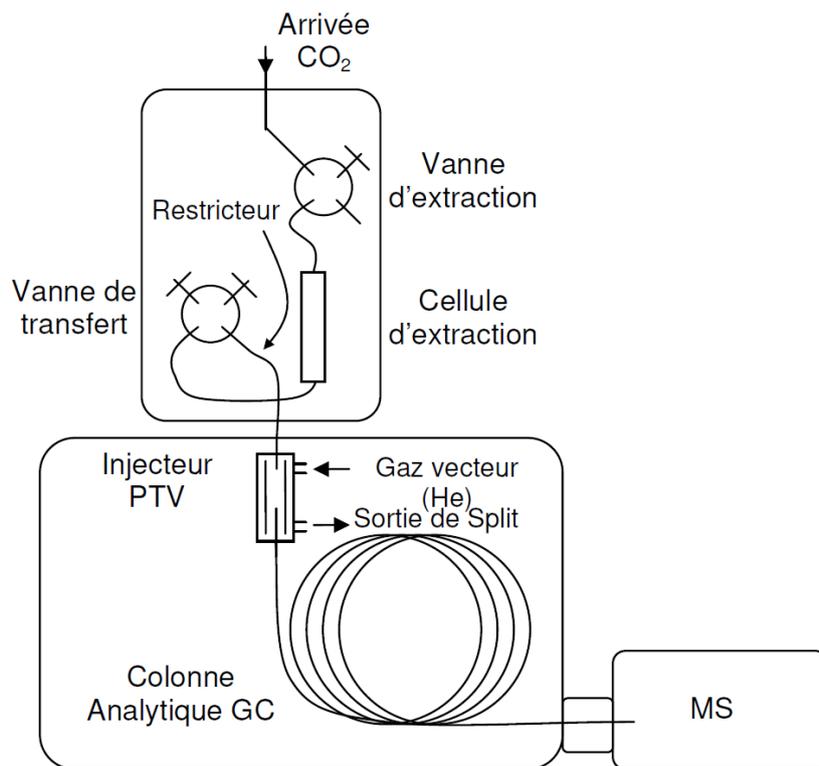
Afin d'élucider un mécanisme de dégradation complet, la composition chimique de l'AOS doit être déterminée au niveau moléculaire. Plusieurs techniques basées sur le prélèvement de filtres et dédiées à l'analyse de la composition chimique de l'AOS ont été utilisées au cours de ces travaux :

- l'extraction par fluide supercritique (CO<sub>2</sub>) des aérosols couplé en ligne à la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse,
- l'extraction des particules au méthanol par ultrason suivie d'une analyse par :
  - ✓ spectrométrie de masse à ultra haute résolution,
  - ✓ chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse.

### 2.2.2.3.1. Extraction supercritique couplée à la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse (SFE-GC-MS)

- **Principe de l'analyse**

La SFE-GC-MS est un instrument spécialement conçu pour l'analyse de la composition chimique de l'AOS. Cette méthode d'analyse a été développée et validée au cours des thèses de L. Chiappini (2006) et N. Maurin (2013). La Figure 41 illustre le schéma du système analytique SFE-GC-MS.

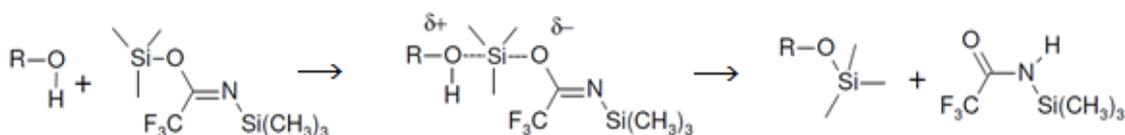


**Figure 41. Schéma du système analytique SFE-GC-MS.**

Ce montage est composé d'une pompe Teledyne ISCO modèle 260D, d'un four contenant une cellule d'extraction (1.5 ml, Jasco) et d'un chromatographe Varian® GC3800 couplé à un spectromètre de masse Varian® MS1200.

Sommairement, ce couplage consiste à extraire des composés par CO<sub>2</sub> supercritique, à les séparer par chromatographie en phase gazeuse et à les identifier/quantifier par spectrométrie de masse. Un tel couplage combine des techniques de chimie analytique de base et en fait un instrument très performant puisqu'il permet de réduire au strict minimum les manipulations, les contaminations et les pertes, et ainsi d'augmenter significativement la sensibilité. Surtout, cette technique permet de déposer l'intégralité des analytes en tête d'injecteur et d'augmenter ainsi très significativement la sensibilité par rapport aux méthodes où seule une fraction est injectée.

Le CO<sub>2</sub> supercritique, fluide utilisé pour l'extraction, a l'avantage d'avoir un pouvoir de solvation très élevé puisqu'il possède une très haute densité et un grand coefficient de diffusion. Toutefois, le CO<sub>2</sub> supercritique étant un solvant apolaire, il présente une faible capacité de solubilisation pour les composés polaires. En conséquence, une étape de dérivation in situ a été ajoutée et optimisée par Chiappini *et al.* (2006) afin d'abaisser la polarité des espèces comportant des hydrogènes labiles tels que les acides carboxyliques et les alcools. Cette fonctionnalisation est basée sur la substitution de ces hydrogènes par des groupements triméthylsilyl et réalisée avec la BSTFA (bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide). La dérivation représentée sur la Figure 42 se fait par attaque nucléophile sur l'atome de silicium, elle est favorisée par le groupement de départ stabilisateur de la charge négative de l'état de transition.



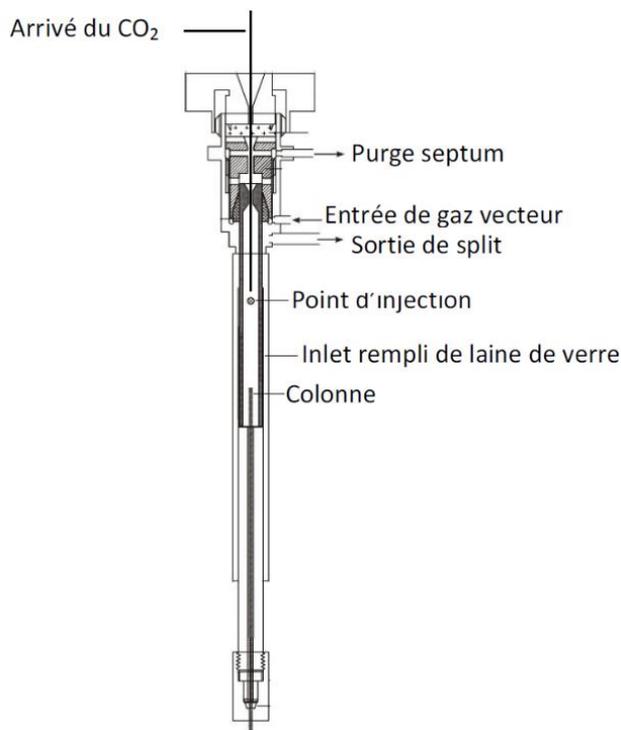
**Figure 42. Réaction de dérivation à la BSTFA de composés possédant des hydrogènes labiles.**

Ce couplage direct de l'extraction par fluide supercritique à la GC-MS comprend plusieurs phases.

Le filtre est, en premier lieu, introduit dans une cellule d'extraction sur lequel est préalablement déposé 5 µL d'une solution de n-tridécane (99%, Sigma Aldrich) et d'acide méta-toluique (99%, Acros Organics) à 20 ng/µL. Ces derniers sont les étalons internes employés dans le cadre d'une analyse quantitative. En effet, le n-tridécane est utilisé pour quantifier les composés non dérivés et l'acide méta-toluique pour les composés dérivés. En plus des étalons internes, 5 µL de BSTFA est ajouté afin de fonctionnaliser les composés comportant des hydrogènes labiles.

La cellule est, en second lieu, placée dans un four d'extraction et remplie de CO<sub>2</sub> supercritique à 300 bar permettant la solubilisation des analytes. Afin d'accélérer la dérivation, cette dernière est chauffée à 60°C pendant 40 minutes. Cette phase est appelée « extraction statique ».

Le CO<sub>2</sub> supercritique et l'ensemble des composés sont ensuite transférés en passant par une colonne capillaire en silice désactivée (Fused silica ID 25 µm, GROM), appelée « restricteur », vers l'injecteur (Varian CP-1079) du GC. Ce dernier est refroidi à l'azote liquide à -20°C afin de piéger les analytes en tête de colonne dans l'injecteur. Cette étape permet également l'évaporation du CO<sub>2</sub> par détente et son évacuation par la sortie de split (cf. Figure 43). Au cours de cette phase, dite « d'extraction dynamique », la cellule est balayée pendant 15 min à 300 µLPM.



**Figure 43. Schéma détaillé de l'injecteur du GC.**

L'analyse se poursuit par l'injection des composés par : flash thermique au niveau de l'injecteur, en passant de -20°C à 280°C en 2.2 minutes ; et impulsion du gaz vecteur (He) dans la colonne capillaire (Varian VF-5ms) en passant de 1.1 à 20 psi et maintenu pendant 20 secondes.

La séparation est réalisée par une programmation en température et en pression du GC ; de 40°C à 280°C à une vitesse de 10°C/min à débit constant en gaz vecteur ; et de 7 à 20.4 psi à une vitesse de 0.56 psi/min. Afin d'évacuer toutes traces organiques du système en fin d'analyse, les conditions finales (280°C et 20.4 psi) sont maintenues pendant 10 min.

Une fois séparé, les composés sont détectés par spectrométrie de masse (Varian MS1200 quadropole) sur une gamme de 50 à 800 m/z. La source d'ionisation utilisée au cours de cette étude est une source à impact électronique à 70 eV. Cette dernière peut être remplacée au besoin par une source à ionisation chimique avec une pression de 4 Torr de méthane.

- **Traitement de données**

La stratégie adoptée afin d'identifier un produit de réaction, dans le cadre de cette étude, est basée sur une analyse structurale de la molécule inconnue à partir du spectre de masse, une comparaison du spectre inconnu à des spectres de référence répertoriés dans une bibliothèque tel que le NIST ou celle de notre équipe, et dans le meilleur des cas par comparaison du temps de rétention et du spectre de masse d'un étalon commercial ou synthétisé.

Par ailleurs, l'identification des composés dérivatisés est basée sur la fragmentation caractéristique des dérivés de la BSTFA en impact électronique. Le tableau ci-dessous présente les fragments caractéristiques des molécules dérivatisés.

**Tableau 13. Fragmentations caractéristiques en impact électronique des dérivés de la BSTFA**

<b>m/z</b>	<b>Fragment</b>	<b>Interprétation</b>
73	$[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$	Au moins 1 H labile
75	$[\text{HO} = \text{Si}(\text{CH}_3)_2]^+$	Au moins 1 H labile
117	$[\text{COO} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$	1 fonction carboxyle
147	$[(\text{CH}_3)_2\text{Si} = \text{OSi}(\text{CH}_3)_3]^+$	Au moins 2 H labiles

La quantification des espèces identifiées est réalisée par étalonnage des composés correspondant. Lorsqu'un étalon n'est pas commercialisé, nous réalisons sa synthèse. Dans le cas où nous ne disposons pas d'étalon authentique, nous avons recours à un étalon, dit de « substitution ». Ce dernier possède une structure très similaire et les mêmes groupements fonctionnels que le composé identifié. Les travaux de L. Chiappini (2006) et N. Maurin (2013) ont, en effet, montré que des composés possédant des structures et fonctionnalités similaires présentaient des réponses à l'extraction et à l'ionisation comparables de l'ordre d'un facteur 2.

Les droites de calibration de chaque composé sont déterminées en analysant à plusieurs reprises (3 à 5 fois) des solutions étalons à des concentrations différentes (répétés 3 à 5 fois) et sont disponibles en annexe 7. Une régression linéaire est appliquée afin de déterminer le coefficient de réponse de l'étalon. La masse d'un composé identifié est ainsi calculée à partir de ce coefficient. Le Tableau 14 résume l'ensemble des coefficients des droites de calibration, des écarts types et écarts types élargis, et de la linéarité des composés étalons de travail.

L'incertitude sur la masse tient compte de l'erreur sur la masse des étalons internes (4%) et des étalons authentiques (4%), l'erreur sur les aires (9%), ainsi que l'erreur sur les droites de calibration (14 à 55%, en moyenne 32%).

Il est important de savoir que les étalonnages sont effectués avant et après chaque période d'analyse afin d'assurer la qualité des analyses.

**Tableau 14. Tableau récapitulatif des coefficients des droites de calibration, des écarts types et écarts types élargis, et de la linéarité des composés étalons**

Standard	Coefficient directeur (u.a./ng)	Ecart type (u.a./ng)	Ecart type élargi (x2) (u.a./ng)	Linéarité (R <sup>2</sup> )
2-dodecanone	4.86 x 10 <sup>-3</sup>	8.52 x 10 <sup>-4</sup>	1.70 x 10 <sup>-3</sup>	0.8229
dodecanal	5.62 x 10 <sup>-3</sup>	9.78 x 10 <sup>-4</sup>	1.96 x 10 <sup>-3</sup>	0.8260
nonanal	4.72 x 10 <sup>-3</sup>	6.98 x 10 <sup>-4</sup>	1.40 x 10 <sup>-3</sup>	0.8598
hexalactone	6.66 x 10 <sup>-3</sup>	9.64 x 10 <sup>-4</sup>	1.93 x 10 <sup>-3</sup>	0.8321
octalactone	1.27 x 10 <sup>-2</sup>	2.68 x 10 <sup>-3</sup>	5.36 x 10 <sup>-3</sup>	0.7023
decanolactone	1.78 x 10 <sup>-2</sup>	4.88 x 10 <sup>-3</sup>	9.76 x 10 <sup>-3</sup>	0.5553
dodecalactone	1.27 x 10 <sup>-2</sup>	2.17 x 10 <sup>-3</sup>	4.34 x 10 <sup>-3</sup>	0.7323
2-dodecanol	9.80 x 10 <sup>-4</sup>	1.20 x 10 <sup>-4</sup>	2.40 x 10 <sup>-4</sup>	0.8532
5-hydroxy-2-dodecanone*	4.02 x 10 <sup>-4</sup>	4.09 x 10 <sup>-5</sup>	8.18 x 10 <sup>-5</sup>	0.9219
acide hexanoïque	6.41 x 10 <sup>-3</sup>	1.09 x 10 <sup>-3</sup>	2.18 x 10 <sup>-3</sup>	0.7908
acide heptanoïque	1.11 x 10 <sup>-2</sup>	1.76 x 10 <sup>-3</sup>	3.52 x 10 <sup>-3</sup>	0.8190
acide octanoïque	1.08 x 10 <sup>-2</sup>	1.20 x 10 <sup>-3</sup>	2.40 x 10 <sup>-3</sup>	0.8765
acide nonanoïque	1.37 x 10 <sup>-2</sup>	9.76 x 10 <sup>-4</sup>	1.95 x 10 <sup>-3</sup>	0.9521
acide decanoïque	8.37 x 10 <sup>-3</sup>	8.44 x 10 <sup>-4</sup>	1.69 x 10 <sup>-3</sup>	0.9256
acide dodecanoïque	1.52 x 10 <sup>-2</sup>	2.21 x 10 <sup>-3</sup>	4.42 x 10 <sup>-3</sup>	0.8569
acide hydroxy-éthanoïque	3.82 x 10 <sup>-3</sup>	1.03 x 10 <sup>-3</sup>	2.06 x 10 <sup>-3</sup>	0.7020
acide 4-oxopentanoïque	1.32 x 10 <sup>-2</sup>	2.39 x 10 <sup>-3</sup>	4.78 x 10 <sup>-3</sup>	0.8162
acide butanedioïque	1.16 x 10 <sup>-2</sup>	1.96 x 10 <sup>-3</sup>	3.92 x 10 <sup>-3</sup>	0.8261
acide pentanedioïque	1.52 x 10 <sup>-2</sup>	3.24 x 10 <sup>-3</sup>	6.48 x 10 <sup>-3</sup>	0.7413
acide hexanedioïque	8.14 x 10 <sup>-3</sup>	1.00 x 10 <sup>-3</sup>	2.00 x 10 <sup>-3</sup>	0.8991
acide heptanedioïque	1.25 x 10 <sup>-2</sup>	1.66 x 10 <sup>-3</sup>	3.32 x 10 <sup>-3</sup>	0.8827
acide octanedioïque	1.13 x 10 <sup>-2</sup>	1.41 x 10 <sup>-3</sup>	2.82 x 10 <sup>-3</sup>	0.8771
acide nonanedioïque	1.05 x 10 <sup>-2</sup>	2.08 x 10 <sup>-3</sup>	4.16 x 10 <sup>-3</sup>	0.6929

\*composé synthétisé par Marc David (LISA), pureté 93% (cf. annexe 9).

- **Limitation de la SFE-GC-MS**

Les travaux de doctorat de L. Chiappini (2006) et N. Maurin (2013) ont mis en évidence une incapacité de détection des composés de haut poids moléculaires. Les raisons invoqués par ces auteurs sont une méthode d'ionisation trop dure, des températures inadaptées au niveau de l'injecteur (passage en phase gazeuse limité ou nul) et de la colonne chromatographique (composé ne s'élué pas). Ainsi, afin de pallier cette limitation, nous avons cherché à compléter ces analyses par des instruments capables de détecter et caractériser ces espèces.

**2.2.2.3.2. Extraction au méthanol suivie d'une analyse en spectrométrie de masse à ultra haute résolution (UHR) et une analyse en chromatographie liquide ultra haute performance couplée à la spectrométrie à UHR.**

Dans le cadre de cette étude, en complément des analyses effectuées par SFE-GC-MS, une partie des filtres prélevés a été analysée en collaboration avec le Centre des Sciences Atmosphériques (Université de Cambridge, UK). Les instruments utilisés sont :

- un spectromètre de masse à ultra haute résolution (UHR-MS, LTQ Orbitrap Velos) équipé d'une source nanospray (nanoESI) sur puces microfluidiques (TriVersa NanoMate®), technique appelée nanoESI-UHR-MS.
- une chromatographie liquide ultra haute performance (HPLC, Accela system, Thermo Scientific) couplée à un spectromètre de masse à ultra haute résolution (UHRMS) avec une source électrospray (ESI), technique appelée LC/ESI-UHR-MS. L'HPLC est dotée d'une colonne T3 Atlantis C18 (3 µm, 2.1 × 150 mm ; Waters, Milford, USA).

- **Principe de fonctionnement**

La source électrospray (ESI) est une technique d'ionisation d'analyte en phase aqueuse à pression atmosphérique. De ce fait, elle permet un couplage avec la chromatographie liquide. L'ionisation est basée sur la nébulisation d'une solution à travers un capillaire chargé électriquement. La tension appliquée (de quelques kV) entre le capillaire et l'entrée du spectromètre de masse entraîne la polarisation du liquide et la séparation des espèces de charge opposée. Un excès de charge se concentre à la pointe du capillaire provoquant l'étirement du liquide, sous la forme d'un cône dit de Taylor (cf. Figure 44), et l'émission de gouttelettes fortement chargées. L'évaporation du solvant sous l'action de la température et d'un flux d'azote sec provoque

une réduction de leur taille. Une fois la taille critique atteinte, les forces de répulsion coulombiennes dépassent alors la tension de surface des gouttelettes et subissent une succession d'explosions coulombiennes. Au fur et à mesure que le solvant s'évapore, les ions désolvatés sont envoyés vers le spectromètre de masse. La source d'ionisation électrospray est schématisée sur la Figure 44. Dans le cadre de cette collaboration, cette source a été couplée à une chromatographie liquide ultra haute performance (HPLC) munie d'un passeur automatique (Accela system, Thermo Scientific) et à un spectromètre de masse à ultra haute résolution (UHRMS).

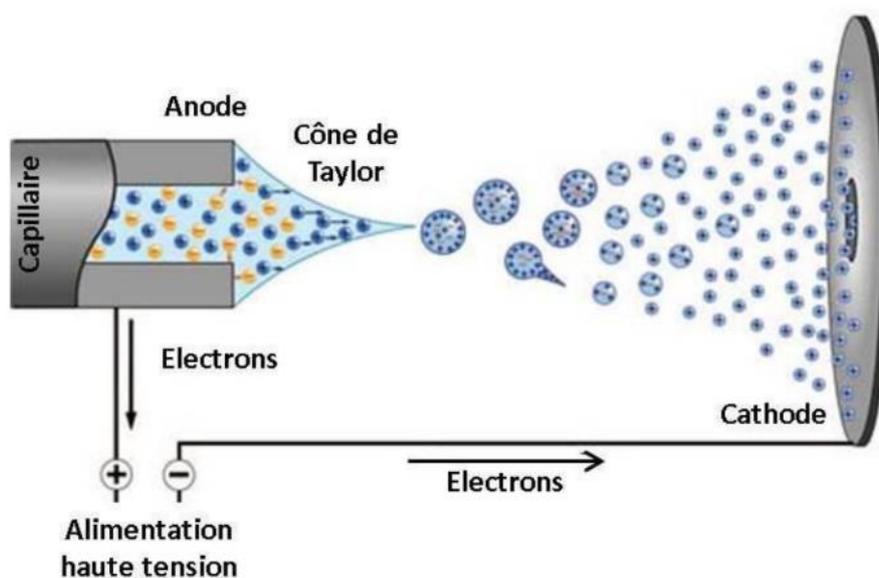
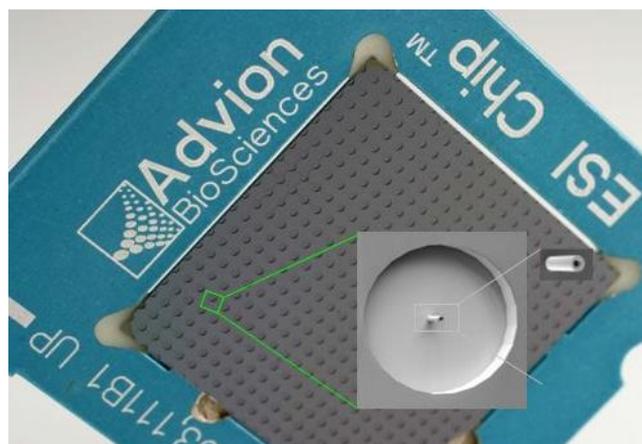


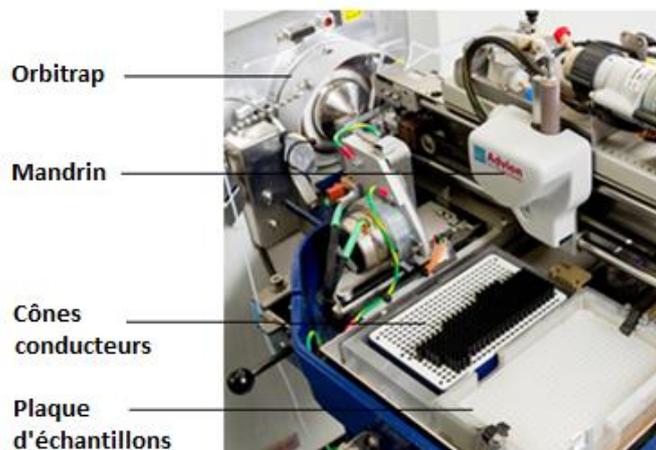
Figure 44. Schéma de la source d'ionisation électrospray.

Ces dernières décennies, d'importants développements sur cette technologie tels que la réduction de la consommation d'échantillon, l'amélioration de l'efficacité d'ionisation des analytes et une plus grande tolérance aux sels inorganiques, susceptible d'induire des artefacts de mesure, ont donné naissance à la source nanospray. Cette dernière utilise généralement des aiguilles nanospray en verre (borosilicate). Cependant, l'utilisation de ces aiguilles présente l'inconvénient d'être fragile et peu reproductible du fait qu'elles sont confectionnées manuellement. Afin de s'affranchir de ces limites, des puces microfluidiques intégrant directement des aiguilles ou émetteurs nanosprays (ou « nozzles ») ont ainsi été développées. La Figure 45 montre un exemple de ces puces en photo.



**Figure 45. Photographie d'une puce microfluidique et zoom d'un émetteur nanospray (nozzle) intégré**

Ces puces ont été couplées à un système robotisé permettant de réaliser un prélèvement automatique des échantillons et de les ioniser à l'aide d'un émetteur nanospray (ou nozzle). Dans le cadre de nos travaux, ce système, TriVersa NanoMate®, a été couplé avec un spectromètre de masse à ultra haute résolution (UHR-MS, LTQ Orbitrap Velos). Une photographie de ce dispositif est représentée sur la Figure 46.



**Figure 46. Photographie du la source nanospray (TriVersa Nanomate®) couplée au spectromètre de masse à très haute résolution (LTQ Orbitrap Velos)**

Ce dispositif est équipé d'une puce microfluidique composée de 400 nozzles, et d'un mandrin qui peut se déplacer dans les trois dimensions afin d'assurer le prélèvement et l'infusion direct des échantillons contenu sur une plaque. Pour ce faire, ce système dispose d'une seringue et de cônes conducteurs en graphique recouverts d'un revêtement inerte chimiquement. Les cônes et les nozzles sont à usage unique afin de limiter le risque de contamination d'un échantillon à l'autre.



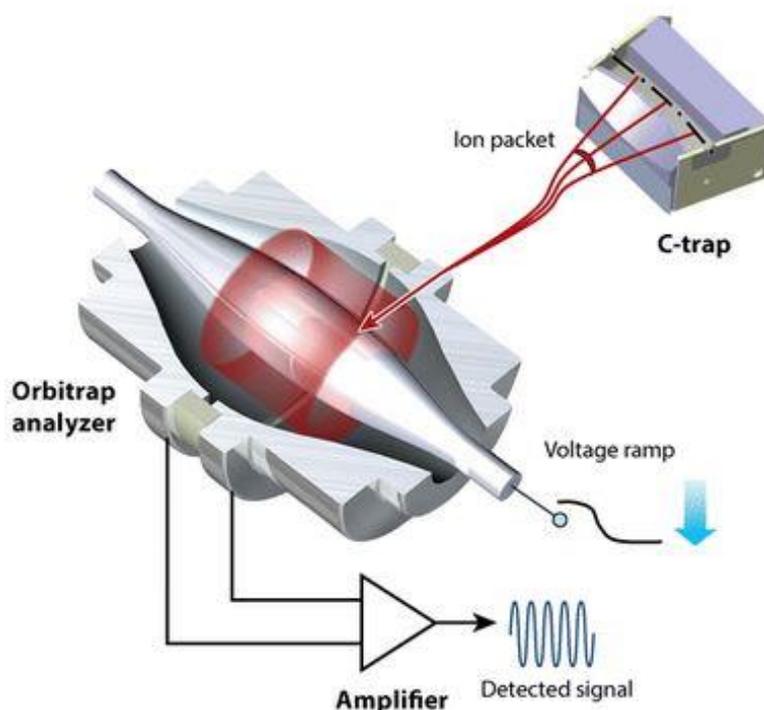


Figure 48. Schéma de l'Orbitrap représentant l'injection des paquets d'ions, le champ électrostatique ainsi que le signal obtenu.

Le couplage nanoESI-UHR-MS permet ainsi l'acquisition de spectre de masse à très haute résolution manifestant une minime fragmentation. En mode négatif, l'ion détecté correspond à la masse molaire du composé parent moins un proton  $(M-H)^+$ .

Le spectromètre de masse UHR est également doté d'une cellule de collision couplée à la C-Trap permettant de réaliser des fragmentations à plus haute énergie. Ce mode offre ainsi une information structurale du composé parent.

- **Préparation des échantillons et méthode d'analyse**

L'analyse de la composition chimique par ces instruments nécessite une phase d'extraction au solvant qui en général s'effectue dans le méthanol ou l'acétonitrile sous agitation ultrasonique. Dans le cas présent, nous avons utilisé du méthanol (Optima grade, Fisher Scientific).

Il est important de noter que cette étape d'extraction implique l'utilisation de nombreux matériels pouvant induire des contaminations au cours de la préparation des échantillons. De ce fait, toutes utilisations de matériels nécessaires à cette étape exigent un nettoyage rigoureux au méthanol.

Les filtres sont, dans un premier temps, taillés au moyen de ciseaux afin d'éliminer la partie en contact avec le joint du porte filtre lors d'un prélèvement. Ils sont ensuite coupés en plusieurs

fractions, disposés dans un flacon en verre (neutral glass, snap top, 21.25 mL, T103/V4, Scientific Glass Laboratories 86 Ltd) et extrait deux fois dans 5 mL de méthanol au bain à ultrason pendant 30 min. Un bain d'eau glacé a été utilisé afin d'éviter l'échauffement de la solution et par conséquent les pertes par dégradation thermique et évaporation.

Après l'extraction par ultrason, les extraits ont été filtrés deux fois au travers de filtre téflon (0.45 µm puis 0.2 µm, Sigma-Aldrich) et évaporés sous un flux d'azote jusqu'à 200 µL. Les extraits finaux ont été transférés dans des inserts (300 µl, National Scientific) et à nouveau évaporés afin d'ajuster la concentration à 0.2 µg/µl en fonction de la masse prélevée pour tous les échantillons.

**Analyse – nanoESI-UHR-MS.** Les extraits ont été analysés en infusion direct par nanoESI-UHR-MS. Une solution Ultramark 1621 (Sigma-Aldrich) a été utilisée comme composé de référence afin de calibrer le spectromètre de masse en mode négatif. Ainsi, cette technologie nous a permis d'effectuer des mesures de spectre de masse avec une résolution de 100 000 à 400 m/z et une précision inférieure à 1.5 ppm. Ces caractéristiques techniques de calibration ont été vérifiées tous les jours avant les analyses. Les spectres de masse ont été enregistrés en mode négatif sur une gamme de masse de 50 à 400 m/z et 150 à 900 m/z via le logiciel Xcalibur v2.2 (Thermo Scientific). Ces analyses en infusion direct ont requis des injections de 15 µL.

**Analyse – HPLC-ESI-UHR-MS.** Les reliquats ont ensuite été dopés de 600 ng d'étalon interne (acide succinique deutéré, 99%, Sigma-Aldrich), de nouveaux évaporés à 20 µL et resuspendu dans de l'acide formique à 0.1% (Optima grade, Fisher scientific). Le volume final de chaque échantillon est de 120 µL. Ces derniers ont été analysés par HPLC-ESI-UHR-MS. Les phases mobiles sont constituées de 0,1% d'acide formique (v/v) (A) et de méthanol (B). Les gradients appliqués sont:

- 0-3 min 3% de B
- 3-25 min de 3% à 50% B (gradient linéaire)
- 25 à 43 min de 50% à 90% B (gradient linéaire)
- 43 à 48 min de 90 % à 3% B (gradient linéaire)
- maintenu pendant 12 min à 3% B (durée totale de 60 min).

Les spectres de masse ont été mesurés de 50 à 650 m/z et 150-900 m/z avec une résolution de 100 000 à la masse du dimère déprotoné de l'acide formique à 91,00368 m/z. Sur la base des informations de pré-balayage du flatapôle et du quadripôle, des spectres MS/MS ont été mesurés sur les ions les plus intenses avec une résolution de 30 000.

- **Traitement de données**

**Traitement – nanoESI-UHR-MS.** Pour chaque analyse en infusion directe, 60 à 90 scans enregistrés sur une minute sont moyennés en un spectre de masse unique. L'assignation des formules élémentaires est effectuée avec le logiciel Xcalibur 2.1 avec les contraintes suivantes :  $^{12}\text{C} \leq 100$ ,  $^{13}\text{C} \leq 1$ ,  $^1\text{H} \leq 200$ ,  $^{16}\text{O} \leq 50$ ,  $^{14}\text{N} \leq 5$ ,  $^{32}\text{S} \leq 2$ ,  $^{34}\text{S} \leq 1$ . Toutes les formules moléculaires mathématiquement possibles sont calculées avec une tolérance en  $m/z$  de  $\pm 5$  ppm.

Nous nous retrouvons pour chaque ion avec une liste de 20 formules brutes au maximum. Comme un spectre de masse implique la présence de plusieurs centaines d'ions, la sélection des formules exactes au sein des listes pour chacun des ions serait trop longue pour être effectuée manuellement. C'est pourquoi, un programme permettant de filtrer automatiquement les formules moléculaires a été développé sous Mathematica 8.0 (Wolfram Research Inc., Royaume-Uni) au sein du groupe de Markus Kalberer. Ce dernier intègre plusieurs règles et contraintes similaires à des études antérieures (Kourtchev *et al.* 2013 et références incluses) :

- Tous les ions correspondant au bruit instrumental sont éliminés du spectre ;
- Toute formule avec  $\text{O/C} \geq 1.5$ ,  $0.3 \leq \text{H/C} \leq 2.5$ ,  $\text{N/C} \geq 0.5$  et  $\text{S/C} \geq 0.2$  est éliminée du spectre ;
- Toute formule ayant un nombre d'insaturation négatif ou non entier est éliminée du spectre ;
- Toute formule contenant un  $^{13}\text{C}$  ou  $^{34}\text{S}$  doit respecter le ratio isotopique de la formule correspondante avec  $^{12}\text{C}$  ou  $^{32}\text{S}$  ;
- La règle de l'azote doit être respectée pour toutes les formules contenant un N.

Dans cette étude, chaque échantillon est analysé trois fois et seuls les ions en communs entre ces trois spectres de masse sont conservés pour l'interprétation des données.

**Traitement – HPLC-ESI-UHR-MS.** Du fait de l'absence de standard authentique (commercial ou synthétisé), l'identification des composés avec cette méthode analytique est exclusivement basée sur nos connaissances en spectrométrie de masse. La très haute résolution du spectromètre a permis de proposer une formule élémentaire. Les spectres de fragmentation (MS/MS), eux, ont permis d'attribuer une structure moléculaire.

## **2.3. Approches méthodologiques**

### **2.3.1. Protocole générale des expériences**

Les expériences de formation d'AOS, employant la simulation atmosphérique, consistent généralement à introduire le COV précurseur, les espèces sources de radicaux OH et éventuellement les particules d'ensemencement. Avant de débiter la photooxydation, les composés injectés sont laissés dans le noir pendant plusieurs minutes afin d'estimer les pertes éventuelles aux parois. Afin de démarrer l'oxydation, les lampes sont ensuite allumées pendant un certain temps jusqu'à l'obtention d'un plateau par la concentration massique d'aérosol, traduisant l'arrêt de la production d'AOS et donc de l'expérience.

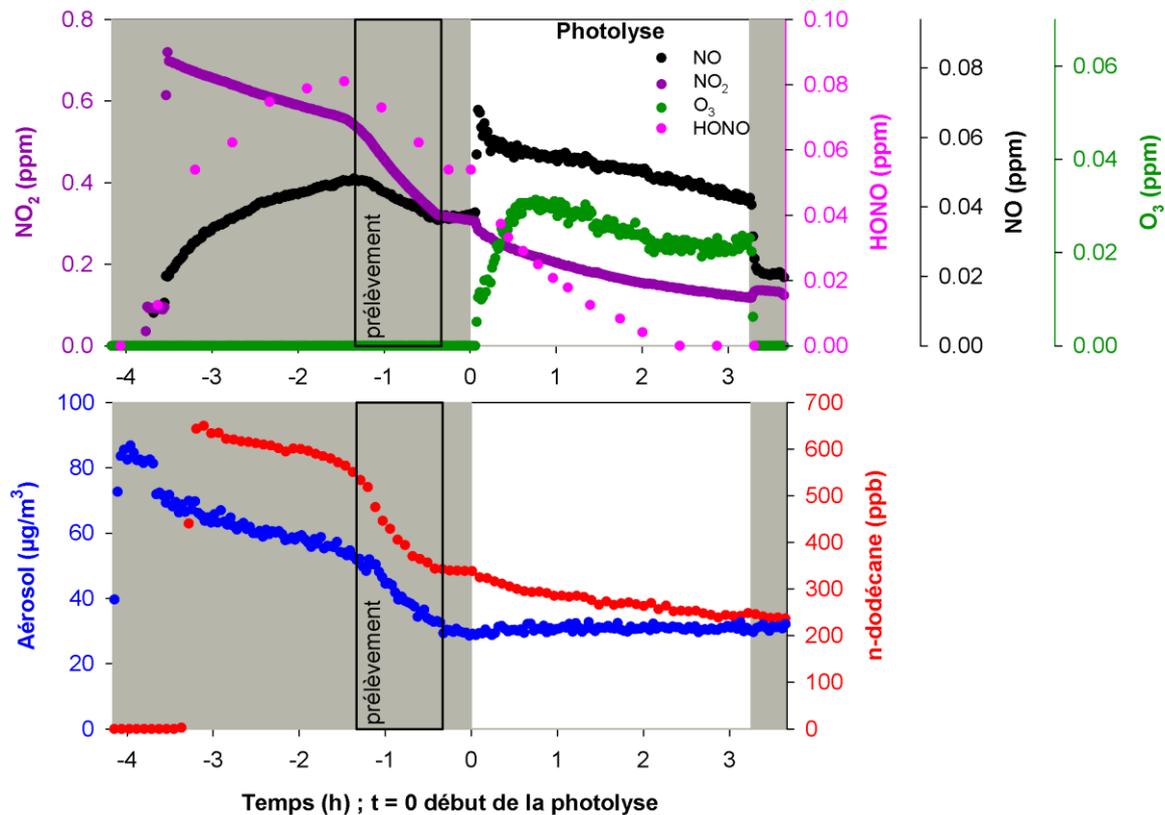
### **2.3.2. Génération des radicaux OH**

Comme nous l'avons vu dans la partie 2.1.4.2, afin de générer les radicaux OH plusieurs sources ont été utilisées au cours de ces travaux.

#### **2.3.2.1. Source hétérogène d'OH**

Cette méthode de production in situ de l'acide nitreux (HONO), par réaction de NO<sub>2</sub> aux parois, est la plus simple à mettre en œuvre puisqu'elle implique uniquement l'injection de NO<sub>2</sub> dans le réacteur. Cette source hétérogène dépend fortement de la présence d'eau. En effet, bien qu'il s'agisse d'un réacteur évacuable, lors d'expérience en condition sèche, il subsiste toujours une centaine de ppm d'H<sub>2</sub>O permettant ainsi la formation d'HONO.

La Figure 49 illustre un exemple d'expérience d'oxydation du n-dodécane, à 20°C et <5% HR, en présence de NO<sub>x</sub> et de particules préexistantes, employant cette méthode. Les concentrations de NO<sub>2</sub>, NO et O<sub>3</sub> mesurées par les analyseurs commerciaux, n-dodécane et HONO par l'IRTF et la masse d'aérosol par le SMPS (d=1) sont représentées sur la Figure 49. Comme le montre cette figure, suite à l'injection de NO<sub>2</sub>, la concentration de NO<sub>2</sub> diminue légèrement et, en parallèle, nous observons la formation d'HONO. Le précurseur d'AOS et les seeds sont également injectés dans le réacteur.



**Figure 49. Expérience typique d'oxydation du n-dodécane par le radical OH en présence de NO<sub>x</sub> à <5% HR et 20°C. Cette expérience emploie la source hétérogène d'OH. NO<sub>2</sub>, NO et O<sub>3</sub> sont mesurés à l'aide des analyseurs ; HONO et n-dodécane par l'IRTF ; et la masse d'aérosol par le SMPS (d=1). Les concentrations du n-dodécane et de la masse d'aérosol sont corrigées de la dilution qu'à partir du début de la photolyse t = 0.**

Une fois ces trois composés injectés, nous allumons les lampes afin de simuler la photolyse et générer les radicaux OH. Veuillez noter que seules les concentrations du n-dodécane et de la masse d'aérosols sont corrigées de la dilution et seulement à partir du début de la photolyse (t = 0). Ceci est fait, afin de faciliter la lecture de cette figure et donc l'interprétation. A t = 0, lors de l'allumage, nous observons une diminution rapide de la concentration d'HONO produisant ainsi les radicaux OH, ainsi qu'une faible et lente décroissance de la concentration du n-dodécane. Il en résulte une formation d'AOS tout juste perceptible et bruité (en moyenne 1.5 µg/m<sup>3</sup>) après plus de trois heures de photolyse. Cette méthode se révèle donc peu efficace pour générer des radicaux OH en quantité suffisante pour mener à bien nos expériences.

En conséquent, cette source hétérogène d'OH a été rapidement abandonnée et il a été nécessaire de considérer une autre méthode de génération de radicaux OH.

### 2.3.2.2. Photolyse de l'acide nitreux

Comme la formation in situ d'HONO semble peu efficace et implique de forte concentration de  $\text{NO}_2$ , nous avons opté pour son introduction directe dans le réacteur. La synthèse d'HONO est décrite dans la partie 2.1.4.2 et permet ainsi d'injecter la source d'OH en quantité suffisante.

La Figure 50 donne un exemple d'oxydation du n-dodécane adoptant cette source. Cette expérience typique se déroule à 20°C en présence de seeds et <5% HR. Les concentrations des composés gazeux ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_3$ , HONO et n-dodécane) sont déterminées à partir des spectres IRTF et la concentration massique des particules par le SMPS (d=1).

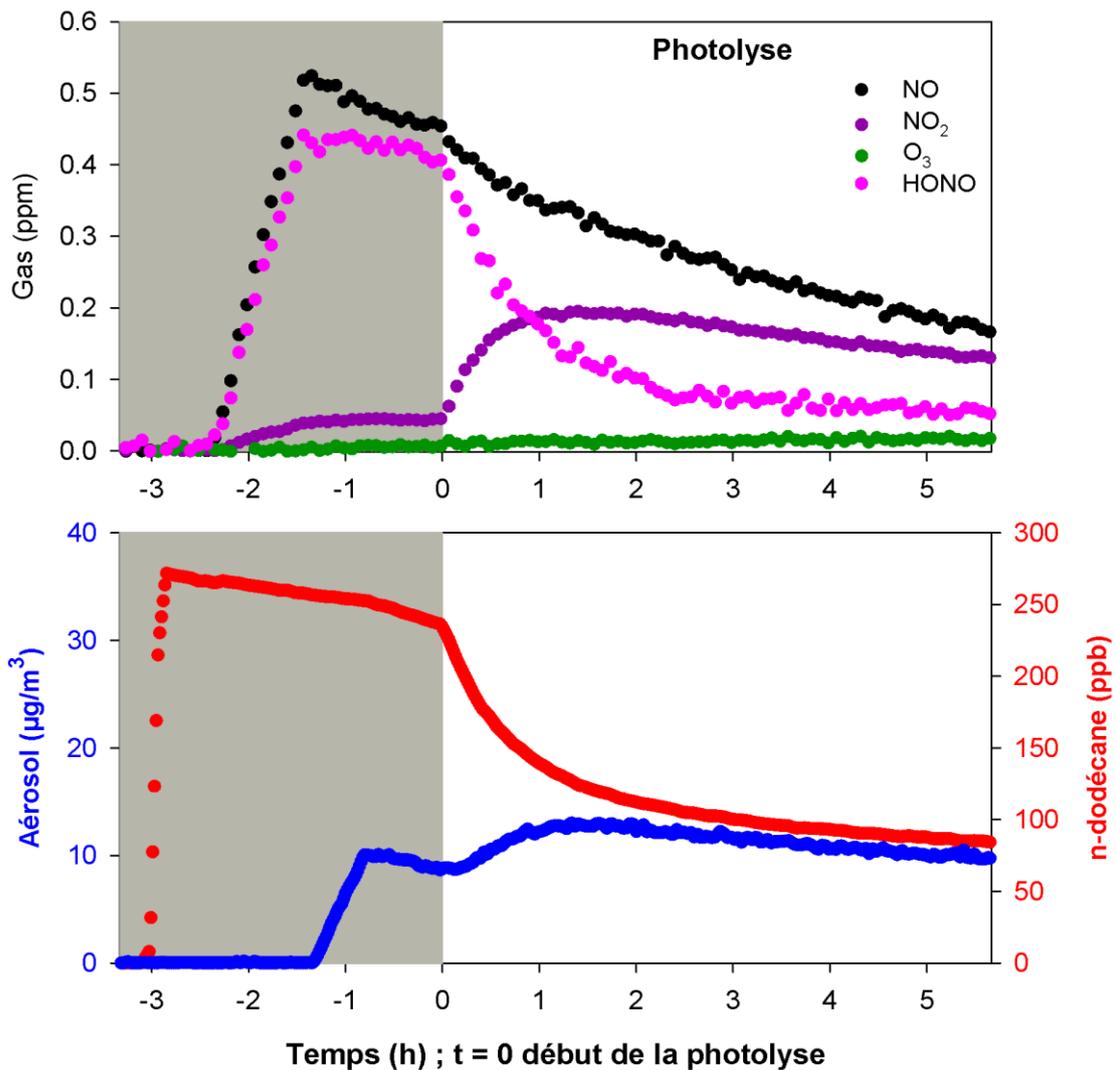


Figure 50. Expérience typique d'oxydation du n-dodécane par le radical OH en présence de  $\text{NO}_x$  à <5% HR et 20°C. Cette expérience emploie la source directe d'OH.  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_3$ , HONO et n-dodécane sont mesurés à l'aide de l'IRTF, et la masse d'aérosol par le SMPS (d=1). Les concentrations du n-dodécane et de la masse d'aérosol sont corrigées de la dilution qu'à partir du début de la photolyse t = 0.

Une fois les composés d'intérêts injectés, le processus de photolyse est amorcé. NO est consommé par les RO<sub>2</sub> et nous observons simultanément la concentration de NO<sub>2</sub> augmentée, du fait de l'interconversion de NO en NO<sub>2</sub>. Nous pouvons également constater une décroissance rapide des concentrations d'HONO et du n-dodécane au cours des deux premières heures de photooxydation puis une faible décroissance. Ce ralentissement peut être imputé à l'augmentation de la concentration de NO<sub>2</sub>, qui réagit 4.5 fois plus rapidement avec le radical OH que le n-dodécane selon la réaction :



Le NO<sub>2</sub> consomme ainsi une grande partie des radicaux OH générés puisque le n-dodécane présente une constante de vitesse de  $1.32 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson *et al.* 2008).

En parallèle de l'oxydation du n-dodécane, il en résulte une formation d'AOS atteignant un maximum de 14.6 µg/m<sup>3</sup>. La masse d'aérosol diminue légèrement par la suite, malgré l'oxydation du n-dodécane. Dans le cas présent, au maximum de la production, le rendement d'aérosol est de 0.4%. L'ensemble des résultats, utilisant cette source d'OH, sera discuté dans le chapitre suivant.

Néanmoins à première vue, lorsque nous comparons sommairement ce rendement à ceux déterminés dans la littérature (entre 9 et 62% (Lim and Ziemann 2009b; Presto *et al.* 2010; Loza *et al.* 2014)) dans des conditions similaires (température ambiante et <5% HR), il est suspicieusement bas. Ce faible rendement peut être expliqué par le fait que ce protocole ne constitue pas une source d'OH suffisamment efficace pour oxyder le n-dodécane, du fait notamment de l'accumulation de NO<sub>2</sub>. Nous constatons, ainsi, qu'après ~1h de photolyse, l'oxydation du n-dodécane s'arrête pratiquement alors que la concentration de NO<sub>2</sub> a atteint son maximum. Par ailleurs, HONO, lui-même, est un puit d'OH puisqu'il réagit selon la réaction,  $\text{HONO} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$ , ( $k = 6.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson *et al.* 1997)) et qu'elle conduit de plus à la formation de NO<sub>2</sub>.

Ainsi, nous avons été amenés à considérer une troisième source d'OH qui permettent de surmonter les limitations d'utilisation de la synthèse d'HONO. Ces dernières sont : une difficulté à maîtriser les concentrations introduites d'HONO dans le réacteur ; une conservation difficile puisqu'il se décompose assez rapidement ; et une source non-pure puisqu'elle entraîne l'introduction de NO<sub>x</sub> de façon non reproductible.

Les nitrites d'alkyles tels que le nitrite de méthyle (MNIT) et d'isopropyle (IPN) sont des sources d'OH fréquemment utilisés dans les études de laboratoire (Raff and Finlayson-Pitts 2010) et références incluses). Ces composés sont synthétisables et surtout très pratiques à l'utilisation puisque nous sommes en mesure de les purifier et les conserver plusieurs semaines sans qu'ils ne se décomposent.

Dans le cadre de ces travaux, nous avons sélectionné l'IPN ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHONO) plutôt que le MNIT (CH<sub>3</sub>ONO), en raison d'une plus grande efficacité de production de radicaux OH. Outre la formation de NO<sub>2</sub>, la photolyse de l'IPN conduit à la formation de l'acétone (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>) et celle du MNIT au formaldéhyde (CH<sub>2</sub>O) (cf. Tableau 15). Or, ces espèces secondaires sont produites en grande quantité et peuvent ainsi piéger les radicaux OH. Comme la vitesse de réaction de l'acétone avec le radical OH ( $k_{OH} = 2.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à 298 K, (DeMore *et al.* 1997)) est 37 fois plus lente que celle du formaldéhyde ( $k_{OH} = 8.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à 298 K, (Sander *et al.* 2006)), l'IPN s'avère être une source d'OH plus intéressante puisque le risque de piéger les radicaux OH par les produits de photolyse est plus grand avec le MNIT, bien que la photolyse du formaldéhyde soit également source d'OH.

**Tableau 15. Mécanismes de photolyse du nitrite d'isopropyle (IPN ou (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHONO) et de méthyle (MNIT ou CH<sub>3</sub>ONO) (Meunier *et al.* 2003)**

Photolyse de l'IPN		Photolyse du MNIT	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHONO + hv	→ (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO + NO	CH <sub>3</sub> ONO + hv	→ CH <sub>3</sub> O + NO
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO + O <sub>2</sub>	→ CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> O + O <sub>2</sub>	→ CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>
HO <sub>2</sub> + NO	→ OH + NO <sub>2</sub>	HO <sub>2</sub> + NO	→ OH + NO <sub>2</sub>

### 2.3.2.3. Photolyse du nitrite d'isopropyle

La Figure 51 illustre un exemple d'expérience d'oxydation du n-dodécane, à 20°C et <5% HR, utilisant l'IPN comme source d'OH. Comme nous pouvons le noter sur cette figure, l'introduction de l'IPN est très « propre » et accompagnée de plus faible concentration de NOx (<30 ppb) en comparaison des sources précédentes. Par ailleurs, nous sommes également en capacité de contrôler la concentration injectée, et de ce fait augmenter/diminuer les concentrations d'OH.

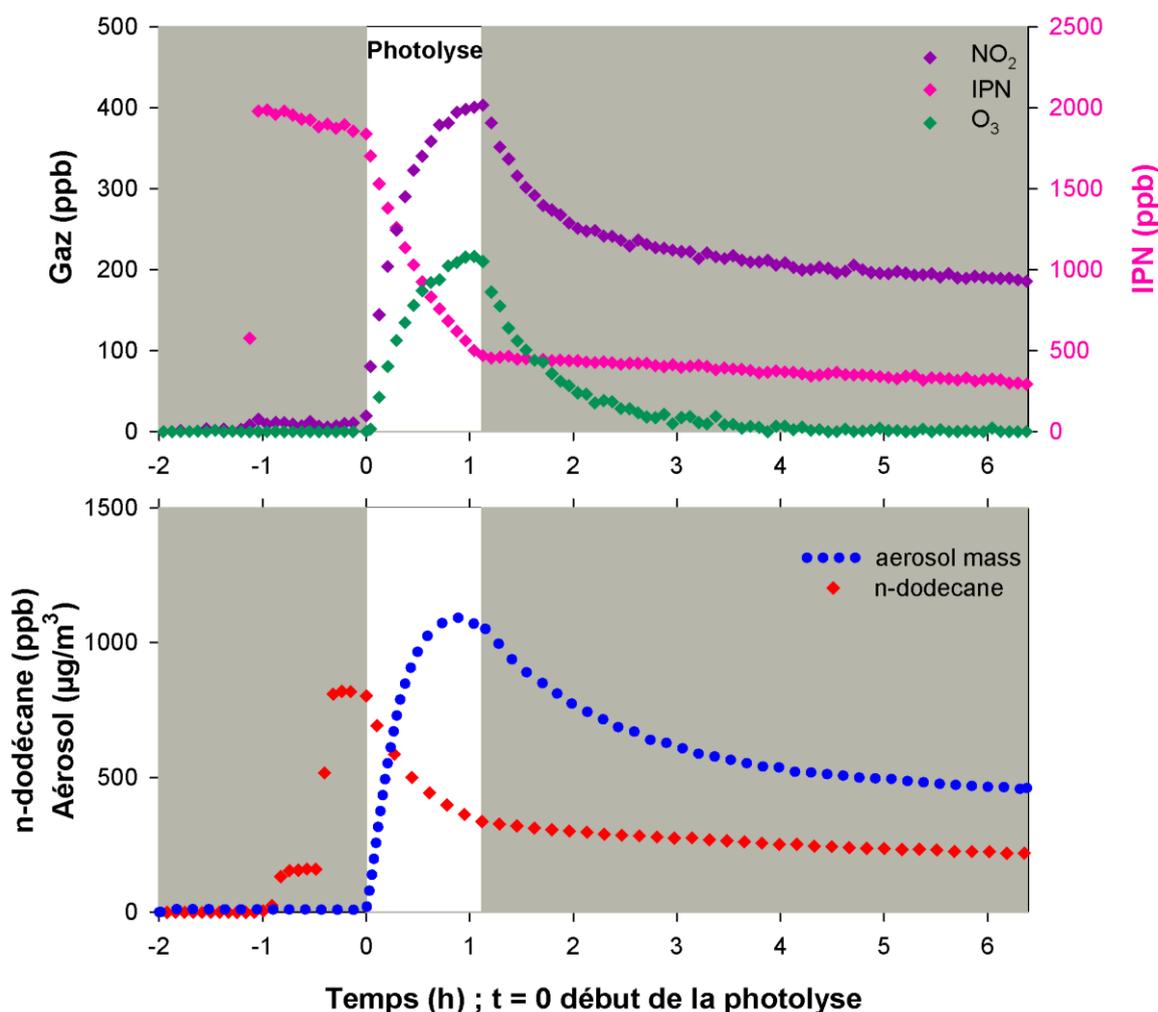


Figure 51. Expérience typique d'oxydation du n-dodécane par le radical OH en présence de NOx à <5% HR et 20°C. Cette expérience emploie l'IPN comme source d'OH. NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, IPN et n-dodécane sont mesurés à l'aide de l'IRTF, et la masse d'aérosol par le SMPS (d=1). La concentration massique des particules est corrigée de la dilution qu'à partir du début de la photolyse t = 0.

De la même manière que les expériences décrites précédemment, à l'allumage des lampes, la concentration d'IPN diminue directement générant des radicaux OH et des molécules de NO<sub>2</sub>. En fin de photolyse, l'O<sub>3</sub>, formé par photolyse du NO<sub>2</sub>, réagit avec ce dernier. Nous observons, en effet, une décroissance des concentrations du NO<sub>2</sub> et de l'O<sub>3</sub>.

Une fois les radicaux OH formés, nous pouvons constater à la fois la décroissance du n-dodécane et la formation d'AOS quasi-instantanée. Au cours de la photolyse, la concentration massique des aérosols atteint un maximum à 1092 µg/m<sup>3</sup> puis diminue légèrement. A l'arrêt des lampes, cette diminution s'accélère avant de ralentir de nouveau. Au maximum de la masse d'AOS, le rendement est de 38%, ce qui est plus conforme aux rendements rencontrés dans la littérature, i.e. entre 9 et 62% (Lim and Ziemann 2009b; Presto *et al.* 2010; Loza *et al.* 2014)) dans des

conditions similaires (température ambiante et <5% HR). L'IPN apparaît ainsi comme une source d'OH efficace, permettant d'étudier l'oxydation du n-dodécane aussi en bien phase gazeuse qu'en phase particulaire.

A partir de ces expériences typiques, nous observons systématiquement une perte des aérosols malgré l'effet de dilution corrigé. Il apparaît ainsi nécessaire de comprendre et caractériser cette perte afin de quantifier précisément la masse d'aérosol et ne pas sous-estimer le potentiel de formation d'AOS du n-dodécane.

### **2.3.3. Caractérisation du dépôt physique des aérosols dans CESAM**

Le processus de perte physique des particules aux parois dans une enceinte close est a priori inévitable. La physique de ce processus est relativement bien connue. La vitesse de dépôt dépend, en général, de la taille et la forme du réacteur, des caractéristiques de mélange, des charges statiques accumulées sur les parois, ainsi que de la densité et la taille des particules (Crump and Seinfeld 1981). Par conséquent, afin d'estimer la quantité totale d'aérosols déposés au cours des expériences, il est indispensable de déterminer les constantes de vitesse de dépôt ( $k_w$ ) en fonction du diamètre des aérosols ( $D_p$ ). Pour ce faire, nous avons réalisé des expériences de contrôle qui consistent à générer des particules de sulfate d'ammonium dans CESAM et suivre leur concentration au cours du temps classe de taille par classe de taille. Afin de minimiser la coagulation et ainsi ne pas surestimer les vitesses de dépôt, il est important de travailler à faible concentration (<1000 particules/cm<sup>3</sup>) (Corner and Pendlebury 1951; Takekawa *et al.* 2003).

Considérant que le processus de dépôt aux parois obéit à une loi du premier ordre, la Figure 52 montre les valeurs de  $k_w$  déterminées en fonction du diamètre des particules ( $D_p$ ) de 0.02 à 1  $\mu\text{m}$ . A partir de cette figure, nous pouvons noter que la constante de vitesse est maximale pour des particules inférieure à 0.02  $\mu\text{m}$  ( $1.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ), diminue linéairement jusqu'à  $9 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  pour des aérosols de 0.25  $\mu\text{m}$ , et augmente de nouveau pour les plus grosses particules avec une certaine dispersion en raison des faibles concentrations utilisées pour déterminer les constantes. La forme de cette courbe peut s'expliquer à l'aide de deux mécanismes, la sédimentation gravitationnelle et la diffusion brownienne. Le processus de dépôt pour les plus petites particules est dominé par la diffusion brownienne. A l'inverse, la sédimentation gravitationnelle est le mécanisme de perte dominant pour les plus grandes particules. Il faut également noter que la forme de cette courbe peut être altérée par l'effet électrostatique aux parois. Par exemple, nous pouvons noter que les

pertes aux parois dans une chambre en Téflon de 60 m<sup>3</sup> (localisé à CALTECH, Pasadena, Californie, (Crump and Seinfeld 1981)) peuvent être 10 fois plus important en comparaison de CESAM, en raison des charges électrostatiques (cf. Figure 52).

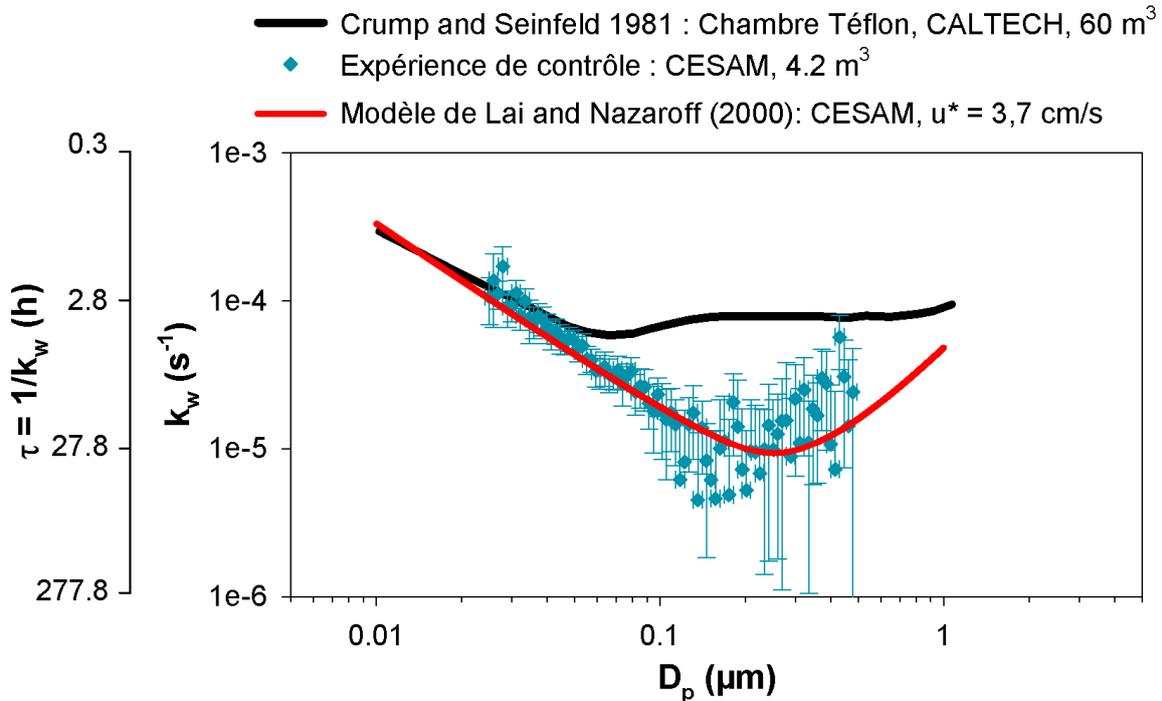


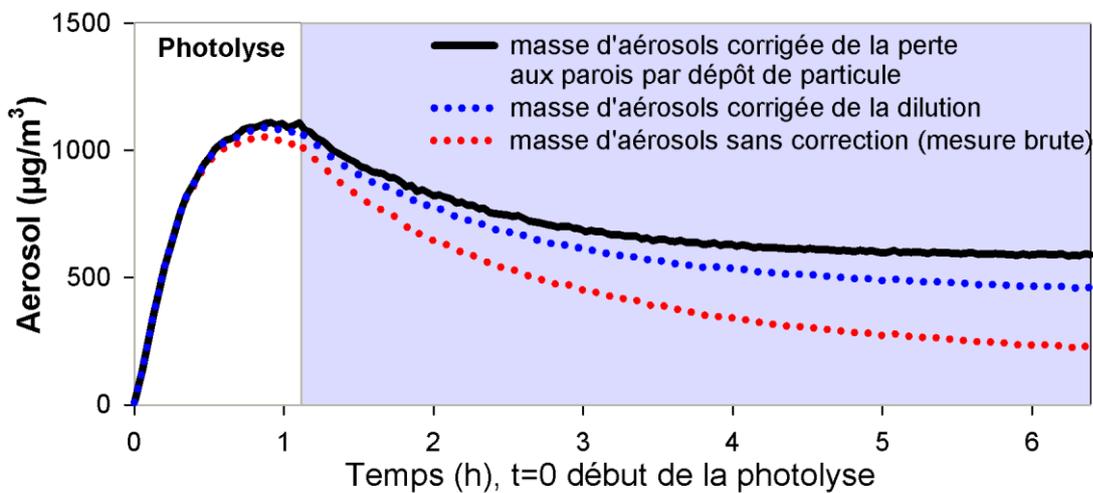
Figure 52. Constante de vitesse de dépôt ( $k_w$ ) en fonction du diamètre des particules ( $D_p$ ): comparaison des observations expérimentales aux  $k_w$  calculées par le modèle de K. Lai and Nazaroff (2000) avec une densité de 1.77 g/m<sup>3</sup> et une vitesse de frottement ( $u^*$ ) de 3.7 cm/s dans CESAM et aux données de Crump and Seinfeld (1981) dans la chambre en Téflon de CALTECH (Pasadena, Californie)

La vitesse de dépôt dépend en outre de la taille des particules, mais également des forces gravitationnelles qui sont fonction de la densité. Or, la détermination des constantes de vitesse a été réalisée pour des particules de sulfate d’ammonium avec une densité de 1.77 g/m<sup>3</sup> alors que la densité considérée pour les AOS est de 1 g/m<sup>3</sup>. Afin de corriger la perte des AOS aux parois pour nos expériences de photooxydation, il est donc nécessaire d’estimer les  $k_w$  correspondant. Comme ce processus est très bien connu, nous avons utilisé le modèle de K. Lai and Nazaroff (2000) afin de valider nos données expérimentales dans un premiers temps, puis d’estimer les  $k_w$  souhaitées dans un second temps. Ce modèle requiert, en entrée, les dimensions et la forme du réacteur, les caractéristiques de mélange (vitesse de frottement) et la densité des particules. La Figure 52 montre la comparaison des observations expérimentales aux sorties de ce modèle, qui montre un excellent accord avec nos données. La vitesse de frottement ( $u^* = 3.7$  cm/s) a été déterminée tels que les auteurs le décrivent (K. Lai and Nazaroff 2000), c’est-à-dire en mesurant la vitesse de l’air sous l’action du ventilateur à 1 m.

$k_w$  est de nouveau calculée pour une densité unitaire. La concentration en nombre mesurée ( $N_{mesurée}$ ) au cours des expériences de formation d'AOS peut ainsi être corrigée du dépôt aux parois comme il suit :

$$N_{corrigée}(t) = N_{mesurée}(t) + k_w \int_0^t N_{mesurée} dt$$

La concentration massique est ensuite calculée comme il a été décrit dans la partie 2.2.2.1. Une application de cette correction est illustrée sur la Figure 53.



**Figure 53. Exemple de correction des pertes par dépôt des particules aux parois pour une expérience typique de formation d'AOS à partir de l'oxydation du n-dodécane. Cette figure reprend l'expérience présentée en Figure 51.**

Nous pouvons ainsi constater que cette correction est relativement faible. Ce résultat en soit n'est pas surprenant puisque CESAM fournit une longue durée de vie des particules comme l'attestent nos expériences de contrôle (e.g durée de vie de 30 h pour des particules de 250 nm) et les études précédemment réalisées dans CESAM (Wang *et al.* 2011; Brégonzio-Rozier *et al.* 2015).

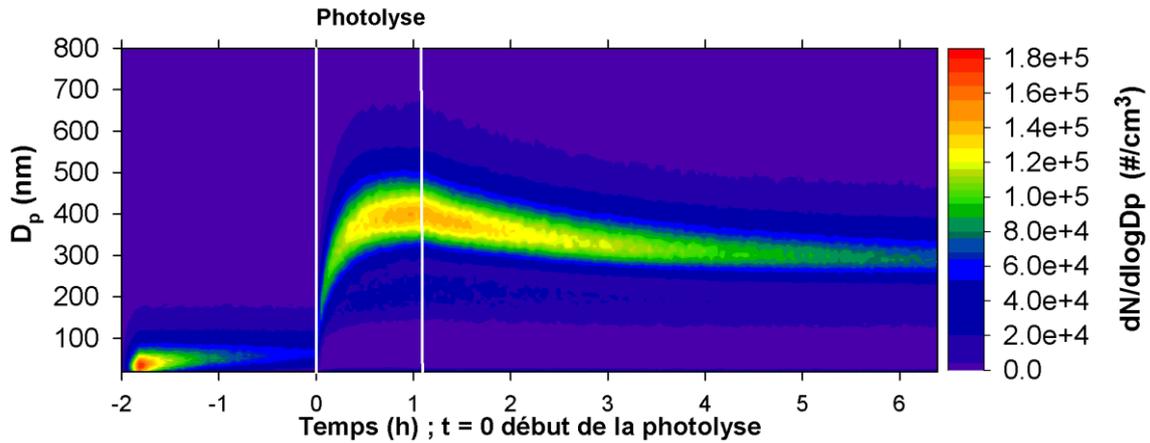
De toute évidence, cette correction est insuffisante pour tenir compte de toutes les pertes de matière particulaire au cours de cette expérience. Cette observation, nous a donc mené à proposer un puit additionnel autre que la dilution et le dépôt.

### **2.3.4. Perte des composés semi-volatils : Réactivité ou dépôt ?**

Afin de déterminer et caractériser la perte des AOS au cours des expériences de photooxydation, nous allons nous intéresser aux évolutions temporelles des composés gazeux et

aux distributions granulométriques de l'expérience typique employant l'IPN comme source d'OH (cf. partie 2.3.2.3).

La distribution granulométrique en nombre est présentée dans la Figure 54.



**Figure 54. Distribution granulométrique en nombre pendant une expérience de photooxydation typique utilisant l'IPN comme source d'OH.**

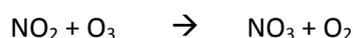
Dans l'expérience présentée, nous constatons, en fin de photolyse, une réduction significative en taille des particules, puis une stabilisation après trois heures dans le noir. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la phase particulaire est en équilibre avec la phase gazeuse, en conséquent cette diminution en taille observée résulte d'une revolatilisation de l'AOS.

En effet, si un processus quelconque entraîne une diminution des concentrations des espèces semi-volatiles en phase gazeuse alors le système cherchera à atteindre l'équilibre. Nous observons donc un déplacement de l'équilibre de la phase particulaire vers la phase gazeuse, se traduisant par une revolatilisation de l'AOS et une perte en masse.

Afin d'expliquer cette perte, plusieurs hypothèses ont été envisagées : (1) une réactivité avec le radical  $\text{NO}_3$  conduisant à la formation d'espèces plus volatiles ; (2) une perte des composés semi-volatils aux parois.

### **2.3.4.1. Hypothèse d'une réactivité avec le radical nitrate ( $\text{NO}_3$ )**

Dans cette expérience typique (cf. Figure 51), nous pouvons constater en fin de photolyse, la formation du radical nitrate  $\text{NO}_3$  (cf. Figure 55), formé par la réaction du  $\text{NO}_2$  et de l' $\text{O}_3$  :



NO<sub>3</sub> réagit ensuite avec NO<sub>2</sub> générant du N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ce dernier, instable thermiquement, se décompose en NO<sub>2</sub> et NO<sub>3</sub>. Un équilibre s'établit ainsi entre NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> et N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> :



La concentration de NO<sub>3</sub> est alors déterminée à partir de l'équilibre entre NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> et N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> :

$$[\text{NO}_3] = \frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{NO}_2]} \times K_{eq}(T) \quad (\text{DeMore } et \text{ al. } 1997)$$

avec  $K_{eq}(T) = 2.7 \times 10^{-27} \exp\left(\frac{11000}{T}\right) \text{ cm}^3 \text{ molécules}^{-1}$ . Suite à l'extinction des lampes, la concentration de NO<sub>3</sub> atteint un maximum de 85 ppt avant de décroître rapidement.

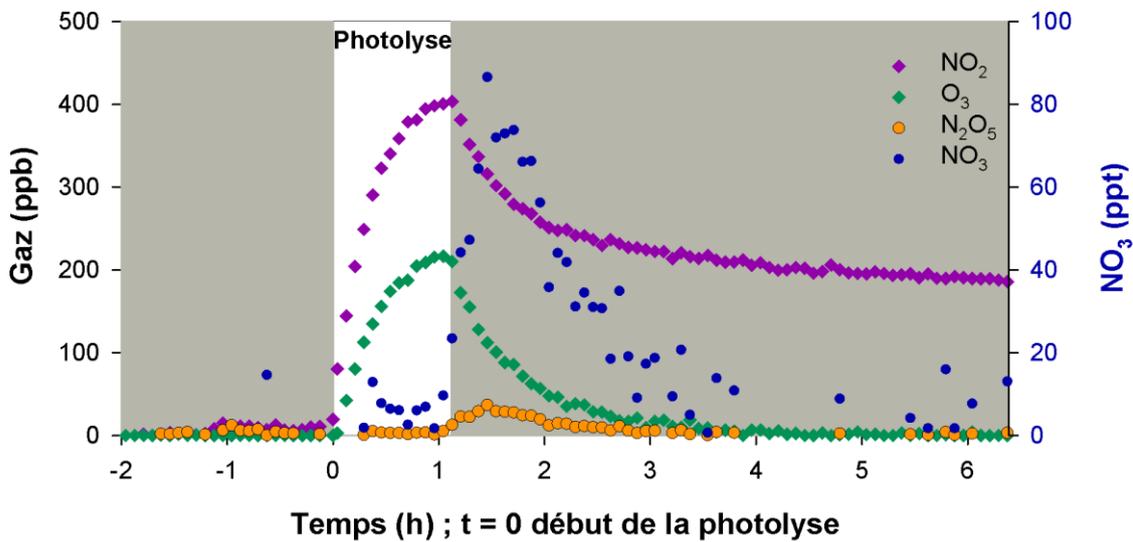


Figure 55. Variation temporelle des concentrations de NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et NO<sub>3</sub> pendant l'expérience typique de photooxydation employant l'IPN comme source d'OH

Partant de cette observation, nous émettons comme hypothèse que l'oxydation des produits de réaction avec le radical NO<sub>3</sub> pourrait conduire à la formation de composés de plus haute volatilité et donc entraîner une revolatilisation de l'AOS.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous considérons que :

- toute molécule en phase gazeuse réagissant avec NO<sub>3</sub> est en équilibre avec la phase particulaire ;
- l'ensemble des espèces réagissant avec NO<sub>3</sub> comme une seule espèce hypothétique, associée à une constante de vitesse globale  $k_{\text{NO}_3}$ .

Considérant que ce processus obéit à une loi du second ordre :

$$\frac{dM_t}{dt} = -k_{NO_3} \times [NO_3] \times M_t$$

avec  $M_t$  la masse d'aérosol mesurée au temps  $t$ .

Cette expression a été intégrée afin de simuler la perte d'AOS au cours de la réaction avec  $NO_3$  :

$$M_t = M_{t_0} \times \exp(-k_{NO_3} \times [NO_3] \times t)$$

avec  $M_{t_0}$  la masse d'aérosol mesurée au temps de début de réaction avec  $NO_3$ .

La Figure 56 présente le résultat de la simulation qui ajuste au mieux la masse d'aérosol mesurée. Toutefois, comme nous pouvons l'observer cette simulation semble échouer dans la représentation dynamique de la perte d'AOS. Lorsque que la vitesse de perte est maximale, la concentration de  $NO_3$  est encore très faible, suggérant ainsi que notre hypothèse de départ est invalide. Par ailleurs, les études menées sur l'oxydation des composés organiques par le radical nitrate tendent à montrer une production d'espèces de faible volatilité et donc entraînant une formation d'AOS (Ng *et al.* 2008; Fry *et al.* 2011; Ayres *et al.* 2015).

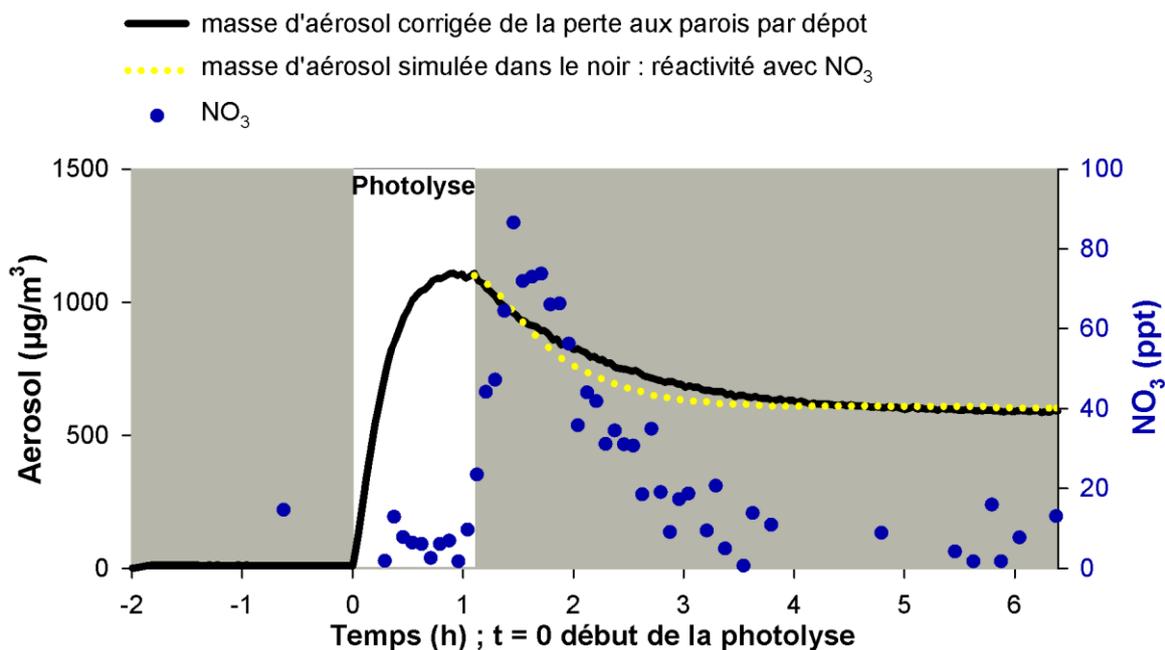


Figure 56. Comparaison de la variation temporelle mesurée de la concentration massique des aérosols avec celle simulée avec une réactivité globale avec  $NO_3$ . Le résultat de la simulation est

$$k_{NO_3} = 7.42 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Face à cet échec, nous proposons comme deuxième hypothèse, une perte des composés semi-volatils aux parois.

### 2.3.4.2. Dépôt des composés semi-volatils aux parois

Les premières études menées sur le comportement des composés gazeux au sein d'une chambre de simulation, i.e. en Téflon, dépourvue de réactifs ont montré de faibles pertes aux parois avec des durées de vie de l'ordre de la journée (Grosjean 1985; McMurry and Grosjean 1985). Toutefois, ces auteurs se sont concentrés sur des espèces très volatiles et donc peu pertinentes dans le cadre d'étude de formation d'AOS. En conséquent, pendant plus de 20 ans les pertes des composés gazeux en chambre de simulation étaient considérées comme négligeables. Néanmoins, afin de représenter le dépôt, ces auteurs ont proposé de décrire ce processus comme une perte irréversible d'ordre 1.

- **Hypothèse d'un dépôt irréversible des composés gazeux aux parois**

S'appuyant sur ce formalisme, nous supposons que l'ensemble des produits d'oxydation en phase gazeuse, représenté comme un seul composé semi-volatils hypothétique ( $G_t$ ), adopte une perte du premier ordre :

$$\frac{dG_t}{dt} = -k_{iw}G_t$$

avec  $k_{iw}$  la constante de vitesse de dépôt.

Considérant que toute molécule en phase gazeuse en équilibre avec la phase particulaire déposée aux parois entraîne la revolatilisation de la molécule correspondante. Nous pouvons donc raisonnablement estimer que la vitesse de dépôt est équivalente à la vitesse de revolatilisation :

$$\frac{dM_t}{dt} = -k_{iw}M_t$$

avec  $M_t$  la masse d'aérosol mesurée.

Afin de vérifier notre hypothèse, cette expression est reformulée comme il suit :

$$\ln(M_t) = -k_{iw} t + C$$

avec  $C$  une constante.

A partir du tracé de  $\ln(M_t)$  en fonction du temps il est évident que cette hypothèse est fautive puisque la courbe obtenue n'est pas linéaire (cf. Figure 57a). Par ailleurs, à l'extinction des lampes, comme nous le montre la Figure 57b, la concentration massique décroît rapidement puis atteint un

plateau après quelques heures dans le noir. Ce résultat suggère ainsi l'établissement d'un équilibre entre la phase gazeuse et les parois. De surcroit, ce comportement a également été observé récemment par Ziemann et ses collaborateurs (Matsunaga and Ziemann 2010; Yeh and Ziemann 2015; Krechmer *et al.* 2016) appuyant ainsi notre hypothèse d'un établissement d'un équilibre avec les parois.

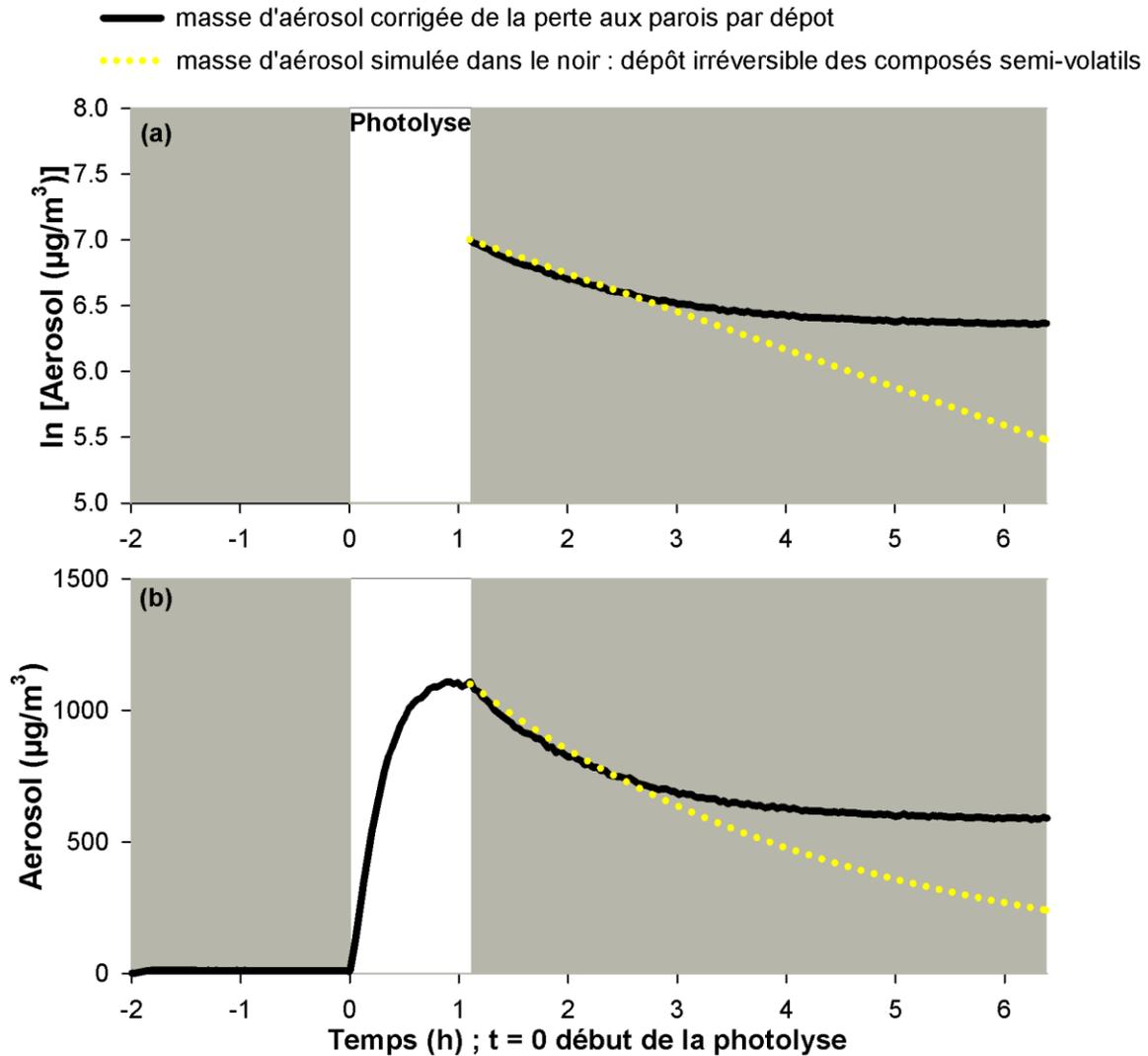


Figure 57. Comparaison de la variation temporelle mesurée de la concentration massique des aérosols avec celle simulée avec une perte irréversible des composés semi-volatils : a) tracé en logarithme naturel ; b) tracé en base décimale. Le résultat de la simulation est

$$k_{iw} = 8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

- **Hypothèse d'un dépôt réversible des composés gazeux aux parois**

Les pertes de composés gazeux de faible volatilité aux parois sont maintenant reconnues et impactent significativement les rendements des produits de réaction et d'AOS. Ce phénomène a été décrit comme un processus de sorption réversible aux parois (Matsunaga and Ziemann 2010; Yeh

and Ziemann 2015; Krechmer *et al.* 2016). Ces auteurs ont en effet observé, après injection ou génération in situ de composés gazeux, ayant des volatilités pertinentes dans le cadre d'expérience de formation d'AOS (de  $5,55 \times 10^{-3}$  à  $3,56 \times 10^4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), une décroissance rapide des concentrations jusqu'à atteindre un plateau, de l'ordre de 10 min pour les composés polyfonctionnels et de 30 min pour les monofonctionnels. Ils ont ainsi proposé une méthode pour mesurer le temps de mise à l'équilibre et fournissent un jeu de paramètres complet pour modéliser le partitionnement gaz-parois.

Cet état d'équilibre gaz-paroi dépend de la volatilité, et peut être décrit par analogie à l'équilibre gaz-particule, comme Pankow (1994) l'a originellement formalisé (cf. chapitre 1). Sommairement, la théorie de partage gaz-paroi traite les parois comme une phase organique à part entière, ayant une concentration massique équivalente à celle de l'aérosol (environ  $10 \text{ mg}/\text{m}^3$  (Krechmer *et al.* 2016)) dans laquelle un composé gazeux peut se partager. Ziemann et ses collaborateurs montrent donc que le partage aux parois est plus favorable en comparaison de l'aérosol, où sa concentration peut atteindre plusieurs centaines de  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en chambre de simulation atmosphérique.

En conséquent, pour quantifier la perte des composés gazeux, à l'inverse du traitement direct et simple de la perte aux parois des particules, cette méthode demande de simuler une expérience à l'aide d'un modèle traitant la formation d'AOS intégrant le jeu de paramètres recommandés.

Dans le cadre de ces travaux, nous avons alors développé une nouvelle méthode, relativement directe, pour prendre en compte des pertes des produits de réaction semi-volatils aux parois du réacteur. Pour mémoire, il est également important de noter que la situation, ici dans CESAM, est différente des expériences réalisées dans les chambres en Téflon, puisque dans notre cas, avec des parois en acier (et accessoirement un protocole de nettoyage strict), il est difficile d'envisager un processus de sorption. Néanmoins, notre système, au cours du temps, pourrait tendre vers le modèle proposé par Ziemann et ses collaborateurs, du fait que nous déposons une couche de matière organique susceptible de perturber les états d'équilibre particule-gaz et gaz-paroi.

Afin d'illustrer comment nous quantifions ces pertes gazeuses, il est essentiel de décrire toutes les étapes élémentaires du mécanisme réactionnel gouvernant le partitionnement particule-gaz-paroi. La Figure 58 présente le schéma simplifié de l'établissement de l'équilibre entre les trois phases pendant une expérience de photooxydation.

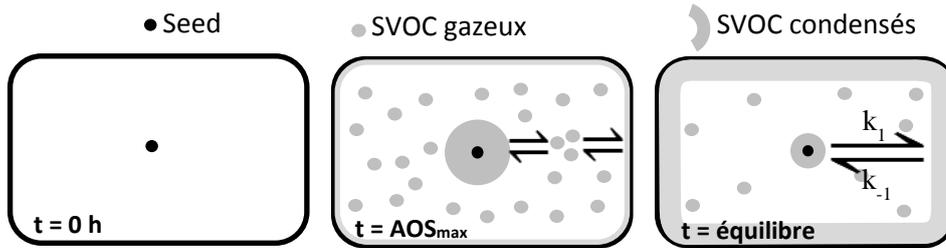
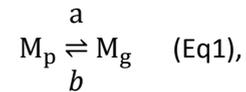


Figure 58. Schéma simplifié représentant l'établissement de l'équilibre entre les composés semi-volatils (SVOC) et les parois.

Dans cette méthode, l'ensemble des produits semi-volatils (SVOC) est considéré comme une seule espèce SVOC. Lors d'une expérience de formation d'AOS, ces derniers sont susceptibles de condenser sur la phase particulaire préexistante/formée ou les parois. Ce processus peut ainsi être décrit en deux étapes réversibles :

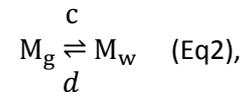
Etape 1:

- a) évaporation de la phase particulaire vers la phase gazeuse  
 b) réaction inverse de (a)

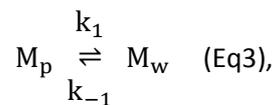


Etape 2:

- c) condensation de la phase gazeuse vers la phase « paroi »  
 d) réaction inverse de (c)



avec  $M_p$ ,  $M_g$  et  $M_w$  les concentrations massiques de la phase particulaire, gazeuse et « parois », respectivement. La somme de ces réactions élémentaires donne la réaction globale suivante :



avec  $k_1$  et  $k_{-1}$  les constantes de vitesse de premier ordre représentant l'équilibre bilan. La constante d'équilibre ( $K_{eq}$ ) s'écrit alors comme il suit :

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (\text{Eq4}).$$

Il est ainsi possible d'exprimer la variation des concentrations des SVOCs en phase particulaire ou « parois » comme il suit :

$$\frac{dM_p}{dt} = -k_1[M_p] + k_{-1}[M_w] \quad (\text{Eq5}),$$

$$\frac{dM_w}{dt} = -k_{-1}[M_w] + k_1[M_p] \quad (\text{Eq6}).$$

Considérant que le pas de temps ( $\Delta t$ ) entre deux points de données est suffisamment petit, les équations différentielles (Eq5) et (Eq6) peuvent s'écrire selon une approximation linéaire locale :

$$[M_p]_t = [M_p]_{t-1} + \Delta[M_p] = [M_p]_{t-1} + (-k_1[M_p]_{t-1} + k_{-1}[M_w]_{t-1}) \times \Delta t \quad (\text{Eq7}),$$

$$[M_w]_t = [M_w]_{t-1} + \Delta[M_w] = [M_w]_{t-1} + (-k_{-1}[M_w]_{t-1} + k_1[M_p]_t) \times \Delta t \quad (\text{Eq8}),$$

Compte tenu du nettoyage rigoureux réalisé entre les campagnes de mesure et le résultat des « blancs » expérimentaux (cf. partie 2.4), il est raisonnable d'estimer qu'à  $t = 0$  h, la concentration massique en phase « paroi » est nulle,  $[M_w]_0 = 0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Au cours d'une expérience de photooxydation, la charge progressive des parois en composés SVOCs a lieu en simultané avec la formation d'AOS. A l'arrêt de la photolyse ( $t_{\text{off}}$ ), le système cherche alors à atteindre l'équilibre entre les trois phases. Comme nous pouvons le constater sur la Figure 57b, dès l'extinction des lampes, la production de SVOC s'arrête et la perte en masse observée à partir de la phase particulaire correspond ainsi à l'adsorption/absorption des SVOCs aux parois. La concentration massique en phase « paroi » peut alors être déterminée à partir de la concentration en phase particulaire comme il suit :

$$[M_w]_{t,\text{dark}} = [M_w]_{\text{off}} + ([M_p]_{t-1} - [M_p]_t) \quad (\text{Eq9}),$$

avec le terme  $([M_p]_{t-1} - [M_p]_t)$  correspondant à la perte en masse entre deux points de données et  $[M_w]_{\text{off}}$  à la concentration massique en phase « paroi » atteinte à l'extinction des lampes. Cependant, la valeur de cette dernière est inconnue puisqu'elle ne peut être mesurée directement ou indirectement pendant la photolyse.

Le but de cette paramétrisation est donc de déterminer  $[M_w]$  pendant toute l'expérience. Pour ce faire, dans un premier temps, nous estimons la concentration massique en phase « paroi » atteinte à l'extinction des lampes  $[M_w]_{\text{off, estimée}}$  supposant qu'elle est inférieure à la concentration de n-dodécane consommée moins la masse d'aérosol mesurée à l'extinction des lampes. Dans un second temps, à partir de cette première estimation, nous calculons  $[M_w]_{t,\text{dark}}$  avec l'équation (Eq9).

Une fois que  $[M_w]_{t,\text{dark}}$  et  $[M_p]_{t,\text{dark}}$  sont estimées, nous exploitons l'équation (Eq7) dans le but de déterminer les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_{-1}$  en ajustant la concentration massique en phase particulaire dans le noir. Le meilleur ajustement obtenu est celui qui minimise la somme quadratique des déviations relatives ( $\chi^2$ ) des mesures ( $[M_p]_{\text{observée}}$ ) aux prédictions ( $[M_p]_{\text{simulée}}$ ) :

$$\chi^2 = \sum \left( \frac{[M_{p, \text{ simulée}}]_t - [M_{p, \text{ observée}}]_t}{[M_{p, \text{ observée}}]_t} \right)^2 \quad (\text{Eq10}),$$

Le résultat de cet ajustement fournit les constantes  $k_1$  et  $k_{-1}$ , et sont utilisées dans l'équation (Eq8) afin de calculer la concentration massique en phase « paroi »,  $[M_w]_{t, \text{ photolyse}}$ , jusqu'à l'extinction. Ce calcul permet ainsi d'évaluer la consistance de notre estimation de départ de  $[M_w]_{\text{off, estimée}}$ . Dans le cas où  $[M_w]_{\text{off, estimée}}$  est différente de celle calculée  $[M_w]_{\text{off, calculée}}$  alors une nouvelle estimation est effectuée. Cette procédure est effectuée de manière itérative jusqu'à ce que  $[M_w]_{\text{off, calculée}} = [M_w]_{\text{off, estimée}}$ . Un exemple d'application de cette paramétrisation est illustré dans la Figure 59, pour trois  $[M_w]_{\text{off, estimée}}$  différents.

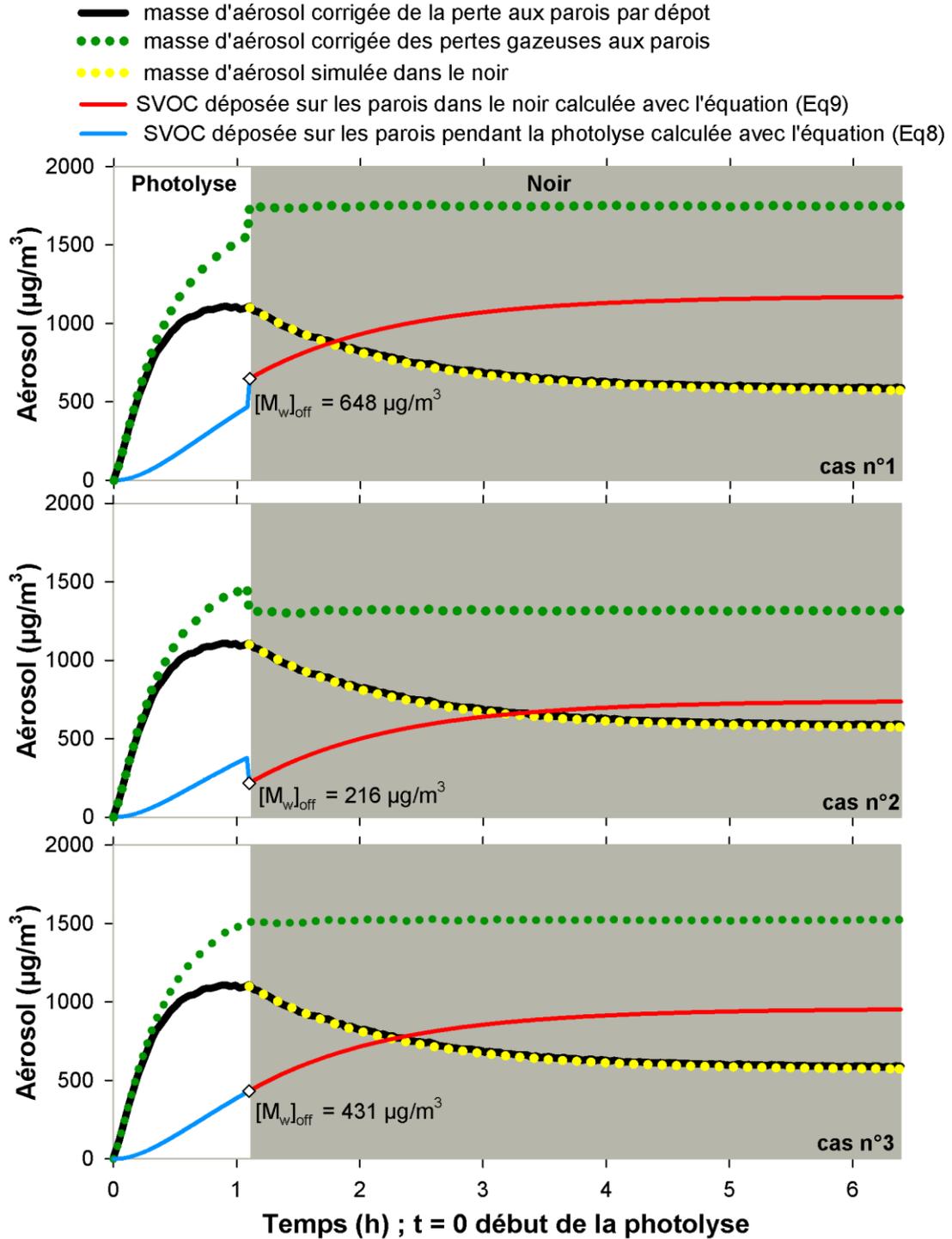


Figure 59. Exemple de correction des pertes gazeuses aux parois pour trois estimations différentes de  $[M_w]_{\text{off}}$  sur une expérience de photooxydation du n-dodécane employant l'IPN comme source d'OH. Cas n°1 :  $[M_w]_{\text{off}} = 648 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $k_1 = 1.59 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , and  $k_{-1} = 7.79 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Cas n°2 :  $[M_w]_{\text{off}} = 216 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $k_1 = 1.34 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , and  $k_{-1} = 1.03 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Cas n°3 :  $[M_w]_{\text{off}} = 431 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $k_1 = 1.48 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , and  $k_{-1} = 8.89 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

Nous pouvons constater que cette nouvelle méthode permet de corriger les pertes gazeuses avec succès puisque la concentration massique en aérosol est stable lorsqu'il n'y a plus de production d'AOS. Toutefois, cette paramétrisation présente quelques limites. Lorsque que le temps

de mise à l'équilibre entre les trois phases est du même ordre de grandeur que le temps d'oxydation d'un précurseur, la détermination des constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_{-1}$  pourrait alors être affectée. C'est pourquoi nous recommandons d'utiliser de fortes concentrations d'oxydant afin de limiter le temps d'interactions gaz-parois au cours de l'oxydation, et par conséquent de mieux quantifier les pertes subséquentes et de réduire les effets du dépôt des composés organiques gazeux. Il faut, toutefois, noter qu'utiliser d'importante concentration d'oxydant peut altérer le réalisme de la simulation atmosphérique. Par exemple, Crouse *et al.* (2013) ont montré que certain mécanisme (i.e. l'autoxydation) était prédominant à faible concentration d'OH. Ainsi, nous soulignons le besoin de concevoir dans le futur des expériences permettant à la fois de quantifier les pertes aux parois et de conserver un certain réalisme des conditions réactionnelles. L'impact de la vitesse d'oxydation sera discuté dans le chapitre suivant.

## 2.4. Protocole retenu et optimisé des expériences

### 2.4.1. Protocole de nettoyage

Avant chaque campagne de mesure, les parois internes de CESAM sont intégralement nettoyées, dans un premiers temps, par passage de lingettes non tissées pour salles blanches (Spec-Wipe® 3) imbibées d'éthanol absolu (VWR, 99%), puis dans un second temps, d'eau ultrapure (18,2 M $\Omega$ , ELGA Maxima). Afin de réaliser ce nettoyage, le réacteur est préalablement pompé jusqu'à 10<sup>-4</sup> mbar environ et rempli d'air respirable. La chambre est ensuite chauffée à 50°C et de nouveau pompée jusqu'au vide secondaire toute une nuit.

La veille de chaque expérience le réacteur est pompé jusqu'au vide limite ( $\sim 10^{-4}$  mbar), et maintenu toute la nuit sous pompage secondaire. La valeur du vide limite, indicateur de l'état de propreté des parois, résulte de l'équilibre entre la désorption des composés des parois et du débit de fuite. Ce dernier, au cours d'une campagne de mesure, nous indique s'il est nécessaire d'effectuer un nettoyage manuel avant de réaliser une nouvelle expérience.

Au début de chaque campagne, afin de vérifier l'état de propreté des parois de la chambre, un « blanc » expérimental est réalisé systématiquement après le nettoyage manuel. Ce dernier consiste à réaliser une expérience similaire à celle d'une formation d'AOS mais dépourvue de précurseur. Un exemple de variation temporelle de la concentration massique pour un « blanc » expérimental, en présence de seed et en condition sèche, est illustré dans la Figure 60. Comme nous pouvons l'observer sur cette figure, la photolyse de l'IPN ne montre aucune formation d'AOS. Le résultat de cet excellent « blanc » montre que les parois sont exemptes de toute trace organique susceptible d'entraîner une formation d'AOS après un nettoyage manuel et ainsi aucune impureté ne vient perturber nos expériences.

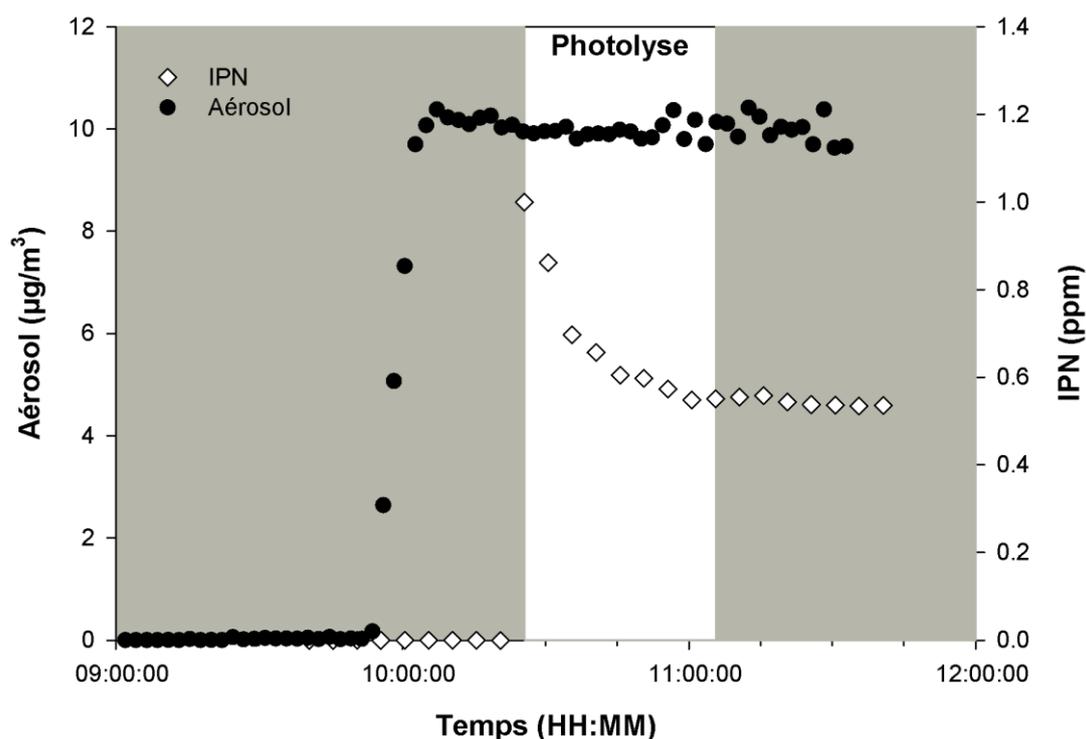


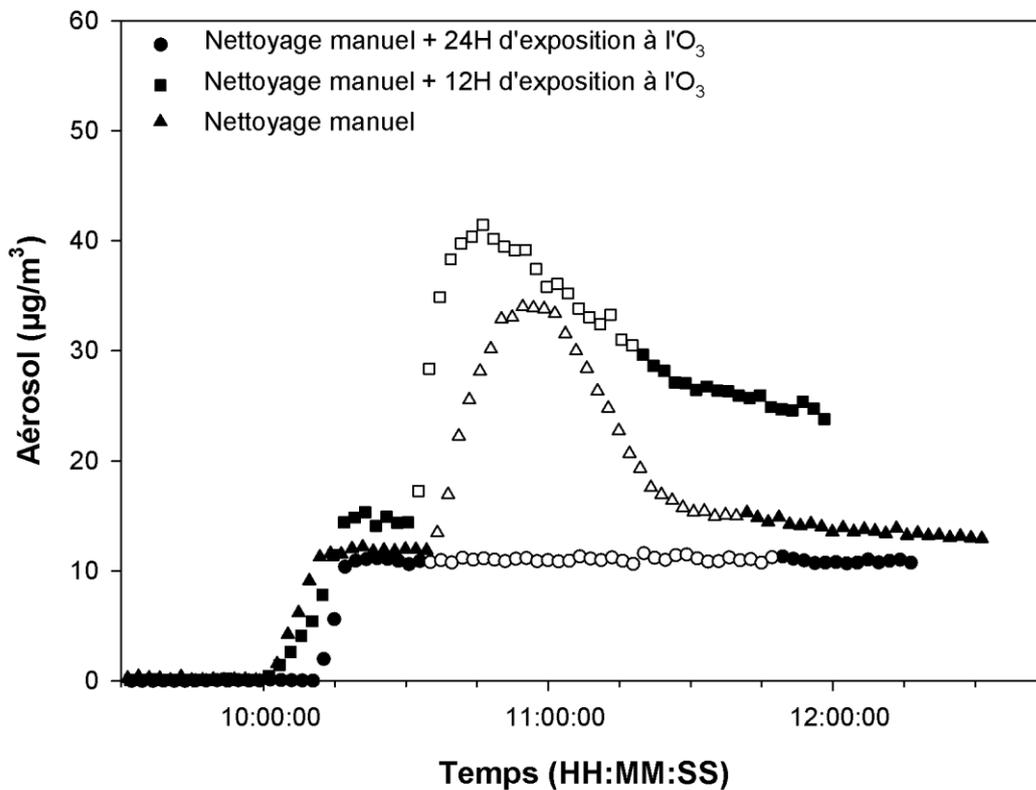
Figure 60. Exemple de « blanc » expérimental, en présence de seed et en condition sèche (20°C), après un nettoyage manuel des parois de CESAM. La concentration massique est corrigée de la perte par dilution et du dépôt des particules aux parois.

Afin de vérifier l'efficacité du nettoyage par pompage, un « blanc » expérimental a également été réalisé après une expérience de photooxydation du n-dodécane et a présenté des résultats similaires. Ces observations montrent ainsi que la procédure de nettoyage est efficace pour éliminer les impuretés et les traces organiques d'une expérience à une autre au cours d'une campagne de mesure en condition sèche.

Cependant, la première campagne de mesure, réalisée en condition humide, a mis en évidence un effet mémoire entre les expériences. En effet, il a pu être observé, que lors d'un blanc expérimental effectué après une expérience de photooxydation du n-dodécane, une formation d'AOS significative (susceptible d'atteindre plus de 20 µg/m<sup>3</sup>). Compte tenu des très faibles concentrations des produits d'oxydation quantifiable par l'ensemble du parc analytique et en particulier la SFE-GC-MS (quelques ng/filtre/composé), il a donc paru indispensable de réduire significativement ce taux d'impuretés. Pour ce faire, un nouveau protocole de nettoyage a été appliqué à la chambre.

En plus du nettoyage manuel classique et du pompage secondaire réalisé, ce nouveau protocole consiste à introduire de l'azote et de l'ozone (plus de 20 ppm) dans le réacteur et à laisser ce mélange pendant une durée fixée afin d'oxyder tous les composés organiques

adsorbés/absorbés aux parois. Le réacteur est ensuite chauffé à 50°C et maintenu pendant toute la durée de l'exposition. Il est enfin évacué par un nouveau pompage. Afin d'optimiser la durée des campagnes de mesures, plusieurs temps d'exposition ont été expérimentés. La Figure 61 illustre les « blancs » expérimentaux après 0, 12 et 24 heures d'exposition à l'O<sub>3</sub>. Ces derniers ont été réalisés à 40% d'humidité relative et à 20°C. Les temps de photolyse varient de 1 à 1H30 et 1 ppm d'IPN sont systématiquement introduits. Comme nous pouvons l'observer sur cette figure, seul un nettoyage classique et une exposition de 24 H à l'O<sub>3</sub> permettent d'éliminer toutes les impuretés. Veuillez noter que les points de mesure lors de la photolyse, représentant la concentration massique, sont colorés en blanc.



**Figure 61. Exemples de « blancs » expérimentaux après un nettoyage manuel et 0, 12 et 24 heures d'exposition à l'O<sub>3</sub>. Ces expériences ont été réalisées à 40% HR et 20°C avec 1 ppm d'IPN. Les points de mesure représentant la concentration massique au cours de la photolyse sont représentés en blanc. Les concentrations massiques sont corrigées de la dilution et des pertes par dépôt des aérosols**

En conséquent, ce nouveau protocole a eu pour effet d'allonger considérablement les campagnes de mesure en condition humide puisqu'une journée supplémentaire est intercalée entre deux expériences de photooxydation.

## 2.4.2. Protocole des expériences

Comme nous l'avons vu précédemment, avant chaque expérience, le réacteur est pompé pour atteindre un vide très poussé ( $\sim 10^{-4}$  mbar) et cette pression est maintenue toute une nuit au minimum. La chambre est ensuite remplie de 800 mbar d'azote produit par l'évaporation d'azote liquide compressé dans un réservoir sous pression de 225 L et de 200 mbar d'oxygène généré à partir d'une bouteille d'oxygène (Airliquide, Alphagaz 1). Après le remplissage, l'état de propreté de la chambre est évalué par l'analyse de la phase gazeuse et particulaire à l'aide du parc instrumentale, décrit dans la partie 2.2.

Une fois l'état de propreté vérifié, nous ajustons et maintenons constant les différents paramètres environnementaux tels que la température et l'humidité relative. Les composés d'intérêt (le n-dodécane, les particules d'ensemencement, la source de radicaux OH) sont ensuite injectés et laissés dans le noir pendant au minimum 15 minutes afin d'évaluer leur stabilité dans la chambre. Les composés ainsi injectés, les lampes sont ensuite allumées afin de démarrer la photooxydation. Les temps de photolyses, au cours de ces travaux, varient de 1 à 6 heures.

A l'extinction des lampes, nous procédons de nouveau à l'étude de la stabilité des produits de réaction et de la concentration massique en phase particulaire afin de quantifier les éventuelles pertes en absence de réactivité. Pendant toute la durée des expériences le mélange réactionnel est suivi par l'ensemble des techniques analytiques et des prélèvements sur filtre sont effectués.

Le schéma de principe résumant le protocole expérimental est présenté dans la Figure 62.

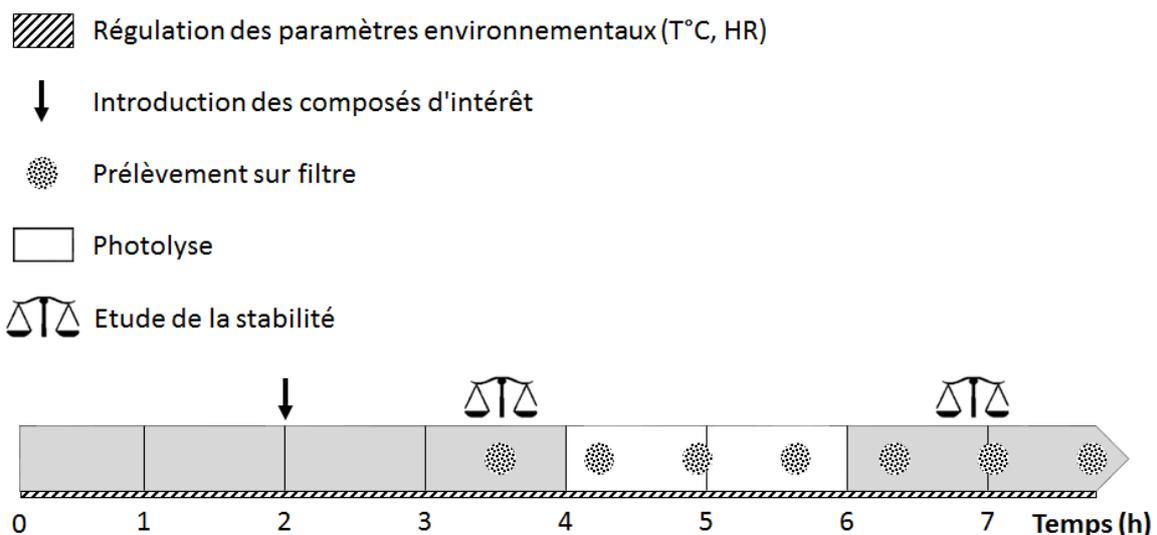


Figure 62. Schéma de principe des expériences réalisées dans CESAM. Les temps sont à titre indicatif, la durée des expériences varie de 7 à 20 heures.



## Chapitre 3. Résultats et discussions

### 3.1. Etude cinétique de l'oxydation du n-dodécane par le radical OH : impact de la température

L'un des objectifs de nos travaux est l'étude de la photooxydation du n-dodécane à plusieurs températures, réparties entre 283 et 303 K. La première étape de ces processus étant l'attaque du n-dodécane par le radical OH, la vitesse de cette réaction chimique est évidemment un paramètre très important d'autant que cette étape est, le plus souvent, l'étape cinétiquement limitante. Par ailleurs, la connaissance de la réactivité de cette espèce s'avère être un élément indispensable puisque les constantes cinétiques sont des données de base des modèles de chimie atmosphérique, qui décrivent la dégradation chimique des composés organiques dans l'atmosphère. Sans celles-ci la modélisation de la variation de la concentration du précurseur ne serait pas possible. Ainsi, afin de développer et implémenter les modèles, les modélisateurs ont, en particulier, besoin de ces constantes cinétiques.

La détermination de la constante de vitesse de réaction ( $k_{\text{DDC}+\text{OH}}$ ) du n-dodécane (DDC) avec le radical hydroxyle (OH) a fait l'objet d'un certain nombre d'études cinétiques expérimentales (Behnke *et al.* 1988; Nolting *et al.* 1988) et théoriques (Sivaramakrishnan and Michael 2009). Par extrapolation de ces études expérimentales, Atkinson (2003) a, en outre, recommandé une valeur de constante de vitesse  $k_{\text{DDC}+\text{OH}} = (1.32 \pm 0.26) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  à 298 K.

Afin d'examiner l'accord de ces études, la Figure 63 illustre les constantes cinétiques de la littérature en fonction de la température.

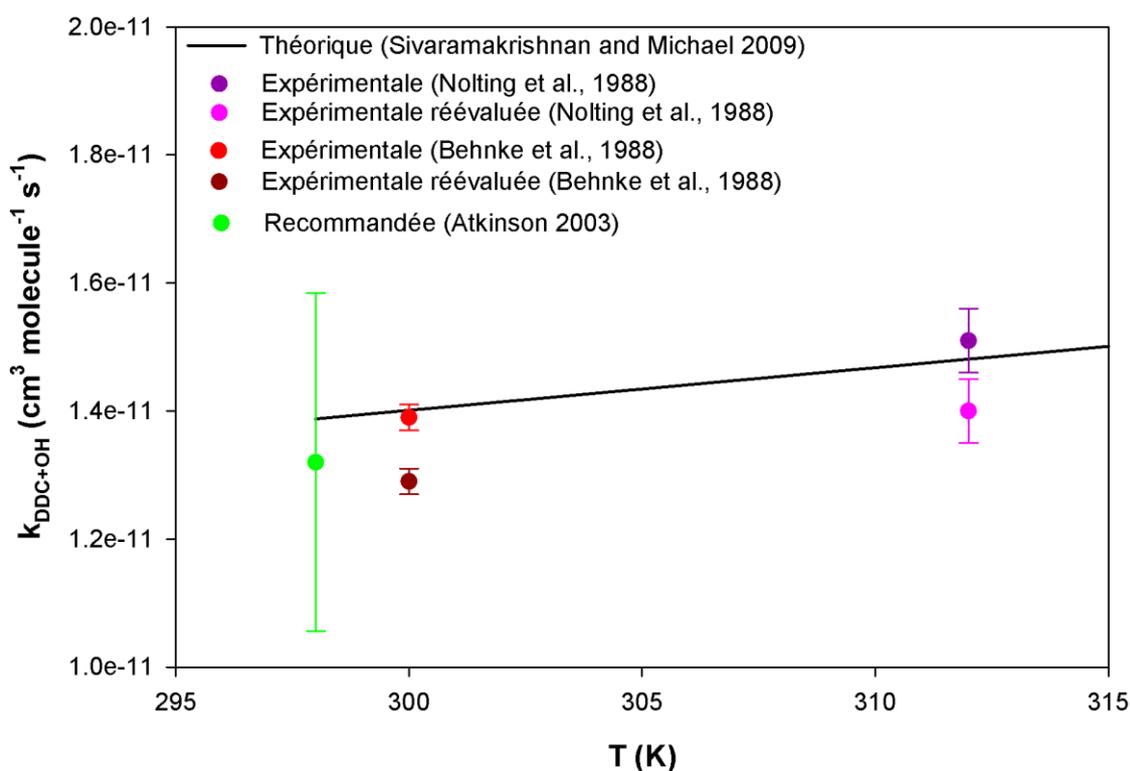


Figure 63. Constantes cinétiques de réaction du n-dodécane avec le radical OH en fonction de la température, issues de la littérature.

Comme nous le montre cette figure, ces études présentent un bon accord (cf. Tableau 16).

Tableau 16. Constantes cinétiques du n-dodécane avec OH, issues de la littérature.

Références	$k_{\text{DDC}+\text{OH}}$ originales ( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	Temp. (K)	Commentaires
Nolting <i>et al.</i> (1988)	$(1.51 \pm 0.05) \times 10^{-11}$	312	Constante originale
Nolting <i>et al.</i> (1988)	$(1.40 \pm 0.05) \times 10^{-11}$	312	Constante réévaluée <sup>a</sup>
Behnke <i>et al.</i> (1988)	$(1.39 \pm 0.26) \times 10^{-11}$	300	Constante originale
Behnke <i>et al.</i> (1988)	$(1.29 \pm 0.02) \times 10^{-11}$	300	Constante réévaluée <sup>b</sup>
Atkinson (2003)	$(1.32 \pm 0.26) \times 10^{-11}$	298	Recommandation
Sivaramakrishnan and Michael (2009)	$9.325 \times 10^{-14} T^{0.960} \exp(-139 \text{ K}/T)$	298 – 1300	Théorique

<sup>a</sup> : cinétique relative avec pour référence  $k_{\text{heptane}+\text{OH}} = 6.97 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson 2003)

<sup>b</sup> : cinétique relative avec pour référence  $k_{\text{octane}+\text{OH}} = 8.15 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson 2003)

Afin de réaliser sa recommandation, Atkinson (2003) a ajusté l'expression d'Arrhenius –  $k = A * \exp(-\frac{B}{T})$ , avec A le facteur préexponentiel ; et  $B = E_a/R$  le ratio entre l'énergie d'activation ( $E_a$ ) et la constante des gaz parfaits (R) – aux données expérimentales réévaluées de Nolting *et al.* (1988) et Behnke *et al.* (1988), en fixant la valeur de B à 425 K.

Il ressort que la connaissance de la cinétique de la réaction n-dodécane avec le radical OH et en particulier sa variation avec la température était insuffisante (aucune étude en dessous de 300 K), il a donc paru essentiel de déterminer ces constantes de vitesse de 283 à 303 K.

N'étant pas en mesure de suivre la concentration du radical OH avec le parc instrumental à disposition, nous avons opté pour une méthode de cinétique relative afin de mesurer les constantes cinétiques de réaction du n-dodécane avec OH.

### 3.1.1. Mise en œuvre

#### 3.1.1.1. La méthode de cinétique relative

La méthode de cinétique relative consiste à mettre en compétition la réaction du radical OH avec le composé étudié et un autre composé, dit de référence, dont nous connaissons assez précisément la constante cinétique. Nous avons choisis l'isoprène (ISP) comme composé de référence (cf. annexe 8). Par ailleurs, cette espèce respecte bien les contraintes liées à cette méthode qui sont :

- les deux espèces ne doivent pas être produits l'un de l'autre
- les composés doivent réagir essentiellement avec le radical OH
- la constante cinétique du composé de référence doit être proche de celle étudiée afin que les composés soient consommés à des vitesses comparables
- les espèces ne doivent pas être photolysables

Il est important de noter que pendant les expériences, une injection continue de NO est utilisée afin de réduire et minimiser les concentrations d'ozone lors de la photolyse. NO sert ainsi à titrer l'ozone ( $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2$ ) afin que l'ozonolyse de l'isoprène n'entre pas en compétition avec l'oxydation par le radical OH. Au cours des expériences de cinétique, les concentrations moyennes d'ozone et d'OH sont de l'ordre de 10 ppb et  $2 \times 10^6$  molécules.cm<sup>-3</sup>, respectivement. Afin d'estimer le processus oxydatif majoritaire, le rapport, ( $k_{\text{ISP+OH}} [\text{OH}] / k_{\text{ISP+O}_3} [\text{O}_3]$ ), a été calculé avec :

- $k_{\text{ISP+OH}} = 2.33 \times 10^{-11} \exp(444/T)$  molécules<sup>-1</sup> cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (Singh and Li 2007)
- $k_{\text{ISP+O}_3} = 1.03 \times 10^{-14} \exp(-1995/T)$  molécules<sup>-1</sup> cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (Atkinson *et al.* 2006).

Ainsi, par exemple à 283 K, la vitesse d'oxydation de l'isoprène avec le radical OH est en moyenne 97 fois plus rapide que l'ozonolyse, et donc l'ozonolyse peut être raisonnablement considéré comme minoritaire.

La décroissance relative des deux composés permet ainsi de déterminer la constante cinétique. Les équations chimiques sont les suivantes :



avec DDC et ISP correspondant, respectivement, au n-dodécane et à l'isoprène, et  $k_{\text{DDC}+\text{OH}}$  et  $k_{\text{ISP}+\text{OH}}$  sont les constantes cinétiques des réactions de DDC et ISP avec le radical OH.

Ces équations conduisent aux relations cinétiques suivantes :

$$-\frac{d[\text{DDC}]}{dt} = k_{\text{DDC}+\text{OH}} \times [\text{DDC}] \times [\text{OH}]$$

$$-\frac{d[\text{ISP}]}{dt} = k_{\text{ISP}+\text{OH}} \times [\text{ISP}] \times [\text{OH}]$$

D'où, la relation  $-\frac{d[\text{DDC}]}{[\text{DDC}]} = \frac{k_{\text{DDC}+\text{OH}}}{k_{\text{ISP}+\text{OH}}} \times \frac{d[\text{ISP}]}{[\text{ISP}]}$ , qui devient par intégration

$$\text{Ln} \left( \frac{[\text{DDC}]_{t_0}}{[\text{DDC}]_t} \right) = \frac{k_{\text{DDC}+\text{OH}}}{k_{\text{ISP}+\text{OH}}} \times \text{Ln} \left( \frac{[\text{ISP}]_{t_0}}{[\text{ISP}]_t} \right).$$

Le tracé de  $\text{Ln} \left( \frac{[\text{DDC}]_{t_0}}{[\text{DDC}]_t} \right)$  vs  $\text{Ln} \left( \frac{[\text{ISP}]_{t_0}}{[\text{ISP}]_t} \right)$  nous permet ainsi de déterminer la constante cinétique du n-dodécane à partir de la pente de la droite. L'incertitude de  $k_{\text{DDC}+\text{OH}}$  est le résultat de la somme quadratique de l'erreur liée à la détermination de la pente et l'incertitude de la constante cinétique de l'isoprène. L'erreur sur la pente tient compte des incertitudes sur x et y et correspond à deux fois son écart type (Brauers and Finlayson-Pitts 1997).

### 3.1.1.2. Expériences

Les valeurs de constante cinétique de l'isoprène utilisées à 283, 293 et 303 K sont répertoriées dans le Tableau 17.

**Tableau 17. Constantes cinétiques de réaction de l'isoprène avec le radical OH, issues de l'étude de Singh and Li (2007)**

Température (K)	$k_{\text{ISP}+\text{OH}}$ ( $\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
283±1	$(1.12 \pm 0.16) \times 10^{-10}$
293±1	$(1.06 \pm 0.15) \times 10^{-10}$
303±1.5	$(1.01 \pm 0.14) \times 10^{-10}$

Afin d'étudier la vitesse de réaction du n-dodécane avec le radical OH, deux à trois expériences pour chaque température ont été réalisées. Nous avons vérifié que le dépôt aux parois du composé étudié (cf. annexe 11) et de référence (Brégonzio-Rozier 2013) étaient négligeables. Deux sources de radicaux OH ont été utilisées pour mener à bien cette étude.

Le Tableau 18 résume les conditions expérimentales des expériences de cinétiques relatives effectuées. Les concentrations de l'isoprène et du n-dodécane ont été suivies par spectrométrie infrarouge (IRTF). Il faut également noter que les concentrations ont été corrigées de l'effet de dilution afin de déterminer les constantes cinétiques.

**Tableau 18. Conditions expérimentales des expériences de cinétiques relatives du n-dodécane.**

Exp <sup>t</sup>	Température (K)	Source d'OH	[DDC] <sub>t0</sub> (ppb)	[ISP] <sub>t0</sub> (ppb)
K1.10	283 ± 1	NO <sub>2</sub>	471 ± 16	93 ± 3
K2.10	283 ± 1	NO <sub>2</sub>	592 ± 21	76 ± 3
K1.20	293 ± 1	NO <sub>2</sub>	408 ± 14	76 ± 3
K2.20	293 ± 1	HONO	600 ± 21	86 ± 3
K1.30	303 ± 1.5	HONO	559 ± 20	63 ± 2
K2.30	303 ± 1.5	HONO	520 ± 18	57 ± 2
K3.30	303 ± 1.5	NO <sub>2</sub>	641 ± 22	93 ± 3

La nomenclature utilisée pour désigner les expériences est la suivante : la première lettre K correspond à *Kinetics*, le premier nombre au numéro de l'expérience et le second à la température en °C.

### 3.1.2. Résultats et discussion

#### 3.1.2.1. Détermination des constantes cinétiques et comparaison à la littérature

L'ensemble des courbes cinétiques est présenté sur la Figure 64 et montre des tendances linéaires, passant par zéro (dans la limite des incertitudes), conformément à la relation cinétique attendue  $\text{Ln} \left( \frac{[\text{DDC}]_{t_0}}{[\text{DDC}]_t} \right) = \frac{k_{\text{DDC}+\text{OH}}}{k_{\text{ISP}+\text{OH}}} \times \text{Ln} \left( \frac{[\text{ISP}]_{t_0}}{[\text{ISP}]_t} \right)$ . L'exploitation des résultats consiste généralement en une régression linéaire classique par la méthode des moindres carrés. Cependant, cette analyse, qui ne tient pas compte des incertitudes de mesure des points expérimentaux, est susceptible d'entraîner une sous-estimation de l'incertitude et donc non représentative de la réelle précision des résultats. Ainsi, afin d'exploiter les résultats, des régressions linéaires, tenant compte des incertitudes sur  $\text{Ln} \left( \frac{[\text{ISP}]_{t_0}}{[\text{ISP}]_t} \right)$  et  $\text{Ln} \left( \frac{[\text{DDC}]_{t_0}}{[\text{DDC}]_t} \right)$ , sont appliquées avec le logiciel IGOR Pro (v6.37) sur

l'ensemble des points expérimentaux puisque les expériences pour chaque température sont toutes en très bon accord.

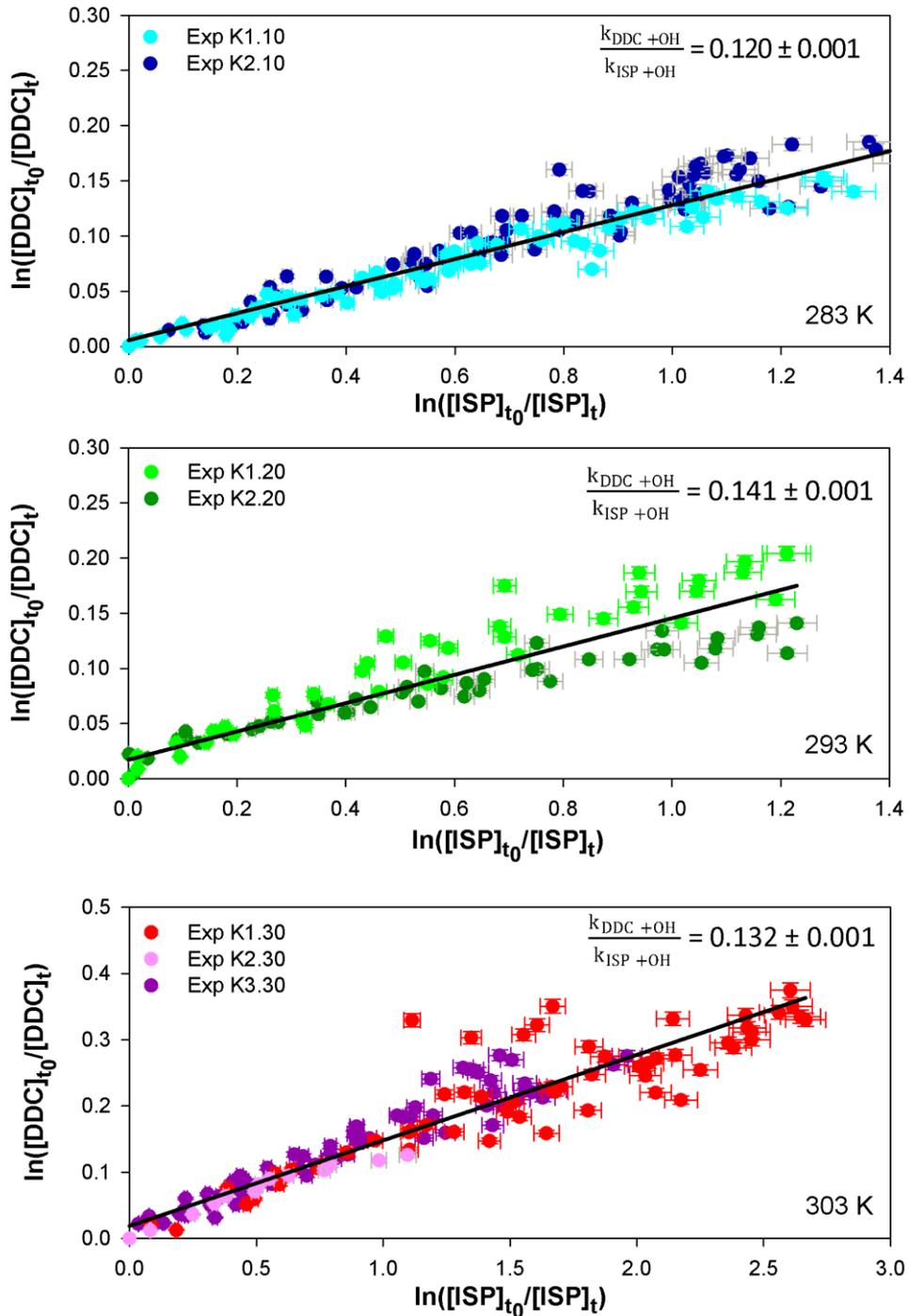


Figure 64. Courbes de cinétique relative du n-dodécane avec l'isoprène à 283, 293 et 303 K. Les régressions linéaires ont été effectuées sous IGOR Pro (v6.37) en tenant en compte des incertitudes sur x et y. Le résultat de ces régressions montre systématiquement un coefficient  $R^2 > 0.95$ . Les concentrations sont corrigées de la dilution.

Les incertitudes sur  $\text{Ln} \left( \frac{[\text{ISP}]_{t_0}}{[\text{ISP}]_t} \right)$  et  $\text{Ln} \left( \frac{[\text{DDC}]_{t_0}}{[\text{DDC}]_t} \right)$  sont calculées à partir des incertitudes sur [DDC] et [ISP]. Ces dernières sont estimées grâce à une étude de la reproductibilité des injections lors de la calibration des composés par IRTF.

L'incertitude sur la constante cinétique du n-dodécane ( $k_{\text{DDC}+\text{OH}}$ ) tient compte de l'erreur sur la pente de la droite, qui correspond à deux fois l'écart type de la pente, et de l'erreur sur la constante cinétique de l'isoprène ( $k_{\text{ISP}+\text{OH}}$ ).

Une fois les rapports  $k_{\text{DDC}+\text{OH}}/k_{\text{ISP}+\text{OH}}$  déterminés, nous calculons les constantes cinétiques pour chaque température. L'ensemble des résultats est présenté dans le Tableau 19

**Tableau 19. Constantes cinétiques de réaction du n-dodécane avec le radical OH mesurées dans ces travaux.**

Température (K)	$k_{\text{DDC}+\text{OH}}$ ( $\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )
283±1	$(1.34 \pm 0.19) \times 10^{-11}$
293±1	$(1.49 \pm 0.21) \times 10^{-11}$
303±1.5	$(1.33 \pm 0.19) \times 10^{-11}$

Une comparaison de nos résultats aux constantes issues de la littérature est illustrée dans la Figure 65.

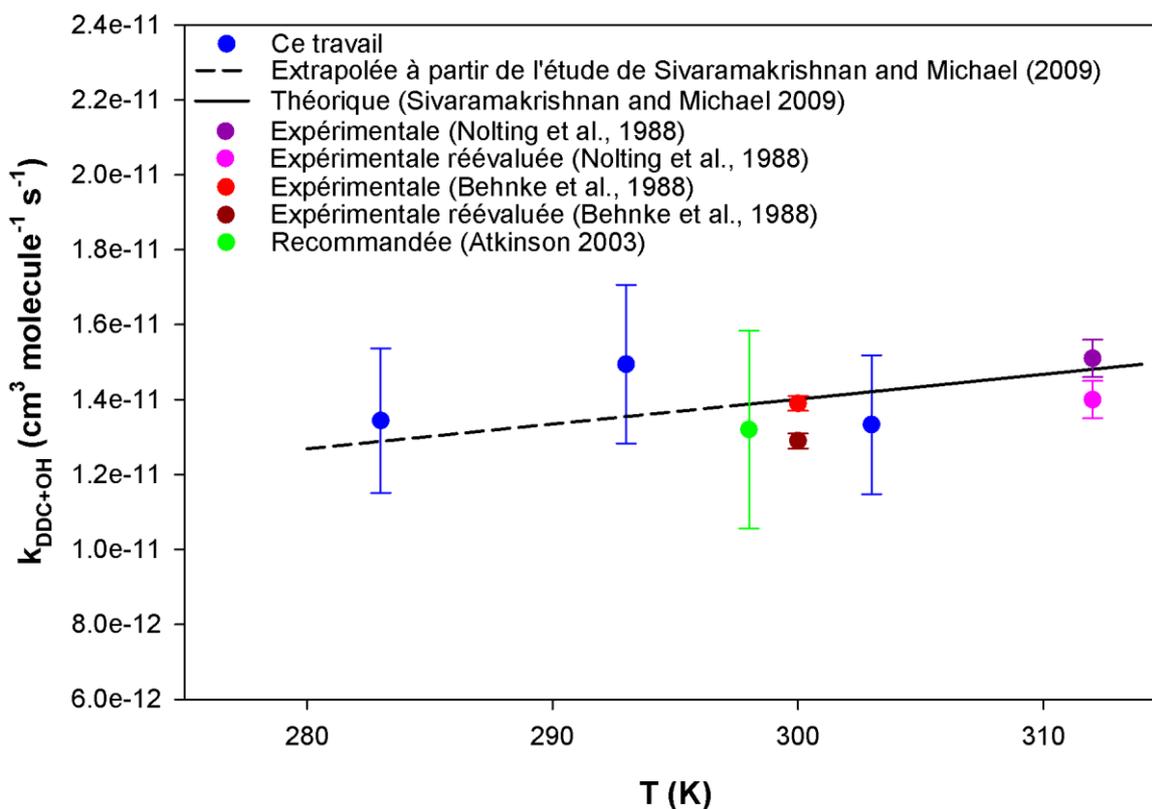


Figure 65. Constantes cinétiques de réaction du n-dodécane avec le radical OH. Résultats expérimentaux et comparaison avec la littérature.

Comme nous pouvons l'observer sur cette figure, les constantes cinétiques semblent indépendantes de la température dans la gamme d'étude et présentent un très bon accord avec les constantes déterminées expérimentalement dans la littérature (Behnke *et al.* 1988; Nolting *et al.* 1988). Sans surprise, celles recommandées et théoriques, respectivement, par Atkinson (2003) et Sivaramakrishnan and Michael (2009) sont également en accord puisqu'elles résultent d'une extrapolation des deux études expérimentales précédemment citées.

### 3.1.2.2. Détermination de l'énergie d'activation

Notre étude confirme ainsi la constante cinétique de réaction du n-dodécane avec le radical OH issue de la littérature mais fournit également de nouvelles constantes à des températures inférieures à 300 K. En conséquent, la figure d'Arrhenius (cf. Figure 66) qui consiste à tracer le logarithme népérien de la constante cinétique ( $\ln k$ ) en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ), nous permet de déterminer l'énergie d'activation ( $E_a$ ) de la réaction selon l'expression :

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$$

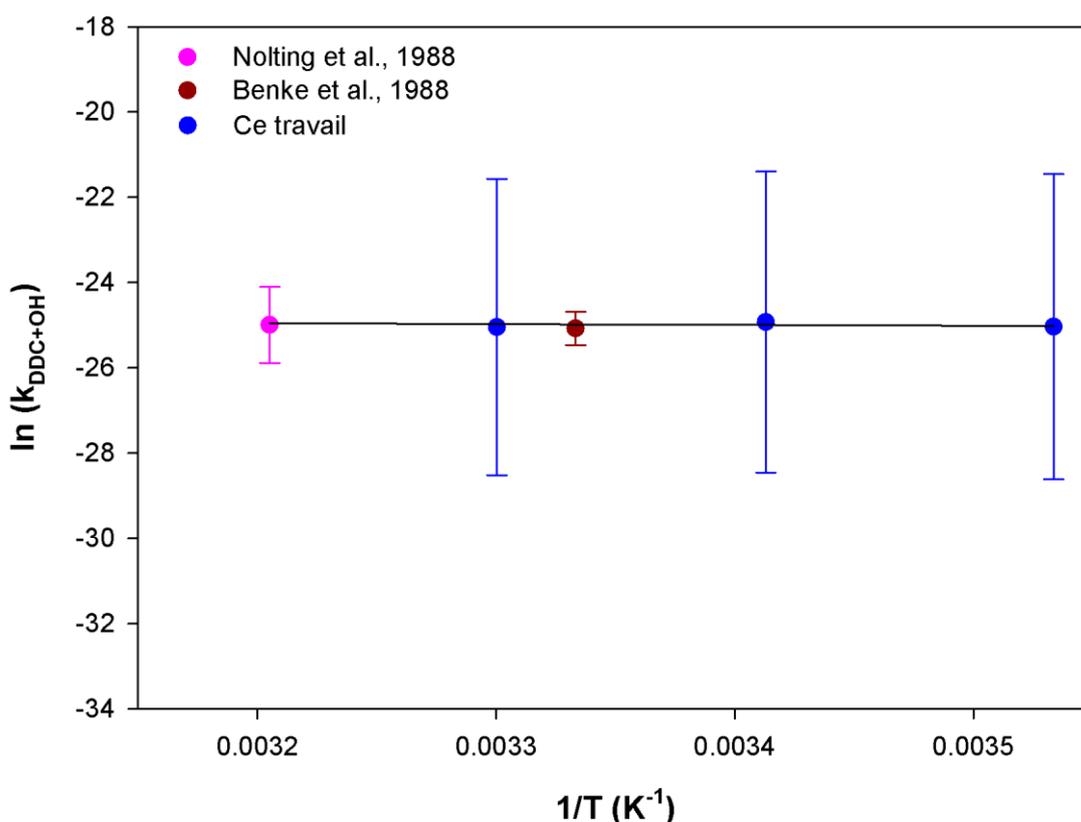


Figure 66. Tracé d'Arrhenius des constantes cinétiques de ce travail et de celle issues de la littérature. Le résultat de l'ajustement est  $\ln(k_{DDC+OH}) = (434 \pm 6760) \times 1/T - 23 \pm 22$ .

Un ajustement linéaire (sous IGOR Pro v6.37), qui tient compte de l'incertitude des constantes cinétiques, est appliqué sur cette figure et permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation à partir du coefficient directeur de la droite passant par ces points et le facteur préexponentiel à partir de son ordonnée à l'origine :

$$k_{DDC+OH} = (5.58 \pm 5.29)10^{-11} \times \exp\left[\frac{-434 \pm 6760}{T}\right] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

L'erreur sur les termes d'énergie d'activation et le facteur préexponentiel correspond à deux fois l'écart type des coefficients de l'ajustement. Le résultat de cet ajustement est  $E_a = 3.6 \pm 56.1$  kJ/mol ou  $E_a/R = 434 \pm 6760$  K. Etant donné qu'il s'agit de la première détermination des paramètres d'Arrhenius pour le n-dodécane, nous ne pouvons pas effectuer de comparaison avec la littérature.

Toutefois, il existe des outils permettant d'accéder rapidement à une estimation de la réactivité d'une molécule organique en se basant sur sa structure moléculaire et en utilisant des facteurs censés représenter la réactivité des groupements chimiques constituant cette molécule. Nous les appelons – relations de structure réactivité (SAR). Ainsi, afin de discuter de l'effet de la

température sur les constantes cinétiques de réaction du n-dodécane avec OH, nous emploierons la SAR développée par Kwok and Atkinson (1995). Cette méthode considère que la réactivité totale d'un COV donné correspond à la réactivité sur chacun des sites réactionnels de cette molécule. Appliquant cette SAR, la constante cinétique globale du n-dodécane peut ainsi être estimée et comparée à nos résultats et ceux de la littérature en fonction de la température (cf. Figure 67).

- Extrapolée à partir de l'étude de Sivaramakrishnan and Michael (2009)
- Théorique (Sivaramakrishnan and Michael 2009)
- Relation de structure réactivité (Kwok and Atkinson 1995)
- Expression d'Arrhenius déterminée à partir des constantes expérimentales
- Ce travail
- Recommandée (Atkinson 2003)
- Expérimentale (Nolting et al., 1988)
- Expérimentale réévaluée (Nolting et al., 1988)
- Expérimentale (Behnke et al., 1988)
- Expérimentale réévaluée (Behnke et al., 1988)

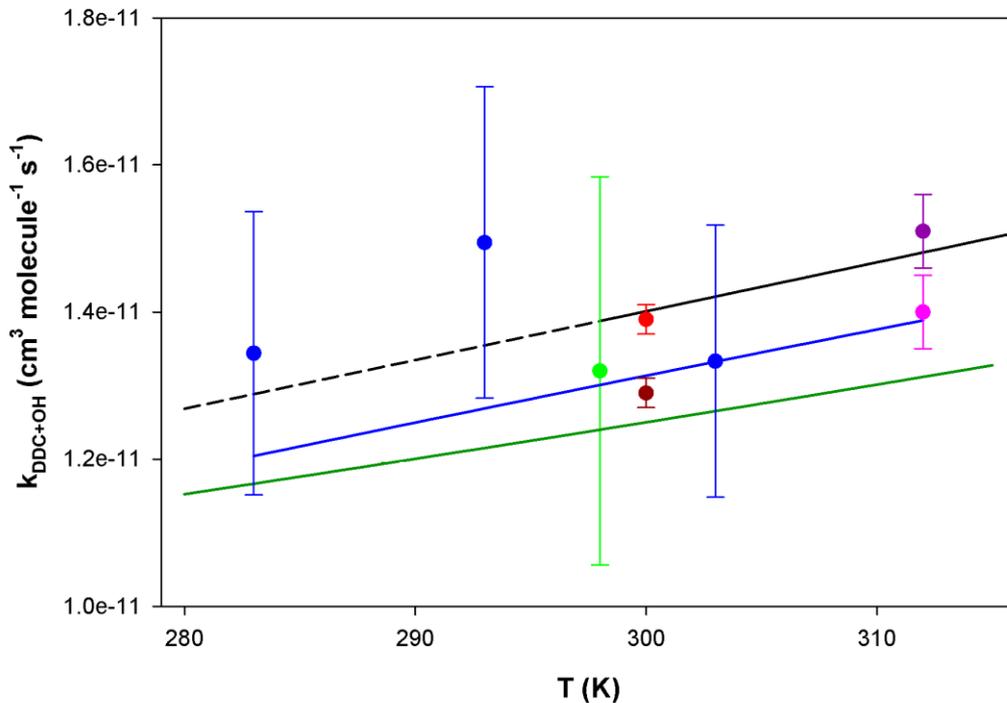


Figure 67. Constantes cinétiques de réaction du n-dodécane avec le radical OH en fonction de la température. Résultats expérimentaux et comparaison à la littérature.

Comme nous pouvons l'observer sur cette figure, la dépendance quasi-nulle en température des constantes cinétiques comprises entre 283 et 312 K est relativement bien retranscrite par la SAR de Kwok and Atkinson (1995) (avec une erreur maximale de 22.5% à 293 K). De plus, ce résultat n'est pas surprenant, puisque nous nous attendons à ce que les constantes de vitesse pour les alcanes, constitués majoritairement de carbone secondaire, soient indépendantes de la température sur la gamme de températures rencontrées dans la troposphère (Atkinson 2003 et références incluses). En effet, les réactions à faible énergie d'activation, tel que l'arrachement d'un hydrogène par OH

sur un carbone secondaire (Atkinson 2003; Calvert 2008), ont des vitesses qui varient très peu avec la température.

### 3.2. Etude mécanistique de l'oxydation du n-dodécane par le radical OH en présence de NOx : processus homogène et hétérogène

Avant d'aborder, l'impact des différents paramètres environnementaux sur la formation d'AOS à partir de l'oxydation du n-dodécane par le radical OH en présence de NOx, nous nous attacherons à décrire le système chimique et le comparer à la littérature. Les mécanismes réactionnels seront ensuite explicités pour chacun des produits de réaction identifiés. L'objectif de cette partie est d'étudier les mécanismes réactionnels de l'oxydation du n-dodécane

L'ensemble de cette étude permet ainsi de caractériser la composition chimique des phases gazeuses et particulaires ainsi que d'évaluer l'impact des différentes conditions environnementales sur celles-ci.

Les conditions expérimentales et les valeurs des concentrations des composés à l'état initial pour l'ensemble des expériences effectuées dans ces travaux sont récapitulées dans le Tableau 20. En particulier, trois sources de radicaux OH ont été utilisées (NO<sub>x</sub>, HONO, IPN). Des expériences ont été effectuées en présence ou en l'absence de particules d'ensemencement (seed). La concentration de n-dodécane initiale a été variée de 22 à 804 pbb.

**Tableau 20. Conditions initiales des expériences de photooxydation du n-dodécane en présence de NOx sous différentes conditions environnementales.**

Expérience	HONO (ppb) / IPN (ppm)		NO (ppb)	NO <sub>2</sub> (ppb)	[DDC] <sub>0</sub> (ppb)	Conditions environnementales		
	T (K)	HR (%)				Seed		
<b>Source d'OH : NOx</b>								
N1.20	54 ± 3		38 ± 2	307 ± 15	338 ± 15	293 ± 1	<1	Oui
<b>Source d'OH : HONO</b>								
H1.10	220 ± 11		81 ± 4	32 ± 2	251 ± 8	283 ± 6	<1	Oui
H2.10	300 ± 15		148 ± 7	21 ± 1	50 ± 3	283 ± 6	<1	Oui
H3.10	476 ± 24		765 ± 38	31 ± 2	418 ± 14	283 ± 6	<1	Oui
H4.10	400 ± 20		672 ± 34	43 ± 2	678 ± 22	283 ± 6	<1	Oui
H5.10	452 ± 23		600 ± 30	34 ± 2	206 ± 7	283 ± 6	<1	Oui
H6.10	284 ± 14		576 ± 29	58 ± 3	290 ± 9	283 ± 6	<1	Oui
H1.20	804 ± 40		406 ± 20	221 ± 11	214 ± 7	293 ± 1	<1	Oui
H2.20	1602 ± 80		1663 ± 83	622 ± 31	423 ± 14	293 ± 1	<1	Oui
H3.20	802 ± 40		140 ± 7	36 ± 2	224 ± 7	293 ± 1	<1	Oui
H4.20	300 ± 15		170 ± 9	30 ± 2	186 ± 6	293 ± 1	<1	Oui
H5.20	790 ± 40		502 ± 25	132 ± 7	276 ± 9	293 ± 1	<1	Oui
H6.20	828 ± 41		636 ± 32	152 ± 8	280 ± 9	293 ± 1	<1	Oui
H7.20	391 ± 20		458 ± 23	44 ± 2	236 ± 8	293 ± 1	<1	Oui
H8.20	418 ± 21		379 ± 19	242 ± 12	613 ± 20	293 ± 1	<1	Oui
H9.20	205 ± 10		181 ± 9	42 ± 2	216 ± 7	293 ± 1	<1	Non
H1.30	188 ± 9		107 ± 5	37 ± 2	376 ± 12	304,5 ± 1,5	<1	Oui

H2.30	405 ± 20	210 ± 11	26 ± 1	451 ± 15	304,5 ± 1,5	<1	Oui
H3.30	732 ± 37	628 ± 31	148 ± 7	305 ± 10	304,5 ± 1,5	<1	Oui
H4.30	326 ± 16	258 ± 13	23 ± 1	212 ± 7	304,5 ± 1,5	<1	Oui
<b>Source d'OH : IPN</b>							
I1.10	1,94 ± 0,10	L.D	13 ± 1	695 ± 23	283 ± 1	<1	Oui
I2.10	1,21 ± 0,06	L.D	8 ± 0	67 ± 2	283 ± 1	<1	Oui
I3.10	1,51 ± 0,08	L.D	10 ± 1	153 ± 5	283 ± 1	<1	Oui
I4.10	1,15 ± 0,06	L.D	8 ± 0	22 ± 1	283 ± 1	<1	Oui
I5.10	2,06 ± 0,10	L.D	14 ± 1	284 ± 9	283 ± 1	<1	Oui
I1.30	1,95 ± 0,10	L.D	13 ± 1	243 ± 8	304,5 ± 1,5	<1	Oui
I2.30	0,92 ± 0,05	L.D	6 ± 0	58 ± 2	304,5 ± 1,5	<1	Oui
I3.30	1,04 ± 0,05	L.D	7 ± 0	112 ± 4	304,5 ± 1,5	<1	Oui
I4.30	1,11 ± 0,06	L.D	8 ± 0	159 ± 5	304,5 ± 1,5	<1	Oui
I5.30	2,11 ± 0,11	L.D	14 ± 1	523 ± 17	304,5 ± 1,5	<1	Oui
I1.20	1,25 ± 0,06	L.D	8 ± 0	804 ± 26	293 ± 1	<1	Non
I2.20	0,34 ± 0,02	L.D	L.D	578 ± 19	293 ± 1	<1	Non
I3.20	1,84 ± 0,09	L.D	13 ± 1	803 ± 26	293 ± 1	<1	Oui
I4.20	2,15 ± 0,11	L.D	14 ± 1	218 ± 7	293 ± 1	<1	Oui
I5.20	1,04 ± 0,05	L.D	7 ± 0	82 ± 3	293 ± 1	<1	Oui
I1.20.5	1,58 ± 0,08	L.D	11 ± 1	335 ± 11	293 ± 1	6 ± 1	Oui
I2.20.5	1,16 ± 0,06	L.D	8 ± 0	260 ± 9	293 ± 1	5 ± 1	Oui
I1.20.20	2,28 ± 0,12	L.D	15 ± 1	450 ± 15	293 ± 1	22 ± 3	Oui
I1.20.40	2,52 ± 0,13	L.D	17 ± 1	471 ± 15	293 ± 1	38 ± 2	Oui
I2.20.40	2,56 ± 0,13	L.D	17 ± 1	385 ± 13	293 ± 1	41 ± 2	Oui
I3.20.40	2,70 ± 0,14	L.D	18 ± 1	430 ± 14	293 ± 1	42 ± 2	Oui
I4.20.40	2,69 ± 0,14	L.D	18 ± 1	402 ± 13	293 ± 1	40 ± 2	Oui
I1.20.70	2,68 ± 0,13	L.D	18 ± 1	423 ± 14	293 ± 1	70 ± 2	Oui
I2.20.70	2,81 ± 0,14	L.D	19 ± 1	388 ± 13	293 ± 1	71 ± 2	Oui
I3.20.70	2,79 ± 0,14	L.D	19 ± 1	432 ± 14	293 ± 1	71 ± 2	Oui

*La nomenclature utilisée pour désigner les expériences est la suivante : la première lettre correspond à la source d'OH utilisée (NOx, HONO ou IPN), le premier nombre au numéro de l'expérience, le deuxième à la température en °C et le troisième à l'humidité relative en %.*

*L.D. comprend en dessous des limites de détection.*

### 3.2.1. Composition chimique du système réactionnel

Afin d'élucider les mécanismes réactionnels impliqués dans la formation d'AOS, il est d'abord essentiel d'identifier les composés en phase gazeuse et particulaire qui composent le mélange réactionnel.

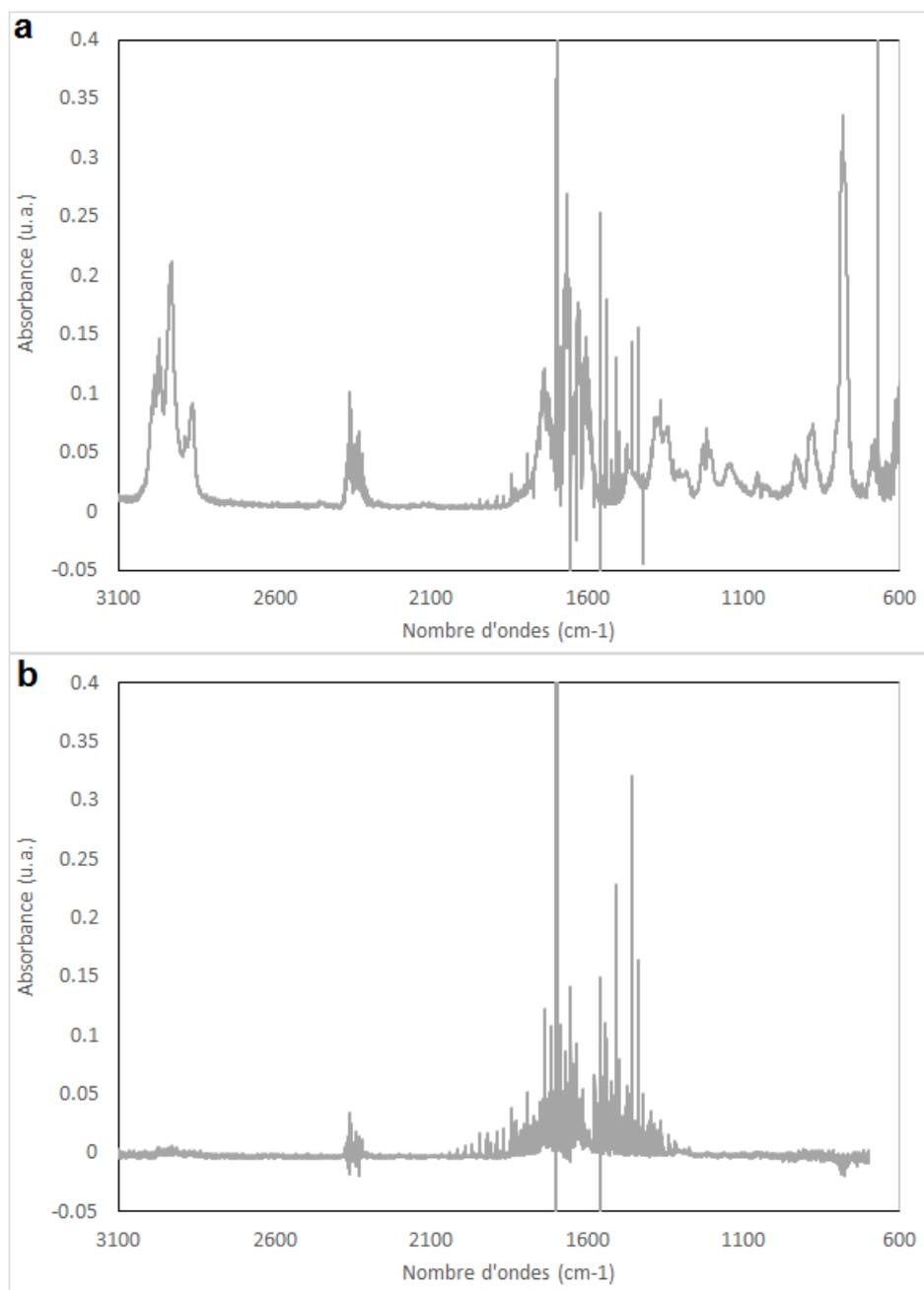
### **3.2.1.1. En phase gazeuse**

La composition chimique a ainsi été suivie par spectrométrie infrarouge (IRTF) et spectrométrie de masse (PTR-TOF-MS).

- **Exploitation des spectres infrarouges (IRTF)**

L'exploitation des spectres infrarouges acquis lors des expériences, nous a permis d'identifier et de suivre la variation des concentrations du n-dodécane, et de la source d'OH et ses principaux produits.

En exemple, nous avons présenté sur la Figure 68 le spectre infrarouge du mélange réactionnel obtenu après 30 min de photolyse et le spectre résiduel après soustraction de tous les composés identifiés pour une expérience typique de photooxydation, employant IPN comme source d'OH.



**Figure 68. Spectres IR du mélange réactionnel obtenus après 30 min de photolyse (a) et spectres résiduels (b) après soustraction de IPN, acétone, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub> et n-dodécane pour une expérience typique.**

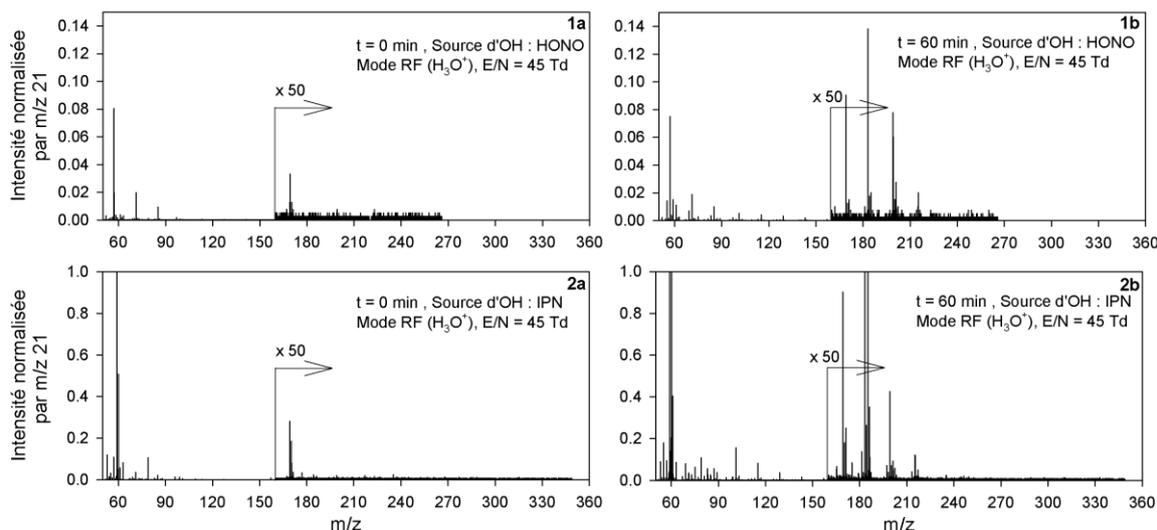
Comme nous pouvons l'observer sur le spectre résiduel, seules les bandes de l'eau (entre 2100 à 1200 cm<sup>-1</sup>) et du CO<sub>2</sub> (entre 2400 et 2200 cm<sup>-1</sup>) sont présentes, mais surtout aucun produit de réaction du n-dodécane n'est détecté par spectrométrie infrarouge. Cela s'explique par le fait que les composés gazeux, issus de l'oxydation du n-dodécane, ne sont pas en quantité suffisante pour être mis en évidence avec cette technique analytique, du fait soit de leur faible tension de vapeur, soit de leur rendement de production individuel trop faible (lui-même étant le résultat de la multiplicité des voies). Ainsi, le spectromètre infrarouge nous a principalement servi à suivre les concentrations des réactifs du système étudié ainsi que les concentrations des espèces

inorganiques et l'acétone, produit indirect de la photolyse de l'IPN. Finalement, aucune information mécanistique n'a pu être obtenue avec cette technique analytique.

- **Exploitation des spectres de masse (PTR-TOF-MS)**

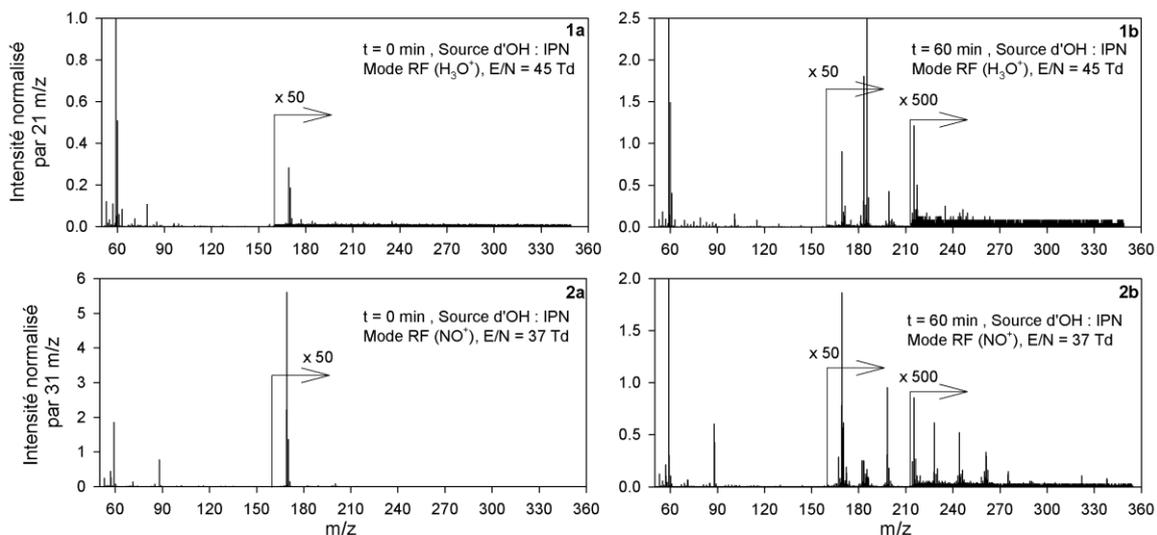
La phase gazeuse a, en outre, été suivie par le spectromètre infrarouge, mais a également été déterminée par deux spectromètres de masse à ionisation par transfert de proton et à analyse par haut temps de vol (PTR-TOF-MS). Au contraire du spectromètre infrarouge, lors des expériences de photooxydation, cette technique nous a permis de détecter et d'identifier de nombreux produits d'oxydation (cf. Figure 69 et Figure 70).

Pour deux expériences typiques de photooxydation, employant HONO et IPN comme source d'OH, l'exploitation des spectres de masse suggère que les produits d'oxydation formés au cours de la photooxydation sont identiques pour ces expériences (cf. Figure 69). Nous tenons, néanmoins, à nuancer nos propos puisque cette comparaison n'est que qualitative. Celle-ci est basée sur un nombre très limité d'ions ( $n=4$ , sans compter les isotopes en  $^{13}\text{C}$ ). Pour mémoire, seuls les ions supérieurs à  $m/z$  170 (masse du n-dodécane) sont investigués en raison de la fragmentation qui rend difficile l'interprétation de la partie inférieure des spectres de masse (cf. chapitre 2). De surcroît, bien que ces ions soient identiques, la composition chimique en phase gazeuse ne l'est pas forcément puisque l'oxydation dans les expériences employant IPN comme source d'OH est plus poussée en comparaison de celles avec HONO. En l'occurrence, ici, ces 4 ions correspondent à des produits de première génération (dodécane, dodécaneol, hydroxydodécane et le dihydrofurane), et par conséquent ne reflète pas la complexité de la composition chimique telle que nous pouvons l'observer sur les spectres de masse acquis en mode  $\text{RF}(\text{NO}^+)$  (cf. Figure 70).



**Figure 69. Spectres de masse des réactifs acquis en mode RF(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) avant (1) et après 60 min (2) de photooxydation, pour des expériences typiques employant HONO (a) et IPN (b) comme source d'OH.**

L'exploitation des spectres de masse met également en évidence la faible sensibilité du mode RF(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) en comparaison du mode RF(NO<sup>+</sup>) (cf. Figure 70), pour une expérience typique employant IPN comme source d'OH. Seuls 4 ions, ayant une masse supérieure à celle du n-dodécane (m/z 170), sont détectés en mode RF(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>), alors qu'en mode RF(NO<sup>+</sup>), 40 ions sont mesurés (sans tenir compte des isotopes en <sup>13</sup>C). Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, le mode RF(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) présente, en effet, une faible sensibilité puisque l'affinité protonique de l'eau est très proche de celle du n-dodécane. Bien que l'ajout d'une fonction oxygénée, via la fonctionnalisation, entraîne, en règle générale, une augmentation de l'affinité protonique, nous ne pouvons que constater un faible nombre d'ions détectés en mode RF(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>). Ainsi, dans ces travaux, le mode RF(NO<sup>+</sup>) a été essentiellement utilisé afin d'identifier les nombreux produits de réaction, puisque les deux PTR-TOF-MS n'étaient pas toujours disponibles en même temps.



**Figure 70. Spectres de masse des réactifs acquis avant (1a et 2a en mode RF( $\text{H}_3\text{O}^+$ )) et après 60 min de photooxydation (1b et 2b en mode RF( $\text{NO}^+$ ), pour une expérience typique employant IPN comme source d'OH.**

Finalement, l'association combinée de nos connaissances des mécanismes d'oxydation en chimie atmosphérique, des ions caractéristiques par famille chimique (cf. chapitre 2), de la haute résolution du PTR-TOF-MS et des tracés de formation des produits en fonction de la consommation du précurseur (cf. Figure 71 et Figure 72), nous a permis d'identifier au total 26 composés organiques (cf. Tableau 21). Il faut savoir que le tracé d'un produit primaire doit conduire à une pente à l'origine non nulle. Dans le cas contraire, nous considérons qu'il est de nième génération.

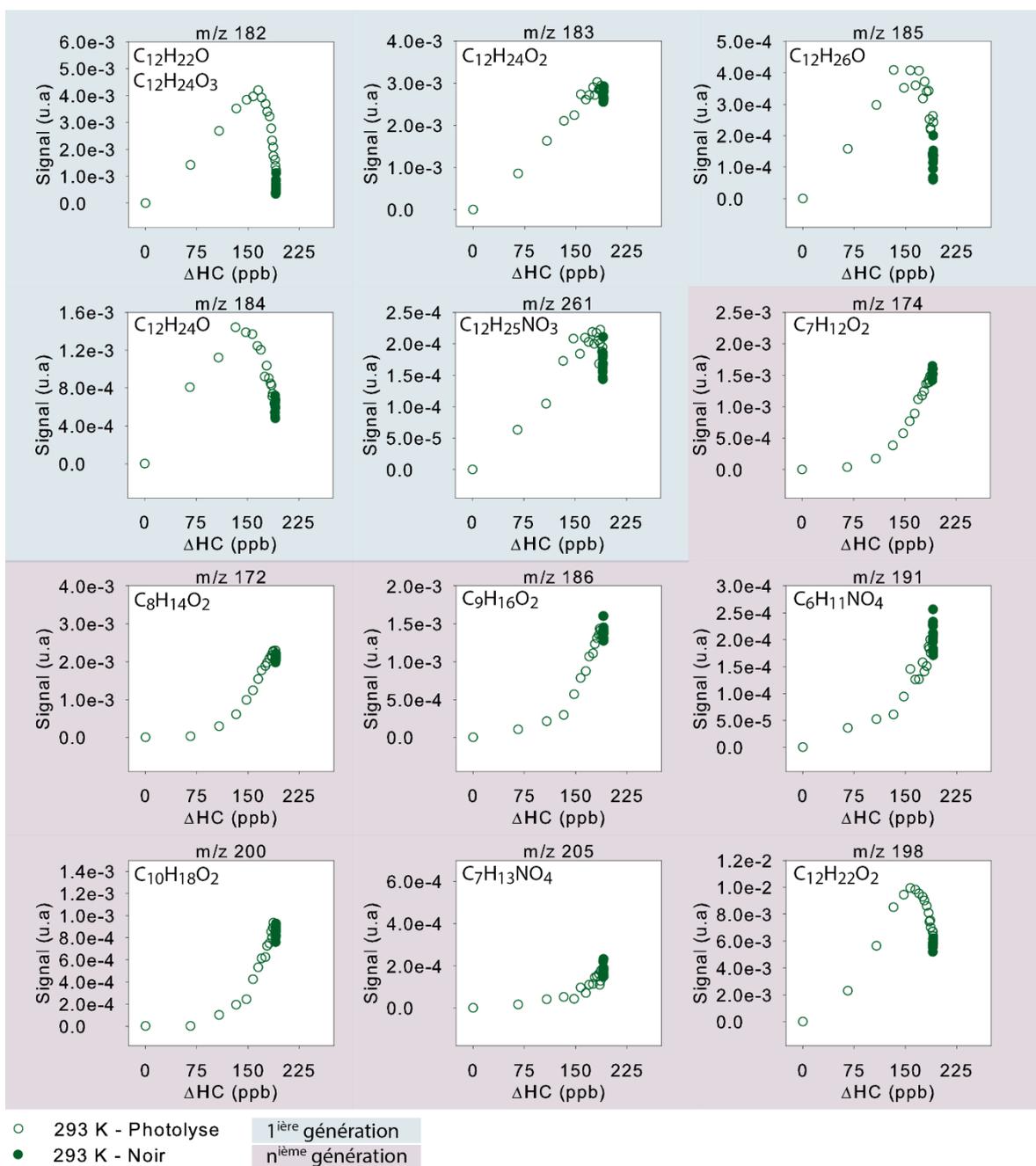


Figure 71. Tracés de formation des produits d'oxydation en fonction de la consommation du n-dodécane.

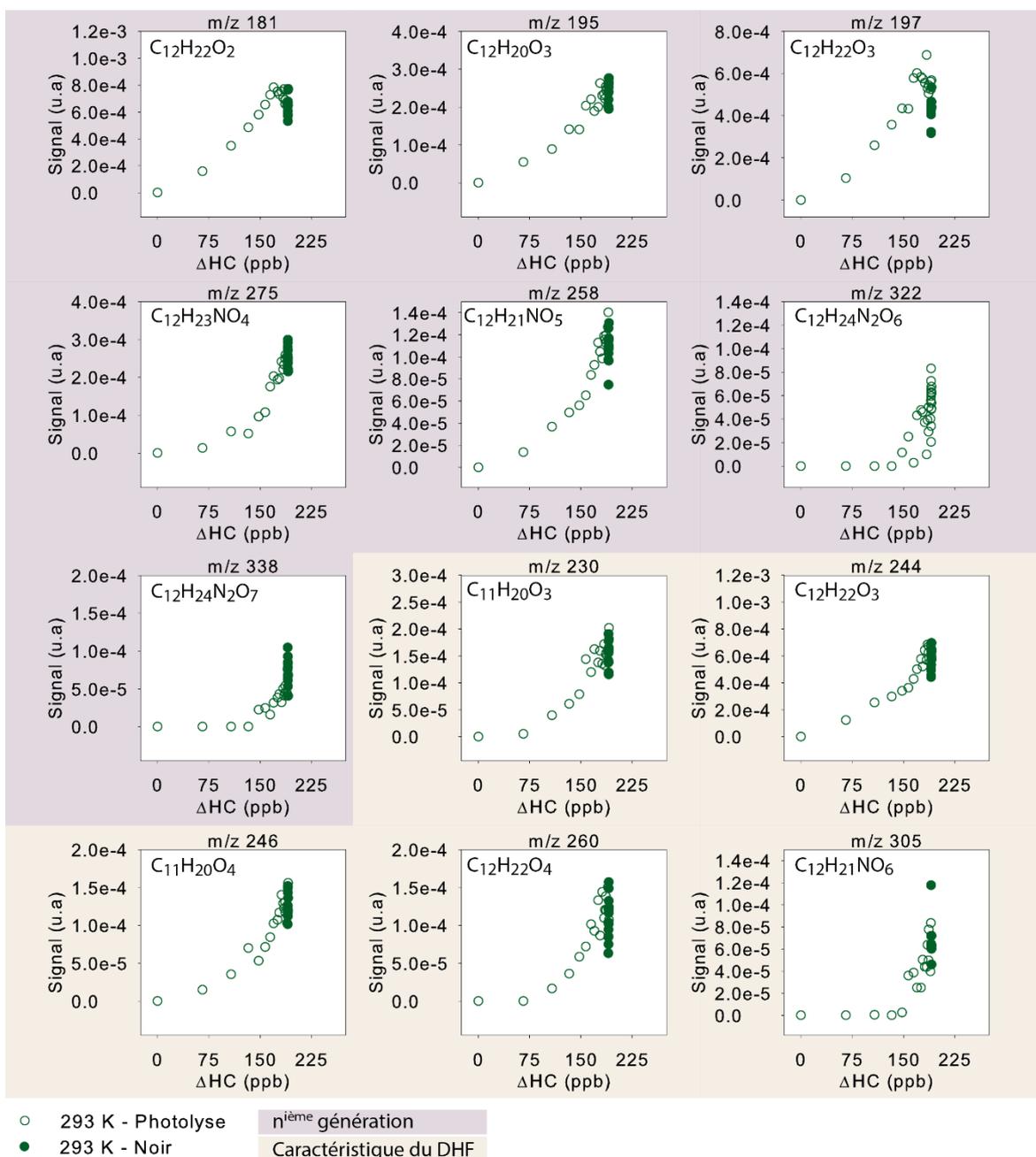


Figure 72. Suite de la Figure 71. DHF pour dihydrofurane.

Il est également intéressant de noter que pour certains de ces produits (m/z 244 :  $C_{12}H_{22}O_3$ , m/z 246 :  $C_{12}H_{20}O_4$ , m/z 260 :  $C_{12}H_{22}O_4$ ), nous pouvons observer une décroissance significative dans le noir. La perte de ces composés, caractéristiques de l'oxydation du dihydrofurane (cf. Tableau 21 et partie 3.2.2.2), pourrait être associée à une perte irréversible sur les parois du réacteur et/ou à des réactions de capture hétérogène sur les particules. Or, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, nous avons considéré un processus réversible global. Cette observation serait, ainsi, en contradiction avec notre hypothèse d'un dépôt réversible aux parois. Afin d'aller plus loin dans notre compréhension de ces processus, il sera nécessaire dans le futur d'investiguer le dépôt gazeux sur

une gamme étendue de volatilité dans des conditions contrôlées afin de minimiser les possibles réactions hétérogènes pouvant gêner nos observations.

**Tableau 21. Liste des composés gazeux identifiés après photooxydation du n-dodécane en présence de NOx. La position des fonctions est seulement illustrative puisque le PTR-TOF-MS est incapable de discriminer les possibles isomères formés.**

m/z mesurée en mode RF(NO <sup>+</sup> )	Formule moléculaire et masse exacte (M)	Structure proposée	Littérature <sup>a</sup>
<b>Produits de première génération</b>			
182.1600 (M) <sup>+</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O 182.1671		Lim and Ziemann, 2005 <sup>a</sup> Schilling Fahnstock et al, 2014 <sup>a</sup>
183.1798 (M-H) <sup>+</sup> 184.1776 (M) <sup>+</sup> 214,1754 (M+NO) <sup>+</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O 184.1827		
185.1859 (M-OH) <sup>+</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O 185.1984		
183.1798 (M-OH) <sup>+</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> 200.1776		Lim and Ziemann, 2005 <sup>a</sup> Schilling Fahnstock et al, 2014 <sup>a</sup>
199.1740 (M-OH) <sup>+</sup> 182.1600 (M-2OH) <sup>+</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> 216.1725		
261.1749 (M+NO) <sup>+</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub> 231.1834		
<b>Produits de nième génération</b>			
174.0726 (M+NO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> 128.0837		
172.0986 (M+NO) <sup>+</sup> 188.0899 (M+NO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> 142.0994		
176.0537 (M+NO) <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> 146.0579	N.I.	
186.1125 (M+NO) <sup>+</sup> 202.1125 (M+NO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> 156.1150		
191.0650 (M+NO) <sup>+</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub> 161.0688		
200.1333 (M+NO) <sup>+</sup> 216.1170 (M+NO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> 170.1385		
205.0849 (M+NO) <sup>+</sup>	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub> 175.0845		
198.1794 (M) <sup>+</sup> 228.1650 (M+NO) <sup>+</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> 198.1620		Schilling Fahnstock et al, 2014 <sup>a</sup>
181.1575 (M-OH) <sup>+</sup> 198.1794 (M) <sup>+</sup> 180.1504 (M-H <sub>2</sub> O) <sup>+</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> 198.1620		

212.1416 (M) <sup>+</sup> 211.1349 (M-H) <sup>+</sup> 195.1385 (M-OH) <sup>+</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> 212.1412		Schilling Fahnestock et al, 2014 <sup>a</sup>
196.1454 (M-H <sub>2</sub> O) <sup>+</sup> 197.1524 (M-OH) <sup>+</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> 214.1563		Zhang et al 2014
275.1625 (M+NO) <sup>+</sup> 291.1347 (M+NO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub> 245.1627		Lim and Ziemann, 2005 <sup>a</sup>
258.1350 (M-H) <sup>+</sup> 289.1574 (M+NO) <sup>+</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>5</sub> 259.1420		Schilling Fahnestock et al, 2014 <sup>a</sup>
322.1544 (M+NO) <sup>+</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> 292.1634		Lim and Ziemann, 2005 <sup>a</sup>
338.1552 (M+NO) <sup>+</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 308.1504		Lim and Ziemann, 2005 <sup>a</sup>
<b>Produits caractéristiques de l'oxydation du dihydrofurane</b>			
230.1328 (M+NO) <sup>+</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> 200.1412		
244.1549 (M+NO) <sup>+</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> 214.1563		Zhang et al 2014
246.1329 (M+NO) <sup>+</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> 216.1362		Zhang et al 2014
260.1496 (M+NO) <sup>+</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> 230.1518		Zhang et al 2014
305.1350 (M+NO) <sup>+</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>6</sub> 275.1369		Zhang et al, 2014

<sup>a</sup> : Les composés observés dans les études de Lim and Ziemann (2005) et Schilling Fahnestock et al. (2014) ont seulement été identifiés en phase particulaire.

N.I. pour non identifié.

Dans ce tableau, classé par produit de première génération, de nième génération et ceux issus de l'oxydation du dihydrofurane (DHF), nous pouvons remarquer une grande diversité de familles chimiques telles que des esters cycliques, des carbonyles esters, des carbonylés, des alcools,

des hydroxycarbonylés et des organonitrates. Au total, 26 espèces ont été identifiées, parmi celles-ci, certaines ont déjà été détectées alors que d'autres composés, eux, sont observés pour la première fois (13 au total), à notre connaissance.

Les composés détectés sont majoritairement fonctionnalisés, en accord avec notre stratégie d'analyse qui consistait à n'exploiter que la partie supérieure des spectres de masse ( $> m/z$  170), c'est-à-dire à analyser toutes les molécules résultant d'une fonctionnalisation. Quand bien même nous aurions exploité l'ensemble du spectre, l'absence de mesures quantitatives, en raison de manque de standards, nous aurait contraints dans notre objectif de détermination des voies réactionnelles majoritaires, i.e. les rapports de branchement entre la fonctionnalisation et la fragmentation. Il faut savoir que la réponse instrumentale du PTR-TOF-MS peut être très différente d'une molécule à une autre. Ainsi, les signaux bruts de molécules différentes ne sont pas comparables et ne nous permet pas d'effectuer de comparaison.

Par ailleurs, nous pouvons remarquer que les produits détectés sont relativement peu fonctionnalisés et sont essentiellement de premières et deuxièmes générations, ce qui montrerait que nous avons une description de la réactivité assez peu étendue. Toutefois, l'absence de composés de génération supérieure pourrait s'expliquer par le fait que ceux-ci se trouveraient majoritairement en phase particulaire puisqu'ils possèdent des pressions de vapeur saturante très faible. Nous pourrions également penser que l'absence de ces composés pourrait s'expliquer par le fait que les espèces de premières et deuxièmes générations subiraient une fragmentation.

Finalement, bien que ces mesures par PTR-TOF-MS apportent de nouvelles informations, elles ne nous permettent pas de répondre à l'un de nos objectifs, i.e. évaluer la compétition entre la fonctionnalisation et la fragmentation. Pour répondre à celui-ci, d'autres types d'analyses seraient nécessaires comme la chromatographie en ligne en phase gazeuse (GC) et en phase liquide (LC), qui permettraient assurément d'apporter des informations complémentaires au PTR-TOF-MS. Il est vrai, ces techniques permettraient d'analyser des COVs volatils à très volatils, avec les GC, et des COVs relativement lourds, avec les LC.

Les mécanismes réactionnels de formation, eux, seront détaillés dans la partie 3.2.2.

### **3.2.1.2. En phase particulaire**

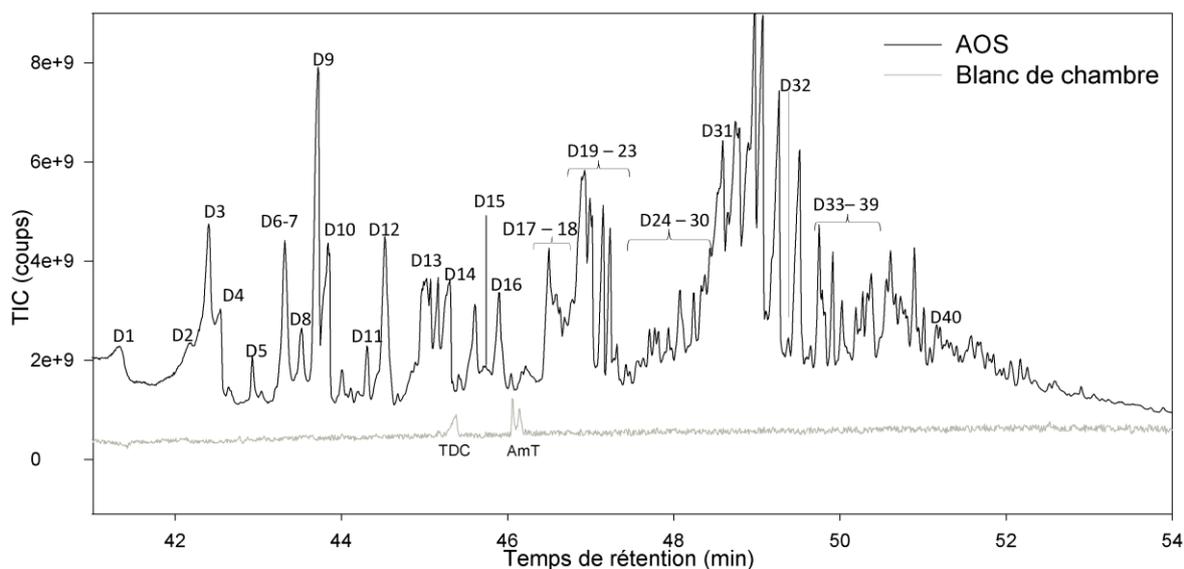
La composition chimique en phase particulaire a été analysée par des techniques de chromatographie couplées à la spectrométrie de masse afin d'identifier et déterminer les structures moléculaires. Ces dernières sont la SFE-GC-MS et la LC/ESI-UHR-MS. Les formules élémentaires ont

également été identifiées, avec un nanoESI-UHR-MS en mode négatif et attribuées aux composés organiques avec une masse de 50 à 900 m/z. Il est important de noter que seules les expériences menées à 70% d'humidité relative ont été analysées avec le nanoESI-UHR-MS et la LC/ESI-UHR-MS.

- **Analyse par SFE-GC-MS**

Malgré, la grande sensibilité de cette technique, l'analyse des blancs de chambre systématiquement collectés lors de chaque expérience s'est relevée très satisfaisante et pratiquement dénué de contaminations mesurables. Ainsi, la Figure 73 présente des analyses chromatographiques typiques d'expérience de photooxydation du n-dodécane par SFE-GC-MS, représentant un blanc de chambre et un prélèvement d'AOS. Comme nous pouvons le constater sur cette figure, seuls les étalons internes sont présents dans l'analyse du blanc de chambre qui correspond à un prélèvement des réactifs avant photolyse. Ce résultat confirme ainsi les résultats obtenus lors des expériences de photooxydation dépourvue de précurseur d'AOS, qui montrait une production d'AOS résiduelle nulle. Parmi les nombreux composés détectés avec cette technique, 40 espèces ont été identifiées par différents moyens d'identification. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, ces derniers sont :

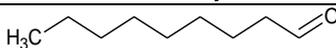
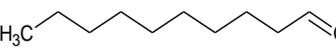
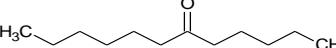
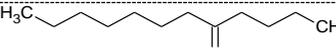
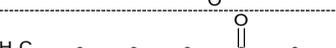
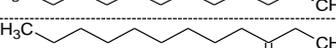
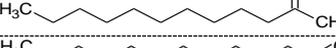
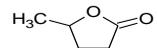
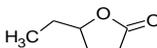
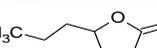
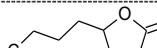
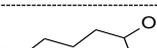
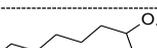
- une identification est considérée comme certaine, lorsqu'un standard authentique est disponible ;
- une identification est considérée comme probable, lorsque nous effectuons une interprétation du spectre de masse et une comparaison du spectre avec des spectres références issus de la bibliothèque du NIST.

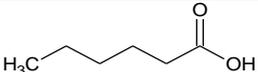
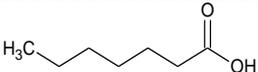
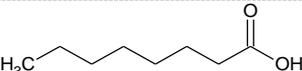
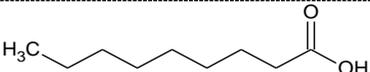
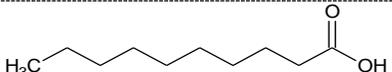
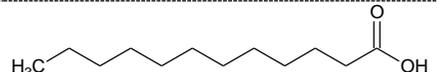
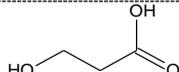
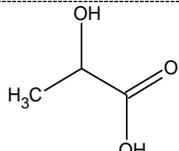
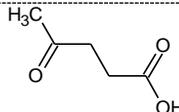
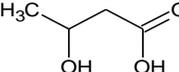
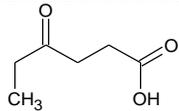
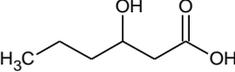


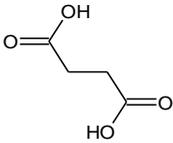
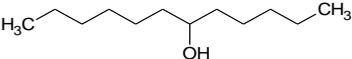
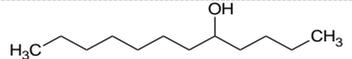
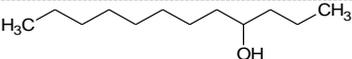
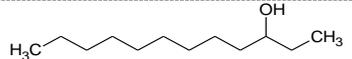
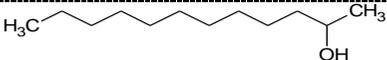
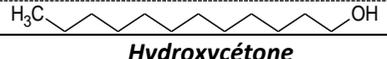
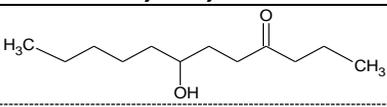
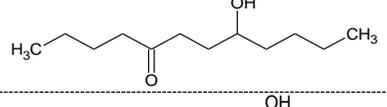
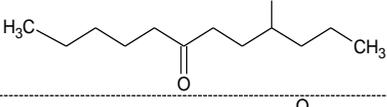
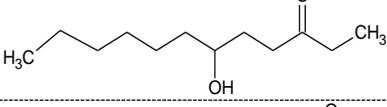
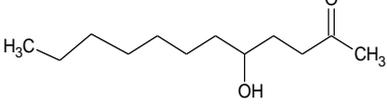
**Figure 73. Analyses chromatographiques typique de la phase particulaire en SFE-GC-MS pour un prélèvement d'AOS (exp. I3.20) et un blanc de chambre (exp. I3.20).  $D_i$  est le symbole qui indique un composé identifié, où  $i$  est le numéro de molécule. TDC (tridécano) et AmT (acide m-toluique) sont les étalons internes à l'analyse.**

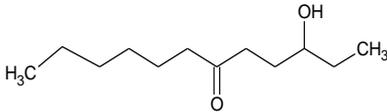
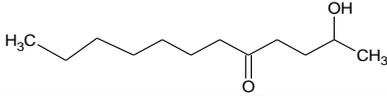
L'ensemble des composés identifiés avec la SFE-GC-MS est donné dans le Tableau 22. Un numéro d'identification,  $D_i$ , où  $i$  est le numéro de la molécule, est attribué à chaque produit de réaction afin de faciliter la lecture du tableau. La méthode d'identification ainsi que les références des précédentes observations sont données.

Tableau 22. Liste des composés identifiés en phase particulaire avec la SFE-GC-MS après photooxydation du n-dodécane en présence de NOx.

Composé	Masse	Masse dérivatisée	Structure	Littérature	Méthode d'identification	Di
<b>Carbonylé</b>						
nonanal	142				standard	D5
décanal	158				standard	D10
6-dodecanone	184				Nist	D19
5-dodecanone	184				Nist	D20
4-dodecanone	184				Nist	D21
3-dodecanone	184				Nist	D22
2-dodecanone	184				standard	D23
dodécanal	184				standard	D24
<b>Ester cyclique (lactone)</b>						
5-Methyldihydrofuran-2(3H)-one (γ-pentalactone)	100				standard	D1
5-ethyldihydrofuran-2(3H)-one (γ-hexalactone)	114				standard	D4
5-propyldihydrofuran-2(3H)-one (γ-heptalactone)	128				standard	D9
5-butyldihydrofuran-2(3H)-one (γ-octalactone)	142				standard	D14
5-pentyldihydrofuran-2(3H)-one (γ-nonolactone)	156				standard	D17
5-hexyldihydrofuran-2(3H)-one (γ-decanolactone)	170				standard	D31
<b>Acide carboxylique</b>						

acide hexanoïque	116	188		standard	D3
acide heptanoïque	130	202		standard	D9
acide octanoïque	144	216		standard	D13
acide nonanoïque	158	230		standard	D18
acide decanoïque	172	244		standard	D28
acide dodécanoïque	200	272		standard	D40
acide 3-hydroxypropanoïque	90	234		Nist	D6
acide 2-hydroxypropanoïque	90	234		standard	D2
acide 4-oxopentanoïque	116	188		standard	D7 <sup>a</sup>
acide 3-hydroxybutanoïque	104	248		Nist	D8 <sup>a</sup>
acide 4-oxohexanoïque	130	202		Nist	D12 <sup>a</sup>
acide 3-hydroxyhexanoïque	132	276		Nist	D15 <sup>a</sup>

acide butanedioïque	118	262			standard	D16
<b>Alcool</b>						
6-dodecanol	186	258			interprétation	D25
5-dodecanol	186	258			interprétation	D26
4-dodecanol	186	258			interprétation	D27
3-dodecanol	186	258			interprétation	D29
2-dodecanol	186	258			standard	D30
1-dodecanol	186	258			interprétation	D32
<b>Hydroxycétone</b>						
7-hydroxy-4-dodecanone	200	272		Zhang et al, 2014 <sup>b</sup> Schilling Fahnestock et al, 2014	interprétation	D33
8-hydroxy-5-dodecanone	200	272		Zhang et al, 2014 <sup>b</sup> Schilling Fahnestock et al, 2014	interprétation	D34
9-hydroxy-6-dodecanone	200	272		Zhang et al, 2014 <sup>b</sup> Schilling Fahnestock et al, 2014	interprétation	D35
6-hydroxy-3-dodecanone	200	272		Zhang et al, 2014 <sup>b</sup> Schilling Fahnestock et al, 2014	interprétation	D36
5-hydroxy-2-dodecanone	200	272		Zhang et al, 2014 <sup>b</sup> Schilling Fahnestock et al, 2014	interprétation	D37

3-hydroxy-6-dodecanone	200	272		Zhang et al, 2014 <sup>b</sup> Schilling Fahnestock et al, 2014	interprétation	D38
2-hydroxy-5-dodecanone	200	272		Zhang et al, 2014 <sup>b</sup> Schilling Fahnestock et al, 2014	standard	D39

<sup>a</sup>: Ces espèces n'ont pas été détectées lors des expériences avec HONO comme source d'OH.

<sup>b</sup>: Les hydroxycétones observés dans les études de Zhang et al. (2014) et Schilling Fahnestock et al. (2014) ont été, respectivement, identifiés en phase gazeuse et particulaire.

Dans ce tableau, nous distinguons cinq familles chimiques de composés : les carbonyles, les esters cycliques, les alcools, les acides carboxyliques et les hydroxycétones. Ces produits de réaction possèdent entre 3 à 12 atomes de carbone, montrant ainsi des espèces essentiellement issues de processus de fragmentation ( $n=20$ ) et de fonctionnalisation ( $n=20$ ). Parmi les 40 composés identifiés, 33 (D1-32, D40) sont observés pour la première fois à partir de l'oxydation du n-dodécane par le radical OH en présence de NOx. Ces derniers sont des carbonyles (D5, D10 et D19-24), des lactones (D1, D4, D9, D14, D17, D31) et des acides carboxyliques (D2-3, D6-9, D12-13, D15-16, D18, D28 et D40). Bien que les hydroxydodécanones aient été précédemment observés dans les études expérimentales de Zhang *et al.* (2014) en phase gazeuse et de Schilling-Fahnestock *et al.* (2015) en phase particulaire, ces travaux sont les premiers à caractériser et déterminer les différents isomères.

Ainsi, ces données pourront servir de points de contrainte pour développer les modèles mais également être exploitées afin de vérifier les relations de structure réactivité utilisées par ces mêmes modèles. Les mécanismes réactionnels de formation de l'ensemble des produits de réaction identifiés seront discutés dans la partie 3.2.2.

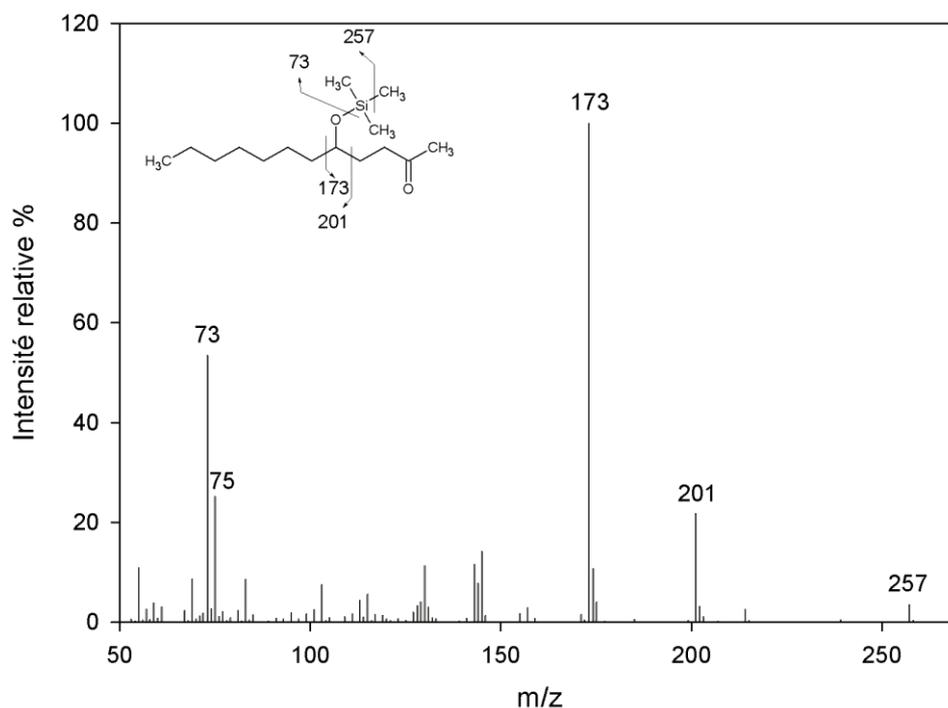
21 composés ont été déterminés à partir d'un standard commercial ou synthétisé, 8 à partir de la bibliothèque du NIST (2011) et 11 à partir de l'interprétation du spectre de masse.

La détermination d'une structure moléculaire par interprétation d'un spectre de masse repose sur une analyse pertinente des ions formés après impact électronique et évidemment des temps de rétention.

Prenons l'exemple de l'identification des 1,4-hydroxydodécanones (D33-39). Puisque la colonne installée sur le GC est apolaire, l'ordre de sortie est déterminé par la longueur des chaînes alkyles de ces composés. Par conséquent, les isomères pour lesquels la sous-structure  $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-$  se trouve à proximité de l'extrémité de la molécule auront alors des temps de rétention supérieur à ceux pour lesquels la sous-structure se trouve plus proche du milieu de la molécule. Un comportement similaire a également été observé dans l'étude de Reisen *et al.* (2005) pour des 1,4-hydroxycarbonyles, où par exemple le 4-hydroxy-octanal possède un temps de rétention plus élevé que les 1,4-hydroxyoctanones pour une colonne similaire à la nôtre. Si la tendance se confirme pour les 1,4-hydroxydodécanones, alors les isomères, ayant la plus longue chaîne alkyle, auront les temps de rétentions les plus élevés.

Afin d'évaluer l'effet de la structure des isomères sur les temps de rétention, des séries d'ions spécifiques à ces isomères, pour chacun des pics chromatographiques, ont été examinés. Un mécanisme de fragmentation relativement simple a été proposé, afin d'expliquer les ions majeurs

formés après impact électronique. Ce dernier est illustré sur la Figure 74, sur la base d'un standard authentique, le 5-hydroxy-2-dodécane (M = 200.18 g/mol, M<sub>dérivé</sub> = 272,24 g/mol), synthétisé par Marc David au laboratoire. Le protocole de synthèse ainsi que le chromatogramme de la solution et le spectre de masse associé sont présentés en annexe 9.



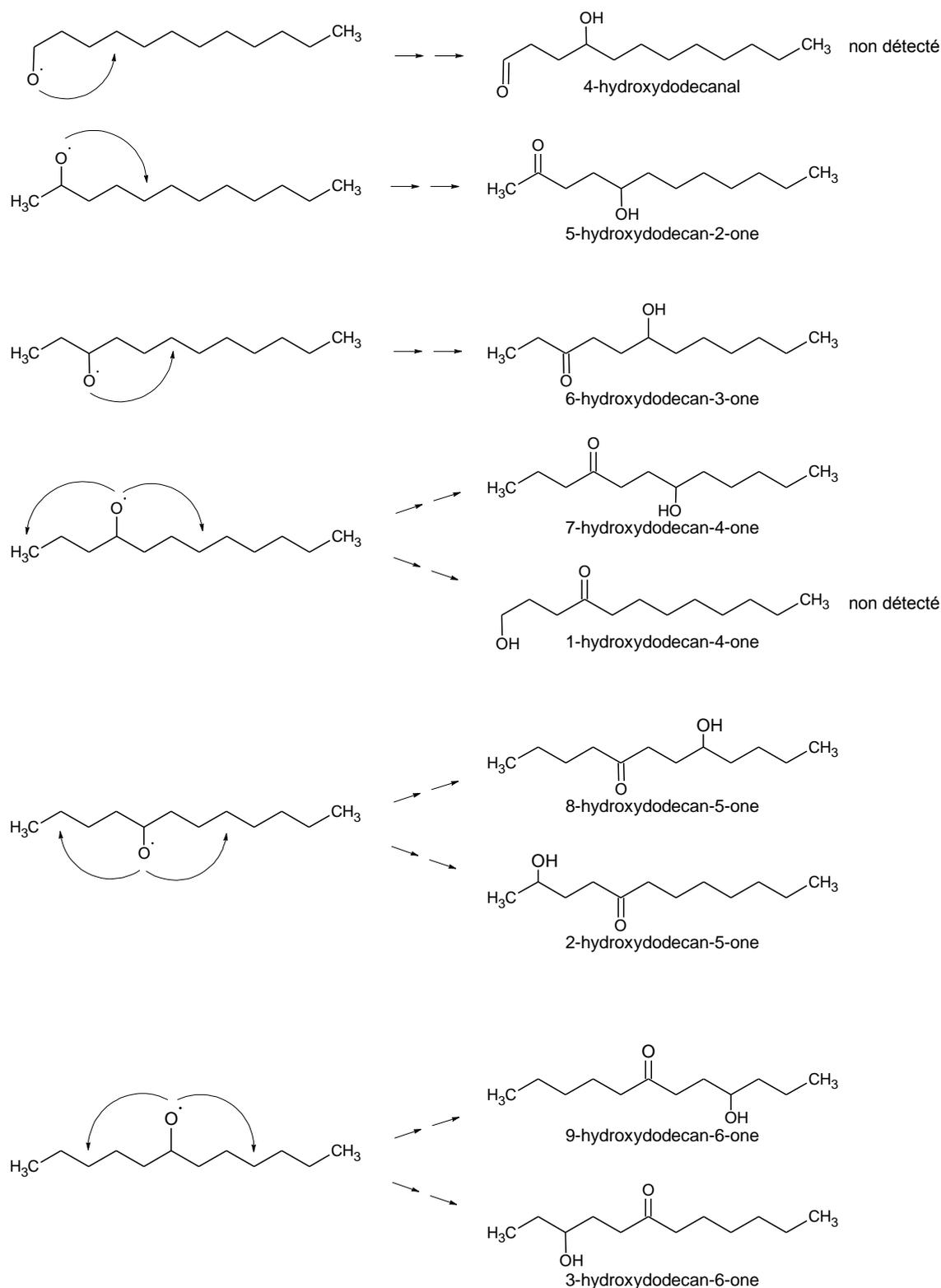
**Figure 74. Spectre de masse en impact électronique du 5-hydroxy-2-dodécane**

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la présence des ions 73 et 75 montre que la molécule possède un groupement –OH et/ou –COOH. L'absence/présence des ions 117 et/ou 147 indique, respectivement, si la molécule possède une fonction carboxyle et/ou plusieurs fonctions possédant un hydrogène labile. Au regard du spectre de masse, nous pouvons ainsi confirmer que seule une fonction hydroxy est substituée par le BSTFA. La perte facilitée d'un alkyle (M-15) sur le groupement triméthylsilyle (TMS), nous permet de déterminer la masse moléculaire du composé. Par ailleurs, les ions (173 et 201 dans l'exemple en Figure 74) issus de la rupture en alpha de la fonction O-TMS permet de localiser la position de la fonction.

Sur la base des fragments caractéristiques déterminés pour le standard authentique, il est possible de proposer les ions formés pour chaque isomère ainsi que d'associer chaque pic chromatographique à une structure. L'ensemble de ces informations peut ainsi être utilisé afin de déterminer si la longueur de la chaîne alkyle gouverne les temps de rétention.

Pour la suite de cette discussion, il est essentiel de déterminer combien et quels isomères sont formés après l'oxydation du n-dodécane en présence de NOx. La Figure 75 récapitule l'ensemble des isomères possibles, après isomérisation des différents radicaux alcoyles produits lors de la photooxydation.

En conséquent, neuf isomères sont susceptibles d'être détectés. Il est également utile de déterminer la longueur de la chaîne alkyle la plus longue qui se trouve du côté de la fonction cétone ou hydroxy. Pour ce faire, nous utiliserons le facteur  $C_{n+i}$ , où n correspond au nombre de carbone de la chaîne, et i un indice égal à 0 ou -1, avec 0 correspondant à la chaîne la plus longue du côté de la fonction cétone et -1 du côté de la fonction hydroxy. Dans le cas où, les deux chaînes alkyles sont de même longueur alors l'indice i est égal à 0. Par exemple, la valeur du facteur  $C_{n+i}$  pour le 5-hydroxy-2-dodécanone est  $C_{n+i} = 6$ , avec  $n = 7$  et  $i = -1$ .



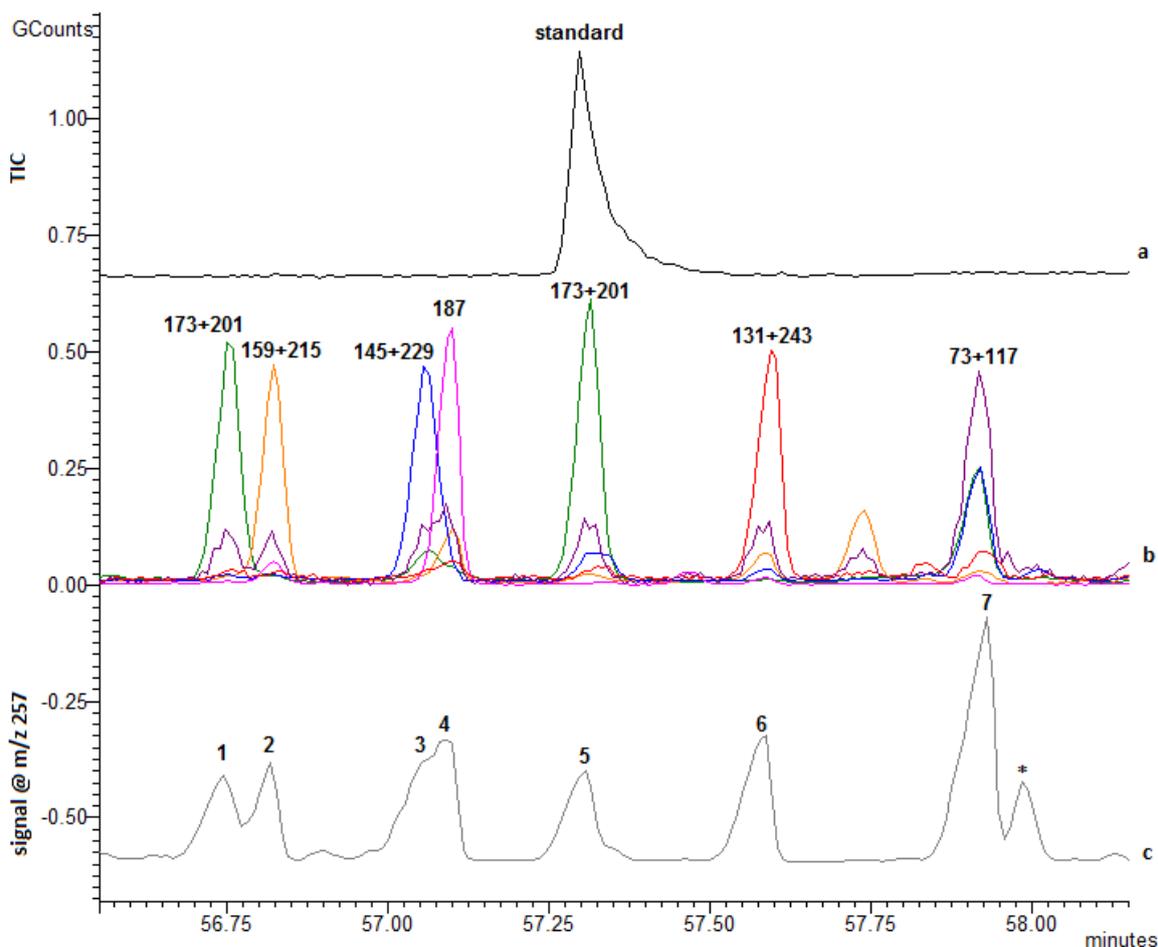
**Figure 75. Formation des isomères du 1,4-hydroxydodécanone. Diversité des possibilités d'isomérisation des différents radicaux alcoyles, produits au cours de l'oxydation du n-dodécane par le radical OH en présence de NOx.**

Le chromatogramme de la partie inférieure dans la Figure 76 représente la contribution pure du signal issu de l'ion 257, correspondant à la masse moléculaire de l'1,4-hydroxydodécanone moins

un fragment alkyle (cf. Figure 74), pour l'analyse de l'AOS. Sur ce dernier, nous pouvons clairement distinguer sept pics chromatographiques. L'acide dodécanoïque, qui possède la même masse moléculaire que les 1,4-hydroxydodécanones, est associé au huitième pic et a été identifiée à partir de l'analyse de son standard. Bien que les paires de pic 1-2 et 3-4 soient coéluées, la construction des chromatogrammes à partir du signal des ions caractéristiques de chaque isomère permet de distinguer et d'associer chaque pic à un isomère (cf. chromatogrammes du milieu dans la Figure 76). Les ions utilisés afin de déterminer ces derniers et les valeurs des facteurs  $C_i$  sont listés dans le Tableau 23.

**Tableau 23. Pics chromatographiques désignés sur la Figure 76 et classé par ordre d'élution croissant, valeurs des facteurs  $C_i$ , et fragments caractéristiques des isomères du 1,4-hydroxydodécanone formés après photooxydation du n-dodécane en présence de NOx**

Isomères du 1,4-hydroxydodécanone	Pics	$C_{n+i}$	Ions
7-hydroxy-4-dodécanone	1	4	173+201
8-hydroxy-5-dodécanone	2	4	159+215
9-hydroxy-6-dodécanone	3	5	145+229
6-hydroxy-3-dodécanone	4	5	187
5-hydroxy-2-dodécanone	5	6	173+201
3-hydroxy-6-dodécanone	6	6	131+243
2-hydroxy-5-dodécanone	7	7	73+117



**Figure 76. Analyse d'un standard authentique (5-hydroxy-2-dodécanone) (a) et d'AOS (exp. I3.20) prélevés (b et c). En gris, signal de l'ion  $m/z$  257 ; en couleur signaux des ions illustrés ; « \* » correspond à l'acide dodécanoïque et TIC au signal brut pour « Total Ion Count ».**

Outre l'analyse du standard authentique du 5-hydroxy-2-dodécanone (pic 5 sur la Figure 76) qui confirme la formation de ce composé avec certitude (cf. Figure 76 et Tableau 23), nous pouvons remarquer que la valeur du facteur  $C_{n+i}$  est proportionnel au temps de rétention et démontre ainsi que  $C_{n+i}$  est déterminant dans l'analyse de ces composés. Il est également intéressant de noter que nous ne détectons pas les isomères 1-hydroxy-4-dodécanone et 4-hydroxy-dodécanal, formé, respectivement, à partir des radicaux 4-alcoyle et 1-alcoyle. Nous ne savons pas s'ils sont coélus avec un autre pic rendant leur détermination difficile ou bien s'ils sont en dessous des limites de détection. Sur la base des facteurs  $C_{n+i}$ ,  $C_{n+i} = 8$  pour le 1-hydroxy-4-dodécanone et  $C_{n+i} = 7$  pour le 4-hydroxy-dodécanal, ils pourraient être coélus avec le pic 7 ou s'éluer plus tard. Cependant, les tentatives de recherche de ces composés ce sont révélées infructueuses. Néanmoins, à partir de la relation de structure réactivité de Kwok and Atkinson (1995), l'arrachement d'un hydrogène par le radical OH ou pendant l'isomérisation du radical 4-alcoyle sur la position 1 en  $\text{CH}_3$  du n-dodécane

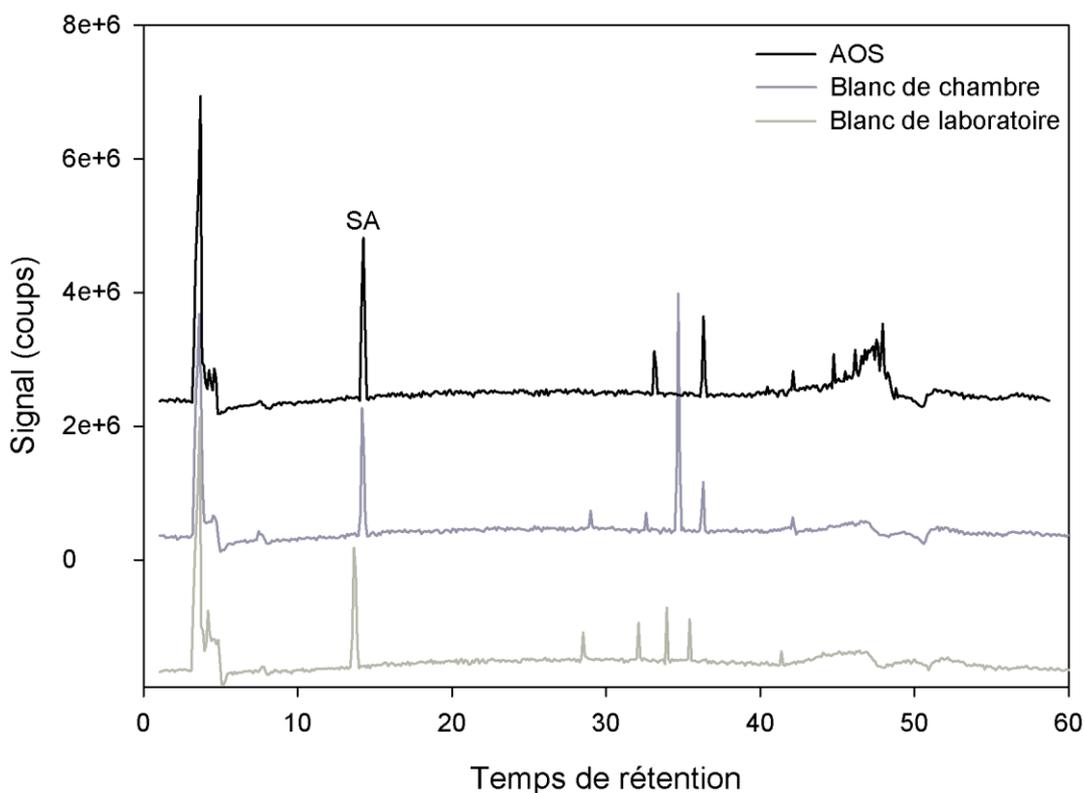
est dix fois plus lente que sur un CH<sub>2</sub>, ainsi ces composés sont produits en très faible quantité et ne contribuent donc pas de manière significative sur la somme totale des quantités formées de ces isomères.

Ainsi, cette stratégie, illustrée avec les 1,4-hydroxydodécanones, et appliquée à l'analyse de la composition chimique en phase particulaire, a menée à l'identification de 40 composés. Les spectres de masse de l'ensemble des composés identifiés au moyen de l'analyse d'un standard, de la bibliothèque du Nist et par interprétation sont répertoriés en annexe 10.

- **Analyse par LC/ESI-UHR-MS**

La Figure 77 présente des analyses chromatographiques typiques d'expérience de photooxydation du n-dodécane par LC/ESI-UHR-MS, représentant un blanc de laboratoire (filtre vierge ayant été conditionné de la même manière que l'ensemble des échantillons), un blanc de chambre et un prélèvement d'AOS. Outre l'étalon interne à l'analyse, le blanc de chambre et de laboratoire présentent de nombreuses contaminations. Sans pouvoir totalement exclure un problème avec le réfrigérateur, ces contaminations sont très probablement liées aux manipulations, matériels et solvants utilisés lors de l'extraction de la phase particulaire puisque les blancs en SFE-GC-MS présentent bien moins d'impuretés et que nos échantillons sont conservés dans un réfrigérateur dépourvu de solvants. L'analyse de l'AOS, elle, semble présenter de nombreux produits de réaction pour des temps de rétention compris entre 40 et 50 minutes, qui cependant présentent une mauvaise résolution. En d'autres termes, ces composés ont des temps de rétention similaires, et donc ces derniers sont coélus rendant l'analyse du chromatogramme complexe.

Bien que le chromatogramme montre une matrice non résolue, il est tout de même possible de proposer des formules élémentaires à partir des ions pseudo-moléculaires puisque la source ESI est une technique d'ionisation douce. Une fois les ions identifiés, des analyses en spectrométrie de masse en tandem ont permis de fragmenter ces derniers à l'aide d'une cellule de collision afin d'obtenir des fragments caractéristiques et ainsi confirmer la structure du composé.

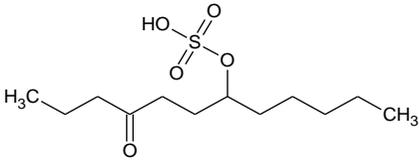
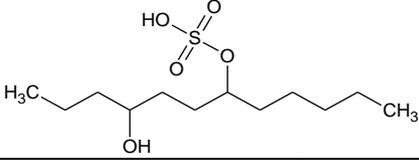
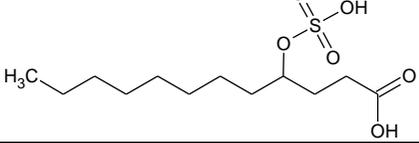


**Figure 77. Analyses chromatographiques typiques (exp. I1.20.70) par LC/ESI-UHR-MS. En gris, le signal du blanc de chambre ; en gris foncé, le signal du blanc de laboratoire ; en noir, le signal des particules prélevés pendant une expérience. L'acide succinique, SA, est l'étalon interne à l'analyse.**

L'ensemble des composés identifiés avec la LC/ESI-UHR-MS, six au total excluant le nombre d'isomères, est donné dans le Tableau 24. Tout comme pour la SFE-GC-MS, un numéro d'identification,  $D_i$ , est attribué à chaque produit de réaction afin de faciliter la lecture du tableau.

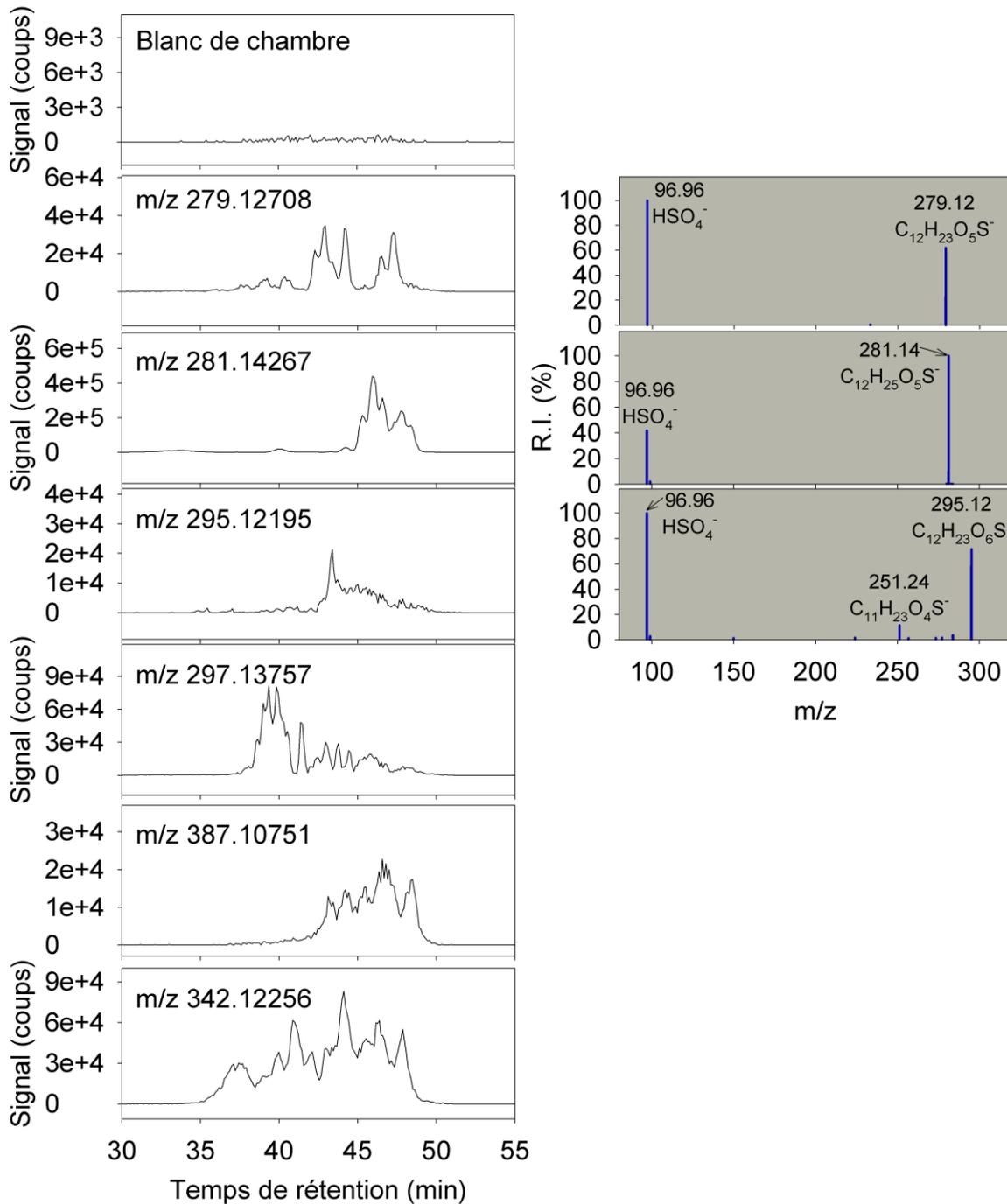
Dans ce tableau, sont listés essentiellement des organosulfates, dont la chaîne du précurseur d'AOS est conservée. Ces produits de réaction sont, en grande partie, identifiés pour la première fois à partir de l'oxydation du n-dodécane par le radical OH en présence de NOx, hormis les dodécanones sulfates qui ont également été observés expérimentalement dans l'étude de Riva *et al.* (2016). Les mécanismes réactionnels de formation de l'ensemble des composés identifiés seront discutés dans la partie 3.2.3.

Tableau 24. Liste des composés identifiés en phase particulaire avec la LC/ESI-UHR-MS après photooxydation du n-dodécane en présence de NOx. Les structures sont proposées sur la base des mécanismes réactionnels (cf. partie 3.2.2.5.)

Masse mesurée [M-1]	Erreur ppm	Composé	Formule moléculaire	Structure proposée	Nombre d'isomères	Littérature	D <sub>i</sub>
279.12701	-0.565	1,4-dodécanone-sulfate	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub> S		7	Riva <i>et al.</i> (2016) – 3 isomères de position en 1,3	D41
281.14267	-0.526	1,4-dodécanol-sulfate	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub> S		6		D42
295.12195	-0.449	4-hydroxy-1-(3-oxopentyl)heptyl hydrogen sulfate	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> S		1		D43
297.13757	-0.547	N.I.	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub> S	N.I.	≤10		D44
342.12256	-0.733	N.I.	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>8</sub> S	N.I.	≤9		D45
387.10751	-0.979	N.I.	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> S	N.I.	≤4		D46

N.I. : non identifié.

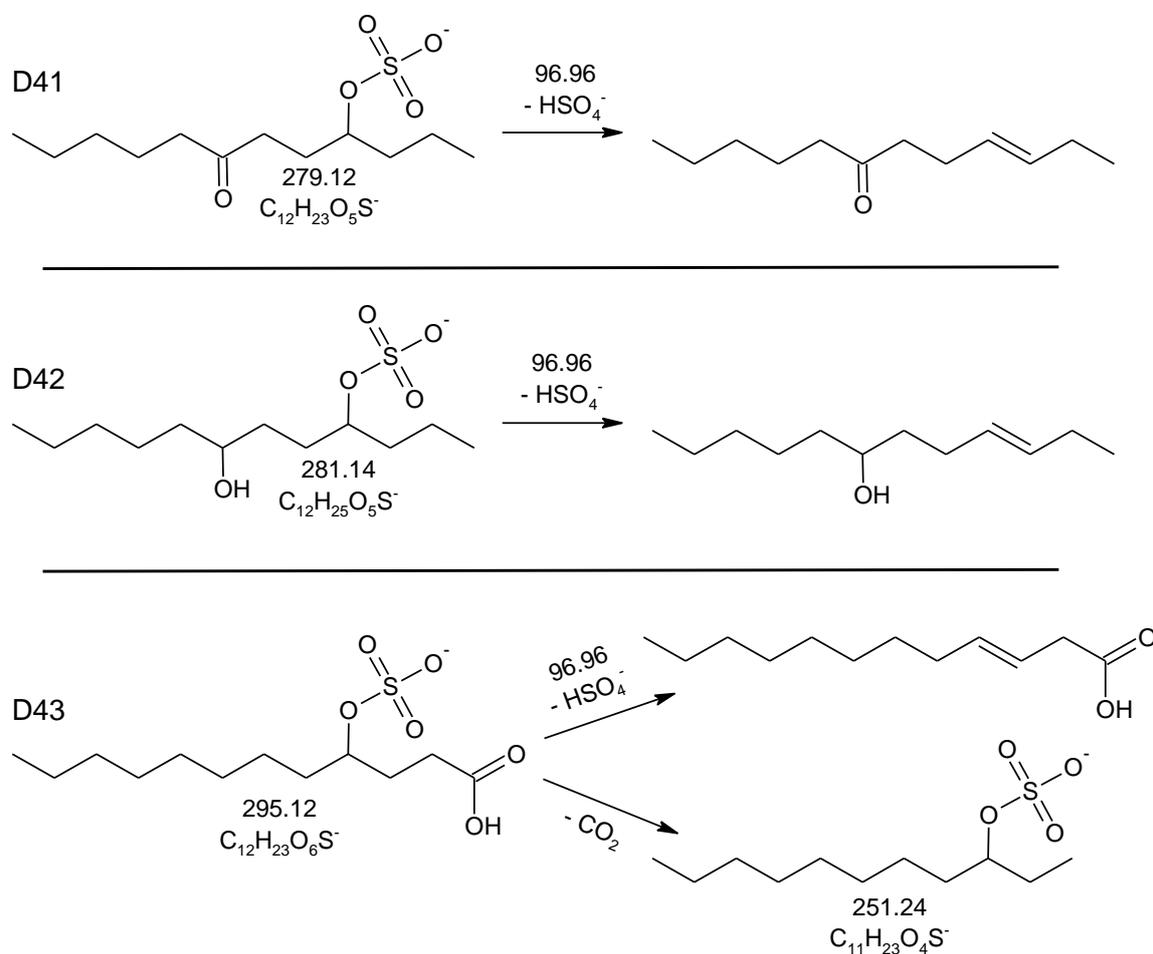
La Figure 78 illustre sur la gauche les chromatogrammes des composés identifiés et leur spectre de masse MS/MS respectif sur la droite lorsqu'ils sont disponibles.



**Figure 78. A gauche : Analyse typique de particules prélevées lors d'une expérience de photooxydation (exp. 11.20.70) par LC/ESI-UHR-MS. A droite : Spectres MS/MS des ions correspondant lorsqu'ils sont disponibles. L'analyse du blanc de chambre est construite à partir des signaux issus des ions des composés dans l'AOS (279.12708, 281.14267, 295.12195, 297.13757, 342.12256 et 387.10751). Les chromatogrammes subséquents sont construits à partir du signal de l'ion indiqué.**

Comme nous pouvons l'observer sur cette figure, le blanc de chambre, construit à partir de la somme des signaux de chaque ion identifié, montre que ces produits sont bien formés au cours de

la photooxydation du n-dodécane puisqu'ils sont absents du blanc de chambre. La sélection d'ion spécifique permet également de distinguer les différents isomères pour chaque composé identifié. Les structures proposées ont été confirmées à partir des spectres de masse MS/MS. Les mécanismes de fragmentation, ayant permis la détermination des structures, sont explicités dans la Figure 79.



**Figure 79. Mécanismes de fragmentation proposés pour les organosulfates D41-43.**

Comme les spectres de masse MS/MS des isomères identifiés, présentent des fragments identiques, une désignation des positions pour les fonctions n'a pas été réalisable. Ce résultat est en accord avec l'étude de Riva *et al.* (2016), où les auteurs ne sont pas en mesure de proposer une isomérisation de position pour les dodécanoles sulfates. C'est pourquoi, les structures illustrées dans le Tableau 24 et la Figure 79 ne sont que des propositions hypothétiques. Une discussion sur le nombre d'isomère possible sera donnée dans la partie correspondant aux mécanismes de formation des organosulfates (cf. partie 3.2.2.5).

### 3.2.1.3. Conclusion

Pour conclure, l'analyse de la composition chimique du système réactionnel a permis d'identifier de nombreux produits d'oxydation en phase gazeuse et particulaire. Une identification a été proposée pour 72 produits sans tenir compte des isomères détectés par LC/ESI-UHR-MS.

En phase gazeuse, parmi les 26 composés détectés avec le PTR-TOF-MS, 13 sont identifiés pour la première fois. En particulier, ont été mis en évidence, des carbonylés, des alcools, des carbonyles esters, des organonitrates et des esters cycliques (lactones), dont la chaîne carbonée varie de 6 à 12 atomes de carbone. Toutefois, nous tenons à rappeler que sans l'analyse de standards authentiques par une technique d'ionisation plus dure (ex. GC-MS en impact électronique) afin de confirmer les structures proposées, il ne s'agit que d'identifications probables qui résultent de nombreuses hypothèses.

En phase particulaire, parmi les 40 composés détectés avec la SFE-GC-MS et les 6, sans tenir compte des isomères, avec la LC/ESI-UHR-MS, 36 sont proposés pour la première fois. En particulier, des acides carboxyliques, des carbonylés, des alcools, des organosulfates et des esters cycliques ont été mis en évidence. Les structures des composés présentent un nombre de carbone de C<sub>3</sub> à C<sub>12</sub> et possèdent une à deux fonctions.

Aussi bien en phase gazeuse qu'en phase particulaire, les composés détectés recouvrent des produits de première et deuxième génération, ce qui montre que la description de la réactivité est assez peu étendue. Cet état de fait, met ainsi, en lumière les limites du parc instrumental et des méthodes analytiques utilisées dans ces travaux :

- IRTF : cet instrument ne permettait pas de travailler avec des concentrations suffisamment faibles pour détecter les produits d'oxydation du n-dodécane.
- PTR-TOF-MS : cette technique induit une fragmentation importante pour les hydrocarbures supérieurs à C<sub>8</sub>, ce qui rendait l'identification des molécules issues de la décomposition du squelette carboné très difficile ;
- SFE-GC-MS : cette technique, étant inadaptée pour détecter les espèces de haut poids moléculaire (i.e. oligomères et composés à chaînes longues très fonctionnalisés), ne permettait qu'une description limitée de la phase particulaire ;
- LC/ESI-UHR-MS : la méthode analytique, développée et optimisée par Ivan Kourtchev pour la détection des produits d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène, était inadaptée pour notre étude, étant donnée la matrice non résolue observée dans nos analyses

chromatographiques ; la stratégie adoptée, qui était d'analyser les reliquats des extraits après les mesures par nanoESI-UHR-MS, a eu pour effet de travailler dans des conditions proches des limites de détection de la LC/ESI-UHR-MS, en raison des faibles quantités d'AOS prélevées. Par exemple, les nombreux acides carboxyliques, que nous avons détecté avec la SFE-GC-MS, avaient des concentrations de l'ordre 30 à 50 ng pour des prélèvements à hauteur de 10-20 µg/filtre (intégralement injecté dans le GC-MS). Tandis qu'avec la LC/ESI-UHR-MS, seule une fraction des particules a été analysée (en moyenne 10%), ayant pour conséquence de travailler avec de très faibles concentrations (ex. 3 à 5 ng pour les acides carboxyliques par extrapolation avec la SFE-GC-MS). En conséquent, pour certains composés nous avons travaillé en dehors des limites de détection de l'instrument. Par exemple, l'acide kétopinique a une excellente limite de détection de 10 ng (Kourtchev *et al.* 2015), mais qui est insuffisante pour détecter les acides carboxyliques identifiés en SFE-GC-MS.

Malgré les limites du parc instrumental et de certains choix, l'arsenal analytique a tout de même permis de produire une grande diversité d'information, offrant ainsi une base solide afin de valider/invalider nos connaissances actuelles des mécanismes de formation et de proposer de nouvelles voies réactionnelles.

### **3.2.2. Mécanismes réactionnels**

Dans la suite de cette partie, les mécanismes réactionnels seront explicités pour chacun des produits identifiés, à partir de notre connaissance de la chimie atmosphérique et les mécanismes déjà rapportés dans la littérature.

#### **3.2.2.1. Formation des produits de première et nième génération**

Le mécanisme de réaction du n-dodécane avec le radical OH en présence de NO<sub>x</sub> est illustré dans la Figure 80. Il est important de noter que ce schéma réactionnel n'est qu'en partie explicite et vise uniquement à expliquer la formation des produits identifiés de première et nième génération. Afin de faciliter la lecture de ce schéma réactionnel, seuls les formules moléculaires et les numéros d'identification listés dans les Tableaux 4 et 5 sont donnés. Par ailleurs, un produit est dit de première génération, s'il est formé après une seule attaque par le radical OH, autrement il est de nième génération.

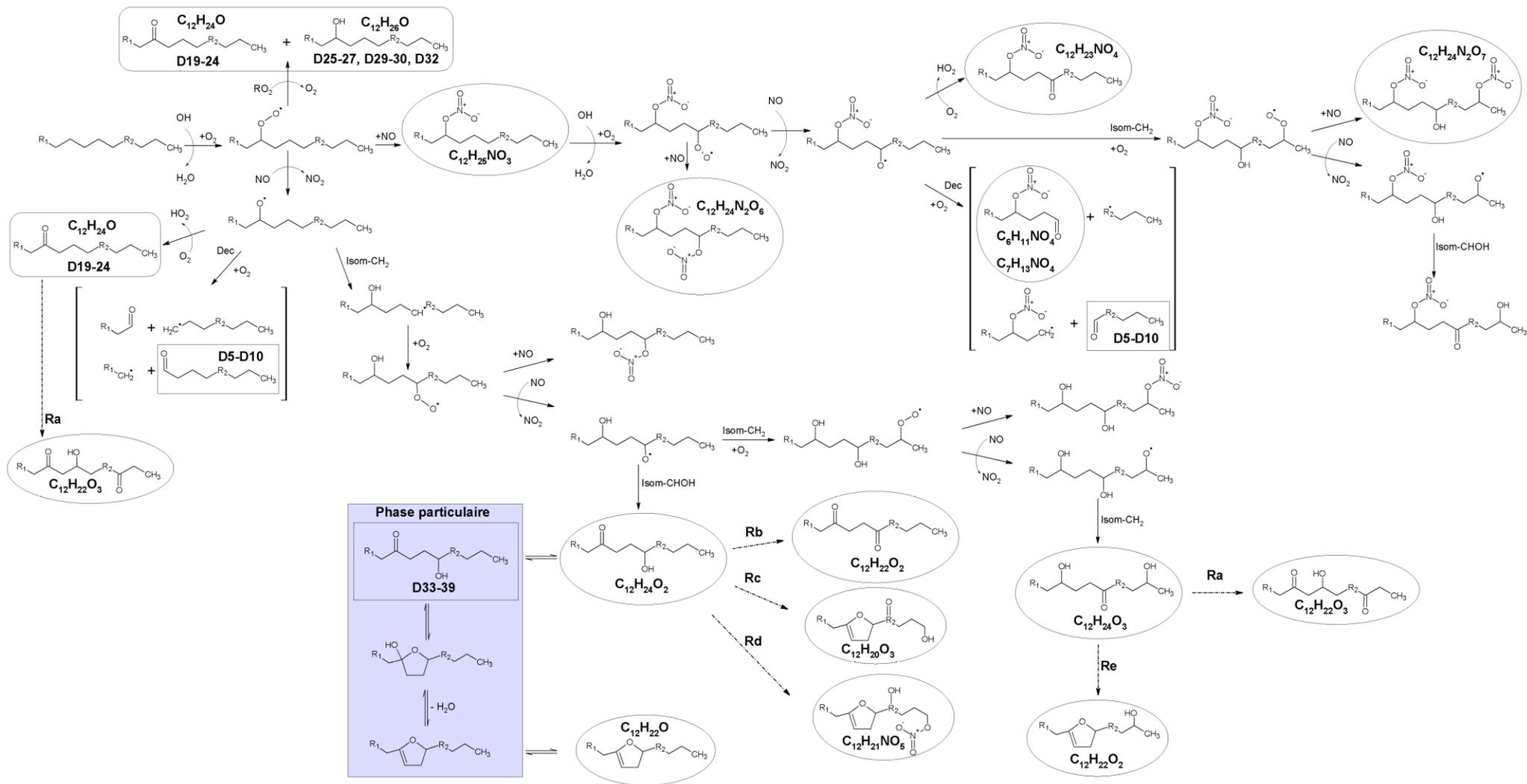


Figure 80. Mécanisme d'oxydation du n-dodécane par le radical OH en présence de NOx. Les produits observés en phase particulaire sont présentés dans un encadré, ceux en phase gazeuse dans un cercle, et lorsqu'ils sont détectés dans les deux phases dans un encadré arrondi. Les flèches en pointillés représentent les réactions abrégées après une attaque supplémentaire par le radical OH ou une réaction hétérogène (Ra, Rb, Rc, Rd, et Re). R1 et R2 sont des groupements alkyles. Dans l'encadré bleu, est représentée la réaction hétérogène simplifiée de la formation du dihydrofurane (cf. Figure 81).

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre sur la chimie des alcanes avec le radical OH en présence de NO<sub>x</sub>, la réaction est initiée par arrachement d'un hydrogène, formant une molécule d'eau et un radical alkyle. Ce dernier réagit rapidement avec O<sub>2</sub> et entraîne la formation du radical peroxy (RO<sub>2</sub>). En présence de NO<sub>x</sub>, RO<sub>2</sub> peut réagir avec NO ou NO<sub>2</sub>. Dans le dernier cas, cette réaction mène à la formation d'un peroxyacyl nitrate, toutefois ce composé se décompose rapidement en NO<sub>2</sub> et RO<sub>2</sub>. Ainsi, cette réaction n'est pas illustrée dans le schéma réactionnel. La réaction de RO<sub>2</sub> avec un radical hydroperoxy (HO<sub>2</sub>) ou un autre RO<sub>2</sub>, bien que minoritaire en présence de NO<sub>x</sub>, peut conduire à la formation de la dodécanone (**C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O**, **D19-24**) et du dodécanol (**C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O**, **D25-27**, **D29-30**, **D32**) identifiés en phase gazeuse et particulaire. Enfin, la réaction avec NO produit le dodecyl nitrate (**C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>**) ou un radical alcoyle.

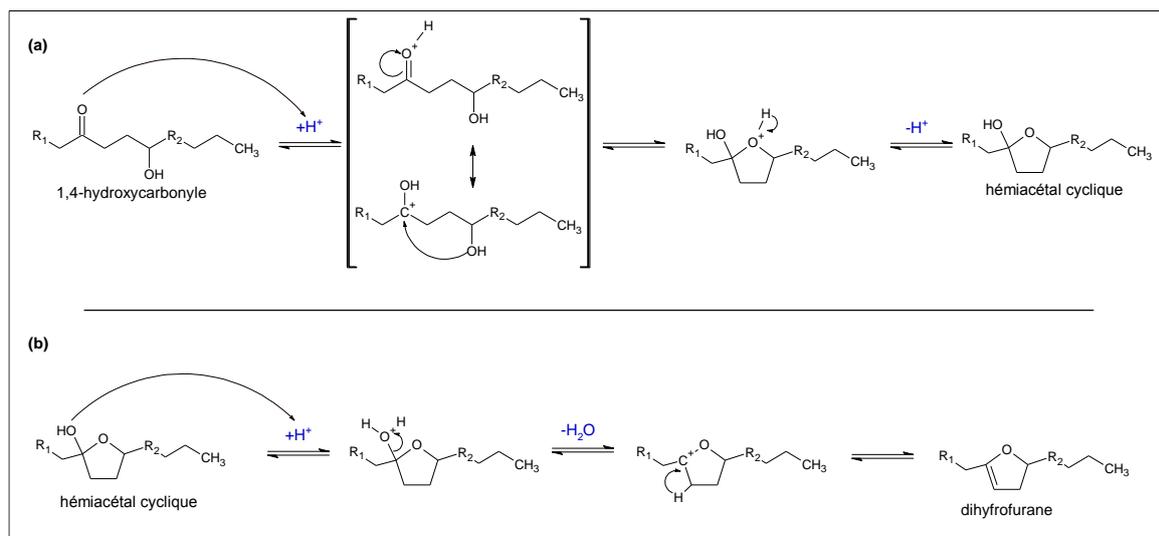
Le radical alcoyle (RO) peut, soit réagir avec O<sub>2</sub>, se décomposer ou s'isomériser. La réaction avec O<sub>2</sub> conduit à la formation d'un carbonyle et la décomposition produit deux aldéhydes ainsi que deux paires de radicaux alkyles, qui réagiront selon la description donnée dans le paragraphe précédent. Il est important de noter, que ces deux voies sont minoritaires en comparaison de l'isomérisation pour des alcanes linéaires de plus de six carbones (Atkinson 2007). Toutefois, la décomposition pour un RO fonctionnalisé peut rivaliser avec l'isomérisation puisque le nonanal (**D5**) et le décanal (**D10**) sont observés en phase particulaire. L'isomérisation, elle, conduit à un 1,4-hydroperoxy après arrangement intramoléculaire et addition d'O<sub>2</sub>. De manière identique au radical RO<sub>2</sub>, par réaction avec NO, il peut conduire à un 1,4-hydroxydodecyl nitrate et un radical 1,4-hydroxyalcoyle. Ce dernier suit majoritairement une isomérisation inverse, qui consiste à arracher un hydrogène sur le groupement -CHOH, formant un 1,4-hydroxycarbonyl (**C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>**, **D33-39**). Toutefois une faible fraction (5-10% (Atkinson 2007)) de cet alcoyle peut également arracher un hydrogène plus loin sur la chaîne carbonée (sur un groupement -CH<sub>2</sub>), et conduit ainsi à la formation d'un radical dihydroxyalkyle. Ce radical réagit, ensuite, selon le même mécanisme décrit plus haut et donne un dihydroxycarbonyl (**C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>**).

Les composés de seconde génération (**C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>**, **C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub>**, **C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>**, **C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>**, **C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>4</sub>**, **C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub>**, **D5-D10**, **C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>**, **C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>**), eux, sont produits après une nouvelle attaque du radical OH, soit sur le dodecyl nitrate (**C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>**), le dodécanone (**C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O**) ou encore le 1,4-hydroxycarbonyl (**C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>**, **D33-39**), suivant les mécanismes décrits ci-dessus.

Quant aux espèces constituées d'un dihydrofurane (**C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O**, **C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>**, **C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>**, **C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>**), ils sont formés via une réaction hétérogène (cf. Figure 81 pour le mécanisme détaillé ; Figure 80 pour le simplifié dans l'encadré bleu). Afin d'expliquer la formation de ces derniers, Martin *et al.*

(2002) ont, en effet, proposé par analogie avec la réactivité en solution (Vollhardt and Schore 1999), le mécanisme suivant :

- hydratation de la fonction carbonyle par catalyse acide du 1,4-hydroxycarbonyle,
- suivie de l'hémiacétalisation intramoléculaire, par addition de la fonction hydroxy sur la fonction carbonyle,
- conduisant à la formation du dihydrofurane par déshydratation de l'hémiacétal cyclique.



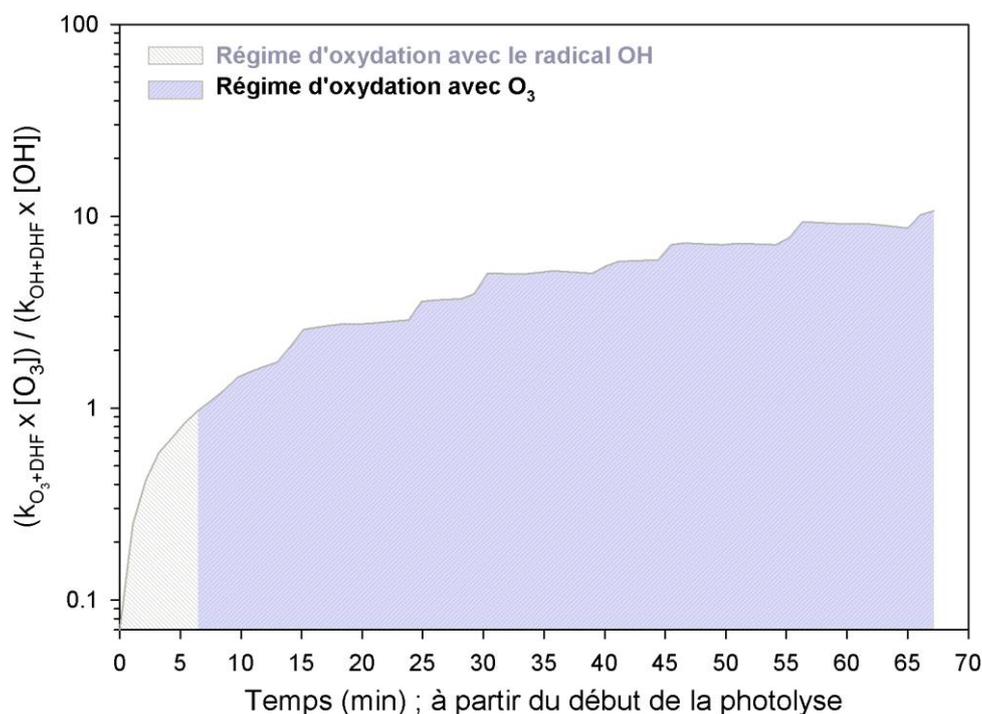
**Figure 81. Mécanisme réactionnel détaillé du dihydrofurane : (a) hydratation du 1,4 hydroxycarbonyle et formation de l'hémiacétal cyclique par cyclisation intramoléculaire et (b) formation du dihydrofurane par déshydratation de l'hémiacétal cyclique.**

Ainsi une fois formé, le dihydrofurane ( $P_{\text{vap}} = 1.7 \times 10^{-4}$  atm à 298 K, calculé avec la SAR de Nannoolal *et al.* (2004)), 288 fois plus volatil que le 1,4-hydroxycarbonyle ( $P_{\text{vap}} = 5.9 \times 10^{-7}$  atm à 298 K, calculé avec la SAR de Nannoolal *et al.* (2004)), peut se partager entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Par ailleurs, en raison de la présence de la double liaison, ce composé est hautement réactif en phase gazeuse avec les différents agresseurs atmosphériques (OH, O<sub>3</sub> et NO<sub>3</sub>).

L'ozone, réagissant essentiellement avec les composés insaturés, peut ainsi avoir une importance lors de la dégradation du dihydrofurane. Le puit majoritaire de ces derniers a été déterminé en comparant leur durée de vie vis-à-vis des réactions avec le radical OH et l'O<sub>3</sub> (absence de réaction avec le radical NO<sub>3</sub> pendant la photolyse). Pour ce faire, le rapport suivant a été déterminé :

$$\frac{k_{\text{O}_3+\text{dihydrofurane}} \times [\text{O}_3]}{k_{\text{OH}+\text{dihydrofurane}} \times [\text{OH}]}$$

avec  $k_{O_3+\text{dihydrofurane}} = 3.49 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et  $k_{OH+\text{dihydrofurane}} = 2.40 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Jordan *et al.* 2008). La concentration d'OH a été calculée à partir de la décroissance du n-dodécane et de sa constante cinétique de réaction avec le radical OH (cf. partie 3.3.2 pour plus de détails sur le calcul) et l'ozone est directement mesuré. Ainsi, l'ozonolyse de ce composé devient le puit majoritaire après quelques minutes de photooxydation (~ 6 minutes), puisque le rapport est rapidement supérieur à 1 (cf. Figure 82).



**Figure 82. Régime de dominance en fonction du temps pour une expérience typique de photooxydation : Ozonolyse vs OH-oxydation du dihydrofurane (DHF)**

Cette réaction avec l'ozone conduit à la formation de nombreux produit d'oxydation, à partir du dihydrofurane.

### 3.2.2.2. Formation des produits de réaction, issus du dihydrofurane

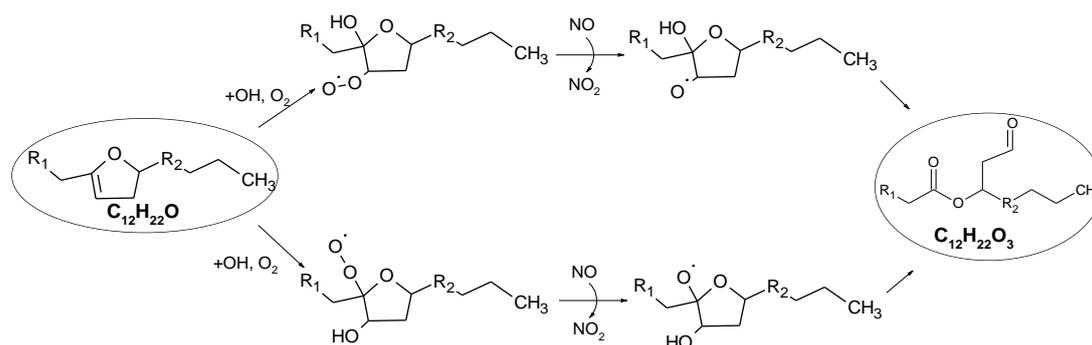
Comme pour le schéma réactionnel expliquant la formation des produits de première et nième génération, les mécanismes, qui seront présentés dans la suite de cette partie, ne sont pas exhaustifs, en conséquent ils ne visent qu'à expliquer les produits de réaction identifiés, suite à la réaction du dihydrofurane avec l'ozone ou le radical OH.



### Voie d'évolution du radical de Criegee, C<sub>B</sub> :

- La décomposition : Le carbonyle ester nitré (C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) est formé après réaction du radical peroxy avec NO, issu de la décomposition de C<sub>B</sub>.

Bien que la réaction du dihydrofurane avec le radical OH soit un puit minoritaire dans nos conditions expérimentales, son oxydation (cf. Figure 84) peut également mener au carbonyle ester (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>) également proposé dans le mécanisme d'ozonolyse.



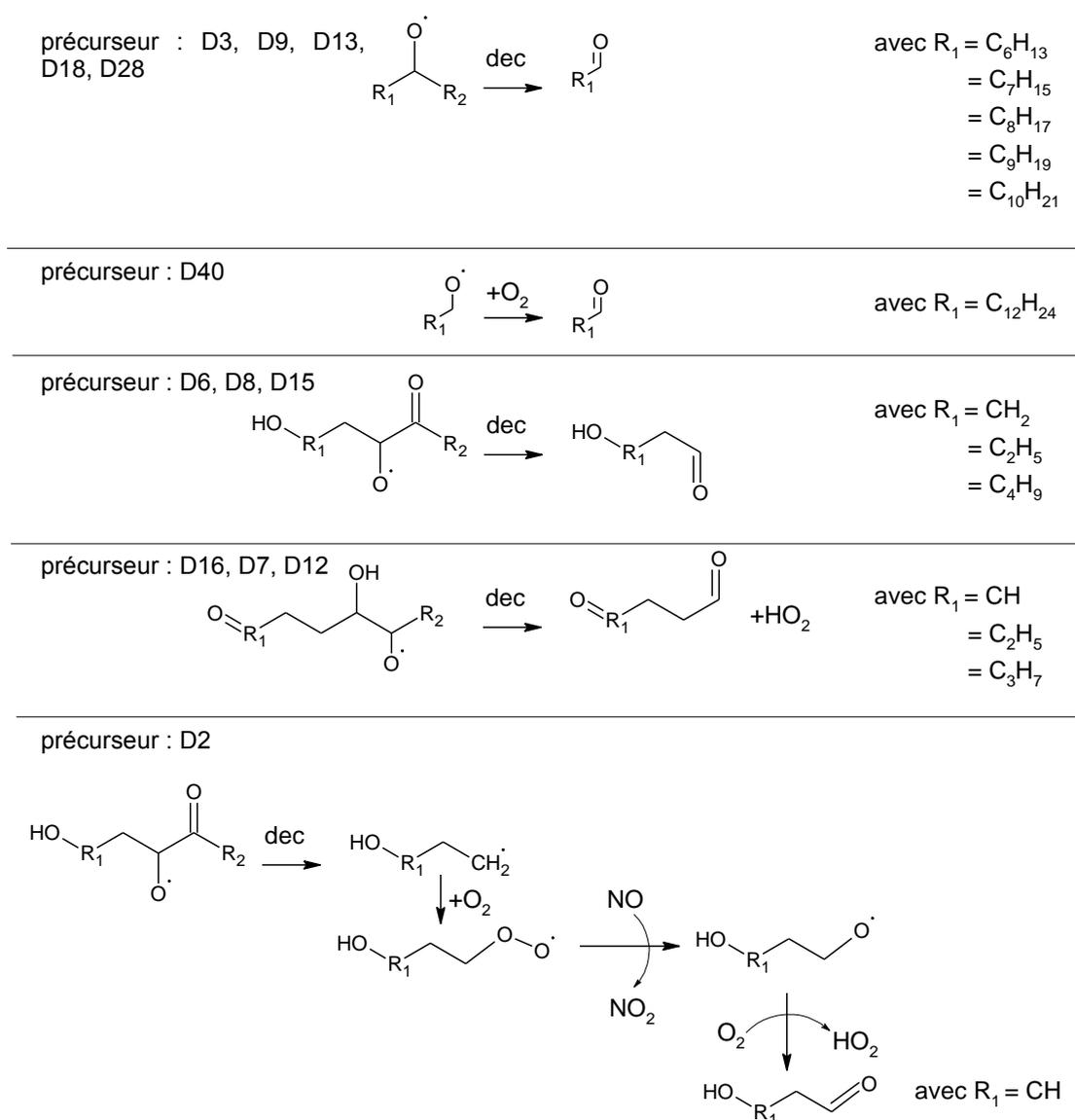
**Figure 84. Mécanisme d'oxydation par le radical OH du dihydrofurane en présence de NOx**

Finalement, tous les mécanismes présentés jusqu'ici pour expliquer les produits de réactions observés sont relativement bien connus. Ainsi, ces travaux permettent de confirmer nos connaissances des mécanismes réactionnels. Ils offrent de nouveaux points de contrainte pour les modèles puisque nous disposons pour chacun de ces composés identifiés leurs évolutions temporelles, mais surtout ils confirment l'importance de la formation des dihydrofuranes dans l'évolution de la matière organique. Se pose alors la question de l'étendu de ces réactions à différentes concentrations de vapeur d'eau puisque celles-ci impliquent des voies de déshydratations/hydratations (cf. Figure 81) et de stabilisations de radicaux Criegee (cf. Figure 83). Une discussion sur l'effet de l'humidité relative sur ces voies d'évolution sera donnée dans la suite de ce manuscrit (cf. partie 3.3.5).

Par ailleurs, des produits remarquables, que les modèles explicites ne sont en mesure de reproduire, tels que les acides carboxyliques, les lactones et les organosulfates, ont également été identifiés. Ces observations nous amènent ainsi à proposer de nouvelles voies réactionnelles sur la base de nos connaissances de la chimie en phase aqueuse et des mécanismes référencés dans la littérature pour d'autres systèmes d'oxydation.

### 3.2.2.3. Formation des acides carboxyliques

Afin d'expliquer les possibles voies de formation des acides carboxyliques, les aldéhydes sont identifiés comme les principaux précurseurs. Parmi les produits d'oxydation observés, nous retrouvons, en effet, des aldéhydes, qui sont, en majeure partie, issues de la décomposition d'un radical alcoyle, mais peuvent également naître de la réaction d'un radical 1-alcoyle avec O<sub>2</sub>. La Figure 85 illustre l'ensemble des mécanismes réactionnels permettant d'expliquer la formation des précurseurs des acides carboxyliques identifiés en phase particulaire, c'est-à-dire les aldéhydes.



**Figure 85. Mécanisme réactionnel expliquant la formation des précurseurs des acides carboxyliques identifiés. R<sub>2</sub> est un groupement alkyle qui permet de compléter la chaîne carbonée afin de compter 12 carbones. dec, signifie décomposition**

Ainsi, afin d'expliquer la formation des acides carboxyliques, plusieurs mécanismes impliquant les aldéhydes sont proposés :

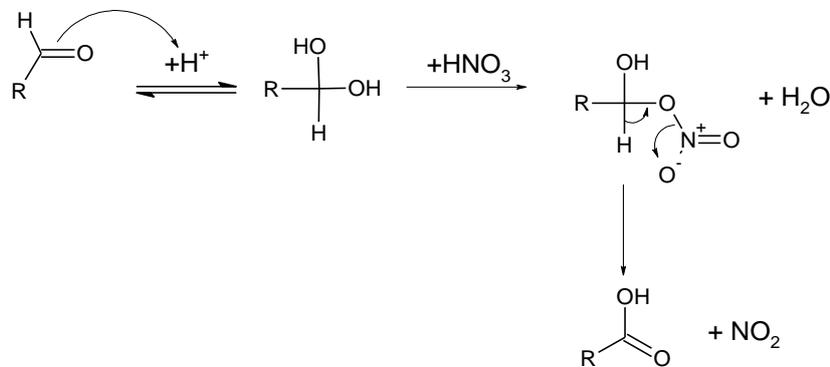
- **Oxydation d'un aldéhyde par le radical OH en phase gazeuse**

Un mécanisme relativement bien connu en chimie de l'atmosphère, permettant d'expliquer la formation des acides carboxyliques, est la réaction d'un radical HO<sub>2</sub> (ou RO<sub>2</sub>) avec un RO<sub>2</sub>, obtenu après arrachement de l'hydrogène du carbone primaire portant le groupement aldéhyde par le radical OH (Lightfoot *et al.* 1992; Nielsen and Wallington 1997; Tyndall *et al.* 2001). Toutefois, nous pouvons considérer cette voie réactionnelle comme minoritaire, puisque nous travaillons en présence de NO<sub>x</sub>.

- **Oxydation d'un aldéhyde avec l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) en phase particulaire**

La Figure 86 illustre le mécanisme de formation d'un acide carboxylique par oxydation d'un aldéhyde avec l'acide nitrique en phase condensée, tiré de l'ouvrage de Vollhardt and Schore (1999). Ce dernier se compose de plusieurs étapes :

- La formation de l'hydrate de carbonyle (ou 1,1-diol), s'effectue par attaque nucléophile d'une molécule d'eau par catalyse acide.
- L'oxydation de ce diol par l'acide nitrique aboutit à l'acide carboxylique.



**Figure 86. Mécanisme réactionnel détaillé de la formation d'un acide carboxylique par oxydation d'un aldéhyde avec l'acide nitrique.**

Il est important de noter que cette réaction implique la présence d'eau, il sera donc intéressant d'observer quel est l'impact de l'humidité relative sur cette voie réactionnelle (cf. partie 3.3.5). De surcroit, nous tenons à préciser que cette réaction est seulement une proposition hypothétique puisque l'extrapolation d'une chimie en phase condensée à la phase particulaire est discutable et est encore l'objet de débat.

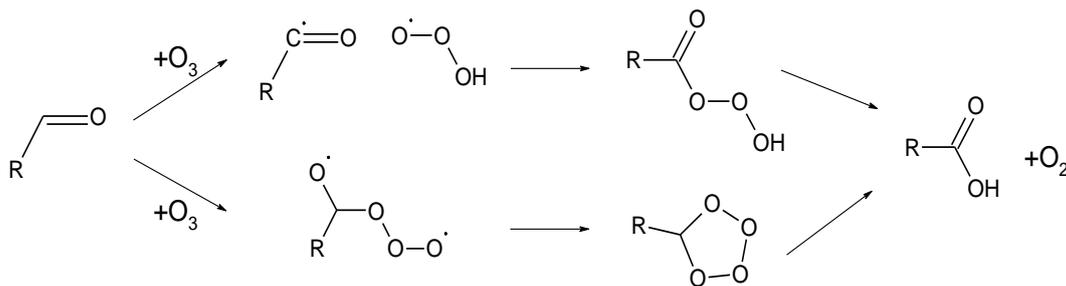
Nous pouvons également noter qu'un tel processus conduit au recyclage d'azote réactif, via la réduction de HNO<sub>3</sub> en NO<sub>2</sub>.

- **Ozonolyse d'un aldéhyde en phase particulaire et en présence de NOX**

L'oxydation atmosphérique des aldéhydes par l'ozone en phase gazeuse est lente et en conséquent, cette réaction est considérée comme d'importance négligeable (Atkinson and Carter 1984). En revanche, l'ozonolyse des aldéhydes en phase condensée est reconnue depuis plus d'un siècle (Harries 1905), bien que son mécanisme d'oxydation reste encore peu compris. Cependant, de récentes études retiennent deux voies réactionnelles (Voukides *et al.* 2009 et références incluses) :

- arrachement de l'hydrogène du carbone primaire portant la fonction aldéhyde, formant deux radicaux qui se combinent pour donner un hydroxy trioxyde
- addition de l'ozone, qui donne naissance à un tétraxolane

Ces espèces, une fois formées, peuvent subir une décomposition, et ainsi former un acide carboxylique (cf. Figure 87).



**Figure 87. Mécanisme d'ozonolyse des aldéhydes qui permet d'expliquer la formation des acides carboxyliques, selon l'étude de Voukides *et al.* (2009)**

Par ailleurs, ce même mécanisme a été reporté par Schilling-Fahnestock *et al.* (2015) afin d'expliquer la formation d'acides carboxyliques. Ces derniers sont suspectés d'être les précurseurs des anhydrides d'acide, formés par réaction d'accrétion des acides carboxyliques en phase particulaire, et observés dans leur étude de photooxydation du n-dodécane en présence de NOx. Ainsi, la détermination et l'identification directe dans nos travaux des acides carboxyliques confirment le mécanisme de formation des anhydrides d'acide proposé par ses auteurs.

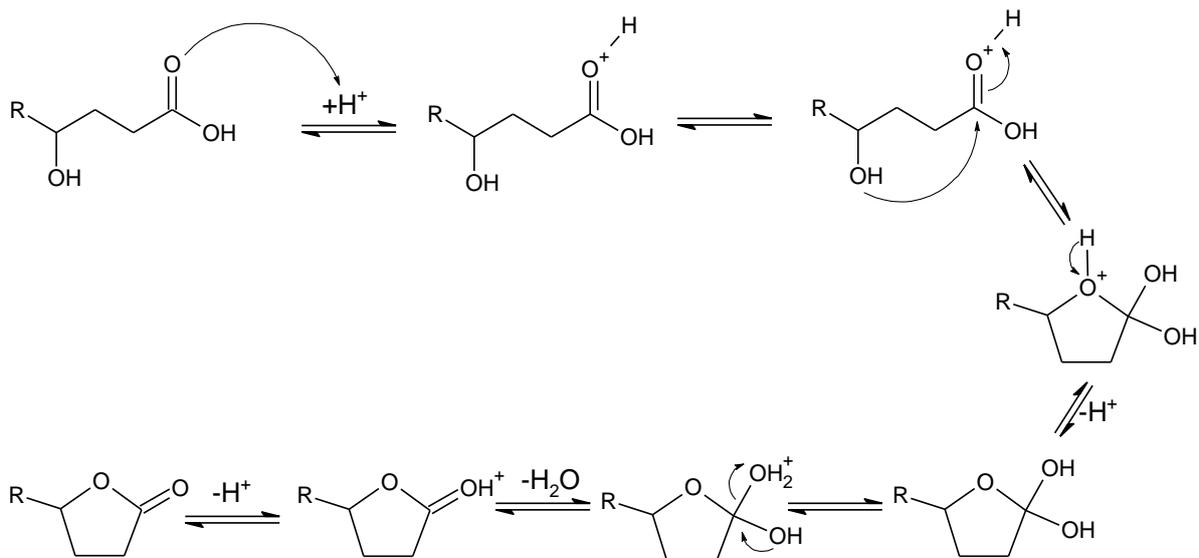
### 3.2.2.4. Formation des cycliques esters (lactones)

Outre les composés précédemment décrits, des esters cycliques ( $C_7H_{12}O_2$ ,  $C_8H_{14}O_2$ ,  $C_9H_{16}O_2$ ,  $C_{10}H_{18}O_2$ , **D1**, **D4**, **D9**, **D14**, **D17**, **D31**) ont été observés aussi bien en phase gazeuse qu'en phase particulaire, et cela pour la première fois à partir de l'oxydation d'un alcane par le radical OH. Néanmoins, des études de spéciation au niveau moléculaire de l'AOS, menées sur la photooxydation

d'alcènes terminaux (1-heptène, 1-octène, et 1-décène) par Seinfeld et ses collaborateurs (Wang *et al.* 1992; Forstner *et al.* 1997), ont suggéré deux voies réactionnelles permettant d'expliquer ces composés : l'estérification intramoléculaire d'un acide  $\gamma$ -hydroxycarboxylique par catalyse acide en phase condensée et la cyclisation interne d'un radical  $\alpha$ -alcoxycarbonyle.

- **Estérification intramoléculaire d'un acide  $\gamma$ -hydroxycarboxylique par catalyse acide en phase condensée**

Il est généralement connu que les acides  $\gamma$ -hydroxycarboxyliques peuvent aboutir à la formation de lactones (Vollhardt and Schore 1999). Ce processus d'estérification intramoléculaire est favorable lorsqu'elle conduit à la formation d'un cycle à cinq ou six atomes. Ce mécanisme est, en effet, particulièrement aisé en présence d'une petite quantité d'acide ( $\text{HNO}_3$  dans nos conditions expérimentales). L'équilibre existant entre les deux espèces se déplace ainsi favorablement vers la lactone quand il existe de nombreux substituants alkyles. La Figure 88 illustre le mécanisme détaillé de la formation de lactone à partir d'un acide  $\gamma$ -hydroxycarboxylique.



**Figure 88. Mécanisme détaillé de l'estérification intramoléculaire d'un acide  $\gamma$ -hydroxycarboxylique en lactone (d'après Vollhardt and Schore (1999)).**

Ce processus est composé de trois étapes :

- La protonation de l'oxygène carboxylique, qui aboutit à un carbocation
- Ce dernier subit une attaque nucléophile par le groupement hydroxy et perd alors un proton
- Cet intermédiaire peut alors subir à son tour une protonation, qui conduit ensuite à une perte de molécule d'eau et donc à la formation de la lactone.

Il est important de noter que cette réaction d'estérification est réversible, ainsi, en présence d'un excès d'eau, l'hydrolyse de cet ester pourra suivre toute la séquence inverse, présentée dans la Figure 88. Les précurseurs de ces acides  $\gamma$ -hydroxycarboxyliques sont les 4-hydroxy-aldéhydes, qui suivent les réactions précédemment décrites (cf. partie sur la formation des acides carboxyliques).

- **Cyclisation interne d'un radical  $\alpha$ -alcoxycarbonyle**

La voie proposée dans les travaux menés par l'équipe de Seinfeld (Wang *et al.* 1992; Forstner *et al.* 1997) est attribuée au devenir du radical carboxyle. Les auteurs ont proposé une cyclisation interne d'un radical  $\alpha$ -alcoxycarbonyle, issu de l'oxydation d'un aldéhyde par le radical OH et/ou le réarrangement direct d'un radical de Criegee, lui-même obtenu après oxydation de l'alcène. Ces deux mécanismes sont présentés dans la Figure 89 (tirée de leurs études).

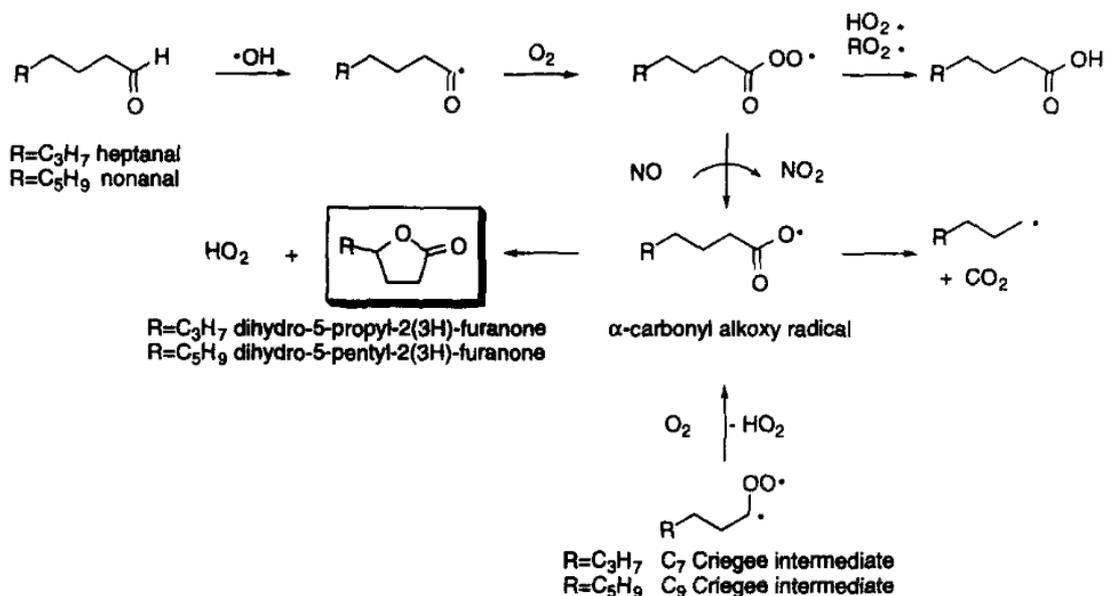
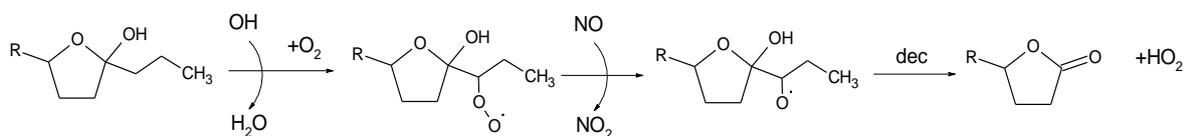


Figure 89. Mécanisme de formation de lactones à partir de l'heptanal et du nonanal, proposés par Wang *et al.* (1992) et Forstner *et al.* (1997).

Le mécanisme proposé (cf. Figure 89) nous semble cependant erroné. Comme nous l'avons vu jusqu'ici, le radical alcoyle peut évoluer selon trois voies réactionnelles, la décomposition, la réaction avec  $O_2$  et l'isomérisation. Or, la description donnée dans la figure ci-dessus semble correspondre à une isomérisation suivie de la formation d'un cycle. Ainsi, non seulement cette réaction est erronée puisqu'une isomérisation conduit à la formation d'un radical alkyle, mais, en outre, la décomposition d'un radical  $\alpha$ -alcoxycarbonyle est la voie principale selon la règle de structure réactivité d'Atkinson (2007).

- **Oxydation de l'hémiacétal cyclique par le radical OH en bêta**

En revanche, afin d'expliquer la formation de ces lactones par un processus homogène, un troisième mécanisme peut être proposé. Il s'agit de l'oxydation de l'hémiacétal cyclique par le radical OH en bêta. Comme pour le dihydrofurane, l'hémiacétal cyclique est susceptible de se partager entre la phase gazeuse et particulaire, et ainsi susceptible de subir une attaque par le radical OH en bêta. Cette réaction en présence de NO<sub>x</sub>, illustrée dans la Figure 90, aboutit à un radical β-alcoyle qui se décompose en une lactone et un radical HO<sub>2</sub>.



**Figure 90. Mécanisme d'oxydation de l'hémiacétal cyclique avec le radical OH en présence de NO<sub>x</sub>, expliquant la formation de lactone. R est groupement alkyle.**

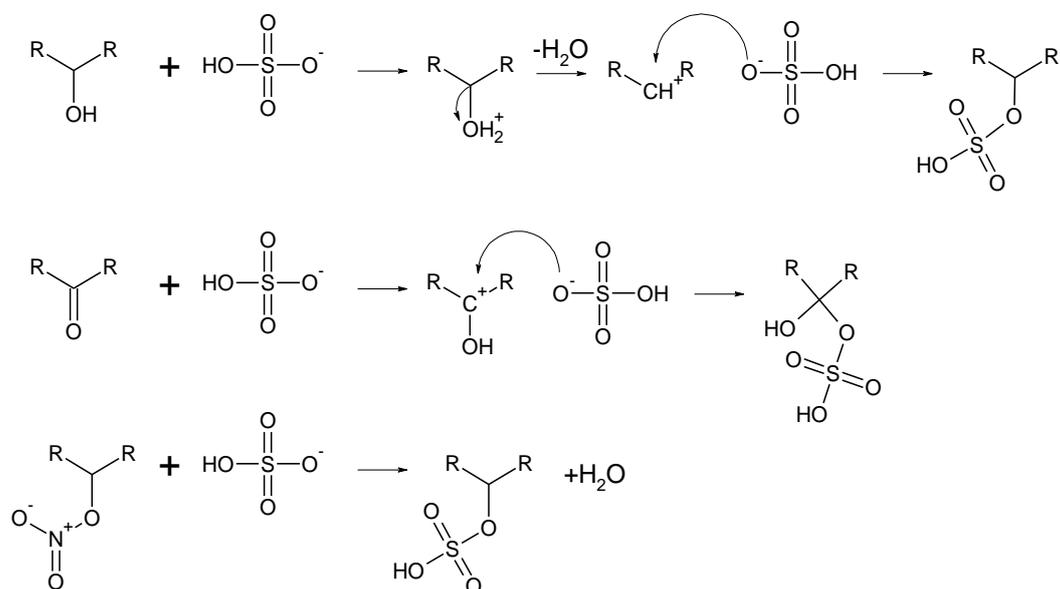
Cette réaction n'impliquant pas la présence d'eau peut éventuellement nous permettre de trancher entre une réactivité en phase gazeuse ou particulaire pour expliquer la formation de ces lactones. L'impact de l'humidité relative sur les quantités formées sera notamment discuté dans la partie 3.3.5.

### 3.2.2.5. Formation des organosulfates

Enfin, parmi les 72 composés identifiés, 6 organosulfates ont été détectés et parmi ceux-ci, 3 se sont vus attribuer une structure (cf. Tableau 24). La présence de ces composés dans l'aérosol atmosphérique n'a été démontrée que récemment (Romero and Oehme 2005; Iinuma *et al.* 2007; Surratt *et al.* 2007; Hawkins *et al.* 2010; Kristensen and Glasius 2011; Liao *et al.* 2015). Bien que ces études estiment que les organosulfates peuvent contribuer à hauteur de 30% de la fraction organique (PM<sub><10</sub>), les structures identifiées suggèrent que leurs précurseurs sont essentiellement des espèces biogéniques. Or, les sources des organosulfates aliphatiques observées, en zone urbaine, restent encore indéterminées (Ma *et al.* 2014; Tao *et al.* 2014). Ainsi, l'identification de tels composés dans nos travaux et très récemment ceux de Riva *et al.* (2016) offre une explication à leurs observations à partir de l'oxydation d'alcane longs.

Afin d'expliquer leur formation, nous proposons, à partir des espèces identifiées en phase gazeuse et particulaire, une estérification des groupements hydroxyles/carbonyles (Liggio and Li 2006; Surratt *et al.* 2007) ou une substitution nucléophile d'un groupement nitrate (Darer *et al.*

2011; Hu *et al.* 2011). Les mécanismes de formation des organosulfates sont illustrés dans la Figure 91 selon ces mêmes études.



**Figure 91. Mécanisme de formation des organosulfates d'après Surratt *et al.* (2007) et Darer *et al.* (2011)**

La source des ions sulfates est le sulfate d'ammonium, qui sert de particules d'ensemencement dans notre travail. Les composés précurseurs des organosulfates sont alors aisément identifiables à partir des espèces identifiées dans ces travaux et la littérature :

- Les 7 isomères du dodécanone-sulfates (**D41**) pourraient soit se former après estérification des 7 isomères du 1,4-hydroxydodécanone (**D33-39** identifiés en phase particulaire avec la SFE-GC-MS) et/ou encore après substitution nucléophile des 1,4-kéto-dodécylnitrates (**C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub>** identifiés en phase gazeuse avec le PTR-TOF-MS). Tout comme les 1,4-hydroxydodécanones, 9 isoméries de position sont susceptibles d'exister pour les 1,4-kéto-dodécylnitrates, puisqu'ils sont issus de l'oxydation des 1,4-hydroxy-dodécylnitrates. Pour rappel, 2 de ces 9 derniers isomères sont formés en quantité négligeable. Par conséquent, nous dénombrons potentiellement 14 composés précurseurs (7 isomères de 1,4-hydroxydodécanone + 7 isomères de 1,4-kéto-dodécylnitrates) des dodécanones sulfates, dont 7 isoméries de position commune, qui permettraient d'expliquer les 7 isomères proposés.
- Les 6 isomères de dodécanol-sulfates (**D42**) pourraient se former par substitution nucléophile des 1,4-hydroxy-dodécylnitrates (identifiés par Ziemann et ses collaborateurs (Lim and Ziemann 2005; Yeh and Ziemann 2014b)). Comme nous l'avons vu au-dessus, il est très probable qu'il existe 7 isomères du 1,4-hydroxy-dodécylnitrates. Toutefois, nous dénombrons seulement 6 isomères de dodécanol-sulfates. Cet état de

fait peut s'expliquer par la mauvaise résolution des analyses chromatographiques, c'est-à-dire qu'un des isomères possibles serait très probablement coélué, et donc nous empêcherait de le distinguer clairement.

- Le 4-hydroxy-1-(3-oxopentyl)heptyl hydrogen sulfate (**D43**) pourrait se former après estérification d'un acide hydroxy-dodécanoïque. Bien que ce dernier n'ait encore jamais été observé, l'identification de l'acide dodécanoïque dans nos travaux (**D40** identifié en phase particulaire avec la SFE-GC-MS) nous laisse penser que sa formation est tout de même possible. Il est, en effet, susceptible d'être produit via la réaction d'un hydroxydodécanal avec l'acide nitrique ou l'ozone en phase particulaire. Nous tenons, toutefois, à faire remarquer que nous avons déterminé l'1,4-hydroxydodécanal comme un produit mineur (d'après la SAR d'Atkinson (2007)). Ainsi, la formation de 4-hydroxy-1-(3-oxopentyl)heptyl hydrogen sulfate reste tout de même difficile à expliquer.
- Bien que nous disposions du spectre MS/MS de l'organosulfate – **D44** – nous n'avons pas été en mesure de proposer une structure pour ce composé. Quant aux organosulfates – **D45-46** –, ayant de faibles signaux, il n'a pas été possible d'effectuer de spectres MS/MS, et en conséquent, de proposer de structure. Nous ne pouvons donc pas identifier de précurseur pour ces composés.

### 3.2.2.6. Conclusion

Pour conclure, outre les mécanismes en phase homogène, impliquant la formation des espèces de première et nième génération, nous démontrons l'importance d'une réactivité en phase particulaire et la pertinence des ions sulfates comme source d'organosulfates dans l'aérosol organique. Ces données, ici, renforcent notre compréhension du devenir de la matière organique, pour les alcanes longs en présence de NO<sub>x</sub>, mais surtout apportent de nouvelles connaissances qui pourront éventuellement être considérées dans les modèles atmosphériques.

En particulier, ces résultats montrent combien les processus en phase condensée peuvent être important (ex. formation des organosulfates et des acides carboxyliques) et même qu'il peut s'établir, quand les produits en phase particulaire sont suffisamment volatils, un recyclage vers la phase gazeuse (ex. formation des dihydrofuranes et des esters cycliques).

Bien que nous apportons des preuves convaincantes d'une chimie en phase condensée, les moyens analytiques déployés jusque-là ne nous avaient pas permis de détecter d'oligomères, alors que l'étude de Schilling-Fahnestock *et al.* (2015) menée sur la photooxydation des alcanes longs, montre une contribution significative de ces espèces. Cette constatation nous a amené à élargir

notre arsenal analytique, et à réaliser des analyses chimiques complémentaires de la phase particulaire par nanoESI-UHR-MS.

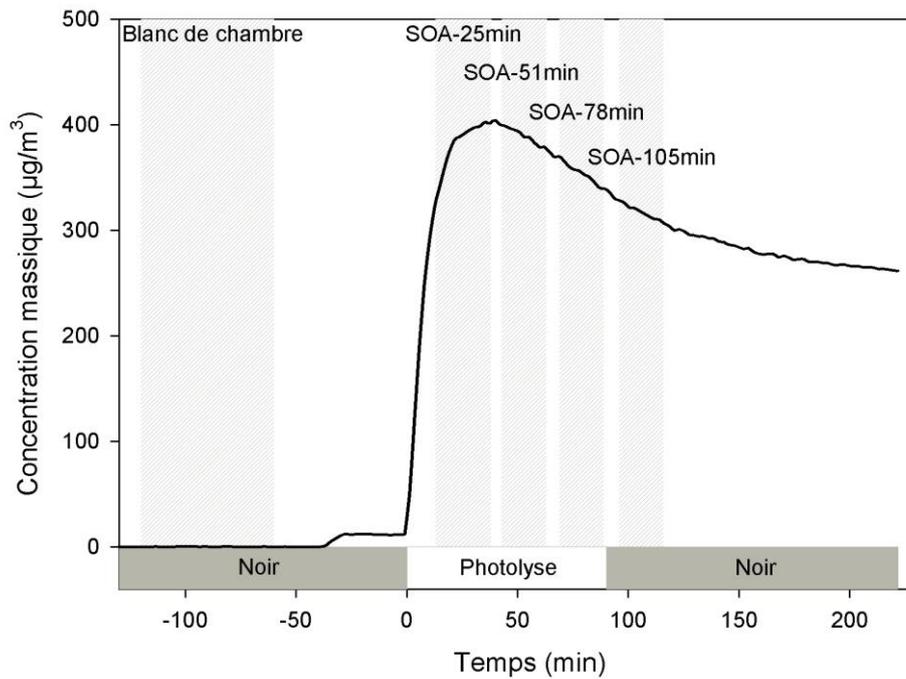
### **3.2.3. Description complémentaire de la phase particulaire**

A notre connaissance, il s'agit de la première analyse en infusion directe de la composition chimique au niveau moléculaire, à partir de la photooxydation du n-dodécane en présence de NO<sub>x</sub>. Seules les expériences à 70% d'humidité relative ont été analysées avec le spectromètre de masse à très haute résolution (UHR-MS, LTQ Orbitrap Velos).

Avant d'aborder notre discussion, il est important de rappeler que l'intensité des ions des spectres de masse ne reflète pas directement la concentration des molécules dans l'AOS, puisque le signal mesuré dépend de l'efficacité d'ionisation et de la compétition entre les molécules à ioniser pour un mélange complexe. Par conséquent, les données présentées sur l'analyse en infusion directe dans ce travail sont dites « semi-quantitative », et sont donc à considérer avec précaution.

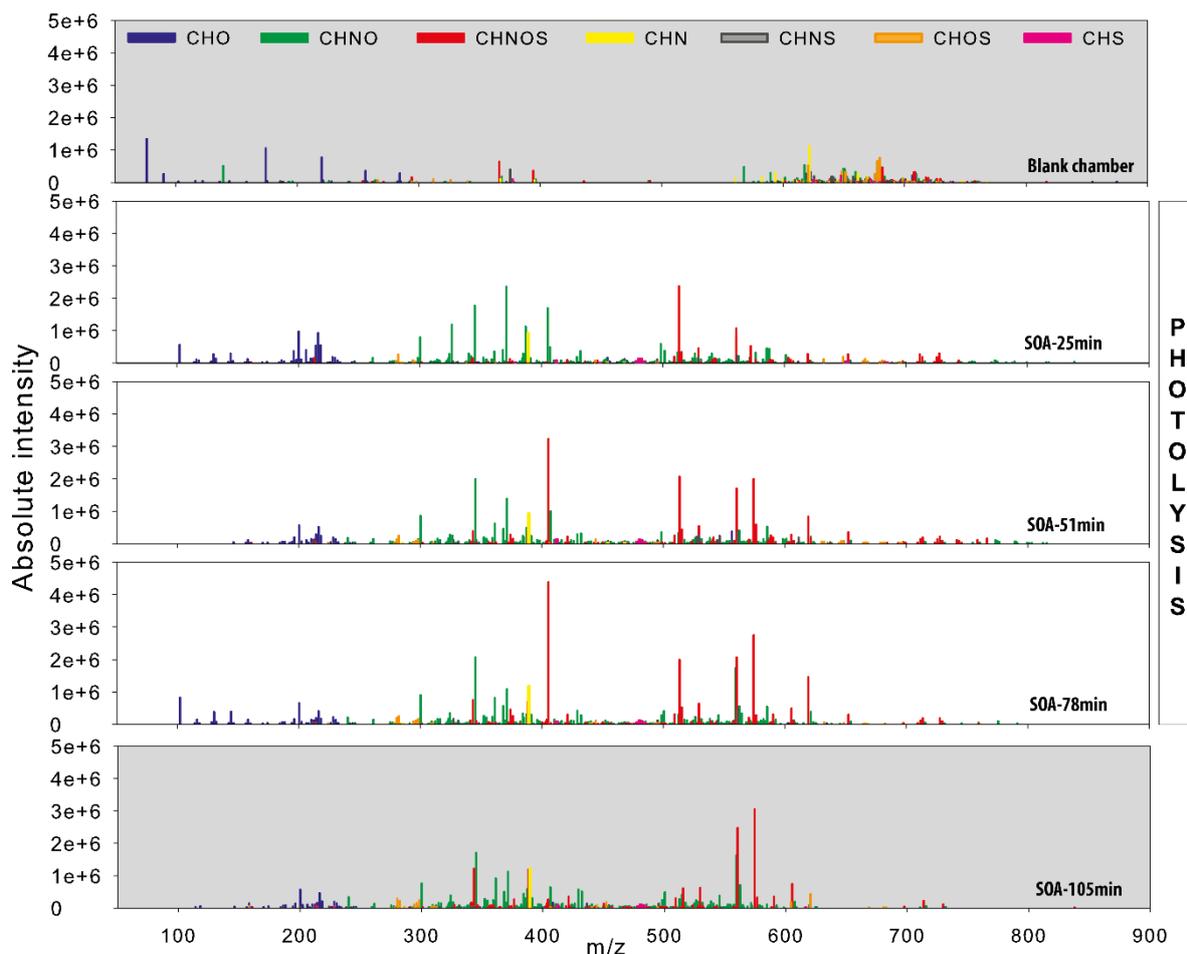
#### **3.2.3.1. Discussion générale**

Dans un premier temps, nous discuterons des spectres de masse de chaque prélèvement, obtenus en infusion directe, dont les spectres d'une expérience typique à 70% d'humidité relative (exp. I1.20.70) sont présentés dans la Figure 93. Pour mémoire, la Figure 92 illustre les prélèvements d'aérosol sur filtre effectués au cours de l'expérience I1.20.70. Par exemple, le prélèvement nommé « SOA-25min » sur, a été réalisé entre la 12<sup>e</sup> et 38<sup>e</sup> min à partir du début de la photolyse (cf. Figure 93)



**Figure 92. Exemple typique de prélèvements au cours d'une expérience de photooxydation du n-dodécane (exp. I1.20.70).**

La distinction des familles chimiques se base sur leur composition élémentaire et compte sept groupes : CHO, CHNO, CHNOS, CHOS, CHN et CHNS. Par exemple, le groupe CHO contient les atomes C, H et O (exemple de famille chimique non exhaustive : carbonylé, alcool, acide carboxylique, ester, éther, hémicéfal, etc.).

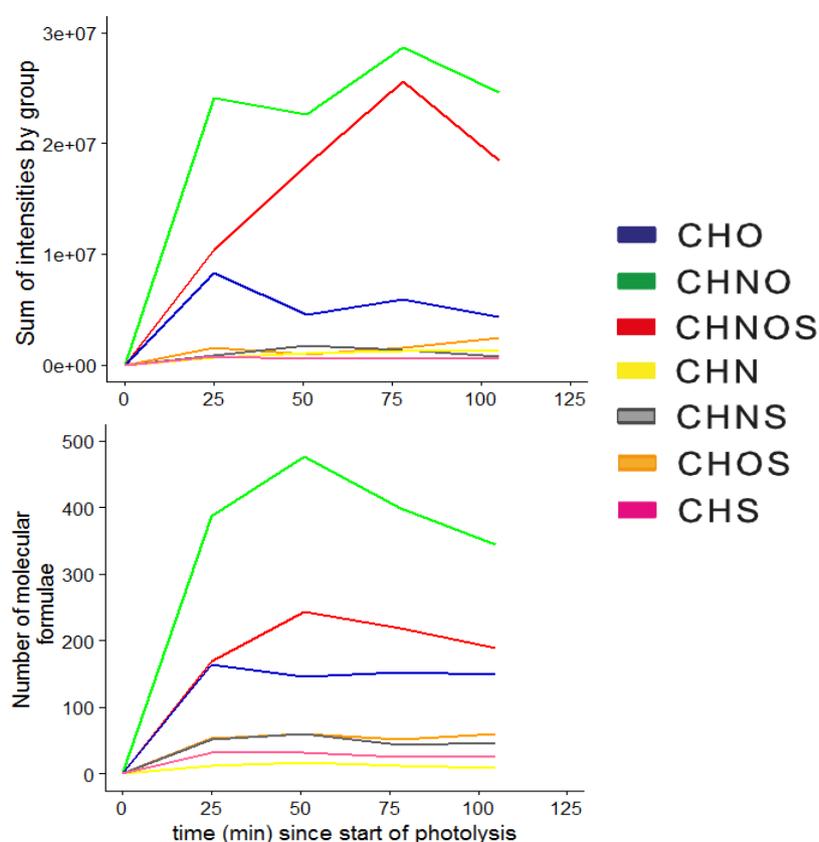


P H O T O L Y S I S

**Figure 93. Spectres de masse typique, obtenus en infusion direct, pour les échantillons récoltés lors d’une expérience à 70% d’humidité relative (exp. I1.20.70). Les spectres présentant un fond gris et blanc sont les échantillons récoltés, respectivement, avant/après et au cours de la photolyse.**

A partir de ces spectres, nous pouvons différencier trois groupes de composés par la masse de leurs ions. Ces derniers sont les monomères ( $12.5 \pm 1.9\%$ , avec une structure  $\leq C_{12}$ ) compris approximativement de 50 à 300 m/z, les dimères ( $42.5 \pm 6.2\%$ , avec une structure  $C_{13-24}$ ) de 300 à 500 m/z et enfin les polymères de plus de trois motifs ( $45.0 \pm 6.7\%$ , avec une structure  $>C_{24}$ ), de 500 à 900 m/z. Cette observation est relativement commune aux AOS générés en chambre de simulation à partir de composés biogéniques ou anthropiques (Reinhardt *et al.* 2007; Walser *et al.* 2008; Putman *et al.* 2012). Contrairement aux analyses réalisées en chromatographie gazeuse et liquide, il apparait, en effet, que les spectres de masse sont majoritairement ( $87.5 \pm 13.1\%$ , avec  $>C_{12}$ ) constitués de molécules avec un haut poids moléculaire, et identifiés comme les oligomères. Pour rappel, l’ensemble des ions observés dans le blanc de chambre est soustrait des spectres représentant l’AOS. Par ailleurs, bien que ce blanc présente quelques impuretés, il reste relativement « propre » en comparaison des échantillons d’AOS analysés.

La Figure 94 illustre l'évolution temporelle du nombre de molécules assignées par famille chimique et de la somme des intensités de chaque ion par groupe, d'une expérience typique. A partir de cette figure, nous pouvons remarquer que CHNO ( $44 \pm 10\%$  du nombre totale de formules assignées) est le groupe le plus abondant en nombre de formules moléculaires, suivi de CHNOS ( $23 \pm 7\%$ ), CHO ( $17 \pm 2\%$ ), CHOS ( $6 \pm 2\%$ ), CHNS ( $6 \pm 2\%$ ), CHS ( $3 \pm 1\%$ ) et CHN ( $1 \pm 1\%$ ). Les valeurs données sont des moyennes sur l'ensemble des échantillons et l'erreur correspond à deux fois l'écart type. Lorsque nous sommes les signaux de chaque ion par famille chimique, nous observons les mêmes tendances.



**Figure 94. Somme des intensités des ions pour chaque groupe en fonction du temps (figure supérieure). Nombre de formules moléculaires identifiées pour chaque groupe en fonction du temps (figure inférieure). t = 0 correspond au début de la photooxydation.**

Au sein de chaque groupe, les tendances moléculaires en fonction du nombre de carbone ont été étudiées afin d'investiguer la compétition entre la fragmentation, la fonctionnalisation et l'oligomérisation. Ainsi, le nombre de formules moléculaires attribuées et la somme des intensités pour chaque espèce en fonction du nombre de carbone est illustré en Figure 95 et Figure 96. A partir de ces figures, nous pouvons observer des distributions relativement similaires avec trois « modes » centrés autour de  $C_{10-14}$ ,  $C_{22-26}$  et  $C_{32-36}$  pour les groupes CHO, CHNO, CHNOS et CHOS. Cette constatation indique ainsi la présence de nombreuses réactions non-oxydatives en phase

condensée, impliquant les produits de réaction du n-dodécane issus de la fonctionnalisation. Il semble que la présence d'hétéroatomes N et/ou S renforce l'efficacité de ces réactions en phase condensée, ainsi les molécules de composition CHO semble moins intense et comporte moins de carbone en moyenne. En revanche, nous ne distinguons pas de tendances claires pour les groupes CHN, CHNS et CHS. Outre le fait que ces derniers soient majoritairement issus de processus en phase condensée, l'observation de ce type de composé dans l'AOS nous semble assez surprenante (voir discussion ci-après).

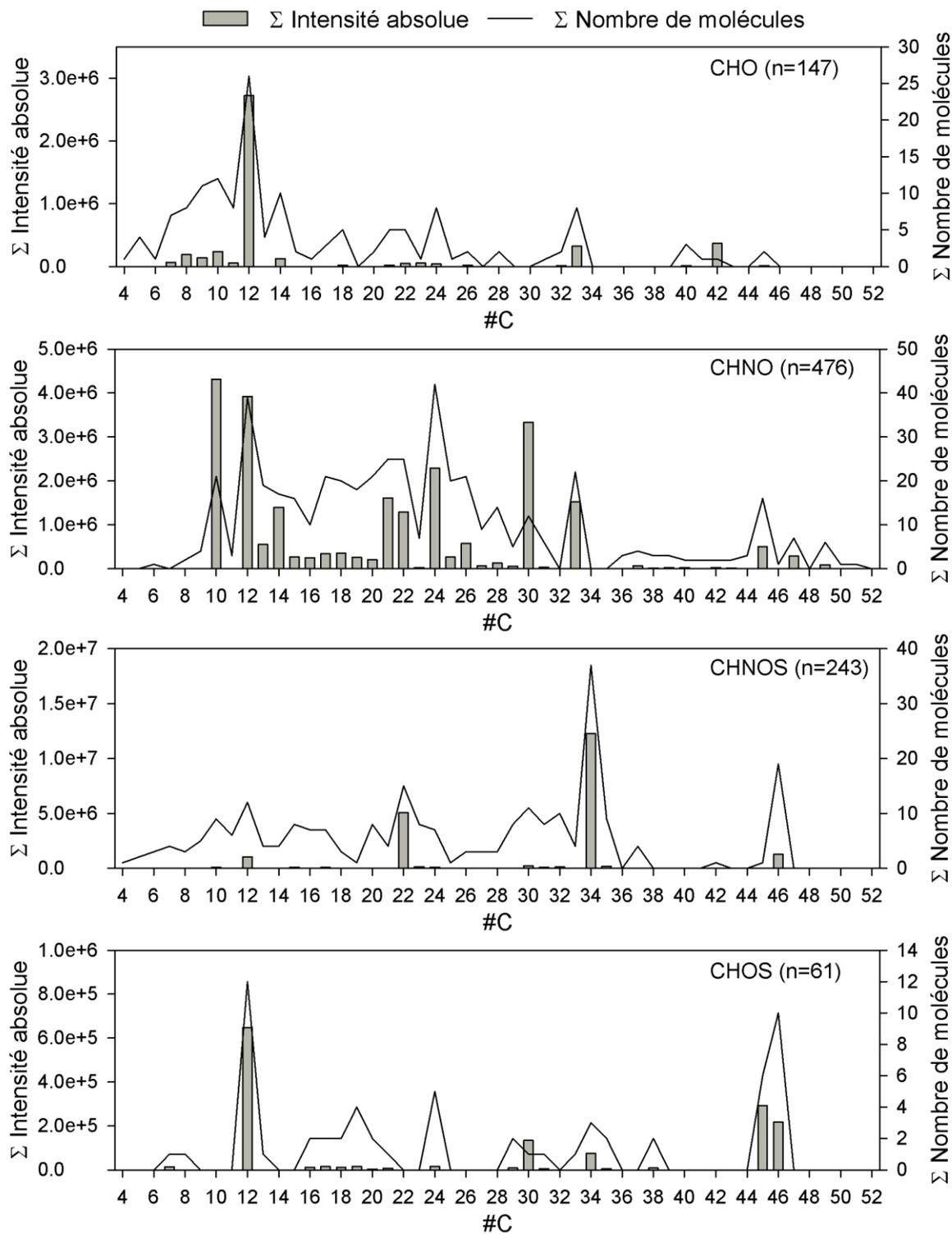


Figure 95. Somme des intensités absolues et du nombre de molécules en fonction du nombre de carbone pour un échantillon typique (SOA-51min).

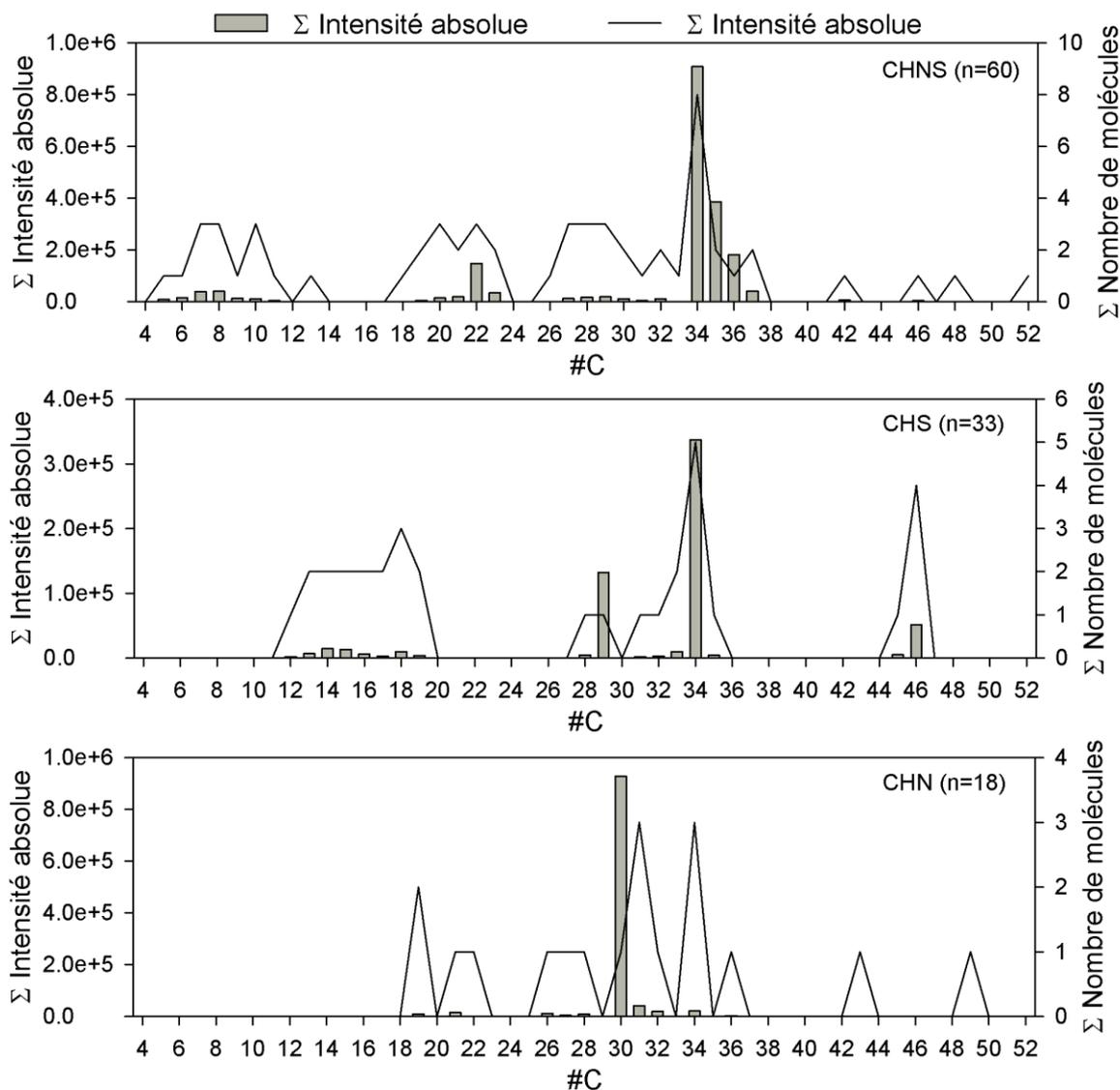


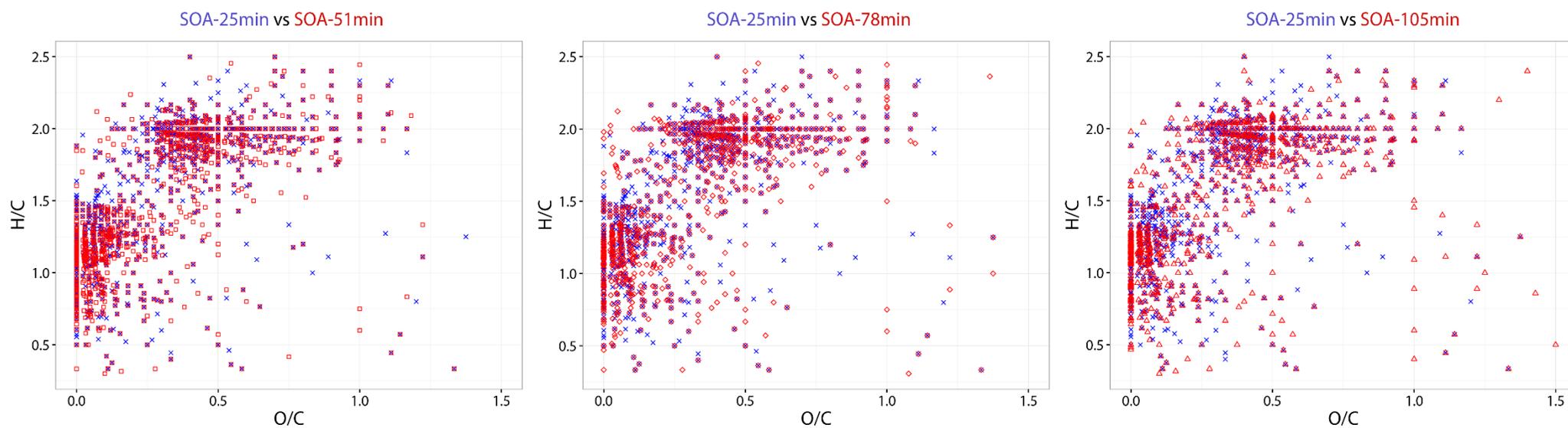
Figure 96. Suite de la Figure 95.

Comme il est difficile de tirer directement des conclusions à partir des spectres de masse, plusieurs méthodes de visualisations des données seront présentées et discutées dans la suite de cette partie. Ces dernières incluent le diagramme de Van Krevelen, le degré d'insaturation (DBE) et le « aromaticity equivalent ».

- **Le diagramme de Van Krevelen**

Cette méthode consiste à tracer les rapports élémentaires Hydrogène/Carbone (H/C) en fonction de Oxygène/Carbone (O/C) pour chaque formule moléculaire attribuée dans les échantillons, et est souvent utilisé pour suivre l'évolution de la composition chimique au cours du temps. Ce diagramme permet également de distinguer les différentes classes de composés que constitue l'AOS.

Quelle que soit la période d'échantillonnage, la confrontation du diagramme de Van Krevelen de l'échantillon SOA-25min à celui de l'ensemble des échantillons (SOA-51min, SOA-78min et SOA-105min) a permis de montrer que la composition chimique n'était que faiblement impactée au cours de la photooxydation. Ainsi, dans la suite de cette discussion, seule l'analyse sur l'échantillon (SOA-51min) sera donnée.



**Figure 97. Diagramme de Van Krevelen pour les formules moléculaires attribuées aux ions du spectre de masse à partir de l'ensemble des échantillons. L'échantillon SOA-25min est comparé à SOA-51min (à gauche), SOA-78min (au milieu) et SOA-105min (à droite)**

La Figure 98 présente un diagramme de Van Krevelen typique (SOA-51min) en fonction des groupes de formules moléculaires. Selon l'axe x, les composés très oxydés se trouveront à droite de ce diagramme et selon l'axe y, les espèces hétérocycliques et/ou possédant de nombreuses insaturations seront proches de la partie inférieure du diagramme. Ainsi, nous pouvons observer que les groupes CHO et CHNO sont majoritairement des composés aliphatiques puisque leurs ratios élémentaires H/C et O/C sont, respectivement, supérieures à 1.5 et inférieures à 0.5. Comme il s'agit des produits d'oxydation du n-dodécane, cette observation semble évidente. En revanche, il est intéressant de noter qu'une fraction significative des espèces de type CHNOS, CHN, CHNS et CHS est observée avec des ratios H/C < 1.5 et O/C < 0.5. Pour des prélèvements atmosphériques, les molécules situées dans cette région du diagramme sont généralement reconnues comme des aromatiques (Nozière *et al.* 2015 et références incluses). La présence de tels composés suite à l'oxydation d'un alcane long serait très surprenante et leur présence dans nos échantillons serait également difficile à expliquer.

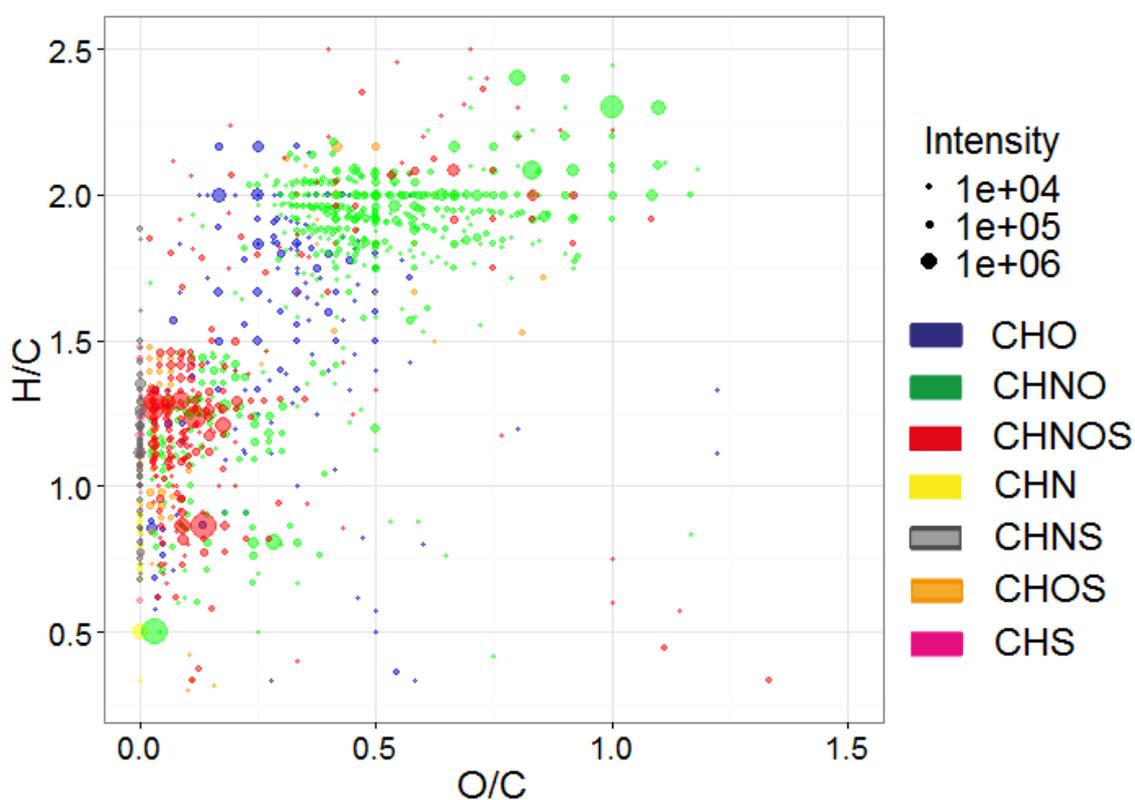


Figure 98. Diagramme de Van Krevelen typique (SOA-51min) pour les formules moléculaires attribuées aux ions du spectre de masse. La taille des points reflète l'intensité du signal des ions du spectre de masse.

- **Le degré d'insaturation (DBE)**

Les composés aromatiques (ou très insaturés) possèdent relativement de grandes valeurs de DBE ( $\geq 6$ ) (Double Bound Equivalent) (Nozière *et al.* 2015). Cette grandeur est définie comme le nombre de doubles liaisons et de cycles dans une molécule. Afin de valider/invalider leur présence dans l'AOS, pour chaque formule moléculaire le DBE a été calculé comme il suit :

$$DBE = 1 - \frac{n_H}{2} + \frac{n_N}{2} + \frac{n_S}{2} + n_C$$

avec n le nombre d'atome (C, H, N et S) dans chaque formule de type  $C_cH_hN_nO_oS_s$ . La Figure 99 illustre le diagramme de Van Krevelen, où le gradient de couleur correspond au DBE. Par comparaison avec la Figure 98, nous remarquons que la majorité des espèces de type CHNOS, CHN, CHNS et CHS ont un  $DBE > 6$ . Ainsi, nous pouvons considérer que ces molécules présentent de nombreuses insaturations et/ou hétérocycles comme les aromatiques.

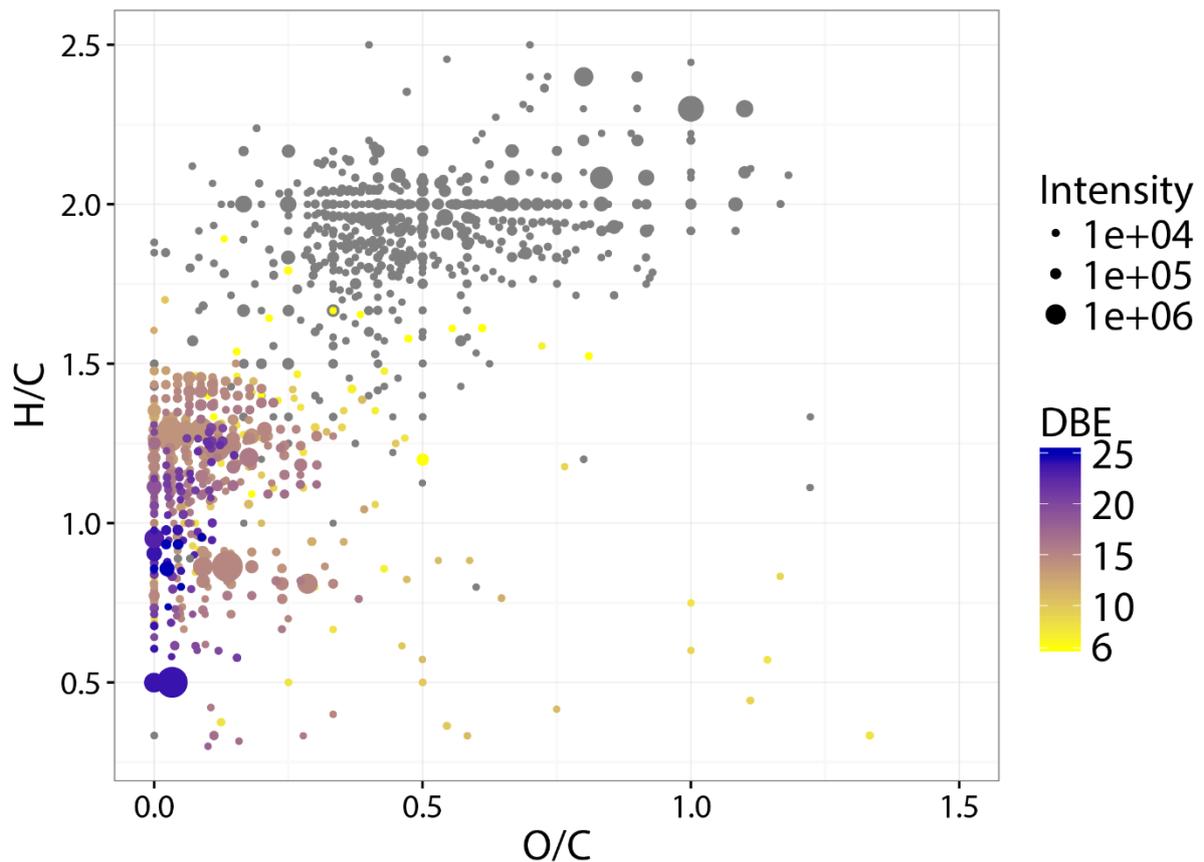


Figure 99. Diagramme de Van Krevelen typique (SOA-51min) pour les formules moléculaires attribuées aux ions du spectre de masse. La taille des points reflète l'intensité du signal des ions du spectre de masse. Toutes les formules moléculaires ayant un  $DBE < 6$  sont illustrées avec un marqueur grisé.

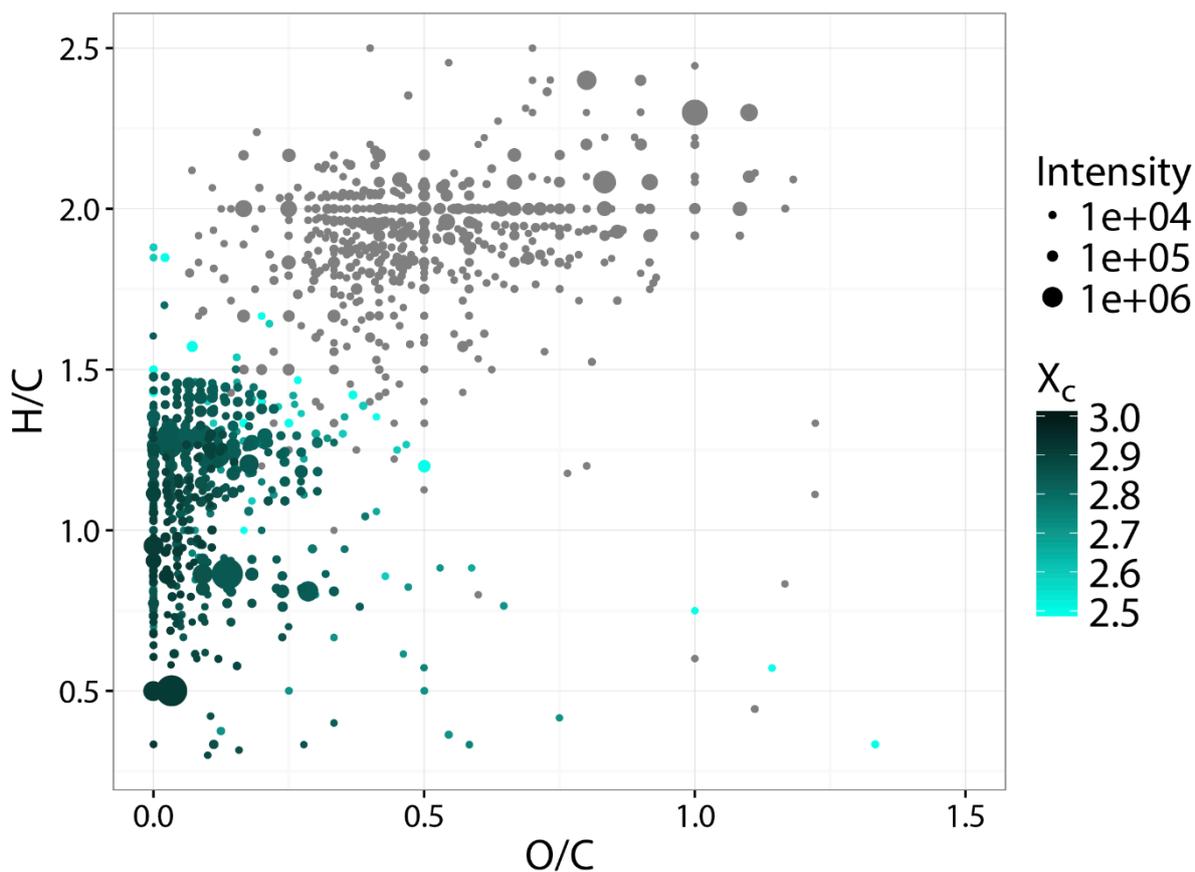
- « Aromaticity equivalent » ( $X_c$ )

Il faut toutefois noter que le DBE peut être inadéquat afin d'identifier les composés aromatiques avec certitude puisque les hétéroatomes (exemple : S ou O) ne sont pas pris en compte dans le calcul du DBE. Ainsi, le paramètre « aromaticity equivalent » ( $X_c$ ) a été développé ces dernières années afin de caractériser ces composés (Yassine *et al.* 2014). Ce paramètre est défini comme il suit :

$$X_c = \frac{3 [DBE (mN_O + nN_S)] - 2}{DBE - (mN_O + nN_S)}$$

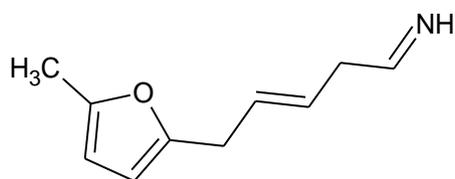
avec m la fraction d'atomes d'oxygène et n la fraction de soufre impliqués dans les liaisons- $\pi$  d'un composé. Par exemple, pour les fonctions carboxyles, esters ou nitrates, m et n sont égales à 0.5 et pour les aldéhydes, cétones, alcools, cyanates ou éthers, m et n sont ajustés à 1 ou 0 (Yassine *et al.* 2014). Pour les formules moléculaires avec un nombre impair d'atome d'oxygène ou de soufre, la somme ( $mN_O + nN_S$ ) est arrondie au nombre entier inférieur le plus proche comme il est précisé dans l'étude de Yassine *et al.* (2014). D'après ces auteurs, nous pouvons considérer sans ambiguïté de la présence de composés aromatiques et polyaromatiques lorsque  $X_c \geq 2.5$  et  $X_c \geq 2.71$ , respectivement. Considérant que la source ESI est plus sensible aux acides carboxyliques en mode négatif, nous avons donc assumé  $m=n=0.5$  pour le calcul de  $X_c$ .

Ainsi, la Figure 100 illustre le diagramme de Van Krevelen pour toutes les formules moléculaires, où le gradient de couleur représente  $X_c$  de 2.5 à 3 et toutes les valeurs inférieures à 2.5 sont grisées. A partir de cette figure, nous notons qu'une fraction significative – 48% en nombre de molécule – serait essentiellement considérée comme aromatique et polyaromatique selon le critère  $X_c$ , défini dans l'étude de Yassine *et al.* (2014).



**Figure 100.** Diagramme de Van Krevelen typique (SOA-51min) pour les formules moléculaires attribuées aux ions du spectre de masse. La taille des points reflète l'intensité du signal des ions du spectre de masse. Toutes les formules moléculaires ayant un  $X_c < 2.5$  sont illustrées avec un marqueur grisé.

Nous tenons néanmoins à préciser que la photoxydation du n-dodécane en présence de  $\text{NO}_x$  conduit à la formation en phase particulaire de furanes (par conversion hétérogène d'un 1,4-hydroxycarbonyle cf. partie 3.2.2.2) et d'imines (en présence de sulfate d'ammonium) aussi bien en condition sèche qu'en condition humides (Schilling-Fahnestock *et al.* 2015). Parmi l'ensemble des composés identifiés par ces auteurs, nous prendrons un exemple d'une molécule contenant une insaturation, une fonction imine et une fonction furane (cf. Figure 101), et appliquerons le même calcul que nous avons effectué précédemment.



(3E)-5-(5-methyl-2-furyl)pent-3-en-1-imine

**Figure 101.** Exemple de composé identifié par Schilling-Fahnestock *et al.* (2015)

Le résultat de ce calcul, nous indique :  $\text{DBE} = 5$  et  $X_c = 2.55$  (avec  $n = m = 0.5$ ). Comme nous pouvons le constater l'utilisation de ce paramètre doit être utilisé avec un soin particulier lors de

l'interprétation de données provenant d'un spectre de masse à très haute résolution, puisque dans ce cas nous concluons que cette molécule est un composé aromatique avec certitude alors que c'est un composé hétérocyclique contenant une fonction imine et une insaturation sur la chaîne alkyle. Cette remarque est d'autant plus importante pour l'analyse d'échantillons prélevés dans le cadre de campagnes terrains, où les alcanes longs contribuent significativement aux COVs en zone urbaine et périurbaine.

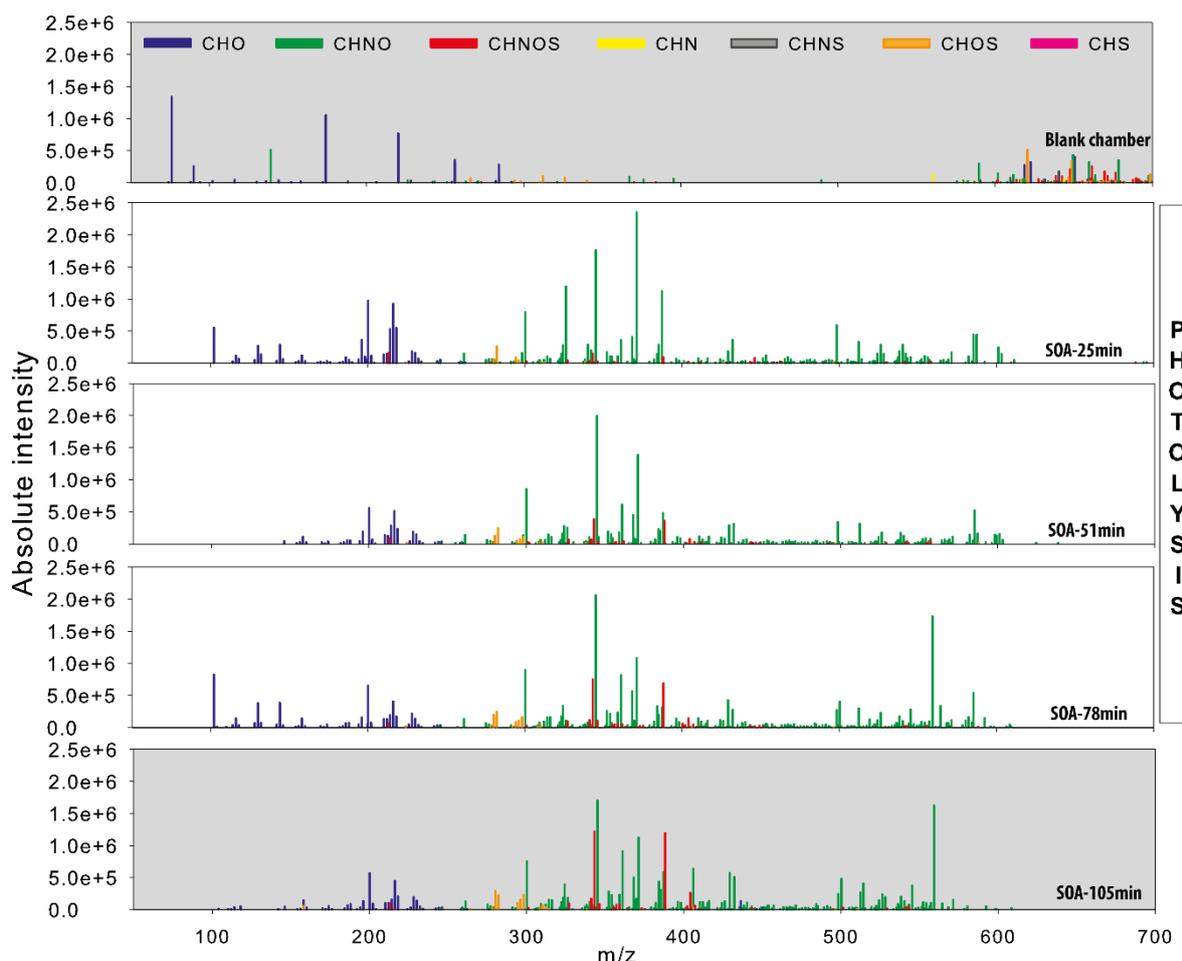
Par ailleurs, quand bien même nous formerions des furanes ou des imines, ils semblent plutôt invraisemblables d'avoir autant de composés avec des DBE aussi élevés (pouvant atteindre 25). Pour mémoire, l'attribution des formules moléculaires est entièrement basée sur un programme mathématique, qui consistait à filtrer l'ensemble des formules élémentaires possibles mathématiquement, au moyen de certaines hypothèses (cf. chapitre 2). Il faut, tout de même, noter qu'une fois la liste de formules moléculaires filtrées pour un ion quelconque, si le programme se retrouve encore devant plusieurs possibilités, il conserve alors comme solution unique la formule moléculaire qui possède l'erreur la plus faible. Or, comme le nombre de possibilités croît exponentiellement avec la masse, l'éventualité que le programme se trouve devant cette situation est très probable, en particulier pour les ions supérieurs à  $m/z$  400. En conséquence, une attribution de formules moléculaires basée sur une analyse exclusivement mathématique peut conduire à des erreurs d'attribution, si nous ne tenons pas compte de nos connaissances en chimie atmosphérique et en phase condensée.

Ainsi, nous avons vérifié manuellement les solutions obtenues par le programme pour les ions les plus intenses de chaque groupe (CHO, CHNO, CHNOS, CHOS, CHN, CHS et CHNS), avec  $X_c \geq 2.5$ . Notre analyse a mis en évidence que les situations, où le programme devait sélectionner la molécule présentant la plus faible erreur, étaient bien réelles. Par exemple, pour l'ion  $m/z$  453.20813, une fois les différentes possibilités filtrées, il restait comme formules moléculaires  $C_{31}H_{25}N_4^-$  (-0.74 ppm, DBE=21) et  $C_{18}H_{33}O_{11}N_2^-$  (-1.87 ppm, DBE=3). Étant donné que  $C_{31}H_{25}N_4^-$  présentait l'erreur la plus faible, le programme a déterminé cette formule au détriment de  $C_{18}H_{33}O_{11}N_2^-$  qui était bien plus réaliste.

Bien qu'il n'ait pas été possible de vérifier toutes les formules moléculaires manuellement, nous pouvons raisonnablement supposer que la contribution des composés « aromatiques et polyaromatiques » est bien plus faible que celle établie avec l'analyse automatique. Il serait intéressant d'investiguer la composition chimique avec une méthode d'analyse chimique spécialement adaptée à la détection de ces composés pour valider/invalider nos observations.

### 3.2.3.2. Discussion en l'absence des composés « aromatiques et polyaromatiques »

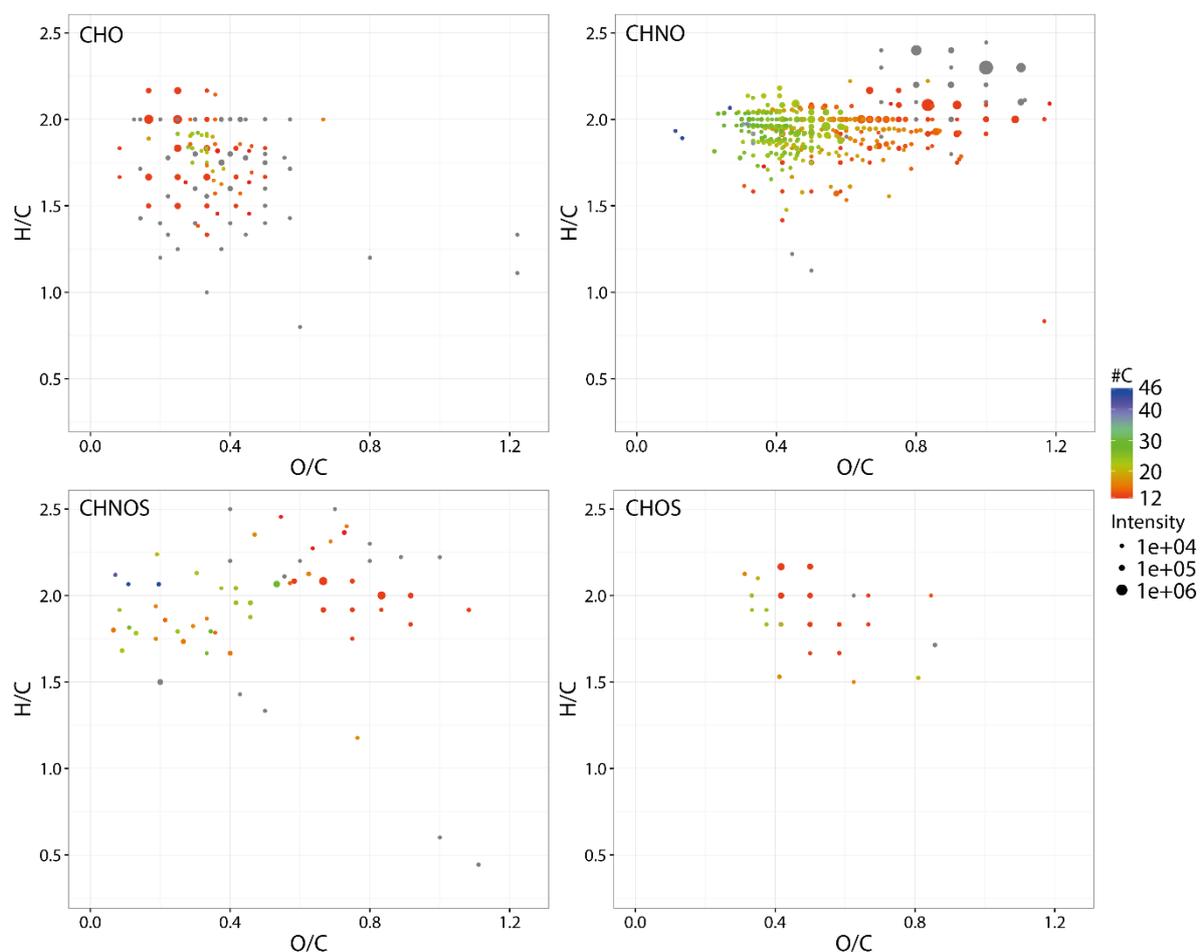
Dans cette sous-partie, nous présenterons une analyse similaire à celle effectuée précédemment mais en se concentrant sur les espèces présentant des DBE vraisemblables et donc en éliminant de notre analyse les composés « aromatiques et polyaromatiques ».



**Figure 102.** Spectres de masse typique, obtenus en infusion directe, pour les échantillons récoltés lors d'une expérience à 70% d'humidité relative (exp. I1.20.70). L'ensemble des ions correspondant aux composés « aromatiques et polyaromatiques » a été éliminé des spectres. Les spectres présentant un fond gris et blanc sont les échantillons récoltés, respectivement, avant/après et au cours de la photolyse.

Comme nous pouvons l'observer sur la Figure 102, l'élimination des composés « aromatiques et polyaromatiques » des spectres de masse entraîne la suppression totale des groupes CHN, CHS et CHNS, ainsi qu'une fraction significative (~75%) du groupe CHNOS. La composition chimique de l'AOS est, ainsi, essentiellement dominée par le groupe CHNO ( $61 \pm 5\%$ ), suivi de CHO ( $23 \pm 5\%$ ), CHNOS ( $11 \pm 2\%$ ) et CHOS ( $5 \pm 1\%$ ). Le diagramme de Van Krevelen en fonction du nombre de carbone a mis en évidence l'importance de la fonctionnalisation et de l'oligomérisation en comparaison à la fragmentation (cf. Figure 103). A partir de la Figure 103, nous

pouvons, en effet, observer que les produits de réaction issus de la fonctionnalisation sont en plus faible quantité par rapport à ceux issus de l'oligomérisation, mais présentent des intensités bien plus élevées. Quant aux produits fragmentés, ils contribuent de manière peu significative, que ce soit en nombre ou en intensité. En conséquent, ces diagrammes tendent à montrer que l'évolution de la matière organique en phase particulaire serait gouvernée par des processus non-oxydatifs. Cette observation serait consistante avec l'étude de Schilling-Fahnestock *et al.* (2015), qui montrait une contribution significative des oligomères avec un poids moléculaire moyen pour l'AOS de 495.33 g.mol<sup>-1</sup>.

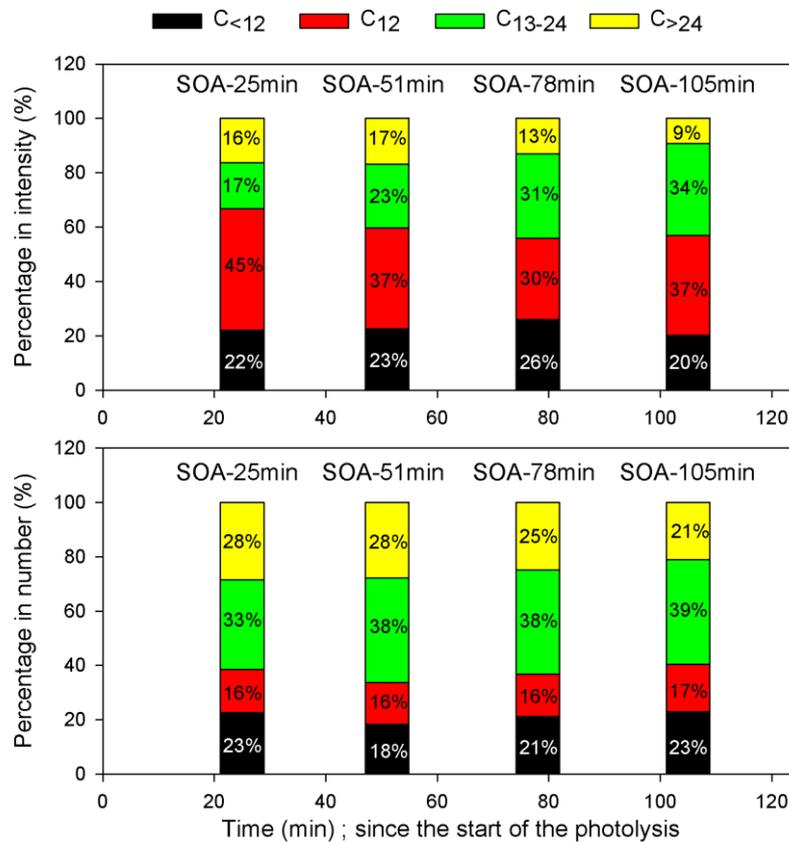


**Figure 103. Diagramme de Van Krevelen typique (SOA-51min) pour les formules moléculaires attribuées aux ions du spectre de masse. L'ensemble des ions correspondants aux composés « aromatiques et polyaromatiques » a été éliminé du diagramme. La taille des points reflète l'intensité du signal des ions du spectre de masse. Toutes les formules moléculaires avec une structure en C<sub><12</sub> sont illustrées avec un marqueur grisé.**

Afin de vérifier les tendances observées sur la compétition entre la fragmentation, la fonctionnalisation et l'oligomérisation, nous avons déterminé la contribution en nombre et en intensité pour chaque structure. Pour ce faire, nous avons défini quatre classes de composés : les monomères constitués d'espèces fragmentées (C<sub><12</sub>) et fonctionnalisées (C<sub>12</sub>) ; et les dimères (C<sub>13-24</sub>)

et les polymères constitués de plusieurs motifs ( $C_{>24}$ ). Ainsi, à partir de la Figure 104, nous pouvons tirer plusieurs informations :

- Les produits issus de la fragmentation ( $C_{<12}$ ), que ce soit en nombre ou en intensité, représentent une fraction relativement peu significative par comparaison à l'ensemble des espèces fonctionnalisées ( $C_{12}$ ) et des oligomères ( $C_{13-24}$  et  $C_{>24}$ ).
- La fraction en nombre de chaque classe ( $C_{<12}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13-24}$  et  $C_{>24}$ ) est relativement constante au cours de la photooxydation. Tandis que la fraction des dimères, en intensité, a doublé entre le premier prélèvement (SOA-25min) et le dernier prélèvement (SOA-105min). Toutefois, la fraction des polymères, elle, a approximativement diminué d'un facteur 2.



**Figure 104. Pourcentage en intensité (figure supérieure) et en nombre (figure inférieure) des composés présentant une structure carbonée en  $C_{<12}$  (en noir),  $C_{12}$  (en rouge),  $C_{13-24}$  (en vert) et  $C_{>24}$  (en jaune).**

Ces résultats confirment, ainsi, notre observation sur le diagramme de Van Krevelen (cf. Figure 103), proposant que la composition chimique de l'AOS soit essentiellement dominée par les espèces fonctionnalisées et polymérisées.

Il est également intéressant de noter que les formules moléculaires les plus attribuées présentent des structures carbonées en C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>22</sub> (dimère constitué de monomère en C<sub>10</sub> et C<sub>12</sub>) et C<sub>24</sub> (dimère constitué de deux monomères en C<sub>12</sub>) (cf. Figure 105, exemple de l'échantillon SOA-105min). Nous pouvons donc raisonnablement considérer que la matière organique de base, permettant les réactions d'oligomérisation, implique principalement des espèces fonctionnalisées mais également des espèces fragmentées.

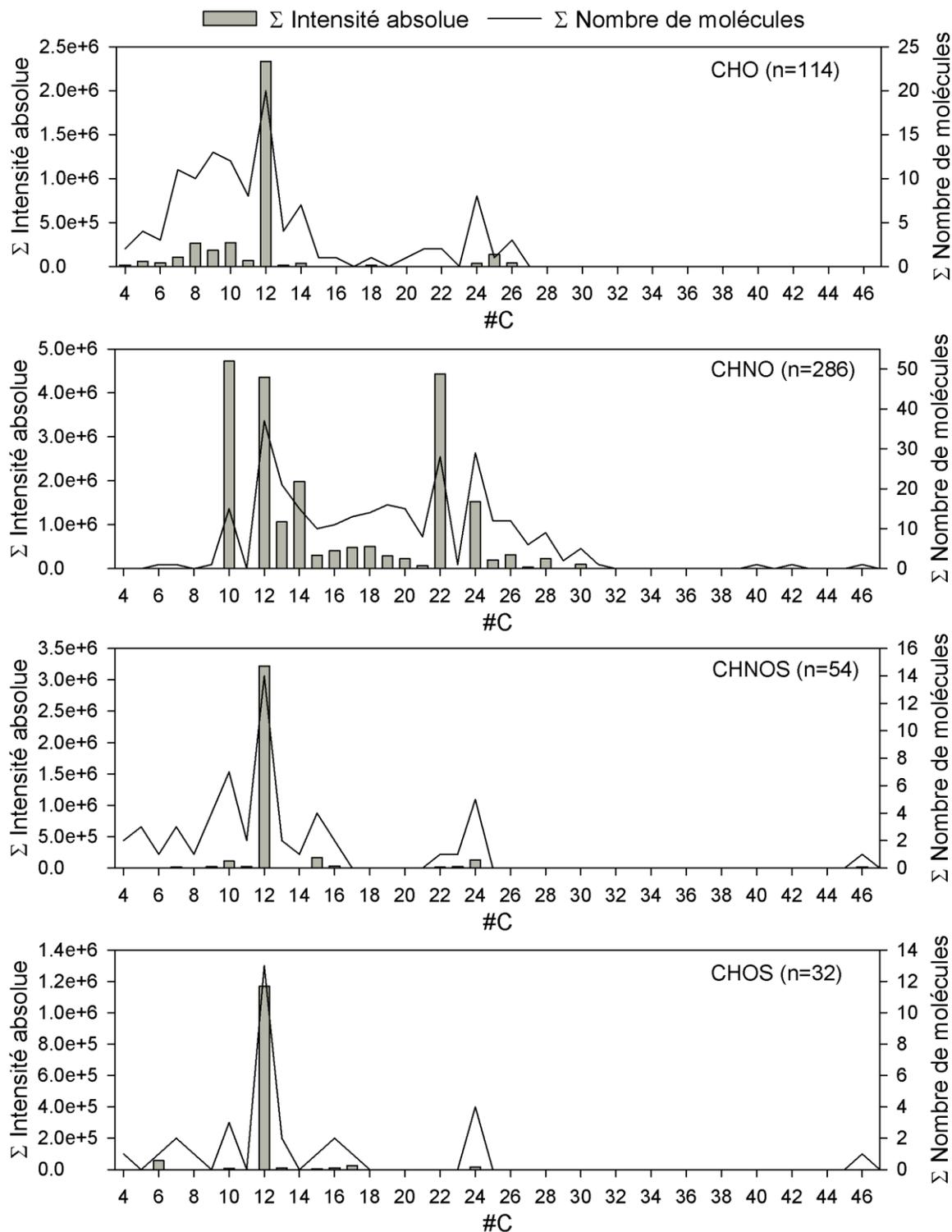


Figure 105. Somme des intensités absolues et du nombre de molécules en fonction du nombre de carbone pour un échantillon typique (SOA-105min). n correspond au nombre de formules attribuées par famille.

### 3.2.3.3. Conclusion

En conclusion, cette analyse en infusion directe a permis de mettre en évidence la formation de composés « aromatiques et polyaromatiques » qui n'est à l'heure actuelle pas explicable sur la

base de nos connaissances de la chimie atmosphérique des alcanes. Aucune étude jusqu'ici, n'a fait état de telles observations. Il faut particulièrement faire attention à cette mesure puisqu'elle est le résultat de la puissance de cet instrument, c'est-à-dire la très haute résolution (de l'ordre de 5 ppm) de cette technique qui nous pousse à attribuer des formules moléculaires pour des ions très lourds jusqu'à  $m/z$  900. Or, à partir de  $m/z$  400 le nombre de formules possibles, ayant une erreur de moins de 5 ppm, pour un ion augmente considérablement avec la masse. En conséquence, les résultats basés exclusivement sur un programme mathématique pour ce type d'analyse est à prendre avec précaution. Nous atteignons là une limite de ce système d'analyse qui produit de telles quantités de données qu'un outil automatique est indispensable alors que les connaissances de l'utilisateur sont encore nécessaires pour trancher entre plusieurs structures possibles. Cependant, nous tenons tout de même à noter que 18% des formules moléculaires avec une masse inférieure à  $m/z$  400 sont considérées comme des composés « aromatiques et polyaromatiques ». Ainsi, afin de valider/invalidier nos observations, il sera nécessaire dans le futur de vérifier ce résultat avec un autre instrument afin d'évacuer tout doute quant à un problème expérimental sur la technique analytique.

Quant à l'analyse, en l'absence de ces composés « aromatiques et polyaromatiques », elle, a montré que l'évolution de la matière organique en phase particulaire était gouvernée par des processus d'oligomérisation. La composition chimique de l'AOS, est, en effet, dominée par des produits fonctionnalisés et des oligomères. En particulier, bien que les produits issus de la fragmentation constituent une fraction minoritaire dans la phase particulaire, cette dernière semble tout de même participer assez significativement dans les processus de polymérisation puisque nous observons de nombreux dimères avec une structure carbonée en  $C_{22}$  (constitués de monomère en  $C_{10}$  et  $C_{12}$ ).

Finalement, comme le titre l'indique, il s'agit essentiellement d'une description complémentaire de la composition chimique en phase particulaire, puisque l'utilisation de cette technique analytique avait plutôt un but exploratoire.

Pour aller plus loin, il serait particulièrement intéressant d'analyser des prélèvements réalisés dans d'autres conditions environnementales afin d'étudier leurs impacts sur la composition chimique.

### 3.3. Etude de la formation d'AOS à partir de la photooxydation du n-dodécane en présence de NOx : évaluation des impacts environnementaux

L'objectif de cette partie est d'étudier la formation d'AOS à partir de la photooxydation du n-dodécane en présence de NOx et d'investiguer l'effet des paramètres environnementaux, tels que la concentration en oxydant, la présence ou non de particules d'ensemencement, la température, et l'humidité relative. Les expériences ont été réalisées dans la chambre de simulation atmosphérique CESAM, afin de contrôler les conditions réactionnelles et les différents paramètres environnementaux.

#### 3.3.1. Détermination du rendement de formation et de l'exposition totale d'OH

Avant de mener notre discussion sur l'effet des différents paramètres environnementaux, il est important de noter comment sont déterminés le rendement de formation et l'exposition totale d'OH.

- **Rendement d'AOS**

Le rendement de formation est une mesure communément employée pour caractériser la formation d'AOS. Il représente le potentiel d'un composé organique à former une masse d'AOS. Ce dernier, issu des expériences en chambre de simulation, est souvent utilisé par les modélisateurs afin d'évaluer les sorties des modèles atmosphériques et donc l'état de nos connaissances actuelles.

Le rendement d'AOS ( $Y$ ) est défini comme le rapport entre la concentration massique totale d'AOS formée ( $M_o$ ,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et la concentration massique de n-dodécane consommée ( $\Delta\text{DDC}$ ,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), déterminée en cours et en fin de photooxydation, respectivement, pour le rendement instantané et final :

$$Y = \frac{M_o}{\Delta\text{DDC}}$$

Par ailleurs, comme le SMPS permet de mesurer une concentration volumique, il est nécessaire d'effectuer une hypothèse sur la densité des particules afin de calculer la concentration massique. Bien que la densité des AOS du n-dodécane ait pu être calculée –  $1.28 \text{ g}/\text{cm}^3$  – par Loza *et al.* (2014), l'ensemble des résultats sera montré avec une densité unitaire puisque c'est celle utilisée systématiquement dans la littérature (Lim and Ziemann 2009b; Presto *et al.* 2010; Loza *et*

al. 2014). De surcroît, ce choix n'affecte pas les comparaisons entre les expériences puisqu'un simple facteur peut être appliqué dans le cas où nous aurions l'intention d'estimer la formation potentielle d'AOS à partir du n-dodécane. Il est également important de noter, que la concentration volumique des particules préexistantes est soustraite afin d'estimer  $M_o$ , lors des expériences menées en présence de seeds.

- **Exposition totale d'OH**

L'exposition totale d'OH est également un outil utilisé pour évaluer le réalisme des expériences menées en chambre de simulation ou encore en tube à écoulement, et permet de comparer les expériences de laboratoire et de terrain d'une étude à une autre. Le degré d'exposition à l'oxydant, auquel un composé est soumis, est en effet déterminé par la quantité de temps qu'il dépense dans le système d'intérêt. Ainsi, cette mesure sert à caractériser l'âge photochimique d'un système réactionnel par analogie à des conditions atmosphériques réelles. Par exemple, pour une concentration moyenne de radicaux OH de  $1 \times 10^6$  molécule.cm<sup>-3</sup>, nous estimerons la durée d'exposition d'un composé quelconque à 10 h de transit atmosphérique, si l'exposition totale était de  $1 \times 10^7$  molécule.cm<sup>-3</sup>.h.

La concentration d'OH est déterminée à partir de la décroissance du n-dodécane, due à la réaction avec le radical OH, et la constante cinétique associée. Tout processus susceptible d'entraîner une diminution de la concentration du n-dodécane doit également être pris en compte pour déterminer cette concentration. Comme la perte aux parois (cf. annexe 11) est négligeable, seule la dilution (associée à une réaction d'ordre 1) est considérée :

$$-\frac{d[DDC]}{dt} = k_{DDC+OH}[DDC][OH] + k_{dil}[DDC]$$

D'où :

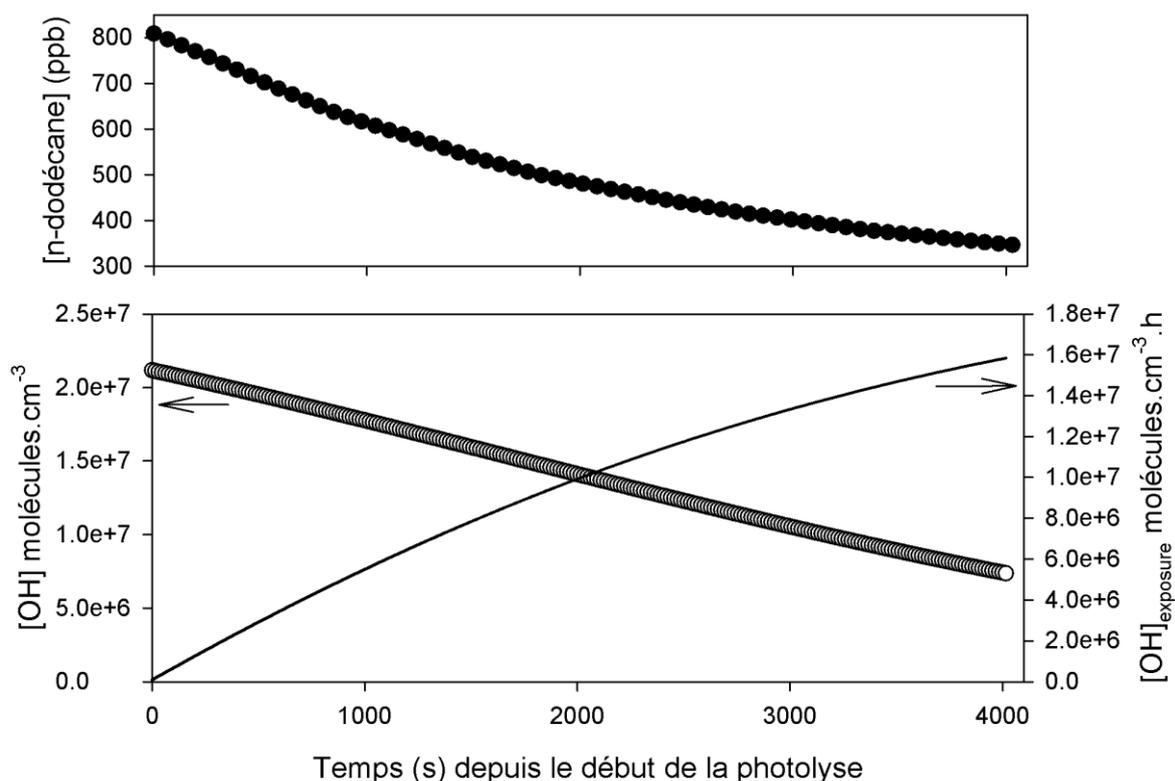
$$[OH] = \frac{1}{k_{OH+DDC}} \left( -\frac{1}{[DDC]} \times \frac{\Delta[DDC]}{\Delta t} - k_{dil} \right)$$

avec  $k_{DDC+OH}$ , la constante cinétique et  $k_{dil}$  la constante de dilution.

Ainsi, afin de déterminer l'exposition totale d'OH, les concentrations d'OH sont multipliées par l'intervalle de temps entre deux points de données et intégrées tout le long de la photolyse.

Par exemple une expérience typique (cf. Figure 106), il a ainsi été possible d'estimer le taux d'OH entre  $2 \times 10^7$  et  $5 \times 10^6$  molécules.cm<sup>-3</sup> au cours de la photooxydation du n-dodécane,

correspondant ainsi à 5 à 20 fois la concentration moyenne d'OH dans l'atmosphère qui est de  $1 \times 10^6$  molécule.cm<sup>-3</sup>. Nous pouvons également estimer un temps d'exposition, par analogie à une atmosphère en condition réelle, de 15.6 h avec un degré d'exposition de  $1.56 \times 10^7$  molécule.cm<sup>-3</sup>.h.



**Figure 106.** Variation temporelle typique de la concentration du n-dodécane (en haut), lors d'une expérience employant IPN comme source d'OH, et estimation de la concentration de radicaux OH déduite de la décroissance de ce composé ainsi que l'exposition totale (en bas).

### 3.3.2. Impact de la vitesse d'oxydation

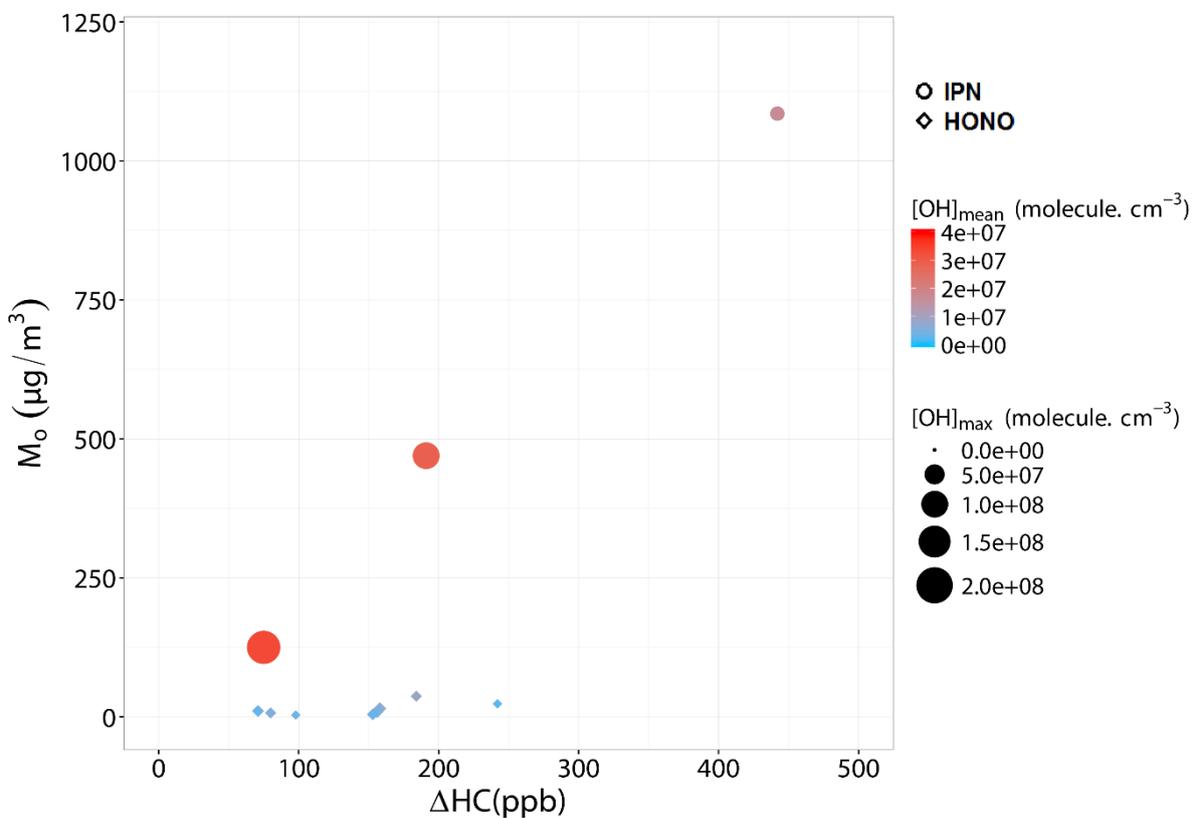
Le Tableau 25 présente les valeurs des concentrations à l'état initial ainsi que les concentrations massiques d'AOS formée, associées aux rendements de formation d'AOS, l'exposition totale d'OH et la concentration moyenne et maximale d'OH pour l'ensemble des expériences à  $293 \pm 1$  K, en condition sèche et en présence de seeds.

Tableau 25. Résumé des expériences de photooxydation du n-dodécane effectuées à 293±1 K et à <1% HR, en présence de seeds.

Exp <sup>t</sup>	IPN (ppm) / HONO (ppb)	M <sub>seed</sub> (µg/m <sup>3</sup> d=1)	[DDC] <sub>0</sub> (ppb)	ΔDDC (ppb)	M <sub>o</sub> <sup>a</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	γ <sup>a</sup>	[OH] <sub>exposure</sub> (molecule.cm <sup>-3</sup> .h)	Durée de photolyse (h)	[OH] <sub>mean</sub> (molecule.cm <sup>-3</sup> )
<b>Source d'OH : IPN</b>									
I3.20	1.84 ± 0.09	9.4	803 ± 26	442	1085–1518	0.35 – 0.49	1.56 x 10 <sup>7</sup>	1.1	1.42 x 10 <sup>7</sup>
I4.20	2.15 ± 0.11	11.2	218 ± 7	191	470 – 709	0.35 – 0.53	4.31 x 10 <sup>7</sup>	1.5	2.87 x 10 <sup>7</sup>
I5.20	1.04 ± 0.05	10.4	82 ± 3	75	125 – 175	0.24 – 0.34	5.06 x 10 <sup>7</sup>	1.5	3.37 x 10 <sup>7</sup>
<b>Source d'OH : HONO</b>									
H1.20	804 ± 40	6.5	214 ± 7	71	10,5 – 13,7	0,021 – 0,027	0,81 x 10 <sup>7</sup>	2.3	0.35 x 10 <sup>7</sup>
H2.20	1602 ± 80	6.3	423 ± 14	184	37,1 – 46,7	0,028 – 0,035	1,39 x 10 <sup>7</sup>	1.4	0.99 x 10 <sup>7</sup>
H3.20	802 ± 40	6.7	224 ± 7	98	3,3 – 4,8	0,005 – 0,007	1,06 x 10 <sup>7</sup>	2.7	0.39 x 10 <sup>7</sup>
H4.20	300 ± 15	9.6	186 ± 6	80	6,9 – 11,0	0,012 – 0,020	1,11 x 10 <sup>7</sup>	2.0	0.55 x 10 <sup>7</sup>
H5.20	790 ± 40	10.5	276 ± 9	158	14,8 – 23,5	0,014 – 0,021	1,97 x 10 <sup>7</sup>	3.0	0.65 x 10 <sup>7</sup>
H6.20	828 ± 41	10.3	280 ± 9	156	9,3 – 20,2	0,009 – 0,019	1,64 x 10 <sup>7</sup>	3.2	0.54 x 10 <sup>7</sup>
H7.20	391 ± 20	8.8	236 ± 8	153	4,6 – 11,2	0,004 – 0,010	2,11 x 10 <sup>7</sup>	5.8	0.36 x 10 <sup>7</sup>
H8.20	418 ± 21	10.8	613 ± 20	242	23,5 – 56,2	0,014 – 0,034	1,08 x 10 <sup>7</sup>	4.3	0.25 x 10 <sup>7</sup>

<sup>a</sup> : La gamme de concentration massique et de rendement correspond aux valeurs corrigées de la perte physique des particules pour la plus petite valeur ; et de la perte physique et la perte gazeuse aux parois pour la plus grande valeur.

La Figure 107 illustre les mesures des concentrations massiques d'AOS formées en fin de photooxydation, seulement corrigées de la perte physique aux parois, en fonction de la concentration massique de n-dodécane consommée pour les expériences effectuées avec HONO et IPN comme source d'OH, en présence de seed et à 293 K. A partir de cette figure, outre le fait que la masse d'aérosol ( $M_o$ ) augmente avec la consommation du précurseur, nous pouvons observer que les niveaux atteints en  $M_o$  sont remarquablement différents, en fonction de la source d'OH utilisée. Nous pouvons, en effet, noter une formation d'AOS plus importante lorsque la concentration moyenne et maximale d'OH sont plus élevées. De fortes concentrations d'OH ont ainsi pour effet d'accélérer l'oxydation du précurseur. En conséquent, la vitesse d'oxydation pour les expériences employant IPN comme source d'OH est significativement plus grande que celles avec HONO. Ces résultats indiquent donc que la vitesse d'oxydation gouverne la formation d'AOS.



**Figure 107. Concentration massique d'AOS atteint en fin de photooxydation en fonction de la quantité de n-dodécane consommée, à 293 K, en condition sèche et en présence de seeds.  $M_o$  est seulement corrigée de la perte physique aux parois. Les résultats sont montrés pour les expériences employant IPN et HONO comme source d'OH. Le gradient de couleur représente la concentration moyenne d'OH.**

Ce comportement a été rapporté à de nombreuses reprises dans la littérature pour différents systèmes tels que  $\text{O}_3 + \alpha$ -pinène (Pathak *et al.* 2007; Nah *et al.* 2016),  $\text{O}_3 + \beta$ -pinène (Pathak *et al.* 2008) et la photooxydation du m-xylène (Ng *et al.* 2007). Ces différents auteurs

expliquent que la vitesse d'oxydation impacte directement la compétition entre la condensation des espèces semi-volatiles sur les seeds et les parois.

La formation d'AOS, à partir de ces COVs précurseurs, est gouvernée par les produits classés dans la gamme des SVOC et LVOC (Ng *et al.* 2007; Pathak *et al.* 2007; Pathak *et al.* 2008; Nah *et al.* 2016). Ces derniers sont sujets à deux voies compétitives : (1) la condensation sur eux-mêmes (la nucléation) et/ou sur les seeds pour former l'AOS, ou (2) la déposition sur les parois de la chambre. Chaque réaction peut être représentée par un processus réversible composé de deux étapes : le partage de la phase gazeuse entre (1) la phase aérosol et (2) la phase « paroi » (Matsunaga and Ziemann 2010; Zhang *et al.* 2014). Selon, le principe de partage décrit par Pankow (1994), l'absorption est gouvernée par la phase organique disponible en phase condensée. La paroi d'une chambre Téflon, considérée comme un matériau absorbant, est donc traitée comme une phase organique à part entière (environ 10 mg/m<sup>3</sup> (Matsunaga and Ziemann 2010; Zhang *et al.* 2014)). Ainsi, la différence entre les quantités disponibles de matière organique condensée en phase particulaire et en phase « paroi » permet d'expliquer les différences de formation d'AOS due à la vitesse d'oxydation.

Au début de leurs expériences de formation d'AOS, comme la concentration massique organique en phase paroi domine significativement celle de la phase aérosol (seed = phase inorganique non absorbante), la revolatilisation des produits de réaction en phase gazeuse est par conséquent faible pour les espèces condensées sur les parois alors qu'elle est beaucoup plus élevée pour les espèces en phase aérosol (Ng *et al.* 2007; Pathak *et al.* 2007; Pathak *et al.* 2008; Nah *et al.* 2016). Or, lorsque la vitesse d'oxydation augmente, la concentration en phase aérosol augmente plus rapidement et donc la vitesse de revolatilisation diminue également plus rapidement. Ainsi, l'impact de la vitesse d'oxydation sur la formation d'AOS est principalement expliqué par le caractère réversible du dépôt aux parois (en Téflon) et du partage phase gazeuse-aérosol.

Bien que nous ayons des résultats similaires à ces études (Ng *et al.* 2007; Pathak *et al.* 2007; Pathak *et al.* 2008; Nah *et al.* 2016), il existe une différence majeure entre celles-ci et les expériences menées dans CESAM, les matériaux des parois de ces chambres sont de nature très différente, i.e. Téflon vs acier inoxydable. Les chambres Téflon présentent ainsi des surfaces relativement inertes mais absorbantes. Tandis que les parois métalliques de CESAM, bien que non absorbantes, peuvent induire probablement des réactions de surface importantes (i.e. décarboxylation, réaction d'oxydo-réduction, etc.), agissant comme un puit réversible ou irréversible. Or, dans le cas où les constantes de vitesse de ces réactions seraient plus élevées que la vitesse d'oxydation du précurseur d'AOS, alors la perte aux parois serait plus importante que la formation d'AOS. Il faut tout de même noter

qu'il s'agit d'une hypothèse, et donc de plus amples investigations sont nécessaires afin d'améliorer notre compréhension des processus de pertes aux parois dans CESAM.

Nous tenons à faire remarquer qu'un effet similaire est observé pour les expériences réalisées à 283 et 304.5 K (cf. annexe 12).

### **3.3.3. Impact de la concentration des particules préexistantes**

Le Tableau 26 présente les valeurs des concentrations à l'état initial ainsi que les concentrations massiques d'AOS formées, associées aux rendements de formation d'AOS, l'exposition totale d'OH, et la concentration moyenne et maximale d'OH pour l'ensemble des expériences à  $293\pm 1$  K, en condition sèche.

Tableau 26. Résumé des expériences de photooxydation du n-dodécane effectuées à 293±1 K et à <1% HR.

Exp <sup>t</sup>	IPN (ppm) / HONO (ppb)	M <sub>seed</sub> (µg/m <sup>3</sup> d=1)	[DDC] <sub>0</sub> (ppb)	ΔDDC (ppb)	M <sub>o</sub> <sup>a</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	γ <sup>a</sup>	[OH] <sub>total exposure</sub> (molecule.cm <sup>-3</sup> .h)	Durée de photolyse (h)	[OH] <sub>mean</sub> (molecule.cm <sup>-3</sup> )
<b>Source d'OH : IPN</b>									
I1.20	1.25 ± 0.06	0	804 ± 26	436	1003 – 1614	0.32 – 0.51	1.59 x 10 <sup>7</sup>	2.6	0.61 x 10 <sup>7</sup>
I2.20	0.34 ± 0.02	0	578 ± 19	224	175 – 290	0.11 – 0.18	0.93 x 10 <sup>7</sup>	2.5	0.37 x 10 <sup>7</sup>
I3.20	1.84 ± 0.09	9.4	803 ± 26	442	1085–1518	0.35 – 0.49	1.56 x 10 <sup>7</sup>	1.1	1.42 x 10 <sup>7</sup>
I4.20	2.15 ± 0.11	11.2	218 ± 7	191	470 – 709	0.35 – 0.53	4.31 x 10 <sup>7</sup>	1.5	2.87 x 10 <sup>7</sup>
I5.20	1.04 ± 0.05	10.4	82 ± 3	75	125 – 175	0.24 – 0.34	5.06 x 10 <sup>7</sup>	1.5	3.37 x 10 <sup>7</sup>
<b>Source d'OH : HONO</b>									
H1.20	804 ± 40	6.5	214 ± 7	71	10,5 – 13,7	0,021 – 0,027	0,81 x 10 <sup>7</sup>	2.3	0.35 x 10 <sup>7</sup>
H2.20	1602 ± 80	6.3	423 ± 14	184	37,1 – 46,7	0,028 – 0,035	1,39 x 10 <sup>7</sup>	1.4	0.99 x 10 <sup>7</sup>
H3.20	802 ± 40	6.7	224 ± 7	98	3,3 – 4,8	0,005 – 0,007	1,06 x 10 <sup>7</sup>	2.7	0.39 x 10 <sup>7</sup>
H4.20	300 ± 15	9.6	186 ± 6	80	6,9 – 11,0	0,012 – 0,020	1,11 x 10 <sup>7</sup>	2.0	0.55 x 10 <sup>7</sup>
H5.20	790 ± 40	10.5	276 ± 9	158	14,8 – 23,5	0,014 – 0,021	1,97 x 10 <sup>7</sup>	3.0	0.65 x 10 <sup>7</sup>
H6.20	828 ± 41	10.3	280 ± 9	156	9,3 – 20,2	0,009 – 0,019	1,64 x 10 <sup>7</sup>	3.2	0.54 x 10 <sup>7</sup>
H7.20	391 ± 20	8.8	236 ± 8	153	4,6 – 11,2	0,004 – 0,010	2,11 x 10 <sup>7</sup>	5.8	0.36 x 10 <sup>7</sup>
H1.20	804 ± 40	6.5	214 ± 7	71	10,5 – 13,7	0,021 – 0,027	0,81 x 10 <sup>7</sup>	2.3	0.35 x 10 <sup>7</sup>
H9.20	205 ± 10	0	216 ± 7	112	0,1 – 0,1	0.000 – 0.000	0.93 x 10 <sup>7</sup>	1.4	0.66 x 10 <sup>7</sup>

<sup>a</sup> : La gamme de concentration massique et de rendement correspond aux valeurs corrigées de la perte physique des particules pour la plus petite valeur ; et de la perte physique et la perte gazeuse aux parois pour la plus grande valeur.

La Figure 108 montre que les concentrations massiques instantanées d'AOS sont relativement en accord entre elles pour les expériences avec seeds, alors qu'en leur absence la formation d'AOS peut être considérablement plus lente ou annihilée. Ces observations montrent ainsi que la concentration de particules préexistante impacte la vitesse de formation d'AOS dans cette étude. Par ailleurs, la concentration massique instantanée pour les expériences avec seeds sont en accord avec les concentrations finales, suggérant ainsi que le système évolue à l'équilibre. Toutefois, nous pouvons remarquer que l'expérience I1.20 n'est pas affectée par le manque de seeds et suit la même courbe de croissance que celles avec des seeds. Ce résultat peut être expliqué par le fait que cette dernière (Exp I1.20) s'est déroulée avec une concentration d'OH moyenne plus élevée, comparée à l'expérience I2.20 ( $0.61 \times 10^7$  vs  $0.37 \times 10^7$  molécule.cm<sup>-3</sup>.h). En effet, comme nous l'avons vu précédemment, une faible vitesse d'oxydation conduit à une plus grande perte des espèces semi-volatiles aux parois alors qu'une vitesse plus élevée entraîne la formation de nouvelles particules dès le début de la photooxydation. Ces dernières jouent ainsi le même rôle que les particules préexistantes puisqu'elles offrent une plus grande surface (ou volume) pour la condensation.

Tout comme l'effet de la vitesse d'oxydation, l'impact de la concentration de seeds a également été rapporté dans le passé pour d'autres systèmes et conduisent aux mêmes conclusions (Pathak *et al.* 2007; Pathak *et al.* 2008; Zhang *et al.* 2014), ce qui montre la consistance de nos résultats avec ces études.

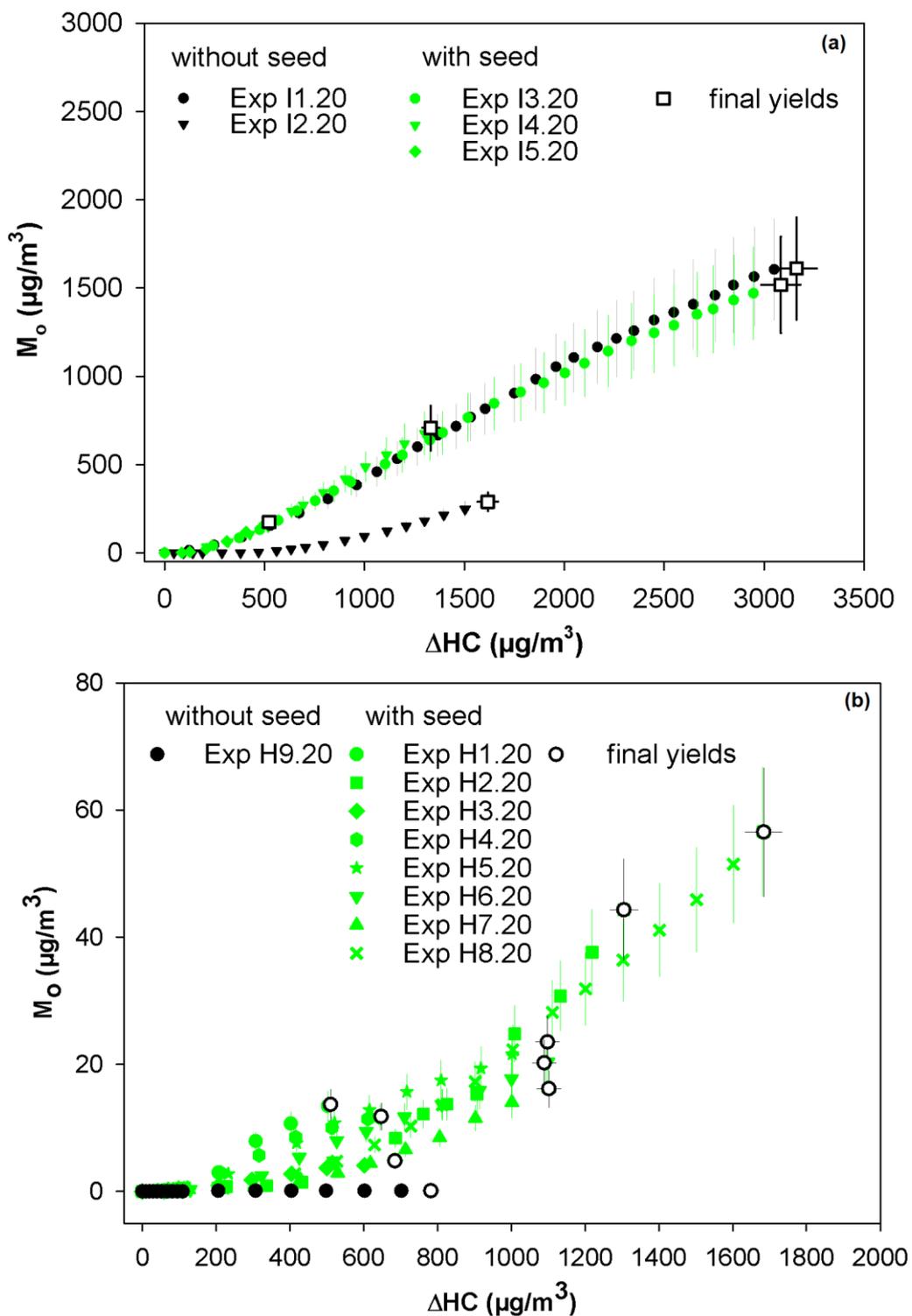


Figure 108. Comparaison de la concentration massique d'AOS instantanée en fonction de la concentration de n-dodécane consommée. Les données sont montrés pour les expériences réalisées, à 293 K, avec (a) IPN et (b) HONO comme source d'OH.  $M_o$  est corrigée de la perte physique des particules et de la perte gazeuse aux parois. La concentration finale est déterminée en fin de photooxydation. Les barres d'erreur correspondent à la somme quadratique de toutes les incertitudes (diamètre et nombre) liées à  $M_o$  et l'incertitude sur la concentration du n-dodécane.

En annexe 13, sont également disponibles les comparaisons de la concentration massique d'AOS instantanée en fonction de la concentration n-dodécane consommée à 283 et 304.5 K.

### **3.3.4. Impact de la température**

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, de nombreux travaux ont été effectués sur la photooxydation des alcanes longs, toutefois, ces études ont toutes été effectuées à température ambiante, à l'exception de celle de Takekawa *et al.* (2003) (sur le n-undecane de 283 à 303 K). Or, la température est un paramètre clé dans la formation d'AOS, qui impacte les pressions de vapeur saturante des produits de réaction et les constantes de vitesse d'oxydation (Pathak *et al.* 2007; Stanier *et al.* 2007). Ainsi, nous allons maintenant étudier l'impact de la température sur la formation d'AOS à partir de la photooxydation du n-dodécane en présence de NOx, notamment sur les rendements de production et la composition chimique.

Seules les expériences employant IPN comme source d'OH seront discutées, ici, puisque les faibles vitesses d'oxydation utilisées pour les expériences avec HONO ont conduit à des pertes significatives des produits semi-volatils aux parois, entraînant ainsi une grande variabilité des résultats et donc des comparaisons incertaines. De plus, l'expérience I2.20 sera également exclue des discussions et des comparaisons, du fait de l'absence de seeds et d'une faible concentration d'OH.

Les conditions et les paramètres initiaux, les concentrations massiques d'AOS et les rendements finaux, les concentrations de n-dodécane consommées ainsi que les expositions totales d'OH lors des expériences investiguant l'effet de la température sont présentés dans le Tableau 27.

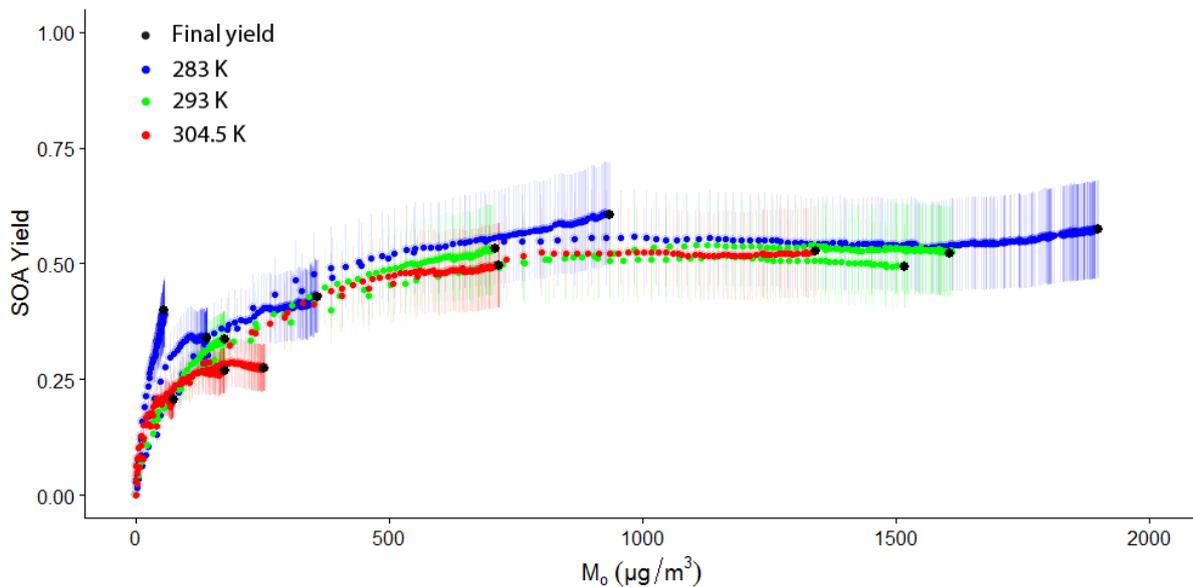
**Tableau 27. Résumé des expériences de photooxydation du n-dodécane effectuées à 283±1, 293±1 et 304.5 K, en présence de seeds et en condition sèche.**

Exp	T (K)	[IPN] (ppmv)	[Seed] <sub>0</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	[DDC] <sub>0</sub> (ppb)	ΔDDC (ppb)	M <sub>0</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	Yield	[OH] <sub>exposure</sub> (molecule cm <sup>-3</sup> h)
I1.10	283 ± 1	1.94 ± 0.10	9.8	695 ± 23	474	1040–1900	0.31–0.57	2.62 × 10 <sup>7</sup>
I2.10	283 ± 1	1.21 ± 0.06	10.2	67 ± 2	59	105–139	0.26–0.34	4.75 × 10 <sup>7</sup>
I3.10	283 ± 1	1.51 ± 0.08	11.9	153 ± 5	120	271–359	0.32–0.43	3.44 × 10 <sup>7</sup>
I4.10	283 ± 1	1.15 ± 0.06	10.9	22 ± 1	20	37–56	0.26–0.40	2.94 × 10 <sup>7</sup>
I5.10	283 ± 1	2.06 ± 0.10	10.1	284 ± 9	222	617–936	0.40–0.61	3.11 × 10 <sup>7</sup>
I1.20	293 ± 1	1.25 ± 0.06	0	804 ± 26	436	1003–1614	0.32–0.51	1.59 × 10 <sup>7</sup>
I3.20	293 ± 1	1.84 ± 0.09	9.4	803 ± 26	442	1085–1518	0.35–0.49	1.56 × 10 <sup>7</sup>
I4.20	293 ± 1	2.15 ± 0.11	11.2	218 ± 7	191	470–709	0.35–0.53	4.31 × 10 <sup>7</sup>
I5.20	293 ± 1	1.04 ± 0.05	10.4	82 ± 3	75	125–175	0.24–0.34	5.06 × 10 <sup>7</sup>
I1.30	304.5 ± 1.5	1.95 ± 0.10	10.8	243 ± 8	207	425–717	0.29–0.50	3.56 × 10 <sup>7</sup>
I2.30	304.5 ± 1.5	0.92 ± 0.05	9.1	58 ± 2	51	48–74	0.13–0.21	5.06 × 10 <sup>7</sup>
I3.30	304.5 ± 1.5	1.04 ± 0.05	11.2	112 ± 4	93	113–175	0.17–0.27	3.81 × 10 <sup>7</sup>
I4.30	304.5 ± 1.5	1.11 ± 0.06	10.5	159 ± 5	132	152–253	0.17–0.28	3.81 × 10 <sup>7</sup>
I5.30	304.5 ± 1.5	2.11 ± 0.11	10.9	523 ± 17	373	802–1374	0.31–0.53	2.62 × 10 <sup>7</sup>

La Figure 109, illustre, à la fois les rendements de formation d'AOS instantanés et finaux en fonction de la concentration massique d'AOS mesurée de 283 à 304.5 K. Comme nous pouvons l'observer sur cette figure, les rendements de formation montrent une faible sensibilité à la température, dans la gamme de concentration utilisée dans notre étude. Cette observation est tout de même très étonnante, compte tenu de la forte dépendance en température des pressions de vapeur saturante pour les SVOC et LVOC (considérés comme composés majoritaires responsables de la formation d'AOS lors de la photooxydation du n-dodécane (Lim and Ziemann 2005; Jordan *et al.* 2008; La *et al.* 2016)). Par exemple, pour un composé majoritaire tel que l'1,4-hydroxydodécane, la pression de vapeur saturante varie de plus d'un facteur 10 entre 283 et 303 K ( $9.02 \times 10^{-8}$  atm à 283 K et  $1.04 \times 10^{-6}$  atm à 303 K, calculées à partir de la SAR de Nannoolal *et al.* (2004)). Une telle variation de température devrait alors avoir un impact très significatif sur le partage des SVOC et des LVOC entre la phase gazeuse et la phase particulaire.

Ce résultat peut, en effet, être expliqué en faisant deux hypothèses (Pathak *et al.* 2007; Stanier *et al.* 2007):

- (1) La composition chimique peut être différente aux trois températures et les pressions de vapeur saturante des produits de réaction compenseraient tout juste les changements de température. Cette hypothèse, bien que peu probable compte tenu de la gamme d'étude relativement restreinte en température (ex. un différentiel de 20°C – de 283 à 303 K – sur la constante cinétique de réaction du n-dodécane avec OH conduit à une variation de 12% (cf. partie 3.1), sera tout de même investiguée, via l'étude de la composition chimique aux différentes températures.
- (2) Les composés non-volatils, pour lesquels un changement de température n'affecterait que très peu leur partage entre la phase gazeuse et particulaire puisqu'ils ne sont guère présents en phase gazeuse, contribueraient de manière significative à la composition chimique de l'AOS.



**Figure 109. Comparaison des rendements de formation d'AOS instantanée (points de couleur) et finaux (points noirs) en fonction de la masse d'AOS formée pour les expériences réalisées dans cette étude de 283 à 304.5 K. Les concentrations sont corrigées des processus de dépôt (particule et gaz).**

La dépendance en température sur les rendements de production d'AOS peuvent, en effet, être gouvernés cinétiquement (hypothèse 1) ou thermodynamiquement (hypothèse 2) (Pathak *et al.* 2007; Stanier *et al.* 2007).

### 3.3.4.1. Hypothèse 1 : contrôle cinétique

Une variation des constantes de vitesse des nombreuses réactions mises en jeu lors de la formation d'AOS, due aux changements de température, peut entraîner une modification des rapports de branchement et donc des rendements des produits formés. En conséquent, la

composition chimique de la phase particulaire peut alors différer d'une température à l'autre. Une modification cinétique avec la température est ainsi susceptible d'augmenter ou de diminuer les rendements de formation d'AOS après l'oxydation de quantité identique de n-dodécane à différente température et ou encore modifier la fraction des composés présents en phase particulaire.

L'effet de la température sur l'oxydation des n-alcanes (<C<sub>7</sub>), en présence de NO<sub>x</sub>, a fait l'objet d'un certain nombre d'étude (Atkinson *et al.* 1983; Atkinson *et al.* 1987) et ces auteurs ont montré que la température impactait directement le rapport de branchement entre le radical alcoyle (RO) et le nitrate d'alkyle, suite à la réaction du radical peroxy (RO<sub>2</sub>) avec NO. Ils observent, en effet, une augmentation des rendements de production des nitrates d'alkyle avec une diminution de la température. En conséquent, lorsque nous abaissons la température, nous pouvons prédire une diminution des rendements des produits polyfonctionnels, i.e. produits issus de l'isomérisation d'un RO. Comme ces derniers possèdent des pressions de vapeur saturante plus faible que les nitrates d'alkyle, une diminution de la température peut ainsi entraîner une réduction des rendements de formation d'AOS et compenser une éventuelle augmentation des rendements d'AOS due à une diminution de la température.

Ainsi, afin d'investiguer le rôle du contrôle cinétique sur la formation d'AOS, nous allons maintenant présenter les résultats sur la composition chimique au niveau moléculaire d'un point de vue qualitatif (phase gazeuse) et quantitatif (phase particulaire). Pour ce faire, nous avons sélectionné trois expériences similaires effectuées aux différentes températures, dont les paramètres initiaux, les concentrations massiques d'AOS et les rendements finaux, les concentrations de n-dodécane consommées ainsi que les expositions totales d'OH sont présentés dans le Tableau 28.

**Tableau 28. Résumé des expériences sélectionnées afin d'investiguer l'effet de la température sur la composition chimique**

Exp	T (K)	[IPN] <sub>0</sub> (ppmv)	[Seed] <sub>0</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	[DDC] <sub>0</sub> (ppb)	ΔDDC (ppb)	M <sub>0</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	Yield	[OH] <sub>exposure</sub> (molecule cm <sup>-3</sup> h)
I5.10	283 ± 1	2.06 ± 0.10	10.1	284 ± 9	222	617–936	0.40–0.61	3.11 × 10 <sup>7</sup>
I4.20	293 ± 1	2.15 ± 0.11	11.2	218 ± 7	191	470–709	0.35–0.53	4.31 × 10 <sup>7</sup>
I1.30	304.5 ± 1.5	1.95 ± 0.10	10.8	243 ± 8	207	425–717	0.29–0.50	3.56 × 10 <sup>7</sup>

- **Investigation en phase gazeuse**

Les courbes de rendements obtenues pour l'ensemble des composés identifiés en phase gazeuse (cf. Tableau 21) dans les expériences I5.10, I4.20 et I1.30 sont présentées dans les Figure 110 et 49.

Nous pouvons constater, parmi les produits de premières générations, que le dihydrofurane (DHF) ( $C_{12}H_{22}O$ ) et le dihydroxydodécanone ( $C_{12}H_{24}O_3$ ), correspondant à l'ion  $m/z$  182, sont produits en plus faible quantité lorsque la température augmente. Pour le DHF, cette observation peut être expliquée par le fait que le 1,4-hydroxydodécanone (1,4-HC) ( $m/z$  183,  $C_{12}H_{24}O_2$ ), précurseur du DHF, se partage en plus faible quantité dans la phase particulaire, et donc impacte négativement le rendement de formation du DHF puisque ce dernier est issu de la conversion hétérogène de l'1,4-HC. Par ailleurs, bien que le rendement de l'1,4-HC ( $m/z$  183,  $C_{12}H_{24}O_2$ ) soit similaire aux trois températures, nous pouvons tout de même noter que ce dernier est relativement moins consommé à 304.5 K en fin de photooxydation. Cette constatation peut également être faite pour les autres produits de première génération ( $m/z$  185,  $C_{12}H_{26}O$ , dodécanol ;  $m/z$  184,  $C_{12}H_{24}O$ , dodécanone ;  $m/z$  261,  $C_{12}H_{25}NO_3$ , dodécylnitrate). Quant au dihydroxydodécanone ( $m/z$  182,  $C_{12}H_{24}O_3$ ), le signal de cette espèce peut raisonnablement être considéré comme mineur (ou une interférence) puisque son rendement de production est très faible (~5% d'après la SAR d'Atkinson (2007)).

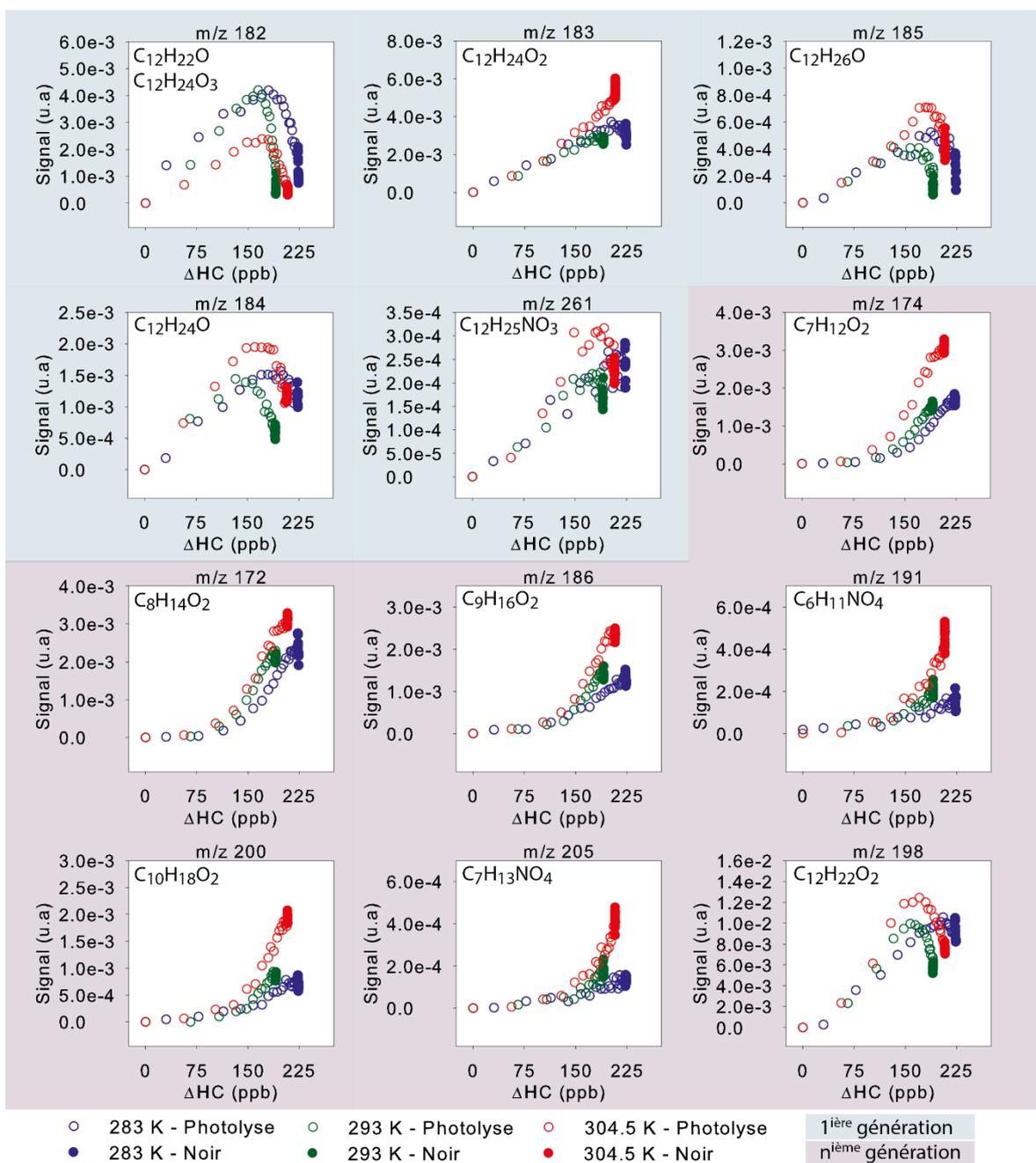


Figure 110. Courbes de rendement obtenues pour les expériences I5.10 (Bleu – 283 K), I4.20 (Vert – 293 K) et I1.30 (Rouge – 304.5 K). Les données sont corrigées de la dilution. DHF pour dihydrofurane.

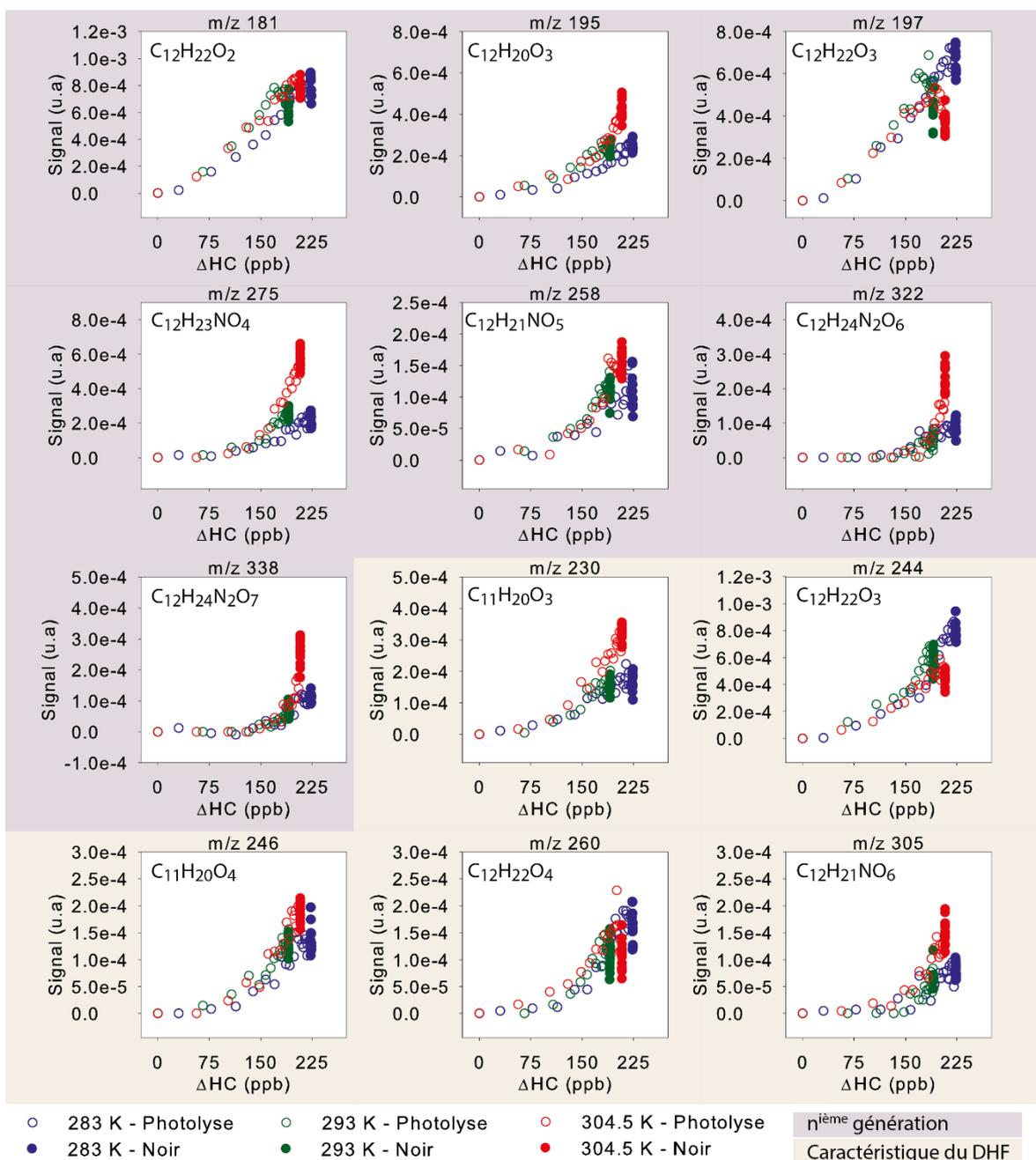


Figure 111. Suite de la Figure 110

Dans l'ensemble, les rendements de formation des produits de nième génération sont relativement peu impactés par la température. Toutefois, parmi ceux-ci, nous pouvons noter que certains sont positivement corrélés à la température. Ce résultat pourrait être imputé aux constantes cinétiques, cependant, une élévation de la température a également pour effet de favoriser le partitionnement en phase gazeuse. Ainsi, il est difficile d'établir avec certitude une corrélation entre la température et les constantes cinétiques de réaction. Une modélisation de ces résultats avec un modèle atmosphérique, tel que GECKO-A, permettrait d'effectuer des tests de sensibilité afin de trancher entre le contrôle thermodynamique et cinétique sur l'effet de la

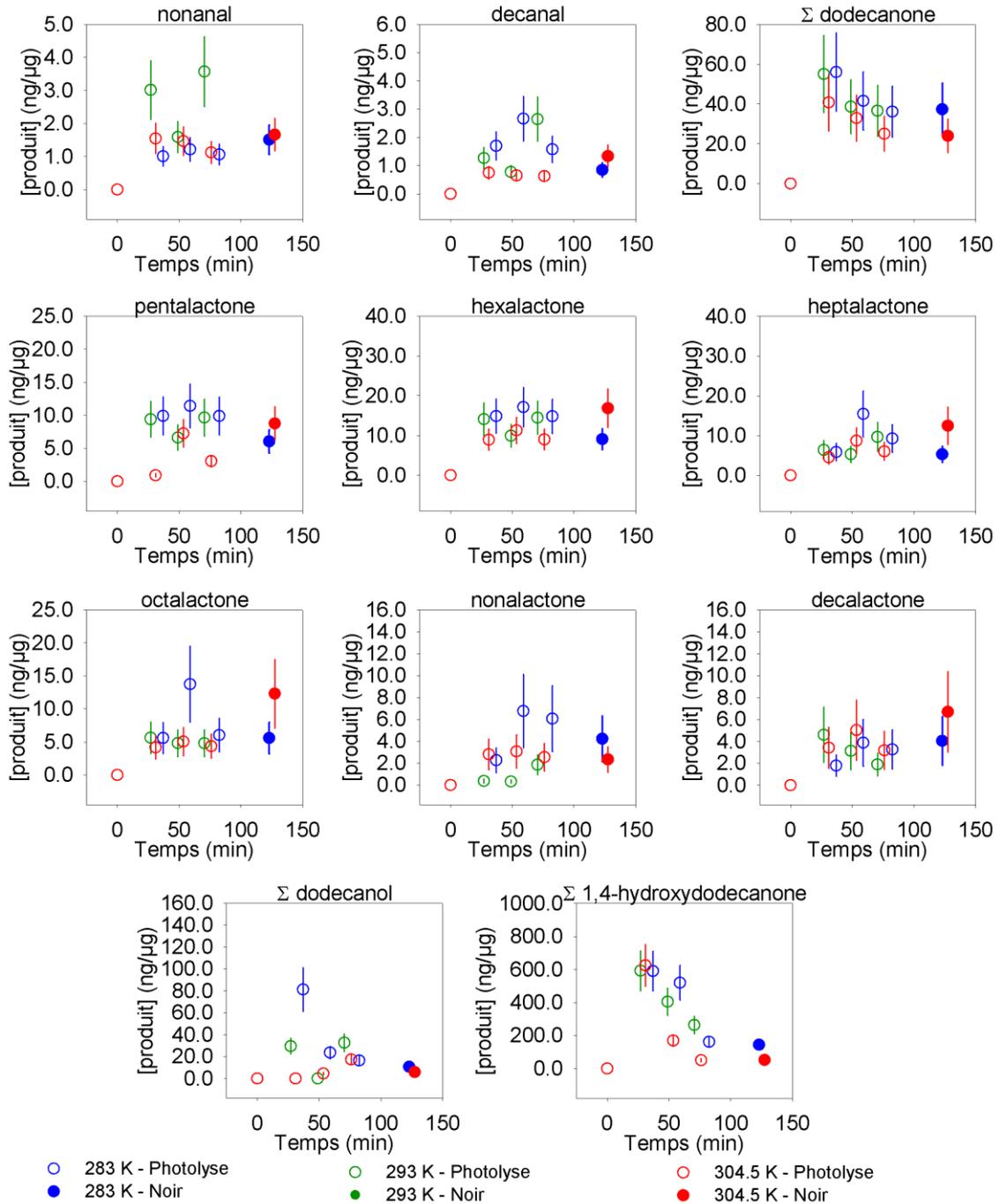
température sur les rendements de formation. Pour ce faire, nous pourrions par exemple simuler les expériences aux différentes températures sans le transfert de phase, et constater l'impact de la température sur les rendements de production.

Quant aux produits caractéristiques du DHF, eux, ne sont pas impactés par les changements de température. Ainsi, la constante cinétique de réaction du DHF peut être supposée comme peu sensible à la température dans notre gamme d'étude, qui était comprise entre 283 et 304.5 K.

Tout compte fait, bien que ces résultats soient qualitatifs et que les rendements de production soient majoritairement peu dépendant de la température, nous pourrions penser que les constantes cinétiques soient indépendantes de la température. En conséquent, dans la gamme de température étudiée, la distribution des produits de réaction en phase gazeuse pourrait être considérée comme similaire, et de ce fait, également en phase particulaire. Cependant, sans une analyse plus quantitative, ces résultats ne permettent pas de répondre avec certitude à notre problématique, qui consistait à investiguer le contrôle cinétique sur la formation d'AOS. Par ailleurs, comme nous l'avons déjà dit, une modélisation de ces résultats apporterait assurément des éléments de réponse à cette problématique.

- **Investigation en phase particulaire**

La Figure 112/113 illustre l'évolution temporelle des concentrations des composés identifiés en phase particulaire par SFE-GC-MS (cf. Tableau 22). Outre la formation rapide des produits de réaction, parallèle à la formation d'AOS, l'effet de la température sur la fraction des composés dans l'AOS (ou encore des profils) est relativement négligeable puisque les concentrations sont dans l'ensemble identiques dans la limite des incertitudes.



**Figure 112.** suivi de la concentration des composés identifiés en phase particulaire avec la SFE-GC-MS pour les expériences I5.10 (Bleu – 283 K), I4.20 (Vert – 293 K) et I1.30 (Rouge – 304.5 K). Les concentrations des isomères (dodecanone, dodecanol, 1,4-hydroxydodecanone) ont été sommées.

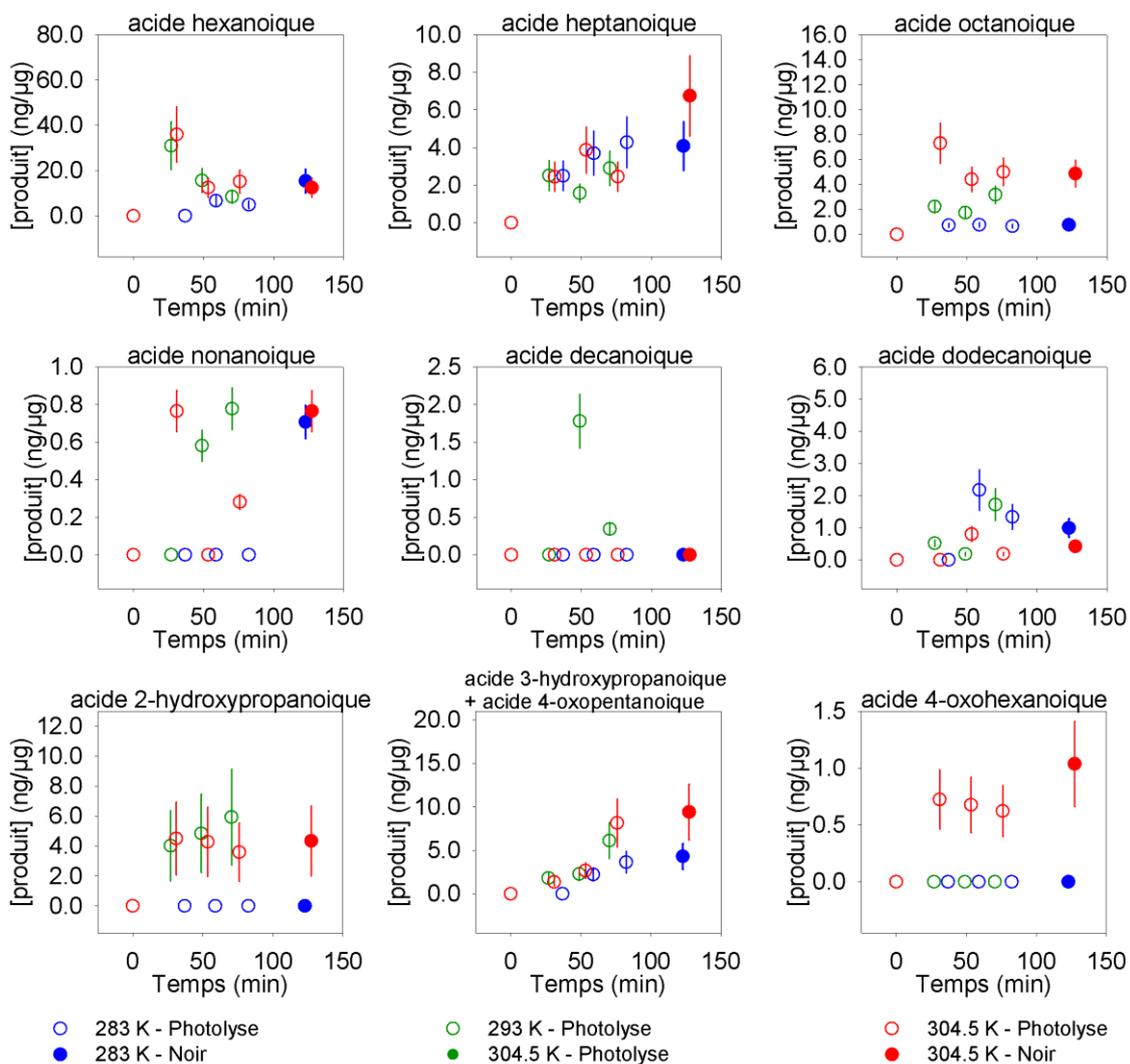
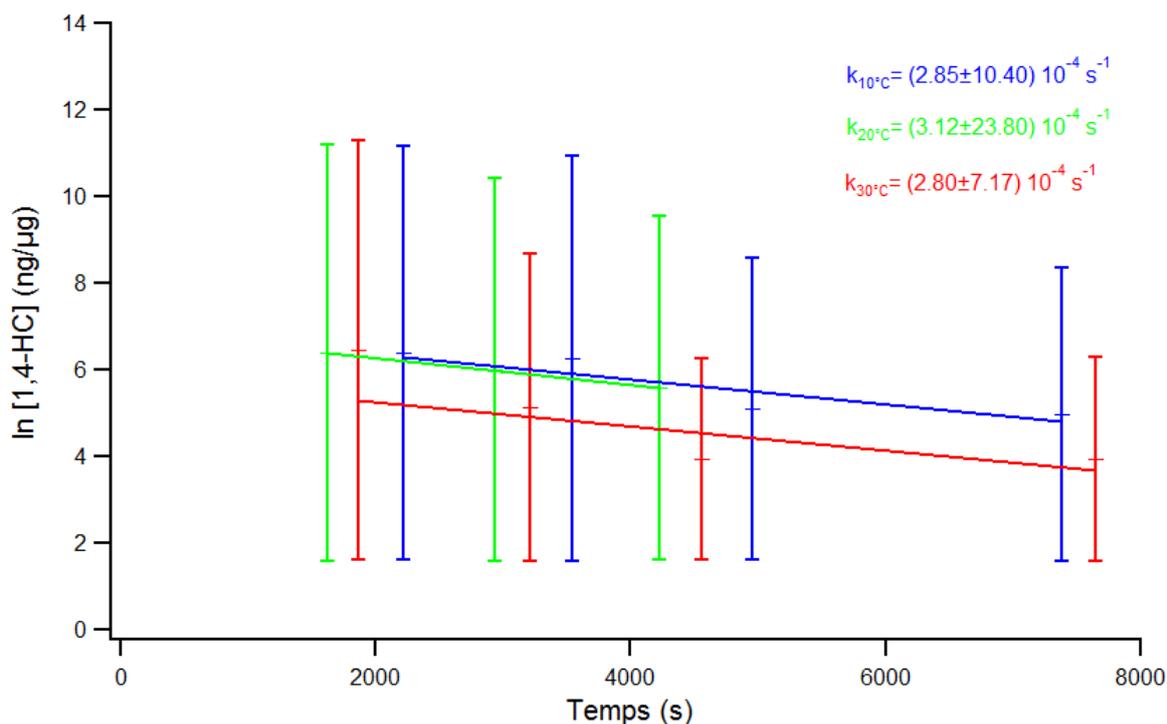


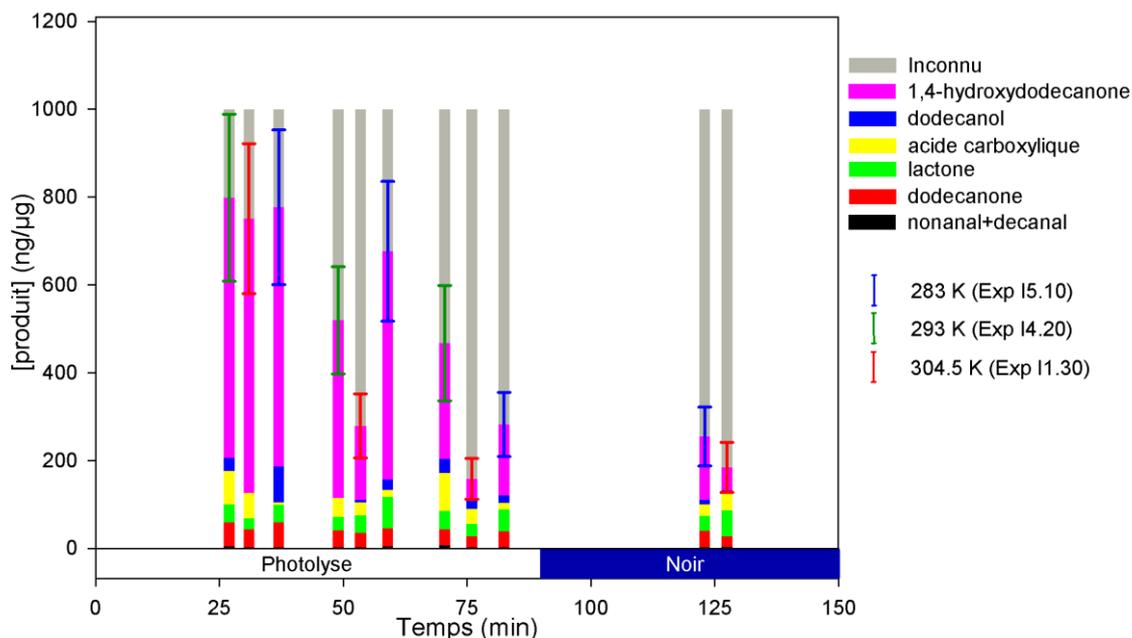
Figure 113. Suite de la Figure 112.

En revanche, la décroissance des isomères de l'1,4-HC semble tout de même plus importante à plus haute température (cf. Figure 112). Ceci peut être due à la conversion hétérogène en hémiacétal cyclique (gouvernée par la diffusion en phase gazeuse et le taux de collision sur une surface) et la formation des dodécanone-sulfates (cf. partie 3.2.2). Afin de vérifier cette observation, considérons l'ensemble de ces réactions comme un processus d'ordre 1. Le tracé de  $\ln [1,4\text{-HC}]$  en fonction du temps doit ainsi aboutir à une droite, dont un ajustement linéaire permet de déterminer la constante de vitesse de la réaction « globale » ( $k_T$ , avec  $T=283, 293$  et  $304.5\text{ K}$ ) (cf. Figure 114). Comme nous pouvons l'observer sur cette figure, outre le fait que nous ayons effectivement des droites, les constantes de vitesse ( $k_{283\text{K}}, k_{293\text{K}}, k_{304.5\text{K}}$ ) peuvent être considérées comme indépendantes de la température, compte tenu de leur incertitude. Ainsi, l'1,4-HC a une durée de vie moyenne ( $1/k_{\text{moyen}}$ , avec  $k_{\text{moyen}} = k_{10^\circ\text{C}} + k_{20^\circ\text{C}} + k_{30^\circ\text{C}}/3$ ) de 57 min.



**Figure 114. Détermination graphique de la constante de vitesse de réaction « globale » de l'1,4-HC à 283, 293 et 304.5 K. Les ajustements linéaires, effectués sous IgorPro, tiennent compte des incertitudes. L'erreur sur les constantes correspond à 2 fois l'écart type.**

Afin de faciliter la lecture de la Figure 112, nous avons également sommé les concentrations des composés par famille chimique et isomères (cf. Figure 115). Comme nous pouvons l'observer sur cette figure, nous identifions approximativement  $78 \pm 20\%$  de la masse d'aérosol au cours des 30 premières minutes des expériences (considérant une densité de  $1.28 \text{ g/cm}^3$  pour l'AOS (Loza et al. 2014)). Les isomères de l'1,4-hydroxydodécanone représentent à eux seuls plus de 80% de la masse identifiée. Toutefois, leurs contributions dans l'AOS diminuent considérablement au cours du temps. Les autres composés, eux, sont détectés en plus faible quantité et sont relativement constants après le premier prélèvement. Nous remarquons notamment que la fraction inconnue dans l'AOS augmente significativement jusqu'à environ 80% après 120 minutes et pourrait ainsi nous permettre d'expliquer la faible dépendance en température sur les rendements de formation d'AOS, dans la suite de cette discussion (cf. hypothèse 2).



**Figure 115. Comparaison des évolutions temporelles des concentrations mesurées dans l'AOS (SFE-GC-MS) pour les expériences I5.10, I4.20 et I1.30. Les isomères et les composés issus d'une même famille chimique ont été sommés afin de simplifier la lecture des Figures 43 et 44.**

Pour conclure, l'investigation de la composition chimique en phase gazeuse (qualitative) et en phase particulaire (quantitative) ont permis d'évaluer le rôle du contrôle cinétique sur la faible dépendance en température des rendements d'AOS obtenus à partir de la photooxydation du n-dodécane.

Bien que l'analyse de la phase gazeuse soit qualitative, celle-ci a montré que dans l'ensemble, les rendements des produits de réaction étaient plutôt indépendants de la température. Toutefois, lorsqu'ils étaient impactés positivement (pour certains produits de nième génération) ou négativement (pour le dihydrofurane), il n'a pas été possible de distinguer si ces variations de rendement étaient dues à une modification des constantes cinétiques ou aux pressions de vapeur saturante. Ainsi, sur la base de ces résultats, il apparaît difficile de conclure sur le rôle de la température sur les constantes cinétiques du système réactionnel, et par conséquent de la faible dépendance en température des rendements d'AOS.

Les résultats, sur l'analyse en phase particulaire, ont mis en évidence que la température avait un impact relativement peu significatif sur la contribution de chaque espèce identifiée et quantifiée dans l'AOS. Nous pourrions donc penser qu'une modification de la température dans notre gamme d'étude n'aurait que très peu d'impact sur les constantes cinétiques, et donc de la composition chimique de l'AOS. Cette constatation nous amènerait ainsi à établir que notre hypothèse (1) – proposant que la composition chimique pouvait être différente aux trois

températures et les pressions de vapeur saturante des produits de réaction compenseraient tout juste les changements de température – serait erronée. Toutefois, nous tenons à nuancer cette conclusion puisqu'elle repose sur un bilan carbone incomplet. Nous avons, en effet, observé une augmentation au cours du temps d'une fraction inconnue dans l'AOS qui contribuait à environ 75 % en fin d'expérience. Ainsi, nous ne pouvons pas établir de conclusions arrêtées sur notre hypothèse (1).

Il est également intéressant de noter que le bilan carbone établi, au début de la photooxydation (~25 min) avec la technique SFE-GC-MS, contraste avec les analyses réalisées par infusion directe avec le nanoESI-UHR-MS. La SFE-GC-MS, nous montre, en effet, que l'AOS est essentiellement dominée par les 1,4-hydroxydodécanones alors que le nanoESI-UHR-MS met majoritairement en évidence des espèces de haut poids moléculaire (cf. partie 3.2.3). Bien que cette dernière soit une technique analytique semi-quantitative, se pose alors la question d'un potentiel artefact instrumental sur la SFE-GC-MS tel que la dégradation thermique des polymères et/ou des composés labiles. De tels processus seraient possibles au cours de l'étape de dérivatisation au sein de la cellule d'extraction, s'effectuant à 60°C pendant 40 min, et lors du flash thermique, allant de -20 à 280°C, permettant l'injection des analytes dans le GC-MS. Ainsi, pour apporter des éléments de réponse à cette problématique, ainsi que valider/invalider les résultats quantitatifs obtenus avec la SFE-GC-MS, dans le futur, il sera nécessaire d'effectuer des analyses de filtre dopé de polymère pour étudier ce potentiel artefact.

Finalement, ces résultats pourraient servir de point de contrainte pour les modèles atmosphériques traitant la formation d'AOS afin de tester nos connaissances (ex. : conduire une évaluation qualitative et quantitative du modèle GECKO-A, au niveau moléculaire dans les phases gazeuses et particulaires ; tester la réactivité de la phase particulaire puisque cette étude met en évidence la formation d'espèces non justifiable en phase homogène). Nous pourrions également investiguer notre hypothèse (1) afin d'estimer le rôle de la température sur la composition chimique, et donc apporter des preuves convaincantes validant/invalidant cette hypothèse.

#### **3.3.4.2. Hypothèse 2 : contrôle thermodynamique**

Au regard de la seconde hypothèse, l'effet de la température sur les rendements d'AOS pour un n-alcane a été rapporté par Takekawa *et al.* (2003) sur la photooxydation du n-undécane en présence de NO<sub>x</sub>. Les auteurs ont, en effet, observé que le rendement était 1.48 fois plus élevé à 283 K par rapport à 303 K à M<sub>0</sub> = 100 µg/m<sup>3</sup>. Afin d'effectuer leur comparaison, ils ont préalablement

paramétrisé leurs données expérimentales avec le formalisme d’Odum (cf. chapitre 1) et c’est à partir de cette paramétrisation qu’a été calculé le rapport entre les rendements à 283 et 303 K.

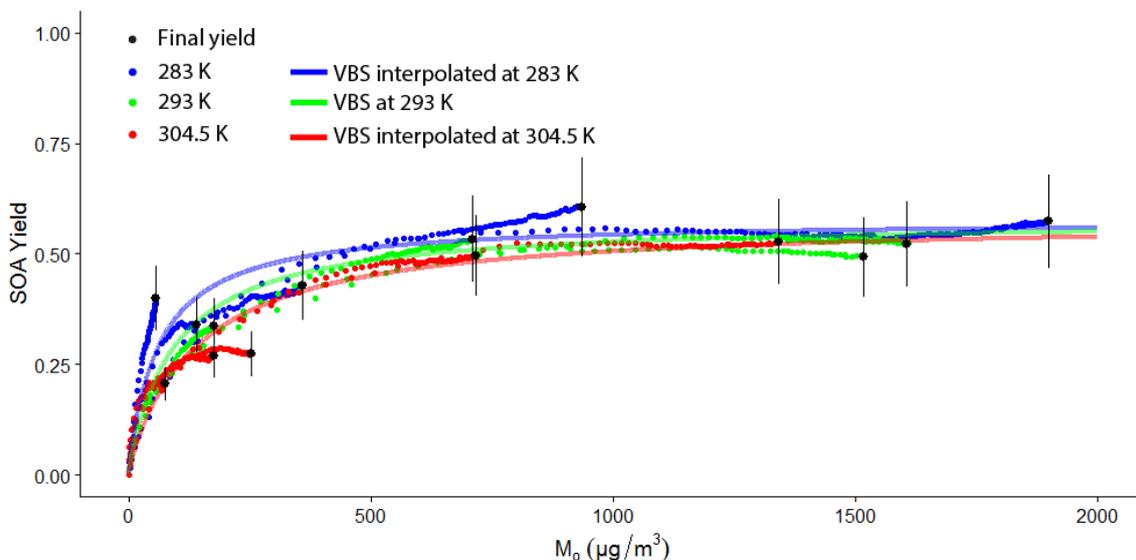
Bien que les incertitudes associées aux rendements d’AOS de notre étude nous empêchent de distinguer un effet significatif de la température, nous pouvons essayer de paramétriser nos données expérimentales de la même manière que Takekawa *et al.* (2003). Au lieu d’utiliser le formalisme d’Odum comme ces auteurs l’ont fait, nous avons employé le formalisme VBS (cf. chapitre 1) du fait de son utilisation croissante par les modélisateurs et de son codage simplifié dans les modèles. Pour ce faire, quatre classes de volatilité ( $C^*_{(293\text{ K})} = 0.1, 1, 10, 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ont été utilisées afin d’ajuster les données. Les coefficients stœchiométriques ( $\alpha_i$ ), à 293 K, associés à cet ajustement sont  $\alpha_i = (0.009, 0.002, 0.014, 0.551)$ .

Par une approche similaire à celle de Takekawa *et al.* (2003), afin de déterminer l’enthalpie de vaporisation ( $\Delta H_{\text{vap}}$ ), au lieu d’ajuster nos données expérimentales à 283 et 303 K, nous avons interpolé les classes de volatilité en prenant comme référence celles à 293 K avec la relation de Clausius-Clapeyron (Sheehan and Bowman 2001; Epstein *et al.* 2010) :

$$C^*(T) = C^*(293\text{ K}) \times \left[ \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{293\text{ K}} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

avec R la constante des gaz parfait. Les coefficients stœchiométriques ont été considérés comme indépendants de la température (Takekawa *et al.* 2003). Pour un changement de température (inférieur à 30 K) aux alentours de 300 K, nous avons considéré une valeur constante pour  $\Delta H_{\text{vap}}$  comme Epstein *et al.* (2010) l’ont recommandé. Ainsi, l’enthalpie de vaporisation qui représente le mieux les données expérimentales à 283 et 304.5 K est  $27 \pm 7 \text{ kJ}/\text{mol}$ . Les classes de volatilité résultantes de cette interpolation sont  $C^*_{(283\text{ K})} = (0.06, 0.65, 6.49, 64.92 \mu\text{g}/\text{m}^3)$  et  $C^*_{(304.5\text{ K})} = (0.15, 1.46, 14.62, 146.24 \mu\text{g}/\text{m}^3)$ .

Comme nous pouvons l’observer sur la Figure 116, les données expérimentales sont relativement bien représentées et conserve ainsi une bonne représentation de l’effet de la température sur les rendements d’AOS. Le ratio – 1.46 – entre les rendements à 283 et 304.5 K, calculé à partir des paramétrisations à  $M_o = 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , est en excellent accord avec celui déterminé par Takekawa *et al.* (2003), i.e. le rendement d’AOS est 1.48 fois supérieur pour une concentration en aérosol organique équivalente et pour la même gamme de température. Par ailleurs, l’enthalpie de vaporisation déterminée dans notre étude ( $27 \pm 7 \text{ kJ}/\text{mol}$ ) est également en excellent accord avec leur résultat (25 kJ/mol).



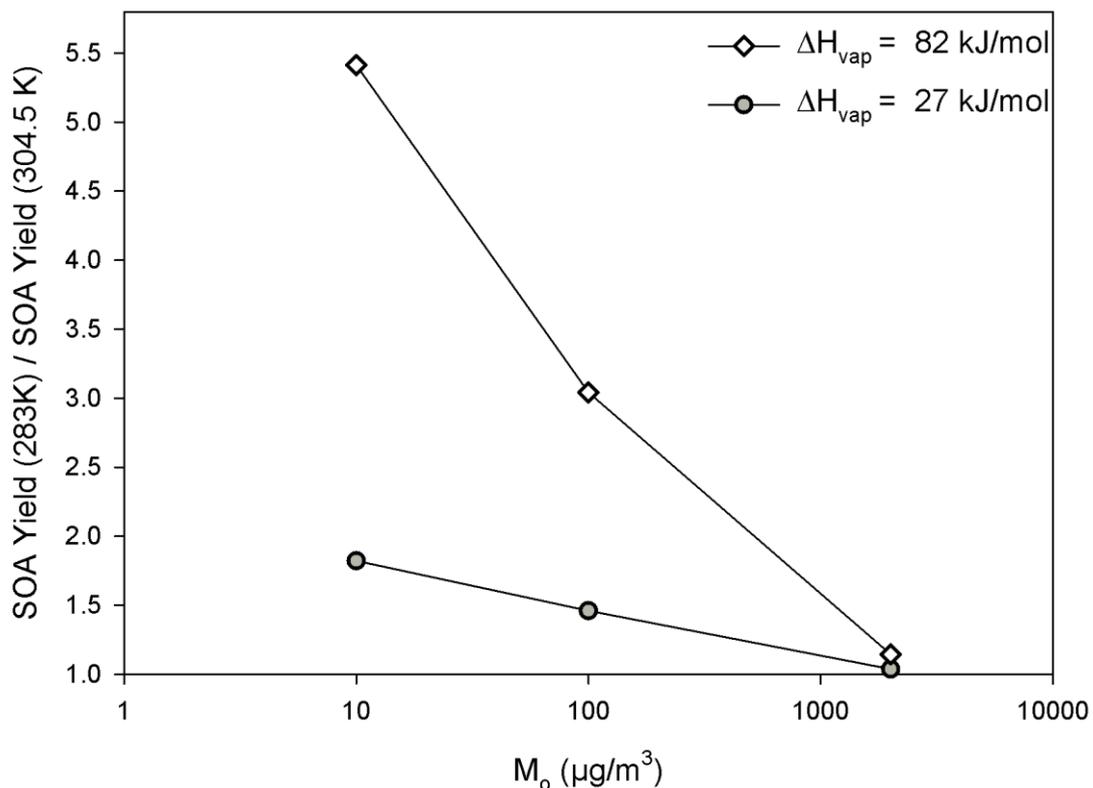
**Figure 116. Comparaison des rendements de formation d'AOS instantanée (point de couleur) et finaux (points noirs) en fonction de la masse d'AOS formée pour les expériences réalisées dans cette étude de 283 à 304.5 K. Les lignes pleines représentent l'ajustement de référence utilisant le modèle VBS à 293 K et les ajustements interpolés à 283 et 304.5 K basés sur le cas de référence (293 K). Les paramètres du modèle VBS aux trois températures sont  $C^*_{(293\text{ K})} = 0.1, 1, 10, 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $C^*_{(283\text{ K})} = (0.06, 0.65, 6.49, 64.92 \mu\text{g}/\text{m}^3)$  et  $C^*_{(304.5\text{ K})} = (0.15, 1.46, 14.62, 146.24 \mu\text{g}/\text{m}^3)$ , avec  $\alpha_i = (0.009, 0.002, 0.014, 0.551)$  indépendant de la température.**

Toutefois, cette valeur d'enthalpie de vaporisation est étonnamment faible compte tenu des enthalpies de vaporisation des produits d'oxydation typiques tels que le dodécanol ( $\Delta H_{\text{vap}} = 92 \text{ kJ/mol}$  (NIST)) ou le dodécanone ( $\Delta H_{\text{vap}} = 72 \text{ kJ/mol}$  (NIST)). Ce résultat suggère que les réactions en phase condensée entraînant la formation de produits non-volatils, tels que les oligomères, peuvent contribuer de manière significative à la composition chimique de l'AOS comme Schilling-Fahnestock *et al.* (2015) l'ont rapporté. Par ailleurs, nous avons observé une augmentation importante d'une fraction inconnue dans l'AOS au cours du temps à partir de la technique SFE-GC-MS (cf. Figure 115) que nous pouvons raisonnablement supposer comme étant le signe d'une formation d'oligomères. De surcroît, bien que l'analyse en infusion directe par nanoESI-UHR-MS ait été réalisée pour des expériences à 70% d'humidité relative, cette étude complémentaire a montré que l'AOS était dominé par espèces fonctionnalisées et des oligomères. En particulier, la fraction des dimères a doublé au cours du temps. Cette formation peut être responsable d'un changement d'état des particules, à savoir de liquide à solide, et qui s'accélérait avec la température comme nous le remarquons sur la Figure 115. Des études récentes supportent également cette hypothèse, où ces dernières démontrent que la vitesse de formation d'oligomères est positivement corrélée à la température (Sedehi *et al.* 2013) et que l'évaporation accrue des espèces volatiles conduit à un degré d'oxydation plus élevé, et donc, à terme, une contribution plus importante d'espèces non-

volatiles dans l'AOS (Kourtchev *et al.* 2016). Par conséquent, la seconde hypothèse, qui proposait que les produits non-volatils manifesteraient une sensibilité relativement faible à la température, serait conforme à notre faible valeur de  $\Delta H_{\text{vap}}$  observée.

Finalement, l'oligomérisation accrue à plus haute température permettrait par la formation d'espèces non-volatiles, du point des rendements d'AOS, de compenser la volatilisation également accrues des composés volatils.

De surcroit, outre l'effet de la température, les rendements d'AOS sont également dépendants de la concentration massique d'organique ( $M_o$ ). Ainsi, la Figure 117 présente les rapports entre les rendements à 283 et 304.5 K résultant des ajustements interpolés avec  $\Delta H_{\text{vap}} = 27$  kJ/mol, l'enthalpie de vaporisation déterminée pour l'AOS, et  $\Delta H_{\text{vap}} = 82$  kJ/mol, celle moyennée pour des produits d'oxydation typique (cf. dodécanone et dodécanol), en fonction de  $M_o$ .



**Figure 117. Rapport entre les rendements d'AOS à 283 et 304.5 K, à partir des ajustements interpolés avec  $\Delta H_{\text{vap}}$  déterminé pour l'AOS (27 kJ/mol) et  $\Delta H_{\text{vap}}$  moyenné pour des produits d'oxydations semi-volatils typiques (82 kJ/mol), en fonction de la concentration massique d'AOS.**

Cette figure met en évidence le rôle de l'enthalpie de vaporisation de l'AOS sur les rendements de formation dans la gamme de température étudiée, soit entre 283 et 304.5 K, et soutient d'autant plus notre seconde hypothèse. Il est vrai, comme nous pouvons l'observer sur

cette figure, l'effet de la température sur les rendements d'AOS serait beaucoup plus prononcé si l'AOS était essentiellement constitué d'espèces semi-volatiles (cas :  $\Delta H_{\text{vap}} = 82 \text{ kJ/mol}$ ) que si l'AOS était composé d'espèces plutôt non-volatiles (cas :  $\Delta H_{\text{vap}} = 27 \text{ kJ/mol}$ ). Par exemple, à  $10 \mu\text{g/m}^3$ , une réduction de la température de 304.5 à 283 K impacte positivement le rendement d'AOS de l'ordre d'un facteur 5 lorsque  $\Delta H_{\text{vap}} = 82 \text{ kJ/mol}$  alors qu'il est impacté de moins d'un facteur 2 quand  $\Delta H_{\text{vap}} = 27 \text{ kJ/mol}$ . Par ailleurs, l'effet de la température sur les rendements d'AOS en fonction de  $M_o$  est négativement corrélé puisqu'une augmentation de  $M_o$  favorise le transfert de phase des composés condensables.

Pour conclure, l'investigation de l'enthalpie de vaporisation de l'AOS a permis d'apporter des preuves relativement robustes supportant notre hypothèse (2) – qui proposait que les composés non-volatils, pour lesquels un changement de température n'affecterait que très peu leur partage entre la phase gazeuse et particulaire puisqu'ils ne sont guère présents en phase gazeuse, contribueraient de manière significative à la composition chimique de l'AOS.

### 3.3.4.3. Détermination de l'enthalpie standard de l'équilibre phase particulaire-paroi

Les expériences isothermes menées à 283, 293 et 304.5 K ont également permis d'évaluer l'effet de la température sur les pertes aux parois, et donc de déterminer l'enthalpie standard (ou enthalpie de Van't Hoff) de l'équilibre phase particulaire-paroi ( $M_p \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} M_w$ ). En d'autres termes, cette détermination pourrait nous permettre d'établir, à une température donnée ou due à une variation de température, qu'elle est la forme favorable entre la phase particulaire et la phase paroi sur la réaction bilan qui représente l'équilibre entre ces deux phases (cf. chapitre 2).

Pour ce faire, les constantes de vitesse  $k_1$  et  $k_{-1}$  représentant l'équilibre bilan (particule-parois) ainsi que les constantes d'équilibre  $K_{\text{eq}}$  (avec  $K_{\text{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$ ) ont été déterminées, et sont données dans le Tableau 29.

**Tableau 29. Résumé des constantes d'équilibre et des constantes de vitesse de réaction particule-paroi.**

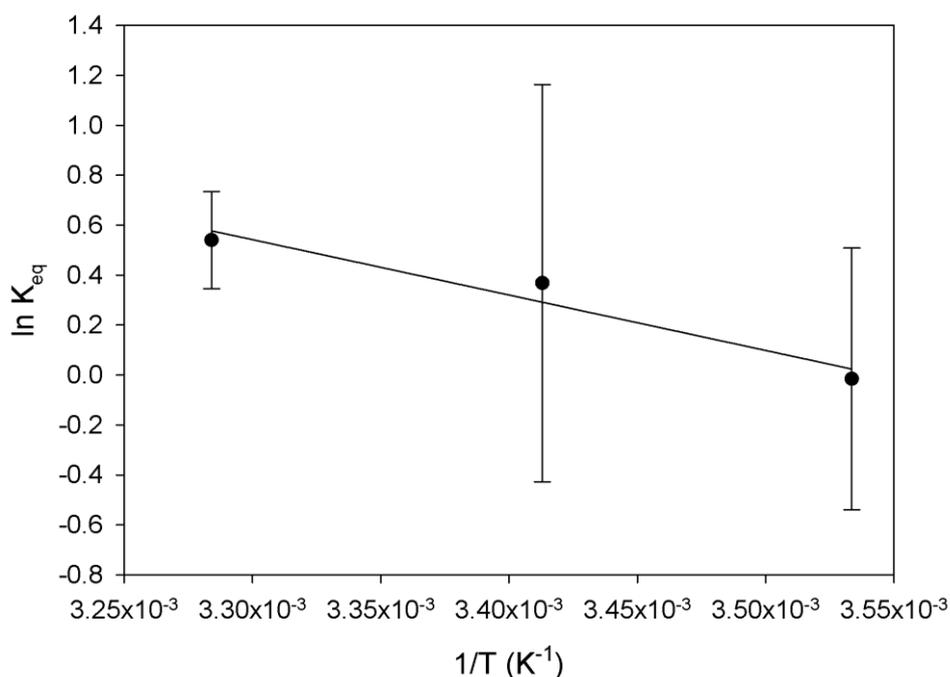
Exp.	T (K)	$k_1$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{-1}$ (s <sup>-1</sup> )	$K_{eq}$
11.10	283 ± 1	1.05 × 10 <sup>-4</sup>	1.08 × 10 <sup>-4</sup>	0.97
12.10	283 ± 1	1.31 × 10 <sup>-4</sup>	1.70 × 10 <sup>-4</sup>	0.77
13.10	283 ± 1	9.59 × 10 <sup>-5</sup>	1.39 × 10 <sup>-4</sup>	0.69
14.10	283 ± 1	4.08 × 10 <sup>-4</sup>	3.01 × 10 <sup>-4</sup>	1.35
15.10	283 ± 1	1.76 × 10 <sup>-4</sup>	2.12 × 10 <sup>-4</sup>	0.83
11.20	293 ± 1	1.43 × 10 <sup>-4</sup>	7.10 × 10 <sup>-5</sup>	2.01
12.20	293 ± 1	2.68 × 10 <sup>-4</sup>	1.17 × 10 <sup>-4</sup>	2.29
13.20	293 ± 1	1.48 × 10 <sup>-4</sup>	8.89 × 10 <sup>-5</sup>	1.67
14.20	293 ± 1	1.71 × 10 <sup>-4</sup>	1.64 × 10 <sup>-4</sup>	1.04
15.20	293 ± 1	1.70 × 10 <sup>-4</sup>	1.81 × 10 <sup>-4</sup>	0.94
11.30	304.5 ± 1.5	1.85 × 10 <sup>-4</sup>	1.04 × 10 <sup>-4</sup>	1.78
12.30	304.5 ± 1.5	2.40 × 10 <sup>-4</sup>	1.28 × 10 <sup>-4</sup>	1.88
13.30	304.5 ± 1.5	2.02 × 10 <sup>-4</sup>	1.17 × 10 <sup>-4</sup>	1.73
14.30	304.5 ± 1.5	1.75 × 10 <sup>-4</sup>	9.63 × 10 <sup>-5</sup>	1.82
15.30	304.5 ± 1.5	2.26 × 10 <sup>-4</sup>	1.54 × 10 <sup>-4</sup>	1.47

Les variations de température dans cette étude, nous ont, en effet, permis de construire le diagramme de Van't Hoff (cf. Figure 118). La pente de ce dernier est égale à  $-\Delta H_{VH}/R$  (avec  $\Delta H_{VH}$  = l'enthalpie de Van't Hoff ou l'enthalpie standard de réaction). Bien que les incertitudes soient importantes sur cette figure, la pente est légèrement négative, indiquant que la réaction globale particule-paroi est endothermique avec  $\Delta H_{VH} = 17.7 \pm 17.8$  kJ/mol.

Contrairement à ce qui pourrait être attendu avec un refroidissement de la chambre par les parois, ce résultat suggère ainsi qu'une diminution de la température déplacerait l'équilibre sur la

gauche de la réaction ( $M_p \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} M_w$ ), et favoriserait ainsi la phase particulaire en augmentant la

constante d'équilibre comme l'indique le diagramme de Van't Hoff. Ce comportement pourrait être expliqué par le fait que les enthalpies de Van't Hoff des réactions réversibles ( $M_g \rightleftharpoons M_p$  et  $M_g \rightleftharpoons M_w$ ), représentant les équilibre gaz-particules et gaz-parois, sont du même ordre de grandeur, toutefois les facteurs gouvernants les équilibres tel que le coefficient d'activité des produits d'oxydation en interaction avec les parois est potentiellement plus élevé que ceux en interaction avec les particules. Au vue de la dispersion des déterminations, cette supposition est assez spéculative et de futures études sont nécessaires afin d'améliorer notre compréhension de l'effet de paroi.



**Figure 118. Diagramme de Van't Hoff : Logarithme népérien de la constante d'équilibre ( $\ln K_{eq}$ ) en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ). Les barres d'erreurs représentent deux fois l'écart type de la moyenne de la constante d'équilibre. La pente est égale à  $-\Delta H_{VH}/R$  ( $\Delta H_{VH}$  = l'enthalpie de Van't Hoff ou l'enthalpie standard de réaction) avec  $\Delta H_{VH} = 17.7 \pm 17.8$  kJ/mol.**

### 3.3.5. Impact de l'humidité relative

L'impact de l'humidité relative sur la formation d'AOS à partir des n-alcanes n'a fait l'objet d'aucune étude. Néanmoins, Lim and Ziemann (2009c) et Zhang *et al.* (2014) indiquent que la conversion hétérogène du 1,4-hydroxycarbonyle est directement impactée par l'humidité relative. Les auteurs montrent, en effet, qu'une augmentation de l'humidité relative conduit à une réduction de la formation du dihydrofurane, en raison de la dilution de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) (qui catalyse la cyclisation du 1,4-HC en CHA) due à l'addition d'eau. Cependant, nos connaissances sur l'effet de l'humidité relative sur ce mécanisme sont encore pauvres. De nouvelles études sur cet effet sont donc nécessaires.

Afin d'évaluer l'influence de l'humidité relative sur la formation d'AOS à partir de photooxydation du n-dodécane en présence de  $\text{NO}_x$ , une approche similaire à celle de l'étude de l'impact de la température a été effectuée. Les expériences ont été réalisées systématiquement en présence de particules d'ensemencement. En plus de celles réalisées en condition sèche, nous avons investigué la formation d'AOS sous quatre humidités relatives différentes, i.e. 5, 20, 40 et 70%. Les conditions initiales, les concentrations massiques d'AOS, les rendements finaux, les concentrations

de n-dodécane consommées ainsi que les expositions totales d'OH sont présentés dans le Tableau 30.

**Tableau 30. Résumé des expériences de photooxydation du n-dodécane effectuées à <1, 5, 20, 40 et 70% d'humidité relative et à 293 K.**

Exp	RH (%)	[IPN] (ppm)	[Seed] <sub>0</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	[DDC] <sub>0</sub> (ppb)	ΔDDC (ppb)	M <sub>0</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	Yield	[OH] <sub>exposure</sub> (molecule cm <sup>-3</sup> h)
11.20	<1	1.25 ± 0.06	0.0	804 ± 26	436	1003 – 1614	0.32 – 0.51	1.59 x 10 <sup>7</sup>
13.20	<1	1.84 ± 0.09	9.4	803 ± 26	442	1085 – 1518	0.35 – 0.49	1.56 x 10 <sup>7</sup>
14.20	<1	2.15 ± 0.11	11.2	218 ± 7	191	470 – 709	0.35 – 0.53	4.31 x 10 <sup>7</sup>
15.20	<1	1.04 ± 0.05	10.4	82 ± 3	75	125 – 175	0.24 – 0.34	5.06 x 10 <sup>7</sup>
<sup>a</sup> 11.20.5%	6 ± 1	1,58 ± 0,08	11.0	335 ± 11	182	102,4 – 187,4	0,08 – 0,15	1,9 x 10 <sup>7</sup>
<sup>a</sup> 12.20.5%	5 ± 1	1,16 ± 0,06	11.9	260 ± 9	173	94,8 – 199,6	0,08 – 0,16	2,6 x 10 <sup>7</sup>
<sup>a</sup> 11.20.20%	22 ± 3	2,28 ± 0,12	12.0	450 ± 15	329	346,2 – 502,4	0,15 – 0,22	2,6 x 10 <sup>7</sup>
11.20.40%	38 ± 2	2,52 ± 0,13	11.1	471 ± 15	386	448,6 – 599,5	0,17 – 0,23	2,8 x 10 <sup>7</sup>
12.20.40%	41 ± 2	2,56 ± 0,13	8.3	385 ± 13	337	304,2 – 542,8	0,13 – 0,23	3,7 x 10 <sup>7</sup>
13.20.40%	42 ± 2	2,70 ± 0,14	9.1	430 ± 14	367	340,7 – 607,2	0,13 – 0,24	3,9 x 10 <sup>7</sup>
<sup>a</sup> 14.20.40%	40 ± 2	2,69 ± 0,14	7.7	402 ± 13	346	256,5 – 446,5	0,10 – 0,19	4,1 x 10 <sup>7</sup>
11.20.70%	70 ± 2	2,68 ± 0,13	11.9	423 ± 14	348	327,9 – 535,5	0,14 – 0,22	3,5 x 10 <sup>7</sup>
12.20.70%	71 ± 2	2,81 ± 0,14	12.5	388 ± 13	331	309,5 – 524,7	0,13 – 0,23	4,0 x 10 <sup>7</sup>
13.20.70%	71 ± 2	2,79 ± 0,14	11.9	432 ± 14	347	340,3 – 574,2	0,14 – 0,24	3,3 x 10 <sup>7</sup>

<sup>a</sup> : En raison d'un problème instrumental sur le PTR-TOF-MS, au cours de la dernière campagne de mesure, aucune donnée n'est disponible pour ces expériences.

La Figure 119 illustre, à la fois, les rendements de formation d'AOS instantanées et finaux en fonction de la concentration massique d'AOS mesurée à <1%, 5%, 20%, 40% et 70% d'humidité relative. A partir de cette figure, nous pouvons remarquer que les rendements d'AOS, mesurés avec une humidité relative supérieure ou égale à 5%, sont 40 – 50% inférieurs à ceux en condition sèche (<1%). Quelle que soit l'ajout d'eau dans le système réactionnel, au-delà de 5% d'humidité relative, nous observons, en effet, une réduction des rendements d'AOS, et cela avec une excellente répétabilité.

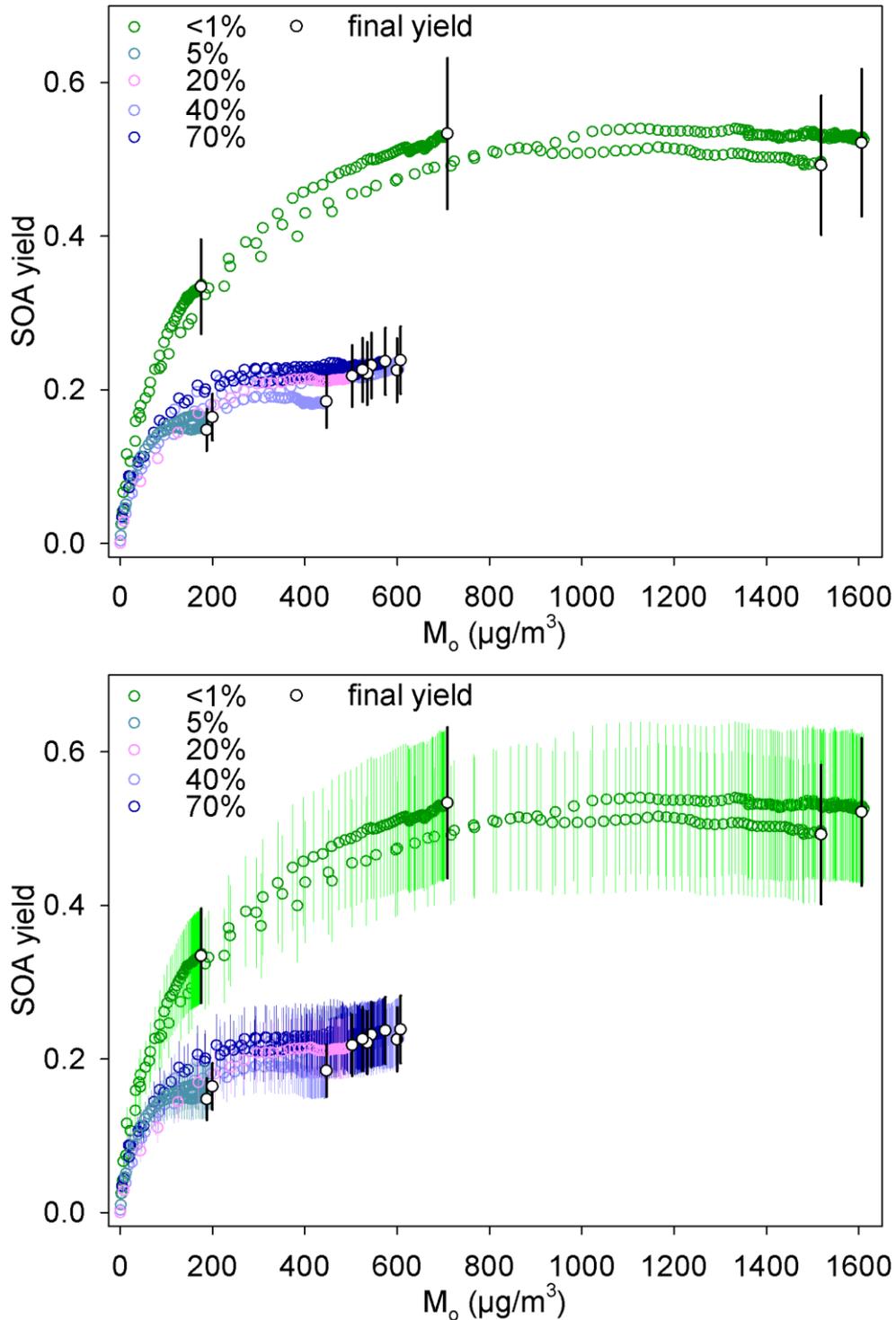


Figure 119. Comparaison des rendements de formation d'AOS instantanée (points de couleurs) et finaux (points blancs) en fonction de la masse d'AOS formée pour les expériences réalisées à <1%, 5%, 20%, 40% et 70% d'humidité relative. Afin de faciliter la lecture de la figure inférieure, où chaque point de données est représenté avec son incertitude, seules celles sur les rendements finaux sont représentées sur la figure supérieure. Les concentrations massiques d'AOS sont corrigées des processus de dépôt (particule et gaz).

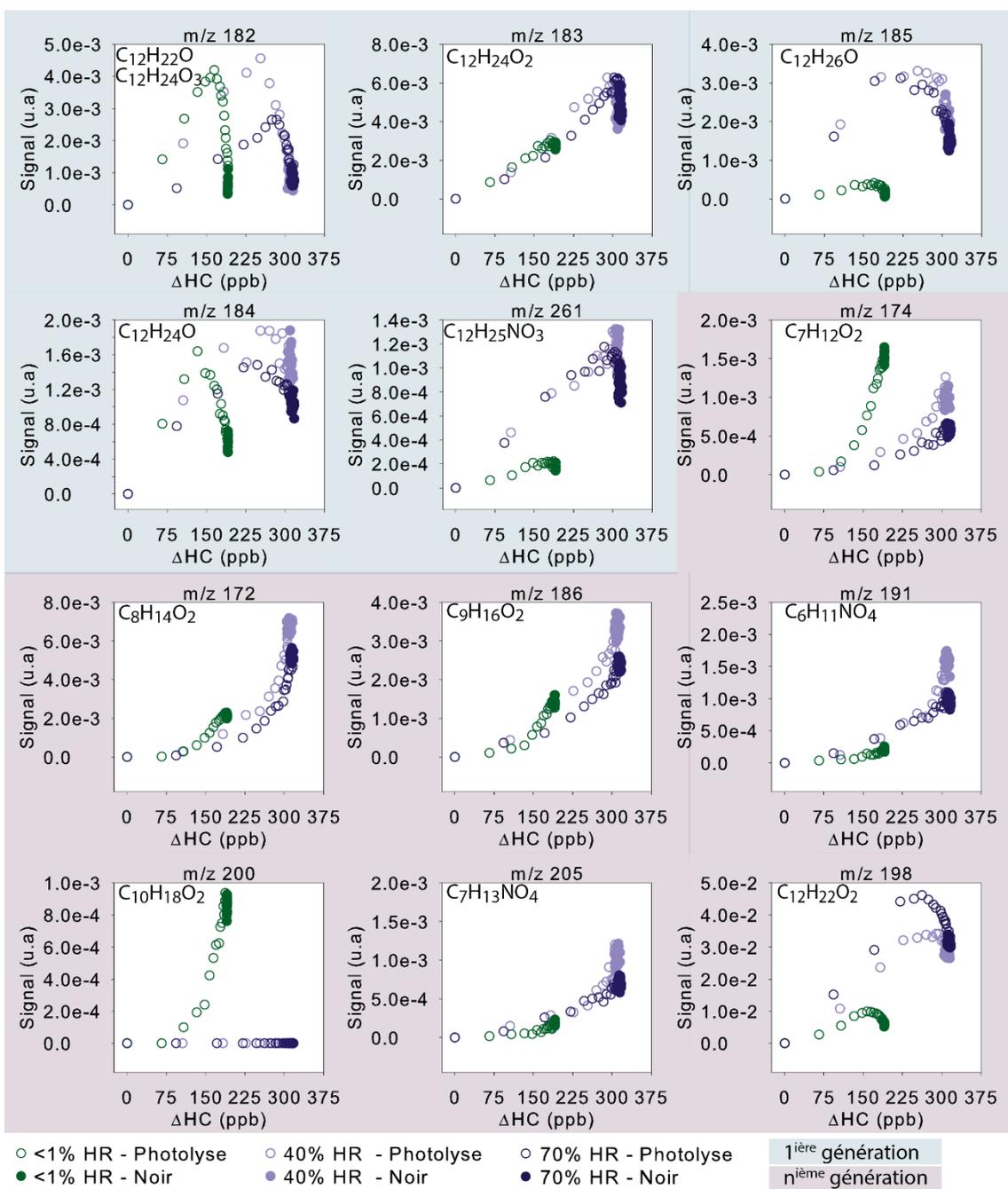
Comme nous venons de le voir au début de cette partie, ce résultat peut être expliqué par la neutralisation de HNO<sub>3</sub>, due à l'addition d'eau dans le système réactionnel, qui, ainsi, réduit la

formation des DHF et donc des rendements d'AOS. Par ailleurs, ces derniers sont en très bon accord avec l'étude de Lim and Ziemann (2009c) (cf. partie 3.3.6.2).

Afin de valider/invalider l'hypothèse de ces auteurs nous présenterons la composition chimique en phase gazeuse et particulaire.

### **3.3.5.1. Investigation en phase gazeuse**

L'analyse des produits en phase gazeuse à différentes humidités relatives est également susceptible de nous informer sur les mécanismes qui expliquent l'effet de la vapeur d'eau sur les rendements d'AOS. La Figure 120 illustre les courbes de rendements des produits gazeux identifiés avec le PTR-TOF-MS pour les expériences réalisées à <1%, 40% et 70% d'humidité relative. En raison d'un problème instrumental sur le PTR-TOF-MS au cours de la dernière campagne de mesure, aucune donnée n'est disponible pour les expériences à 5% et 20% d'humidité relative et uniquement une à 40% (cf. Tableau 30). Afin de faciliter la lecture de la figure, il est important de noter que seules les expériences I3.20.40% et I2.20.70% (choisis arbitrairement) avec une humidité relative >1% sont représentées. En annexe 14 est montré l'ensemble des courbes de rendements, où nous pouvons noter une excellente répétabilité des résultats.



**Figure 120. Courbes de rendement obtenues pour les expériences à <1, 40 et 70%. Les données présentées sont corrigées de la dilution.**

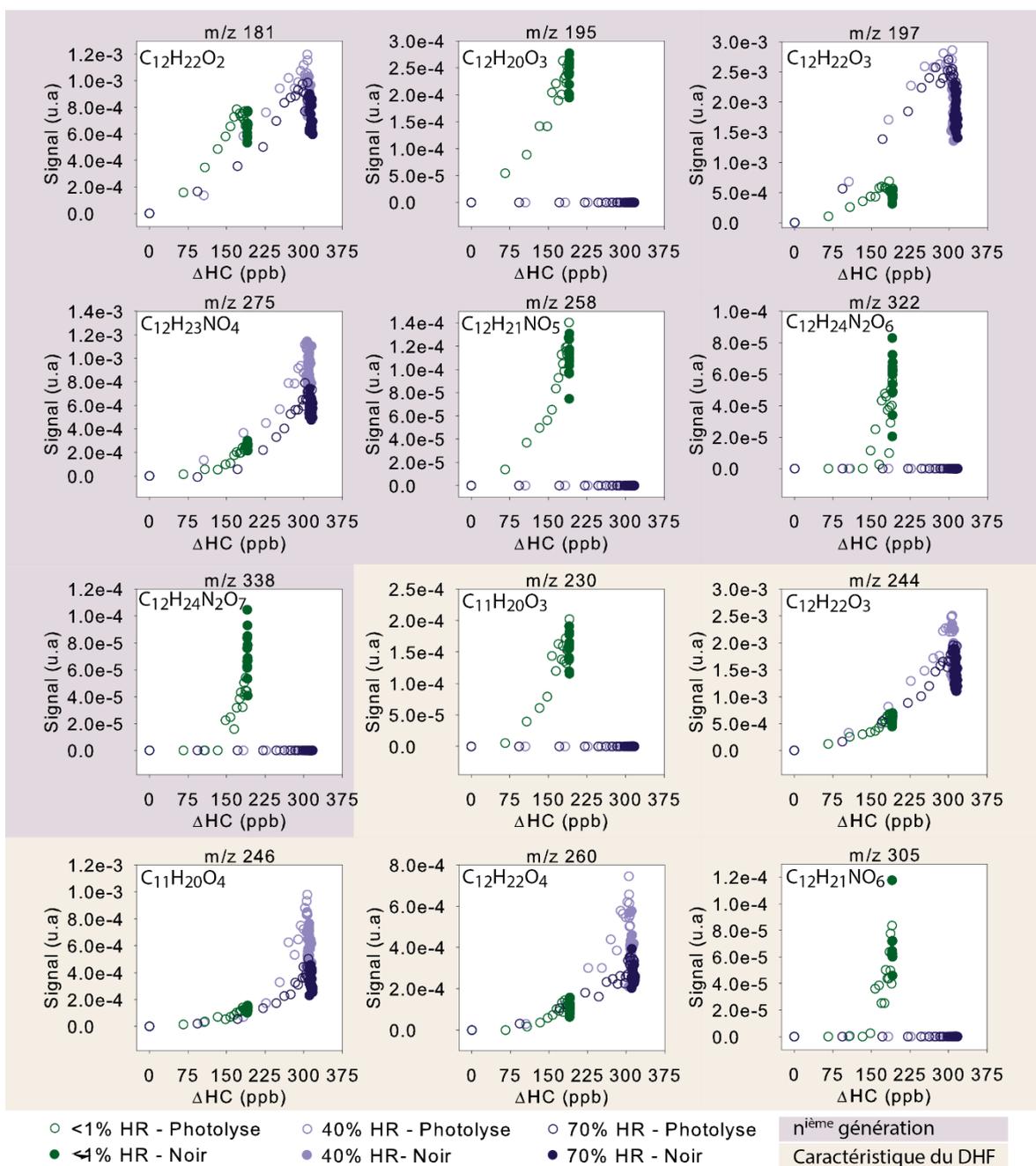


Figure 121. Suite de la Figure 120.

A partir de la Figure 120/59, conformément à l'hypothèse de départ, nous observons bien une réduction des rendements de formation des produits de type DHF ( $m/z$  182 :  $C_{12}H_{22}O$ ;  $m/z$  181 :  $C_{12}H_{22}O_2$  ;  $m/z$  195 :  $C_{12}H_{20}O_2$  ;  $m/z$  258 :  $C_{12}H_{21}NO_5$ ), issus de la conversion hétérogène des composés contenant les fonctions 1,4-HC.

Les rendements de production des carbonyles esters ( $m/z$  230 :  $C_{11}H_{20}O_3$  ;  $m/z$  305 :  $C_{12}H_{21}NO_6$ ), issus de l'oxydation du DHF, sont également négativement corrélés à l'humidité relative, à l'exception des produits ( $m/z$  244 :  $C_{12}H_{22}O_3$  ;  $m/z$  260 :  $C_{12}H_{22}O_4$  ;  $m/z$  246 :  $C_{11}H_{20}O_4$ ). Pour rappel, les produits de réaction  $m/z$  244 et 260 sont formés après réaction du radical de Criegee ( $C_A$ ) avec

une molécule d'eau (cf. partie 3.2.2.2). Par conséquent, une diminution des quantités de DHF couplée à une augmentation de l'humidité relative pourrait être susceptible de compenser l'effet de la dilution de  $\text{HNO}_3$ , due à l'addition d'eau. Il faut tout de même souligner qu'il ne s'agit que d'une hypothèse assez spéculative. En revanche, les raisons pour lesquelles nous observons une faible sensibilité de la vapeur d'eau sur le composé  $m/z$  246 ne sont pas claires. Il est par exemple possible que d'autres espèces, possédant la même formule brute, contribuent au signal de cet ion et donc nous empêche de noter un effet de l'humidité relative.

Par ailleurs, nous observons une augmentation des rendements de production du dodecylnitrate ( $m/z$  261 :  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}_3$ ) et du dodécanol ( $m/z$  185 :  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$ ) lorsque nous augmentons l'humidité relative. Etant donné qu'il s'agit de composés de première génération, cette observation nous semble difficilement explicable puisqu'à notre connaissance l'humidité relative n'influence pas les réactions radicalaires mises en jeu dans la formation de ces produits (cf. Figure 80). A moins que ces espèces possèdent d'autres voies de formation ou que d'autres espèces, ayant des formules brutes identiques, participent à leurs signaux, nous n'avons pas d'explication potentielle à proposer.

La diminution des rendements du dodecylidinitrate ( $m/z$  322 :  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NO}_6$ ) et de l'hydroxydodecylidinitrate ( $m/z$  338 :  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NO}_7$ ), ainsi que l'augmentation des rendements de production du dodecanedione ( $m/z$  198 :  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ) et de l'hydroxydodecanedione ( $m/z$  197 :  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$ ), espèces, respectivement formées après réaction du dodecylnitrate et de l'1,4-hydroxycarbonyle avec le radical OH, pourrait être expliquée par un changement de régime d'oxydation. En effet, en l'absence de cyclisation du 1,4-hydroxycarbonyle, ce dernier consomme une partie des radicaux OH aux dépens du dodecylnitrate, expliquant ainsi cette observation.

Ces résultats sont ainsi cohérents avec notre hypothèse de départ. Il faut toutefois noter, qu'en raison de la stratégie de traitements adoptée, qui consistait à analyser seulement la partie supérieure ( $>m/z$  170) des spectres du PTR-TOF-MS, les espèces identifiées sont essentiellement issues de la fonctionnalisation. Il paraît ainsi difficile d'évaluer la compétition entre la fragmentation et la fonctionnalisation. Ainsi, de futures investigations sont tout de même nécessaires afin de valider/invalidier cette hypothèse.

Pour mémoire, afin d'expliquer la formation des lactones ( $m/z$  174 :  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$  ;  $m/z$  172 :  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$  ;  $m/z$  186 :  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$  ;  $m/z$  200 :  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ), nous avons effectué deux hypothèses (cf. partie 3.2.2.4): (1) une réaction de cyclisation hétérogène par catalyse acide d'un hydroxyacide ; (2) l'oxydation de l'hémiacétal cyclique en  $\beta$  par le radical OH. La diminution des rendements de formation de ces espèces pourrait être effectivement liée à une dilution de  $\text{HNO}_3$  puisqu'une

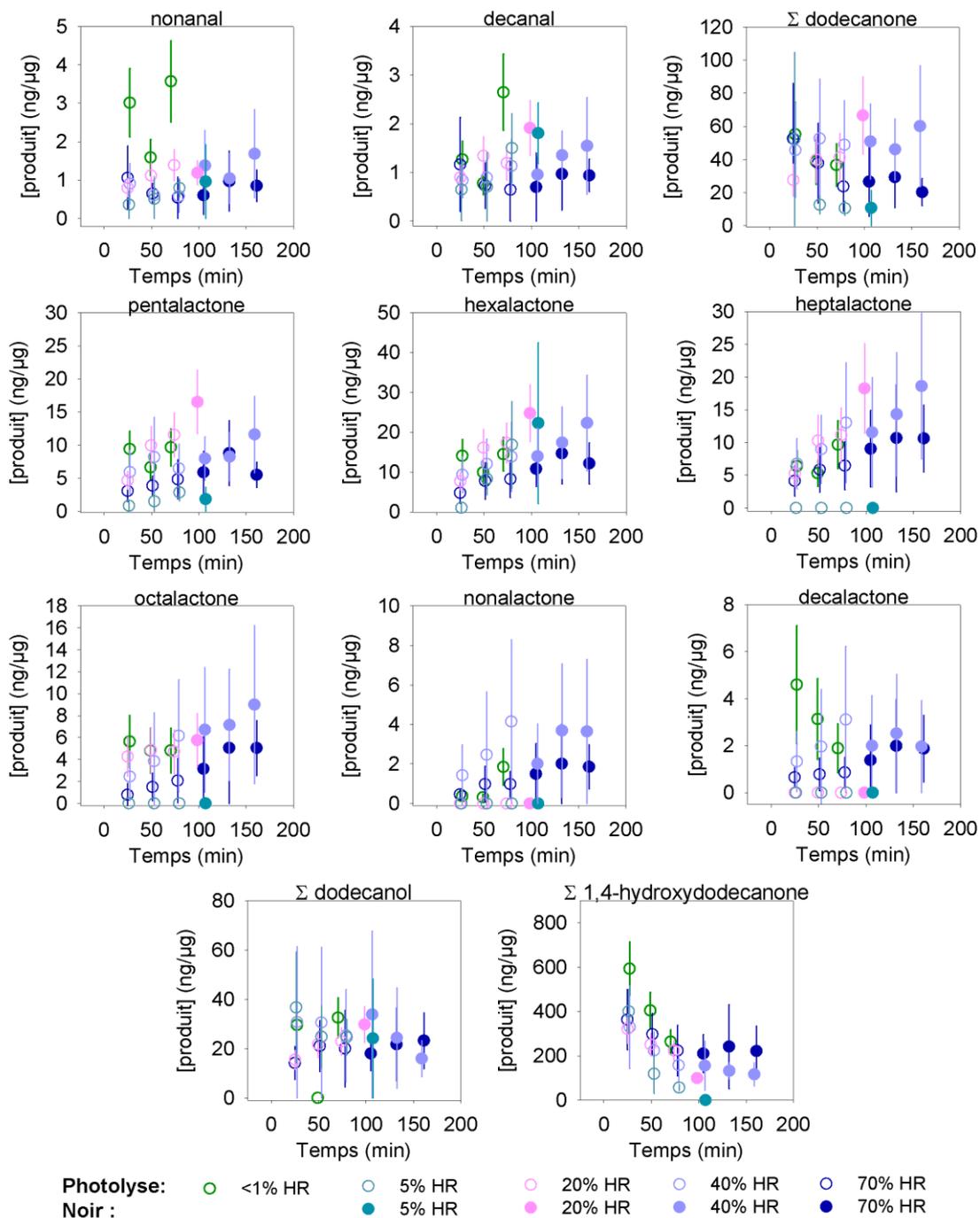
diminution de la disponibilité de cet acide réduit très significativement la production de l'hémiacétal cyclique et de l'hydroxyacide. Ainsi, cette observation, ne nous permet pas de trancher entre ces deux mécanismes. Toutefois, nous pouvons remarquer que la formation de ces lactones continue malgré l'absence de radicaux OH (cf. Figure 120, période dans le noir). Ce résultat nous indique en conséquent que la formation de ces produits est au moins en partie issue de la voie (1).

### 3.3.5.2. Investigation en phase particulaire

Avant d'étudier la composition chimique en phase particulaire, il est important de noter que les concentrations représentées sur les différentes figures correspondent à des moyennes entre les expériences effectuées avec une humidité relative supérieure à 1%. En revanche, seules celles (I4.20 et I5.20) réalisées, en condition sèche, avec une concentration massique d'organique semblable sont utilisées afin d'effectuer les comparaisons. Ainsi, les erreurs liées à ces valeurs représentent la variabilité des expériences et les incertitudes associées aux calibrations.

La Figure 122 illustre l'évolution temporelle des concentrations des composés identifiés en phase particulaire par SFE-GC-MS (cf. Tableau 22). Dans l'ensemble, les tendances observées et les quantités mesurées précédemment en condition sèche, sont, relativement similaires aux expériences réalisées de 5 à 70% d'humidité relative dans la limite des incertitudes.

Nous remarquons toutefois que le nonanal et cinq acides carboxyliques (acide hexanoïque, décanoïque, dodécanoïque, 3-hydroxypropanoïque et 4-oxopentanoïque) présentent des concentrations légèrement supérieures en condition sèche. Afin d'expliquer la formation de ces acides carboxyliques, deux voies réactionnelles hypothétiques ont été retenues : l'oxydation d'un aldéhyde par l'acide nitrique (1) ou l'ozone (2) en phase particulaire. La diminution des concentrations observées pour ces acides, pour une humidité relative supérieure à 5%, peut ainsi être expliquée par le fait que l'addition de vapeur d'eau conduit à une dilution de  $\text{HNO}_3$ , et par conséquent une réduction de la concentration de ces acides carboxyliques si la voie (1) était avérée. Néanmoins, nous tenons à nuancer cette conclusion puisque nous n'observons pas d'effet de l'humidité relative sur les autres acides mesurés. Par ailleurs, la formation de ces derniers et des lactones, aussi bien au cours de la photolyse que dans le noir, est une preuve convaincante d'une chimie non radicalaire et donc d'une réactivité en phase condensée.



**Figure 122. Suivi de la concentration des composés identifiés en phase particulaire avec la SFE-GC-MS pour les expériences effectuées de <1 à 70% d'humidité relative. Les concentrations des isomères (dodecanone, dodecanol, 1,4-hydroxydodecanone) ont été sommées.**

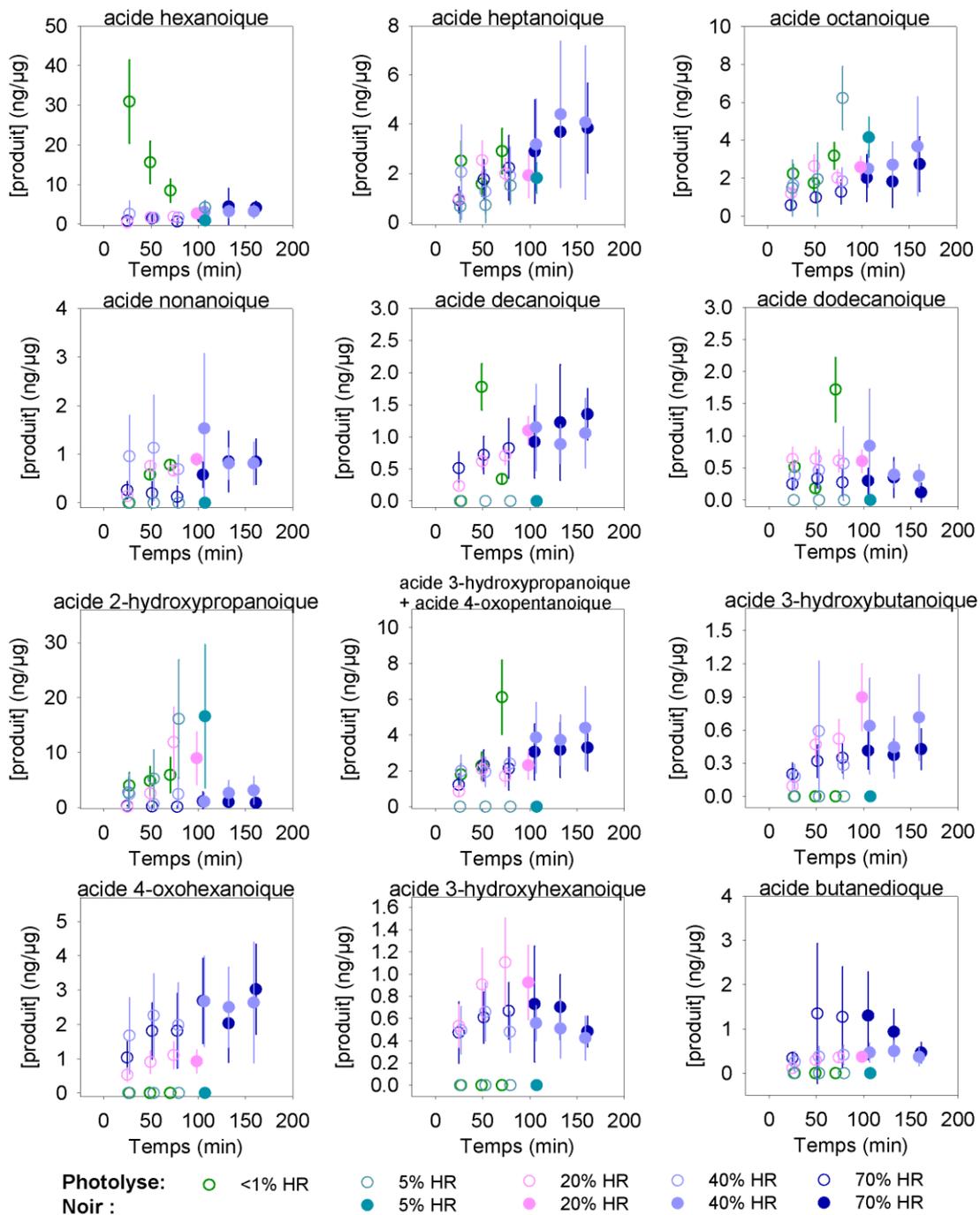
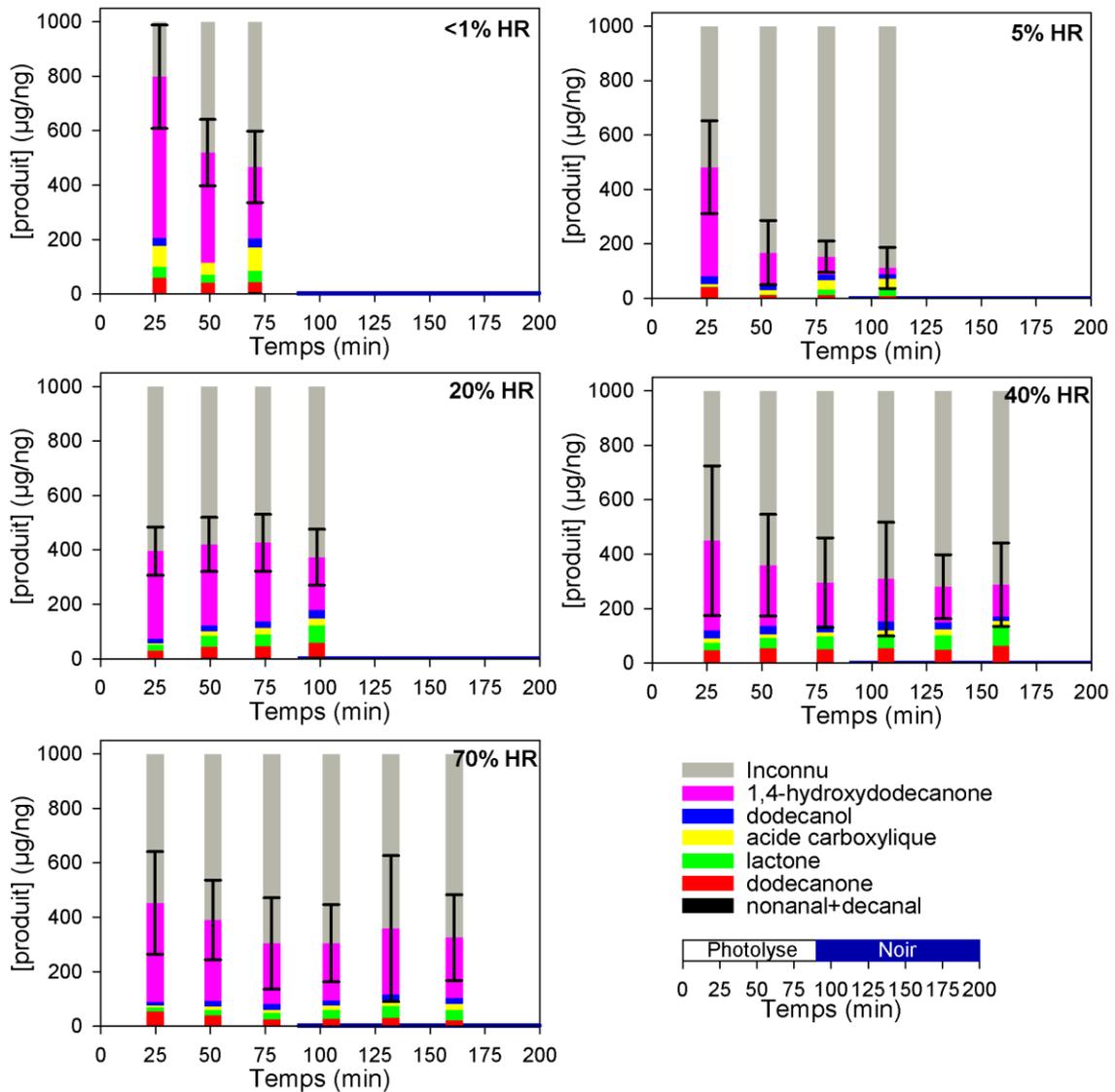


Figure 123. Suite de la Figure 122.

Afin de faciliter la lecture de la Figure 122/Figure 123, nous avons sommé les concentrations des composés par famille chimique et isomères (cf. Figure 124). A partir de cette figure, sans surprise nous pouvons tirer les mêmes conclusions. Toutefois, nous remarquons que le bilan carbone à 5 % d'humidité relative est plus faible en comparaison des autres conditions. Cette observation peut être expliquée par le fait que ces expériences se sont déroulées à plus faible concentration d'aérosol organique (~100 vs 400 μg/m<sup>3</sup>). En conséquent, la fraction d'espèces semi-volatiles en phase

particulaire est plus importante à plus forte concentration d'aérosol puisque le partage gaz-particule est favorisé.



**Figure 124.** Comparaison des évolutions temporelles des concentrations mesurées dans l'AOS (SFE-GC-MS) pour les expériences réalisées de <math><1</math> à <math>70\%</math> d'humidité relative. Les isomères et les composés issus d'une même famille chimique ont été sommés afin de simplifier la lecture de cette figure.

Finalement, la composition chimique identifiée et quantifiée en phase particulaire dans ce travail semble être peu sensible à l'humidité relative, il apparaît ainsi difficile d'étayer notre hypothèse, i.e. une addition de vapeur d'eau entrainerait une dilution de  $\text{HNO}_3$ , et de ce fait une réduction des vitesses de réactions par catalyse acide. Toutefois, une étude récente sur la formation d'organosulfates à partir de la photooxydation d'alcane long en présence de  $\text{NO}_x$  a montré que ces composés étaient produits en plus petite quantité lorsque l'acidité des particules diminuait (Riva *et al.* 2016). Ces auteurs ont également rapporté qu'à forte humidité relative ( $\sim 50\%$ ), le rendement de formation des organosulfates était plus faible en raison d'une augmentation du pH des particules

due à l'addition d'eau. Cet effet de l'humidité relative sur la formation des organosulfates a également été observé sur d'autres systèmes ( $\alpha$ -pinene oxide, isopinocampheol, pinanediol et myrtenal) (Duporté *et al.* 2016).

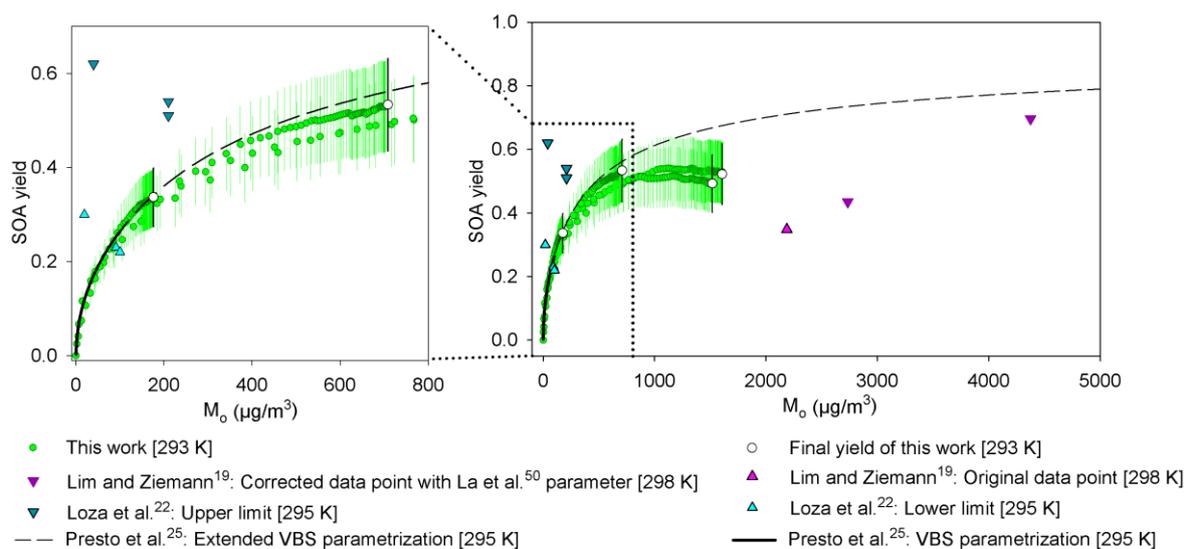
Finalement, une dilution de  $\text{HNO}_3$ , dans notre travail, est susceptible de réduire toutes les réactions de catalyses acides en phase particulaire, et donc de diminuer la formation d'espèces moins volatiles. Ainsi, la réduction des rendements de production d'AOS en présence d'humidité relative est probablement liée à cet effet.

### **3.3.6. Comparaison des rendements d'AOS à la littérature**

A notre connaissance, ce travail de thèse sur l'étude de la formation d'AOS à partir de l'oxydation du n-dodécane par le radical OH est le premier à investiguer l'effet de la température de 283 à 304.5 K et de l'humidité relative sur une gamme étendue de <1 à 70%. Par conséquent, seules les données, issues de la littérature à température ambiante et en condition sèche, seront comparées. Par ailleurs, seule l'équipe de Ziemann fournissent un rendement d'AOS à 50% d'humidité relative, et sera ainsi également comparé (Lim and Ziemann 2009b).

#### **3.3.6.1. A <1% d'humidité relative et température ambiante**

La Figure 125 illustre les rendements de formation d'AOS instantanés et finaux en fonction de la concentration massique d'aérosols avec l'ensemble des données collectées pour des expériences réalisées dans les mêmes conditions expérimentales, i.e. en condition sèche et en présence de  $\text{NO}_x$  (Lim and Ziemann 2009b; Presto *et al.* 2010; Loza *et al.* 2014).



**Figure 125. A droite : Comparaison des rendements d'AOS en fonction de la concentration massique d'aérosol organique de ce travail avec les études issues de la littérature, à température ambiante et en condition sèche. A gauche : Zoom de la figure de droite, représentés par des pointillés. Les concentrations d'AOS sont corrigées des processus de dépôt (particule et gaz). Le rendement final est défini comme le rendement atteint en fin de photooxydation.**

A partir de cette figure, nous pouvons noter que le rendement d'AOS de l'étude de Lim and Ziemann (2009b), obtenu après oxydation de 1 ppm de n-dodécane avec le nitrite de méthyle comme source d'OH, montre une valeur plus faible en comparaison des précédents travaux et notre étude. Ce désaccord peut être expliqué par le fait que ce rendement ait été mesuré en ne tenant compte que de la perte par dépôt aux parois des particules et ignorant les pertes gazeuses, qui, comme nous l'avons vu, tendent à abaisser les rendements d'AOS. Néanmoins, Ziemann et ses collaborateurs (Matsunaga and Ziemann 2010; Yeh and Ziemann 2015; Krechmer *et al.* 2016) ont observé des pertes significatives de composés gazeux contenant des fonctions typiques des produits d'oxydation des n-alcanes (exemples : 1,2-diols, monoacide, 2-alcool, 2-cétone et organonitrate) dans leur chambre de simulation atmosphérique. Afin de quantifier ces pertes, ils ont proposé une paramétrisation permettant de modéliser le partage de la phase gazeuse avec les parois. Cette dernière a été utilisée par La *et al.* (2016). Les auteurs de cette étude ont modélisé les expériences réalisées par Lim and Ziemann (2009b) afin d'évaluer l'impact de la perte des composés organiques gazeux aux parois. Ils montrent ainsi que les concentrations massiques d'AOS formés doivent être multipliés par un facteur de 1.25 à 2. En conséquent, par application de ces facteurs correctifs, les rendements d'AOS présentent un bon accord avec nos observations expérimentales (cf. Figure 125).

Afin de calculer les rendements d'AOS, Loza *et al.* (2014) et Presto *et al.* (2010) ont utilisé un modèle développé par Pierce *et al.* (2008) afin de prendre en compte le dépôt des particules et des gaz aux parois. Comme c'est un problème complexe, ils ont proposé deux cas limites. Dans le

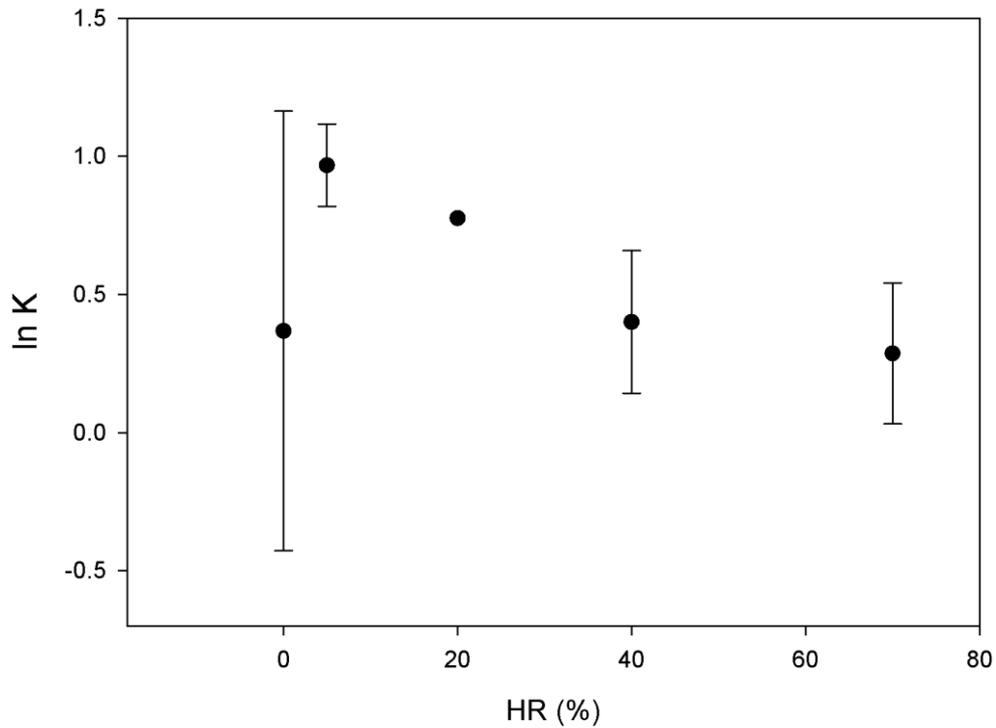
premier cas, ils supposent que les espèces en phase gazeuse se partagent exclusivement avec les particules en suspension, constituant ainsi la limite basse de leur correction puisque finalement, seul le dépôt des particules est pris en compte. Le second cas implique que les composés semi-volatils se partagent non seulement avec les particules en suspension, mais également avec celles déposées sur les parois. Cette deuxième hypothèse correspond, ainsi, à la limite haute puisqu'elle représente la formation maximale d'AOS au cours de la photooxydation. Loza *et al.* (2014) ont rapporté des rendements d'AOS pour l'oxydation de n-dodécane à des concentrations initiales de 9.7, 59.2 et 63.6 ppb et Presto *et al.* (2010) à 19.3 et 57.8 ppb. Ces derniers, à partir des rendements de leur limite haute, ont proposé une paramétrisation VBS pour  $M_o < 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Comme nous pouvons le noter sur la Figure 125, nos mesures expérimentales sont en excellent accord avec leur VBS, ce qui démontre la consistance de nos travaux. Par ailleurs, nos rendements d'AOS semblent également en accord avec ceux de Loza *et al.* (2014) puisqu'ils sont dans la limite de leur incertitude, à l'exception des rendements issues de l'expérience réalisée à 9.7 ppb et une exposition totale d'OH de  $7 \times 10^7$  molécule.cm<sup>-3</sup>.h. Comme ces auteurs l'ont suggéré, une faible quantité initiale de précurseur associé à une forte exposition d'OH est susceptible de conduire à de plus haut rendements en comparaison de tous ceux présentés. Nous tenons néanmoins à préciser que cette expérience a abouti à une très faible concentration d'aérosol organique ( $<20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en comparaison de toutes leurs expériences ( $>100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et qu'aucun blanc expérimental n'est effectué afin de quantifier une potentiel formation d'AOS provenant des espèces piégées aux parois au cours de précédentes expériences. Ainsi, une surestimation des rendements d'AOS de leur part n'est pas à exclure.

En conclusion, nos travaux à température ambiante sont plutôt en bon accord avec la littérature malgré l'utilisation de méthodes différentes de correction des processus de dépôt aux parois liées à une nature très différente des parois.

### **3.3.6.2. De 5 à 70% d'humidité relative, à température ambiante**

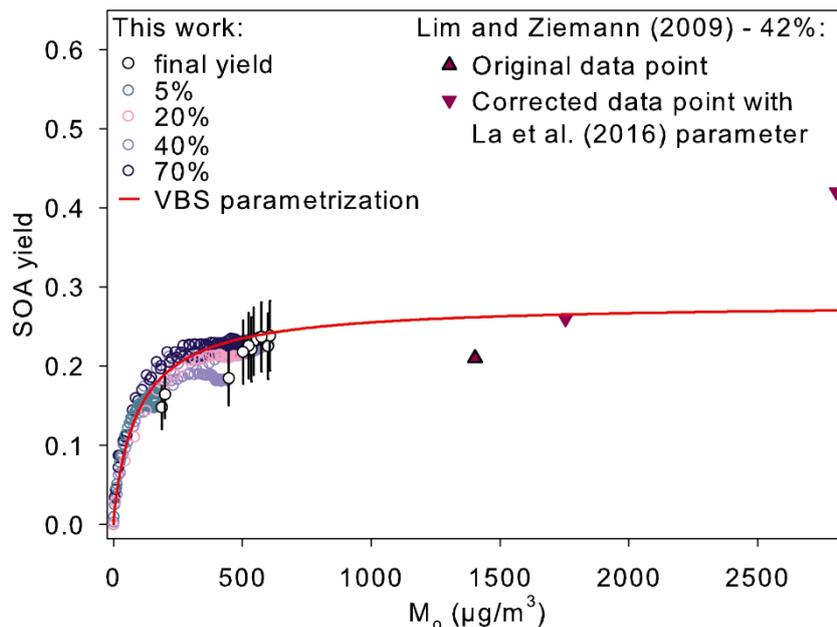
La Figure 127 illustre les rendements de formation d'AOS instantanés et finaux en fonction de la concentration massique d'aérosols, de 5 à 70% d'humidité relative et à 293 K, en comparaison de l'étude de Lim and Ziemann (2009b) à 42%. Bien qu'à ce jour aucune investigation n'ait été effectuée sur l'impact de l'humidité relative sur les pertes aux parois des composés gazeux, nous avons considéré que le partage gaz-parois était du même ordre de grandeur, et en conséquent, les facteurs correctifs de La *et al.* (2016) ont été utilisés afin de corriger le rendement de Lim and Ziemann (2009b). Nous pouvons supposer que cette hypothèse est raisonnable puisque les pertes

gazeuses en fonction de l'humidité relative dans notre chambre de simulation semblent relativement peu impactées dans la limite des incertitudes (cf. Figure 126).



**Figure 126. Evolution de l'équilibre particule-paroi en fonction de l'humidité relative. Les barres d'erreurs représentent deux fois l'écart type de la moyenne de la constante d'équilibre. Le point de donnée à 20% ne présente pas d'erreur puisqu'une seule expérience a été réalisée à cette humidité relative.**

Comme nous pouvons l'observer sur la Figure 127, les rendements d'AOS de notre étude et de celle de Lim and Ziemann (2009b) ne sont pas dans la même gamme de concentration massique d'organique. En conséquent, nous avons cherché à paramétriser nos données afin de pouvoir nous confronter à la littérature. En raison d'un effet négligeable de l'humidité relative de 5% à 70% sur les rendements d'AOS, nous avons ajusté nos données sur l'ensemble des points expérimentaux à toutes les humidités relatives avec le modèle VBS. Le résultat de cet ajustement est  $\alpha_i = (2.18 \times 10^{-6}, 8.97 \times 10^{-3}, 3.16 \times 10^{-3}, 2.68 \times 10^{-1})$ , respectivement pour ces quatre classes de volatilité  $C^*_{(5-70\%)} = 0.1, 1, 10, 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . En étendant la paramétrisation VBS obtenue, nous observons ainsi un très bon accord avec la littérature.



**Figure 127. Comparaison des rendements d'AOS en fonction de la concentration massique d'aérosol organique de ce travail avec les études issues de la littérature, à température ambiante et en présence d'humidité relative de 5% à 70%. Les concentrations d'AOS sont corrigées des processus de dépôt (particule et gaz). Le rendement final est défini comme le rendement atteint en fin de photooxydation. Les paramètres du modèle VBS sont :  $C^*_{(5-70\%)} = 0.1, 1, 10, 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ;  $\alpha_i = (2.18 \times 10^{-6}, 8.97 \times 10^{-3}, 3.16 \times 10^{-3}, 2.68 \times 10^{-1})$ .**

En conclusion, l'utilisation de cette paramétrisation VBS dans les modèles atmosphériques, nous semble bien plus appropriée que celle déterminée en condition sèche (<1%) puisque de tels niveaux d'humidité relative dans l'atmosphère ne sont que très rarement rencontrés.

## Conclusions et Perspectives

**Conclusions.** L'évaluation des impacts sur le système climatique et la qualité de l'air de l'aérosol organique secondaire (AOS) est aujourd'hui encore entourée de grandes incertitudes. Il est vrai, nos difficultés à prédire et à quantifier l'AOS ambiant sont le reflet d'une connaissance lacunaire des mécanismes de dégradation des composés organiques volatils, précurseurs d'AOS, et de leurs compositions chimiques.

Ainsi, l'objectif de ce travail a été de contribuer à l'amélioration de notre niveau de compréhension des processus gouvernant la formation d'AOS en produisant un ensemble de données cohérentes à travers la simulation atmosphérique. Ceci, dans le but d'évaluer de manière qualitative et quantitative la capacité des modèles, traitant de la formation d'AOS, à restituer l'effet des différents paramètres environnementaux investigués.

Dans ce travail de thèse, l'effet de la vitesse d'oxydation, de la présence ou non de particules d'ensemencement, de la température et de l'humidité relative a été étudié, en chambre de simulation atmosphérique, sur la formation d'AOS à partir de la photooxydation du n-dodécane.

Un alcane long, en particulier le n-dodécane, a été choisi comme molécule cible, en raison de sa structure simple et de notre bonne connaissance de ses premières voies de dégradation en comparaison des composés aromatiques par exemple. Par ailleurs, la famille des alcanes est également pertinente d'un point de vue atmosphérique puisqu'elle représente une fraction significative des COV totaux (40 – 50%) et des émissions (jusqu'à 90%) en zone urbaine.

La stratégie mise en œuvre, afin d'atteindre l'objectif fixé, a été de coupler la chambre de simulation CESAM et une instrumentation capable de suivre les propriétés physico-chimiques de la phase gazeuse et particulaire au cours des expériences de photooxydation du n-dodécane.

Dans un premier temps, ce travail a porté sur la détermination des constantes cinétiques d'oxydation du n-dodécane par le radical OH, principal oxydant atmosphérique, et sur l'élucidation des schémas réactionnels d'oxydation aussi bien en phase gazeuse qu'en phase particulaire. Dans un second temps, les différents effets des paramètres environnementaux sur la formation d'AOS ont été investigués.

Les constantes cinétiques d'oxydation du n-dodécane par le radical OH, par la méthode de cinétique relative, ont été déterminées de 283 à 304.5 K. Les résultats montrent que les constantes sont indépendantes de la température. Elles sont en bon accord avec la relation de structure réactivité de Kwok and Atkinson (1995), ainsi que la littérature lorsque la comparaison est possible. Comme il s'agit de la première étude cinétique sur le n-dodécane, investiguant la température, une première détermination de l'énergie d'activation a été effectuée dans ce travail de thèse.

Une analyse fine de la composition chimique du système réactionnel a été menée en phase gazeuse et en phase particulaire. Cette étude a permis d'identifier de nombreux produits d'oxydation : 26 produits de réaction ont été identifiés en phase gazeuse avec le PTR-TOF-MS ; et 46 produits en phase particulaire avec la SFE-GC-MS (n=40) et la LC/ESI-UHR-MS (n=6). Outre la détermination des espèces de première, et de seconde génération et celles issues de l'oxydation du dihydrofurane (produit de première génération) en accord avec la littérature, nous avons rapporté pour la première fois la formation de lactones et d'acides carboxyliques. Afin d'expliquer leurs présences dans la phase particulaire, des mécanismes en phase condensée ont été proposés. De surcroît, la présence d'ions sulfates (issues des particules d'ensemencement de sulfate d'ammonium) impliqués dans la formation des organosulfates a également été observée, en accord avec la littérature. Ce travail souligne, ainsi, l'importance d'implémenter ces réactions dans les modèles afin de décrire la composition chimique puisque souvent celles-ci sont très peu implémentées ou même inexistantes.

Une faible caractérisation de l'AOS par SFE-GC-MS, en moyenne 30% après 90 minutes d'expérience, et une absence d'observation d'oligomères, nous a conduits à mener des analyses complémentaires par nanoESI-UHR-MS. Le résultat de ces analyses indique que l'AOS est majoritairement constitué d'oligomères, et montre une grande complexité dans sa composition. Il faut toutefois noter que ces résultats sont semi-quantitatifs, et en conséquent, à interpréter avec un soin particulier. Ces résultats sont basés exclusivement sur un programme mathématique et sont donc à considérer avec précaution. En particulier, des composés « aromatiques et polyaromatiques » ont été mis en évidence par cette technique. Toutefois, à l'heure actuelle, sur la base de nos connaissances de la chimie atmosphérique des alcanes et en phase condensée, nous ne sommes pas en mesure de proposer une explication à la formation de ces composés. Ainsi, afin de valider/invalider nos observations, il serait nécessaire dans le futur de vérifier ce résultat à l'aide d'autres moyens analytiques.

En plus de l'étude cinétique et mécanistique, les rendements de formation d'AOS à partir du n-dodécane ont été investigués. Ces rendements sont généralement paramétrisés en fonction

des paramètres environnementaux, et ces paramétrisations sont implémentées dans les modèles traitant l'effet de l'AOS sur la qualité de l'air ou le climat. Cependant, outre le dépôt physique des particules sur les parois, la perte des composés gazeux a récemment été observée dans les chambres de simulation atmosphérique. Ainsi, un travail préliminaire a été conduit sur ces processus afin de prendre en compte ces effets de parois lors de la quantification du potentiel de formation d'AOS du n-dodécane dans cette étude.

En premier lieu, une estimation du dépôt physique des particules en fonction du diamètre a été réalisée. Ce travail montre que CESAM fournit de longues durées de vie aux aérosols (ex. 30h pour des particules de 250 nm). En second lieu, suite à l'observation d'un dépôt réversible des composés organiques aux parois, une nouvelle approche a été proposée afin de prendre en compte cette perte sur l'évaluation des rendements d'aérosol. Ces derniers ont été corrigés approximativement par un facteur 2, ce qui est en bon accord avec d'autres méthodes employant des modèles de pertes de composés gazeux aux parois. Il est important de noter que notre méthode de correction a l'avantage d'être relativement direct. Par ailleurs, une correction systématique des pertes aux parois permet de réduire les désaccords entre les différentes études de la littérature sur la photooxydation du n-dodécane à température ambiante, et montre ainsi un bon accord entre toutes les études aussi bien en condition sèche qu'en condition humide.

Dans cette étude, nous avons également démontré que l'absence de particules d'ensemencement (ou seeds) et une faible vitesse d'oxydation pouvaient ralentir et diminuer considérablement la formation d'AOS en comparaison des expériences réalisées en présence de seeds et à vitesse d'oxydation élevée. L'effet de la concentration des seeds peut être attribué à un transfert de phase des produits condensables sur les parois, qui serait favorisé en l'absence de particules d'ensemencement, avant l'apparition de nouvelles particules en quantité suffisante afin de concurrencer les parois. L'effet de la vitesse d'oxydation, en présence de seeds, résulte également de la compétition de condensation entre la phase particulaire et les parois. Lorsque nous augmentons la vitesse d'oxydation, le n-dodécane s'oxyde plus rapidement, ce qui conduit à former les produits d'oxydation plus rapidement et ainsi à se partager plus rapidement sur les particules préexistantes avant qu'ils ne soient perdus aux parois de la chambre. Ces observations sont, par ailleurs, en très bon accord avec d'autres études réalisées sur d'autres précurseurs d'AOS, l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène et  $\beta$ -pinène ainsi que la photooxydation du toluène.

Une surprenante faible sensibilité de la température sur les rendements de production d'AOS a été observée lors des expériences de photooxydation de 283 à 304.5 K. Afin d'expliquer cette constatation, une investigation menée sur les rendements des produits en phase gazeuse n'a

pas permis de montrer avec clarté l'effet de la température sur les constantes cinétiques. Ainsi, notre première hypothèse, stipulant qu'une variation de température modifierait la composition chimique du système de façon à compenser ces changements de température, n'a pas été totalement écartée. L'utilisation d'un modèle explicite, tel que GECKO-A, permettrait d'approfondir notre recherche sur cette problématique. Dans un second temps, la faible valeur d'enthalpie de vaporisation de l'AOS déterminée, nous a conduit à supposer une formation de produits non-volatils, qui en conséquent seraient insensibles aux variations de température. Cette seconde hypothèse semble être en accord avec les analyses en infusion directe par spectrométrie de masse à ultra haute résolution (nanoESI-UHR-MS) qui montrait que l'AOS est majoritairement constitué d'oligomères. Par ailleurs, cette faible dépendance des rendements d'AOS a également été observée sur la photooxydation du n-undécane ce qui montre la cohérence de notre étude.

L'addition de vapeur d'eau dans le système réactionnel, dès 5% d'humidité relative et quelle que soit l'humidité jusqu'à 70%, nous a permis de mettre en évidence une diminution de 40-50% de la formation d'AOS en comparaison des expériences réalisées en condition sèche. Ce résultat semble s'expliquer par une diminution/annihilation des réactions de catalyse acide qui conduisent généralement à des espèces moins volatiles. La diminution des rendements de production des composés caractéristiques du dihydrofurane, produit issu de la conversion hétérogène du 1,4-hydrocarbonyle par catalyse acide, en est une preuve convaincante.

**Perspectives.** Suite à ce travail de thèse, riche en résultats, plusieurs perspectives de recherche ont été identifiées, aussi bien du point de vue modèle que du point de vue expérimental.

Avant de mener une confrontation des données expérimentales obtenues dans ce travail avec le modèle explicite (GECKO-A) développé au LISA, il serait intéressant d'évaluer la perte aux parois de composés organiques sur une gamme de volatilité étendue dans CESAM afin de paramétriser le dépôt de la phase gazeuse dans le modèle. L'effet de la température et de l'humidité relative devrait également être quantifié afin d'accroître la précision et le réalisme de cette paramétrisation.

Ainsi, la suite logique de ce travail serait de conduire une évaluation qualitative et quantitative du modèle GECKO-A, au niveau moléculaire dans les phases gazeuse et particulaire, par comparaison des produits d'oxydation formés, et de tester la réactivité de la phase particulaire puisque notre étude met en évidence la formation d'espèces non justifiables en phase homogène comme la formation des lactones et des acides carboxyliques.

Une identification/quantification encore très incomplète de l'AOS, de l'ordre de 70% (par SFE-GC-MS), laisse encore ouvert tout un champ de recherche de mécanisme réactionnel. La technique SFE-GC-MS n'a pas permis de détecter d'oligomères et met en évidence essentiellement des composés fragmentés et fonctionnalisés. Cette constatation contraste avec les résultats obtenus par nanoESI-UHR-MS, qui montraient majoritairement des oligomères. Des analyses de polymères et de composés labiles sont, par conséquent, envisagées afin d'investiguer la dégradation thermique de ceux-ci en SFE-GC-MS. Cette étude permettrait, ainsi, d'établir si des processus de dépolymérisation s'établissent au cours de l'analyse, et donc de valider/invalider notre bilan carbone établi au moyen de cette technique analytique.

En particulier, une amélioration de la stratégie (par exemple en prélevant plus de matière particulaire) et de la méthode analytique en LC-MS (par exemple en modifiant les gradients/proportions de la phase mobile et/ou les temps d'analyse) permettrait d'aller plus loin dans l'identification de la matière particulaire, et notamment des espèces de haut poids moléculaire. Afin d'améliorer le bilan carbone, une quantification des produits sera également nécessaire, via le passage de standards authentiques et/ou d'étalons de substitution.

Du point de vue de la technique nanoESI-UHR-MS, de futures investigations sont nécessaires, afin de valider/invalider la formation des composés « aromatiques et polyaromatiques » et surtout d'évacuer de potentiels problèmes expérimentaux non détectés avec cette technique analytique. Un point clé de cette investigation sera d'effectuer des analyses complémentaires avec une instrumentation différente et dédié à la détection de ces composés aromatiques, puisque, comme nous l'avons vu, se fier entièrement à un programme mathématique pour établir la composition chimique peut entraîner des erreurs d'attribution de formule moléculaire en raison d'une résolution encore pas assez fine pour les masses supérieures à  $m/z$  400.

Bien que l'utilisation d'un dénudeur à charbon actif n'ait pas révélé de problème particulier dans notre étude et celle de Kourtchev *et al.* (2015) menée sur CESAM, il serait intéressant de refaire des expériences de photooxydation du n-dodécane (sous différentes conditions) en présence et en l'absence de dénudeurs pour écarter tout doute sur un potentiel artefact lié aux dénudeurs. En effet, la présence de ces surprenants produits pourrait être expliquée par une réactivité hétérogène à la surface du charbon actif, et des composés aromatiques faiblement oxydés se décrocheraient et se mélangeraient à l'AOS récolté. Toutefois, il faut, tout de même, noter qu'il s'agit d'une forte spéculation puisque l'analyse de particule d'ensemencement exposé à l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et l'irradiation UV, échantillonné via un dénudeur à charbon actif dans l'étude de Kourtchev *et al.* (2015), n'a pas montré la formation de ce type de molécule avec une analyse

similaire à la nôtre. De surcroît, admettons que cette hypothèse soit avérée, il est tout de même difficilement explicable que ces composés se désorbent du charbon actif.

Du point de vue de la phase gazeuse, il serait également intéressant de développer une méthode de quantification au PTR-TOF-MS afin de quantifier les produits identifiés dans ces travaux, et ainsi permettre l'évaluation de la compétition entre la fragmentation et la fonctionnalisation.

Afin d'étendre la caractérisation de l'effet de la température sur la formation d'AOS à partir du n-dodécane, étant donné qu'une augmentation de l'humidité relative entraîne une diminution des réactions de catalyse acide, à l'origine de produit de haut poids moléculaire, il serait intéressant, et surtout plus réaliste, d'investiguer l'effet de la température à des humidités relatives de l'ordre de 40% à 90%.

Comme l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) est considéré comme le catalyseur des réactions hétérogènes dans notre système, il serait intéressant d'étudier la formation d'AOS à partir d'un alcane en fonction de la concentration de  $\text{HNO}_3$ . Ces expériences impliqueraient donc d'être effectuées avec une source d'OH limitant la formation de  $\text{HNO}_3$ , comme l'ozonolyse du tétraméthyléthylène ou encore avec des particules d'ensemencement plus ou moins acides. Ainsi, ce type d'expériences fournirait directement des données cinétiques des réactions de catalyse acide aux modélisateurs pour contraindre les modèles.

Il serait également envisageable, afin d'étudier la compétition entre la fragmentation et la fonctionnalisation et d'étendre nos connaissances de la chimie des alcoyles fonctionnalisées, d'effectuer des expériences de photooxydation à partir de composés cibles ayant déjà des fonctions tels que les isomères du dodécanone, du dodécanol ou encore du dodecylnitrate. D'une autre manière, l'étude de radicaux polyfonctionnels pourrait être effectuée via la photolyse de nitrite polyfonctionnel. Toutefois, il faut noter que ceux-ci présentent des difficultés de synthèse. Ainsi, dans le futur, il serait intéressant de construire des expériences permettant la génération maîtrisée de ces radicaux polyfonctionnels afin d'accroître nos connaissances sur le devenir de ces espèces.

## Bibliographie

- Aiken, A. C., D. Salcedo, M. J. Cubison, J. A. Huffman, P. F. DeCarlo, I. M. Ulbrich, K. S. Docherty, D. Sueper, J. R. Kimmel, D. R. Worsnop, A. Trimborn, M. Northway, E. A. Stone, J. J. Schauer, R. M. Volkamer, E. Fortner, B. de Foy, J. Wang, A. Laskin, V. Shutthanandan, J. Zheng, R. Zhang, J. Gaffney, N. A. Marley, G. Paredes-Miranda, W. P. Arnott, L. T. Molina, G. Sosa and J. L. Jimenez (2009). "Mexico City aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0) – Part 1: Fine particle composition and organic source apportionment." Atmos. Chem. Phys. **9**(17): 6633-6653.
- Andreae, M. O. and D. Rosenfeld (2008). "Aerosol–cloud–precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols." Earth-Science Reviews **89**(1–2): 13-41.
- Arey, J., S. M. Aschmann, E. S. C. Kwok and R. Atkinson (2001). "Alkyl Nitrate, Hydroxyalkyl Nitrate, and Hydroxycarbonyl Formation from the NO<sub>x</sub>–Air Photooxidations of C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> n-Alkanes." The Journal of Physical Chemistry A **105**(6): 1020-1027.
- Aschmann, S. M., J. Arey and R. Atkinson (2001). "Atmospheric Chemistry of Three C<sub>10</sub> Alkanes." The Journal of Physical Chemistry A **105**(32): 7598-7606.
- Aschmann, S. M. and R. Atkinson (1995). "Rate constants for the reactions of the NO<sub>3</sub> radical with alkanes at 296 ± 2 K." Atmospheric Environment **29**(17): 2311-2316.
- Atkinson, R. (1986). "Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions." Chemical Reviews **86**(1): 69-201.
- Atkinson, R. (2003). "Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes." Atmos. Chem. Phys. **3**(6): 2233-2307.
- Atkinson, R. (2007). "Rate constants for the atmospheric reactions of alkoxy radicals: An updated estimation method." Atmospheric Environment **41**(38): 8468-8485.
- Atkinson, R., J. Arey and S. M. Aschmann (2008). "Atmospheric chemistry of alkanes: Review and recent developments." Atmospheric Environment **42**(23): 5859-5871.
- Atkinson, R. and S. M. Aschmann (1984). "Rate constants for the reaction of OH radicals with a series of alkenes and dialkenes at 295 ± 1 K." International Journal of Chemical Kinetics **16**(10): 1175-1186.

- Atkinson, R., S. M. Aschmann and A. M. Winer (1987). "Alkyl nitrate formation from the reaction of a series of branched RO<sub>2</sub> radicals with NO as a function of temperature and pressure." Journal of Atmospheric Chemistry **5**(1): 91-102.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi and J. Troe (2003). "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Part 1 ? gas phase reactions of O<sub>x</sub>, HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> species." Atmospheric Chemistry and Physics Discussions **3**(6): 6179-6699.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, J. Troe and I. Subcommittee (2006). "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II &ndash; gas phase reactions of organic species." Atmos. Chem. Phys. **6**(11): 3625-4055.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, J. A. Kerr, M. J. Rossi and J. Troe (1997). "Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement VI. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry." Journal of Physical and Chemical Reference Data **26**(6): 1329-1499.
- Atkinson, R. and W. P. L. Carter (1984). "Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions." Chemical Reviews **84**(5): 437-470.
- Atkinson, R., W. P. L. Carter and A. M. Winer (1983). "Effects of temperature and pressure on alkyl nitrate yields in the nitrogen oxide (NO<sub>x</sub>) photooxidations of n-pentane and n-heptane." The Journal of Physical Chemistry **87**(11): 2012-2018.
- Aumont, B., S. Szopa and S. Madronich (2005). "Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach." Atmos. Chem. Phys. **5**(9): 2497-2517.
- Ayres, B. R., H. M. Allen, D. C. Draper, S. S. Brown, R. J. Wild, J. L. Jimenez, D. A. Day, P. Campuzano-Jost, W. Hu, J. de Gouw, A. Koss, R. C. Cohen, K. C. Duffey, P. Romer, K. Baumann, E. Edgerton, S. Takahama, J. A. Thornton, B. H. Lee, F. D. Lopez-Hilfiker, C. Mohr, P. O. Wennberg, T. B. Nguyen, A. Teng, A. H. Goldstein, K. Olson and J. L. Fry (2015). "Organic nitrate aerosol formation via NO<sub>3</sub> + biogenic volatile organic compounds in the southeastern United States." Atmos. Chem. Phys. **15**(23): 13377-13392.
- Bahreini, R., A. M. Middlebrook, J. A. de Gouw, C. Warneke, M. Trainer, C. A. Brock, H. Stark, S. S. Brown, W. P. Dube, J. B. Gilman, K. Hall, J. S. Holloway, W. C. Kuster, A. E. Perring, A. S. H. Prevot, J. P. Schwarz, J. R. Spackman, S. Szidat, N. L. Wagner, R. J. Weber, P. Zotter and D. D.

- Parrish (2012). "Gasoline emissions dominate over diesel in formation of secondary organic aerosol mass." Geophysical Research Letters **39**(6): L06805.
- Baker, J., J. Arey and R. Atkinson (2005). "Rate constants for the reactions of OH radicals with a series of 1,4-hydroxyketones." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **176**(1–3): 143-148.
- Barber, S., R. S. Blake, I. R. White, P. S. Monks, F. Reich, S. Mullock and A. M. Ellis (2012). "Increased Sensitivity in Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry by Incorporation of a Radio Frequency Ion Funnel." Analytical Chemistry **84**(12): 5387-5391.
- Behnke, W., W. Holländer, W. Koch, F. Nolting and C. Zetzsch (1988). "A smog chamber for studies of the photochemical degradation of chemicals in the presence of aerosols." Atmospheric Environment (1967) **22**(6): 1113-1120.
- Bergström, R., H. A. C. Denier van der Gon, A. S. H. Prévôt, K. E. Yttri and D. Simpson (2012). "Modelling of organic aerosols over Europe (2002&ndash;2007) using a volatility basis set (VBS) framework: application of different assumptions regarding the formation of secondary organic aerosol." Atmos. Chem. Phys. **12**(18): 8499-8527.
- Böge, O., Y. Miao, A. Plewka and H. Herrmann (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.
- Bogumil, K., J. Orphal, T. Homann, S. Voigt, P. Spietz, O. C. Fleischmann, A. Vogel, M. Hartmann, H. Kromminga, H. Bovensmann, J. Frerick and J. P. Burrows (2003). "Measurements of molecular absorption spectra with the SCIAMACHY pre-flight model: instrument characterization and reference data for atmospheric remote-sensing in the 230–2380 nm region." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **157**(2–3): 167-184.
- Boule, P. and O. Hutzinger (1999). Environmental Photochemistry, Springer Berlin Heidelberg.
- Bowman, F. M. and J. A. Melton (2004). "Effect of activity coefficient models on predictions of secondary organic aerosol partitioning." Journal of Aerosol Science **35**(12): 1415-1438.
- Brauers, T. and B. J. Finlayson-Pitts (1997). "Analysis of relative rate measurements." International Journal of Chemical Kinetics **29**(9): 665-672.
- Brégonzio-Rozier, L. (2013). "Formation d'Aérosols Organiques Secondaires au cours de la photooxydation multiphasique de l'isoprène." Créteil, Université Paris Est Créteil.
- Brégonzio-Rozier, L., C. Giorio, F. Siekmann, E. Pangui, S. B. Morales, B. Temime-Roussel, A. Gratien, V. Michoud, M. Cazaunau, H. L. DeWitt, A. Tapparo, A. Monod and J. F. Doussin (2016). "Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation during cloud condensation–evaporation cycles." Atmos. Chem. Phys. **16**(3): 1747-1760.

- Brégonzio-Rozier, L., F. Siekmann, C. Giorio, E. Pangui, S. B. Morales, B. Temime-Roussel, A. Gratien, V. Michoud, S. Ravier, M. Cazaunau, A. Tapparo, A. Monod and J. F. Doussin (2015). "Gaseous products and secondary organic aerosol formation during long term oxidation of isoprene and methacrolein." Atmos. Chem. Phys. **15**(6): 2953-2968.
- Calvert, J. G. (2008). Mechanisms of atmospheric oxidation of the alkanes, OUP USA.
- Calvert, J. G., R. Atkinson, K. H. Becker, R. M. Kamens, J. H. Seinfeld, T. J. Wallington and G. Yarwood (2002). The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons, Oxford University Press New York.
- Calvert, J. G., R. Atkinson, J. A. Kerr, S. Madronich, G. K. Moortgat, T. J. Wallington and G. Yarwood (2000). The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkenes.
- Calvert, J. G. A., R.; Becker, K. H.; Kamens, R. M.; Seinfeld, J. H.; Wallington, T. J.; Yarwood, G. (2002). "The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons." Oxford University Press: New York.
- Campuzano-Jost, P., M. B. Williams, L. O'Ottonne and A. J. Hynes (2000). "Kinetics of the OH-initiated oxidation of isoprene." Geophysical Research Letters **27**(5): 693-696.
- Camredon, M., J. F. Hamilton, M. S. Alam, K. P. Wyche, T. Carr, I. R. White, P. S. Monks, A. R. Rickard and W. J. Bloss (2010). "Distribution of gaseous and particulate organic composition during dark  $\alpha$ -pinene ozonolysis." Atmos. Chem. Phys. **10**(6): 2893-2917.
- Cappa, C. D., X. Zhang, C. L. Loza, J. S. Craven, L. D. Yee and J. H. Seinfeld (2013). "Application of the Statistical Oxidation Model (SOM) to Secondary Organic Aerosol formation from photooxidation of C12 alkanes." Atmos. Chem. Phys. **13**(3): 1591-1606.
- Casale, M. T., A. R. Richman, M. J. Elrod, R. M. Garland, M. R. Beaver and M. A. Tolbert (2007). "Kinetics of acid-catalyzed aldol condensation reactions of aliphatic aldehydes." Atmospheric Environment **41**(29): 6212-6224.
- CCFA (2015). "Comité des constructeurs français d'automobiles." <http://www.ccfa.fr/>.
- Chan, A. W. H., G. Isaacman, K. R. Wilson, D. R. Worton, C. R. Ruehl, T. Nah, D. R. Gentner, T. R. Dallmann, T. W. Kirchstetter, R. A. Harley, J. B. Gilman, W. C. Kuster, J. A. de Gouw, J. H. Offenberg, T. E. Kleindienst, Y. H. Lin, C. L. Rubitschun, J. D. Surratt, P. L. Hayes, J. L. Jimenez and A. H. Goldstein (2013). "Detailed chemical characterization of unresolved complex mixtures in atmospheric organics: Insights into emission sources, atmospheric processing, and secondary organic aerosol formation." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **118**(12): 6783-6796.

- Chen, Q., Y. Liu, N. M. Donahue, J. E. Shilling and S. T. Martin (2011). "Particle-Phase Chemistry of Secondary Organic Material: Modeled Compared to Measured O:C and H:C Elemental Ratios Provide Constraints." Environmental Science & Technology **45**(11): 4763-4770.
- Chiappini (2006). "Développement d'une technique d'analyse pour l'étude de la composition chimique et des voies de formation de l'aérosol organique secondaire en atmosphère simulée." Lisa. Créteil, Université Paris Diderot.
- Chiappini, L., E. Perraudin, R. Durand-Jolibois and J. F. Doussin (2006). "Development of a supercritical fluid extraction–gas chromatography–mass spectrometry method for the identification of highly polar compounds in secondary organic aerosols formed from biogenic hydrocarbons in smog chamber experiments." Analytical and Bioanalytical Chemistry **386**(6): 1749-1759.
- Chung, S. H. and J. H. Seinfeld (2002). "Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **107**(D19): AAC 14-11-AAC 14-33.
- Chuong, B. and P. S. Stevens (2000). "Kinetic Study of the OH + Isoprene and OH + Ethylene Reactions between 2 and 6 Torr and over the Temperature Range 300–423 K." The Journal of Physical Chemistry A **104**(22): 5230-5237.
- Claeys, M., B. Graham, G. Vas, W. Wang, R. Vermeylen, V. Pashynska, J. Cafmeyer, P. Guyon, M. O. Andreae, P. Artaxo and W. Maenhaut (2004). "Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene." Science **303**(5661): 1173-1176.
- Corner, J. and E. D. Pendlebury (1951). "The Coagulation and Deposition of a Stirred Aerosol." Proceedings of the Physical Society. Section B **64**(8): 645.
- Cox, R. (1974). "The photolysis of nitrous acid in the presence of carbon monoxide and sulphur dioxide." Journal of Photochemistry **3**(2): 291-304.
- Cox, R. A., R. G. Derwent and M. R. Williams (1980). "Atmospheric photooxidation reactions. Rates, reactivity, and mechanism for reaction of organic compounds with hydroxyl radicals." Environmental Science & Technology **14**(1): 57-61.
- Crouse, J. D., L. B. Nielsen, S. Jørgensen, H. G. Kjaergaard and P. O. Wennberg (2013). "Autoxidation of Organic Compounds in the Atmosphere." The Journal of Physical Chemistry Letters **4**(20): 3513-3520.
- Crump, J. G. and J. H. Seinfeld (1981). "Turbulent deposition and gravitational sedimentation of an aerosol in a vessel of arbitrary shape." Journal of Aerosol Science **12**(5): 405-415.
- Darer, A. I., N. C. Cole-Filipiak, A. E. O'Connor and M. J. Elrod (2011). "Formation and Stability of Atmospherically Relevant Isoprene-Derived Organosulfates and Organonitrates." Environmental Science & Technology **45**(5): 1895-1902.

- Delmas, R., G. Mégie and V.-H. Peuch (2005). Physique et chimie de l'atmosphère, Belin.
- DeMore, W., S. Sander, D. Golden, R. Hampson, M. Kurylo, C. Howard, A. Ravishankara, C. Kolb and M. Molina (1994). "Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, JPL Pub." Evaluation(12).
- DeMore, W. B., S. P. Sander, D. Golden, R. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. Ravishankara, C. Kolb and M. Molina (1997). "Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. evaluation no. 12."
- Donahue, N. M., A. L. Robinson, C. O. Stanier and S. N. Pandis (2006). "Coupled Partitioning, Dilution, and Chemical Aging of Semivolatile Organics." Environmental Science & Technology **40**(8): 2635-2643.
- Duncanu, M., M. David, S. Kartigeyane, J.-F. Doussin and B. Picquet-Varrault (2016). "Measurement of alkyl and multifunctional organic nitrates by Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry." in press.
- Duporté, G., P. M. Flaud, E. Geneste, S. Augagneur, E. Pangui, H. Lamkaddam, A. Gratien, J. F. Doussin, H. Budzinski, E. Villenave and E. Perraudin (2016). "Experimental Study of the Formation of Organosulfates from  $\alpha$ -Pinene Oxidation. Part I: Product Identification, Formation Mechanisms and Effect of Relative Humidity." The Journal of Physical Chemistry A.
- Edney, E. O., T. E. Kleindienst and E. W. Corse (1986). "Room temperature rate constants for the reaction of OH with selected chlorinated and oxygenated hydrocarbons." International Journal of Chemical Kinetics **18**(12): 1355-1371.
- Edney, E. O., T. E. Kleindienst, M. Jaoui, M. Lewandowski, J. H. Offenberg, W. Wang and M. Claeys (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 PM2.5 samples collected in the eastern United States." Atmospheric Environment **39**(29): 5281-5289.
- Elshorbany, Y. F., R. Kurtenbach, P. Wiesen, E. Lissi, M. Rubio, G. Villena, E. Gramsch, A. R. Rickard, M. J. Pilling and J. Kleffmann (2009). "Oxidation capacity of the city air of Santiago, Chile." Atmos. Chem. Phys. **9**(6): 2257-2273.
- Epstein, S. A., I. Riipinen and N. M. Donahue (2010). "A Semiempirical Correlation between Enthalpy of Vaporization and Saturation Concentration for Organic Aerosol." Environmental Science & Technology **44**(2): 743-748.
- Erickson, M. H., M. Gueneron and B. T. Jobson (2014). "Measuring long chain alkanes in diesel engine exhaust by thermal desorption PTR-MS." Atmos. Meas. Tech. **7**(1): 225-239.

- Ervens, B., B. J. Turpin and R. J. Weber (2011). "Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies." Atmos. Chem. Phys. **11**(21): 11069-11102.
- Fares, S., R. Schnitzhofer, X. Jiang, A. Guenther, A. Hansel and F. Loreto (2013). "Observations of Diurnal to Weekly Variations of Monoterpene-Dominated Fluxes of Volatile Organic Compounds from Mediterranean Forests: Implications for Regional Modeling." Environmental Science & Technology **47**(19): 11073-11082.
- Finlayson-Pitts, B. J. and J. N. Pitts Jr (1999). Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications, Academic press.
- Forstner, H. J. L., R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (1997). "Molecular speciation of secondary organic aerosol from photooxidation of the higher alkenes: 1-octene and 1-decene." Atmospheric Environment **31**(13): 1953-1964.
- Forstner, H. J. L., R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (1997). "Secondary Organic Aerosol from the Photooxidation of Aromatic Hydrocarbons: Molecular Composition." Environmental Science & Technology **31**(5): 1345-1358.
- Francisco-Marquez, M., J. R. Alvarez-Idaboy, A. Galano and A. Vivier-Bunge (2003). "Theoretical study of the initial reaction between OH and isoprene in tropospheric conditions." Physical Chemistry Chemical Physics **5**(7): 1392-1399.
- Fry, J. L., A. Kiendler-Scharr, A. W. Rollins, T. Brauers, S. S. Brown, H. P. Dorn, W. P. Dubé, H. Fuchs, A. Mensah, F. Rohrer, R. Tillmann, A. Wahner, P. J. Wooldridge and R. C. Cohen (2011). "SOA from limonene: role of NO<sub>3</sub> in its generation and degradation." Atmos. Chem. Phys. **11**(8): 3879-3894.
- Fushimi, A., R. Wagai, M. Uchida, S. Hasegawa, K. Takahashi, M. Kondo, M. Hirabayashi, Y. Morino, Y. Shibata, T. Ohara, S. Kobayashi and K. Tanabe (2011). "Radiocarbon (14C) Diurnal Variations in Fine Particles at Sites Downwind from Tokyo, Japan in Summer." Environmental Science & Technology **45**(16): 6784-6792.
- Gao, S., N. L. Ng, M. Keywood, V. Varutbangkul, R. Bahreini, A. Nenes, J. He, K. Y. Yoo, J. L. Beauchamp, R. P. Hodyss, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (2004). "Particle Phase Acidity and Oligomer Formation in Secondary Organic Aerosol." Environmental Science & Technology **38**(24): 6582-6589.
- Gast, P. (1960). Thermal radiation. Handbook of Geophysics, Macmillan, New York.
- Gentner, D. R., G. Isaacman, D. R. Worton, A. W. H. Chan, T. R. Dallmann, L. Davis, S. Liu, D. A. Day, L. M. Russell, K. R. Wilson, R. Weber, A. Guha, R. A. Harley and A. H. Goldstein (2012). "Elucidating secondary organic aerosol from diesel and gasoline vehicles through detailed

- characterization of organic carbon emissions." Proceedings of the National Academy of Sciences **109**(45): 18318-18323.
- Grosjean, D. (1985). "Wall loss of gaseous pollutants in outdoor Teflon chambers." Environmental Science & Technology **19**(11): 1059-1065.
- Grosjean, D. and E. L. Williams (1992). "Environmental persistence of organic compounds estimated from structure-reactivity and linear free-energy relationships. Unsaturated aliphatics." Atmospheric Environment. Part A. General Topics **26**(8): 1395-1405.
- Gueneron, M., M. H. Erickson, G. S. VanderSchelden and B. T. Jobson (2015). "PTR-MS fragmentation patterns of gasoline hydrocarbons." International Journal of Mass Spectrometry **379**: 97-109.
- Guenther, A., C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor and P. Zimmerman (1995). "A global model of natural volatile organic compound emissions." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **100**(D5): 8873-8892.
- Guenther, C. C. (2006). Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature).
- Hallquist, M., J. C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, N. M. Donahue, C. George, A. H. Goldstein, J. F. Hamilton, H. Herrmann, T. Hoffmann, Y. Iinuma, M. Jang, M. E. Jenkin, J. L. Jimenez, A. Kiendler-Scharr, W. Maenhaut, G. McFiggans, T. F. Mentel, A. Monod, A. S. H. Prévôt, J. H. Seinfeld, J. D. Surratt, R. Szmigielski and J. Wildt (2009). "The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues." Atmos. Chem. Phys. **9**(14): 5155-5236.
- Harries, C. (1905). "Ueber die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen." Justus Liebigs Annalen der Chemie **343**(2-3): 311-344.
- Hawkins, L. N., L. M. Russell, D. S. Covert, P. K. Quinn and T. S. Bates (2010). "Carboxylic acids, sulfates, and organosulfates in processed continental organic aerosol over the southeast Pacific Ocean during VOCALS-REx 2008." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **115**(D13): n/a-n/a.
- Hayes, P. L., A. M. Ortega, M. J. Cubison, K. D. Froyd, Y. Zhao, S. S. Cliff, W. W. Hu, D. W. Toohey, J. H. Flynn, B. L. Lefer, N. Grossberg, S. Alvarez, B. Rappenglück, J. W. Taylor, J. D. Allan, J. S. Holloway, J. B. Gilman, W. C. Kuster, J. A. de Gouw, P. Massoli, X. Zhang, J. Liu, R. J. Weber, A. L. Corrigan, L. M. Russell, G. Isaacman, D. R. Worton, N. M. Kreisberg, A. H. Goldstein, R. Thalman, E. M. Waxman, R. Volkamer, Y. H. Lin, J. D. Surratt, T. E. Kleindienst, J. H. Offenberg, S. Dusanter, S. Griffith, P. S. Stevens, J. Brioude, W. M. Angevine and J. L. Jimenez

- (2013). "Organic aerosol composition and sources in Pasadena, California, during the 2010 CalNex campaign." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **118**(16): 9233-9257.
- Heald, C. L., H. Coe, J. L. Jimenez, R. J. Weber, R. Bahreini, A. M. Middlebrook, L. M. Russell, M. Jolleys, T. M. Fu, J. D. Allan, K. N. Bower, G. Capes, J. Crosier, W. T. Morgan, N. H. Robinson, P. I. Williams, M. J. Cubison, P. F. DeCarlo and E. J. Dunlea (2011). "Exploring the vertical profile of atmospheric organic aerosol: comparing 17 aircraft field campaigns with a global model." Atmos. Chem. Phys. **11**(24): 12673-12696.
- Heaton, K. J., M. A. Dreyfus, S. Wang and M. V. Johnston (2007). "Oligomers in the Early Stage of Biogenic Secondary Organic Aerosol Formation and Growth." Environmental Science & Technology **41**(17): 6129-6136.
- Hinds, W. C. (2012). Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles, John Wiley & Sons.
- Holmes, J. R., R. J. O'Brien, J. H. Crabtree, T. A. Hecht and J. H. Seinfeld (1973). "Measurement of ultraviolet radiation intensity in photochemical smog studies." Environmental Science & Technology **7**(6): 519-523.
- Holt, T., R. Atkinson and J. Arey (2005). "Effect of water vapor concentration on the conversion of a series of 1,4-hydroxycarbonyls to dihydrofurans." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **176**(1-3): 231-237.
- Hoyle, C. R., M. Boy, N. M. Donahue, J. L. Fry, M. Glasius, A. Guenther, A. G. Hallar, K. Huff Hartz, M. D. Petters, T. Petäjä, T. Rosenoern and A. P. Sullivan (2011). "A review of the anthropogenic influence on biogenic secondary organic aerosol." Atmos. Chem. Phys. **11**(1): 321-343.
- Hoyle, C. R., G. Myhre, T. K. Berntsen and I. S. A. Isaksen (2009). "Anthropogenic influence on SOA and the resulting radiative forcing." Atmos. Chem. Phys. **9**(8): 2715-2728.
- Hu, K. S., A. I. Darer and M. J. Elrod (2011). "Thermodynamics and kinetics of the hydrolysis of atmospherically relevant organonitrates and organosulfates." Atmos. Chem. Phys. **11**(16): 8307-8320.
- Hunter, E. P. L. and S. G. Lias (1998). "Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update." Journal of Physical and Chemical Reference Data **27**(3): 413-656.
- Hunter, K. C. and A. L. L. East (2002). "Properties of C-C Bonds in n-Alkanes: Relevance to Cracking Mechanisms." The Journal of Physical Chemistry A **106**(7): 1346-1356.
- Iinuma, Y., O. Boge, A. Kahnt and H. Herrmann (2009). "Laboratory chamber studies on the formation of organosulfates from reactive uptake of monoterpene oxides." Physical Chemistry Chemical Physics **11**(36): 7985-7997.

- linuma, Y., C. Müller, T. Berndt, O. Böge, M. Claeys and H. Herrmann (2007). "Evidence for the Existence of Organosulfates from  $\beta$ -Pinene Ozonolysis in Ambient Secondary Organic Aerosol." *Environmental Science & Technology* **41**(19): 6678-6683.
- IPCC (2013). "Climate Change 2013: The Physical Science Basis."
- Jacob, D. (1999). *Introduction to atmospheric chemistry*, Princeton University Press.
- Jang, M., N. M. Czoschke, S. Lee and R. M. Kamens (2002). "Heterogeneous Atmospheric Aerosol Production by Acid-Catalyzed Particle-Phase Reactions." *Science* **298**(5594): 814-817.
- Jenkin, M. E. (2004). "Modelling the formation and composition of secondary organic aerosol from  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene ozonolysis using MCM v3." *Atmos. Chem. Phys.* **4**(7): 1741-1757.
- Jenkin, M. E., S. M. Saunders and M. J. Pilling (1997). "The tropospheric degradation of volatile organic compounds: a protocol for mechanism development." *Atmospheric Environment* **31**(1): 81-104.
- Jenkin, M. E., J. C. Young and A. R. Rickard (2015). "The MCM v3.3.1 degradation scheme for isoprene." *Atmos. Chem. Phys.* **15**(20): 11433-11459.
- Jimenez, J. L., M. R. Canagaratna, N. M. Donahue, A. S. H. Prevot, Q. Zhang, J. H. Kroll, P. F. DeCarlo, J. D. Allan, H. Coe, N. L. Ng, A. C. Aiken, K. S. Docherty, I. M. Ulbrich, A. P. Grieshop, A. L. Robinson, J. Duplissy, J. D. Smith, K. R. Wilson, V. A. Lanz, C. Hueglin, Y. L. Sun, J. Tian, A. Laaksonen, T. Raatikainen, J. Rautiainen, P. Vaattovaara, M. Ehn, M. Kulmala, J. M. Tomlinson, D. R. Collins, M. J. Cubison, E. J. Dunlea, J. A. Huffman, T. B. Onasch, M. R. Alfarra, P. I. Williams, K. Bower, Y. Kondo, J. Schneider, F. Drewnick, S. Borrmann, S. Weimer, K. Demerjian, D. Salcedo, L. Cottrell, R. Griffin, A. Takami, T. Miyoshi, S. Hatakeyama, A. Shimono, J. Y. Sun, Y. M. Zhang, K. Dzepina, J. R. Kimmel, D. Sueper, J. T. Jayne, S. C. Herndon, A. M. Trimborn, L. R. Williams, E. C. Wood, A. M. Middlebrook, C. E. Kolb, U. Baltensperger and D. R. Worsnop (2009). "Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere." *Science* **326**(5959): 1525.
- Jobson, B. T., M. L. Alexander, G. D. Maupin and G. G. Muntean (2005). "On-line analysis of organic compounds in diesel exhaust using a proton transfer reaction mass spectrometer (PTR-MS)." *International Journal of Mass Spectrometry* **245**(1-3): 78-89.
- Jordan, C. E., P. J. Ziemann, R. J. Griffin, Y. B. Lim, R. Atkinson and J. Arey (2008). "Modeling SOA formation from OH reactions with C8-C17 n-alkanes." *Atmospheric Environment* **42**(34): 8015-8026.
- K. Lai, A. C. and W. W. Nazaroff (2000). "MODELING INDOOR PARTICLE DEPOSITION FROM TURBULENT FLOW ONTO SMOOTH SURFACES." *Journal of Aerosol Science* **31**(4): 463-476.

- Kalberer, M., D. Paulsen, M. Sax, M. Steinbacher, J. Dommen, A. S. H. Prevot, R. Fisseha, E. Weingartner, V. Frankevich, R. Zenobi and U. Baltensperger (2004). "Identification of Polymers as Major Components of Atmospheric Organic Aerosols." Science **303**(5664): 1659-1662.
- Kanakidou, M., J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, I. Barnes, F. J. Dentener, M. C. Facchini, R. Van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C. J. Nielsen, E. Swietlicki, J. P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G. K. Moortgat, R. Winterhalter, C. E. L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E. G. Stephanou and J. Wilson (2005). "Organic aerosol and global climate modelling: a review." Atmos. Chem. Phys. **5**(4): 1053-1123.
- Karl, M., T. Brauers, H. P. Dorn, F. Holland, M. Komenda, D. Poppe, F. Rohrer, L. Rupp, A. Schaub and A. Wahner (2004). "Kinetic Study of the OH-isoprene and O<sub>3</sub>-isoprene reaction in the atmosphere simulation chamber, SAPHIR." Geophysical Research Letters **31**(5): n/a-n/a.
- Kelly, F. J. and J. C. Fussell (2012). "Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter." Atmospheric Environment **60**: 504-526.
- Kleindienst, T. E., G. W. Harris and J. N. Pitts (1982). "Rates and temperature dependences of the reaction of hydroxyl radical with isoprene, its oxidation products, and selected terpenes." Environmental Science & Technology **16**(12): 844-846.
- Kourtchev, I., J. F. Doussin, C. Giorio, B. Mahon, E. M. Wilson, N. Maurin, E. Pangui, D. S. Venables, J. C. Wenger and M. Kalberer (2015). "Molecular composition of fresh and aged secondary organic aerosol from a mixture of biogenic volatile compounds: a high-resolution mass spectrometry study." Atmos. Chem. Phys. **15**(10): 5683-5695.
- Kourtchev, I., S. Fuller, J. Aalto, T. M. Ruuskanen, M. W. McLeod, W. Maenhaut, R. Jones, M. Kulmala and M. Kalberer (2013). "Molecular Composition of Boreal Forest Aerosol from Hyytiälä, Finland, Using Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry." Environmental Science & Technology **47**(9): 4069-4079.
- Kourtchev, I., S. J. Fuller, C. Giorio, R. M. Healy, E. Wilson, I. O'Connor, J. C. Wenger, M. McLeod, J. Aalto, T. M. Ruuskanen, W. Maenhaut, R. Jones, D. S. Venables, J. R. Sodeau, M. Kulmala and M. Kalberer (2014). "Molecular composition of biogenic secondary organic aerosols using ultrahigh-resolution mass spectrometry: comparing laboratory and field studies." Atmos. Chem. Phys. **14**(4): 2155-2167.
- Kourtchev, I., C. Giorio, A. Manninen, E. Wilson, B. Mahon, J. Aalto, M. Kajos, D. Venables, T. Ruuskanen, J. Levula, M. Loponen, S. Connors, N. Harris, D. Zhao, A. Kiendler-Scharr, T. Mentel, Y. Rudich, M. Hallquist, J.-F. Doussin, W. Maenhaut, J. Bäck, T. Petäjä, J. Wenger, M. Kulmala and M. Kalberer (2016). "Enhanced Volatile Organic Compounds emissions and

- organic aerosol mass increase the oligomer content of atmospheric aerosols." Scientific Reports **6**: 35038.
- Kourtchev, I., T. Ruuskanen, W. Maenhaut, M. Kulmala and M. Claeys (2005). "Observation of 2-methyltetrols and related photo-oxidation products of isoprene in boreal forest aerosols from Hyytielä, Finland." Atmos. Chem. Phys. **5**(10): 2761-2770.
- Krechmer, J. E., D. Pagonis, P. J. Ziemann and J. L. Jimenez (2016). "Quantification of Gas-Wall Partitioning in Teflon Environmental Chambers Using Rapid Bursts of Low-Volatility Oxidized Species Generated in Situ." Environmental Science & Technology.
- Kristensen, K. and M. Glasius (2011). "Organosulfates and oxidation products from biogenic hydrocarbons in fine aerosols from a forest in North West Europe during spring." Atmospheric Environment **45**(27): 4546-4556.
- Kroll, J. H., N. L. Ng, S. M. Murphy, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (2005). "Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation under high-NO<sub>x</sub> conditions." Geophysical Research Letters **32**(18): n/a-n/a.
- Kroll, J. H. and J. H. Seinfeld (2008). "Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere." Atmospheric Environment **42**(16): 3593-3624.
- Kroll, J. H., J. D. Smith, D. L. Che, S. H. Kessler, D. R. Worsnop and K. R. Wilson (2009). "Measurement of fragmentation and functionalization pathways in the heterogeneous oxidation of oxidized organic aerosol." Physical Chemistry Chemical Physics **11**(36): 8005-8014.
- Kulkarni, P., P. A. Baron and K. Willeke (2011). Aerosol measurement: principles, techniques, and applications, John Wiley & Sons.
- Kwok, E. S. C. and R. Atkinson (1995). Atmos. Environ. **29**: 1685.
- Kwok, E. S. C. and R. Atkinson (1995). "Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: An update." Atmospheric Environment **29**(14): 1685-1695.
- La, Y. S., M. Camredon, P. J. Ziemann, R. Valorso, A. Matsunaga, V. Lannuque, J. Lee-Taylor, A. Hodzic, S. Madronich and B. Aumont (2016). "Impact of chamber wall loss of gaseous organic compounds on secondary organic aerosol formation: explicit modeling of SOA formation from alkane and alkene oxidation." Atmos. Chem. Phys. **16**(3): 1417-1431.
- Lee, A., A. H. Goldstein, J. H. Kroll, N. L. Ng, V. Varutbangkul, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (2006). "Gas-phase products and secondary aerosol yields from the photooxidation of 16 different terpenes." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **111**(D17): n/a-n/a.

- Li, X., T. Brauers, R. Häseler, B. Bohn, H. Fuchs, A. Hofzumahaus, F. Holland, S. Lou, K. D. Lu, F. Rohrer, M. Hu, L. M. Zeng, Y. H. Zhang, R. M. Garland, H. Su, A. Nowak, A. Wiedensohler, N. Takegawa, M. Shao and A. Wahner (2012). "Exploring the atmospheric chemistry of nitrous acid (HONO) at a rural site in Southern China." Atmos. Chem. Phys. **12**(3): 1497-1513.
- Liao, J., K. D. Froyd, D. M. Murphy, F. N. Keutsch, G. Yu, P. O. Wennberg, J. M. St. Clair, J. D. Crouse, A. Wisthaler, T. Mikoviny, J. L. Jimenez, P. Campuzano-Jost, D. A. Day, W. Hu, T. B. Ryerson, I. B. Pollack, J. Peischl, B. E. Anderson, L. D. Ziemba, D. R. Blake, S. Meinardi and G. Diskin (2015). "Airborne measurements of organosulfates over the continental U.S." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **120**(7): 2990-3005.
- Liggio, J. and S.-M. Li (2006). "Organosulfate formation during the uptake of pinonaldehyde on acidic sulfate aerosols." Geophysical Research Letters **33**(13): n/a-n/a.
- Lightfoot, P. D., R. A. Cox, J. N. Crowley, M. Destriau, G. D. Hayman, M. E. Jenkin, G. K. Moortgat and F. Zabel (1992). "Organic Peroxy Radicals: Kinetics, Spectroscopy and Tropospheric Chemistry Organic peroxy radicals: Kinetics, spectroscopy and tropospheric chemistry." Atmospheric Environment. Part A. General Topics **26**(10): 1805-1961.
- Lim, Y. B., Y. Tan, M. J. Perri, S. P. Seitzinger and B. J. Turpin (2010). "Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation." Atmos. Chem. Phys. **10**(21): 10521-10539.
- Lim, Y. B. and P. J. Ziemann (2005). "Products and Mechanism of Secondary Organic Aerosol Formation from Reactions of n-Alkanes with OH Radicals in the Presence of NO<sub>x</sub>." Environmental Science & Technology **39**(23): 9229-9236.
- Lim, Y. B. and P. J. Ziemann (2009b). "Effects of Molecular Structure on Aerosol Yields from OH Radical-Initiated Reactions of Linear, Branched, and Cyclic Alkanes in the Presence of NO<sub>x</sub>." Environmental Science & Technology **43**(7): 2328-2334.
- Lim, Y. B. and P. J. Ziemann (2009c). "Kinetics of the heterogeneous conversion of 1,4-hydroxycarbonyls to cyclic hemiacetals and dihydrofurans on organic aerosol particles." Physical Chemistry Chemical Physics **11**(36): 8029-8039.
- Longhin, E., E. Pezzolato, P. Mantecca, J. A. Holme, A. Franzetti, M. Camatini and M. Gualtieri (2013). "Season linked responses to fine and quasi-ultrafine Milan PM in cultured cells." Toxicology in Vitro **27**(2): 551-559.
- Loza, C. L., J. S. Craven, L. D. Yee, M. M. Coggon, R. H. Schwantes, M. Shiraiwa, X. Zhang, K. A. Schilling, N. L. Ng, M. R. Canagaratna, P. J. Ziemann, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (2014). "Secondary organic aerosol yields of 12-carbon alkanes." Atmos. Chem. Phys. **14**(3): 1423-1439.

- Lurmann, F. W., H. H. Main, K. Knapp, L. Stockburger, R. Rasmussen and K. Fung (1992). Analysis of the ambient VOC data collected in the Southern California Air Quality Study, State of California, Air Resources Board, Research Division Sacramento, CA.
- Ma, Y., X. Xu, W. Song, F. Geng and L. Wang (2014). "Seasonal and diurnal variations of particulate organosulfates in urban Shanghai, China." Atmospheric Environment **85**: 152-160.
- Martin, P., E. C. Tuazon, S. M. Aschmann, J. Arey and R. Atkinson (2002). "Formation and Atmospheric Reactions of 4,5-Dihydro-2-methylfuran." The Journal of Physical Chemistry A **106**(47): 11492-11501.
- Matsunaga, A. and P. 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.
- Maurin (2013). "Formation et de l'aérosol organique secondaire issu de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène : étude expérimentale en atmosphère simulée et analyse chimique." Lisa. Créteil, Université Paris Diderot.
- Maurin, N. (2013). "Formation et devenir de l'aérosol organique secondaire issu de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène : étude expérimentale en atmosphère simulée et analyse chimique." Paris, Université Paris Diderot.
- McMurry, P. H. and D. Grosjean (1985). "Gas and aerosol wall losses in Teflon film smog chambers." Environmental Science & Technology **19**(12): 1176-1182.
- McQuaid, J. B., D. W. Stocker and M. J. Pilling (2002). "Kinetics of the reactions of OH with 3-methyl-2-cyclohexen-1-one and 3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one under simulated atmospheric conditions." International Journal of Chemical Kinetics **34**(1): 7-11.
- Merbitz, H., M. Buttstädt, S. Michael, W. Dott and C. Schneider (2012). "GIS-based identification of spatial variables enhancing heat and poor air quality in urban areas." Applied Geography **33**: 94-106.
- Meunier, N., J. F. Doussin, E. Chevallier, R. Durand-Jolibois, B. Picquet-Varrault and P. Carlier (2003). "Atmospheric fate of alkoxy radicals: branching ratio of evolution pathways for 1-propoxy, 2-propoxy, 2-butoxy and 3-pentoxo radicals." Physical Chemistry Chemical Physics **5**(21): 4834-4839.
- Michoud, V., A. Colomb, A. Borbon, K. Miet, M. Beekmann, M. Camredon, B. Aumont, S. Perrier, P. Zapf, G. Siour, W. Ait-Helal, C. Afif, A. Kukui, M. Furger, J. C. Dupont, M. Haeffelin and J. F. Doussin (2014). "Study of the unknown HONO daytime source at a European suburban site during the MEGAPOLI summer and winter field campaigns." Atmos. Chem. Phys. **14**(6): 2805-2822.

- Murphy, B. N., N. M. Donahue, A. L. Robinson and S. N. Pandis (2014). "A naming convention for atmospheric organic aerosol." *Atmos. Chem. Phys.* **14**(11): 5825-5839.
- Nah, T., R. C. McVay, X. Zhang, C. M. Boyd, J. H. Seinfeld and N. L. Ng (2016). "Influence of seed aerosol surface area and oxidation rate on vapor wall deposition and SOA mass yields: a case study with  $\alpha$ -pinene ozonolysis." *Atmos. Chem. Phys.* **16**(14): 9361-9379.
- Nannoolal, Y., J. Rarey, D. Ramjugernath and W. Cordes (2004). "Estimation of pure component properties: Part 1. Estimation of the normal boiling point of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions." *Fluid Phase Equilibria* **226**: 45-63.
- Ng, N. L., P. S. Chhabra, A. W. H. Chan, J. D. Surratt, J. H. Kroll, A. J. Kwan, D. C. McCabe, P. O. Wennberg, A. Sorooshian, S. M. Murphy, N. F. Dalleska, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (2007). "Effect of  $\text{NO}_x$  level on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of terpenes." *Atmos. Chem. Phys.* **7**(19): 5159-5174.
- Ng, N. L., J. H. Kroll, A. W. H. Chan, P. S. Chhabra, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (2007). "Secondary organic aerosol formation from *m*-xylene, toluene, and benzene." *Atmos. Chem. Phys.* **7**(14): 3909-3922.
- Ng, N. L., A. J. Kwan, J. D. Surratt, A. W. H. Chan, P. S. Chhabra, A. Sorooshian, H. O. T. Pye, J. D. Crouse, P. O. Wennberg, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (2008). "Secondary organic aerosol (SOA) formation from reaction of isoprene with nitrate radicals ( $\text{NO}_3$ )." *Atmos. Chem. Phys.* **8**(14): 4117-4140.
- Nielsen, O. and T. J. Wallington (1997). Ultraviolet absorption spectra of peroxy radicals in the gas phase. *Peroxy Radicals*, Wiley.
- NIST. "NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>."
- Nolting, F., W. Behnke and C. Zetzsch (1988). "A smog chamber for studies of the reactions of terpenes and alkanes with ozone and OH." *Journal of Atmospheric Chemistry* **6**(1): 47-59.
- Nozière, B., M. Kalberer, M. Claeys, J. Allan, B. D'Anna, S. Decesari, E. Finessi, M. Glasius, I. Grgić, J. F. Hamilton, T. Hoffmann, Y. Iinuma, M. Jaoui, A. Kahnt, C. J. Kampf, I. Kourtchev, W. Maenhaut, N. Marsden, S. Saarikoski, J. Schnelle-Kreis, J. D. Surratt, S. Szidat, R. Szmigielski and A. Wisthaler (2015). "The Molecular Identification of Organic Compounds in the Atmosphere: State of the Art and Challenges." *Chemical Reviews* **115**(10): 3919-3983.
- Odum, J. R., T. Hoffmann, F. Bowman, D. Collins, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (1996). "Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yields." *Environmental Science & Technology* **30**(8): 2580-2585.

- Orlando, J. J., G. S. Tyndall and T. J. Wallington (2003). "The Atmospheric Chemistry of Alkoxy Radicals." Chemical Reviews **103**(12): 4657-4690.
- Osornio-Vargas, A. R., J. Serrano, L. Rojas-Bracho, J. Miranda, C. García-Cuellar, M. A. Reyna, G. Flores, M. Zuk, M. Quintero, I. Vázquez, Y. Sánchez-Pérez, T. López and I. Rosas (2011). "In vitro biological effects of airborne PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> from a semi-desert city on the Mexico–US border." Chemosphere **83**(4): 618-626.
- Owen, S. M., C. Boissard and C. N. Hewitt (2001). "Volatile organic compounds (VOCs) emitted from 40 Mediterranean plant species:: VOC speciation and extrapolation to habitat scale." Atmospheric Environment **35**(32): 5393-5409.
- Pankow, J. F. (1994). "An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol." Atmospheric Environment **28**(2): 189-193.
- 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." Atmos. Chem. Phys. **8**(10): 2773-2796.
- Pathak, R., N. M. Donahue and S. N. Pandis (2008). "Ozonolysis of  $\beta$ -Pinene: Temperature Dependence of Secondary Organic Aerosol Mass Fraction." Environmental Science & Technology **42**(14): 5081-5086.
- Pathak, R. K., C. O. Stanier, N. M. Donahue and S. N. Pandis (2007). "Ozonolysis of  $\alpha$ -pinene at atmospherically relevant concentrations: Temperature dependence of aerosol mass fractions (yields)." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **112**(D3): n/a-n/a.
- Perrone, M. G., M. Gualtieri, L. Ferrero, C. L. Porto, R. Udisti, E. Bolzacchini and M. Camatini (2010). "Seasonal variations in chemical composition and in vitro biological effects of fine PM from Milan." Chemosphere **78**(11): 1368-1377.
- Pierce, J. R., G. J. Engelhart, L. Hildebrandt, E. A. Weitkamp, R. K. Pathak, N. M. Donahue, A. L. Robinson, P. J. Adams and S. N. Pandis (2008). "Constraining Particle Evolution from Wall Losses, Coagulation, and Condensation-Evaporation in Smog-Chamber Experiments: Optimal Estimation Based on Size Distribution Measurements." Aerosol Science and Technology **42**(12): 1001-1015.
- Pitts, J. N., E. Sanhueza, R. Atkinson, W. P. L. Carter, A. M. Winer, G. W. Harris and C. N. Plum (1984). "An investigation of the dark formation of nitrous acid in environmental chambers." International Journal of Chemical Kinetics **16**(7): 919-939.
- Pope, C. A., R. T. Burnett, M. C. Turner, A. Cohen, D. Krewski, M. Jerrett, S. M. Gapstur and M. J. Thun (2011). "Lung Cancer and Cardiovascular Disease Mortality Associated with Ambient

- Air Pollution and Cigarette Smoke: Shape of the Exposure–Response Relationships." Environmental Health Perspectives **119**(11): 1616-1621.
- Posner, G. H., J. P. Maxwell and M. Kahraman (2003). "Mild, Fast, and Stereoselective Epoxide Opening by Ketone Enolate Anions. Application to Synthesis of the Norlignan Curculigine." The Journal of Organic Chemistry **68**(8): 3049-3054.
- Presto, A. A., M. A. Miracolo, N. M. Donahue and A. L. Robinson (2010). "Secondary Organic Aerosol Formation from High-NO<sub>x</sub> Photo-Oxidation of Low Volatility Precursors: n-Alkanes." Environmental Science & Technology **44**(6): 2029-2034.
- Putman, A. L., J. H. Offenberg, R. Fisseha, S. Kundu, T. A. Rahn and L. R. Mazzoleni (2012). "Ultrahigh-resolution FT-ICR mass spectrometry characterization of  $\alpha$ -pinene ozonolysis SOA." Atmospheric Environment **46**: 164-172.
- Raff, J. D. and B. J. Finlayson-Pitts (2010). "Hydroxyl Radical Quantum Yields from Isopropyl Nitrite Photolysis in Air." Environmental Science & Technology **44**(21): 8150-8155.
- Ranney, A. P. and P. J. Ziemann (2016). "Kinetics of Acid-Catalyzed Dehydration of Cyclic Hemiacetals in Organic Aerosol Particles in Equilibrium with Nitric Acid Vapor." The Journal of Physical Chemistry A.
- Rasool, S. I. and S. H. Schneider (1971). "Atmospheric Carbon Dioxide and Aerosols: Effects of Large Increases on Global Climate." Science **173**(3992): 138-141.
- Reinhardt, A., C. Emmenegger, B. Gerrits, C. Panse, J. Dommen, U. Baltensperger, R. Zenobi and M. Kalberer (2007). "Ultrahigh Mass Resolution and Accurate Mass Measurements as a Tool To Characterize Oligomers in Secondary Organic Aerosols." Analytical Chemistry **79**(11): 4074-4082.
- Reisen, F., S. M. Aschmann, R. Atkinson and J. Arey (2005). "1,4-Hydroxycarbonyl Products of the OH Radical Initiated Reactions of C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> n-Alkanes in the Presence of NO." Environmental Science & Technology **39**(12): 4447-4453.
- Rinne, J., H. Hakola, T. Laurila and Ü. Rannik (2000). "Canopy scale monoterpene emissions of Pinus sylvestris dominated forests." Atmospheric Environment **34**(7): 1099-1107.
- Riva, M., T. Da Silva Barbosa, Y. H. Lin, E. A. Stone, A. Gold and J. D. Surratt (2016). "Characterization of Organosulfates in Secondary Organic Aerosol Derived from the Photooxidation of Long-Chain Alkanes." Atmos. Chem. Phys. Discuss. **2016**: 1-39.
- Robinson, A. L., N. M. Donahue, M. K. Shrivastava, E. A. Weitkamp, A. M. Sage, A. P. Grieshop, T. E. Lane, J. R. Pierce and S. N. Pandis (2007). "Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging." Science **315**(5816): 1259-1262.

- Romero, F. and M. Oehme (2005). "Organosulfates – A New Component of Humic-Like Substances in Atmospheric Aerosols?" Journal of Atmospheric Chemistry **52**(3): 283-294.
- Rossignol, S., L. Chiappini, E. Perraudin, C. Rio, S. Fable, R. Valorso and J.-F. Doussin (2012). "Development of a parallel sampling and analysis method for the elucidation of gas/particle partitioning of oxygenated semi-volatile organics: a limonene ozonolysis study." Atmospheric Measurement Techniques **5**(6): 1459-1489.
- Rudich, Y., N. M. Donahue and T. F. Mentel (2007). "Aging of Organic Aerosol: Bridging the Gap Between Laboratory and Field Studies." Annual Review of Physical Chemistry **58**(1): 321-352.
- Ruuskanen, T. M., H. Hakola, M. K. Kajos, H. Hellén, V. Tarvainen and J. Rinne (2007). "Volatile organic compound emissions from Siberian larch." Atmospheric Environment **41**(27): 5807-5812.
- Sander, S. P., R. Friedl, D. Golden, M. Kurylo, G. Moortgat, P. Wine, A. Ravishankara, C. Kolb, M. Molina and B. Finlayson-Pitts (2006). "Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies evaluation number 15."
- Saunders, S. M., M. E. Jenkin, R. G. Derwent and M. J. Pilling (2003). "Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds." Atmos. Chem. Phys. **3**(1): 161-180.
- Schauer, J. J., M. J. Kleeman, G. R. Cass and B. R. T. Simoneit (1999). Environ. Sci. Technol. **33**: 1578.
- Schauer, J. J., M. J. Kleeman, G. R. Cass and B. R. T. Simoneit (2002). "Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C1–C32 Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles." Environmental Science & Technology **36**(6): 1169-1180.
- Schilling-Fahnestock, K. A., L. D. Yee, C. L. Loza, M. M. Coggon, R. Schwantes, X. Zhang, N. F. Dalleska and J. H. Seinfeld (2015). "Secondary Organic Aerosol Composition from C12 Alkanes." The Journal of Physical Chemistry A **119**(19): 4281-4297.
- Schwikowski, M., P. Seibert, U. Baltensperger and H. W. Gaggeler (1995). "A study of an outstanding Saharan dust event at the high-alpine site Jungfraujoch, Switzerland." Atmospheric Environment **29**(15): 1829-1842.
- Sedehi, N., H. Takano, V. A. Blasic, K. A. Sullivan and D. O. De Haan (2013). "Temperature- and pH-dependent aqueous-phase kinetics of the reactions of glyoxal and methylglyoxal with atmospheric amines and ammonium sulfate." Atmospheric Environment **77**: 656-663.
- Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis (2012). Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, John Wiley & Sons.

- Sheehan, P. E. and F. M. Bowman (2001). "Estimated Effects of Temperature on Secondary Organic Aerosol Concentrations." Environmental Science & Technology **35**(11): 2129-2135.
- Singh, S. and Z. Li (2007). "Kinetics Investigation of OH Reaction with Isoprene at 240–340 K and 1–3 Torr Using the Relative Rate/Discharge Flow/Mass Spectrometry Technique." The Journal of Physical Chemistry A **111**(46): 11843-11851.
- Sivaramakrishnan, R. and J. V. Michael (2009). "Rate Constants for OH with Selected Large Alkanes: Shock-Tube Measurements and an Improved Group Scheme." The Journal of Physical Chemistry A **113**(17): 5047-5060.
- Smith, D. and P. Španěl (2005). "Selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) for on-line trace gas analysis." Mass Spectrometry Reviews **24**(5): 661-700.
- Stanier, C. O., R. K. Pathak and S. N. Pandis (2007). "Measurements of the Volatility of Aerosols from  $\alpha$ -Pinene Ozonolysis." Environmental Science & Technology **41**(8): 2756-2763.
- Stern, J. E., R. C. Flagan, D. Grosjean and J. H. Seinfeld (1987). "Aerosol formation and growth in atmospheric aromatic hydrocarbon photooxidation." Environmental Science & Technology **21**(12): 1224-1231.
- Sun, H., M. Shamy, T. Kluz, A. B. Muñoz, M. Zhong, F. Laulicht, M. A. Alghamdi, M. I. Khoder, L.-C. Chen and M. Costa (2012). "Gene expression profiling and pathway analysis of human bronchial epithelial cells exposed to airborne particulate matter collected from Saudi Arabia." Toxicology and Applied Pharmacology **265**(2): 147-157.
- Surratt, J. D., J. H. Kroll, T. E. Kleindienst, E. O. Edney, M. Claeys, A. Sorooshian, N. L. Ng, J. H. Offenberg, M. Lewandowski, M. Jaoui, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (2007). "Evidence for Organosulfates in Secondary Organic Aerosol." Environmental Science & Technology **41**(2): 517-527.
- Surratt, J. D., S. M. Murphy, J. H. Kroll, N. L. Ng, L. Hildebrandt, A. Sorooshian, R. Szmigielski, R. Vermeylen, W. Maenhaut, M. Claeys, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (2006). "Chemical Composition of Secondary Organic Aerosol Formed from the Photooxidation of Isoprene." The Journal of Physical Chemistry A **110**(31): 9665-9690.
- Takekawa, H., H. Minoura and S. Yamazaki (2003). "Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons." Atmospheric Environment **37**(24): 3413-3424.
- Tao, S., X. Lu, N. Levac, A. P. Bateman, T. B. Nguyen, D. L. Bones, S. A. Nizkorodov, J. Laskin, A. Laskin and X. Yang (2014). "Molecular Characterization of Organosulfates in Organic Aerosols from Shanghai and Los Angeles Urban Areas by Nanospray-Desorption Electrospray Ionization

- High-Resolution Mass Spectrometry." Environmental Science & Technology **48**(18): 10993-11001.
- Taylor, W. D., T. D. Allston, M. J. Moscato, G. B. Fazekas, R. Kozlowski and G. A. Takacs (1980). "Atmospheric photodissociation lifetimes for nitromethane, methyl nitrite, and methyl nitrate." International Journal of Chemical Kinetics **12**(4): 231-240.
- Tkacik, D. S., A. A. Presto, N. M. Donahue and A. L. Robinson (2012). "Secondary Organic Aerosol Formation from Intermediate-Volatility Organic Compounds: Cyclic, Linear, and Branched Alkanes." Environmental Science & Technology **46**(16): 8773-8781.
- Twomey, S. (1974). "Pollution and the planetary albedo." Atmospheric Environment (1967) **8**(12): 1251-1256.
- Tyndall, G. S., R. A. Cox, C. Granier, R. Lesclaux, G. K. Moortgat, M. J. Pilling, A. R. Ravishankara and T. J. Wallington (2001). "Atmospheric chemistry of small organic peroxy radicals." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **106**(D11): 12157-12182.
- Valorso, R., B. Aumont, M. Camredon, T. Raventos-Duran, C. Mouchel-Vallon, N. L. Ng, J. H. Seinfeld, J. Lee-Taylor and S. Madronich (2011). "Explicit modelling of SOA formation from  $\alpha$ -pinene photooxidation: sensitivity to vapour pressure estimation." Atmos. Chem. Phys. **11**(14): 6895-6910.
- Vimal, D., A. B. Pacheco, S. S. Iyengar and P. S. Stevens (2008). "Experimental and Ab Initio Dynamical Investigations of the Kinetics and Intramolecular Energy Transfer Mechanisms for the OH + 1,3-Butadiene Reaction between 263 and 423 K at Low Pressure." The Journal of Physical Chemistry A **112**(31): 7227-7237.
- Volkamer, R., J. L. Jimenez, F. San Martini, K. Dzepina, Q. Zhang, D. Salcedo, L. T. Molina, D. R. Worsnop and M. J. Molina (2006). "Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected." Geophysical Research Letters **33**(17): n/a-n/a.
- Vollhardt, K. P. C. and N. E. Schore (1999). Traité de chimie organique, De Boeck Supérieur.
- Voukides, A. C., K. M. Konrad and R. P. Johnson (2009). "Competing Mechanistic Channels in the Oxidation of Aldehydes by Ozone." The Journal of Organic Chemistry **74**(5): 2108-2113.
- Walser, M. L., Y. Desyaterik, J. Laskin, A. Laskin and S. A. Nizkorodov (2008). "High-resolution mass spectrometric analysis of secondary organic aerosol produced by ozonation of limonene." Physical Chemistry Chemical Physics **10**(7): 1009-1022.
- Wang, J. (2010). "Caractérisation et mise en oeuvre d'une nouvelle Chambre Expérimentale de Simulation Atmosphérique Multiphasique (Projet CESAM) " Paris, Université Paris Diderot.

- Wang, J., J. F. Doussin, S. Perrier, E. Perraudin, Y. Katrib, E. Pangui and B. Picquet-Varrault (2011). "Design of a new multi-phase experimental simulation chamber for atmospheric photochemistry, aerosol and cloud chemistry research." Atmos. Meas. Tech. **4**(11): 2465-2494.
- Wang, S.-C., S. E. Paulson, D. Grosjean, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (1992). "Aerosol formation and growth in atmospheric organic/NO<sub>x</sub> systems—I. Outdoor smog chamber studies of C7- and C8-hydrocarbons." Atmospheric Environment. Part A. General Topics **26**(3): 403-420.
- WHO (2014a). "Burden of disease from ambient air pollution for 2012." Technical report, World Health Organization.
- WHO (2014b). "Burden of disease from household air pollution for 2012." Technical report, World Health Organization.
- Williams, J., M. de Reus, R. Krejci, H. Fischer and J. Ström (2002). "Application of the variability-size relationship to atmospheric aerosol studies: estimating aerosol lifetimes and ages." Atmos. Chem. Phys. **2**(2): 133-145.
- Yassine, M. M., M. Harir, E. Dabek-Zlotorzynska and P. Schmitt-Kopplin (2014). "Structural characterization of organic aerosol using Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: Aromaticity equivalent approach." Rapid Communications in Mass Spectrometry **28**(22): 2445-2454.
- Yeh, G. K. and P. J. Ziemann (2014). "Identification and Yields of 1,4-Hydroxynitrates Formed from the Reactions of C8–C16 n-Alkanes with OH Radicals in the Presence of NO<sub>x</sub>." The Journal of Physical Chemistry A **118**(38): 8797-8806.
- Yeh, G. K. and P. J. Ziemann (2014a). "Alkyl Nitrate Formation from the Reactions of C8–C14 n-Alkanes with OH Radicals in the Presence of NO<sub>x</sub>: Measured Yields with Essential Corrections for Gas–Wall Partitioning." The Journal of Physical Chemistry A **118**(37): 8147-8157.
- Yeh, G. K. and P. J. Ziemann (2014b). "Identification and Yields of 1,4-Hydroxynitrates Formed from the Reactions of C8–C16 n-Alkanes with OH Radicals in the Presence of NO<sub>x</sub>." The Journal of Physical Chemistry A **118**(38): 8797-8806.
- Yeh, G. K. and P. J. Ziemann (2015). "Gas-Wall Partitioning of Oxygenated Organic Compounds: Measurements, Structure–Activity Relationships, and Correlation with Gas Chromatographic Retention Factor." Aerosol Science and Technology **49**(9): 727-738.
- Zhang, Q., J. L. Jimenez, M. R. Canagaratna, J. D. Allan, H. Coe, I. Ulbrich, M. R. Alfarra, A. Takami, A. M. Middlebrook, Y. L. Sun, K. Dzepina, E. Dunlea, K. Docherty, P. F. DeCarlo, D. Salcedo, T. Onasch, J. T. Jayne, T. Miyoshi, A. Shimono, S. Hatakeyama, N. Takegawa, Y. Kondo, J. Schneider, F. Drewnick, S. Borrmann, S. Weimer, K. Demerjian, P. Williams, K. Bower, R.

- Bahreini, L. Cottrell, R. J. Griffin, J. Rautiainen, J. Y. Sun, Y. M. Zhang and D. R. Worsnop (2007). "Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes." Geophysical Research Letters **34**(13): n/a-n/a.
- Zhang, X., C. D. Cappa, S. H. Jathar, R. C. McVay, J. J. Ensberg, M. J. Kleeman and J. H. Seinfeld (2014). "Influence of vapor wall loss in laboratory chambers on yields of secondary organic aerosol." Proceedings of the National Academy of Sciences **111**(16): 5802-5807.
- Zhang, X., R. H. Schwantes, M. M. Coggon, C. L. Loza, K. A. Schilling, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (2014). "Role of ozone in SOA formation from alkane photooxidation." Atmos. Chem. Phys. **14**(3): 1733-1753.
- Zhang, X., R. H. Schwantes, R. C. McVay, H. Lignell, M. M. Coggon, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (2015). "Vapor wall deposition in Teflon chambers." Atmos. Chem. Phys. **15**(8): 4197-4214.
- Zhao, Y., N. T. Nguyen, A. A. Presto, C. J. Hennigan, A. A. May and A. L. Robinson (2015). "Intermediate Volatility Organic Compound Emissions from On-Road Diesel Vehicles: Chemical Composition, Emission Factors, and Estimated Secondary Organic Aerosol Production." Environmental Science & Technology **49**(19): 11516-11526.

## Annexes

### Annexe 1 : Principe de correction de la dilution (Maurin 2013)

Comme il a été expliqué, le mélange réactionnel est constamment prélevé par les instruments ou sur les filtres et ce prélèvement est compensé par une introduction continue d'air synthétique dans la chambre de simulation.

Ce processus a pour conséquence de diluer en permanence la concentration des gaz et des particules dans la chambre. Les rendements de formation calculés pour les produits de réaction doivent donc prendre en compte la matière prélevée au cours de l'expérience. Cette correction se fait en calculant la quantité de matière prélevée et en l'ajoutant à la quantité mesurée dans la chambre. Il est donc nécessaire d'établir une méthode de calcul permettant de déterminer les quantités de gaz et de particules extraites au cours de l'expérience.

En connaissant le volume prélevé dans la chambre, et la concentration mesurée, il est possible de calculer la concentration théorique en absence de prélèvement.

Dans les expériences réalisées avec CESAM, la somme des débits de prélèvement est donnée par le débit de compensation utilisé pour maintenir la pression constante dans la chambre de simulation.

L'évolution de la concentration au cours du temps peut alors être exprimée en fonction du débit de prélèvement.

$$Q_p = \frac{dm(t)}{C(t)} \times \frac{1}{dt}$$

Avec  $Q_p$  le débit de prélèvement,  $m$  la quantité de matière et  $C$  la concentration.

Pour un volume constant.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{dm}{dt} \times \frac{1}{V}$$

Où

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{m_0 - m_p}{\Delta t} \text{ avec la masse de particules prélevées perdue } m_p = C(t) \times V_p$$

Donc, d'une façon générale

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{m(t) - m(t + \Delta t)}{\Delta t} = \frac{C(t) \times V_p}{V}$$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{dm}{dt} \times \frac{1}{V_{cesam}} = \frac{C(t) \times Q_p}{V_{cesam}}$$

$$\frac{dC}{C} = \frac{Q_p \times dt}{V}$$

En intégrant :

$$\ln(C) = \frac{Q_p}{V} \times (t - t_0) \times \ln(C_0)$$

$$C(t) = C_0 e^{-\frac{Q}{V}t}$$

$$m(t) = m_0 e^{-\frac{Q}{V}t}$$

$$dm = m(t + dt) - m(t)$$

$$dm_{\text{mesuré}} = dm_{\text{processus}} - dm_{\text{dilution}}$$

avec  $dm_{\text{mesuré}}$ , la différence de masse mesurée par l'instrument,  $dm_{\text{processus}}$ , la différence de masse liée au processus physico-chimique et  $dm_{\text{dilution}}$ , la variation de masse perdue par dilution.

$$\Delta m_{\text{mesuré}} = \Delta m_{\text{processus}} - \Delta m_{\text{dilution}} \text{ où } m_{\text{dilution}}(t) = m_0 e^{-\frac{Q}{V}t}$$

Où  $m_0$  est la masse d'aérosol initiale dans le mélange sur laquelle la dilution est calculée.

$$\frac{dm_{\text{dilution}}(t)}{dt} = -\frac{Q_p}{V} m_0 e^{-\frac{Q_p}{V}t}$$

$$\Delta m_{\text{dilution}} = \frac{Q_p}{V} m_0 e^{-\frac{Q_p}{V} \Delta t}$$

$$\Delta m_{\text{processus}} = \Delta m_{\text{mesuré}} + \frac{Q_p}{V} m_0 e^{-\frac{Q_p}{V} \Delta t}$$

Soit :

$$m_{\text{corrigé}} = m_0 + \Delta m_{\text{processus}}$$

où  $m_{\text{corrigé}}$  est la masse d'aérosol formé par les réactifs en absence de dilution. Il faut noter que cette valeur reste affectée par la perte aux parois que seule une modélisation des processus physiques dans CESAM peut nous permettre d'évaluer.

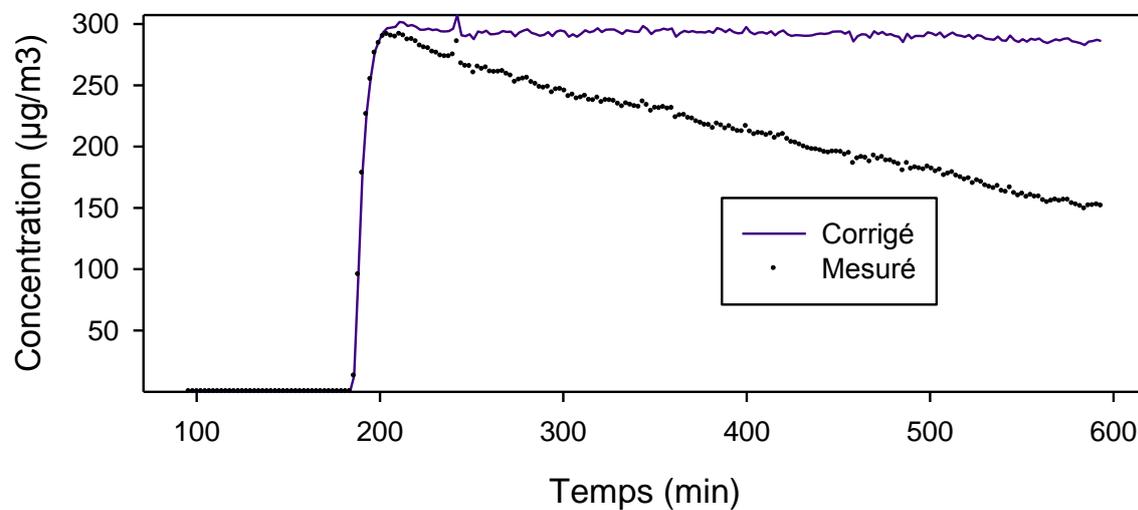
$$m_{\text{corrigé}} = m_0 + \Delta m_{\text{mesuré}} + \frac{Q_p}{V} m_0 e^{-\frac{Q_p}{V} \Delta t}$$

Cette formule est valable pour une mesure unique, mais dans le cas de mesures continues, il faut considérer qu'à partir de la seconde mesure, la masse initiale en début de mesure est déjà diluée. Ainsi pour obtenir la masse totale corrigée pour chaque mesure, il faut garder les précédentes masses corrigées dans le calcul. On obtient ainsi la masse totale formée calculée à partir de plusieurs mesures espacées d'un temps.

$$m(t)_{\text{corrigé}} = m(0)_{\text{corrigé}} + \Delta m_{\text{mesuré}} + \frac{Q_p}{V} m(0)_{\text{mesuré}} e^{-\frac{Q_p}{V} \Delta t}$$

Il faut également noter, que c'est une correction à un premier degré, en effet le système évolue continuellement hors la correction est effectuée pour la dilution d'un aérosol à une concentration constante. La valeur réelle se trouve entre le résultat donné à partir de la valeur mesure et celui donné à partir de la masse corrigée. Cependant, compte tenu du grand volume de la chambre et de la longueur du pas de temps choisi (1 minute) la valeur obtenue est très proche de la réalité.

La Figure ci-dessous montre un exemple de la correction des concentrations pour une expérience d'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène dans CESAM.



Correction de la dilution en utilisant l'équation de correction. Les points représentent les mesures SMPS et le trait plein représente la concentration corrigée.

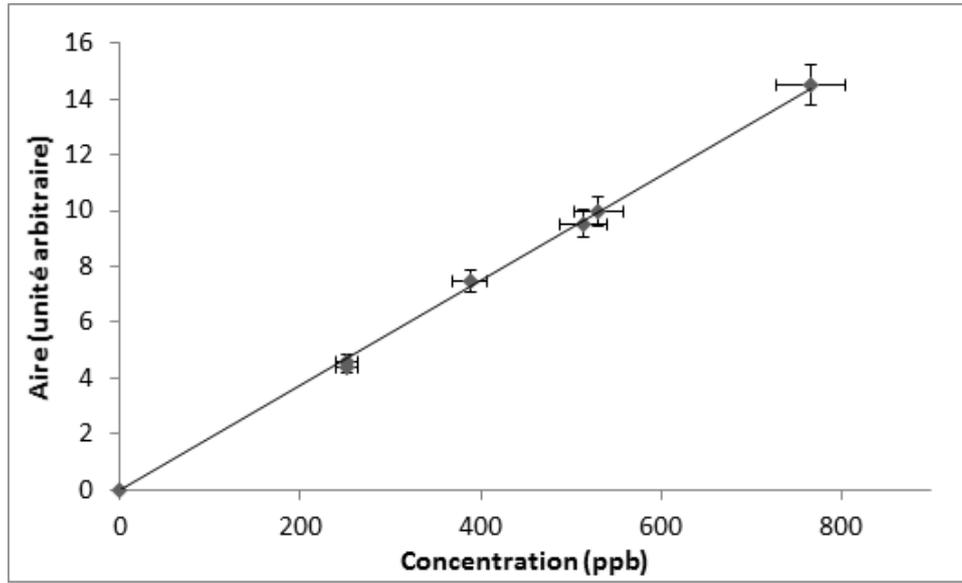
## Annexe 2. Liste des produits chimiques utilisés dans ces travaux

Composé	Pureté	Fournisseur
n-dodécane	99%	Sigma-Aldrich
Acide sulfurique (synthèse IPN)	95%	VWR
Acide sulfurique (synthèse HONO)	99%	Sigma-Aldrich
Sulfate d'ammonium	99%	Sigma-Aldrich
Nitrite de sodium	99%	AnaloR NORMAPUR
Isopropanol	99%	Fluka
Eau ultrapure	18,2 MΩ	ELGA Maxima
1-dodecanol	99%	Sigma-Aldrich
2-dodecanol	99%	Sigma-Aldrich
Dodecanal	99%	Sigma-Aldrich
5-dodécanone	99%	Sigma-Aldrich
2-dodécanone	99%	Sigma-Aldrich
γ-hexalactone	99%	Sigma-Aldrich
γ-heptalactone	99%	Sigma-Aldrich
γ-octalactone	99%	Sigma-Aldrich
γ-decanolactone	99%	Sigma-Aldrich
γ-dodecalactone	99%	Sigma-Aldrich
Nonanal	99%	Sigma-Aldrich
Decanal	99%	Sigma-Aldrich
Acide hexanoïque	99%	Sigma-Aldrich
Acide heptanoïque	99%	Sigma-Aldrich
Acide octanoïque	99%	Sigma-Aldrich
Acide nonanoïque	99%	Sigma-Aldrich
Acide decanoïque	99%	Sigma-Aldrich
Acide dodecanoïque	99%	Sigma-Aldrich
Acide 12-hydroxydodecanoïque	99%	Sigma-Aldrich
Acide 2-hydroxybutanoïque	99%	Sigma-Aldrich
Acide 2-hydroxyhexanoïque	99%	Sigma-Aldrich
Acide 2-hydroxyethanoïque	99%	Sigma-Aldrich

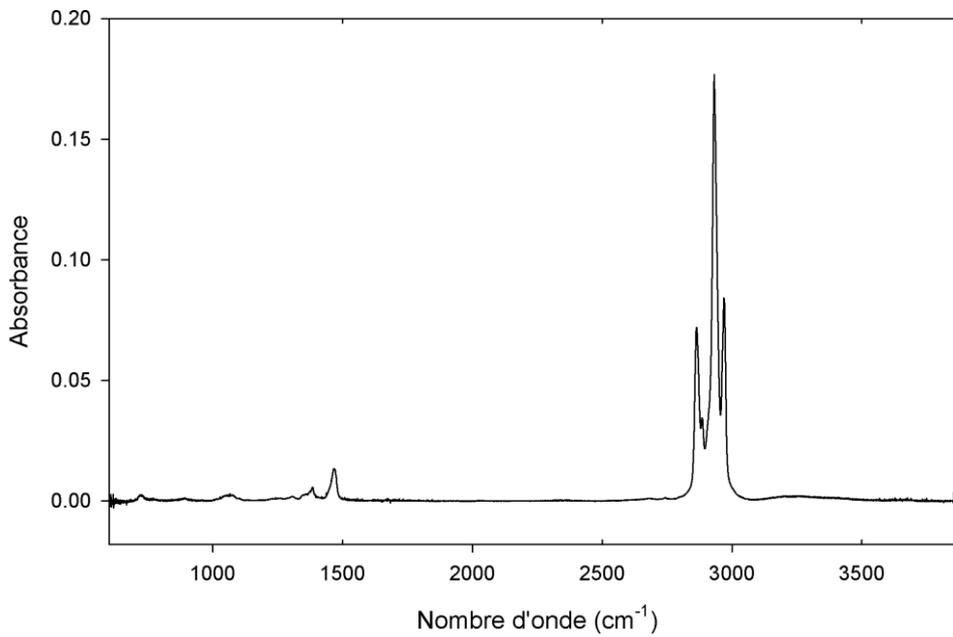
Acide 3-hydroxydecanoïque	99%	Sigma-Aldrich
acide pentanedioïque	99%	Fluka
acide pentanedioïque	99%	Fluka
Acide hexanedioïque	99%	Fluka
acide heptanedioïque	99%	Fluka
acide octanedioïque	99%	Fluka
acide propanedioïque	99%	Fluka
acide nonanedioïque	99%	Fluka
acide butanedioïque	99%	Fluka
1-hydroxy-2-propanone	99%	Sigma-Aldrich
4-hydroxy-2-propanone	99%	Sigma-Aldrich
5-hydroxy-2-pentanone	99%	Sigma-Aldrich
5-hydroxy-2-dodécanone	93%	Synthétisé au LISA
Tetrahydrofuran-3-ol	99%	Sigma-Aldrich
Tetrahydrofuran-2-ol	99%	Sigma-Aldrich
2,3-dihydrofuran	99%	Sigma-Aldrich
Acide 3-oxobutanoïque	99%	Sigma-Aldrich

---

### Annexe 3. Spectre IR calibré du n-dodécane



Courbe de calibration du n-dodécane. L'aire a été déterminée sur la bande d'absorption principale entre 3000 et 2800  $\text{cm}^{-1}$ . L'aire correspond à la moyenne de cinq intégrations et son erreur à deux fois l'écart type. La concentration est déterminée par pesée et son erreur tient compte de la précision de la balance.



Spectre de référence du n-dodécane pour une concentration de 418 ppb, un trajet optique de 192 m et une résolution de 0.5  $\text{cm}^{-1}$ .

## Annexe 4. Le programme de déconvolution des spectres infrarouge

### 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  $\sigma_i(u)$

$$S(u) = c_1\sigma_1(u) + c_2\sigma_2(u) + \dots + c_i\sigma_i(u) + \dots + c_n\sigma_n(u)$$

- L'ensemble de tous les  $S(u)$  possibles forme un espace vectoriel.

- On définit un produit scalaire :

$$\langle S_i | S_j \rangle = \int S_i(u) S_j^*(u) du$$

- 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 :

$$\begin{matrix} {}^t \langle S | \sigma_1 \rangle \\ \langle S | \sigma_2 \rangle \\ \cdot \\ \cdot \\ \langle S | \sigma_i \rangle \\ \cdot \\ \cdot \\ \langle S | \sigma_n \rangle \end{matrix} = \begin{matrix} \langle \sigma_1 | \sigma_1 \rangle & \langle \sigma_2 | \sigma_1 \rangle & \cdot & \langle \sigma_i | \sigma_1 \rangle & \cdot & \langle \sigma_n | \sigma_1 \rangle \\ \langle \sigma_1 | \sigma_2 \rangle & \langle \sigma_2 | \sigma_2 \rangle & \cdot & \langle \sigma_i | \sigma_2 \rangle & \cdot & \langle \sigma_n | \sigma_2 \rangle \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \langle \sigma_1 | \sigma_j \rangle & \langle \sigma_2 | \sigma_j \rangle & \cdot & \langle \sigma_i | \sigma_j \rangle & \cdot & \langle \sigma_n | \sigma_j \rangle \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \langle \sigma_1 | \sigma_n \rangle & \langle \sigma_n | \sigma_n \rangle & \cdot & \langle \sigma_i | \sigma_n \rangle & \cdot & \langle \sigma_n | \sigma_n \rangle \end{matrix} \begin{matrix} c_1 \\ c_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ c_i \\ \cdot \\ \cdot \\ c_n \end{matrix}$$

$S_c$   $M$   $C$

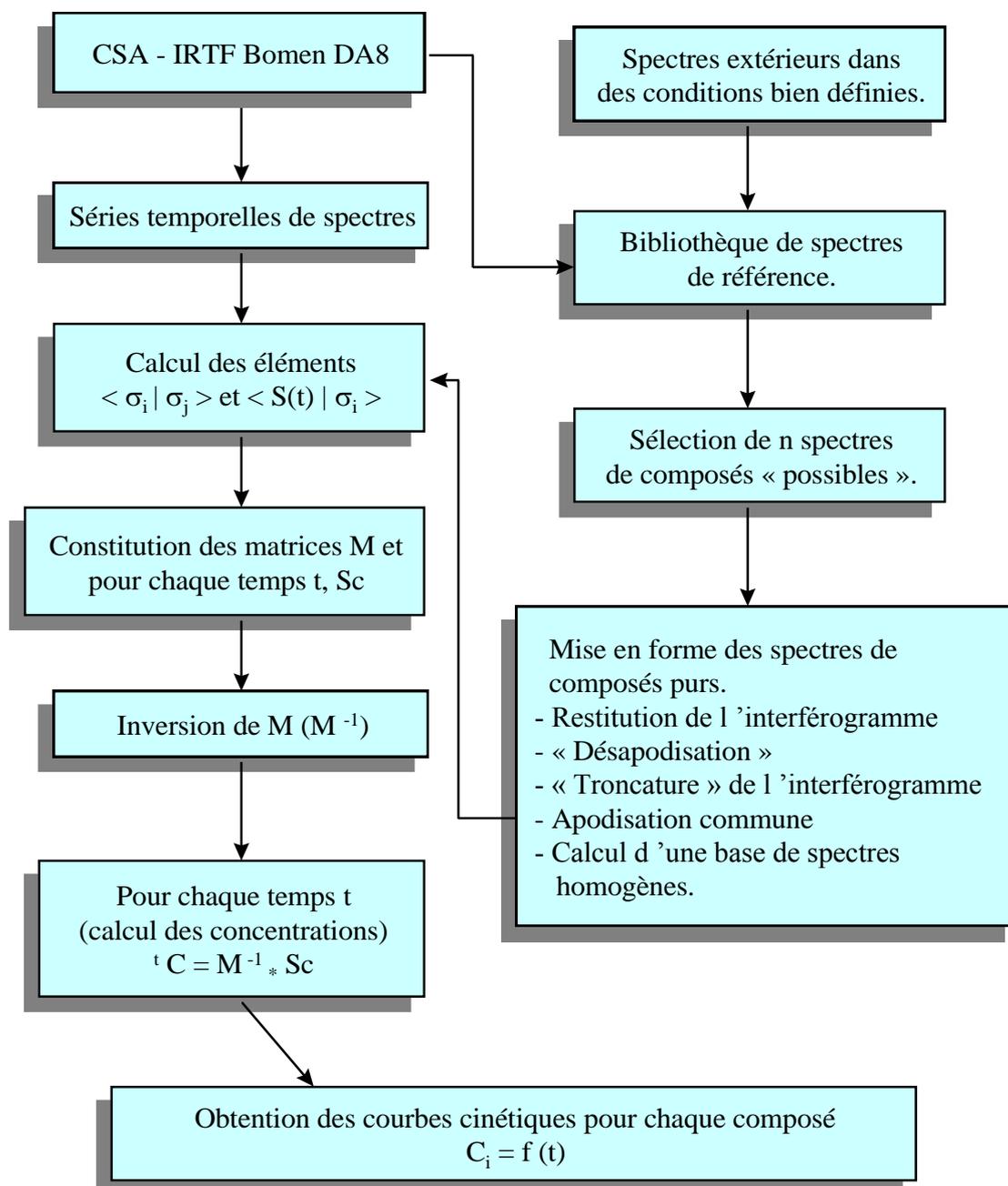
Soit :

$${}^t S_c = MC$$

- Par inversion de la matrice M on obtient directement les n concentrations:

$${}^t C = M^{-1} S_c$$

## ORGANIGRAMME

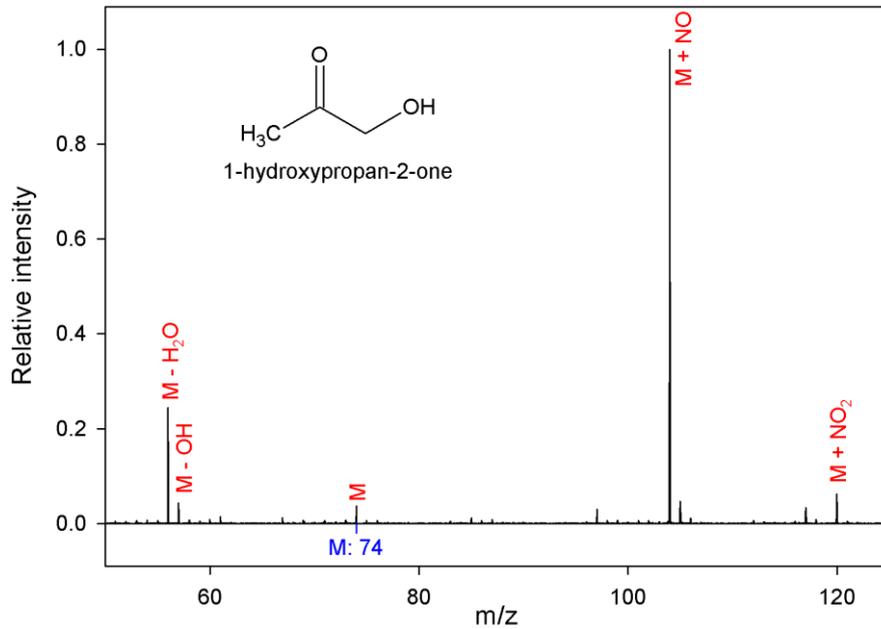


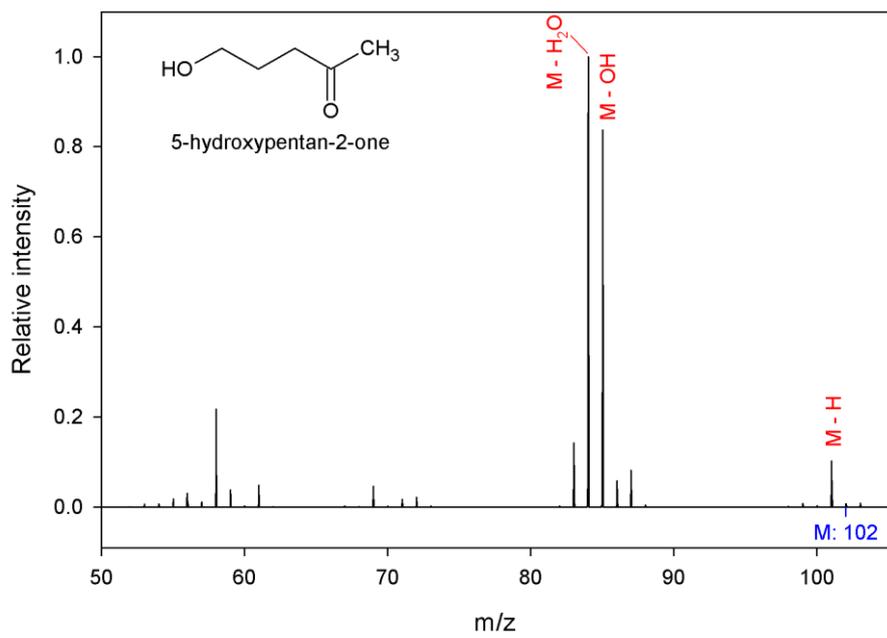
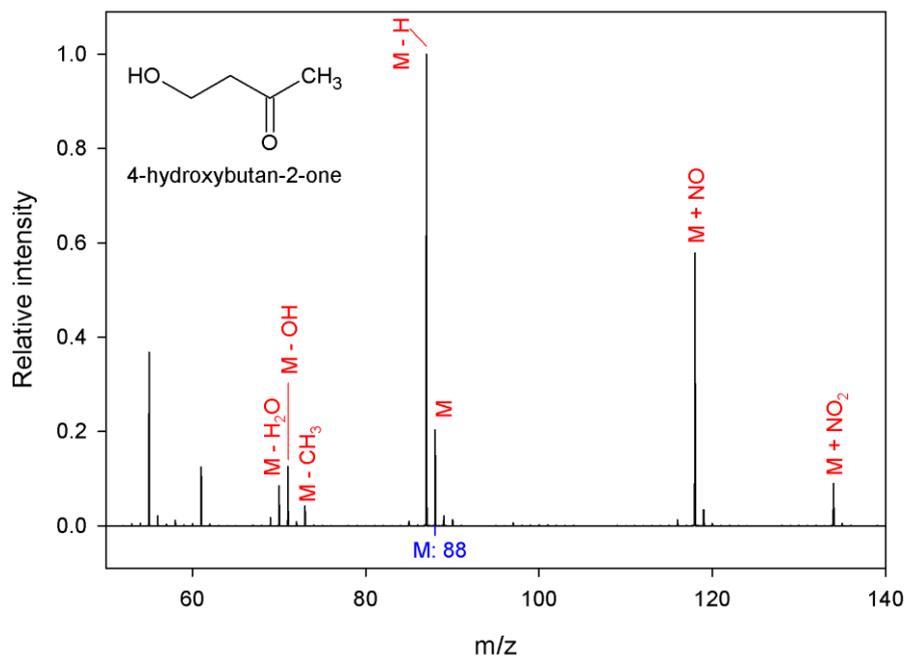
## Annexe 5. Spectres de masse au PTR-TOF-MS

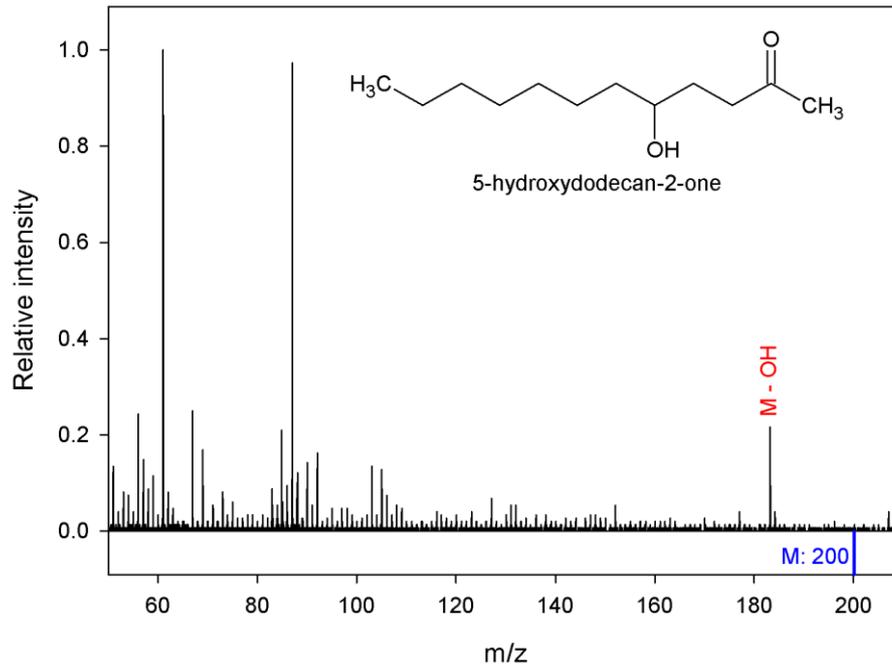
Paramètres d'acquisition :

	RF(NO <sup>+</sup> ), 0% HR
Pression de la décharge (mb)	1.4
Pression du réacteur (mb)	1.1
Température du réacteur et de la ligne de prélèvement (K)	313
Tension appliquée au réacteur (V)	90
E/n (Td)*	37

### Hydroxycétones



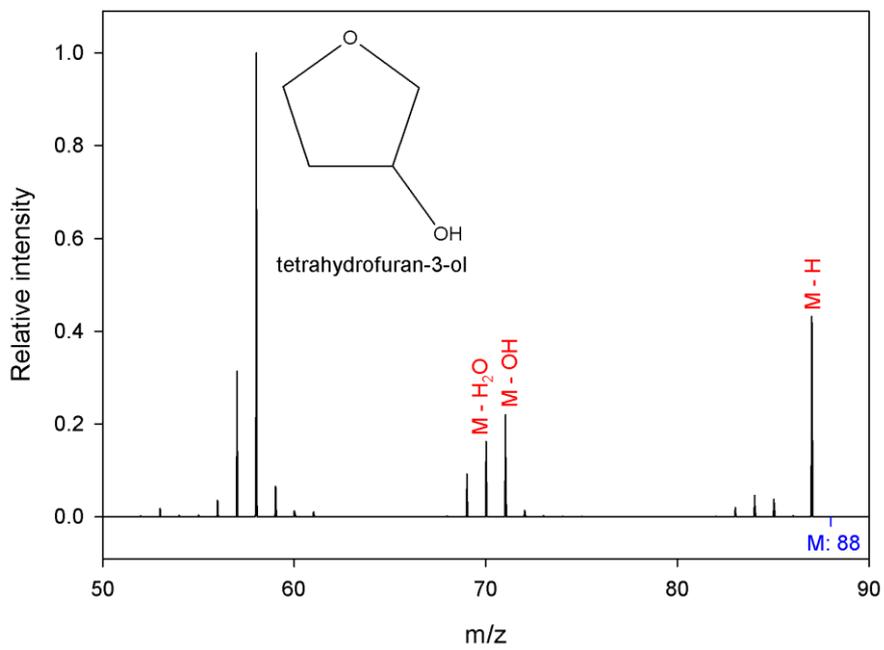


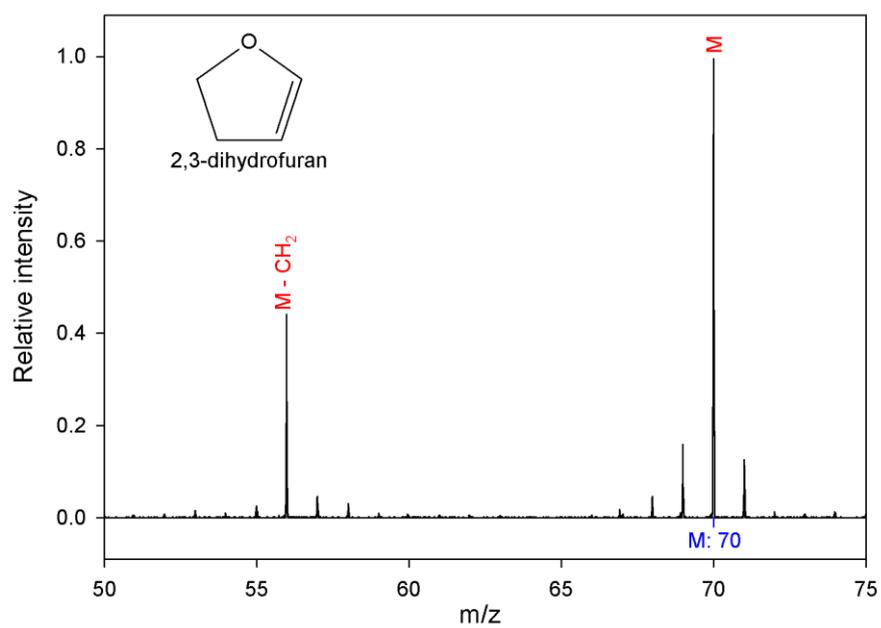
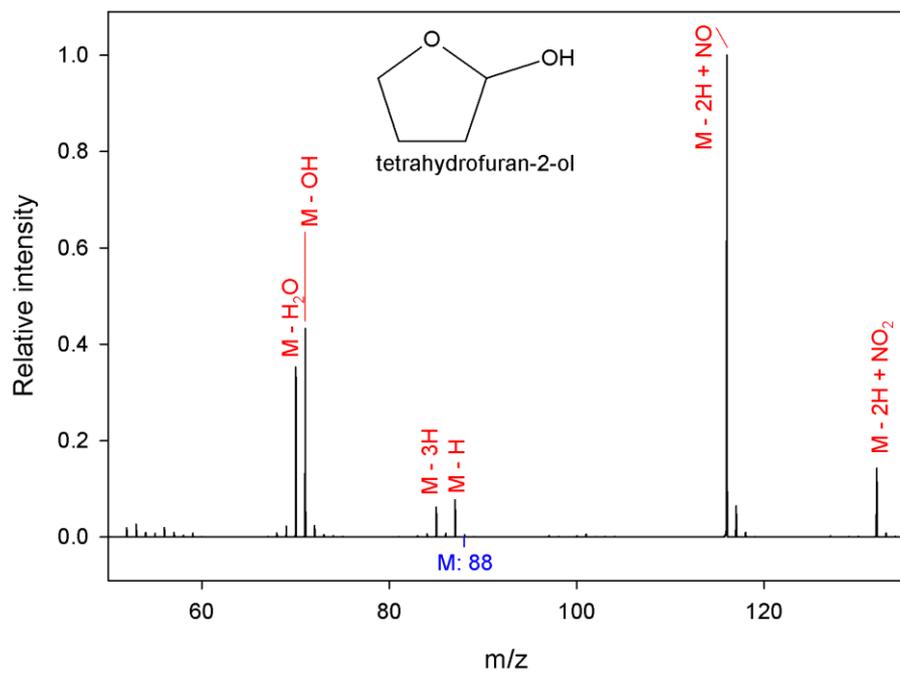


---

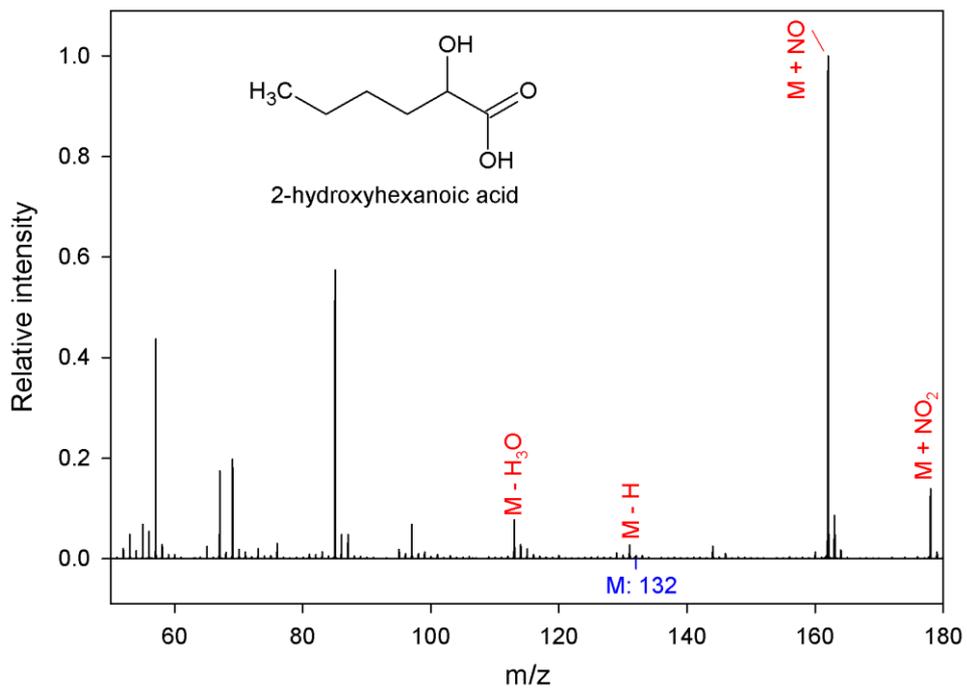
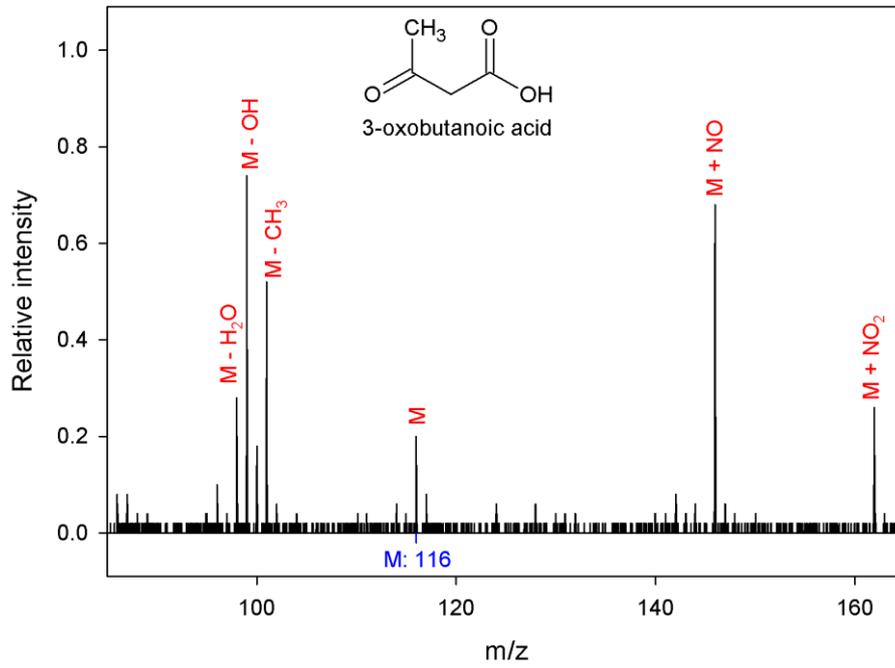
### Ethers cycliques

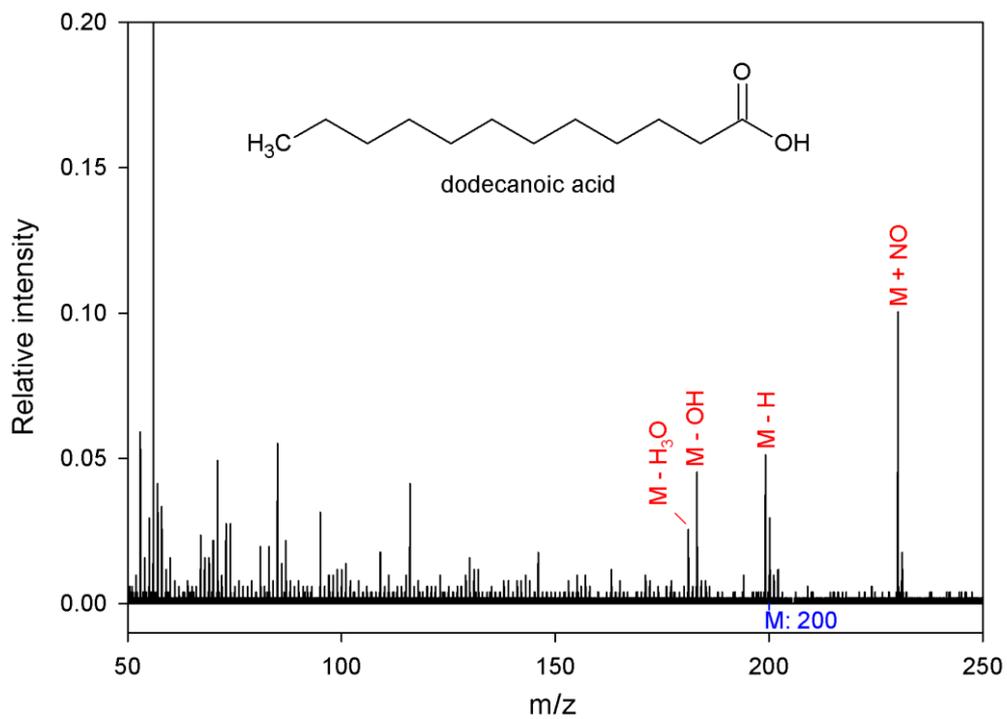
---





## Acides carboxyliques

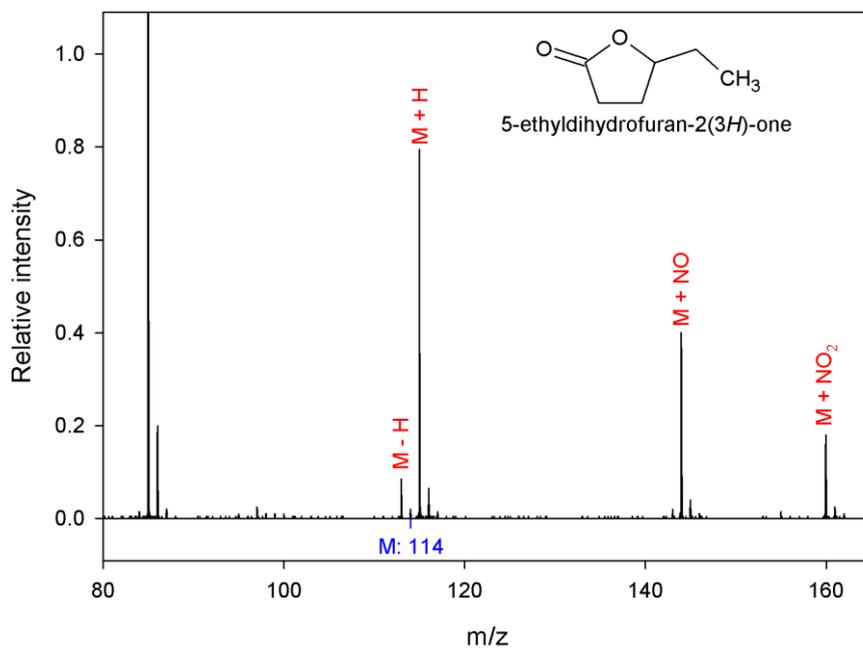


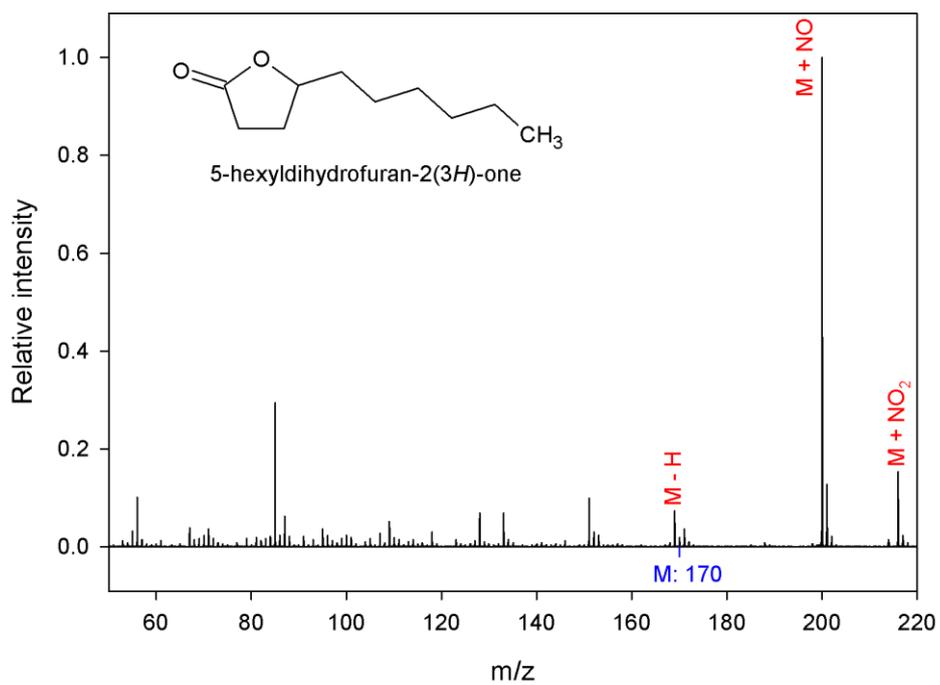
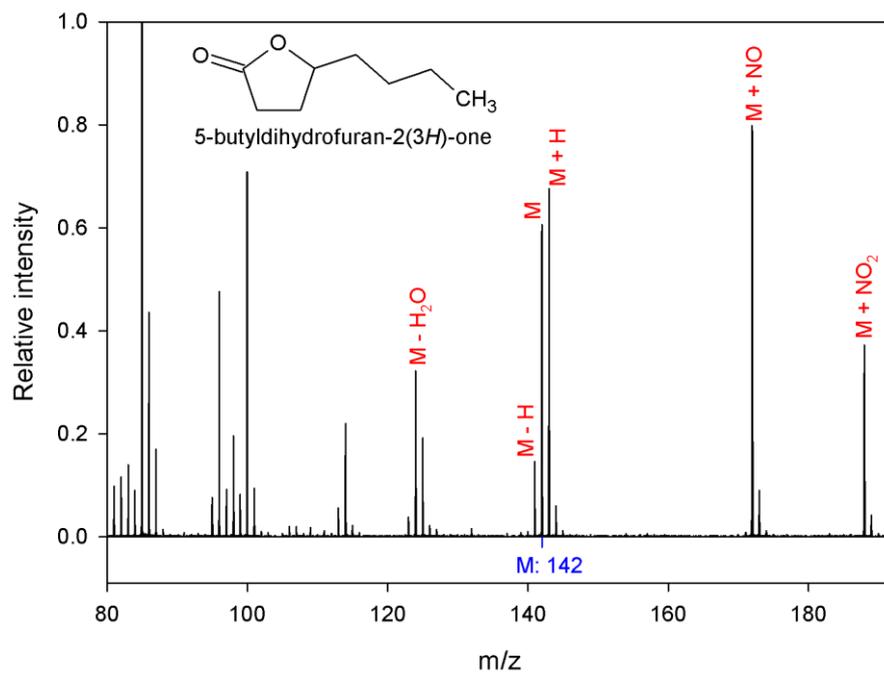



---

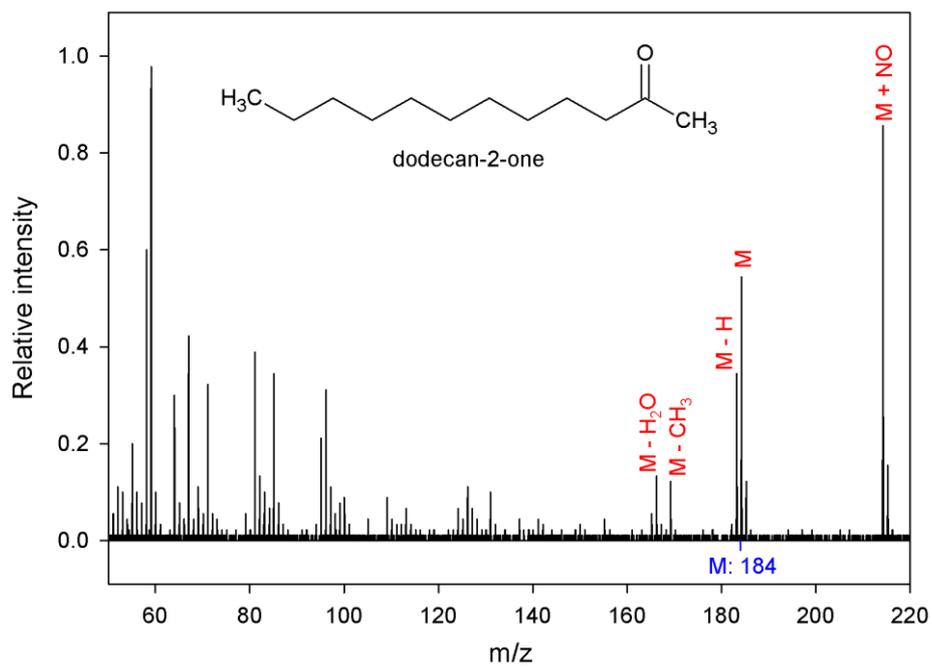
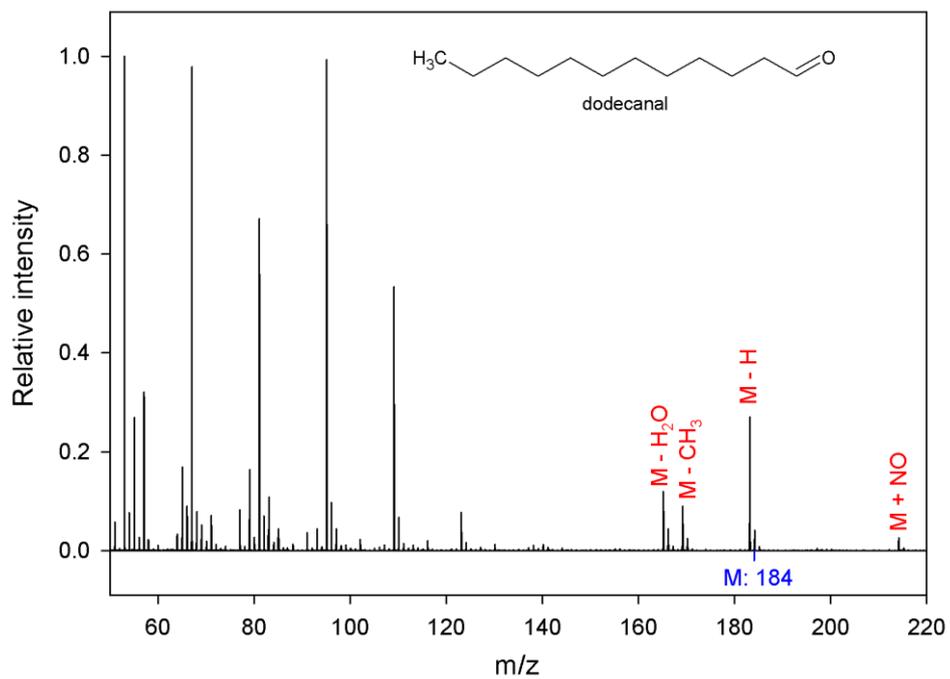
**Esters cycliques**

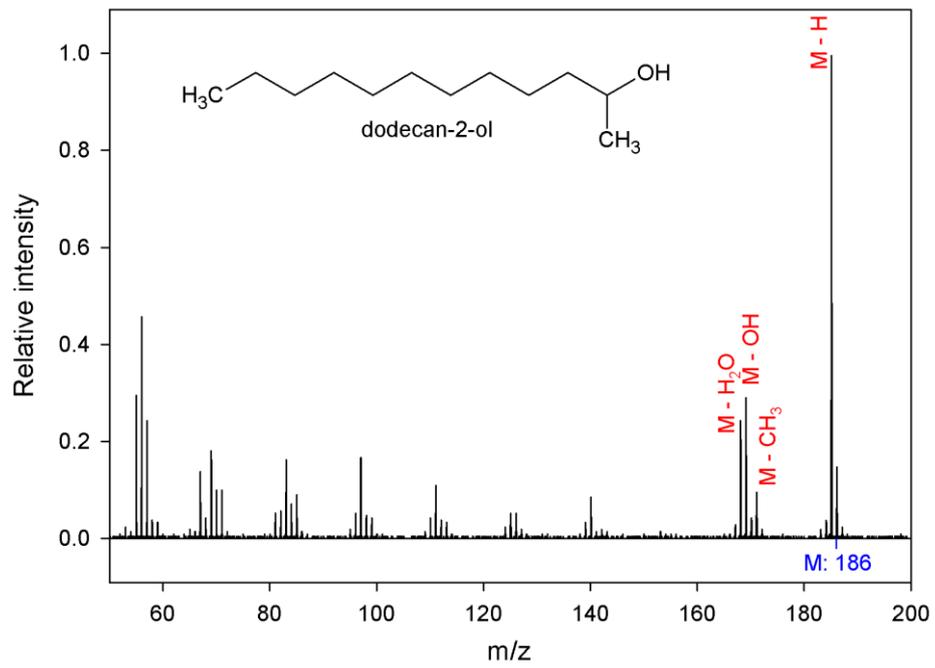
---





## Alcools et carbonyles





## Annexe 6. Certificat de calibration du CPC (TSI, modèle 3775).



### TSI INSTRUMENTS LTD

Stirling Road, Cressex Business Park  
High Wycombe, Bucks, HP12 3ST United Kingdom  
tel 44 (0)1494 459200 + fax 44 (0)1494 459700 + web www.tsi.com

### Certificate of Conformity

<b>MANUFACTURER</b>	TSI
<b>MODEL (S)</b>	3772
<b>SERIAL NUMBER (S)</b>	3772142503
<b>DATE OF SERVICE &amp; CALIBRATION</b>	23 February 2015
<b>CUSTOMERS NAME</b>	TSI INSTRUMENTS SALES INV.
<b>CUSTOMERS ADDRESS</b>	STIRLING ROAD CRESSEX BUSINESS PARK HIGH YCOMBE BUCKINGHAMSHIRE, HP12 3RT UNITED KINGDOM
<b>CUSTOMERS ORDER NUMBER</b>	<i>SALES INVENTORY</i>
<b>CUSTOMERS EQUIPMENT NUMBER</b>	1062832
<b>TSI SERVICE ORDER NUMBER(S)</b>	300124415

TSI Instruments Ltd. hereby certifies that all performance and acceptance tests required under this contract were successfully completed. Furthermore, all test and calibration data supplied by TSI has been obtained using standards whose accuracies are traceable to a nationally recognised standards laboratory, or has been verified with respect to instrumentation whose accuracy is traceable to a nationally recognised standards laboratory, or is derived from accepted values of physical constants.

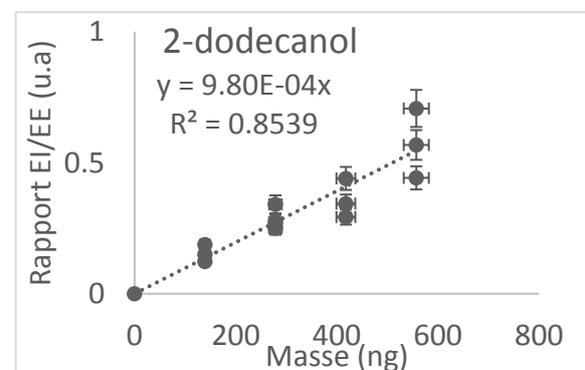
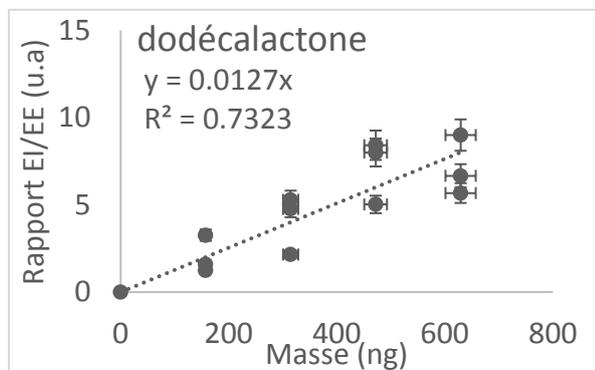
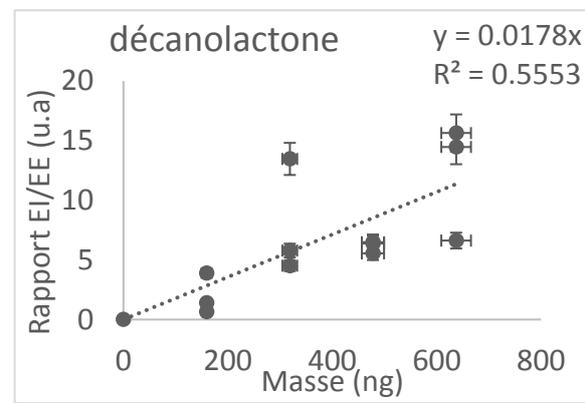
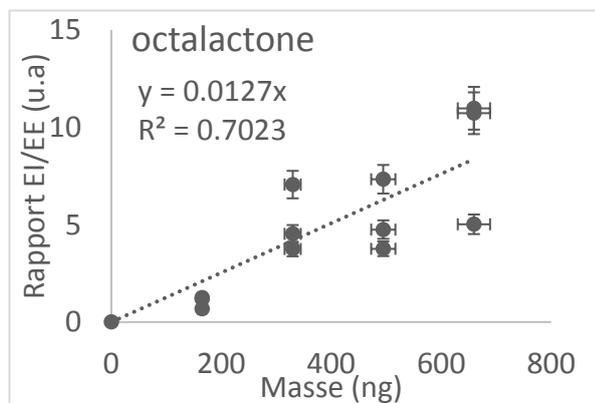
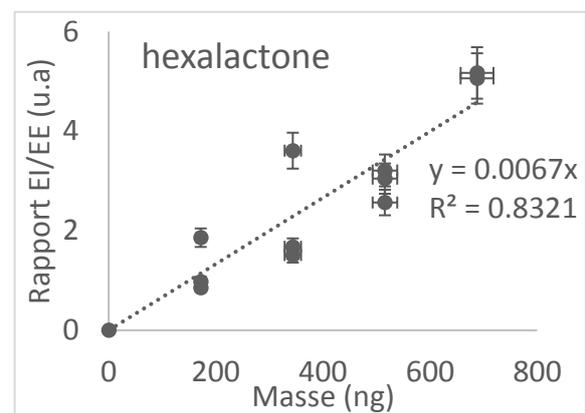
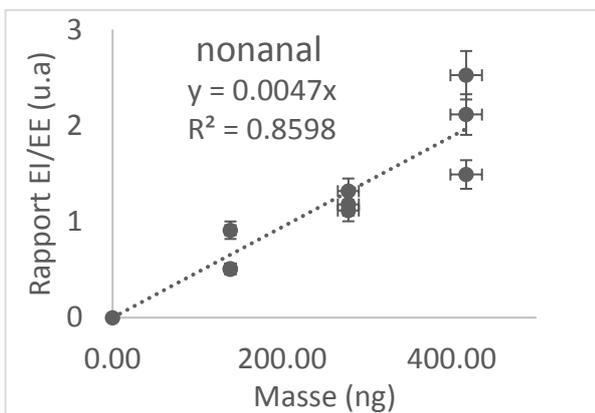
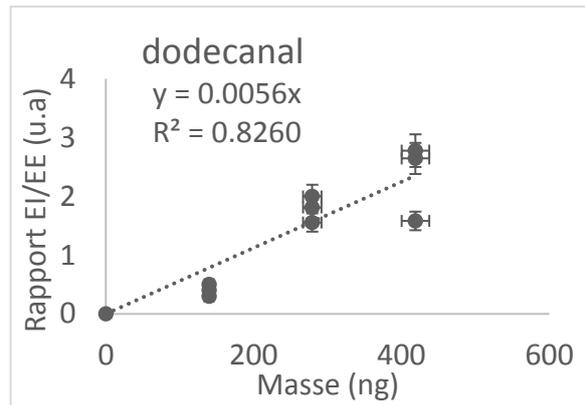
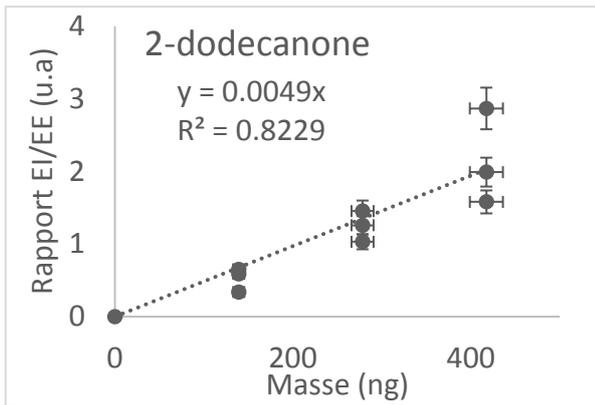
A handwritten signature in black ink, appearing to read 'S. Hussain', written over a horizontal line.

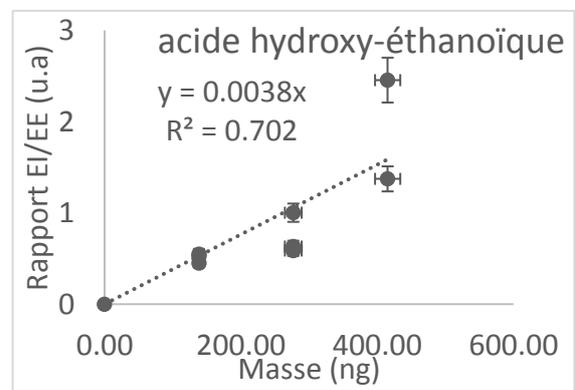
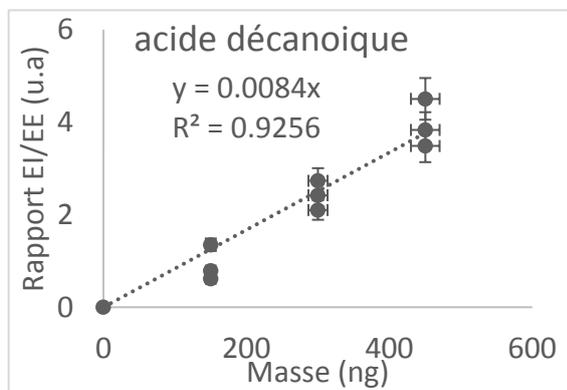
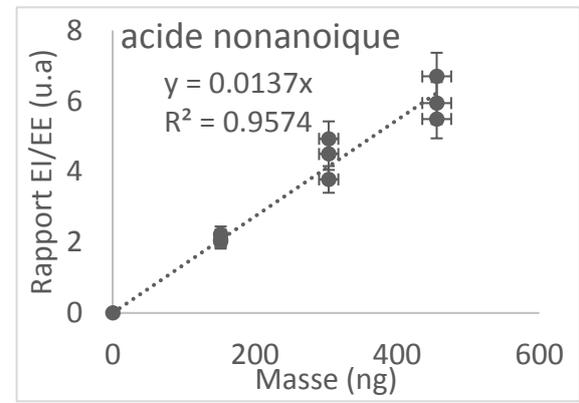
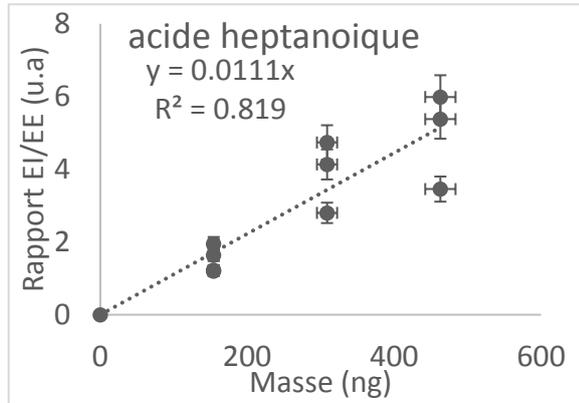
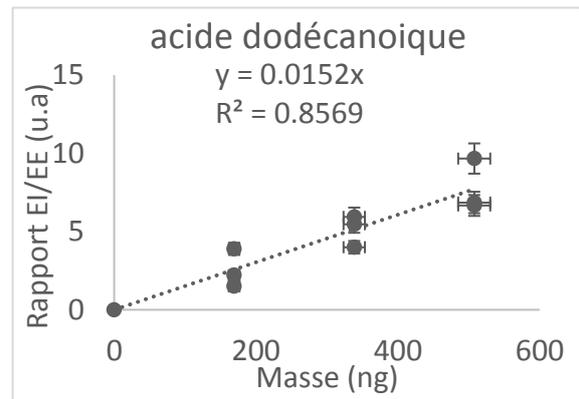
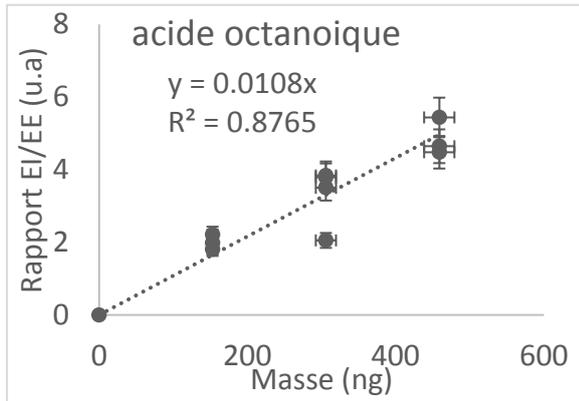
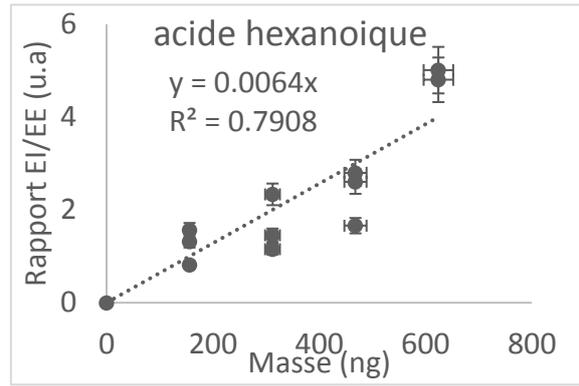
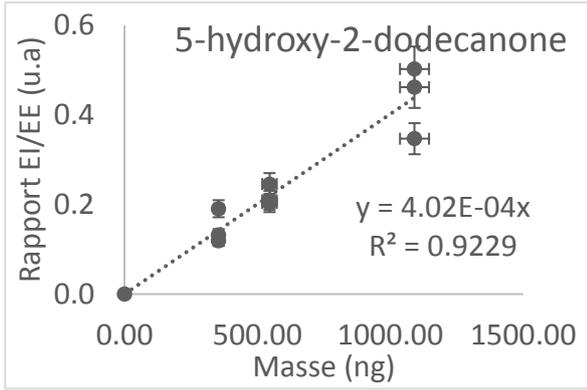
S. Hussain  
Service Technician  
TSI Instruments Ltd.

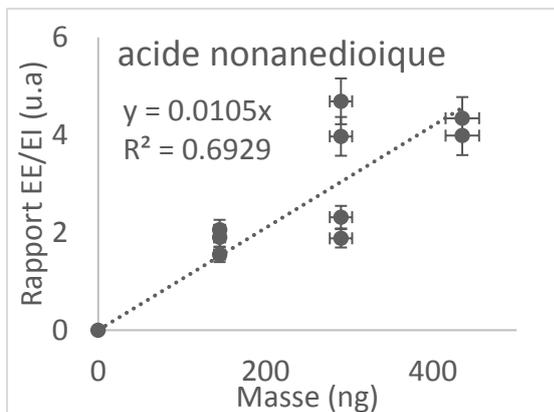
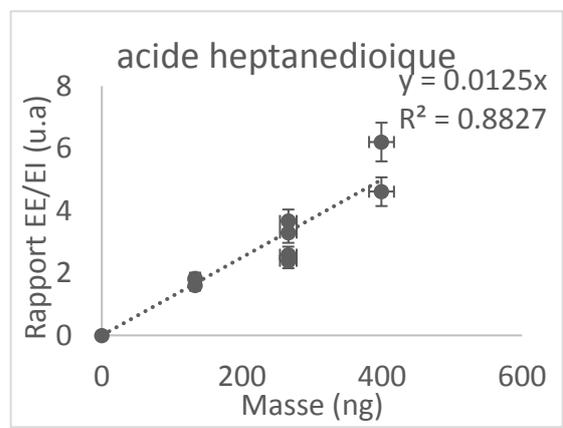
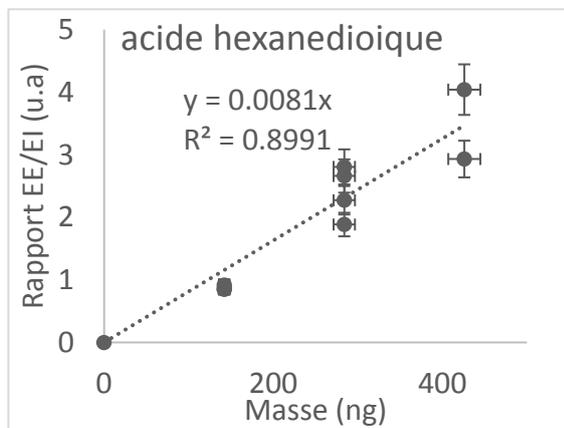
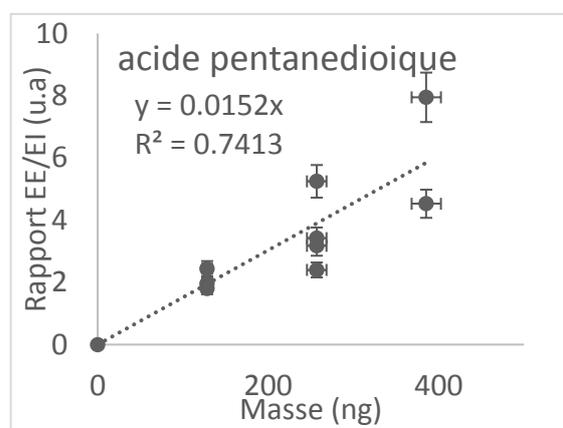
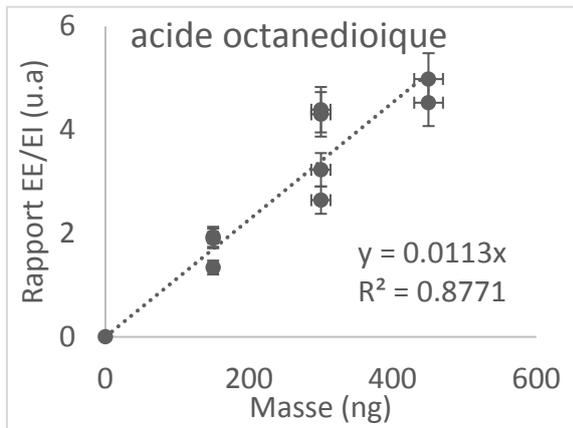
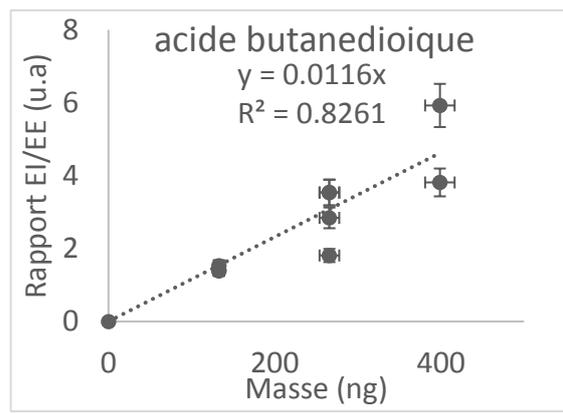
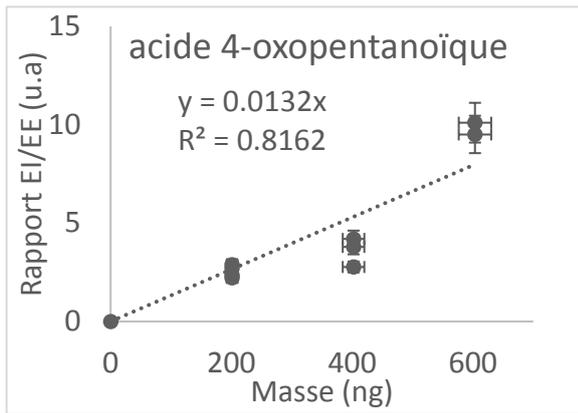
## **Annexe 7. Droite de calibration de l'ensemble des standards passé en SFE-GC-MS**

Acronyme utilisé sur les droites de calibration ci-dessous :

- EI : aire de l'Etalon Interne ; le n-tridécane pour les composés non dérivatisés et l'acide méta-toluique pour les dérivatisés.
- EE : aire de l'Etalon Externe ; les standards







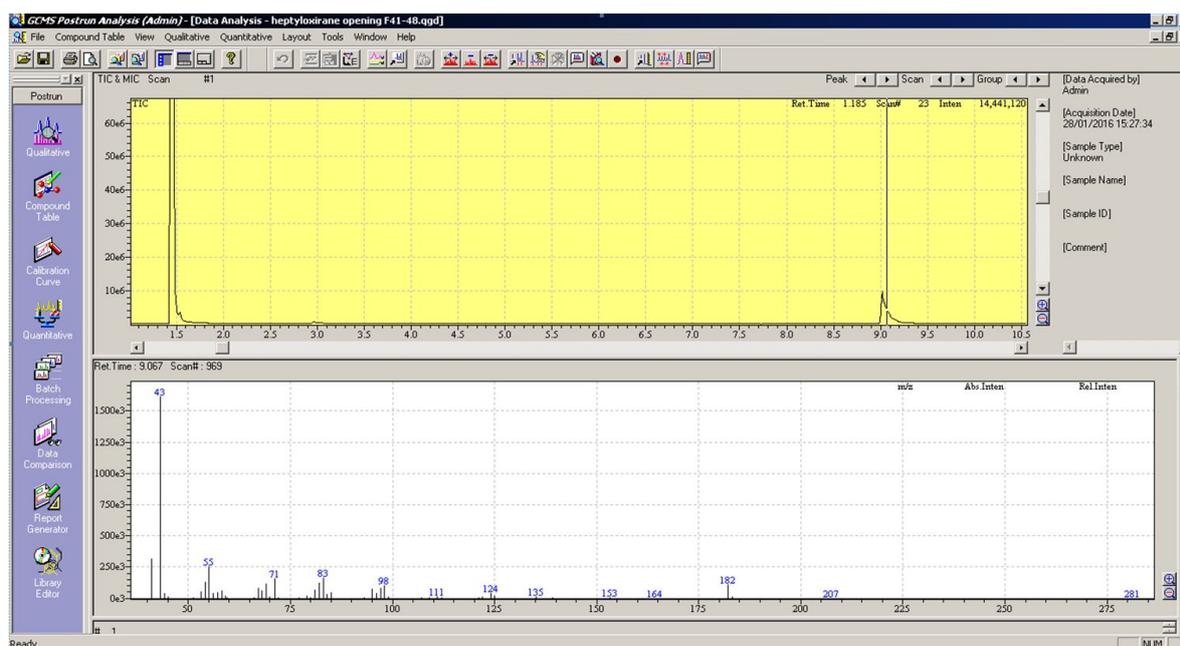
**Annexe 8. Constantes cinétiques de la réaction de l'isoprène avec le radical OH issues de la littérature. La relation en gras a été utilisée pour calculer les constantes cinétiques de l'isoprène.**

Température (K)	$k_{OH}$ (molécule <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	Théorique, expérimental ou recommandé	Référence	Cinétique absolue, relative ou extrapolation
290-422	$2.54 \times 10^{-11} e^{3401/RT}$	Recommandé	Atkinson (1986)	Extrapolation
298	$6.79 \times 10^{-11}$	Théorique	Grosjean and Williams (1992)	Extrapolation
200-500	$2.12 \times 10^{-11} e^{3193/RT}$	Théorique	Francisco-Marquez <i>et al.</i> (2003)	Extrapolation
300-423	$(9.3 \pm 5.4) \times 10^{-29} e^{(12971 \pm 1912)/RT}$	Expérimental	Chuong and Stevens (2000)	Absolue
363	$(6.15 \pm 0.36) \times 10^{-11}$	Expérimental	Vimal <i>et al.</i> (2008)	Relative
300	$(1.02 \pm 0.062) \times 10^{-10}$	Expérimental	Vimal <i>et al.</i> (2008)	Relative
<b>240-340</b>	<b><math>(2.33 \pm 0.09) \times 10^{-11} e^{(3692 \pm 224)/RT}</math></b>	<b>Expérimental</b>	<b>Singh and Li (2007)</b>	<b>Relative</b>
58-293	$2.38 \times 10^{-10} (T/298 \text{ K})^{-1.74} e^{-1929/RT}$	Expérimental	Spangenberg (2004)	Relative
294	$(1.0 \pm 0.12) \times 10^{-10}$	Expérimental	Karl <i>et al.</i> (2004)	Absolue
298	$(8.56 \pm 0.26) \times 10^{-11}$	Expérimental	Campuzano-Jost <i>et al.</i> (2000)	Absolue
297	$(1.01 \pm 0.0199) \times 10^{-10}$	Expérimental	Edney <i>et al.</i> (1986)	Relative
295	$(1.0 \pm 0.0399) \times 10^{-10}$	Expérimental	Atkinson and Aschmann (1984)	Relative
297-424	$2.36 \times 10^{-11} e^{(3401 \pm 238)/RT}$	Expérimental	Kleindienst <i>et al.</i> (1982)	Absolue
298	$7.41 \times 10^{-11}$	Expérimental	Cox <i>et al.</i> (1980)	Relative
298	$(1.11 \pm 0.23) \times 10^{-10}$	Expérimental	McQuaid <i>et al.</i> (2002)	Relative

## Annexe 9. Protocole de synthèse du 5-hydroxy-2-dodécanone. Chromatogramme de la solution finale ainsi que le spectre de masse associé.

5-hydroxy-2-dodécanone was synthesized by a slight modification of the Posner method (Posner *et al.* 2003).

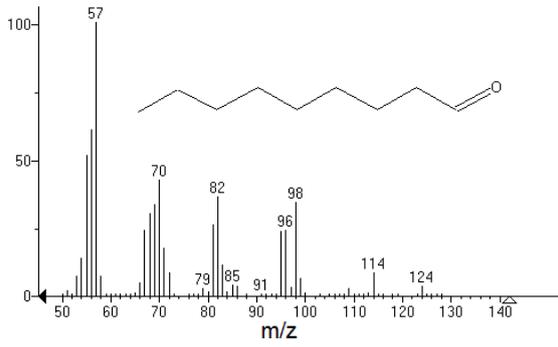
To a solution of LiHMDS (1.0 M in THF, 3.20 mL, 3.20 mmol, 1.11 equiv) in THF (6 mL) at -78 °C was added acetone (0.212 mL, 2.89 mmol) over 1 min. 1-Nonene oxide (0.41 g, 2.89 mmol, 1.00 equiv) was added after 15 min, followed by neat BF<sub>3</sub>.OEt<sub>2</sub> (0.400 mL, 3.24 mmol, 1.12 equiv) over 5 min. After 1h the reaction was quenched at -78 °C by addition of saturated aqueous ammonium chloride solution, and the aqueous layer was extracted with diethyl ether. The combined organic layers were washed with brine, dried over anhydrous sodium sulfate, filtrated and concentrated. Silica gel chromatography of the crude product (pentane/ethyl acetate 7:3) affords 92 mg (0.46mmol, 16%) of 93% pure (GC) 5-hydroxy-2-dodécanone.



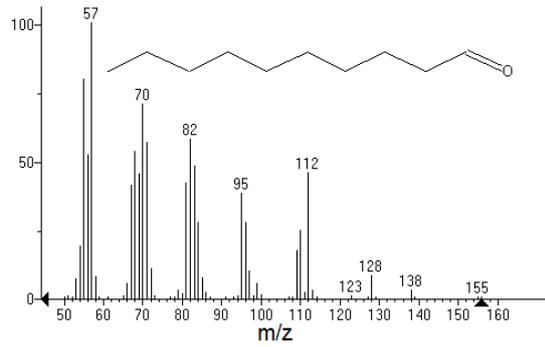
Comme nous pouvons l'observer sur le chromatogramme, seul le solvant à 1.5 min et le 5-hydroxy-2-dodécanone à 9 min sont observable sur celui-ci.

**Annexe 10. Spectre de masse des composés identifiés en SFE-GC-MS**

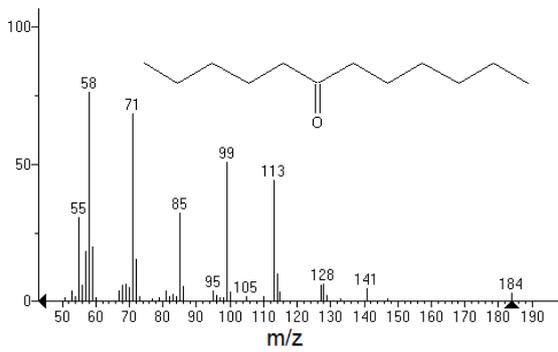
**Nonanal**



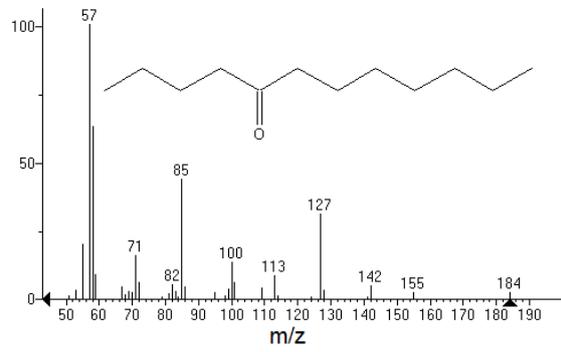
**Decanal**



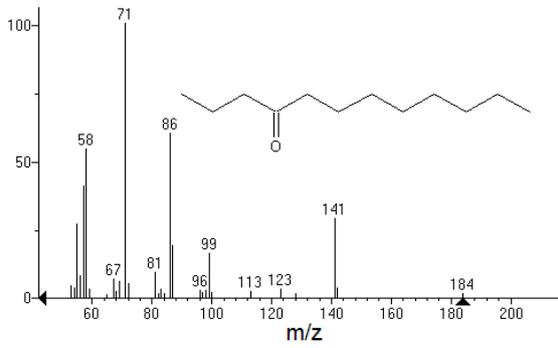
**6-dodecanone**



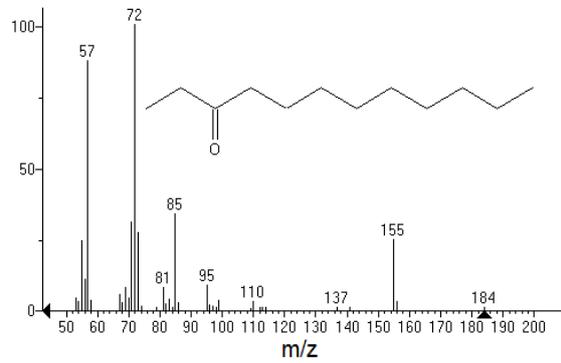
**5-dodecanone**



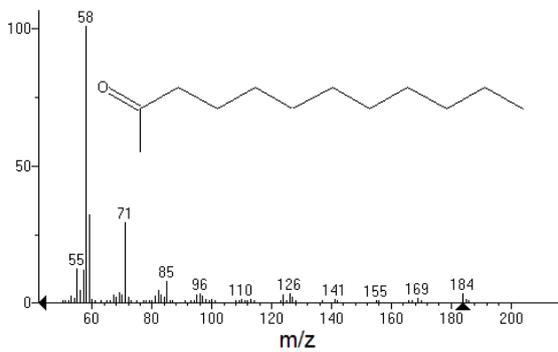
**4-dodecanone**



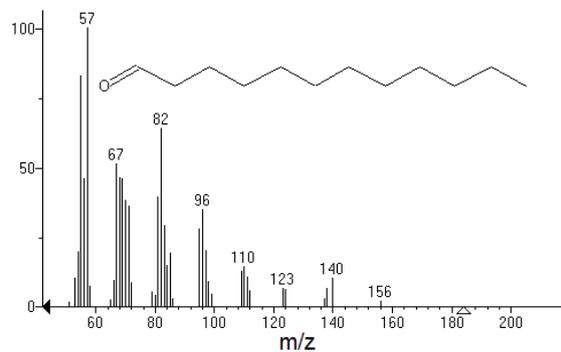
**3-dodecanone**



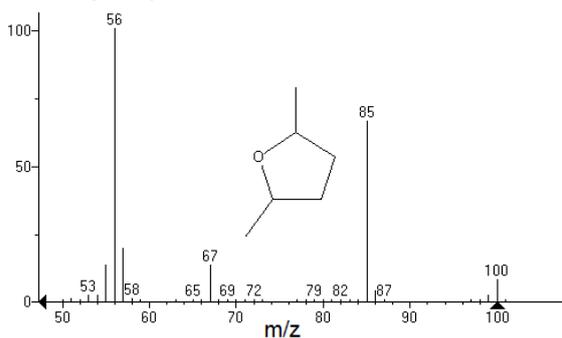
**2-dodecanone**



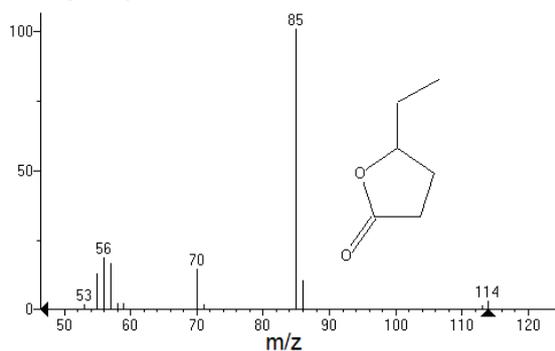
**dodecanal**



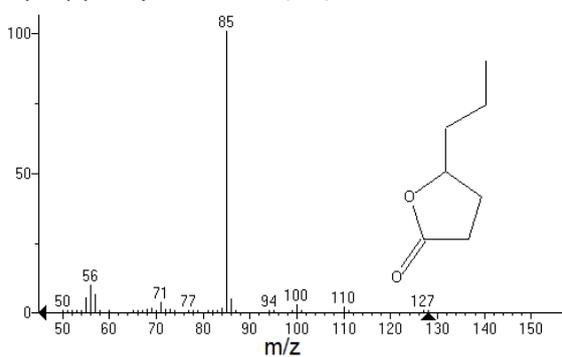
5-Methyldihydrofuran-2(3H)-one



5-ethyldihydrofuran-2(3H)-one



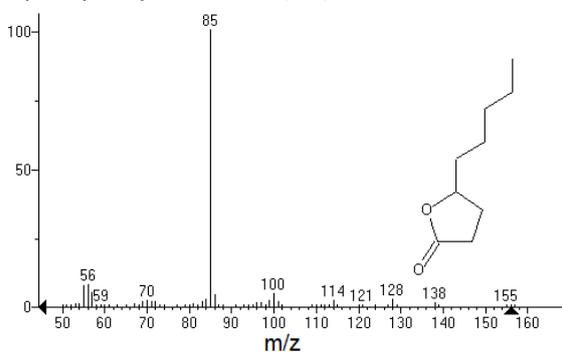
5-propyldihydrofuran-2(3H)-one



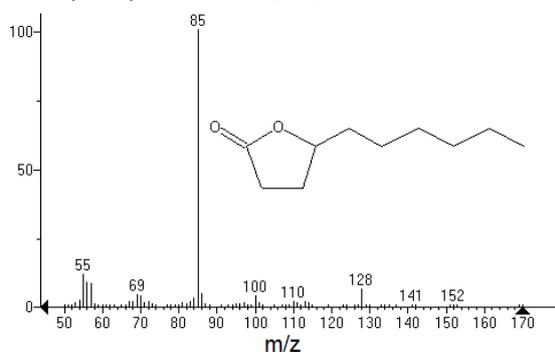
5-butyldihydrofuran-2(3H)-one



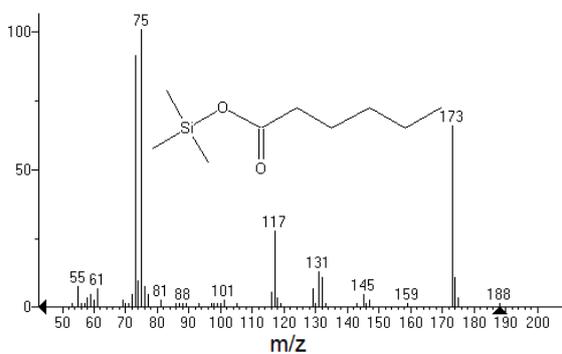
5-pentyldihydrofuran-2(3H)-one



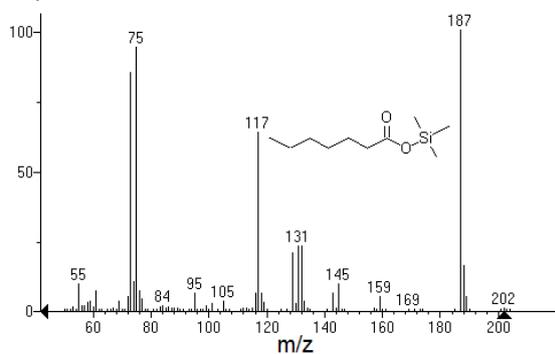
5-hexyldihydrofuran-2(3H)-one



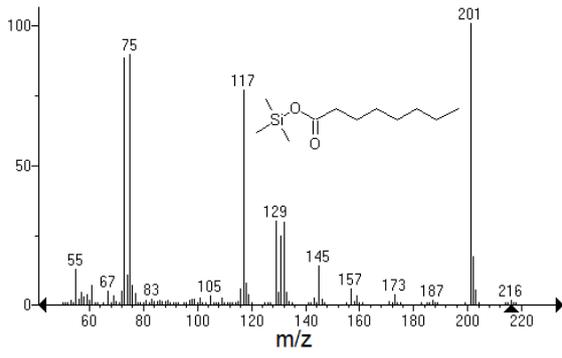
Hexanoic acid (dérivé)



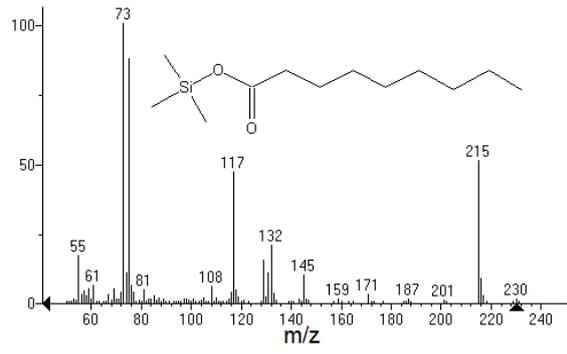
Heptanoic acid (dérivé)



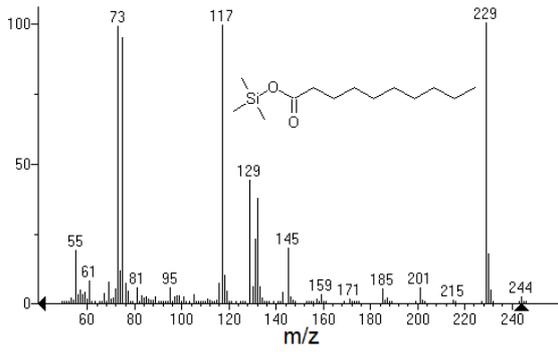
Octanoic acid (dérivé)



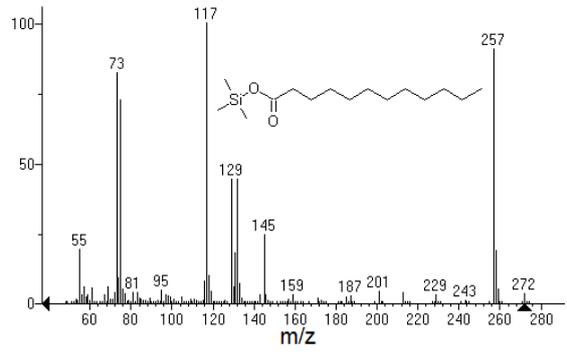
Nonanoic acid (dérivé)



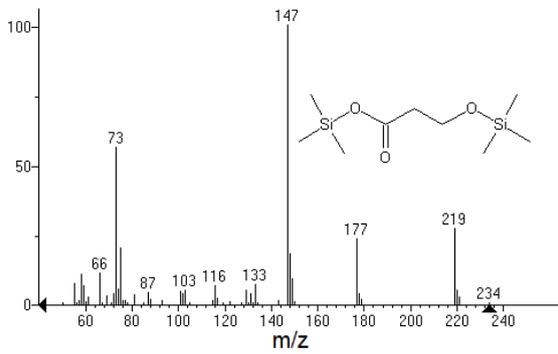
Decanoic acid (dérivé)



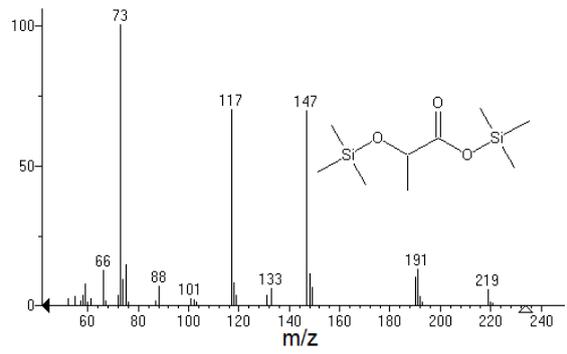
Dodecanoic acid (dérivé)



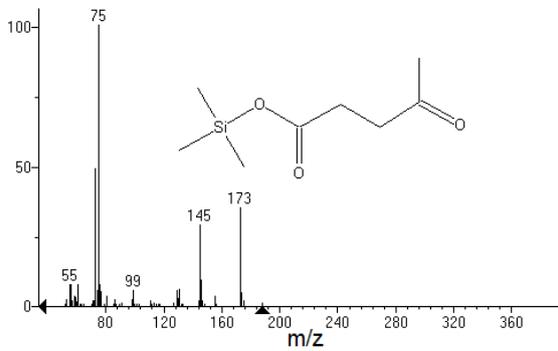
3-hydroxypropanoic acid (dérivé)



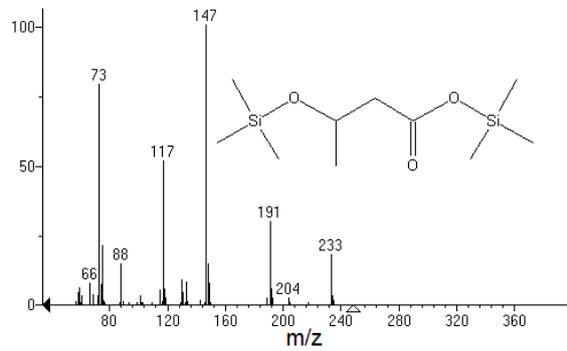
2-hydroxypropanoic acid (dérivé)



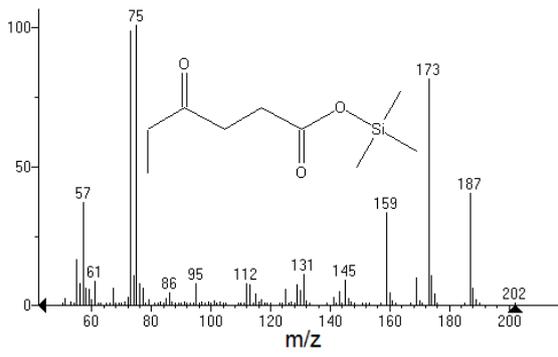
4-oxopentanoic acid (dérivé)



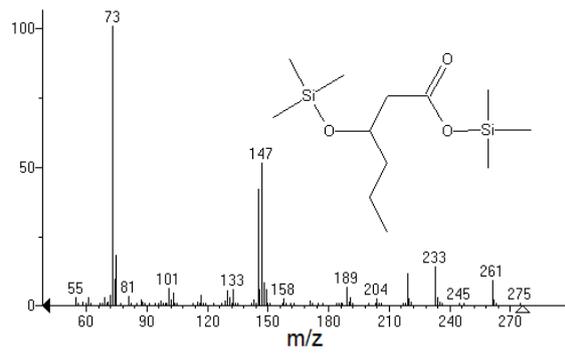
3-hydroxybutanoic acid (dérivé)



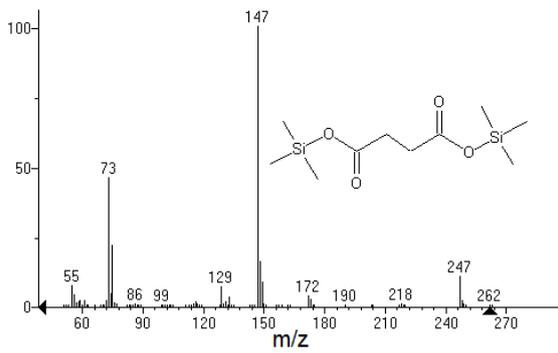
4-oxohexanoic acid (dérivé)



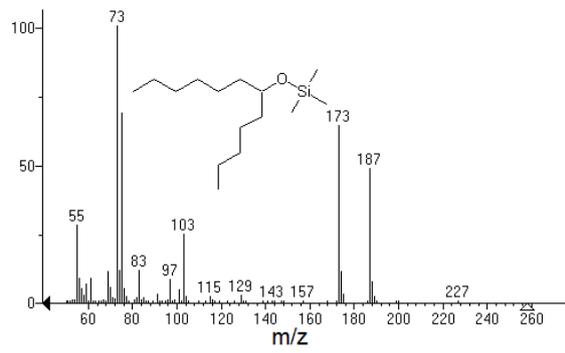
3-hydroxyhexanoic acid (dérivé)



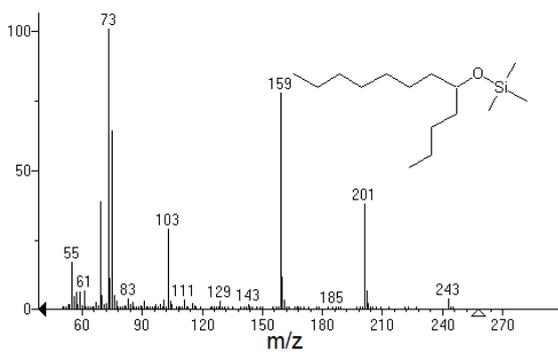
Butanedioic acid (dérivé)



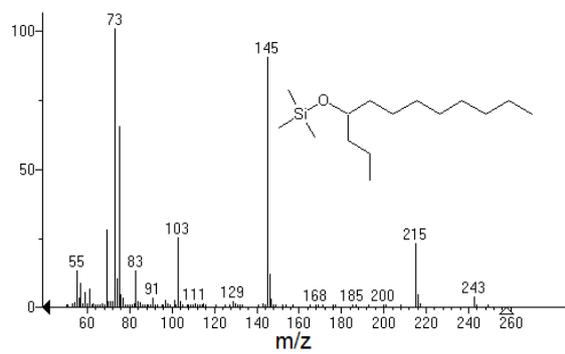
6-dodecanol (dérivé)



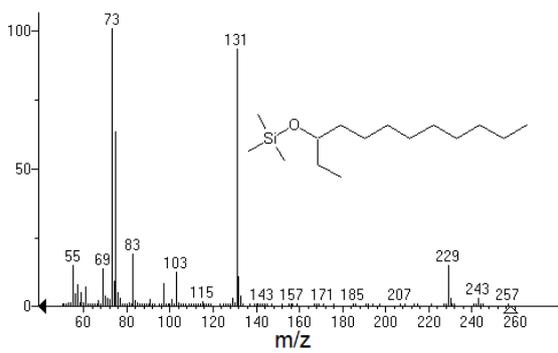
5-dodecanol (dérivé)



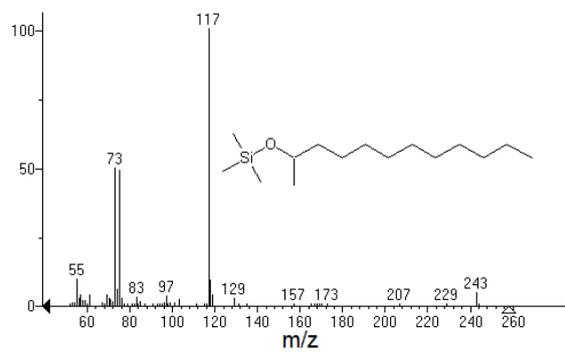
4-dodecanol (dérivé)



3-dodecanol (dérivé)

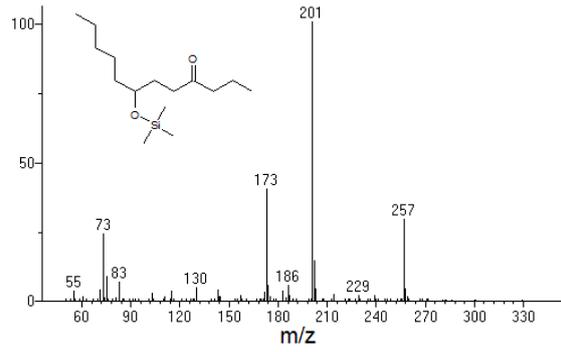
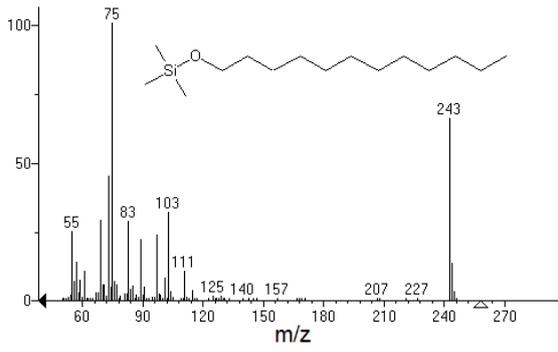


2-dodecanol (dérivé)

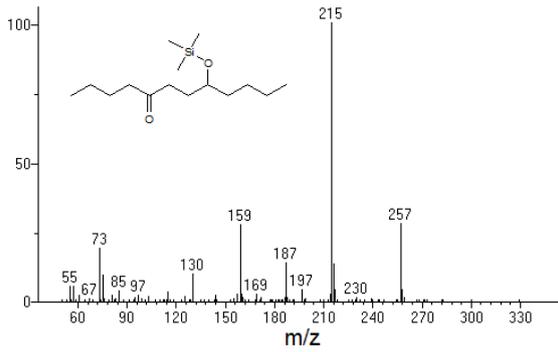


Dodecanol (dérivé)

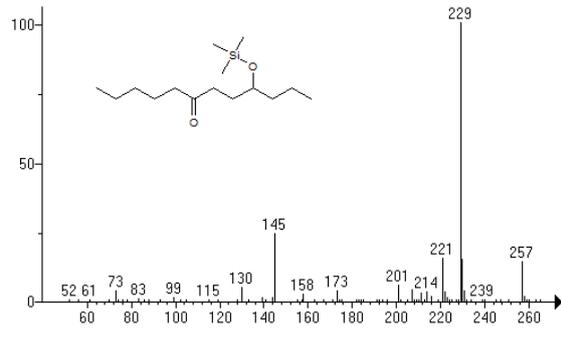
7-hydroxy-4-dodecanone (dérivé)



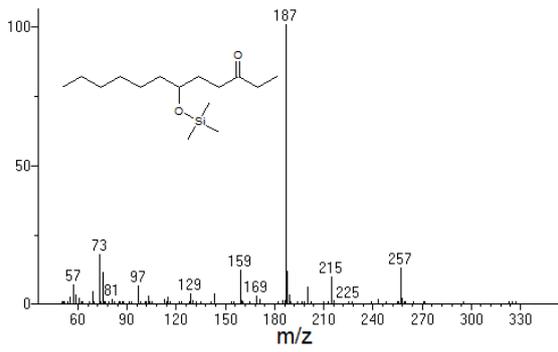
8-hydroxy-5-dodecanone (dérivé)



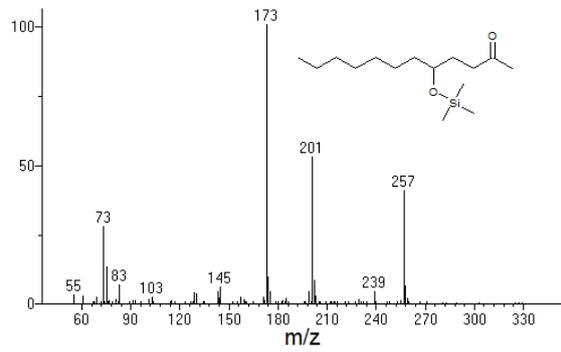
9-hydroxy-6-dodecanone (dérivé)



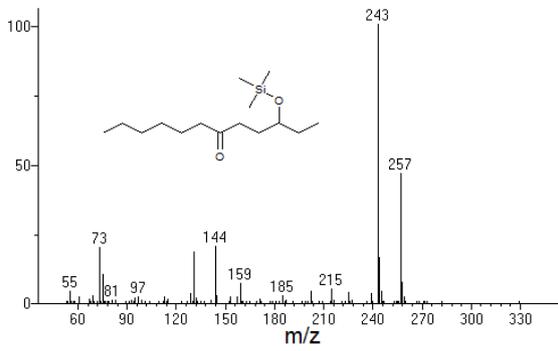
6-hydroxy-3-dodecanone (dérivé)



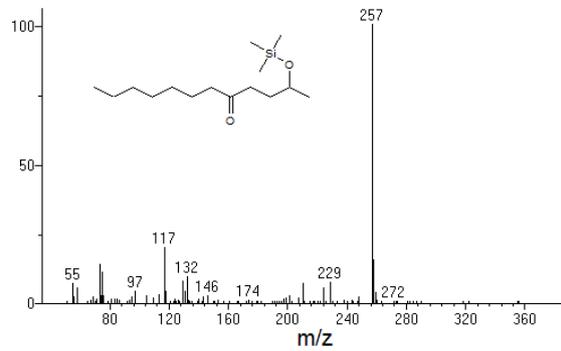
5-hydroxy-2-dodecanone (dérivé)



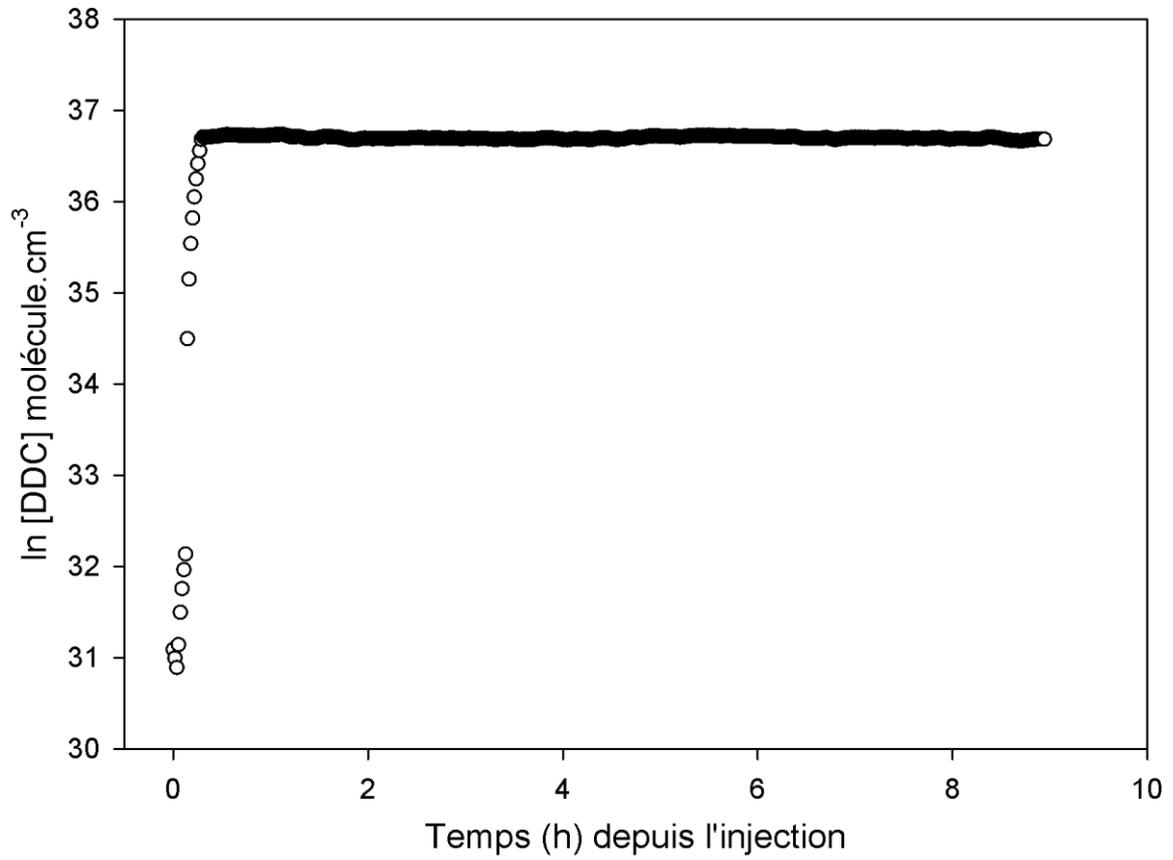
3-hydroxy-6-dodecanone (dérivé)



2-hydroxy-5-dodecanone (dérivé)

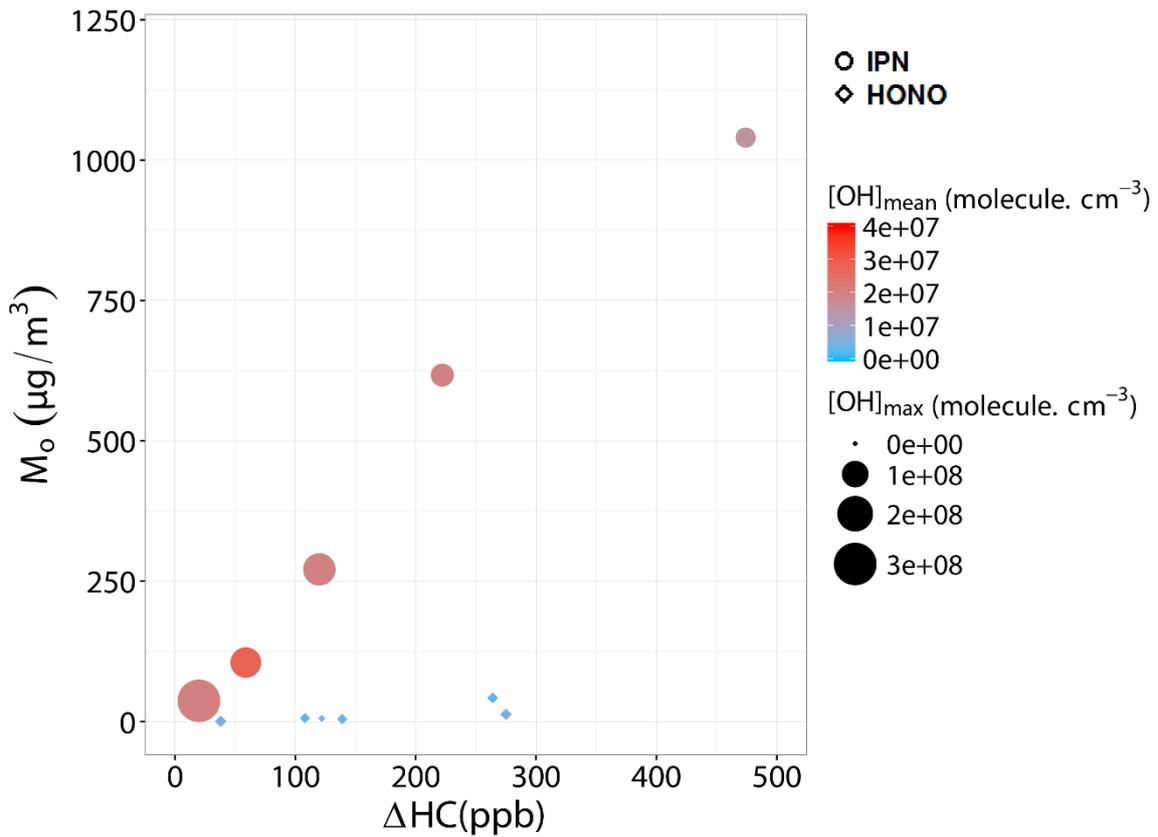


Annexe 11. Etude de la stabilité du n-dodécane dans le noir.

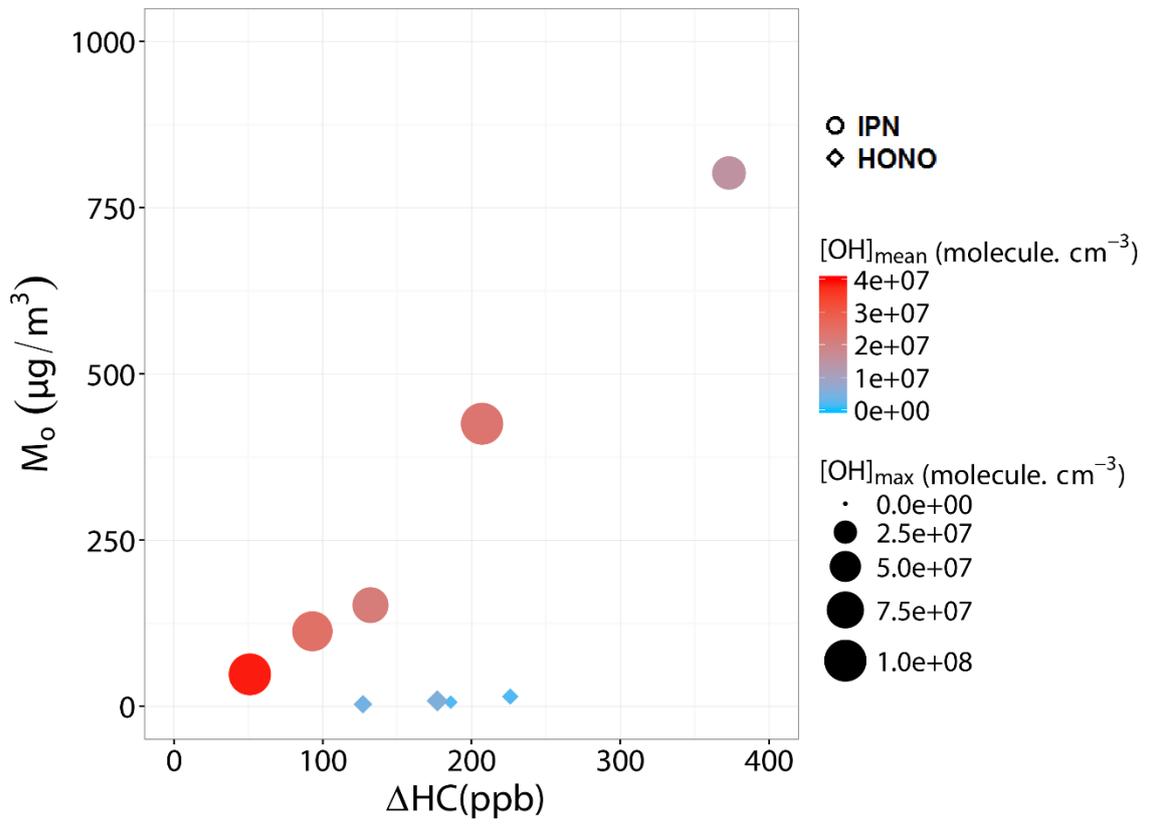


L'étude de stabilité du n-dodécane dans le noir a montré que la perte aux parois du n-dodécane était négligeable ( $<1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ).

**Annexe 12. Concentration massique d'AOS atteint en fin de photooxydation en fonction de la quantité de n-dodécane consommée, en condition sèche et en présence de seeds.  $M_o$  est seulement corrigée de la perte physique aux parois. Les résultats sont montrés pour les expériences employant IPN et HONO comme source d'OH. Le gradient de couleur représente la concentration moyenne d'OH. Résultats illustrés à 283 K (figure supérieure) et 304.5 K (figure inférieure).**

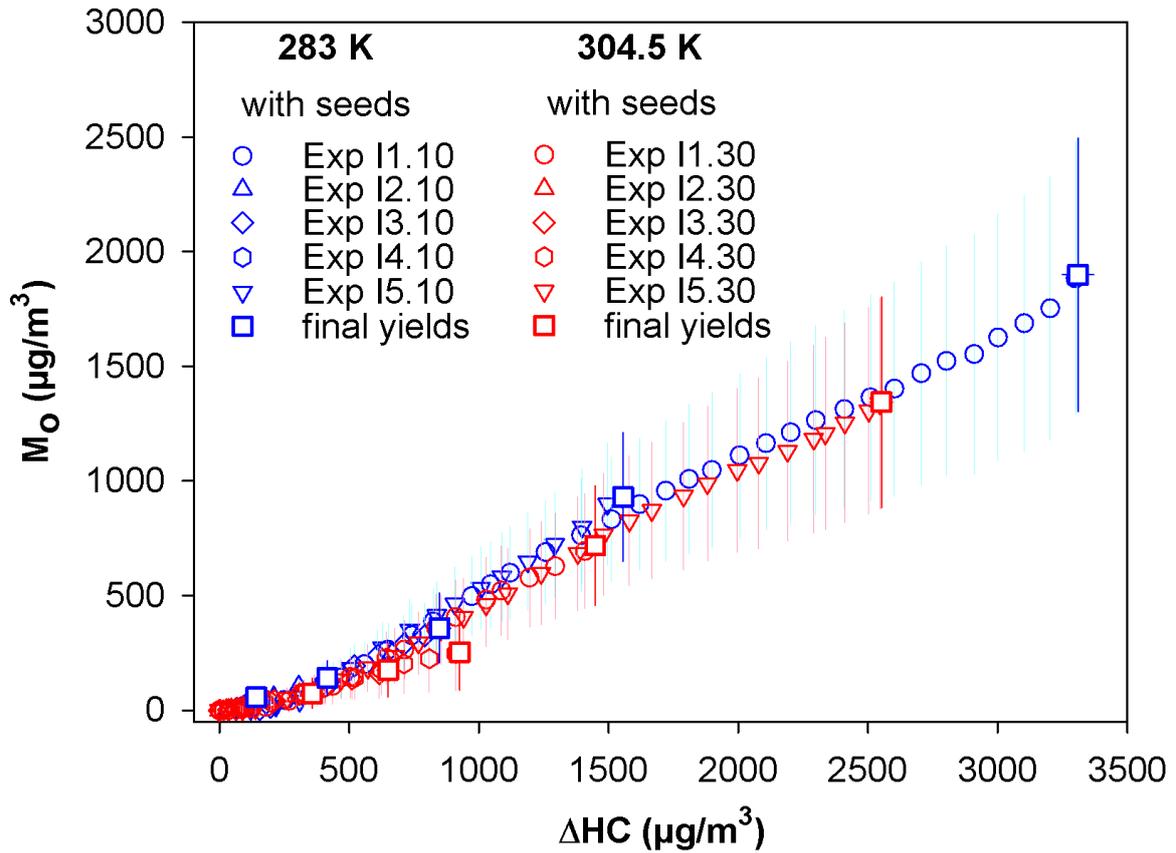


**Figure annexe 12a. Résultats illustrés à 283 K.**



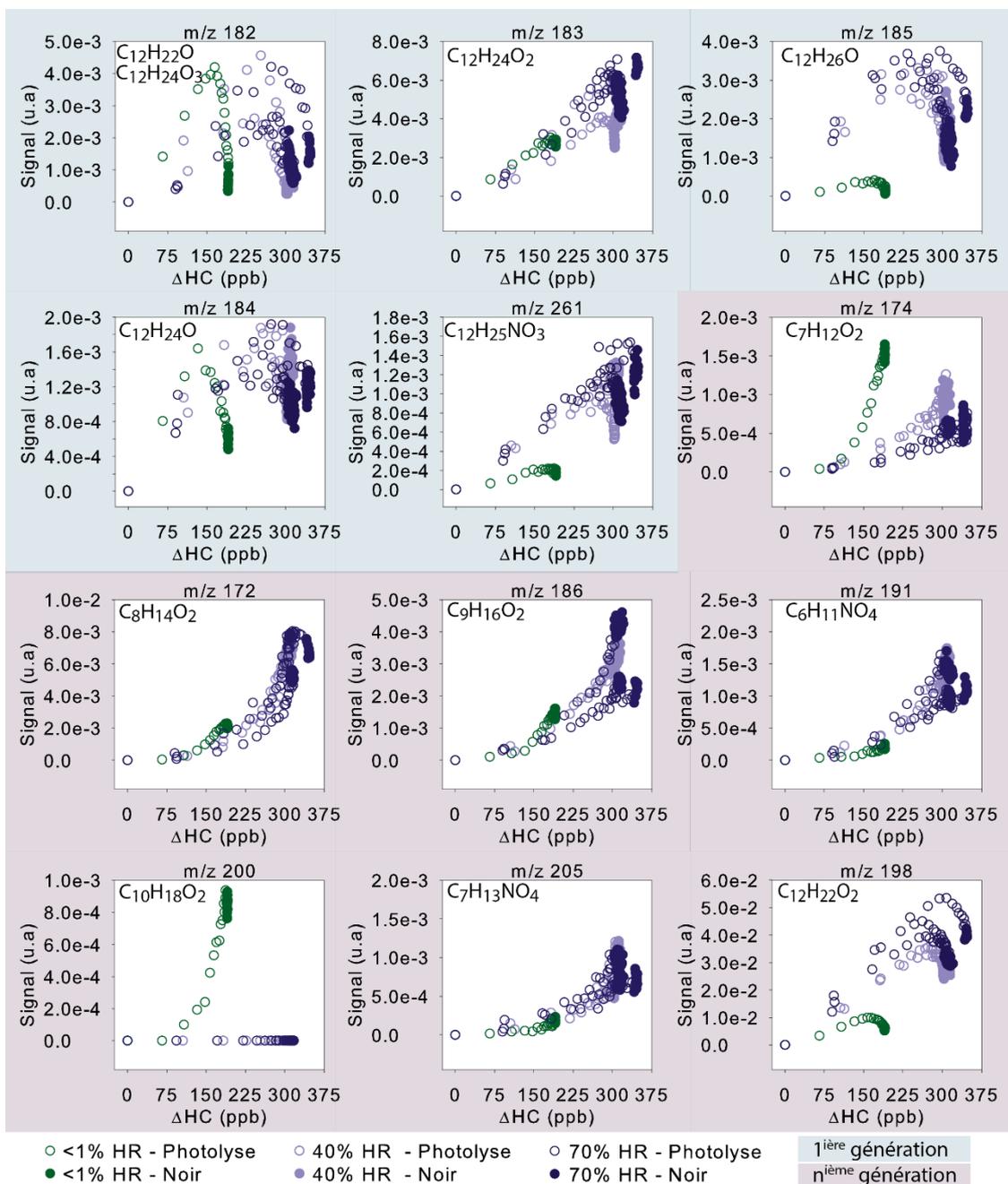
**Figure annexe 12b. Résultats illustrés à 304.5 K.**

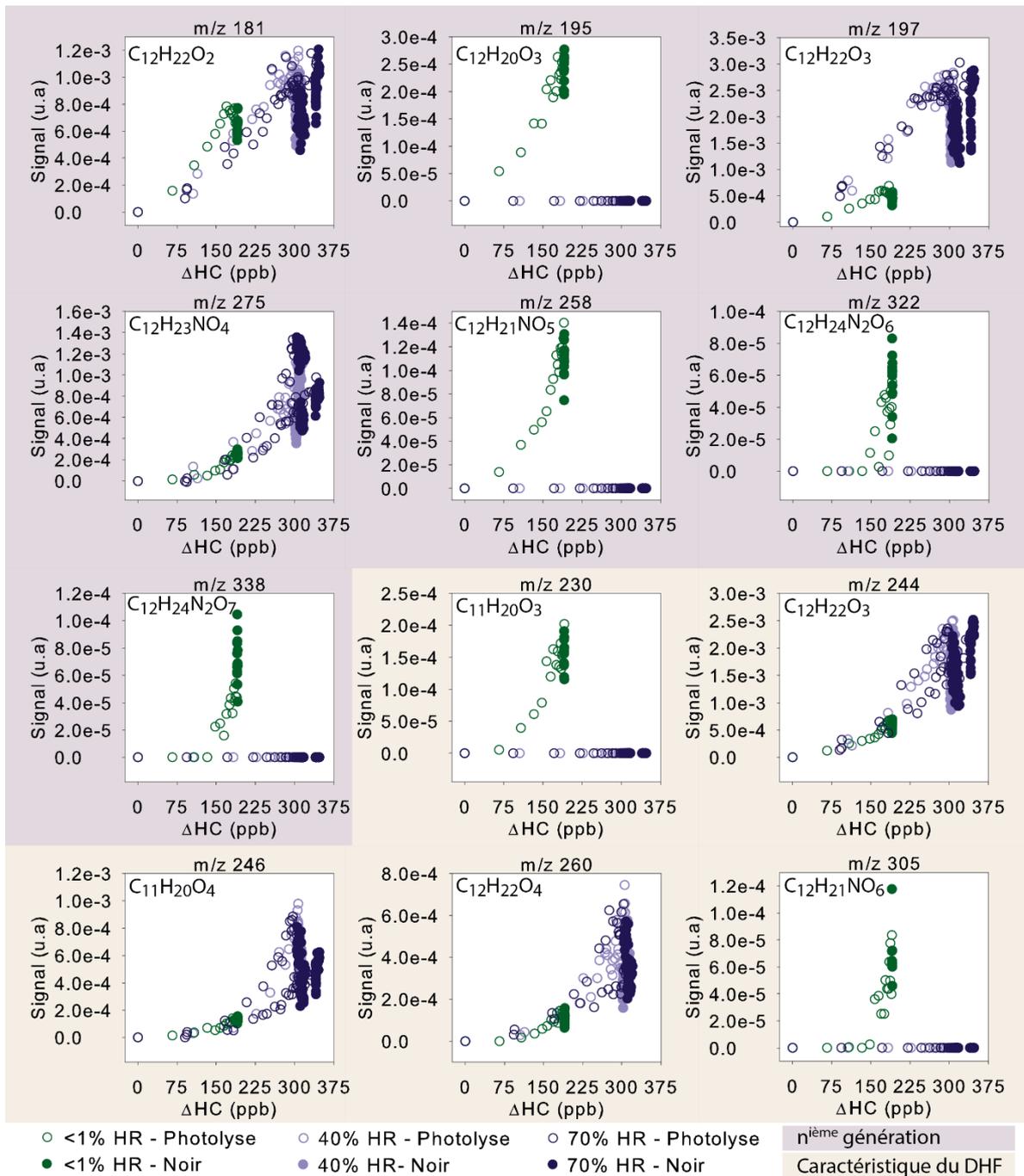
**Annexe 12. Comparaison de la concentration massique d'AOS instantanée en fonction de la concentration de n-dodécane consommée. Les données sont montrés pour les expériences réalisées, à 283 et 304.5 K, avec IPN comme source d'OH.  $M_o$  est corrigée de la perte physique des particules et gazeuses aux parois. La concentration finale est déterminée en fin de photooxydation. Les barres d'erreur correspondent à la somme quadratique de toutes les incertitudes (diamètre et nombre) liées à  $M_o$  et l'incertitude sur la concentration du n-dodécane.**



**Annexe 13. Courbes de rendement obtenues pour l'ensemble des expériences à <1, 40 et 70%.**

**Les données présentées sont corrigées de la dilution.**





## Résumé

L'aérosol organique secondaire (AOS), fraction majoritaire de l'aérosol submicronique, joue un rôle important sur la santé, l'environnement et le climat. L'évaluation de son impact constitue un véritable enjeu pour la communauté scientifique. Toutefois, nos connaissances actuelles sur les processus de formation d'AOS et sa composition chimique sont encore très lacunaires, et en l'occurrence, limitent le développement des modèles atmosphériques permettant de quantifier les impacts des AOS sur la qualité de l'air et le système climatique. Ainsi, l'objectif de ce travail est de produire un ensemble de données expérimentales fournissant des points de contrainte afin d'évaluer et d'améliorer les modèles. Pour ce faire, la formation d'AOS a été étudiée à partir de la photooxydation d'un précurseur modèle, le n-dodécane, dans la chambre de simulation atmosphérique CESAM. La composition chimique a été élucidée par des techniques spectrométriques et chromatographiques permettant d'identifier les différentes espèces constituant la phase gazeuse et particulaire. En particulier, de nouveaux mécanismes en phase condensée ont été proposés afin d'expliquer la formation des acides carboxyliques et des lactones, identifiés pour la première fois dans l'AOS, formé à partir d'un alcane. Ces derniers pourront être implémentés dans les modèles. Une grande diversité de conditions environnementales, telles que la température, l'humidité relative et la présence/absence de particules préexistantes, a été prise en compte dans ces travaux. Notamment, l'étude de l'influence de la température a mis en évidence une faible sensibilité de ce paramètre sur les rendements de production d'AOS. Tandis que l'étude sur l'effet de l'humidité relative, elle, a montré que l'ajout d'eau dans le système réactionnel au-delà de 5% abaisse les rendements d'AOS de près d'un facteur 2 en comparaison à des conditions sèches. Ainsi, la formation potentielle d'AOS sous ces différentes conditions a permis d'aboutir à des paramétrisations directement utilisables par les modélisateurs. De plus, une caractérisation des effets de paroi dans CESAM, i.e. les pertes en phase gazeuse et particulaire, a également été menée.

## Abstract

Secondary Organic Aerosol (SOA), the major fraction of the submicron aerosol, plays a key role on health, environment and climate. The evaluation of its impacts is a real challenge for the scientific community. Our current knowledge of SOA formation processes and chemical composition is still very deficient and limit the development of atmospheric models to quantify the impacts of SOA on air quality and climate system. Therefore, the aim of this work is to produce a set of experimental data to constrain and improve the models. To do that, the SOA formation has been studied from the photooxidation of a model precursor, n-dodecane, in the CESAM environmental chamber. The chemical composition has been investigated by spectrometric and chromatographic techniques which allowed us to identify the reaction products constituting the gaseous and particulate phases. In particular, new condensed phase mechanisms have been proposed to explain the formation of carboxylic acids and lactones, identified for the first time. These could be implemented in the models. A wide variety of environmental conditions, such as temperature, relative humidity and the presence/absence of preexisting particles, have been taken into account in this work. The study of the temperature influence has shown a low sensitivity of this parameter on the SOA production. While the study relative humidity effect has shown that adding water to the reaction system beyond 5% lowers SOA yields by almost a factor of 2 in comparison to dry conditions. The SOA formation potential, under these conditions, has been evaluated, and resulted in parameterizations which could be useful for modelers. Furthermore, a characterization of the wall effects in CESAM, i.e. gas and particulate phase wall losses, has been carried out.