

**ÉCOLE DOCTORALE ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE
L'UNIVERS**

ICARE-CNRS Orléans

THÈSE présentée par :

Maria LENDAR

Soutenue le : **08 Octobre 2012**

Pour obtenir le grade de :

Docteur de l'université d'Orléans

Discipline : **Chimie et Physique de l'Environnement**

**Dégradation atmosphérique d'une série d'alcools,
d'esters et de l'hexafluoroisobutène**

THÈSE dirigée par :

A. Mellouki
V. Daele

Directeur de recherche à ICARE (directeur de thèse)
Chargée de recherche à ICARE (co-encadrante)

RAPPORTEURS :

B. Picquet-Varrault
A. Chakir

Professeur, Université Paris-Est Créteil
Maître de conférences, Université de Reims

JURY :

V. Catoire
B. Picquet-Varrault
G. El Dib
A. Chakir
A. Mellouki
V. Daele

Professeur / Université d'Orléans, Président du jury
Professeur / Université Paris-Est Créteil
Maître de conférences / Université de Rennes 1
Maître de conférences / Université de Reims
Directeur de recherche / ICARE-CNRS, Orléans
Chargée de recherche / ICARE-CNRS, Orléans

Ce n'est pas dans la science qu'est le bonheur, c'est dans l'acquisition de la science

Edgar Allan Poe

A mes parents

A ma petite sœur

A mon mari

Sommaire

Liste des figures	i
Liste des tableaux	i
Résumé	1
Introduction	3
Contexte atmosphérique	6
I-1. Généralités	7
I-1.1. La pollution de l'air	7
I-1.2. Les échelles géographiques	11
I-1.2.1. L'échelle locale.....	11
I-1.2.2. L'échelle régionale	11
I-1.2.3. L'échelle globale	11
I-2. Principaux oxydants troposphériques	12
I-2.1. Le radical OH	12
I-2.2. L'atome Cl	15
I-2.3. Le radical NO ₃	16
I-2.4. L'ozone	16
I-3. Composés Organiques Volatils (COV)	18
I-3.1. Définition des COVs	18
I-3.2. Sources des COVs	19
I-3.3. Impacts des COVs sur la santé et l'environnement	22
I-3.4. Mécanismes d'oxydation dans l'atmosphère.....	25
I-3.4.1. Oxydation des COVs par photolyse	25
I-3.4.2. Oxydation des COVs par réaction avec les oxydants atmosphériques.....	26
I-4. Les COVs Oxygénés	29
I-4.1. Applications des COVs Oxygénés	30
I-4.1.1. Additifs aux carburants.....	30
I-4.1.2. Solvants	31
I-5. Les hydrofluorocarbures	31
I-6. Motivation de ce travail	33
Techniques expérimentales	35
II-1. Photolyse Laser Pulsée couplée à la Fluorescence Induite par Laser (PLP-FIL)	36
II-1.1. Dispositif expérimental	36

II-1.2. Procédure expérimentale	40
II-1.3. Principe de mesure des constantes de vitesse.....	41
II-2. Chambres de Simulation Atmosphérique (CSA)	42
II-2.1. Chambre de simulation 200 L	42
II-2.1.1. Dispositif expérimental	43
II-2.1.2. Procédure expérimentale	44
II-2.1.3. Principe des études en CSA	45
II-2.2. Chambre de Simulation : 7300 L	47
II-2.2.1. Dispositif expérimental	47
II-2.2.2. Procédure expérimentale	50
II-2.2.3. Instruments de mesure.....	51
II-3. Spectrométrie d'absorption UV.....	52
II-3.1. Dispositif expérimental	53
II-3.1.1. Cellule d'absorption et lampes	53
II-3.1.2. Spectromètre : modèle ACTON SP2300i	53
II-3.1.3. Détecteur	54
II-3.1.4. Etapes avant l'acquisition.....	54
II-3.2. Procédure expérimentale	55
II-3.3. Principe de la détermination des spectres UV.....	55
Résultats expérimentaux	57
A. Etudes cinétiques des alcools étudiés	58
III.A-1. Réactions des alcools avec OH	59
III.A-1.1. Etude par la méthode relative.....	59
III.A-1.1.1. Conditions expérimentales.....	59
III.A-1.1.2. Résultats	61
III.A-1.2. Etudes en PLP-FIL	62
III.A-1.2.1. Conditions expérimentales.....	62
III.A-1.2.2. Résultats	63
III.A-2. Réactions des alcools avec Cl	71
III.A-3. Constantes de vitesse estimées par la méthode SAR	75
III.A-4. Conclusions des études cinétiques des réactions des alcools avec OH et Cl.....	79
III.B. Etudes mécanistiques des alcools étudiés.....	80
III.B-1. Conditions expérimentales	81

III.B-1.1. Conditions opératoires.....	81
III.B-1.2. Synthèse du méthyle nitrite	81
III.B-2. Etude de l'oxydation atmosphérique du 1-Pentanol	83
III.B-2.1. Résultats	83
III.B-2.2. Mécanismes d'oxydation du 1-Pentanol	88
III.B-2.3. Conclusion.....	90
III.B-3. Etude de l'oxydation atmosphérique du 2-Pentanol	90
III.B-3.1. Résultats	90
III.B-3.2. Mécanismes d'oxydation du 2-Pentanol	94
III.B-3.3. Conclusion.....	96
III.B-4. Etude de l'oxydation atmosphérique du 3-Pentanol	97
III.B-4.1. Résultats	97
III.B-4.2. Mécanismes d'oxydation du 3-Pentanol	100
III.B-4.3. Conclusion.....	102
III.B-5. Conclusion des études mécanistiques	102
C. Cinétiques des réactions des esters	104
III.C-1. Réactions des esters avec OH.....	105
III.C-1.1. Etude par la méthode relative	105
III.C-1.2. Etude en PLP-FIL.....	108
III.C-2. Réactions des esters avec Cl.....	118
III.C-3. Constantes de vitesse estimées par la méthode SAR	121
D. Mesure de la section efficace d'absorption UV	126
E. Cinétiques des réactions du HFIB	131
III.E-1. Réactions du HFIB avec OH	132
III.E-1.1. Etude par la méthode relative	132
III.E-1.2. Etudes en PLP-FIL	133
III.E-2. Réactions du HFIB avec Cl	137
III.E-3. Comparaison des données cinétiques existantes de certains HCs insaturés.....	139
III.E-4. Conclusions des études cinétiques des réactions du HFIB avec OH et Cl.....	140
Implications atmosphériques.....	141
IV-1. Durées de vie atmosphérique des composés étudiés	142
IV-1.1. Définition de la durée de vie.....	142
IV-1.2. Calculs des durées de vie des COV étudiés.....	143

IV-1.2.1. Concentrations en oxydants	143
IV-1.2.2. Durées de vie des composés étudiés	143
IV-2. Importance des différentes voies d'oxydation des composés étudiés	145
IV-3. Produits de dégradation des COV étudiés	145
Conclusions et perspectives	147
Références bibliographiques	150
Annexes	163

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1. Intensités relatives des sources et des puits du radical OH en fonction de la concentration en NO _x [Winer, 1985]	14
Figure I-2. Processus chimiques de dégradation des COVs générant de l’ozone	17
Figure I-3. Evolution des émissions atmosphériques des COVNM par secteur en France métropolitaine en kt [Citepa, 2011]	19
Figure I-4. Répartition du marché des solvants en Europe selon leur application [Ademe, rapport 2005]	21
Figure I-5. Spectre solaire [Turpin, 2004]	26
Figure I-6. Oxydation des COVs avec OH dans la troposphère [Atkinson, 2000]	27
Figure I-7. Emissions atmosphériques des HFCs par secteur d’activité en France métropolitaine en kilotonne CO ₂ équivalent (kt CO ₂ e) [Citepa, 2012]	32

Chapitre II

Figure II-1. Schéma du dispositif expérimental de la Photolyse Laser Pulsée couplée à la Fluorescence Induite par Laser	37
Figure II-2. Principe de la FIL en utilisant le diagramme niveau d’énergie	39
Figure II-3. Schéma du dispositif expérimental de la Chambre de Simulation Atmosphérique	43
Figure II-4. Dispositif expérimental de la Chambre de Simulation Atmosphérique 7300 L ...	48
Figure II-5. Dispositif d’introduction des réactifs dans la grande Chambre de Simulation Atmosphérique	51
Figure II-6. Schéma du dispositif expérimental de la spectrométrie d’absorption	53
Figure II-7. Représentation schématique du Spectrophotomètre	56

Chapitre III

Figure III-1. Exemples de cinétiques de réactions des alcools avec les radicaux OH : le 1-pentanol par rapport au cyclohexane et les 2-pentanol et 3-pentanol par rapport au pentane .	60
Figure III-2. Exemples de cinétiques de réactions des alcools étudiés avec OH en utilisant le 1,3-dioxolane comme composé de référence	60
Figure III-3. Réactions OH + Alcools : droites du pseudo-premier ordre à T = 298 K	63
Figure III-4. Réaction OH + 1-Pentanol : Constantes de vitesse en fonction de la température (273-373 K) et comparaison avec la littérature	66

Figure III-5. Réaction OH + 2-Pentanol : Constantes de vitesse en fonction de la température (273-373 K) et comparaison avec la littérature	67
Figure III-6. Réaction OH + 3-Pentanol : Constantes de vitesse en fonction de la température (267-373 K) et comparaison avec la littérature	68
Figure III-7. Réactions Cl avec les alcools avec deux références : le 1-Pentanol avec le cyclohexane et les 2-Pentanol et 3-Pentanol avec le pentane	72
Figure III-8. Réactions Cl avec les alcools en utilisant 1,3-dioxolane comme référence	72
Figure III-9. Réactions OH avec le 1-Pentanol : Comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs estimées par la SAR.....	77
Figure III-10. Réactions OH avec le 2-Pentanol : Comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs estimées par la SAR	78
Figure III-11. Réactions OH avec le 3-Pentanol : Comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs estimées par la SAR	78
Figure III-12. Dispositif de synthèse du méthyle nitrite	82
Figure III-13. Spectres FTIR du 1-Pentanol.....	84
Figure III-14. Réaction 1-Pentanol + OH : Profils des concentrations du 1-Pentanol et des produits au cours de la réaction.....	85
Figure III-15. Réaction 1-Pentanol + OH : Rendements des produits d'oxydation.....	86
Figure III-16. Spectres FTIR du 2-Pentanol.....	91
Figure III-17. Réaction 2-Pentanol + OH : Profils des concentrations du 2-Pentanol et des produits au cours de la réaction.....	92
Figure III-18. Réaction 2-Pentanol + OH : Rendements des produits d'oxydation.....	93
Figure III-19. Spectres FTIR du 3-Pentanol.....	97
Figure III-20. Réaction 3-Pentanol + OH : Profils des concentrations du 3-Pentanol et des produits au cours de la réaction.....	98
Figure III-21. Réaction 3-Pentanol + OH : Rendements des produits d'oxydation.....	99
Figure III-22. Réactions OH avec les esters en utilisant l'heptane comme référence.....	105
Figure III-23. Réactions OH avec les esters avec le pentane comme référence	106
Figure III-24. Réactions OH + Esters : droites du pseudo-premier ordre à 298 K	108
Figure III-25. Réaction OH + Ethyle Butyrate : Constantes de vitesse en fonction de la température (265-373 K) et comparaison avec la littérature.....	111
Figure III-26. Réaction OH + Propyle Propionate: Constantes de vitesse en fonction de la température (263-371 K) et comparaison avec la littérature.....	112
Figure III-27. Réaction OH + Ethyle Propionate : Constantes de vitesse en fonction de la température (253-373 K) et comparaison avec la littérature.....	113
Figure III-28. Réactions Cl avec les esters en utilisant l'heptane comme référence	119
Figure III-29. Réactions Cl avec les esters en utilisant le pentane comme référence	119
Figure III-30. Réactions OH avec l'éthyle butyrate : Comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs estimées par la SAR	123
Figure III-31. Réactions OH avec le propyle propionate : Comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs estimées par la SAR.....	123
Figure III-32. Réactions OH avec l'éthyle propionate : Comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs estimées par la SAR.....	124

Figure III-33. Sections efficaces de l'éthyle butyrate, le propyle propionate et l'éthyle propionate entre 200 et 300 nm et à ($T = 298 \pm 2$ K).....	127
Figure III-34. Réactions OH avec le HFIB en utilisant deux références : l'éthane et le propane	132
Figure III-35. Réaction OH + HFIB : droite de pseudo-premier ordre à $T = 298$ K.....	134
Figure III-36. Réaction OH+HFIB : Constantes de vitesse en fonction de la température (domaine de température 273-373 K)	136
Figure III-37. Réactions Cl avec le HFIB en utilisant deux références : l'éthane et la 2-butanone	138

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1. Concentrations de certains gaz dans l'atmosphère sèche [Godish T, 2004].....	8
Tableau I-2. Durée de vie de certains composés organiques par rapport à OH, Cl, NO ₃ et O ₃ [Finlayson-Pitts et Pitts, 2000]	10
Tableau I-3. Caractéristiques toxicologiques de quelques COVs [Le Cloirec, 1998]	24

Chapitre III

Tableau III-1. Réactions OH + alcools : Conditions expérimentales et constantes de vitesse obtenues à 298 ± 2 K.....	61
Tableau III-2. Réaction OH + CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH : Conditions expérimentales et résultats ...	64
Tableau III-3. Réaction OH + CH ₃ (CH ₂) ₂ CH(OH)CH ₃ : Conditions expérimentales et résultats	64
Tableau III-4. Réaction OH + (C ₂ H ₅) ₂ CHOH : Conditions expérimentales et résultats.....	65
Tableau III-5. Constantes de vitesse des réactions des alcools avec OH ainsi que les paramètres d'Arrhenius obtenus dans ce travail et dans la littérature.....	69
Tableau III-6. Réactions Cl + alcools : Conditions expérimentales et constantes de vitesse obtenues à 298 ± 2 K.....	73
Tableau III-7. Comparaison des constantes de vitesse des réactions des alcools avec Cl obtenus dans ce travail avec la littérature.....	74
Tableau III-8. Méthode SAR : Valeurs des facteurs de substitution en fonction de la nature du substituant.....	76
Tableau III-9. Comparaison entre les valeurs estimées par la SAR et les valeurs mesurées ...	76
Tableau III-10. Comparaison entre les valeurs estimées par la SAR et les valeurs mesurées à différentes températures en absolue	77
Tableau III-11. Réaction OH + 1-Pentanol : Conditions expérimentales et rendements des produits.....	87
Tableau III-12. Réaction OH + 2-Pentanol : Conditions expérimentales et rendements des produits.....	94
Tableau III-13. Réaction OH + 3-Pentanol : Conditions expérimentales et rendements des produits.....	100
Tableau III-14. Réactions OH + esters : Conditions expérimentales et constantes de vitesse mesurées à 298 ± 2 K	107
Tableau III-15. Réaction OH + Ethyle Butyrate : Conditions expérimentales et résultats	109
Tableau III-16. Réaction OH + Propyle Propionate : Conditions expérimentales et résultats	110
Tableau III-17. Réaction OH + Ethyle Propionate : Conditions expérimentales et résultats.	110

Tableau III-18. Constantes de vitesse des réactions des esters avec OH ainsi que les paramètres d'Arrhenius obtenus dans ce travail et dans la littérature.....	114
Tableau III-19. Quelques paramètres d'Arrhenius obtenus pour la réaction de OH avec des esters saturés dans la littérature et dans ce travail	117
Tableau III-20. Réactions Cl + esters : Conditions expérimentales et constantes de vitesse obtenues à 298 ± 2 K.....	120
Tableau III-21. Méthode SAR : Valeurs des facteurs de substitution en fonction de la nature du substituant.....	121
Tableau III-22. Comparaison entre les valeurs estimées par la SAR et les valeurs mesurées	121
Tableau III-23. Comparaison entre les valeurs estimées par la SAR et les valeurs mesurées à différentes températures en absolue	122
Tableau III-24. Sections efficaces des esters étudiés à ($T = 298 \pm 2$ K) en utilisant une lampe D_2 (σ en 10^{-20} cm ² molécule ⁻¹)	128
Tableau III-25. Réactions OH + HFIB : Conditions expérimentales et constantes de vitesse obtenues à (298 ± 2) K	133
Tableau III-26. Réaction OH + (CF ₃) ₂ C=CH ₂ : Conditions expérimentales et résultats	135
Tableau III-27. Constantes de vitesse des réactions du HFIB avec OH ainsi que les paramètres d'Arrhenius obtenus dans ce travail	137
Tableau III-28. Réactions Cl + HFIB : Conditions expérimentales et constantes de vitesse obtenues à 298 ± 2 K.....	139
Tableau III-29. Comparaison des données cinétiques de quelques HCs insaturés	139

Chapitre IV

Tableau IV-1. Constantes de vitesse de réaction des composés étudiés avec les oxydants troposphériques	144
Tableau IV-2. Durées de vie des composés étudiés vis-à-vis des différents oxydants en phase gazeuse et en considérant que : $[OH] = 1 \times 10^6$ radicaux cm ⁻³ et $[Cl] = 10^3$ atomes cm ⁻³	144

Résumé

Les Composés Organiques Volatils (COV) jouent un rôle essentiel en tant qu'intermédiaires ou produits finaux dans la chimie atmosphérique. Les alcools et les esters constituent deux des trois classes les plus importantes de COVs oxygénés dans l'atmosphère. Des études sur ces COVs sont donc indispensables afin d'estimer leur durée de vie dans l'atmosphère, les sources possibles ainsi que les produits de dégradation, et aussi pour évaluer leur influence réelle sur la santé et l'environnement.

Dans cette thèse, deux types d'études ont été menées : (i) Etudes cinétiques des réactions des alcools, des esters (COVOs) et d'un hydrofluorocarbure (HFC) avec OH et Cl (ii) Etudes mécanistiques de l'oxydation des alcools par OH.

Des études cinétiques des réactions en phase gazeuse des radicaux OH avec trois alcools saturés, trois esters et un HFC insaturé ont d'abord été effectuées, sur un intervalle de température allant de 253 à 373 K et à une pression de 100 Torr, par la méthode absolue en utilisant la Photolyse Laser Pulsée couplée à la Fluorescence Induite par Laser (PLP-FIL). Les constantes de vitesse ont également été déterminées à pression atmosphérique et à température ambiante par la méthode relative en utilisant la Chambre de Simulation Atmosphérique (CSA 140 L). En outre, les constantes de vitesse pour les réactions de l'atome du Chlore avec les mêmes composés ont également été mesurées à pression atmosphérique et à température ambiante en utilisant la CSA. A notre connaissance, ce travail fournit la première étude cinétique des réactions de Cl avec les esters étudiés, des réactions de OH et Cl avec le HFC étudié, ainsi que des réactions de OH avec tous les composés choisis en fonction de la température.

Des études mécanistiques pour les oxydations par OH des trois alcools saturés étudiés : 1-Pentanol, 2-Pentanol et 3-Pentanol ont été menées à l'aide de la CSA 7300 L. Les profils concentration-temps des réactions des réactifs et des produits nous ont permis de proposer des mécanismes de dégradation pour les trois alcools.

Les sections efficaces d'absorption UV des composés étudiés ont été déterminées à l'aide d'un spectromètre UV-Visible à des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 380 nm à température ambiante.

Les résultats obtenus dans les études ci-dessus ont permis de discuter des implications atmosphériques en termes de durées de vie dans la troposphère et des produits de dégradation des COVs oxygénés étudiés (alcools et esters) et du HFC.

Introduction

L'atmosphère terrestre est constituée à 78% d'azote et à 21% de dioxygène. Le pourcentage restant est quant à lui constitué d'une multitude d'autres gaz : les gaz rares, le CO₂, la vapeur d'eau et d'autres composés. Ces derniers, des gaz à l'état de traces peuvent être des oxydes d'azote, du monoxyde de carbone, de l'ozone, des composés soufrés ou encore des Composés Organiques Volatils (COV). Certains de ces composés se dégradent sous l'action du rayonnement solaire et engendrent une série de réactions qui aboutissent à la formation de polluants atmosphériques. Ces nombreux polluants proviennent d'une part de sources anthropogéniques et sont donc directement émis par les industries (procédés de fabrication des solvants, des peintures, des parfums,...), le trafic automobile, la combustion du charbon, l'agriculture, les activités ménagères... D'autre part, des processus naturels peuvent également produire ces composés et les injecter dans l'atmosphère, notamment les émissions des plantes et des arbres, les éruptions volcaniques, les orages, les feux de forêts...

A l'industrialisation massive s'est donc ajoutée l'explosion démographique, ce qui conduit à une augmentation de plus en plus importante des émissions de polluants atmosphériques. Parmi les impacts que cette pollution peut avoir sur l'environnement : le trou d'ozone, l'effet de serre ainsi que le brouillard photochimique plus connu sous le nom de 'smog' caractérisé par une baisse de la visibilité.

Face à ces menaces, les politiques ont alors tenté de réglementer les rejets atmosphériques. De grands sommets internationaux ont été organisés afin d'unifier les réglementations, à l'instar du sommet de Rio en 1992 et celui de Kyoto en 1997 consacrés aux gaz à effet de serre. Le sommet de Johannesburg en 2002 visait, quant à lui, à lier la notion de protection de l'environnement à celle du développement durable.

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

- Soit par des radicaux libres, tels que OH° et NO₃
- Soit par des molécules telles que l'ozone

- Soit par réaction photolytique sous l'action du rayonnement solaire et conduit à la formation d'autres molécules, elles-mêmes polluantes comme les COV oxygénés.

Ces dernières années, si les COVs en général et quelques COVs oxygénés ont fait l'objet d'études physico-chimiques, de nombreux paramètres (constante de vitesse, coefficient d'absorption...) les concernant ainsi que leur impact environnemental restent mal connus. Il est donc nécessaire de réaliser des études de réactivité de COVs oxygénés dans l'atmosphère, afin de connaître leurs paramètres cinétiques et photochimiques, leurs durées de vie ainsi que leurs produits de dégradation.

Les hydrofluorocarbures insaturés, quant à eux, ont été récemment considérés comme des alternatives aux CFC avec plusieurs applications commerciale et industrielle (des réfrigérants, des agents ignifuges, de nettoyage et des agents de gravure); ainsi, l'évaluation de leur cycle de vie atmosphérique est nécessaire avant leur production à grande échelle.

Le présent travail a eu pour but l'étude de la réactivité et du devenir atmosphérique de trois alcools saturés (1-pentanol : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$, 2-pentanol : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ et 3-pentanol : $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHOH}$), trois esters (éthyle butyrate : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$, éthyle propionate : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ et propyle propionate : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) ainsi qu'un hydrofluorocarbure insaturé (hexafluoroisobutène : $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$).

Nous avons étudié la réactivité de ces sept composés avec le radical OH, à l'aide de la technique de Photolyse Laser Pulsée couplée à la Fluorescence Induite par Laser (PLP-FIL), ainsi qu'en Chambre de Simulation Atmosphérique (CSA) par méthode relative. Ces données cinétiques permettent de connaître leurs durées de vie atmosphérique et fournissent des informations sur les mécanismes d'oxydation. Les constantes de vitesse des réactions avec Cl ont également été mesurées par la méthode relative (CSA).

Nous avons d'autre part étudié les mécanismes de dégradation de trois des composés étudiés par le radical OH, leur principal agent oxydant. Ainsi, nous avons mis en évidence les principaux produits d'oxydation formés et déterminé les voies principales de dégradation, ce qui nous a permis d'estimer l'impact de ces COVs sur l'environnement, ainsi que celui de leurs principaux produits d'oxydation.

La première partie de ce mémoire est consacrée au contexte atmosphérique de notre étude. Les techniques expérimentales utilisées pour les études cinétiques et mécanistiques sont

reportées dans le second chapitre. Le troisième, quant à lui, présente les résultats et discussions des études cinétiques réalisées pour les sept composés étudiés ainsi que les études mécanistiques des alcools. Enfin, le dernier chapitre aborde les implications atmosphériques liées aux émissions potentielles de ces composés dans l'atmosphère.

Contexte atmosphérique

I-1. Généralités

Depuis déjà quelques décennies, l'atmosphère terrestre, milieu extrêmement fragile, et pourtant indispensable au maintien de la vie sur notre planète, a vu sa composition en gaz modifiée de façon importante. L'étude de la qualité de l'air passée, présente et future est devenue donc un enjeu majeur, tant au niveau scientifique que gouvernemental.

La pollution de l'air existait déjà dans les conditions de la vie des hommes à l'état naturel du fait du déplacement des poussières et du pollen par les vents et les orages, des émanations et des éruptions volcaniques [Barnea et Ursu, 1974].

Avec l'utilisation domestique du feu est apparue la pollution due à la fumée et aux gaz de combustion qui ont produit certaines perturbations, incommodités et même intoxications. Ajouter à cela, l'utilisation accrue des véhicules qui pose un problème délicat notamment dans les grandes agglomérations (voir aussi annexe I).

Dans ce chapitre, nous allons présenter pourquoi est-il devenu primordial d'étudier et de prédire la qualité de l'air, les principaux oxydants troposphériques ainsi que les sources et les impacts des composés organiques volatils.

I-1.1. La pollution de l'air

Les problèmes de pollution atmosphérique pour l'avenir sont fondés sur l'utilisation de plus en plus accrue de carburants fossile et nucléaire liée à l'augmentation continue de la population mondiale. Pourtant, la plupart des décisions environnementales des prochaines décennies impliqueront un choix entre combustibles fossiles, sources d'énergie nucléaires et l'épuisement des réserves de combustibles futurs pour les besoins actuels. De sérieuses questions surgiront quant à savoir s'il faut conserver ou non ces réserves, et s'il faut permettre la croissance illimitée ou alors la restreindre.

D'autres problèmes concernant des systèmes de transport, le traitement des déchets ainsi que des systèmes de recyclage, par rapport à la qualité de l'environnement continueront à faire surface. Des choix devront être faits, idéalement par des citoyens instruits.

L'air que nous inspirons se compose d'un ensemble de gaz et de particules dont la présence et les concentrations sont telles que la vie est possible (tableau I-1) [Godish T, 2004].

Bien que le diazote (N_2) soit le constituant le plus abondant de l'atmosphère, son rôle direct est relativement limité dans les processus atmosphériques. C'est une molécule précurseur de la formation de NO_3^- à partir de laquelle les processus végétaux synthétisent les acides aminés, les protéines, la chlorophylle et les acides nucléiques (molécules organiques directement ou indirectement essentielles à tous les êtres vivants).

Tableau I-1. Concentrations de certains gaz dans l'atmosphère sèche [Godish T, 2004]		
Gaz constituants	Symbole	Concentration volumique (%)
Azote	N_2	78,084
Oxygène	O_2	20,948
Argon	A	0,934
Anhydride carbonique	CO_2	~ 0,037
Néon	Ne	18,18
Hélium	He	5,24
Méthane	CH_4	1,72
Krypton	Kr	1,14
Hydrogène	H_2	0,05
Xénon	Xe	0,09
Ozone	O_3	20
Oxyde nitreux	N_2O	~ 0,33

La pollution de l'atmosphère apparaît comme la conséquence de processus naturels et d'activités humaines. Bien que les programmes de réglementation se concentrent exclusivement sur la pollution atmosphérique d'origine anthropique, il est important de comprendre que la nature y contribue également et, dans certains cas, provoque d'importants problèmes de qualité de l'air. Cela a été le cas avec l'activité volcanique au 19^e siècle, par exemple, les volcans Tambora et Krakatoa en Indonésie et les éruptions du mont St. Helens dans l'État de Washington, El Chinchon au Mexique, et le mont Pinatubo aux Philippines, ainsi que les feux de forêt au parc national de Yellowstone au Nord-Ouest américain en 1988. En plus des volcans et des incendies de forêt, la pollution atmosphérique naturelle se produit à partir d'une variété de sources: la décomposition des plantes et des animaux, le pollen et les spores, les hydrocarbures volatils (HCVs) émis par la végétation, les embruns, l'érosion du sol et l'altération des minéraux par le vent...

Toutefois, cette pollution a des impacts relativement faibles à grande échelle sur la santé et l'environnement puisque les niveaux des polluants qui y sont associés sont généralement faibles, et ses principales sources, tels que les incendies de forêt, les tempêtes de poussière, et les volcans, sont épisodiques et transitoires.

La pollution anthropique a, quant à elle, été et continue d'être considérée comme un sérieux problème de santé publique et environnementale. Sa gravité réside dans le fait que des taux élevés de polluants sont produits dans des environnements où des dommages pour la santé humaine et l'environnement sont plus probables. Des exemples classiques sont la prise de conscience dans les années 1950 que les émissions de véhicules automobiles pourraient mener au smog urbain et dans les années 1970 que les émissions de chlorofluorocarbures, de gaz réfrigérants et des bombes aérosols pourraient entraîner l'épuisement de l'ozone stratosphérique.

La loi sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie (dite loi Lepage) du 30 décembre 1996 propose une définition : «Constitue une pollution atmosphérique, au sens de la présente loi, l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives».

On peut individualiser quatre sources de pollutions :

- La combustion par les foyers fixes : Chauffage des locaux, usages industriels, production de vapeur ou d'énergie électrique.
- Les procédés industriels : Sidérurgie, matériaux de construction, papiers, métaux non ferreux, chimie, pétrole et pétrochimie.
- Les transports : Terrestres, aériens, maritimes.
- L'incinération et le traitement des déchets : Ordures ménagères, déchets agricoles, combustion spontanée des décharges non contrôlées.

Trois conséquences majeures en découlent :

- L'accentuation de pathologies respiratoires

- L'appauvrissement des écosystèmes [Taylor, 1969, Heck et al. 1984]
- Une modification des systèmes climatiques à différentes échelles (planétaire à locale).

Le tableau I-2 ci-dessous montre la durée de vie de quelques polluants de l'air.

Tableau I-2. Durée de vie de certains composés organiques par rapport à OH, Cl, NO ₃ et O ₃ [Finlayson-Pitts et Pitts, 2000]				
Composé	Durée de vie			
	OH (1 x 10 ⁶ cm ⁻³)	Cl (1 x 10 ⁴ cm ⁻³)	NO ₃ (50 ppt)	O ₃ (100 ppb)
n-Butane	5 j	5 j	205 j	≥ 1300 ans
Trans-2-Butène	4,3 h	~ 4 j	35 min	36 min
Acétylène	14 j	~ 22 j ^a	≥ 188 j	≥ 400 j
Toluène	2 j	20 j	138 j ^b	≥ 400 j
HCHO	1,2 j	16 j	16 j	≥ 463 j
^a En utilisant $k(\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_2) = 5,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Atkinson et al. 1997b]				
^b En utilisant $k = 6,8 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Atkinson, 1994]				

La pollution photochimique (ou pollution photo-oxydante) est un ensemble de phénomènes complexes qui conduisent à la formation d'ozone troposphérique (l'un des principaux polluants incriminé à cause de son haut pouvoir oxydant qui peut affecter la santé humaine) [Cvitas et al. 2005] et d'autres composés oxydants (peroxyde d'hydrogène, aldéhydes, peroxy acétyl nitrate ou PAN...) à partir de polluants primaires (appelés précurseurs) tels que les oxydes d'azote et les Composés Organiques Volatils (COVs). Ceux-ci peuvent subir des transformations par voie chimique, ou par photolyse, ou par absorption du rayonnement Ultraviolet (UV) solaire dans les couches d'air proches du sol et dans la troposphère libre. Les principaux oxydants en phase gazeuse sont les radicaux OH, les atomes Cl, les radicaux NO₃ ainsi que l'ozone.

La pollution de l'air a des effets variés sur la santé et l'environnement et peut se manifester à différentes échelles géographiques.

I-1.2. Les échelles géographiques

Les problèmes de pollution de l'air existent à toutes les échelles du local au global. On peut les diviser en trois différentes échelles: locale, régionale et globale. L'échelle locale va jusqu'à environ 5 km, l'échelle régionale est de 50 à 500 km et la globale s'étend à tout l'écosystème.

I-1.2.1. L'échelle locale

L'échelle locale comprend la pollution que l'on rencontre au voisinage des sources de rejets : sites industriels, axes de circulations, installations de chauffage ou des zones d'agriculture intensive, etc. Les sources sont à l'origine de pollutions primaires présentant des risques directes pour la santé humaine.

Les polluants réunis dans cette échelle ont de courtes durées de vie et peuvent affecter une rue ou un quartier.

I-1.2.2. L'échelle régionale

Certains polluants dus aux activités humaines peuvent être transportés loin de leur source d'émission à des centaines, voire des milliers de kilomètres. Les principales manifestations de cette pollution à longue distance sont l'eutrophisation, la pollution photochimique ainsi que les pluies acides. Ces dernières sont notamment causées par l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique émis par incinération de certains déchets plastiques, ou l'ammoniac des activités agricoles, qui peuvent modifier les équilibres chimiques des milieux récepteurs en portant atteinte à la faune et la flore aquatique et contribuer à des carences nutritives engendrant ainsi des chutes de rendement et des lésions visibles chez les végétaux, ainsi que des jaunissements et la défoliation des arbres.

I-1.2.3. L'échelle globale

L'échelle globale concerne les phénomènes susceptibles d'affecter l'équilibre de l'écosystème Terre dans son ensemble, notamment l'effet de serre et le réchauffement climatique.

L'atmosphère laisse passer des rayonnements solaires, que le sol absorbe et réémet vers le haut sous forme d'autres rayonnements qui sont cette fois absorbés par l'atmosphère, ce qui la réchauffe et la fait renvoyer vers le sol une partie de l'énergie qui s'en échappait, contribuant à réduire la perte de chaleur et donc à augmenter la température du sol.

L'un des problèmes de pollution de l'air d'un caractère mondial est la libération de chlorofluorocarbures utilisés comme agents propulseurs dans les bombes aérosols et dans les climatiseurs et leur effet sur la couche d'ozone dans la haute atmosphère.

Un autre problème, de source naturelle, peut causer des effets globaux, c'est l'injection dans l'atmosphère de débris de particules fines par les volcans. Si suffisamment de matière est libérée, cela peut modifier le bilan radiatif. En effet, par le blocage du rayonnement solaire entrant, le degré de réchauffement diurne normal de la surface du globe est réduit. Pour exemple, un «mini-ice age» a été causé au milieu des années 1800, quand une montagne volcanique dans le Pacifique a éclaté. L'été de cette année a été beaucoup plus froid que d'habitude et de la neige est tombée en juillet en Nouvelle-Angleterre.

On rencontre principalement à cette échelle les polluants ayant de longues durées de vie.

I-2. Principaux oxydants troposphériques

Les réactions de photolyse sont connues depuis plusieurs années et de nombreux ouvrages ont été publiés sur le sujet [Finlayson-Pitts et Pitts, 2000; Seinfeld et Pandis, 1998; Le Cloirec, 1998]. Elles sont primordiales pour l'initiation de la chimie atmosphérique et sont à la fois sources et puits de la plupart des oxydants troposphériques, le radical hydroxyle OH, le radical nitrate NO₃, l'ozone et les atomes de chlore [Atkinson, 1997; Atkinson et al. 1997a].

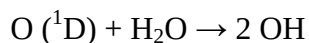
I-2.1. Le radical OH

Le radical OH est le principal oxydant troposphérique diurne. Du fait de sa très grande réactivité avec de nombreux composés traces atmosphériques, il contrôle leur durée de vie et par conséquent leur concentration dans l'atmosphère. Sa concentration moyenne dans la troposphère est estimée à 1×10^6 radicaux cm⁻³ sur 24 heures ou à 2×10^6 radicaux cm⁻³ sur 12 heures [Hein et al. 1997].

Les différentes sources de OH varient selon la nature propre ou polluée de l'atmosphère et comprennent des sources directes (photolyse directe ou décomposition chimique de molécules gazeuses) et indirectes (conversion de radicaux peroxy).

La source la plus importante de radicaux OH résulte de la photolyse de l'ozone dans sa bande d'absorption UV [DeMore et al. 1997] :





Dans une atmosphère polluée, d'autres sources peuvent produire des radicaux OH, notamment les photolyses de HONO et H₂O₂ :



Il convient de distinguer cette source primaire de OH et le recyclage de HO₂ par réaction avec NO et O₃ qui produit également des radicaux OH :



Le radical OH peut aussi être consommé par réaction avec NO₂ ou HO₂ et indirectement par la réaction de recombinaison de HO₂ qui sont des puits nets de OH :

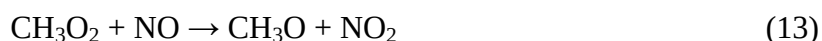


Ces réactions sont à distinguer des réactions de OH avec CO et les COVs qui mènent à la formation de radicaux HO₂ susceptibles de régénérer des radicaux OH :

Pour CO :



Pour CH₄ :



La figure I-1 montre les processus chimiques qui génèrent, suppriment ou interconvertissent les radicaux OH et leurs durées de vie (τ_{OH}) dans diverses atmosphères selon la concentration d'oxydes d'azotes considérés comme de bons indicateurs de pollution [Winer, 1985].

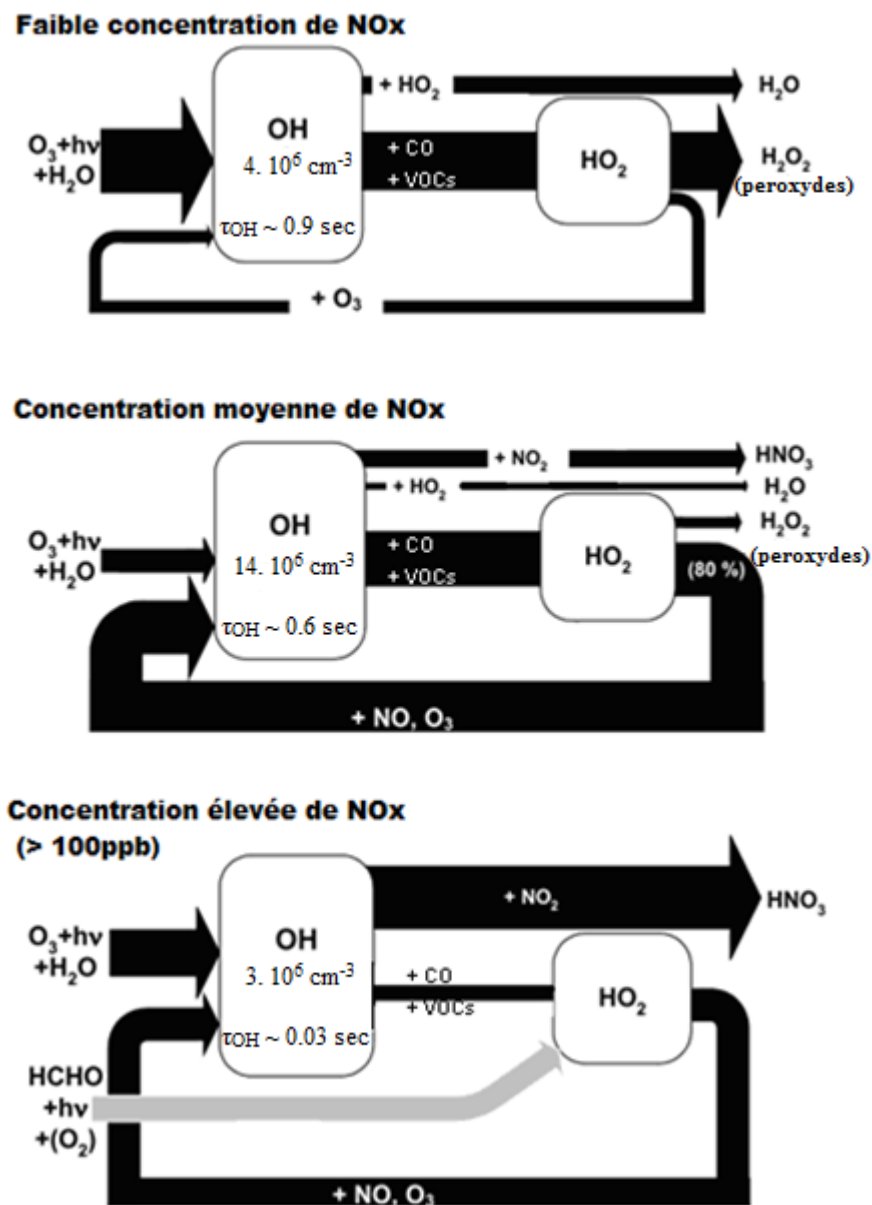
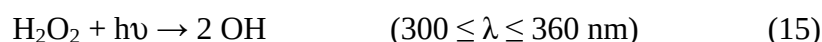


Figure I-1. Intensités relatives des sources et des puits du radical OH en fonction de la concentration en NOx [Winer, 1985]

En milieu riche en NOx, la réaction de OH avec NO_2 pour former HNO_3 devient le puits essentiel de OH (90%). Seuls 10% des radicaux OH sont convertis en radicaux HO_2 qui sont également produits par photolyse du formaldéhyde.

A l'inverse, en milieu pauvre en NO_x, les principaux puits de OH sont les réactions avec CO, CH₄ et les autres COVs. Une teneur moyenne en NO_x permet de recycler la majorité des radicaux OH par réaction de HO₂ avec NO. En l'absence de NO, ces radicaux HO₂ réagissent avec les radicaux peroxydes (RO₂) pour former H₂O₂ ou d'autres peroxydes (ROOH). Une minorité des radicaux HO₂ réagit avec O₃ pour régénérer les radicaux OH. Ces derniers peuvent également être générés par photolyse du H₂O₂ formé :



I-2.2. L'atome Cl

L'atome de chlore est très réactif et peut grandement affecter la composition chimique de l'atmosphère si sa concentration est suffisamment élevée. Il peut diminuer la durée de vie du méthane, gaz à effet de serre et d'autres composés similaires. Alternativement, Cl réagit rapidement avec les COVs, qui peuvent à leur tour conduire à la formation d'O₃ en présence de suffisamment de NO_x.

L'atome Cl est surtout présent en troposphère marine ou côtière. Il se forme en effet par réaction des aérosols de sel marin [Oum et al. 1998 ; Spicer et al. 1998] :



Puis:



Spicer et al. estiment que la concentration d'atomes Cl peut atteindre $1,3 \times 10^5$ radicaux cm⁻³ dans les zones côtières et dans la couche marine limite de la troposphère.

Bien que la concentration des radicaux OH soit plus élevée que celle des atomes de chlore, les réactions avec Cl ne sont pas négligeables et peuvent être importantes dans les zones côtières et marines. Ainsi, des composés organiques issus d'une oxydation amorcée par Cl ont été détectés en troposphère marine [Keene et al. 1993; Pszenny et al. 1993].

I-2.3. Le radical NO₃

Le radical nitrate, NO₃, étant donné sa photolyse rapide pendant la journée, joue un rôle important dans les transformations chimiques et dans la chimie nocturne, à la fois de la stratosphère et la troposphère [Wayne, 1991 ; Finlayson-Pitts et Pitts, 2000].

Le radical nitrate NO₃ est produit principalement par réaction de NO₂ avec l’ozone qui initie l’oxydation des COVs notamment les COVs insaturés suivant la réaction :



La dissociation de N₂O₅ est une source supplémentaire de formation de radicaux NO₃ :



N₂O₅ peut ainsi jouer le rôle d’un réservoir du radical NO₃ et aussi s’hydrolyser en présence d’humidité pour former l’acide nitrique.



La teneur troposphérique en NO₃ en milieu modérément pollué peut atteindre quelques centaines de pptv [Wayne et al. 1991].

I-2.4. L’ozone

La production d’ozone dans la troposphère est majoritairement d’origine photochimique (~90%) [Bridgman, 1990]. La production photochimique résulte du mécanisme suivant à des longueurs d’ondes comprises entre 300 et 420 nm :



L’ozone sera ensuite formé à partir de la réaction d’un atome O (³P) avec une molécule d’oxygène :



NO, à son tour, peut réagir avec O₃ pour former NO₂ ce qui établit un état quasi-stationnaire entre O₃, NO et NO₂ :



Ainsi, cet équilibre peut être rompu en présence de COVs par l'intermédiaire des radicaux peroxydes RO_2 car ils réagissent principalement avec NO pour l'oxyder en NO_2 :



Cette réaction entre en concurrence avec la réaction (25), ce qui entraîne une accumulation d'ozone dans la troposphère. Ce processus est décrit en détail dans la figure I-2 (les temps sur la figure correspondent aux temps nécessaires pour que les réactions se fassent) :

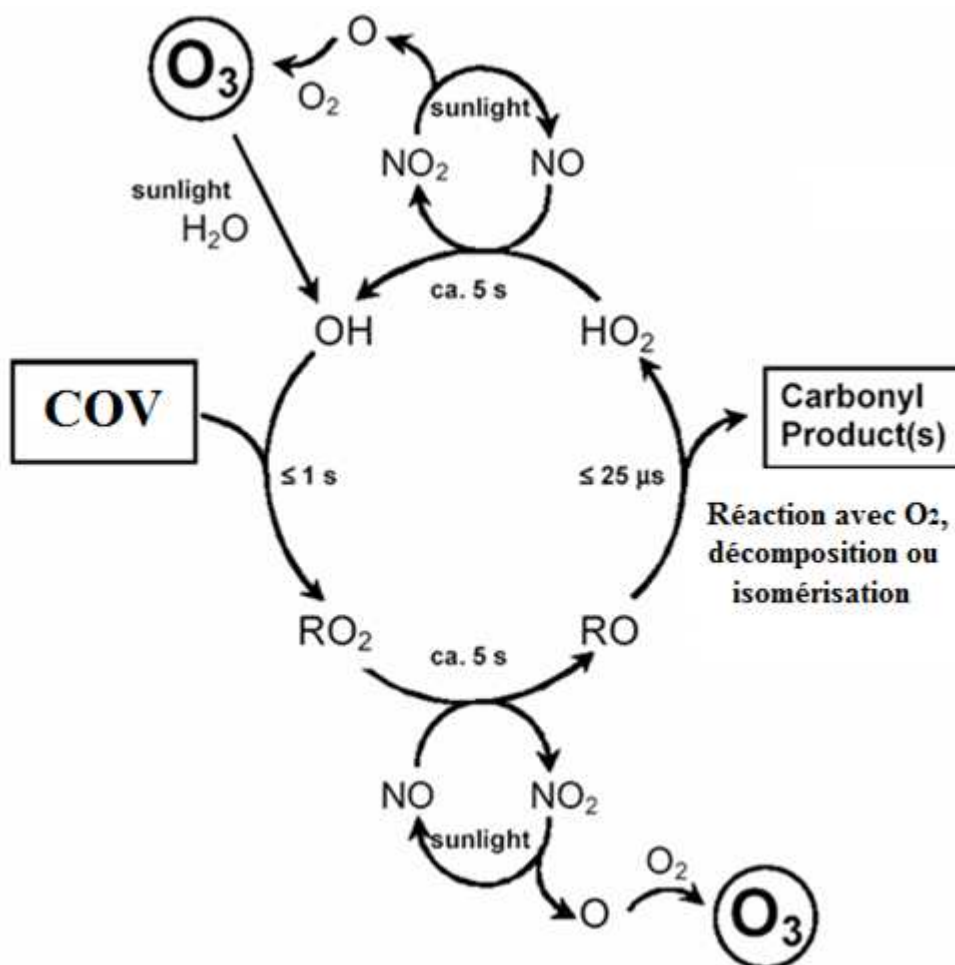


Figure I-2. Processus chimiques de dégradation des COVs générant de l'ozone

Bien que la photolyse de NO_2 soit la source majeure d'ozone (source diurne), sa durée de vie atmosphérique est suffisamment longue pour qu'il puisse persister durant la nuit et être transporté sur de longues distances. L'ozone peut donc jouer un rôle important dans la chimie troposphérique à la fois diurne et nocturne.

I-3. Composés Organiques Volatils (COV)

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

I-3.1. Définition des COVs

Les COVs regroupent une multitude de substances qui peuvent être d'origine biogénique (naturelle) ou anthropique (humaine), appartenant à différentes familles chimiques. Ils sont toujours composés de l'élément carbone et d'autres éléments tels que l'hydrogène, les halogènes, l'oxygène, le soufre...

D'après la Directive du 11 mars 1999 (1999/13/CE), relative à la réduction des émissions de composés organiques, les composés organiques volatils sont définis comme tout composé, à l'exclusion du méthane, contenant du carbone et de l'hydrogène, ce dernier pouvant être partiellement ou totalement substitué par d'autres atomes (halogènes, oxygène, soufre, phosphore ou azote) et ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières. On parle alors de COVNM (composés organiques volatils non méthaniques) ; le méthane étant exclu compte tenu de sa faible réactivité et de sa non-dangerosité sur la santé humaine. Les COVNM comprennent plusieurs centaines d'espèces et 23 grandes familles tels que les alcanes, les alcools, les aldéhydes, les alcènes, les alcynes, les cétones, les esters, les hydrocarbures aromatiques et autres composés carbonylés, *etc.* [www.citepa.org].

Cette définition n'est pas unanime. Ainsi, aux Etats-Unis, la pression de vapeur minimale des COVs est fixée à 0,13 Pa, et des composés comme les halogénures de méthane ne sont pas comptabilisés.

Néanmoins, ces définitions englobent toutes un grand nombre de composés atmosphériques d'origine anthropique ou biogénique. Notre étude se limite à l'étude des COVs oxygénés, c'est-à-dire comprenant au moins un atome d'oxygène, comme c'est le cas de nombreux solvants ou de composés émis par combustion.

I-3.2. Sources des COVs

A l'échelle planétaire, les sources naturelles (géologiques ou biologiques tant animales que végétales [Dumergues, 2003]) des COVs représentent 90% des rejets [www.ademe.fr], mais en France, comme dans toutes les régions industrialisées, la part des sources naturelles est très inférieure à la part des sources anthropiques (16 % des émissions totales, [www.ademe.fr]). La répartition française des émissions par secteur d'activité est donnée sur la figure I-3.

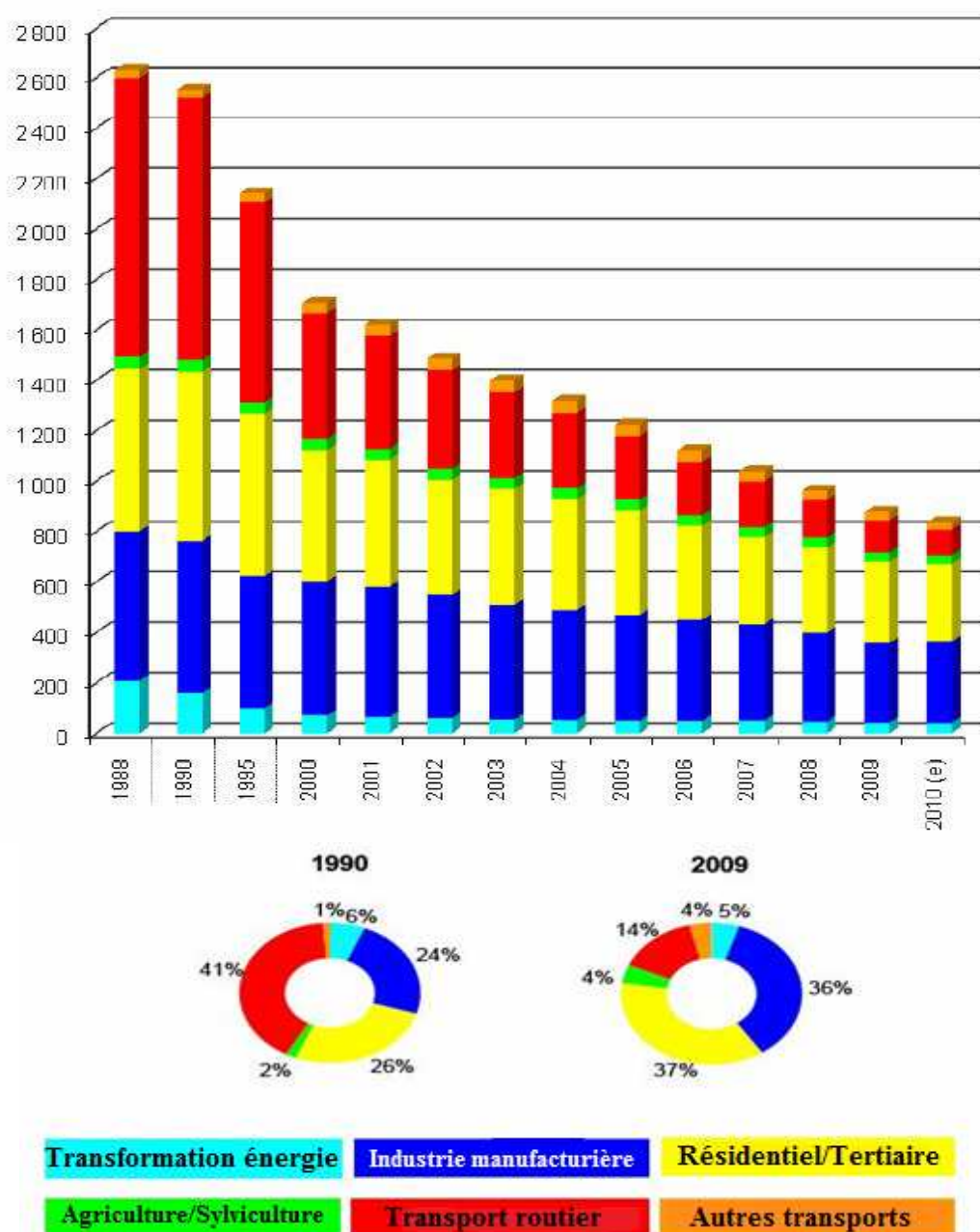


Figure I-3. Evolution des émissions atmosphériques des COVNM par secteur en France métropolitaine en kt [Citepa, 2011]

Les émissions de COVNM de la France métropolitaine ont fortement baissé depuis 1988 (plus de 50 % de diminution entre 1988 et 2010).

La répartition des émissions par secteur d'activité a fortement évolué. En 1990, le secteur du transport routier prédominait largement avec près de 40% des émissions totales alors qu'en 2009, celui-ci ne représente plus que 14% des émissions totales.

Les composés prépondérants participant aux émissions de ce secteur sont les alcanes (environ 50% des émissions) et les composés aromatiques (environ 28% des émissions).

En 2009, le résidentiel/tertiaire est le premier secteur avec 37% des émissions totales [Citepa, 2011].

L'utilisation de produits à usage domestique (insecticides, cosmétiques, cire, parfums, *etc.*), colles, produits de nettoyage (détergents, décapants, détachants, diluants, alcools à brûler, essences de térébenthine, *etc.*) ou dans le bâtiment (mousses isolantes, peintures, moquettes, linoléum, vernis, bois des charpentes et des planchers, colles, *etc.*) est la principale source de ces émissions.

L'industrie manufacturière occupe la seconde position avec 36% des émissions en 2009, les COVs y sont largement utilisés pour leur capacité à s'évaporer après utilisation à des fins de nettoyage, de mélange et autres. A titre d'exemples, il est possible de répertorier leur utilisation dans des domaines aussi variés que le traitement de surface, le dégraissage des métaux, la fabrication de peintures et d'adhésifs, l'imprimerie, la pétrochimie, l'extraction en pharmacie, l'industrie du caoutchouc et du pneumatique, les textiles, le nettoyage à sec, le raffinage du pétrole et enfin l'agroalimentaire.

La combustion des énergies fossiles dans les installations de combustion fixes (sous la forme de benzène, toluène, xylène et acétone) est une faible source d'émissions alors que la biomasse consommée dans les petites installations de combustion domestiques (lors de la cuisson des aliments au gaz ou dans la fumée de tabac) est une source plus importante [Leach et al. 1999; Zou et al. 2003].

Pour exemples, le benzène est retrouvé dans les peintures, les solvants ; le toluène dans les peintures, diluants, vernis, colles, produits de vitrification ; le formaldéhyde dans les colles pour bois agglomérés, les colles et adhésifs, les tissus, les peintures et enduits, les papiers, les cosmétiques, les détergents, les meubles, les tapis, la fumée de tabac...

Les solvants oxygénés ont une place prédominante, avec en premier lieu les alcools et les esters. Ils servent les marchés de l'automobile (peinture, nettoyage du métal) et des biens industriels (conditionnements flexibles, revêtements, adhésifs, agrochimie, textile, cuir) ou de consommation. Les esters sont notamment utilisés dans la formulation de peinture, de laques, d'adhésifs et d'encre, et possèdent un pouvoir solvant élevé. Biodégradables, ils sont la principale alternative aux solvants chlorés.

Les alcools, quant à eux, sont utilisés dans la formulation de détergents, de produits de soins personnels (éthanol dans les parfums, isopropanol comme alcool à friction), de revêtements (nitrate de cellulose), adhésifs et encres.

D'après les informations de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (Ademe) du 20 Octobre 2005 [www.ademe.fr], la quantité de composés hydrocarbonés, oxygénés et chlorés dans les solvants commercialisés en Europe tend à diminuer. La figure I-4 confirme cette tendance se traduisant par une baisse de la consommation totale des solvants.

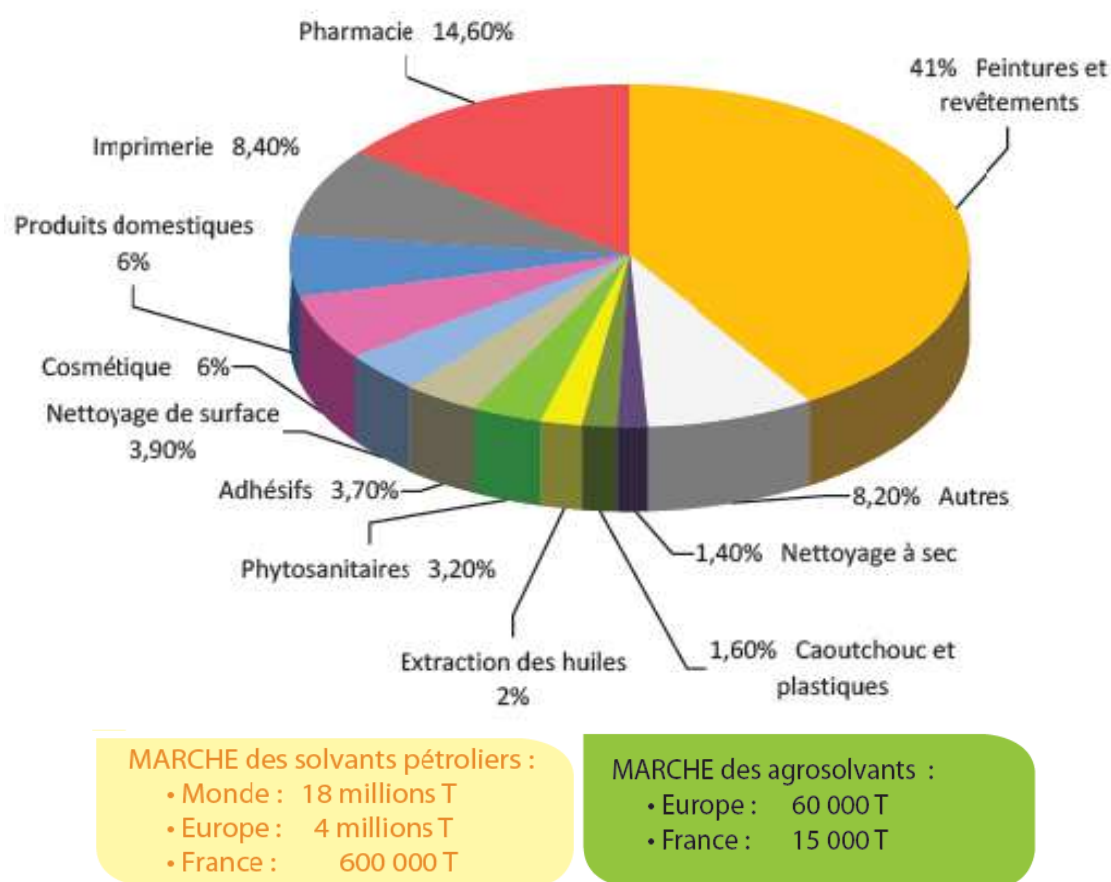


Figure I-4. Répartition du marché des solvants en Europe selon leur application [Ademe, rapport 2005]

Même si la diminution des émissions des COVs non biogéniques n'est pas à négliger, les effets néfastes des COVs notamment d'un point de vue toxicologique persistent. En effet, du fait de leur volatilité, ils ont l'aptitude à se propager plus ou moins loin de leur lieu d'émission, entraînant ainsi des impacts directs et indirects sur l'homme ainsi que sur l'environnement.

I-3.3. Impacts des COVs sur la santé et l'environnement

La pollution atmosphérique urbaine consiste en une série d'impacts sur la santé humaine et le bien-être, les matériaux et la végétation (y compris l'agriculture urbaine). Ces impacts dépendent bien sûr en premier lieu des niveaux de pollution, mais aussi d'autres facteurs tels que le climat, le mode de vie et la possibilité d'interaction entre différents composants.

- *Effets sur la santé*

Les COVs affectent la santé de l'homme de par leur effet dans la troposphère et de par leur action directe sur l'organisme.

En raison de la volatilité des COVs et par conséquent de leur grande présence dans l'air, la principale voie d'exposition aux COVs est l'inhalation, les substances sont alors partiellement ou totalement absorbées au niveau des poumons. Ensuite, ils sont distribués à travers le sang à l'ensemble de l'organisme. En fonction de leurs propriétés, ils vont se retrouver dans de nombreux organes et représenter ainsi un danger sanitaire plus ou moins important. Une transformation métabolique, notamment au niveau du foie, a en général lieu et aboutit à la formation de métabolites, souvent hydrosolubles et qui pourront donc être éliminés par voie rénale. Le benzène, à titre d'exemple, serait associé au risque de leucémie [Charpin et al. 2004] et provoquerait des troubles digestifs et neuropsychiques tels que l'irritabilité, ainsi que des troubles de la mémoire et du sommeil. Sa toxicité s'expliquerait par la formation d'intermédiaires radicalaires (dérivés époxybenzène, phénoxy...) très réactifs et susceptibles de se combiner avec les protéines et acides nucléiques cellulaires. De même, le formaldéhyde serait impliqué dans des cancers du rhinopharynx et de la cavité nasosinusale [Gérin et al. 2003]. Il possède une forte réactivité qui lui permettrait également de se combiner aux acides nucléiques et protéines des tissus et de se transformer en acide formique.

Par ailleurs, des études portant sur l'exposition aux solvants ont montré un lien entre exposition et altérations de la reproduction ou du développement. En effet, des liens entre l'exposition aux solvants et les concentrations en hormones de la reproduction, notamment la FSH, ont été observés chez l'homme, ce qui indique un effet potentiel des

solvants sur la fonction de reproduction [Luderer et al. 2004]. De plus, pour le formaldéhyde, des effets sur la reproduction ont été observés chez des femmes professionnellement exposées. Une augmentation du risque d'avortements spontanés, ainsi qu'une diminution de la fertilité ont notamment été observées [Taskinen et al. 1999]. Pour le xylène, il a été constaté une augmentation du taux d'avortements spontanés chez des femmes exposées aux vapeurs de ce COV [Taskinen et al. 1994]. De même, des expositions quotidiennes à de faibles niveaux de toluène peuvent induire une diminution de la fertilité chez la femme et une augmentation du risque d'avortement spontané chez des salariées qui y sont exposées au cours des premiers mois de leur grossesse, pour des niveaux d'exposition de l'ordre de 50 à 150 ppm [Plenge-Bonig et Karmaus, 1999 ; Taskinen et al. 1994].

Les COVs peuvent aussi avoir des impacts indirects sur la santé humaine puisque ce sont des éléments constitutifs de la pollution photochimique qui est composée d'un mélange variable de polluants dont le principal est l'ozone, qui est un gaz irritant pour le système respiratoire et dont la production s'accompagne d'autres espèces aux propriétés oxydantes (aldéhydes, acide nitrique, composés organiques nitrés..).

Les caractéristiques toxicologiques de certains COVs sont reportées sur le tableau I-3 :

Tableau I-3. Caractéristiques toxicologiques de quelques COVs [Le Cloirec, 1998]				
Composé	Volatilité	Pénétration cutanée	Pouvoir irritant	Toxicité spécifique
Acétate d'éthyle	+++	+	++	-
Acétone	+++	+	+	-
Benzène	+++	++	+	Moelle osseuse cancérogène
Dichlorométhane	+++	+	+++	Intoxication par le CO
Ether de glycol à chaîne courte	+	++	+	Moelle osseuse testicule,tératogène
Ethylène glycol	+	0	++	Rein (en toxicité aigüe)
n-hexane	++	++	+	Nerf périphérique
Isopropanol	++	0	+	-
Méthanol	++	++	+	Nerf optique (en toxicité aigüe)
Méthyl butyl cétone (MBK)	+	+	+	Nerf périphérique
Perchloréthylène	++	+	++	Cancérogène ? (cancer du foie)
Styrène	+++	++	++	Moelle osseuse, foie Cancérogène ?
Tétrahydrofurane	+++	++	+++	Foie Nerfs
Toluène	++	+	+	Système nerveux central Tératogène ?
Trichloroéthylène	++	++	++	Cœur Cancérogène
Xylène	+	++	+	Foetotoxique

- *Effets sur l'environnement*

Sous l'effet du rayonnement solaire de courte longueur d'onde et en présence d'azote, de l'ozone (O_3) est généré suite à la dissociation du dioxyde d'azote. Cet ozone est un polluant photochimique qui se produit dans la troposphère c'est à dire à une altitude de 0 à 10-16 km du sol. Il peut provoquer des effets sur la flore en accélérant le phénomène de vieillissement [Mégie et al. 1994], ainsi qu'en réduisant la durée du cycle végétatif et de l'activité de photosynthèse [Krupa et al. 1994]. Il peut également agir sur les matériaux en provoquant un vieillissement prématuré des caoutchoucs ou des plastiques [Le Cloirec, 1998].

Par ailleurs, la dégradation de certains COVs conduit à la formation de gaz à effet de serre (O_3 , CO_2 , $HCHO..$) dont l'excès favorise l'augmentation de la température globale de la Terre [Royer et al. 2002] et contribue ainsi au réchauffement climatique [IPCC, 2001].

Les COVs et leurs produits secondaires ont donc des effets directs et indirects sur notre santé et l'environnement. Mais comment se dégradent-ils dans la troposphère ?

I-3.4. Mécanismes d'oxydation dans l'atmosphère

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

- Par photolyse directe sous l'effet du rayonnement solaire.
- Par réaction avec les principaux oxydants présents dans l'atmosphère (radicaux OH et NO_3 , l'atome Cl et O_3).

I-3.4.1. Oxydation des COVs par photolyse

La figure I-5 montre le rayonnement solaire qui atteint la troposphère dans la gamme du visible et du proche UV (290-800) nm. La photolyse est une voie d'élimination des COVs dans l'atmosphère.

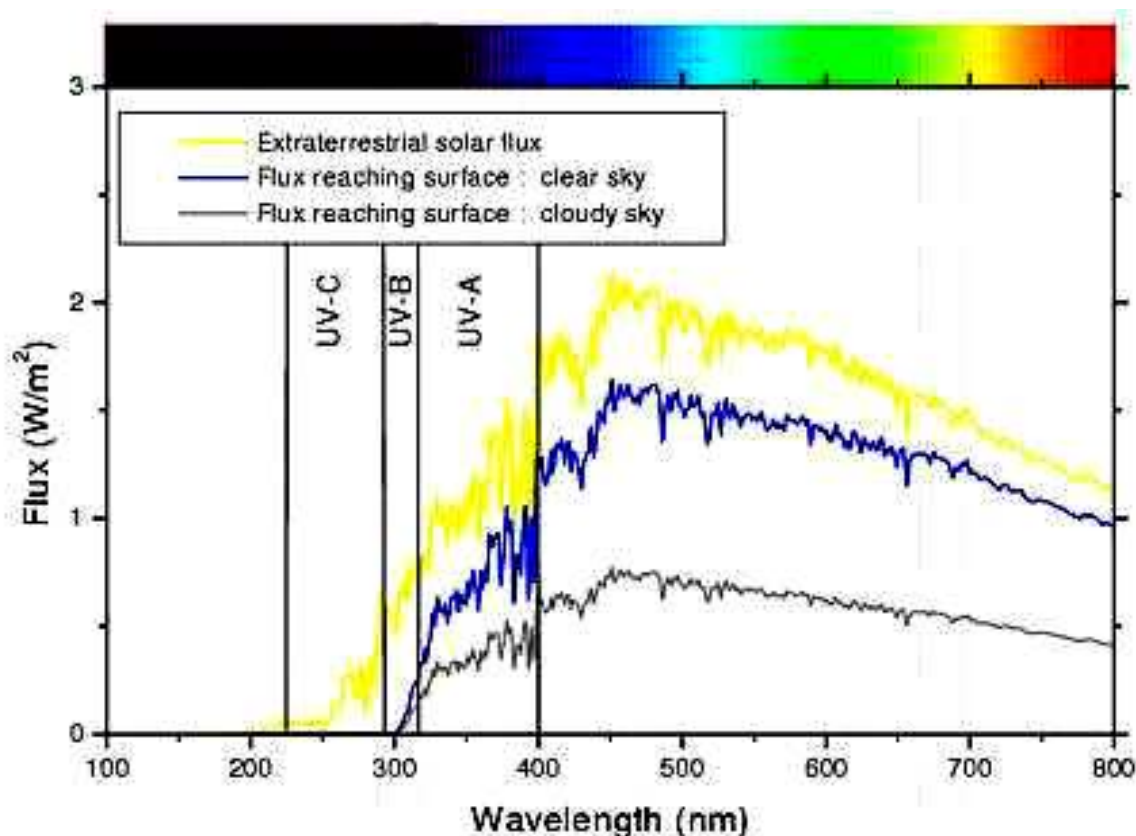


Figure I-5. Spectre solaire [Turpin, 2004]

La photolyse d'une molécule dépend de trois critères :

- Le spectre de la lumière excitatrice
- Leur capacité à absorber la lumière UV-Visible
- Les rendements quantiques des différents phénomènes photochimiques

L'acétone, par exemple, présente un maximum d'absorption autour de 270nm. Sa dégradation photolytique sera donc faible dans la basse troposphère ($290 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$) et plus importante dans la haute troposphère [Gierczak et al. 1998].

I-3.4.2. Oxydation des COVs par réaction avec les oxydants atmosphériques

La majorité des dégradations dans la troposphère est amorcée par une réaction radicalaire incluant les radicaux OH (jour) et NO₃ (nuit). La formation de radicaux se réalise par rupture homolytique d'une liaison chimique soit thermiquement, soit photochimiquement ou par réactions radicalaires initiatrices [Le Cloirec, 1998] (figure I-6).

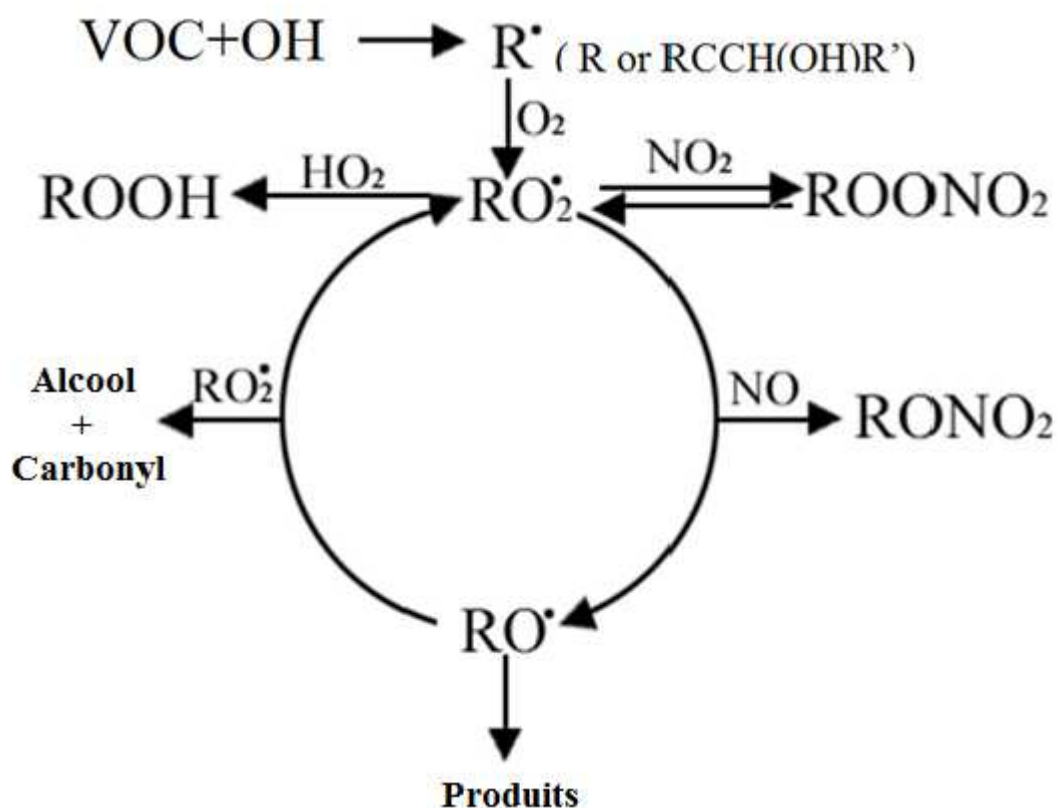
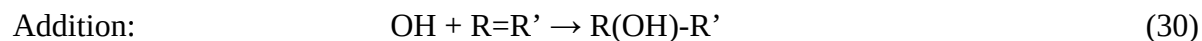
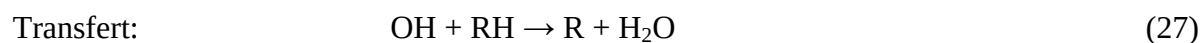


Figure I-6. Oxydation des COVs avec OH dans la troposphère [Atkinson, 2000]

- Oxydation des COVs par OH, NO₃ et Cl

Les radicaux OH, NO₃ et Cl réagissent de deux manières selon la nature des COVs ; par transfert d'hydrogène pour les COVs saturés et par addition sur une double liaison pour les COVs insaturés.



Les radicaux formés dans ces réactions réagissent très rapidement avec l'oxygène, pour former des radicaux peroxy (RO_2) :



- *Evolution des radicaux peroxy*

L'évolution des radicaux peroxy dépend de la concentration en NO_x .

En milieu riche en NO_x , les RO_2 réagissent majoritairement avec NO et produisent des radicaux alkoxy :



La réaction de RO_2 avec NO produit aussi des nitrates organiques RONO_2 :

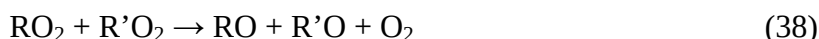


L'importance de cette voie devient significative pour les RO_2 de grandes tailles. Ces derniers réagissent également avec NO_2 pour former des peroxy nitrates :



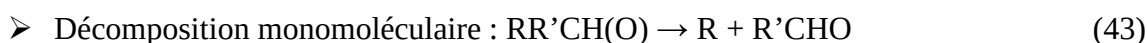
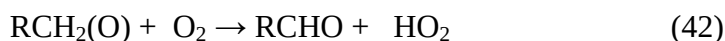
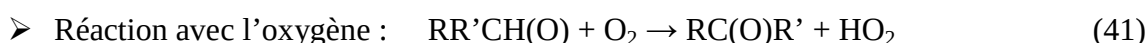
Les peroxy nitrates sont thermiquement peu stables et se décomposent rapidement.

En milieu pauvre en NO_x , les réactions avec HO_2 ou avec un autre RO_2 sont possibles :

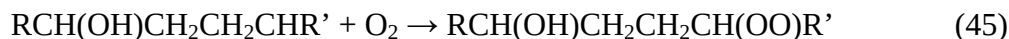


- *Evolution des radicaux alkoxy*

Les radicaux alkoxy peuvent réagir selon trois voies différentes :

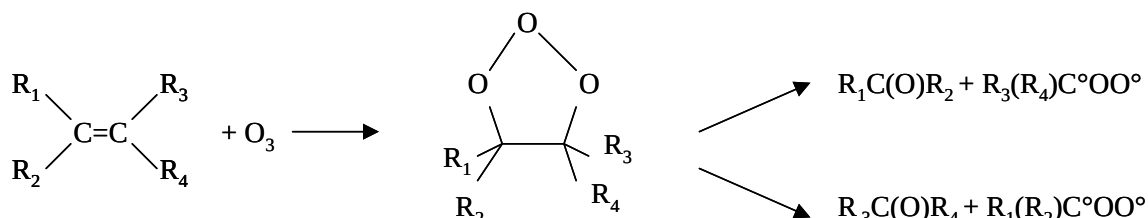


- Isomérisation : possible pour les composés ayant une grande chaîne carbonée, par l'intermédiaire d'un cycle à 5 ou 6 atomes [Atkinson et al. 1983].



- *Oxydation des COVs par l'ozone*

L'oxydation des COVs par l'ozone est une addition sur une double liaison. Cette addition conduit à la formation d'un iso-ozonide qui se décompose rapidement selon deux voies possibles pour former un composé carbonylé et un radical de Criegee.



Le radical de Criegee est très instable et peut ensuite, soit se décomposer spontanément, soit se stabiliser par collisions.

I-4. Les COVs Oxygénés

Les Composés Organiques Volatils Oxygénés (COVO) appartiennent à la grande famille des composés organiques et comprennent les carbonyles, les alcools, les esters, les éthers, les peroxydes organiques et les hydroperoxydes organiques.

Les COVOs ont des sources primaires et secondaires complexes. D'une part ils sont émis directement dans l'atmosphère à partir d'une multitude de sources anthropiques et naturelles.

Les sources biogéniques des COVs dans l'atmosphère sont très nombreuses : végétales, marines et sols [Dumergues, 2003]. L'émission des alcools par des sources naturelles provient principalement de sources végétales.

Les COVOs ont une large utilisation dans l'industrie. Du fait de leurs propriétés physiques, la plupart sont utilisés comme solvants. Ils sont également utilisés pour la synthèse d'autres composés organiques.

D'autre part, ils sont des produits, dans les voies d'oxydation en phase gazeuse, de composés organiques dans l'atmosphère. La dégradation des COVOs dans l'atmosphère se fait principalement par réaction avec les radicaux OH, mais aussi par photolyse [Atkinson, 1989; Atkinson, 1995]. Cependant, les procédés de dégradation ne sont bien compris que pour quelques composés et le sont moins, voire pas du tout, pour la plupart d'entre eux.

Les dernières années ont vu un intérêt croissant pour le rôle des COVs Oxygénés en raison de l'amélioration des technologies d'analyse et d'une compréhension plus profonde des processus photochimiques. A titre d'exemple, l'acétone qui est un composé ayant un impact significatif sur la chimie de l'atmosphère, et notamment dans la haute troposphère, où la photolyse conduit à la formation du peroxyacétylnitrate (PAN) [Jaeglé et al. 2001; McKeen et al. 1997; Singh et al. 1994, 1995; Wennberg et al. 1998].

Les COVOs peuvent également contribuer au carbone organique dans les aérosols [Jang et al. 2002; Kalberer et al. 2004; Li et al. 2001; Tabazadeh et al. 2004]. En plus de leur impact photochimique, plusieurs de ces composés sont nocifs pour la santé humaine particulièrement en milieu urbain. Ils affectent les voies respiratoires et irritent les yeux et certains d'entre eux sont soupçonnés d'être cancérogènes et mutagènes [Kean et al. 2001; Sin et al. 2001].

Pour les alcools, la réaction avec les radicaux OH est leur principale voie de dégradation dans la troposphère. En raison de la forte énergie de la liaison du groupement -OH, les radicaux OH pourraient essentiellement arracher l'atome H sur d'autres sites.

L'arrachement de l'hydrogène par le radical hydroxyle est aussi le processus de dégradation dominant pour les esters. Des études récentes sur la cinétique de la réaction de OH avec des esters ont rapporté qu'il pourrait y avoir une réaction alternative parallèle à l'arrachement direct de l'atome H se produisant par formation d'un produit d'addition qui se décompose en produits.

I-4.1. Applications des COVs Oxygénés

I-4.1.1. Additifs aux carburants

Les COVs Oxygénés sont utilisés comme additifs aux carburants. En France, leur incorporation est autorisée à hauteur de 5% pour l'éthanol et 15% pour les éthers. Ces composés peuvent être incorporés dans les carburants sans modification des performances du moteur et sans aménagement préalable de celui-ci.

Additionnés à l'essence, ces additifs oxygénés remplissent plusieurs fonctions, ils améliorent l'indice d'octane, permettant de réduire la teneur des composés aromatiques (benzène, toluène..) et réduire ainsi les émissions d'échappement des véhicules. Ils augmentent également la teneur en oxygène de l'essence lui conférant une combustion plus complète et réduisant ainsi les émissions de CO des véhicules thermiques.

Et enfin, l'oxygène provenant de sources renouvelables comme l'éthanol à partir de maïs, de canne à sucre, et de la cellulose et les esters méthyliques d'acides gras à partir de graisses animales et d'huiles végétales améliorent la sécurité énergétique et réduisent les émissions de gaz à effet de serre.

I-4.1.2. Solvants

Les composés oxygénés sont largement utilisés comme solvants dans des industries très diverses (figure I-4).

Les acétates ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OR}$) et les cétones ($\text{R}_1\text{C}(\text{O})\text{R}_2$) sont présents dans les peintures, les encres, les vernis et les colles. L'acétone est un solvant de polymères.

Du fait de leurs caractéristiques 'olfactives et gustatives', les esters ($\text{R}_1\text{C}(\text{O})\text{OR}_2$) interviennent dans la composition de parfums et d'arômes pour la nourriture. Ils sont également présents naturellement dans certains fruits.

I-5. Les hydrofluorocarbures

La reconnaissance de l'impact défavorable des chlorofluorocarbures (CFC) sur l'environnement a mené à un effort international pour remplacer ces composés par d'autres écologiquement plus acceptables [Molina et Rowland, 1974 ; Farman et al. 1985]. Les hydrofluorocarbures (HFC) sont devenus largement utilisés comme des remplaçants aux CFCs. Les HFCs ne contiennent pas de chlore et ne présentent donc aucun danger pour la couche d'ozone s'ils sont transportés dans la stratosphère [Wallington et al. 1994 ; Hurley et al. 2008a]. De plus, la présence de la double liaison leur confère une réactivité importante vis-à-vis de OH et donc une durée de vie plus faible que les CFCs dans l'atmosphère. Mais ce sont néanmoins des gaz contribuant à l'effet de serre.

Les hydrofluorocarbures (HFC) sont composés d'atomes de carbone, de fluor et d'hydrogène. Ils sont utilisés comme agents réfrigérants dans la réfrigération et la climatisation, agents de propulsion des aérosols, agents d'expansion des mousses. Ce sont des gaz de substitution de

seconde génération aux CFCs (chlorofluorocarbures), après ceux de première génération, les HCFCs (hydrochlorofluorocarbures). Les CFCs et les HCFCs sont des substances qui appauvrissent la couche d'ozone et sont donc réglementés par le Protocole de Montréal.

La figure ci-dessous montre les émissions atmosphériques des HFCs par secteur d'activité en France.

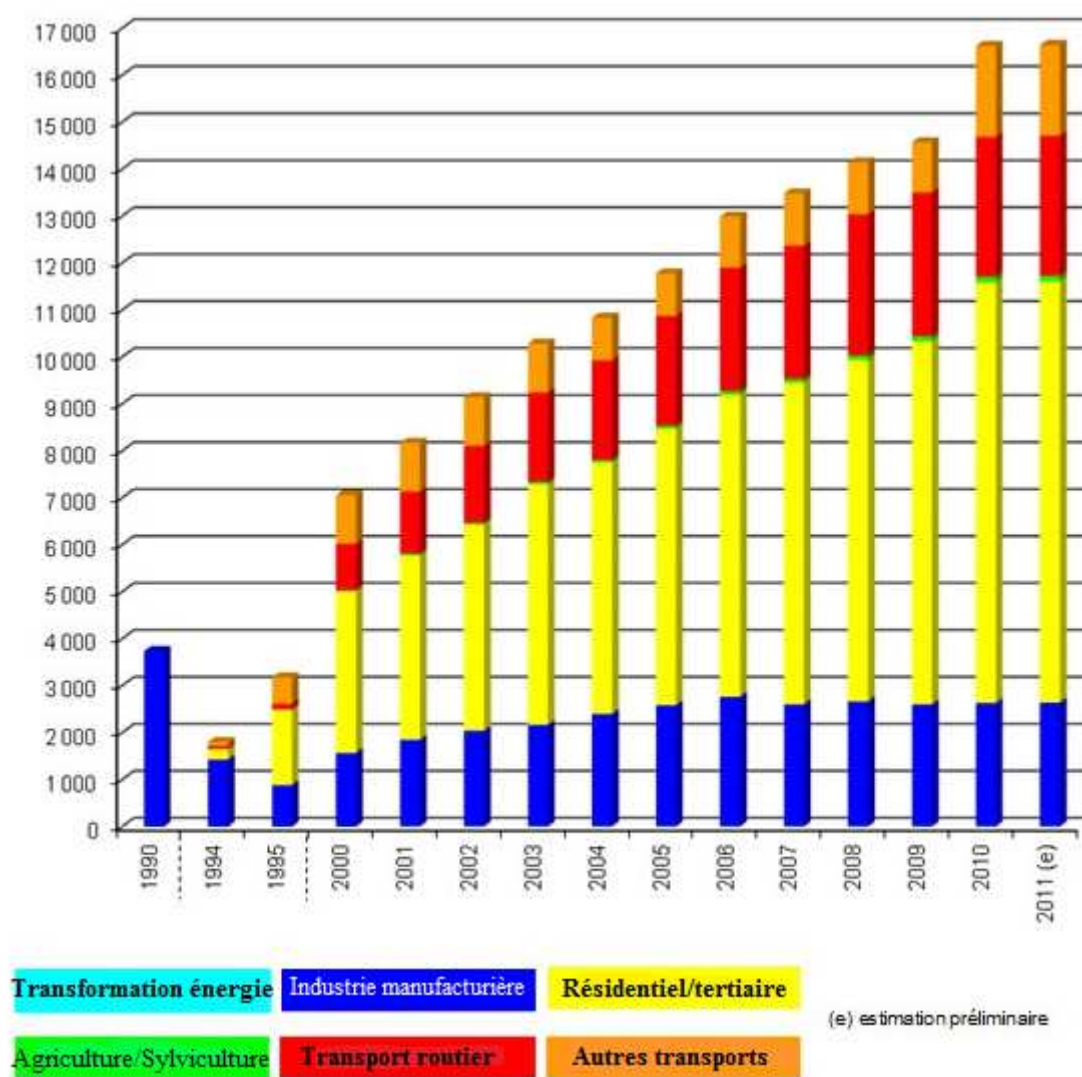


Figure I-7. Emissions atmosphériques des HFCs par secteur d'activité en France métropolitaine en kilotonne CO₂ équivalent (kt CO₂e) [Citepa, 2012]

Selon Citepa et comme le montre la figure ci-dessus, les émissions des HFCs ont très fortement augmenté (+345% soit une hausse de 12,9 Mt CO₂e) depuis 1990.

En 1990, seul le secteur de l'industrie manufacturière contribuait aux émissions, tandis qu'en 2010 tous les secteurs y contribuent, 54% des émissions totales de HFCs pour le résidentiel/tertiaire, 18% pour le transport routier, 16% pour l'industrie manufacturière, 11%

pour les transports hors routier et moins de 1% pour la transformation d'énergie et l'agriculture/sylviculture.

Dans le secteur résidentiel/tertiaire, les principales sources sont la réfrigération commerciale et domestique (5695 kt CO₂e en 2010) et l'utilisation d'aérosols (3118 kt CO₂e en 2010).

Dans le secteur du transport routier, les rejets liés à la climatisation automobile croissent visiblement depuis 1995 jusqu'en 2010 [Citepa, 2012].

Dans l'industrie manufacturière, des réductions ont été opérées dès 1992 par la mise en place de systèmes de traitement qui ont permis une première baisse des émissions totales de HFCs en France jusqu'en 1995. Depuis, et suite à l'interdiction des CFCs, l'utilisation des HFCs comme substituts augmente et contribue à l'accroissement des rejets, tout en présentant un impact moindre sur la destruction de l'ozone stratosphérique.

Les émissions du secteur des transports autres que le routier, proviennent essentiellement du transport aérien (utilisation d'aérosols). La forte augmentation constatée en 2010 provient de la hausse des ventes d'aérosols cette année-là.

Il est important de rappeler que la nature chimique des composés compris dans l'ensemble des HFCs émis a une incidence importante sur les émissions exprimées en équivalent CO₂ (une tonne d'équivalent CO₂ d'un gaz = tonne du gaz x PRG du gaz, ce dernier étant le Potentiel de Réchauffement Global, défini comme l'unité de mesure de l'effet d'un gaz à effet de serre sur le réchauffement climatique par rapport à celui du CO₂).

I-6. Motivation de ce travail

Les composés oxygénés, tels que les alcools et les esters, sont de plus en plus utilisés comme substituts pour des solvants plus traditionnels. Les alcools peuvent être ajoutés aux carburants afin de maintenir les performances en augmentant l'indice d'octane. Les oxydations d'éthers conduisent à la formation d'esters, qui sont également admis dans l'atmosphère par le biais de leur utilisation à grande échelle en tant que solvants et arômes. En outre, les composés carbonylés ont été largement employés dans les fabrications industrielles. Afin de comprendre l'effet de ces composés sur la chimie troposphérique, leur durée de vie atmosphérique, les produits de dégradations et les sources possibles doivent être déterminés.

L'hexafluoroisobutène (HFIB) étudié a, quant à lui, plusieurs applications commerciale et industrielle (réfrigérant, nettoyage des agents de gravure..). Ainsi, l'évaluation de l'impact

atmosphérique de ce composé qui serait une possible alternative aux CFCs exige des études cinétiques et mécanistiques détaillées pour déterminer sa durée de vie atmosphérique avant une éventuelle production à grande échelle.

Ce travail a donc nécessité la mesure des constantes de vitesse de la réaction d'une série d'esters, d'alcools saturés et d'un HFC insaturé avec le radical hydroxyle OH, utilisant à la fois la méthode absolue ; la Photolyse Laser Pulsée couplée à la Fluorescence Induite par Laser (PLP-LIF) ainsi que la méthode relative ; la Chambre de Simulation Atmosphérique (CSA). Des comparaisons ont été faites entre ces deux méthodes, la méthode théorique SAR et les données de la littérature antérieures.

Les constantes de vitesse ont également été déterminées dans ce travail pour la réaction des composés étudiés avec l'atome de chlore en utilisant la méthode relative (CSA). Les radicaux hydroxyles et les atomes de chlore ont des modes similaires d'attaque dans leur réaction avec les composés organiques, avec l'atome Cl qui réagit généralement beaucoup plus rapidement que le radical OH.

Les études des produits des oxydations de OH des trois alcools choisis ont été examinées en utilisant des méthodes analytiques diverses (IRTF, CPG-DIF et CG-SM). Les informations de distribution des produits sont utilisées afin d'interpréter les mécanismes de dégradation des alcools étudiés dans la troposphère.

Techniques expérimentales

Nous avons déterminé les constantes de vitesse de réaction de trois alcools saturés $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ et $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHOH}$, de trois esters $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ainsi que d'un hydrocarbure insaturé $((\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2)$ avec OH et Cl.

Pour cela, on a utilisé deux techniques expérimentales :

-La Photolyse Laser Pulsée couplée à la Fluorescence Induite par Laser (PLP-FIL) a permis de mesurer, par une méthode absolue et en fonction de la température, les constantes de vitesse des réactions $\text{COV} + \text{OH}$.

-La Chambre de Simulation Atmosphérique (CSA) 200 L a été utilisée pour des mesures par une méthode relative des constantes de vitesse des réactions $\text{COV} + \text{OH}$ et $\text{COV} + \text{Cl}$ à température ambiante.

-La Chambre de Simulation Atmosphérique (7300 L) a été utilisée pour l'identification des produits des réactions des COV avec OH ainsi que pour calculer leurs rendements et leurs durées de vie dans l'atmosphère.

II-1. Photolyse Laser Pulsée couplée à la Fluorescence Induite par Laser (PLP-FIL)

Cette méthode, schématisée sur la figure II-1, a été préalablement décrite en détail [Mellouki et al. 1994; Téton, 1995; Téton et al. 1995]. Par conséquent, seul l'essentiel sera rappelé ici.

II-1.1. Dispositif expérimental

La Photolyse Laser Pulsée couplée à la Fluorescence Induite par Laser a été utilisée pour mesurer les constantes de vitesse de réaction du radical hydroxyle OH. Ce dernier est produit en un temps très court (quelques ns) par un faisceau laser pulsé traversant la cellule contenant le mélange réactionnel. La cinétique de la réaction du radical avec le composé étudié est suivie par mesure de la concentration en temps réel des radicaux OH, proportionnelle au signal de fluorescence induite par laser.

➤ Cellule de photolyse

Elle est constituée d'un réacteur en Pyrex d'environ 200 mL, dotée d'une double paroi à l'intérieur de laquelle circule un fluide cryogénique dont la température peut être régulée de -40°C à $+100^\circ\text{C}$ à l'aide d'un thermo-cryostat fonctionnant à l'eau ou à l'éthanol. La pression

d'hélium dans la cellule est fixée à environ 100 Torr, elle est régulée à l'aide d'une vanne variable située sur le circuit de pompage. Les débits des réactifs sont contrôlés par des débitmètres massiques de type Tylan, permettant ainsi un écoulement lent à travers la cellule et évitant l'accumulation de produits de photolyse ou de réaction.

La cellule possède plusieurs ouvertures :

- 4 ouvertures dans le plan horizontal équipées de fenêtres en quartz qui permettent l'entrée et la sortie des faisceaux d'analyse et de photolyse.
- Une ouverture supérieure constituée de diverses entrées de gaz.
- Une ouverture inférieure qui abrite le système de détection.

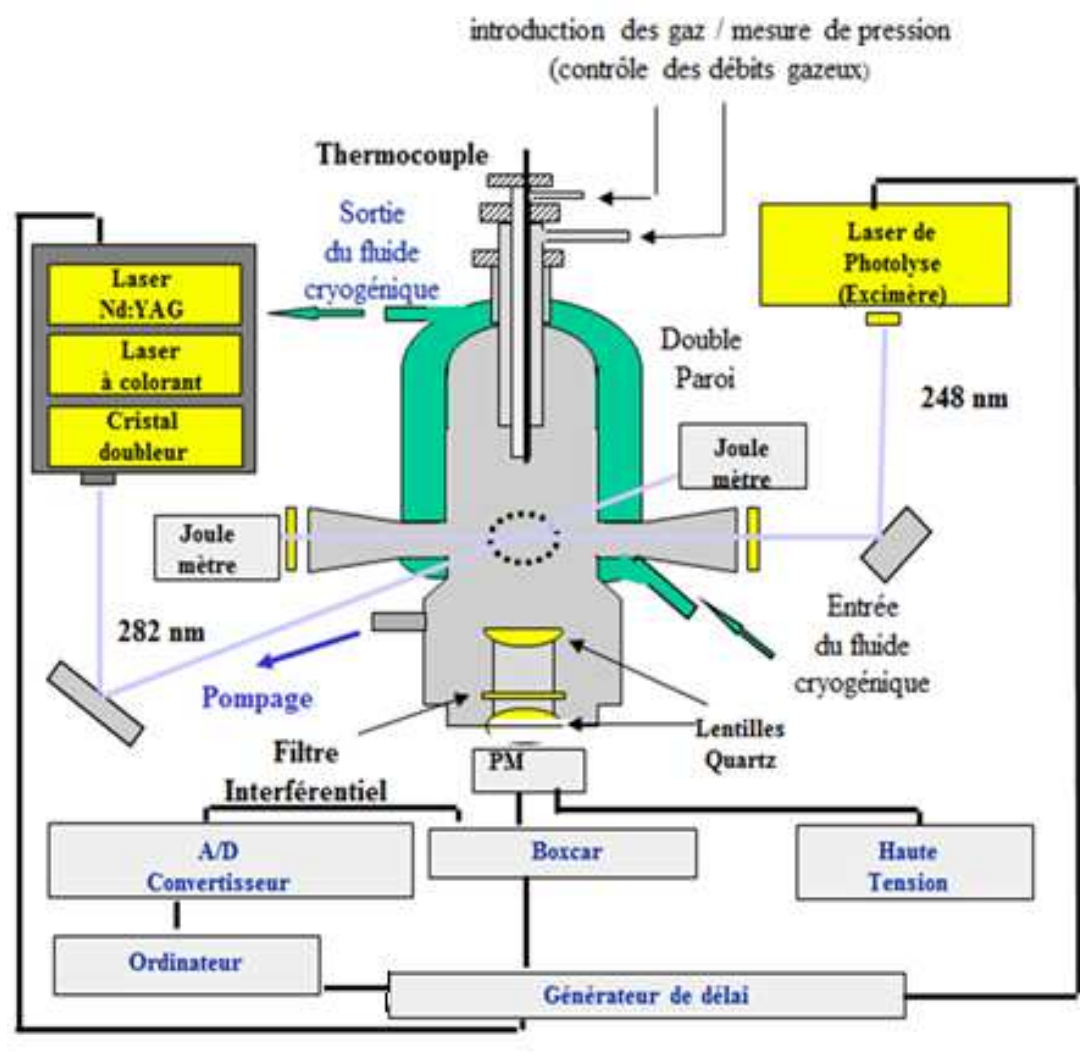


Figure II-1. Schéma du dispositif expérimental de la Photolyse Laser Pulsée couplée à la Fluorescence Induite par Laser

➤ **Laser de photolyse**

Le laser utilisé pour la photolyse des molécules précurseurs de OH est un laser exciplexe KrF de longueur d'onde 248 nm, de fréquence de tir 10 Hz, permettant la photolyse de la molécule H_2O_2 , précurseur des radicaux OH utilisé dans ce travail : $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{OH}$. Le faisceau est orienté vers la cellule au moyen d'un prisme et traverse l'enceinte perpendiculairement à l'écoulement des produits.

➤ **Laser d'analyse**

Un laser (Nd-YAG 60, Continuum) couplé à un laser à colorant doublé ($\lambda = 282 \text{ nm}$) est utilisé pour induire la fluorescence de OH. Le faisceau laser est dirigé vers la cellule par le biais de miroirs en Aluminium où il excite la fluorescence de OH. Grâce à l'énergie fournie par ce laser, les radicaux passent de l'état fondamental à l'état excité, la désexcitation se traduisant par l'émission des photons de longueurs d'onde caractéristiques de la fluorescence de OH.

Le principe de la Fluorescence Induite par Laser (FIL) comprend l'excitation des espèces cibles à partir de l'état électronique fondamental (S_0) à l'état supérieur électronique ou état excité (S_1). Le photon nécessaire à l'excitation est émis par le laser. Si l'excitation de l'espèce conduit à un état supérieur de vibration, alors la désactivation vibrationnelle peut avoir lieu par la relaxation non radiative en concurrence avec le processus de fluorescence. Enfin, les espèces dans le plus bas niveau vibratoire de l'état excité redescendent à l'état fondamental en émettant de la lumière (fluorescence).

Un schéma du principe de la FIL est donné dans la figure II-2 et montre les transitions typiques, y compris l'excitation, la relaxation et la fluorescence.

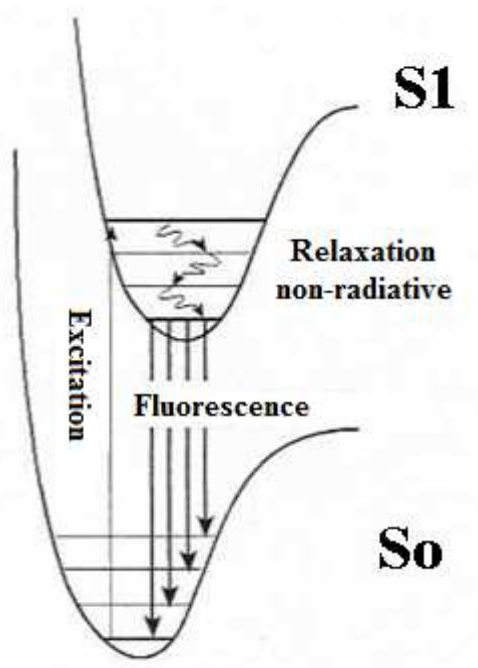


Figure II-2. Principe de la FIL en utilisant le diagramme niveau d'énergie

Une espèce est transférée à partir de l'état fondamental électronique (S_0) à un état supérieur électronique (S_1) après absorption d'un photon. Les espèces à l'état excité émettent de la fluorescence au cours du processus de la détente à l'état électronique fondamental.

➤ **Système de détection**

Le faisceau de fluorescence est recueilli sur une lentille et renvoyé sur un filtre interférentiel. Ce dernier ne laisse passer que les transitions à 308 nm et 314 nm et renvoie le rayonnement sélectionné sur une lentille puis sur la photocathode d'un tube photomultiplicateur.

Le photomultiplicateur (Hamamatsu R292), positionné en dessous du volume de réaction et coaxial avec l'écoulement du gaz, recueille le signal lumineux, le convertit en signal électrique et le transmet à un boxcar. Le délai de tir entre le laser de photolyse et le laser d'analyse, qui correspond au temps de réaction, est réglé par un générateur de délai (Stanford Research Systems, SR250). Le signal en sortie du photomultiplicateur est intégré, numérisé et envoyé à un ordinateur pour le moyenner. Les signaux provenant de 100 tirs du laser d'analyse sont nécessaires pour obtenir un point (temps, concentration).

Le profil des concentrations de OH en fonction du temps de réaction est ainsi obtenu en moyennant les signaux pour des temps variant de 10 μ s à 10 ms en utilisant un générateur de délai. Généralement, 9 à 14 délais sont nécessaires pour tracer le profil de OH. La vitesse

d'écoulement est de l'ordre de 10 cm/s, elle permet de renouveler assez fréquemment les mélanges analysés et le temps de séjour est d'environ 1 s.

II-1.2. Procédure expérimentale

Le composé à étudier est purifié par des cycles successifs de refroidissement, de pompage et de retour à température ambiante. Les conditions de purification sont très variables et dépendent principalement de la tension de vapeur du composé. Le COV est ensuite dilué dans de l'hélium et stocké dans un ballon d'une dizaine de litres et à une pression généralement voisine de 900 Torr. Plusieurs mélanges gazeux sont ainsi réalisés avec des dilutions différentes afin de détecter d'éventuelles erreurs dans la préparation des mélanges.

Les concentrations en réactifs sont calculées à partir des débits volumiques, de la pression et de la température dans la cellule.

Tous les débits volumiques sont mesurés à l'aide de débitmètres massiques calibrés au préalable en mesurant la vitesse de l'augmentation de pression dans un volume connu.

H₂O₂ est conditionné sous forme liquide dans de l'eau (Aldrich, 50%). La solution est préalablement concentrée par circulation d'un débit important d'hélium durant plusieurs jours. Lors des expériences, un faible débit d'hélium passe dans la solution concentrée, entraînant le peroxyde d'hydrogène ainsi que les effluents dans la cellule.

Au cours d'une expérience, la concentration en réactif est constante et donnée par :

$$[\text{Réactif}] = (D_{\text{comp}}/D_{\text{tot}}) \times P \times \alpha \times (T_{\text{amb}}/T_{\text{cell}}) \times 3,24 \times 10^{16}$$

Où : D_{comp} : Débit massique du composé à partir du ballon

D_{tot} : D_{comp} + Débit d'hélium

P : Pression dans la cellule en torr

α : Facteur de dilution du composé dans le ballon

T_{amb} : Température ambiante en K

T_{cell} : Température dans la cellule en K, mesurée par un thermocouple chromel-alumel

$3,24 \times 10^{16}$ molécules cm⁻³ : Concentration de 1 Torr de réactif à 298 K

Et la concentration de OH est estimée à partir de la relation :

$$[\text{OH}] = 5 \times 10^{12} \times \lambda \times f_L \times \sigma \times \varphi \times [\text{H}_2\text{O}_2]$$

Où : λ : Longueur d'onde du laser exiplexe, soit 248 nm

$5 \times 10^{12} \times \lambda$: Nombre de photons par mJ

f_L : Energie du laser en mJ cm⁻²

σ : Section efficace d'absorption de H₂O₂ à 248 nm (9×10^{-20} cm² molécule⁻¹)

φ : Rendement quantique en OH à partir de la photodissociation de H₂O₂ égale à 2 (248 nm)
[De More et al. 1997]

[H₂O₂] : Concentration en H₂O₂

La concentration de H₂O₂, précurseur des radicaux OH, est estimée à partir de :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = (k'_0 - k_d) / (k_{\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}})$$

Avec : k'_0 : Constante de vitesse mesurée, en s⁻¹, en l'absence du réactif

k_d : Constante de diffusion du radical OH en dehors de la zone de détection.

$k_{\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}}$: Constante de vitesse de la réaction entre H₂O₂ et OH ($1,75 \times 10^{-12}$ cm³ molécule⁻¹ s⁻¹ à 298 K [De More et al. 1997]).

II-1.3. Principe de mesure des constantes de vitesse

Dans la cellule, les réactions chimiques de consommation des radicaux OH à considérer sont :



Où k est la constante de vitesse de la réaction étudiée, k_p la constante de vitesse de la réaction de OH avec le précurseur (H₂O₂ ou HONO).

Il faut également tenir compte de la perte de radicaux OH due à la diffusion :



Où k_d est la constante de diffusion de OH hors de la zone de détection. On obtient alors l'équation cinétique suivante :

$$-d(\ln [\text{OH}]) / dt = k [\text{COV}] + k_p [\text{P}] + k_d$$

On définit : $k' = k [\text{COV}] + k_p [\text{P}] + k_d$

En absence de COV, on a : $k' = k_p [\text{P}] + k_d = k'_0$

L'équation cinétique s'écrit : $-d(\ln [\text{OH}]) / dt = k'$

La vitesse de disparition de OH, en l'absence de réactions secondaires, suit donc une simple loi exponentielle :

$$[\text{OH}]_t = [\text{OH}]_0 e^{-k't} \quad \text{où} \quad k' = k [\text{COV}] + k'_0$$

k'_0 est la vitesse de disparition de OH en l'absence de COV. La valeur de k'_0 est majoritairement la somme de la vitesse de réaction de OH avec son précurseur et de la vitesse de diffusion de OH en dehors de la zone de détection. Pour toutes les réactions, la diminution de la concentration de OH est exponentielle.

L'utilisation d'un logiciel nous permet ensuite de tracer le logarithme de l'intensité du signal de fluorescence proportionnelle à [OH], en fonction du temps de réaction. On obtient ainsi k' ou k'_0 , par variation du délai de tir entre les deux lasers et chacun des points est une valeur moyennée sur 100 tirs laser.

Par la suite, on peut tracer $k' - k'_0$ pour diverses concentrations de COVs afin d'obtenir k , la constante de vitesse de réaction recherchée. L'erreur considérée sur k est prise égale à deux fois l'écart type σ sur la pente auquel on ajoute 5% d'erreur expérimentale (lectures de pression et de débits).

Ces mesures réalisées ensuite à différentes températures permettent de déterminer l'expression d'Arrhenius, $k = A \exp(-E/RT)$, en traçant la droite $\ln k = f(1/T)$ qui permet de déterminer le facteur pré-exponentiel A et le facteur de température E/R . Les erreurs sur A et E/R sont respectivement $\Delta A = 2A\sigma_{\ln A}$ et $\Delta(E/R) = 2\sigma_{E/R}$.

II-2. Chambres de Simulation Atmosphérique (CSA)

II-2.1. Chambre de simulation 200 L

La Chambre de Simulation Atmosphérique fonctionne dans des conditions contrôlées les plus proches possibles de celles de l'atmosphère. Sa taille varie, et sa paroi peut être de différentes matières : Téflon, Quartz, Pyrex ou Inox.

A l'aide de cette technique, il est possible d'identifier les produits formés au cours de la réaction. Il a également été possible de mesurer dans ce travail les constantes de vitesse des réactions des COV avec OH et Cl en introduisant dans la chambre, en plus du composé à étudier, un composé de référence dont la constante de vitesse avec OH et Cl est bien connue.

II-2.1.1. Dispositif expérimental

II-2.1.1.1. Enceinte réactionnelle

Le schéma du dispositif expérimental est représenté sur la figure II-3.

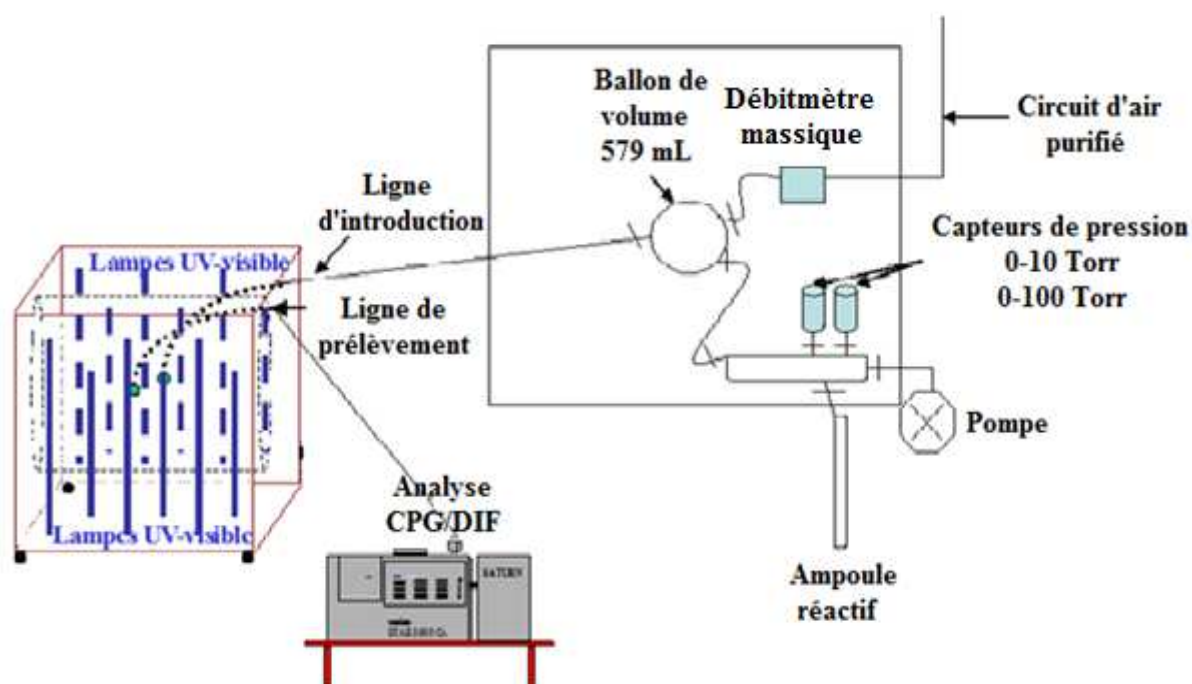


Figure II-3. Schéma du dispositif expérimental de la Chambre de Simulation Atmosphérique

La chambre de Simulation Atmosphérique est entourée d'une enceinte en bois, de forme parallélépipédique (100*120*120 cm), à l'intérieur de laquelle est suspendu un sac en Téflon FEP (Éthylène-Propylène Fluoré) soudé, d'épaisseur 0,05 mm et de volume variable (entre 80 et 200 L). L'enceinte contient 6 lampes émettant à 254 nm et 6 lampes émettant entre 300 et 460 nm, centrées sur 365 nm, réparties verticalement sur 2 panneaux latéraux opposés. Chaque lampe peut être allumée ou éteinte isolément permettant ainsi la variation de l'intensité lumineuse totale. Les parois internes sont recouvertes de plaques d'aluminium de manière à uniformiser le rayonnement des lampes. La température interne de la chambre est stabilisée par une circulation d'air continue dans le caisson, et la température lors des expériences se stabilise rapidement à 2 ou 3 degrés au-dessus de la température ambiante.

Deux lignes en tube Téflon placées au centre du sac permettent l'introduction et le prélèvement des espèces.

Les analyses sont réalisées à l'aide d'un Chromatographe en Phase Gazeuse couplé à une Détection par Ionisation de Flamme (CPG-DIF). Les prélèvements des sept composés étudiés dans ce travail ont tous été effectués à une fréquence allant de 10 à 30 minutes selon le composé.

II-2.1.1.2. Sources de radicaux et d'atomes

✧ *Le radical OH* : il est obtenu soit par photolyse du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , soit par celle de l'acide nitreux HONO. Seul H_2O_2 a été utilisé comme source de OH dans ce travail.



H_2O_2 est injecté directement dans un septum installé sur la ligne d'introduction à l'intérieur de la chambre.

Dans le cas où les COVs étudiés sont photolysés par les lampes à 254 nm, on utilise HONO comme autre source de radicaux OH.

✧ *L'atome Cl* : il est obtenu par photolyse du chlore moléculaire à 365 nm.



Le chlore est introduit par le ballon de la même manière que les réactifs.

II-2.1.2. Procédure expérimentale

Avant utilisation, les réactifs sont purifiés par de nombreux cycles de pompage et de refroidissement et sont par la suite conservés dans des ampoules de verre à basse température.

Deux mécanismes ont été mis au point afin d'introduire les réactifs dans la chambre que ce soit en phase gazeuse ou en phase liquide.

✓ *Introduction en phase gazeuse* : Après purification des réactifs, on les introduit dans un ballon de volume connu (579 mL), dont la pression peut être mesurée par le biais de 2 manomètres capacitifs Tylan 0-10 et 0-100 Torr. On balaie ensuite le ballon avec de l'air pur dont le débit est régulé à l'aide d'un débitmètre Tylan (0-10 L/min) de manière à emporter tout le réactif à l'intérieur du sac.

La concentration du réactif est calculée par la loi de Boyle-Mariotte :

$$[\text{Composé}] = (P_{\text{ballon}} \times V_{\text{ballon}}) / (P_{\text{sac}} \times V_{\text{sac}}) \quad (\text{en ppm})$$

Avec : P_{ballon} : La pression introduite du composé en Torr

V_{ballon} : Volume du ballon (549 mL)

P_{sac} : Pression dans le sac (≈ 760 Torr)

V_{sac} : Volume d'air introduit dans le sac

✓ *Introduction en phase liquide* : Un volume connu de réactif est injecté sur un verre fritté qu'on balaie ensuite par un flux d'air pur, entraînant ainsi le réactif à l'intérieur du sac. Ce système permet l'introduction de composés ayant une faible tension de vapeur.

La concentration du réactif introduit est alors calculée :

$$[\text{Composé}] = (V_{\text{cov}} \times D_{\text{cov}} \times V_m) / (M_{\text{cov}} \times V_{\text{sac}}) \quad (\text{en ppm})$$

Où : V_{cov} : le volume injecté du composé

D_{cov} : densité du composé

M_{cov} : masse molaire du composé

V_{sac} : le volume total du sac

V_m le volume molaire ($V_m = 24,7$ L/mol à 298 K et 1 atm)

II-2.1.3. Principe des études en CSA

II-2.1.3.1. Tests préalables

Le sac est d'abord nettoyé plusieurs fois avec de l'air et toutes les lampes sont allumées afin de faciliter la désorption des espèces des parois du sac.

- *Tests de photolyse* : On introduit dans le sac Téflon le COV à étudier (en phase gazeuse ou liquide), ensuite on allume les lampes de longueur d'onde égale à 254 nm (radical OH) ou celles à 365 nm (atome Cl). On utilise le même nombre de lampes indispensables à la cinétique tout en suivant la concentration du composé par CPG-DIF en fonction du temps (environ une heure). On suit le même protocole avec le composé de référence.

Ces deux tests nous permettent de savoir si le COV et la référence se photolysent à 254 nm ou à 365 nm.

- *Tests de réactivité avec H₂O₂ ou Cl₂* : On injecte H₂O₂ dans le sac à l'aide d'une seringue (ou Cl₂ par le ballon) avec le composé ou la référence. Ensuite, on suit l'évolution du mélange réactionnel dans le noir durant une heure. Ce test sert à savoir si le composé et la référence réagissent avec H₂O₂ (ou Cl₂).
- *Tests de réactivité avec la référence* : On introduit le composé et la référence et on fait des analyses afin d'optimiser les conditions (température de la colonne et durée de l'analyse). Ensuite, on procède au suivi du mélange réactionnel dans le noir afin de tester la stabilité des composés dans le sac avant d'allumer les lampes et d'entamer la cinétique.
- *Tests des produits de réaction* : Après le remplissage du sac avec de l'air, seul le composé à étudier est introduit dans le sac via le ballon permanent. Le peroxyde d'hydrogène est toujours introduit à l'aide d'une seringue. Les produits de dégradation sont quantifiés par CPG-DIF après un étalonnage préalable, qui relie la surface du pic en CPG-DIF à la concentration dans le sac.

II-2.1.3.2. Etudes cinétiques

Les constantes de vitesse des réactions des radicaux OH ont été déterminées par une méthode relative. On a suivi la décroissance du composé étudié, par rapport à celle des différents composés de référence dont les constantes de vitesse avec OH sont bien établies et assez proches de celles à déterminer.



k_{COV} et $k_{\text{Réf}}$ étant respectivement les constantes de vitesse avec OH du COV étudié et du composé de référence.

Par définition : $-d[\text{Réf}] / dt = k_{\text{Réf}} [\text{OH}] [\text{Réf}]$

et $-d[\text{COV}] / dt = k_{\text{Réf}} [\text{OH}] [\text{COV}]$

$$(1/k_{\text{Réf}}) (d[\text{Réf}] / [\text{Réf}]) = (1/k_{\text{COV}}) (d[\text{COV}] / [\text{COV}])$$

Par intégration au temps t :

$$\ln([COV]_0 / [COV]_t) = k_{COV} / k_{Réf} \ln([Référence]_0 / [Référence]_t)$$

$[COV]_0$ et $[Réf]_0$ représentent les concentrations initiales et $[COV]_t$ et $[Réf]_t$ les concentrations au temps t respectivement du composé étudié et du composé de référence.

Sachant que les aires chromatographiques ou spectrographiques sont proportionnelles aux concentrations des composés, il suffit alors de tracer :

$$\ln (A_0COV / A_tCOV) = f [\ln (A_0Réf / A_tRéf)]$$

Avec A_0 et A_t , les aires chromatographiques aux temps 0 et t.

La pente de cette droite correspond au rapport $k_{COV} / k_{Réf}$, ce qui permet de déterminer k_{COV}

II-2.2. Chambre de Simulation : 7300 L

Cette chambre de simulation atmosphérique a été décrite lors de précédents travaux de thèse [Le Person, 2006 ; Bernard, 2009].

II-2.2.1. Dispositif expérimental

II-2.2.1.1. Enceinte réactionnelle

Le schéma du dispositif expérimental est présenté sur la figure II-4 ci-dessous :

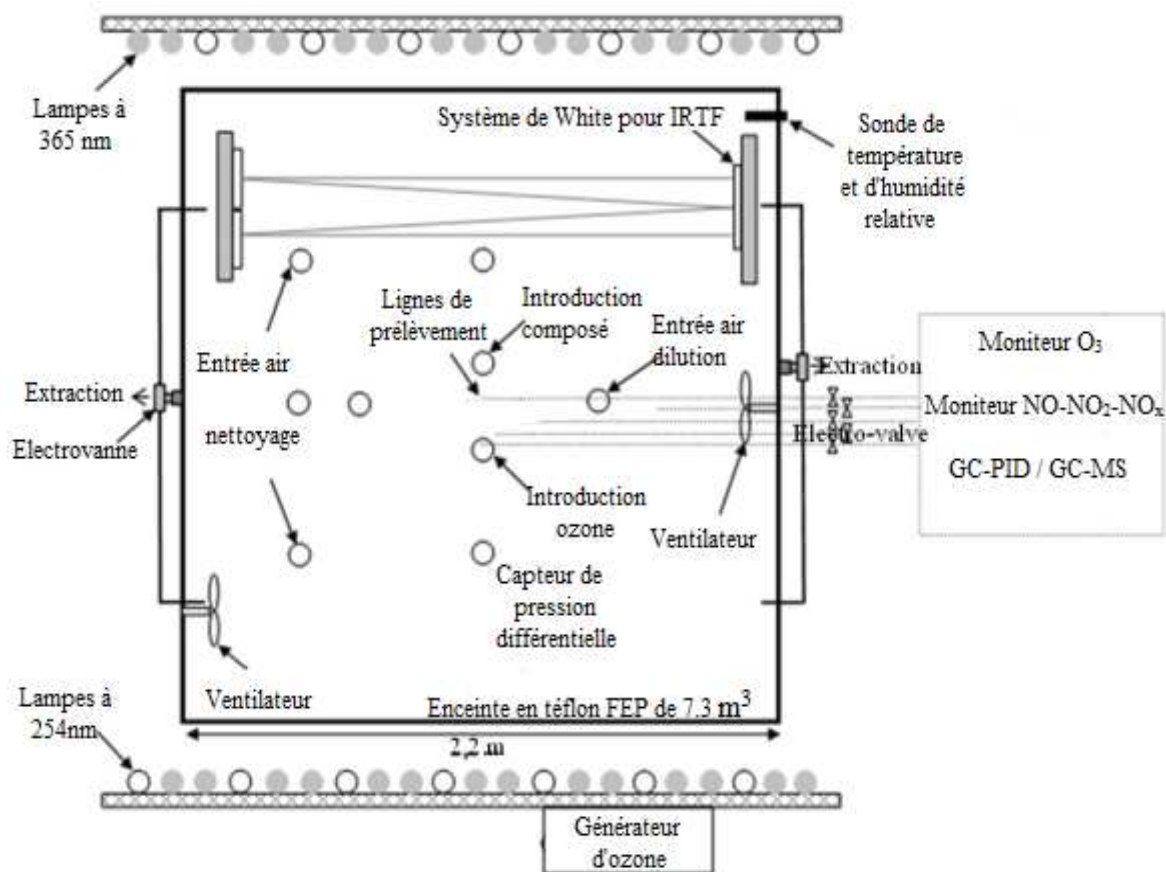


Figure II-4. Dispositif expérimental de la Chambre de Simulation Atmosphérique 7300 L

L'enceinte réactionnelle est constituée d'une paroi en Téflon FEP de 0,05 mm d'épaisseur se trouvant à l'intérieur d'une caisse en bois de forme parallélépipédique (2,2 m de hauteur ; 1,5 m de largeur et 2,2 m de profondeur). Le volume de la chambre est d'environ 7,3 m³.

Les expériences sont effectuées à température ambiante et à pression atmosphérique. L'enceinte est remplie d'air comprimé qui est purifié par un système de purification (Donaldson Ultrafilter. Deutschland GmbH) muni d'un sécheur par adsorption.

Trois ouvertures permettent le prélèvement pour l'analyse CPG en haut, au milieu et en bas de la chambre afin de vérifier l'homogénéité du mélange réactionnel. Deux autres ouvertures permettent de mesurer la pression et la température à l'intérieur de la CSA.

L'introduction des réactifs et le prélèvement des gaz au cours de l'expérience, s'effectuent par divers orifices via des tubes en Téflon ou acier inoxydable. Deux ventilateurs en Téflon

positionnés sur des faces opposées de l'enceinte assurent le mélange des réactifs en moins de 2 minutes.

Le contrôle du nettoyage de la chambre est assuré par 2 débitmètres massiques de 200 L/min (Mass Flow Controller, Tylan General, 2900 Series) et 50 L/min Mass Flow Controller, Bronkhorst Hi-TEC). Le nettoyage s'effectue à l'aide d'un débit de l'ordre de 100 L/min assurant 10 fois le renouvellement du volume de la chambre (12 h). La surpression de la chambre est continuellement mesurée avec un capteur de pression différentielle (MKS Instrument Inc., 0-10 Torr) correspondant à la différence des pressions entre la chambre et la salle. Elle est régulée à 0,8 Torr au cours du nettoyage.

L'hexafluorure de soufre (SF_6), du fait de sa stabilité et de sa non réactivité, est utilisé comme traceur afin de déterminer la perte par dilution à l'intérieur de la chambre. Il est donc préalablement introduit afin d'évaluer le taux de perte. La disparition de SF_6 suit une loi exponentielle simple :

$$\ln ([\text{SF}_6]_0 / [\text{SF}_6]_t) = k_{\text{SF}_6} \times t$$

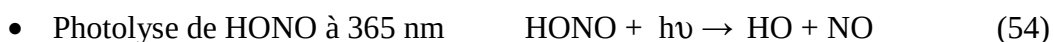
Les indices 0 et t correspondant au début et au temps t de l'expérience, respectivement. k_{SF_6} est le coefficient de vitesse de premier ordre du SF_6 compris entre $(1,2-1,5) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Les alcools ont ensuite été introduits dans la chambre en absence d'irradiation pendant 1h puis photolysés pendant 1h avant d'ajouter finalement les précurseurs de OH afin d'initier la réaction.

Comme pour toutes les autres expériences, les réactifs utilisés sont purifiés par plusieurs cycles de refroidissement et de pompage, et stockés dans une ampoule. Ils sont ensuite introduits dans la chambre à température ambiante.

II-2.2.1.2. Sources du radical OH

Le radical OH est obtenu soit par photolyse du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , soit par celle de l'acide nitreux, soit par synthèse du méthyle nitrite





La synthèse du méthyle nitrite CH_3ONO génère un système chimique plus complexe que le peroxyde d'hydrogène et implique en particulier la présence d'oxydes d'azote. Le méthyle nitrite n'étant pas commercialisé, il faut donc le préparer au laboratoire.

II-2.2.2. Procédure expérimentale

Pour les réactifs liquides, l'introduction se fait à l'aide d'un barboteur dans lequel est placé un volume connu de réactif, qu'on envoie dans la chambre au moyen d'un courant d'air auquel s'ajoute un léger chauffage selon la pression de vapeur du composé. En effet, pour les liquides moins volatils, un léger chauffage est utilisé pour réduire le temps d'introduction en prenant garde à ne pas créer de point de condensation.

Pour les réactifs à l'état gazeux, on utilise un cylindre 0,9 L ou 4,87 L munis de 2 capteurs de pression (0-10 et 0-100 Torr), suivant la pression de vapeur du composé étudié ainsi que la concentration que l'on veut introduire dans la chambre (figure II-5). Cette dernière peut être calculée à partir de la loi de Boyle-Mariotte :

$$[\text{Composé}] = (V_{\text{cov}} \times D_{\text{cov}} \times V_{\text{m}}) / (M_{\text{cov}} \times V_{\text{sac}}) \quad (\text{en ppm})$$

Tous nos réactifs ont été introduits dans la chambre atmosphérique à l'état gazeux.

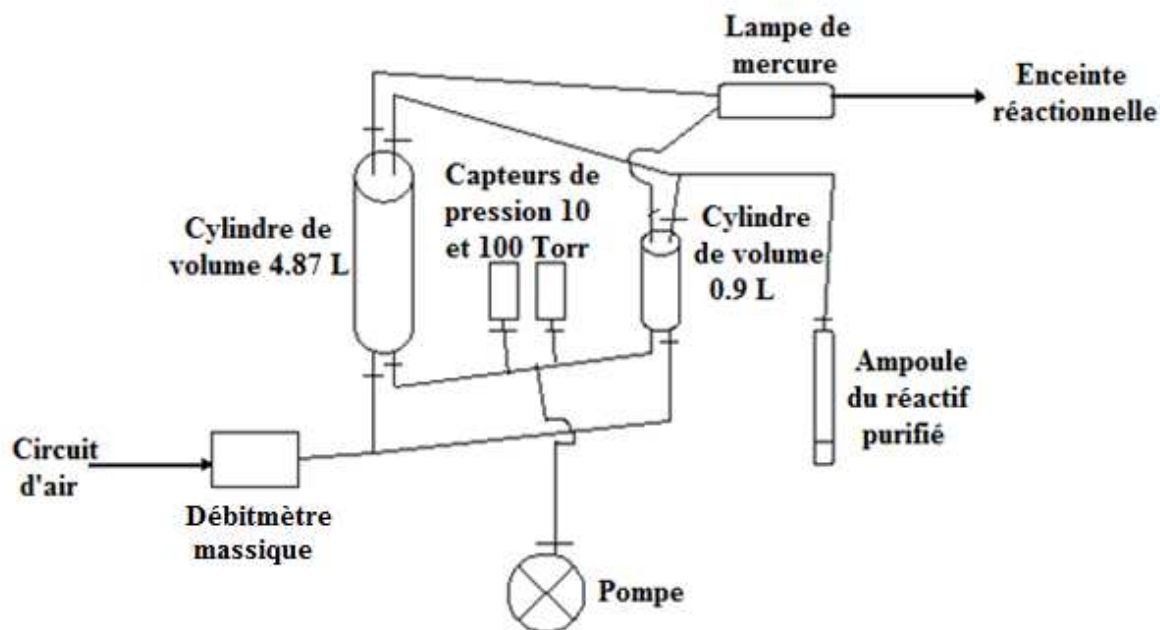


Figure II-5. Dispositif d'introduction des réactifs dans la grande Chambre de Simulation Atmosphérique

Pour les expériences de photo-oxydation, 28 lampes à 365 nm et 14 lampes centrées sur 254 nm sont utilisées.

L'acquisition des données et les fonctions de commande sont contrôlées par une carte contenant 32 entrées et 4 sorties analogiques. Les données sont centralisées et visualisées en temps réel à l'aide d'un programme réalisé avec le logiciel Labview.

II-2.2.3. Instruments de mesure

-Un spectromètre Infra-Rouge à Transformée de Fourier IRTF (Nicolet 5700 Magna FTIR spectrometer) : Il opère dans la région moyen-Infra-rouge (4000 à 600 cm^{-1}). L'acquisition ainsi que la soustraction des spectres se fait avec un logiciel associé OMNIC.

Un semi-conducteur est utilisé comme détecteur et refroidi à l'azote liquide à une température proche de 77 K . Les spectres sont enregistrés sur un temps variant de 2 à 10 min selon la vitesse de changement de la composition chimique du mélange réactionnel par co-addition de 40 à 130 interférogrammes avec une résolution de 1 cm^{-1} . Les réactifs et les produits ont été identifiés par comparaison de leurs spectres IR avec ceux des échantillons authentiques. Les spectres de référence ont été obtenus à partir de la base de données des spectres IR de Euphore.

L'Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement Infra-Rouge (IR) par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

-Un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à Photo-ionisation portable (CPG-PID, GC4400, East & West Analytical Instruments, Inc.): il est équipé d'une lampe UV permettant une photo-ionisation des espèces à 10,6 eV. Les réactifs ont été directement séparés sur une colonne capillaire (SE-30 20 m × 0,5 mm) dont la température est de 40°C. Le logiciel GC A5044 Workstation permet l'acquisition et le traitement des chromatogrammes.

-Deux moniteurs de O₃ (Horiba APOA 360 et Thermo Electro Corporation 49 C): La mesure des concentrations d'ozone s'effectue par absorption UV à 254 nm. Par conséquent, ces moniteurs sont sensibles à toutes les espèces absorbantes dans ce domaine de longueur d'onde.

-Deux moniteurs de NO-NO₂-NO_x (Horiba APNA 360 et Thermo Environnement 42i): NO et NO₂ sont mesurés par chimiluminescence de NO₂^{*} (NO₂ excité). NO est transformé en NO₂ par réaction avec O₃ avec un convertisseur au Molybdène. NO₂^{*} revient ensuite à l'état fondamental par l'émission d'un photon. Cette libération de lumière est appelée réaction de 'chimiluminescence'.

II-3. Spectrométrie d'absorption UV

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer la densité optique ou l'absorbance d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert.

Les spectres d'absorption UV des COVs étudiés sont déterminés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre à caméra CCD (figure II-6).

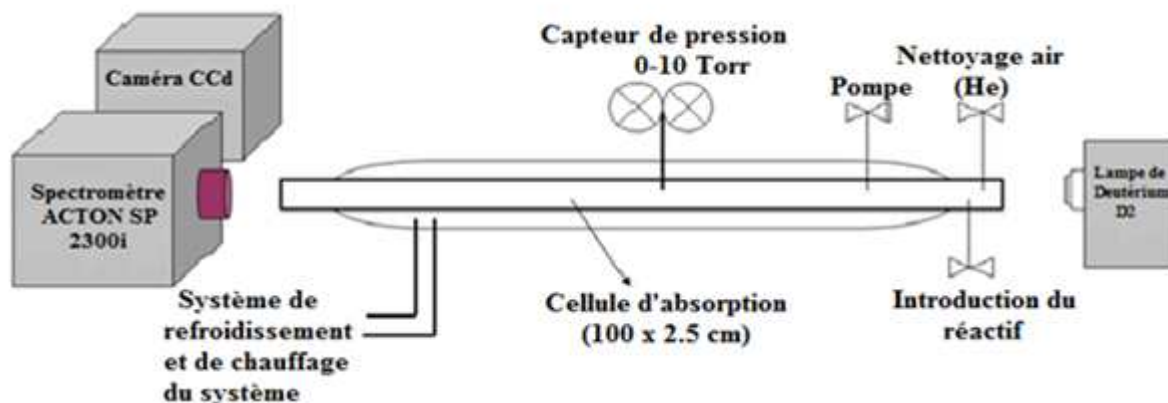


Figure II-6. Schéma du dispositif expérimental de la spectrométrie d'absorption

II-3.1. Dispositif expérimental

II-3.1.1. Cellule d'absorption et lampes

La lampe utilisée pour les mesures de spectroscopie d'absorption est une lampe au Deutérium. Le rayonnement uniforme de cette lampe traverse toute la longueur de la cellule et le faisceau est focalisé en sortie sur la fente d'entrée du spectromètre.

La cellule d'absorption est un cylindre en verre de 1 mètre de long, avec des hublots (à l'entrée et à la sortie) en quartz (transparent aux UV). Cette cellule est reliée à un groupe de pompage permettant de la purger en faisant un vide primaire. Un capteur de pression monté sur la cellule permet, par le biais de l'équation d'état des gaz parfaits, de quantifier la concentration d'échantillon injectée.

Les étalonnages des différents domaines spectraux ont été réalisés avec des lampes spectrales de calibration, comme les lampes à vapeur de zinc et de mercure (utilisées dans ce travail).

II-3.1.2. Spectromètre : modèle ACTON SP2300i

Il s'agit d'un spectromètre imageur ACTON, modèle SP2300i, de 300 mm de focale, possédant trois réseaux montés sur tourelle : 1800 traits/mm, 1200 traits/mm, 600 traits/mm. L'ensemble de ces réseaux permet de mesurer des spectres d'absorption sur une plage spectrale allant de 220 à 900 nm. Une fente microscopique est montée à l'entrée du spectromètre. La largeur se règle par pas de 10 μm . Cela permet d'atteindre une résolution

spectrale de l'ordre de 0,2 nm et une focale de 300 mm (à 500 nm avec un réseau de 1200 traits/mm).

Pour une mesure de l'absorption dans le domaine UV, nous avons utilisé le réseau à 1200 traits/mm. Ce réseau permet l'acquisition de spectres pour des longueurs d'onde allant de 220 à 400 nm. Le spectromètre est piloté au moyen du logiciel WINSPEC.

II-3.1.3. Détecteur

Le détecteur monté en sortie du spectromètre est une caméra CCD (Charge Coupled Device) ROPER (Modèle PIXIS 1024 × 256 pixels²). Les pixels ont une dimension de 26 × 26 μm².

On visualise ainsi sur la matrice du détecteur la dispersion spectrale du rayonnement issue de la cellule d'absorption entrant dans le spectromètre par la fente d'entrée. Le capteur CCD est refroidi au moyen de modules Peltier, permettant d'atteindre une température de -60°C, réduisant ainsi le bruit thermique des pixels. Cette caméra est pilotée, autant pour sa configuration que pour les acquisitions via un logiciel (WINSPEC). Lorsqu'on considère le réseau 1200 traits/mm, le capteur CCD de la caméra visualise des spectres sur une plage de 60 nm.

II-3.1.4. Etapes avant l'acquisition

Avant toute acquisition il est primordial de définir certains paramètres essentiels, tels que le temps d'exposition (il a une influence sur l'amplitude du signal mesuré, s'il est trop long cela peut entraîner des phénomènes de saturation du capteur), le nombre d'acquisition, la prise en compte de manière automatique du bruit de fond...

Pour un spectre donné, la calibration permet d'établir une relation entre les pixels en abscisse et la longueur d'onde réelle. C'est une étape nécessaire avant d'effectuer des mesures.

Pour calibrer, nous utilisons des lampes de calibration : leurs spectres contiennent des pics à des longueurs d'ondes connues précisément. Il s'agit donc de faire l'acquisition du spectre d'une de ces lampes et de remplacer les longueurs d'onde de ces pics par leurs valeurs exactes.

Une fois le spectromètre calibré, il n'est pas nécessaire de le recalibrer à chaque nouvel allumage du dispositif. Il suffit de vérifier, soit avec une lampe de calibration soit en

connaissant certaines longueurs d'onde du spectre de la lampe au deutérium utilisée, qu'il s'agit des longueurs d'ondes attendues.

II-3.2. Procédure expérimentale

Avant chaque manipulation, deux opérations sont effectuées :

- La mesure du bruit de fond résiduel du spectromètre.
- Le nettoyage de la cellule par un flux d'hélium suivi d'un pompage.

Ensuite, on enregistre le spectre I_0 correspondant au spectre sans composé duquel on soustrait le bruit de fond. Le composé à étudier est alors introduit avec une pression donnée et on enregistre le spectre correspondant (I) après la traversée de la cellule contenant le composé. On répète la même procédure en augmentant la pression afin de mesurer les sections efficaces sur tout le domaine de longueur d'onde.

Les mesures de pression dans la cellule ont été effectuées à l'aide d'un capteur de pression 0-10 Torr. Le domaine de pression était 1,6-7,9 Torr, correspondant à des concentrations de $(5,3-24,4) \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} , qui dépend essentiellement du composé étudié et de sa pression de vapeur.

II-3.3. Principe de la détermination des spectres UV

Les sections efficaces d'absorption sont obtenues en utilisant la loi de Beer Lambert :

$$\sigma(\lambda) = \ln [I_0(\lambda) / I(\lambda)] / LC$$

avec $\sigma(\lambda)$ la section efficace d'absorption (cm^2 molécule $^{-1}$) à la longueur d'onde λ , I_0 et I les intensités lumineuses transmises respectivement en absence et présence du composé. L la longueur de la cellule (cm) et C la concentration (molécule cm^{-3}). Les spectres sont enregistrés sur un logiciel d'acquisition avant d'être traités (figure II-6).

La transmittance T et l'absorbance A sont définies par :

$$T = I_0(\lambda) / I(\lambda)$$

et :

$$A = \ln (1/T)$$

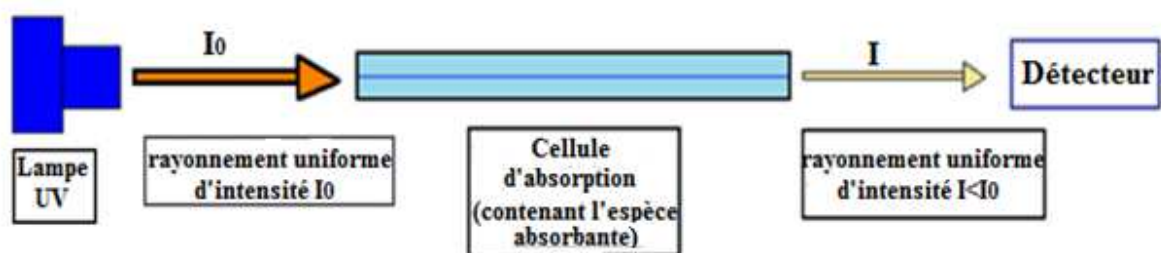


Figure II-7. Représentation schématique du Spectrophotomètre

Les origines et les puretés des composés utilisés lors de cette étude sont reportées sur l'annexe II.

Résultats expérimentaux

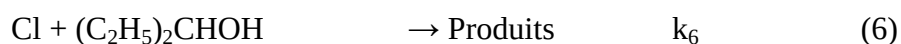
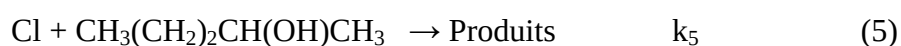
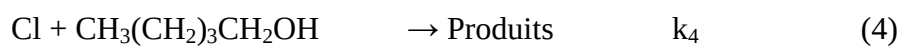
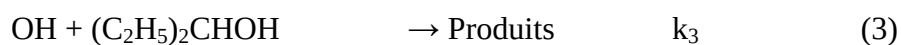
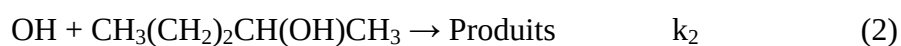
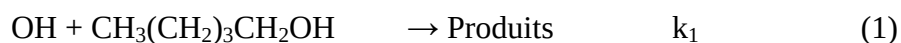
L'intérêt de l'étude atmosphérique des composés organiques volatils a déjà été mentionné dans le chapitre I. Il s'agit principalement de mieux définir le devenir de tels composés dans l'atmosphère et d'évaluer leur impact sur l'environnement.

En premier lieu, sont présentés les résultats des études cinétiques et mécanistiques des réactions des radicaux OH et des atomes Cl avec les alcools étudiés. En second lieu, les études cinétiques des réactions de OH et Cl avec les esters choisis. Et en dernier lieu, les résultats obtenus pour les réactions du HFIB avec OH et Cl. L'extension de la base de données, notamment dans un large domaine de température (manque de données sur les dépendances en température), nous permettra d'étudier la relation SAR en fonction de la température. Parmi les études cinétiques menées dans ce travail, certaines avaient déjà été effectuées à température ambiante, mais pas en fonction de la température. Les résultats obtenus sont discutés et comparés avec ceux de la littérature.

Les sections efficaces d'absorption UV des différents composés étudiés ont aussi été mesurées dans ce travail.

A. Etudes cinétiques des alcools étudiés

Les constantes de vitesse des réactions de OH avec trois alcools saturés (1-pentanol, 2-pentanol et 3-pentanol) ont été déterminées en utilisant les deux techniques expérimentales, PLP-FIL et CSA et celles des réactions avec Cl ont été mesurées par la méthode relative :



Nous présentons d'abord les résultats obtenus par la méthode relative (CSA) puis ceux obtenus par la méthode absolue (PLP-FIL) pour les réactions de OH avec les trois alcools. Enfin, nous présenterons les résultats obtenus pour les constantes de vitesse des réactions de Cl avec ces alcools.

III.A-1. Réactions des alcools avec OH

III.A-1.1. Etude par la méthode relative

III.A-1.1.1. Conditions expérimentales

Les constantes de vitesse des réactions des alcools étudiés avec le radical OH ont été déterminées en utilisant la Chambre de Simulation Atmosphérique (140 L décrite dans le chapitre II). Les études ont été réalisées à température ambiante ($T = 298 \pm 2$ K) et à pression atmosphérique ($P = 760$ Torr).

Les composés à étudier sont introduits en phase gazeuse à partir d'un ballon connecté à la CSA, les composés de références sont introduits en second lieu suivis par H_2O_2 qui est injecté à travers le septum à l'aide d'une seringue. Plusieurs tests préalables sont nécessaires avant de procéder aux mesures des paramètres cinétiques (chapitre II). D'abord la stabilité du mélange gazeux est vérifiée en absence de lumière (lampes éteintes), ensuite on vérifie la stabilité des alcools en présence du composé de référence utilisé puis de H_2O_2 utilisé comme précurseur des radicaux OH. Enfin, on s'assure que les alcools ne sont pas photolysés à la longueur d'onde de 254 nm utilisée pour produire les radicaux hydroxyles dans ce travail.

La réaction cinétique commence à l'allumage des lampes, les concentrations des alcools étudiés ainsi que celles des composés de références sont suivies par Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à un Détecteur à Ionisation de Flamme (CPG-DIF). La température de la colonne varie entre 60 et 130 °C et est fixée par rapport à la séparation des pics de l'alcool, la référence ainsi que des produits de la réaction.

Les figures III-1 et III-2 montrent des exemples de disparition des alcools en fonction de la disparition des composés de références en présence de radicaux OH :

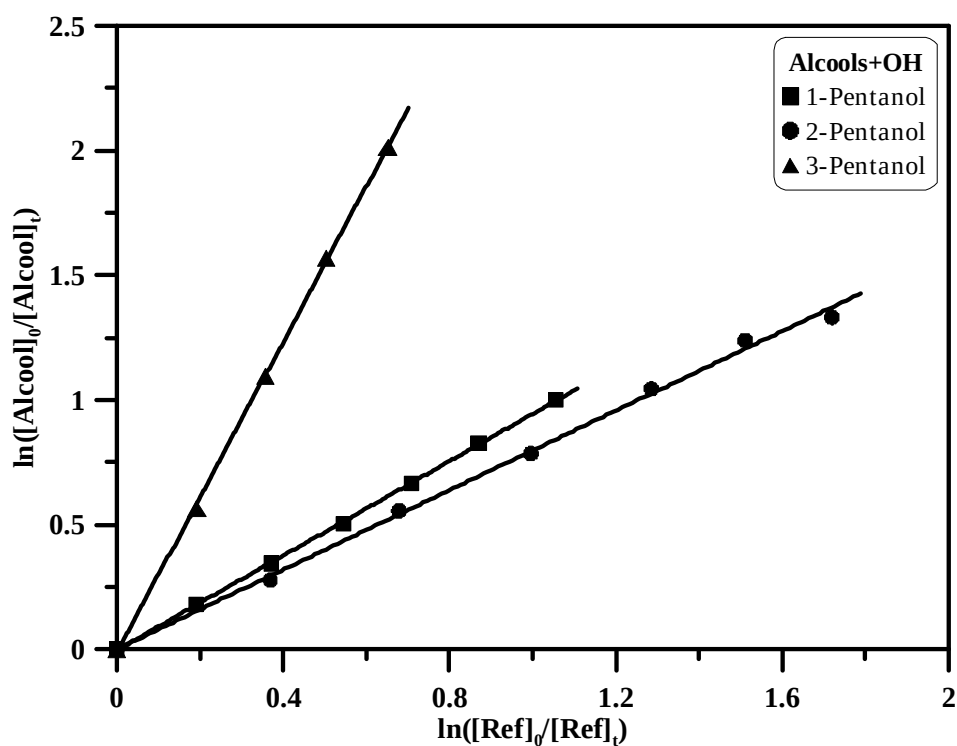


Figure III-1. Exemples de cinétiques de réactions des alcools avec les radicaux OH : le 1-pentanol par rapport au cyclohexane et les 2-pentanol et 3-pentanol par rapport au pentane

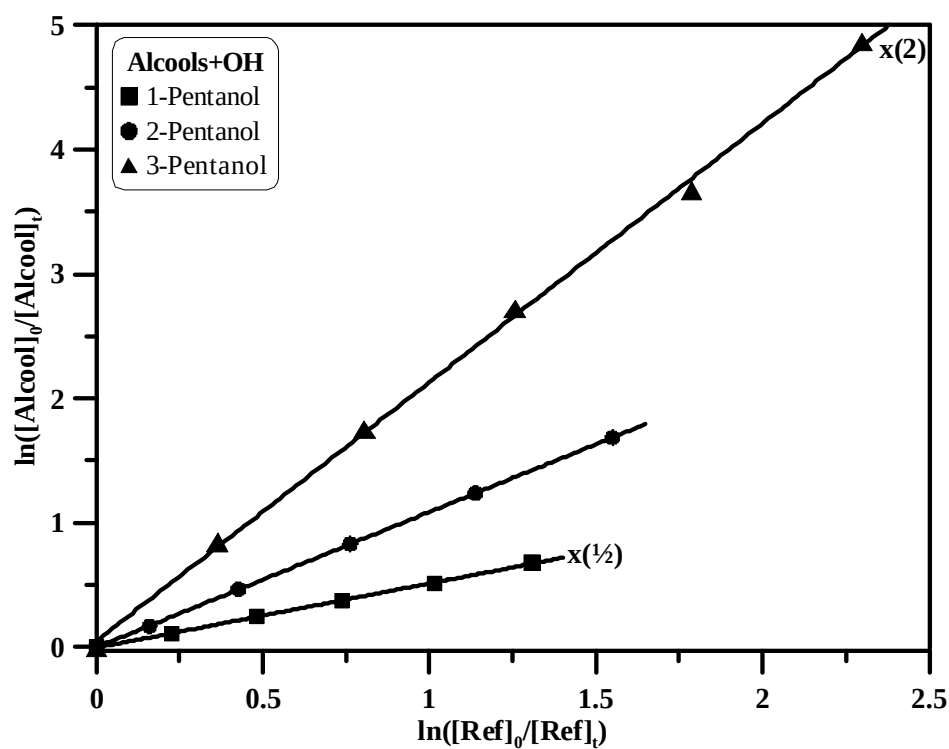


Figure III-2. Exemples de cinétiques de réactions des alcools étudiés avec OH en utilisant le 1,3-dioxolane comme composé de référence

III.A-1.1.2. Résultats

Le tableau III-1 résume les différentes conditions expérimentales ainsi que les résultats obtenus pour les trois alcools étudiés. Les valeurs des constantes de vitesse (en $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$) des réactions de OH avec les composés de références utilisées dans ce travail sont les valeurs recommandées suivantes :

$$k (\text{Cyclohexane} + \text{OH}) = (6,97 \pm 1.39) \times 10^{-12} \quad \text{Calvert et al. (2009)}$$

$$k (\text{Pentane} + \text{OH}) = (3,96 \pm 0.79) \times 10^{-12} \quad \text{Calvert et al. (2009)}$$

$$k (1,3\text{-dioxolane} + \text{OH}) = (10,0 \pm 3.5) \times 10^{-12} \quad \text{Calvert et al. (2009)}$$

Tableau III-1. Réactions OH + alcools : Conditions expérimentales et constantes de vitesse obtenues à 298 ± 2 K						
Alcool	[Alcool] ₀ (ppm)	Référence	[Réf] ₀ (ppm)	Nombre exps	k _{alcool} /k _{réf} ^a	k _{alcool} (10 ⁻¹¹) ^b
1-Pentanol	35	Cyclohexane	31	2	1,40±0,08	1,00 ± 0,27
	38		30		1,49±0,02	
	36	1,3-dioxolane	90	2	1,03±0,01	1,00 ± 0,37
	37		73		1,04±0,02	
2-Pentanol	71	Pentane	51	2	3,10±0,10	1,20 ± 0,28
	75		56		3,08±0,06	
	102	1,3-dioxolane	102	2	1,088±0,001	1,10 ± 0,39
	72		91		1,081±0,008	
3-Pentanol	107	Pentane	39	2	3,12±0,03	1,30 ± 0,38
	109		35		3,55±0,06	
	100	1,3-dioxolane	88	3	1,04±0,02	1,10 ± 0,44
	101		103		1,11±0,01	
	104		103		1,057±0,007	
^a Les incertitudes correspondent à une fois l'écart-type résultant de la méthode des moindres carrés						
^b en cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹						

Les moyennes des constantes de vitesse obtenues pour la réaction de OH avec les trois alcools étudiés à température ambiante ($T = 298 \pm 2 \text{ K}$) par la méthode relative sont :

$$k_1 = (1,00 \pm 0,32) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$$

$$k_2 = (1,15 \pm 0,33) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 = (1,20 \pm 0,41) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

III.A-1.2. Etudes en PLP-FIL

III.A-1.2.1. Conditions expérimentales

Dans toutes les expériences, les composés ont été purifiés par des cycles successifs de refroidissement, pompage et retour à température ambiante. Les composés ont ensuite été dilués dans de l'hélium (Alphagaz > 99,9995%) et stockés dans des ballons de 10 L sous forme gazeuse. Le taux de dilution des COVs variait selon les composés entre 0,13 et 0,8 % et dépendait essentiellement de leur tension de vapeur.

Toutes les expériences ont été effectuées dans des conditions de pseudo-premier ordre, avec $[\text{Alcool}]_0 > 100 [\text{OH}]_0$, et $[\text{H}_2\text{O}_2] \gg [\text{OH}]$ (seul H_2O_2 a été utilisé comme précurseur de radicaux OH dans nos expériences). En l'absence de perturbations dues à des réactions secondaires, la loi de vitesse suivante est valable pour décrire la consommation du radical hydroxyle en fonction du temps de réaction:

$$[\text{OH}]_t = [\text{OH}]_0 e^{-k't}$$

Où $k' = k_{\text{alcool}} [\text{composé}] + k'_0$

Et $k'_0 = k_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2] + k_d$

k'_0 étant la constante de vitesse mesurée en l'absence de l'alcool

k_d , la constante de diffusion des radicaux OH dans la cellule

Et $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$, la constante de vitesse de la réaction de OH avec H_2O_2 ($k_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, [Atkinson et al. 2006]).

Des études antérieures réalisées avec ce même dispositif expérimental ont permis d'estimer la valeur de k_d dans nos conditions expérimentales (pression, débit, température) [Magneron, 2001]. Cette valeur est comprise entre 30 s^{-1} et 150 s^{-1} selon les conditions expérimentales.

Des exemples de droites de pseudo-premier ordre obtenues à température ambiante sont présentés dans la figure III-3. Les constantes de vitesse des réactions de OH avec les alcools étudiés sont déduites des pentes de ces droites.

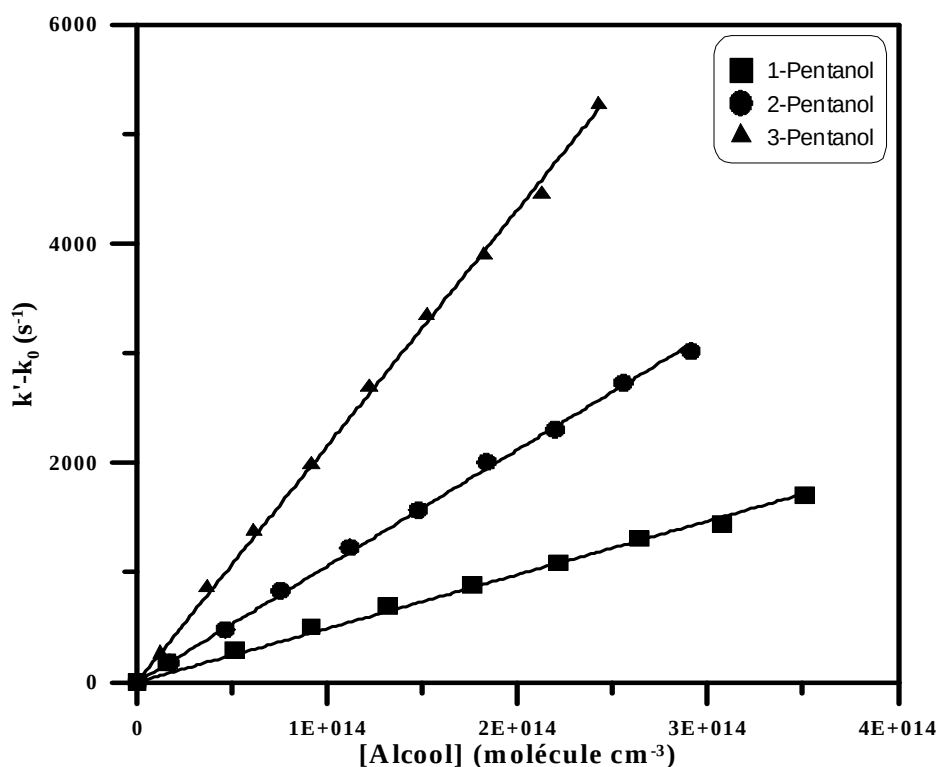


Figure III-3. Réactions OH + Alcools : droites du pseudo-premier ordre à T = 298 K

III.A-1.2.2. Résultats

Les mesures des constantes de vitesse des réactions de OH avec les alcools étudiés ont été réalisées dans un domaine de température 267-373 K et de pression 101-106 Torr d'hélium. Les conditions expérimentales détaillées ainsi que les constantes de vitesse obtenues pour chaque température sont présentées dans les tableaux III-2, III-3 et III-4. Les incertitudes sur ces constantes de vitesse correspondent à deux fois l'écart type.

Tableau III-2. Réaction OH + CH₃(CH₂)₃CH₂OH : Conditions expérimentales et résultats							
T (K)	P (Torr)	[1-Pentanol] (10 ¹³) ^a	k' ₀ (s ⁻¹)	Densité énergétique (mJ)	[OH] (10 ¹¹) ^a	k' (s ⁻¹)	k ₁ ± 2σ (10 ⁻¹¹) ^b
273	102-105	0,72-16,2	80	23,1	2,3	241-1813	1,05 ± 0,04
	101-103	0,89-9,43	42	22,2	1,2	490-1057	1,04 ± 0,13
298	103-105	0,79-17,6	75	22	2,1	187-1778	0,93 ± 0,04
	103-105	0,67-16,6	95	15,2	1,8	191-1757	0,97 ± 0,02
	102-104	0,78-19,4	78	22,3	2,2	165-1686	0,84 ± 0,04
301	101-103	0,75-19,1	161	22,7	4,7	213-2293	1,19 ± 0,11
	103-105	0,76-19,5	142	30,9	5,6	256-2991	1,24 ± 0,12
323	102-104	0,70-17,9	123	22,7	3,6	227-2677	0,99 ± 0,05
	103-105	0,62-15,5	126	15,2	2,4	208-1510	0,90 ± 0,03
348	103-105	0,66-16,8	143	25,4	4,6	222-1859	1,03 ± 0,02
	102-104	0,57-14,1	95	24,7	3,0	178-1403	0,91 ± 0,02
373	103-104	0,62-15,7	149	25,4	4,8	277-2286	0,99 ± 0,07
	103-104	0,52-11,8	88	24,7	2,8	157-1147	0,87 ± 0,03
^a en molécule cm ⁻³ ^b en cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹							

Tableau III-3. Réaction OH + CH₃(CH₂)₂CH(OH)CH₃: Conditions expérimentales et résultats							
T (K)	P (Torr)	[2-Pentanol] (10 ¹³) ^a	k' ₀ (s ⁻¹)	Densité énergétique (mJ)	[OH] (10 ¹¹) ^a	k' (s ⁻¹)	k ₂ ± 2σ (10 ⁻¹¹) ^b
273	102-104	1,41-16,2	86	24,4	2,7	417-2173	1,26 ± 0,09
298	101-103	1,71-32,7	65	10	2,1	241-3144	1,00 ± 0,07
	101-103	1,98-49,1	108	15,7	2,2	331-4594	0,94 ± 0,12
301	102-104	2,26-57,7	166	21,7	4,6	425-5406	0,92 ± 0,06
	103-106	2,06-52,8	78	29,2	2,9	450-5493	1,06 ± 0,11
323	104-106	1,94-49,4	156	29,2	5,8	378-4653	1,00 ± 0,05
	101-103	1,59-30,3	82	10	1,04	246-3070	0,99 ± 0,01
348	102-104	1,73-42,5	118	15	2,3	289-4426	1,01 ± 0,01
	103-105	1,78-45,4	178	25,5	5,8	428-5013	1,04 ± 0,06
373	104-106	1,40-26,8	92	15,3	1,8	216-2560	0,94 ± 0,02
	104-106	1,66-42,6	200	25,5	6,5	325-3934	0,92 ± 0,07
^a en molécule cm ⁻³ ^b en cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹							

Tableau III-4. Réaction OH + (C₂H₅)₂CHOH : Conditions expérimentales et résultats							
T (K)	P (Torr)	[3-Pentanol] (10 ¹³) ^a	k' ₀ (s ⁻¹)	Densité énergétique (mJ)	[OH] (10 ¹¹) ^a	k' (s ⁻¹)	k ₃ ± 2σ (10 ⁻¹¹) ^b
267	103 -106	3,20-77,5	63	29,2	2,3	906-7563	0,90 ± 0,09
273	102-104	2,33-26,6	80	24	2,4	600-3183	1,10 ± 0,09
	104-106	3,06-67,4	56	25,8	1,8	652-7581	1,07 ± 0,07
	102-104	3,35-37,9	65	20,2	1,7	856-4428	1,11 ± 0,10
	103-104	2,91-49,9	117	10,1	1,5	681-5090	1,09 ± 0,09
276	103-105	3,27-74,4	90	30,1	3,5	538-7766	1,03 ± 0,03
294	104-106	3,59-70,6	71	28,2	2,6	530-7754	1,16 ± 0,03
297	104-106	2,87-62,2	83	34,6	3,7	413-5343	0,95 ± 0,05
298	102-104	2,45-54,4	73	25	2,3	333-5379	1,07 ± 0,02
	103-105	3,56-70,1	98	22,2	2,8	451-6333	0,91 ± 0,04
	101-103	2,76-67,4	53	24,3	1,6	731-7750	1,13 ± 0,02
301	103-105	2,68-67,8	87	13,7	1,5	476-6734	0,96 ± 0,03
	102-104	2,73-67,5	73	10,1	4,4	428-5590	0,81 ± 0,08
313	104-106	3,12-66,1	73	28,2	2,6	444-6680	1,03 ± 0,05
323	102-103	2,76-56,3	70	17,3	1,5	412-6066	1,08 ± 0,05
	103-105	2,52-63,6	137	13,7	2,4	421-5207	0,82 ± 0,06
348	103-105	2,31-58,9	136	10,1	1,7	487-6420	0,87 ± 0,09
	102-104	2,41-58,1	100	27,9	3,6	365-5771	0,96 ± 0,02
	103-105	2,30-58,8	69	13,6	1,2	472-5197	0,83 ± 0,04
373	102-104	2,46-54,5	103	28,1	3,7	374-5224	0,93 ± 0,03
	103-105	2,15-54,9	128	13,6	2,2	432-4998	0,87 ± 0,04
^a en molécule cm ⁻³							
^b en cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹							

Les mesures en fonction de la température nous permettent de déterminer l'expression d'Arrhenius à partir de la représentation $\ln(k) = f(1/T)$ qui fournit le facteur pré-exponentiel A et le facteur de température E/R. Les droites d'Arrhenius ($k = A \exp(-E/RT)$) obtenues pour les trois alcools étudiés entre 267 et 373 K sont présentées dans les figures III-4, III-5 et III-6.

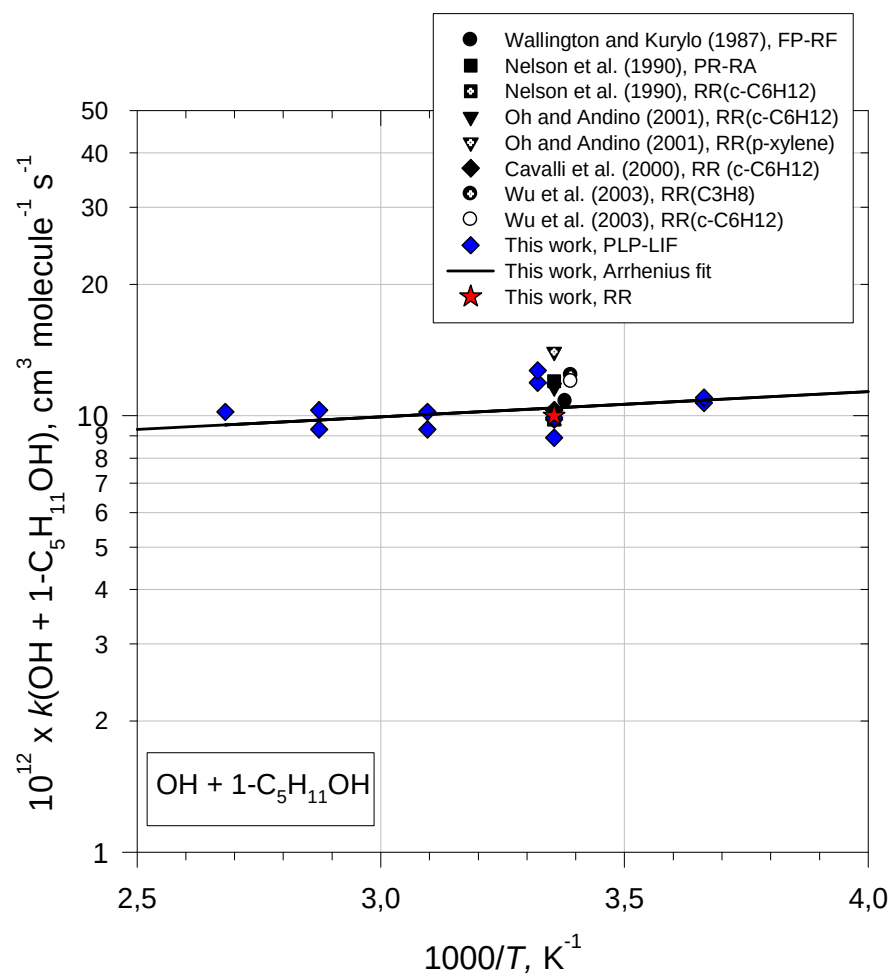


Figure III-4. Réaction OH + 1-Pentanol : Constantes de vitesse en fonction de la température (273-373 K) et comparaison avec la littérature

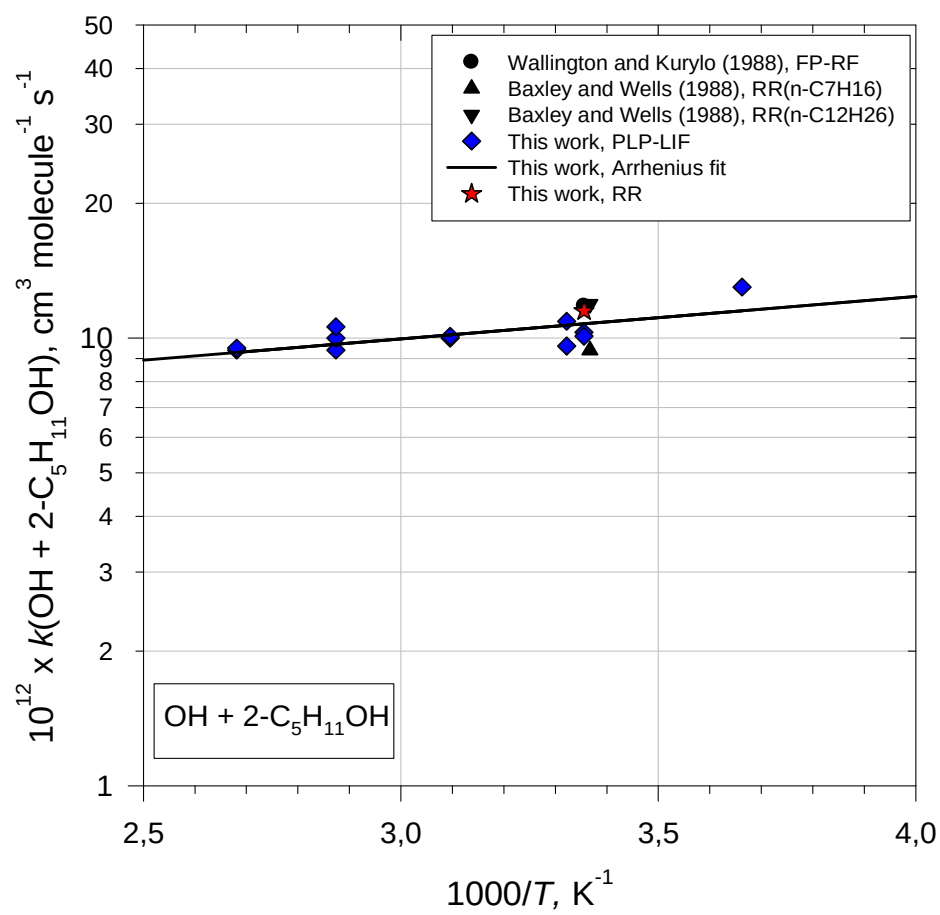


Figure III-5. Réaction OH + 2-Pentanol : Constantes de vitesse en fonction de la température (273-373 K) et comparaison avec la littérature

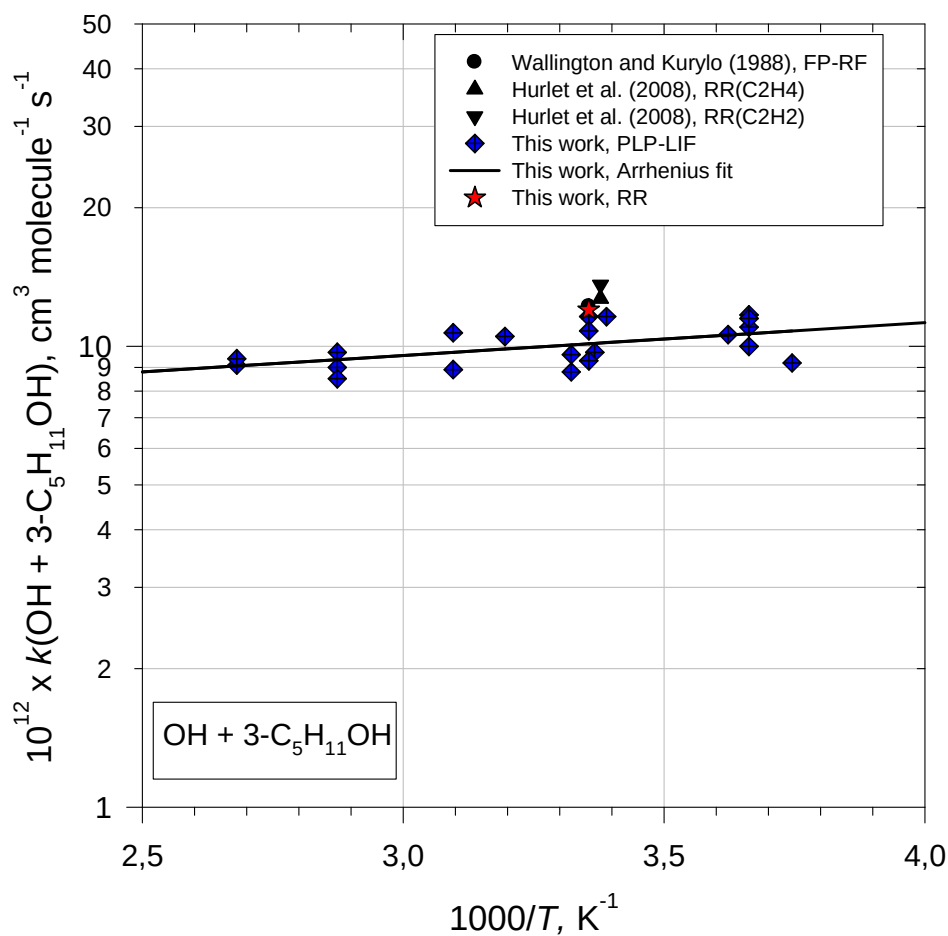


Figure III-6. Réaction OH + 3-Pentanol : Constantes de vitesse en fonction de la température (267-373 K) et comparaison avec la littérature

Les expressions d'Arrhenius correspondantes obtenues dans un domaine de température de 273-373 K pour k_1 et k_2 sont les suivantes :

$$k_1 = (6,7 \pm 3,8) \times 10^{-12} \exp [(132 \pm 176)/T] \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = (5,2 \pm 1,8) \times 10^{-12} \exp [(218 \pm 116)/T] \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Pour k_3 , le domaine de température est de 267-373 K et l'expression d'Arrhenius est la suivante :

$$k_3 = (5,8 \pm 2,3) \times 10^{-12} \exp [(164 \pm 118)/T] \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Les incertitudes sur les paramètres d'Arrhenius A et E/R sont respectivement $\Delta A = 2A\sigma_{\ln A}$ et $\Delta(E/R) = 2\sigma_{E/R}$.

Le tableau III-5 montre une comparaison des valeurs obtenues dans ce travail avec les méthodes absolue et relative ainsi qu'avec celles trouvées dans la littérature.

Tableau III-5. Constantes de vitesse des réactions des alcools avec OH ainsi que les paramètres d'Arrhenius obtenus dans ce travail et dans la littérature							
Alcool	T (K)	k (10 ⁻¹¹) ^a	Domaine de T (K)	A (10 ⁻¹²) ^b	E/R (K ⁻¹) ^b	Technique ^c	Ref
1-Pentanol	298 ± 1	0,91 ± 0,09	273-373	6,7±3,8	-(132±176)	PLP-FIL	Ce travail
	298 ± 2	1,00 ± 0,32	-	-	-	MR	Ce travail
	295 ± 2	1,22 ± 0,10	-	-	-	MR	Wu et al. (2003)
	295 ± 2	1,29 ± 0,05	-	-	-	MR	Wu et al. (2003)
	298 ± 2	1,11 ± 0,11	-	-	-	MR	Cavalli et al. (2000)
	298 ± 2	1,05 ± 0,13	-	-	-	MR	Nelson et al. (1990)
	298 ± 2	1,08 ± 0,11	-	-	-	PE-FR	Wallington et Kurylo, (1987)
2-Pentanol	298 ± 1	0,97 ± 0,10	273-373	5,2±1,8	-(218±116)	PLP-FIL	Ce travail
	298 ± 2	1,15 ± 0,33	-	-	-	MR	Ce travail
	297 ± 3	1,19 ± 0,30	-	-	-	MR	Baxley et Wells, (1998)
	298 ± 2	1,18 ± 0,04	-	-	-	PE-FR	Wallington et al. (1988a)
3-Pentanol	298 ± 1	1,04 ± 0,10	267-373	5,8±2,3	-(164±118)	PLP-FIL	Ce travail
	298 ± 2	1,20 ± 0,41	-	-	-	MR	Ce travail
	286 ± 2	1,37 ± 0,13	-	-	-	MR	Hurley et al. (2008b)
	296 ± 2	1,36 ± 0,15	-	-	-	MR	Hurley et al. (2008b)
	298 ± 2	1,22 ± 0,07	-	-	-	PE-FR	Wallington et al. (1988a)
^a en cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹							
^b Les incertitudes sur A et E/R sont respectivement $\Delta A = 2A\sigma_{\ln A}$ et $\Delta(E/R) = 2\sigma_{E/R}$.							
^c PLP-FIL : Photolyse Laser Pulsée-Fluorescence Induite par Laser; MR : Méthode relative; PE-FR : Photolyse Eclair-Fluorescence Résonante							

Les valeurs des constantes de vitesse des réactions de OH avec le 1-Pentanol, le 2-Pentanol et le 3-Pentanol ont été mesurées au cours de ce travail par les deux techniques absolue et relative à température ambiante (T = 298 ± 2 K) et sont en bon accord :

$$k_{1a} = (0,91 \pm 0,09) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{2a} = (0,97 \pm 0,10) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{3a} = (1,04 \pm 0,10) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

k_{xa} étant les constantes de vitesse mesurées par la méthode absolue et k_{xb} celles mesurées par la méthode relative.

$$k_{1b} = (1,00 \pm 0,32) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{2b} = (1,15 \pm 0,33) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{3b} = (1,20 \pm 0,41) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Nos valeurs ont également été comparées avec celles obtenues par d'autres auteurs comme le montre le tableau III-5. Nelson et al. (1990) ont déterminé la constante de vitesse de la réaction de OH + 1-Pentanol (k_1) par méthode relative. Ils ont utilisé le cyclohexane comme composé de référence et ont obtenu $k = (1,05 \pm 0,06) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Wallington et Kurylo, (1987) l'ont aussi mesurée mais par la technique de photolyse éclair-fluorescence résonante et dans un domaine de pression de 25-50 Torr et ont obtenu $k = (1,08 \pm 0,05) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Les valeurs obtenues dans ce travail, $k = (0,95 \pm 0,14) \times 10^{-11}$ par méthode absolue et $(1,00 \pm 0,32) \times 10^{-11}$ par méthode relative, sont donc en bon accord avec les déterminations antérieures.

Pour la réaction OH + 2-Pentanol, nous avons comparé nos valeurs aux deux études réalisées précédemment par Baxley et al. (1998) et Wallington et al. (1988a). Ces derniers ont utilisé la méthode de photolyse éclair-fluorescence résonante et ont obtenu $k = (1,18 \pm 0,04) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. L'étude de Baxley et al. (1998), quant à elle, a été faite par méthode relative en utilisant l'heptane et le dodécane comme composés de références. Ils ont mesuré une constante de vitesse égale à $k = (1,19 \pm 0,3) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La valeur de la constante de vitesse obtenue dans ce travail, $k = (1,15 \pm 0,33) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, est en très bon accord avec les deux déterminations antérieures.

Concernant la constante de vitesse de la réaction de OH avec le 3-Pentanol, cette étude a été comparée avec celle de Wallington et al. (1988a) qui ont utilisé la technique photolyse éclair-fluorescence résonante et ont obtenu une valeur de $k = (1,22 \pm 0,03) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ qui est en excellent accord avec celle mesurée dans ce travail $k = (1,20 \pm 0,41) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Hurley et al. (2008b) ont aussi mesuré cette constante de vitesse par méthode relative en utilisant l'éthylène et le cyclopropane comme références et ont obtenu respectivement $(1,37 \pm 0,13) \times 10^{-11}$ et $(1,36 \pm 0,15) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Les incertitudes sur les constantes de vitesse sont calculées à partir de l'erreur sur le rapport $k_{\text{comp}}/k_{\text{réf}}$, et l'incertitude sur la constante de vitesse des références.

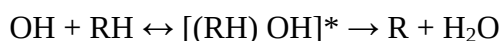
$$\Delta k_{\text{comp}} = k_{\text{comp}} \times [\Delta(k_{\text{comp}}/k_{\text{réf}})/(k_{\text{comp}}/k_{\text{réf}}) + \Delta k_{\text{réf}}/k_{\text{réf}}]$$

Pour toutes les études faites antérieurement sur les 3 alcools par réaction avec OH, les incertitudes sur les constantes de vitesse obtenues sont deux fois l'écart-type résultant de des droites des moindres carrés et ne comprennent pas une estimation des erreurs sur les constantes de vitesse des références.

Pour tous ces composés, le présent travail fournit les premières dépendances en température des constantes de vitesse pour leurs réactions avec le radical OH (voir tableau III-5).

Dans le domaine de température étudié (267-373) K, une dépendance légèrement négative en fonction de la température des constantes de vitesse des réactions est observée. Cette dépendance négative a également été observée pour d'autres alcools comme le n-propanol et le n-butanol [Mu et Mellouki, 2001] ainsi que pour d'autres COVs oxygénés tels que des esters, cétones, aldéhydes... [Thévenet, 2000; Le Calvé, 1998; Mellouki et al. 1995].

L'une des hypothèses avancées afin d'expliquer ce phénomène est la formation d'un complexe faiblement lié entre OH et le COV (RH) qui peut soit se décomposer et donner ainsi les réactifs initiaux ou bien conduire à la formation des produits par élimination de H_2O :



La diminution de la température rend le complexe moins énergétique, ce qui augmente sa durée de vie et donc sa probabilité à former des produits plutôt que les réactifs initiaux, et augmenter ainsi la constante de vitesse de la réaction.

III.A-2. Réactions des alcools avec Cl

Les mesures des constantes de vitesse des réactions de Cl avec les trois alcools ont été conduites dans la chambre de simulation atmosphérique en utilisant la méthode relative. On suit exactement la même procédure que pour les études conduites avec OH ainsi que les mêmes tests, excepté que dans ce cas on utilise le chlore moléculaire sous forme gazeuse pour produire les atomes Cl au lieu du peroxyde d'hydrogène (utilisé pour la production des radicaux OH). La réaction cinétique commence lorsqu'on allume les lampes à 365 nm.

Les figures III-7 et III-8 représentent la disparition des alcools en fonction de la disparition des composés de référence en présence des atomes Cl :

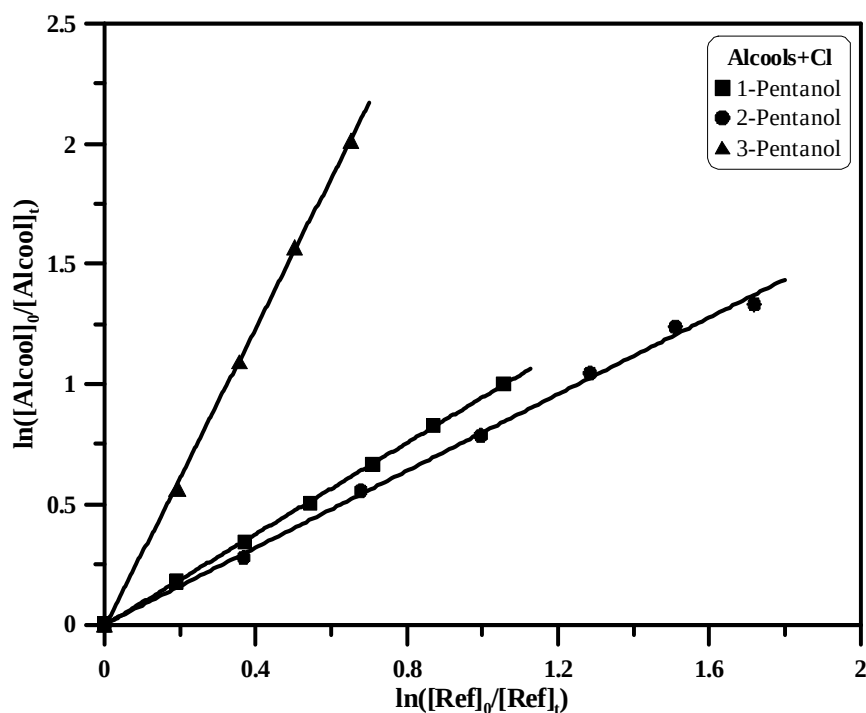


Figure III-7. Réactions Cl avec les alcools avec deux références : le 1-Pentanol avec le cyclohexane et les 2-Pentanol et 3-Pentanol avec le pentane

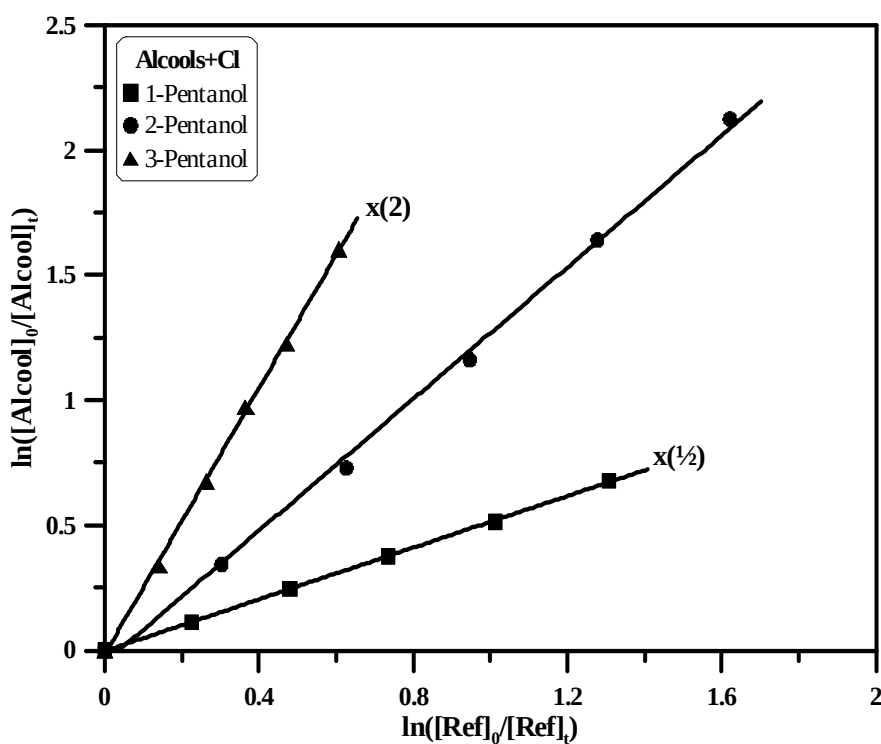


Figure III-8. Réactions Cl avec les alcools en utilisant 1,3-dioxolane comme référence

Le tableau III-6 montre les différentes conditions expérimentales ainsi que les résultats pour les trois alcools saturés étudiés avec Cl. Les valeurs des constantes de vitesse (en cm^3

molécule⁻¹ s⁻¹) des réactions de Cl avec les composés de référence utilisées dans ce travail sont des valeurs recommandées :

$$k (\text{Cyclohexane} + \text{Cl}) = (3,3 \pm 0,5) \times 10^{-10} \quad \text{Calvert et al. (2009)}$$

$$k (\text{Pentane} + \text{Cl}) = (2,7 \pm 0,4) \times 10^{-10} \quad \text{Calvert et al. (2009)}$$

$$k (1,3\text{-dioxolane} + \text{Cl}) = (1,6 \pm 0,3) \times 10^{-10} \quad \text{Calvert et al. (2009)}$$

Tableau III-6. Réactions Cl + alcools : Conditions expérimentales et constantes de vitesse obtenues à 298 ± 2 K						
Alcool	[Alcool] ₀ (ppm)	Référence	[Réf] ₀ (ppm)	Nombre exp	k _{alcool} /k _{réf} ^a	k _{alcool} (10 ⁻¹¹) ^b
1-Pentanol	40	Cyclohexane	111	2	0,950±0,006	3,07 ± 0,53
	36		114		0,92±0,01	
	39	1,3-dioxolane	116	2	1,57±0,01	2,64 ± 0,66
	37		123		1,82±0,02	
2-Pentanol	129	Pentane	115	2	0,72±0,02	2,08 ± 0,47
	129		111		0,82±0,01	
	123	1,3-dioxolane	118	2	1,21±0,06	1,94 ± 0,44
	97		120		1,22±0,04	
3-Pentanol	162	Pentane	131	2	0,80±0,02	2,16 ± 0,59
	164		173		0,75±0,04	
	183	1,3-dioxolane	123	2	1,29±0,02	2,06 ± 0,51
	168		150		1,33±0,02	

^a Les incertitudes correspondent à une fois l'écart-type résultant de la méthode des moindres carrés
^b en cm³ molécule⁻¹ s⁻¹

Les valeurs moyennes des constantes de vitesse des réactions de Cl avec le 1-Pentanol, le 2-Pentanol et le 3-Pentanol déduites de ces résultats à T = 298 ± 2 K sont :

$$k_4 = (2,85 \pm 0,59) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_5 = (2,01 \pm 0,45) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_6 = (2,11 \pm 0,55) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Dans le tableau ci-dessous, on peut voir une comparaison entre les valeurs obtenues dans ce travail et celles trouvées dans la littérature.

Tableau III-7. Comparaison des constantes de vitesse des réactions des alcools avec Cl obtenus dans ce travail avec la littérature				
Alcool	T (K)	k (10 ⁻¹⁰) ^a	Technique ^b	Ref
1-Pentanol	298 ± 2	2,85 ± 0,59	MR	Ce travail
	298 ± 2	2,37 ± 0,29	PLF-FR	Garzon et al. (2006)
	295 ± 2	2,57 ± 0,25	MR	Wu et al. (2003)
	295 ± 2	2,58 ± 0,12	MR	Wu et al. (2003)
	298 ± 2	2,51 ± 0,13	MR	Nelson et al. (1990)
2-Pentanol	298 ± 2	2,01 ± 0,45	MR	Ce travail
	298 ± 2	2,18 ± 0,36	MR	Ballesteros et al. (2007)
3-Pentanol	298 ± 2	2,11 ± 0,55	MR	Ce travail
	296 ± 2	2,04 ± 0,19	MR	Hurley et al. (2008b)
	296 ± 2	2,01 ± 0,21	MR	Hurley et al. (2008b)
^a en cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹				
^b MR : Méthode Relative; PLP-FR : Photolyse Laser Pulsée-Fluorescence Résonante				

Nos valeurs ont été comparées avec celles obtenues par d'autres auteurs comme le montre le tableau III-7. Nelson et al. (1990) ont déterminé la constante de vitesse de la réaction de Cl + 1-Pentanol (k_4) par méthode relative. Ils ont utilisé le cyclohexane comme composé de référence et ont obtenu $k = (2,51 \pm 0,13) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Wu et al. (2003) ont aussi mesuré la constante de vitesse de la réaction 1-Pentanol + Cl par la méthode relative avec deux références différentes, le propane et le cyclohexane, et ont obtenu respectivement $k = (2,57 \pm 0,25) \times 10^{-10}$ et $k = (2,58 \pm 0,12) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Notre résultat ($k = (2,85 \pm 0,59) \times 10^{-10}$) est en bon accord les déterminations antérieures.

Les deux autres réactions n'ont fait l'objet que d'une seule étude chacune. La réaction Cl + 2-Pentanol (k_5) a été étudiée précédemment par Ballesteros et al. (2007) par la méthode relative en utilisant le 1,3-butadiène comme référence. Le résultat obtenu était $k = (2,18 \pm 0,36) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ qui est en très bon accord avec la constante de vitesse mesurée dans ce travail, $k = (2,01 \pm 0,45) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Concernant la constante de vitesse de la réaction de Cl avec le 3-Pentanol (k_6), cette étude a été comparée avec celle de Hurley et al. (2008b) qui ont utilisé la méthode relative avec deux références, l'éthène et le propène, et ont obtenu respectivement $k = (2,04 \pm 0,19) \times 10^{-10}$ et

$k = (2,01 \pm 0,21) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ qui sont en excellent accord avec la valeur mesurée dans ce travail $k = (2,11 \pm 0,55) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Les incertitudes sur les constantes de vitesse des 3 alcools avec Cl dans la littérature représentent 2 fois l'écart-type résultant des droites des moindres carrés et ne comprennent pas une estimation des erreurs sur les constantes de vitesse des références. Tandis que dans notre travail, nous avons pris en compte les incertitudes sur les constantes de vitesse des références utilisées.

III.A-3. Constantes de vitesse estimées par la méthode SAR

La méthode SAR d'Atkinson [Kwok et Atkinson, 1995] est décrite en détail en annexe III, seule une brève description sera donnée ici.

La SAR permet d'estimer les valeurs des constantes de vitesse de nombreux COVs avec OH. Elle attribue à chaque groupement hydrocarboné une valeur de constante de vitesse dépendant des groupements fonctionnels voisins. La constante totale est obtenue en prenant la somme des constantes calculées pour chacun de ses groupements primaire (-CH₃), secondaire (-CH₂-) et tertiaire (>CH-).

$$K(\text{CH}_3\text{-X}) = k_{\text{prim}} \times F(-\text{X})$$

$$K(\text{X-CH}_2\text{-Y}) = k_{\text{sec}} \times F(-\text{X}) \times F(-\text{Y})$$

$$K(\text{X-CH(Y)-Z}) = k_{\text{ter}} \times F(-\text{X}) \times F(-\text{Y}) \times F(-\text{Z})$$

Les valeurs de k_{prim} , k_{sec} , k_{ter} et k_{OH} exprimées en $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ont été estimées par Kwok et Atkinson, (1995) à 298 K :

$$k_{\text{prim}} = 0,136 \times 10^{-12}, k_{\text{sec}} = 0,934 \times 10^{-12}, k_{\text{ter}} = 1,94 \times 10^{-12}, k_{\text{OH}} = 0,14 \times 10^{-12}$$

Le tableau suivant rassemble les valeurs des facteurs de substitution que nous avons utilisées au cours de ce travail :

Tableau III-8. Méthode SAR : Valeurs des facteurs de substitution en fonction de la nature du substituant	
Nature du substituant	Facteur de substitution à 298 K
-CH ₃	1
-CH ₂ -	1,23
>CH-	1,23
>C<	1,23
-CH ₂ OH	2,6
OH	2,9

En appliquant ces relations aux réactions 1, 2 et 3, on obtient à 298 K :

Tableau III-9. Comparaison entre les valeurs estimées par la SAR et les valeurs mesurées			
Alcool	k _{mesurée} (relative) ^a	k _{mesurée} (absolue) ^a	k _{estimée} par la SAR ^a
1-Pentanol	1,00 ± 0,32	0,95 ± 0,14	0,92
2-Pentanol	1,15 ± 0,33	1,02 ± 0,07	1,17
3-Pentanol	1,20 ± 0,41	1,06 ± 0,08	1,39
^a 10 ⁻¹¹ cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹			

On peut également estimer les valeurs des constantes de vitesse par la SAR en fonction de la température en utilisant les termes suivants :

$$k_{\text{prim}} = 4,49 \times 10^{-18} \times T^2 \times \exp(-320/T)$$

$$k_{\text{sec}} = 4,50 \times 10^{-18} \times T^2 \times \exp(253/T)$$

$$k_{\text{ter}} = 2,12 \times 10^{-18} \times T^2 \times \exp(696/T)$$

$$F(-\text{CH}_2-) = \exp(61,7/T)$$

En appliquant ces relations aux réactions 1, 2 et 3, on obtient à différentes températures :

Tableau III-10. Comparaison entre les valeurs estimées par la SAR et les valeurs mesurées à différentes températures en absolue						
T (K)	$k_{1\text{mesurée}}^a$	$k_{\text{estimée SAR}}^a$	$k_{2\text{mesurée}}^a$	$k_{\text{estiméeSAR}}^a$	$k_{3\text{mesurée}}^a$	$k_{\text{estiméeSAR}}^a$
263	-	8,28	-	11,83	-	14,23
273	10,4	8,55	12,6	11,75	10,9	14,04
298	9,1	9,21	9,7	11,75	10,4	13,88
323	9,5	9,99	10,0	12,02	9,5	14,06
348	0,97	10,7	10,2	12,43	8,9	14,43
373	9,3	11,5	9,3	12,92	9,0	14,9
^a $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$						

Les trois figures ci-dessous représentent une comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs estimées par la SAR pour chaque alcool étudié.

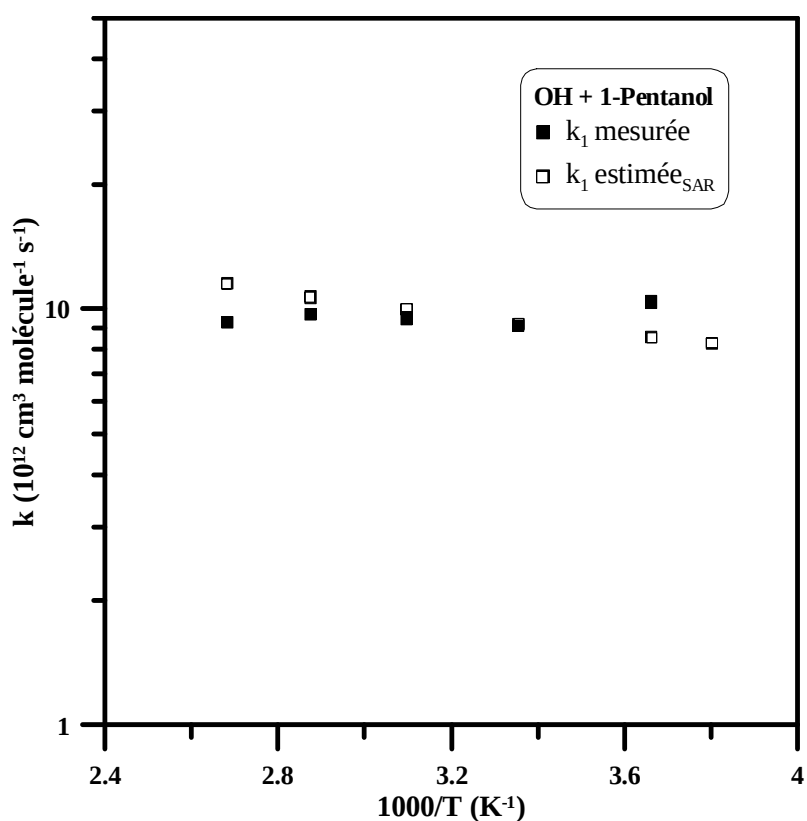


Figure III-9. Réactions OH avec le 1-Pentanol : Comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs estimées par la SAR

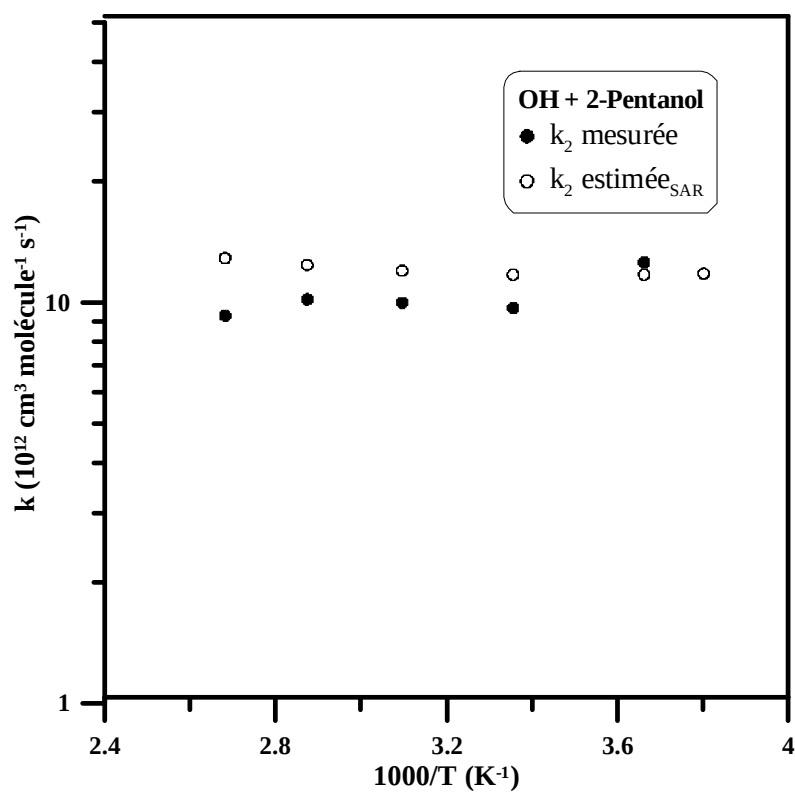


Figure III-10. Réactions OH avec le 2-Pentanol : Comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs estimées par la SAR

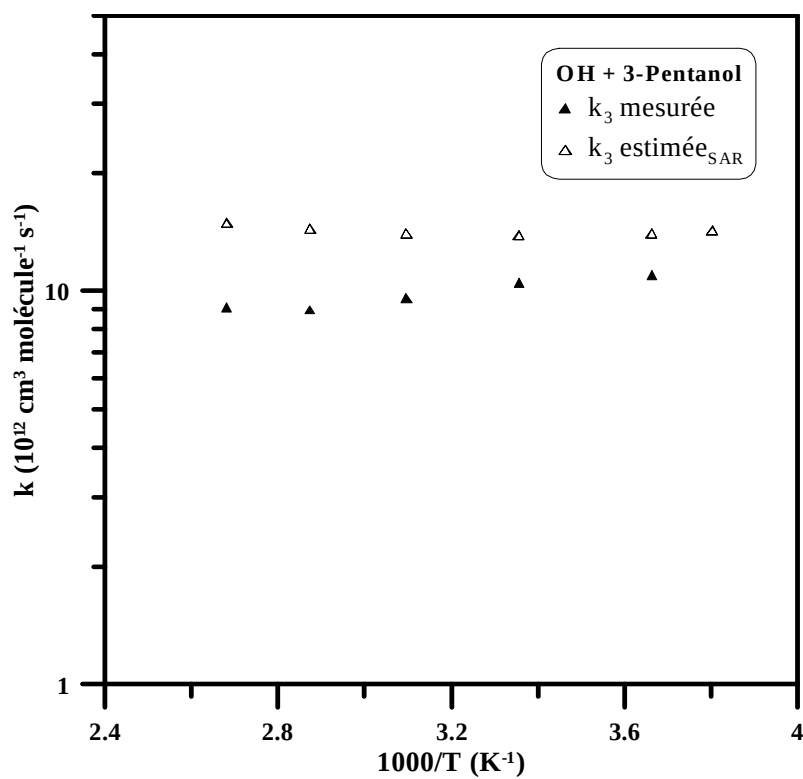


Figure III-11. Réactions OH avec le 3-Pentanol : Comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs estimées par la SAR

On peut constater que le calcul de la constante cinétique par cette méthode SAR fournit des résultats proches de nos mesures expérimentales à température ambiante, ce qui n'est pas le cas aux autres températures, ce qui indiquerait une certaine limitation de la méthode SAR qui nécessiterait d'être rectifiée en améliorant les facteurs de substitution.

III.A-4. Conclusions des études cinétiques des réactions des alcools avec OH et Cl

Cette étude fournit les premières déterminations par la méthode absolue des constantes de vitesse des réactions de OH avec les alcools saturés étudiés, qui ont toutes mis en évidence une dépendance légèrement négative des constantes de vitesse en fonction de la température, ce qui est en conformité avec ce qui a été reporté par différents auteurs sur d'autres réactions COV + OH.

Les valeurs obtenues au cours de ce travail par la méthode relative sont en bon accord avec celles obtenues par la méthode absolue, celles trouvées dans la littérature ainsi qu'avec les valeurs estimées par la méthode SAR à température ambiante.

Les constantes de vitesse obtenues au cours de ce travail pour les réactions de Cl avec les alcools saturés étudiés sont également en bon accord avec la littérature.

III.B. Etudes mécanistiques des alcools étudiés

Dans cette partie sont présentés les résultats obtenus lors des études de dégradation des trois alcools (1-pentanol, 2-pentanol et 3-pentanol) amorcée par le radical OH.

III.B-1. Conditions expérimentales

III.B-1.1. Conditions opératoires

Les expériences ont été conduites dans la chambre de simulation atmosphérique de volume = 7.3 m³ en utilisant la photolyse du méthyle nitrite comme source de radicaux OH. Les études ont toutes été réalisées à température ambiante ($T = 298 \pm 3$ K) et à pression atmosphérique ($P = 760$ Torr) dans de l'air sec. Les analyses ont été effectuées par spectrométrie IRTF. Comme détaillée dans le chapitre II, une cellule multi-réflexion située à l'intérieur de la chambre de simulation permet d'obtenir un trajet optique de 143,4 m.

L'hexafluorure de soufre (SF₆) qui a été utilisé comme traceur afin de déterminer la perte des composés par dilution est d'abord introduit à l'intérieur de la chambre. Ensuite, on introduit l'alcool à étudier, et un temps est marqué afin d'estimer sa perte aux parois. Après on allume les lampes et on suit la concentration du composé pendant environ 1h. Le méthyle nitrite (utilisé comme source de OH) est ensuite introduit par balayage par un courant d'air en présence d'un excès de NO. L'allumage des lampes à 365 nm marque le début de la réaction avec la production des radicaux OH (voir spectre d'absorption en annexe IV).

III.B-1.2. Synthèse du méthyle nitrite

La photolyse du méthyle nitrite est une source de radicaux OH fréquemment utilisée pour les études en chambre de simulation [Finlayson-Pitts et Pitts, 1986]. Elle génère un système chimique plus complexe que le peroxyde d'hydrogène et implique en particulier la présence d'oxydes d'azote. Sa photochimie a été étudiée en détail par [Taylor et al. 1980; Atkinson et al. 1981; Atkinson et al. 1982]. Le mécanisme de génération de OH à partir de la photolyse du méthyle nitrite se trouve page 50.

Le méthyle nitrite qui n'est pas commercialisé doit être synthétisé au laboratoire. Le dispositif de synthèse est présenté par la figure III-12 :

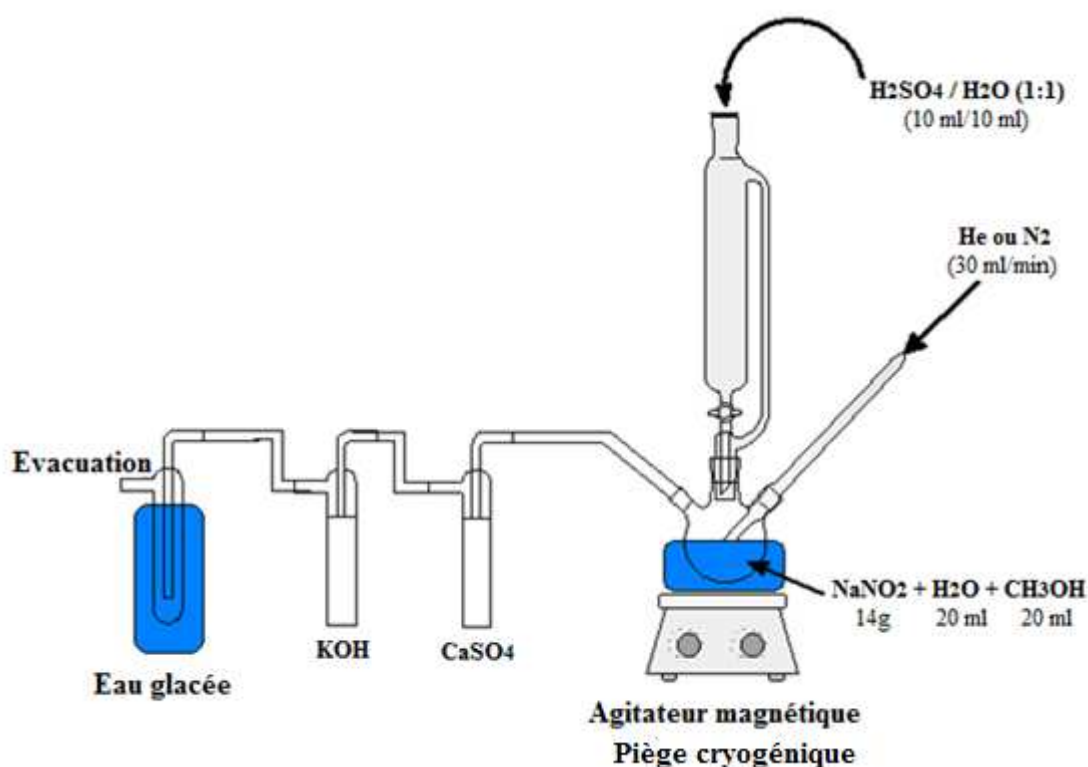
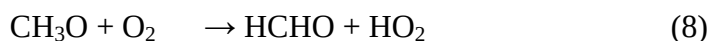
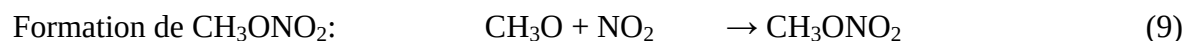


Figure III-12. Dispositif de synthèse du méthyle nitrite

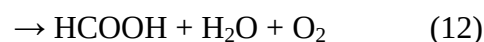
Il est synthétisé par réaction de l'acide sulfurique à 50% (10 ml d' H_2SO_4 + 10 ml d'eau), ajouté goutte à goutte sur une solution saturée de nitrite de sodium (14 g) et de méthanol à 50% (20 ml de CH_3OH + 20 ml d'eau) à 0 °C. Un courant d'hélium entraîne le méthyle nitrite formé vers un piège cryogénique à 196 K ; entre le ballon de synthèse et le piège sont disposés deux barboteurs; l'un, rempli de KOH en grains, piège les vapeurs d'acides et l'autre, rempli de CaCl_2 , piège l'eau. Au moment de l'injection, le CH_3ONO contenu dans le piège est réchauffé de façon à se vaporiser dans la rampe et dans un cylindre de transfert. Pour toutes les expériences réalisées dans ce travail, le méthyle nitrite était fraîchement préparé le jour même de l'expérience.

Après photolyse, on observe la présence de certains composés qui s'explique par la dégradation du méthyle nitrite. Parmi ces composés, il peut s'agir essentiellement du formaldéhyde, du méthyle nitrate, de l'acide formique ou encore du carbonate de diméthyle comme le montrent les réactions suivantes :





Formation de HCOOH :



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

Trois expériences ont été réalisées pour chacun des alcools étudiés avec introduction d'une concentration de $[\text{NO}] \approx 200$ ppm pour chaque expérience.

III.B-2. Etude de l'oxydation atmosphérique du 1-Pentanol

III.B-2.1. Résultats

Les produits observés par IRTF lors des études de la dégradation du 1-Pentanol sont le pentanal, le butanal, l'acétaldéhyde ainsi que le propionaldéhyde. Le formaldéhyde a également été identifié mais n'a pas été quantifié étant donné qu'il peut aussi être formé par la photolyse du méthyle nitrite (voir réactions 7 et 8 ci-dessus).

La figure III-13 représente les spectres infrarouges à chaque procédure de l'expérience.

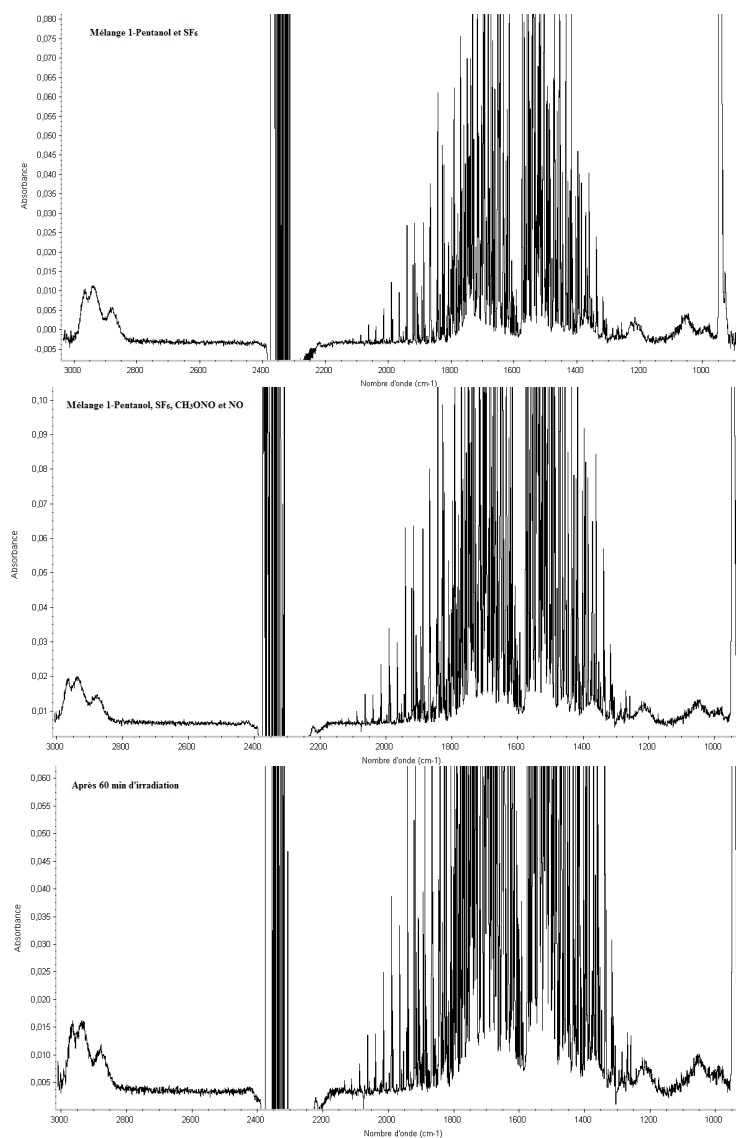


Figure III-13. Spectres FTIR du 1-Pentanol.
 En haut : Mélange 1-Pentanol et SF₆ ;
 Au milieu : Mélange 1-Pentanol, SF₆, CH₃ONO et NO ;
 En bas : Après 60 min d'irradiation

La figure III-14 montre un exemple des profils de concentration du 1-Pentanol et des produits observés au cours du temps.

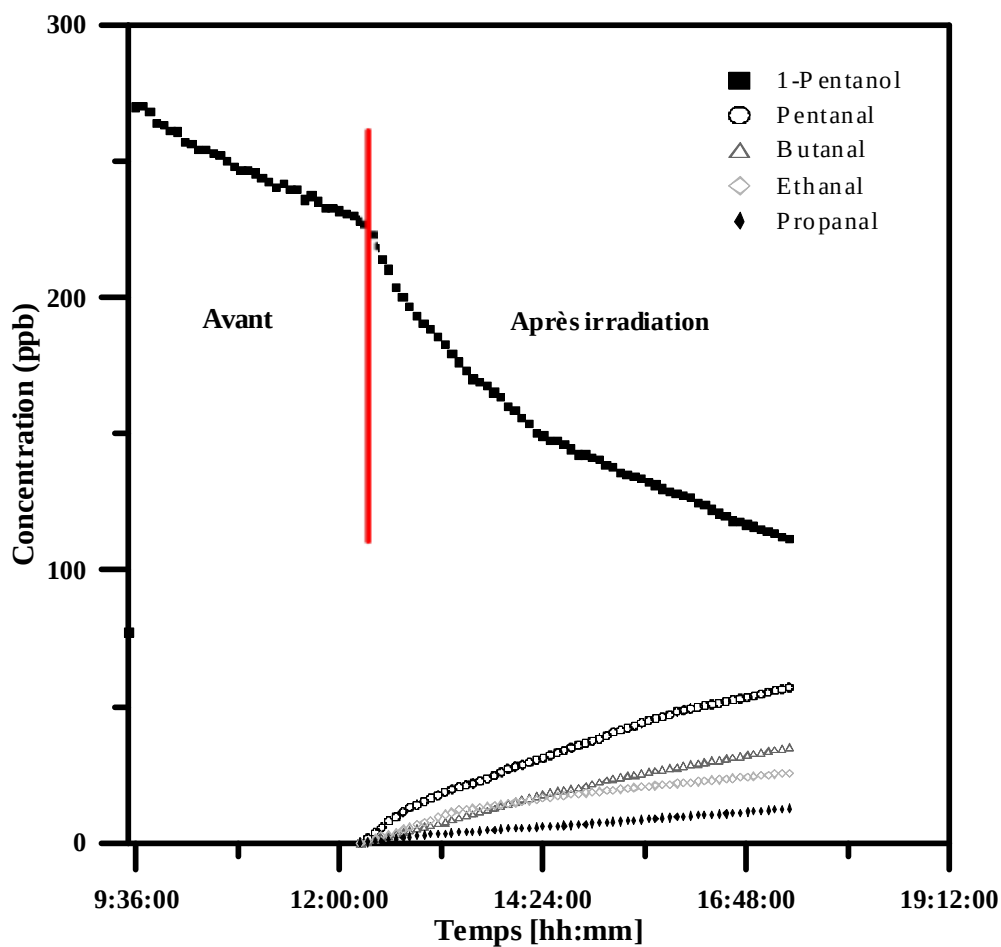


Figure III-14. Réaction 1-Pentanol + OH : Profils des concentrations du 1-Pentanol et des produits au cours de la réaction

La figure III-15 met en relation la concentration des produits identifiés en fonction de la fraction consommée du 1-Pentanol permettant ainsi d'extraire leur rendement de formation.

Les constantes de vitesse de réaction des COV avec OH utilisées pour corriger les rendements des produits identifiés sont présentées dans l'annexe V.

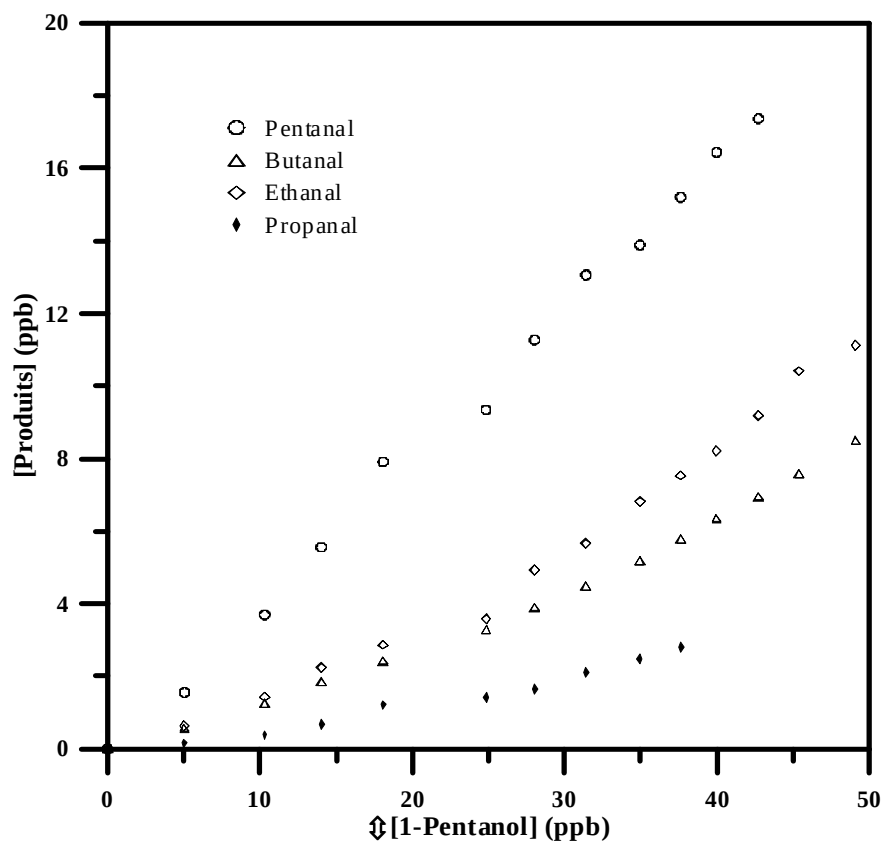


Figure III-15. Réaction 1-Pentanol + OH : Rendements des produits d'oxydation

Les conditions expérimentales ainsi que les rendements des produits d'oxydation lors de chaque expérience sont résumés dans le tableau III-11.

Tableau III-11. Réaction OH + 1-Pentanol : Conditions expérimentales et rendements des produits				
	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3	Rendements finaux
Durée de l'expérience	4h40	5h	4h30	
Concentrations initiales (ppb)	209	228	228	
[CH ₃ ONO] ₀ (ppb)	955	960	850	
T (K)	296	295	294	
Variation de la concentration (%)	24	51	21	
	Rendements produits (%)			
Pentanal	57,3	40,8	44,1	47 ± 8
Butanal	24,8	15,7	14,9	19 ± 5
Acétaldéhyde	28,9	16,7	17,3	21 ± 7
Propionaldéhyde	14,3	6,6	10,6	11 ± 4
Bilan carbone (%)	115	66	77	86 ± 26

Comme le montre le tableau III-11, le produit majoritaire est le pentanal ($\approx 47 \pm 8$)%. Le bilan final en carbone est de (86 ± 26) %.

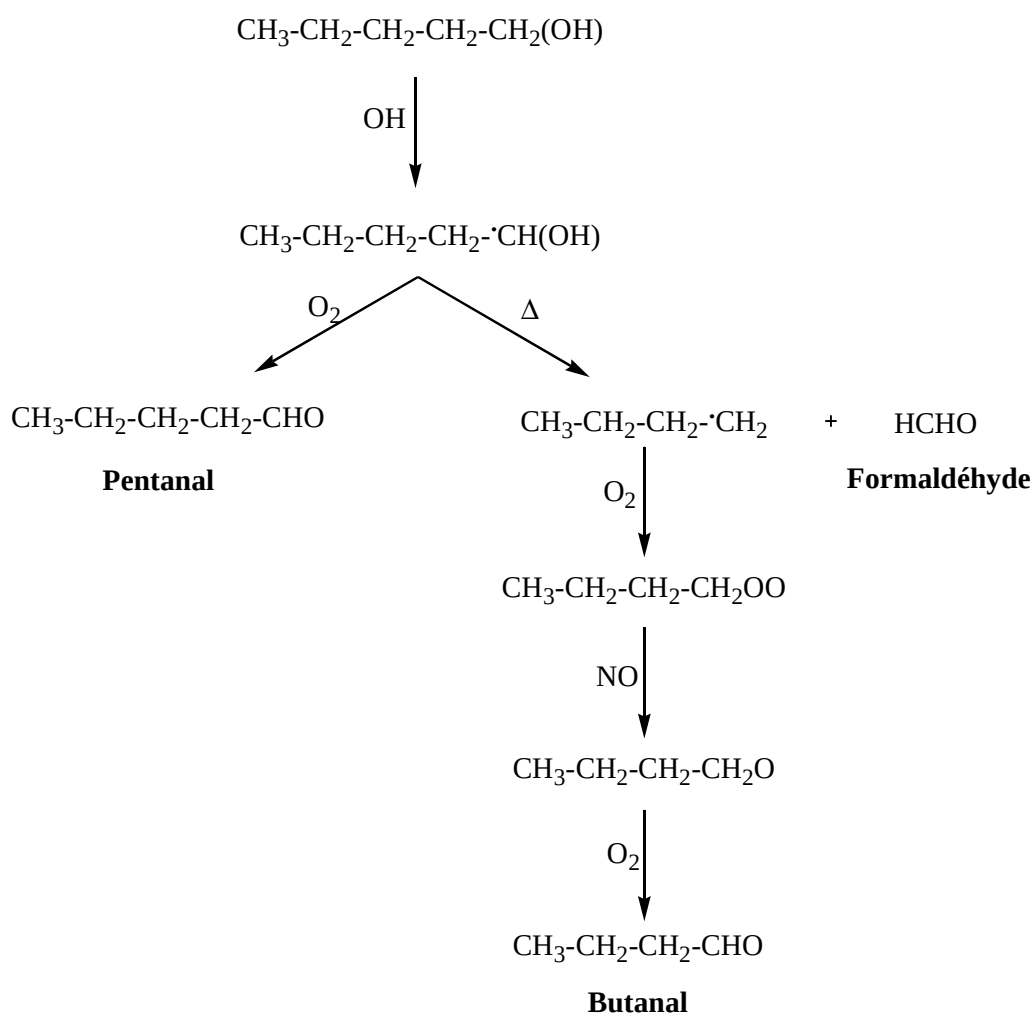
Les rendements des produits obtenus sont en bon accord avec la littérature. Cavalli et al. (2000) ont trouvé $(40,5 \pm 8)$ % pour le pentanal, $(16,1 \pm 4)$ % pour le butanal, $(18,1 \pm 4)$ % pour l'acétaldéhyde et $(8,1 \pm 2)$ % pour le propionaldéhyde. Leurs expériences ont été effectuées à ($T = 298 \pm 2$ K) et à 740 Torr de pression totale d'air synthétique dans une chambre de 480 L en utilisant l'IRTF (résolution 1 cm^{-1} et trajet optique 51,6 m) et la chromatographie avec détection à photo-ionisation et le méthyle nitrite (CH₃ONO) comme source de radicaux OH, en présence de NO.

III.B-2.2. Mécanismes d'oxydation du 1-Pentanol

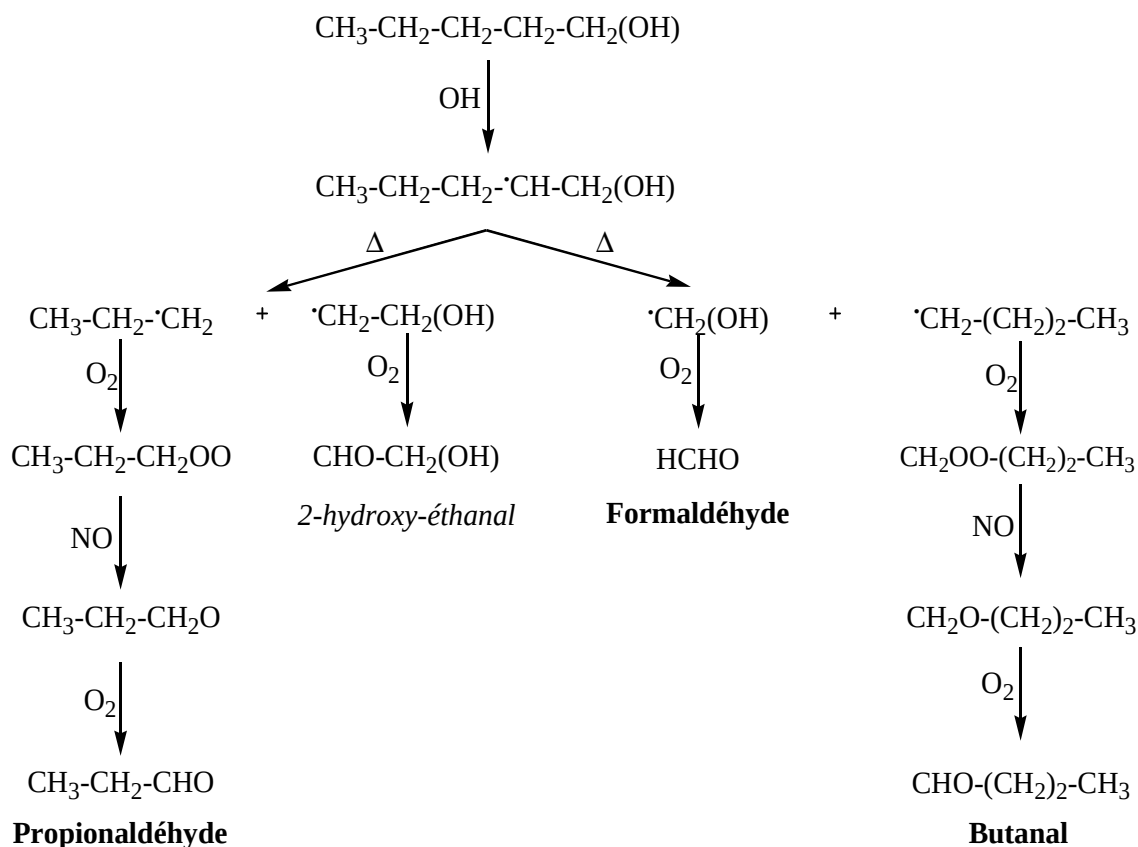
La réaction du 1-Pentanol avec le radical OH procède par l'arrachement d'un atome H des groupements $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ et $-\text{OH}$.

La méthode SAR décrite par Kwok et Atkinson (1995) permet d'estimer le pourcentage d'attaque sur les différents sites : 1% pour le groupement $-\text{OH}$, 49% pour le $-\text{CH}_2-$ en position 1, 17% pour le $-\text{CH}_2-$ en position 2 et 3, 14% pour le $-\text{CH}_2-$ en position 4 et 2 % pour le $-\text{CH}_3$.

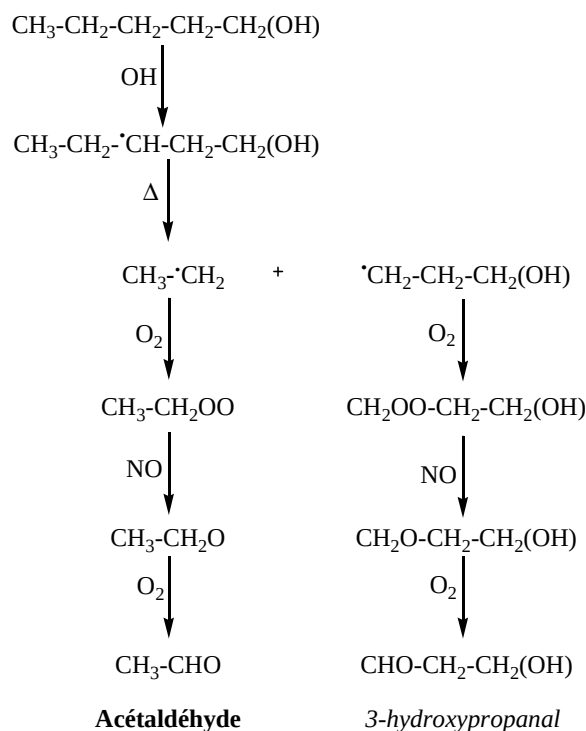
Le radical hydroxyalkyle formé par arrachement de l'atome H du groupement $-\text{CH}_2-$ en position 1, peut réagir avec O_2 afin de former le pentanal, comme il peut se décomposer puis réagir avec O_2 pour former un radical peroxy qui peut ensuite réagir avec NO/RO_2 et donner un radical alcoxy. Ce dernier réagira à son tour avec O_2 pour former le butanal selon le schéma simplifié présenté ci-dessous :



Le radical hydroxyalkyle formé, quant à lui, peut se décomposer selon deux processus par arrachement de l'atome H du groupement -CH₂- en position 2. Ces processus de décomposition peuvent conduire soit à la formation du propionaldéhyde, soit à la formation du formaldéhyde.



Le radical hydroxyalkyle peut également se former par arrachement de l'atome H du groupement -CH₂- en position 3, et dans ce cas se décomposer et former de l'acétaldéhyde selon le schéma ci-dessous :



III.B-2.3. Conclusion

D'après les résultats obtenus dans ce travail et ceux de la littérature, la voie réactionnelle prédominante serait l'arrachement d'un hydrogène du groupement -CH₂- en position 1, qui conduit à la formation du pentanal à 49 % de réactivité totale, ce qui est en excellent accord avec le rendement expérimental obtenu de 47 %. Les autres produits pouvant être formés par l'arrachement d'un H sont l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le butanal et le formaldéhyde. Ce dernier proviendrait aussi d'autres sources (photolyse du méthyle nitrite).

III.B-3. Etude de l'oxydation atmosphérique du 2-Pentanol

III.B-3.1. Résultats

Les produits observés pour la dégradation du 2-Pentanol sont la 2-pentanone, l'acétaldéhyde ainsi que le propionaldéhyde.

La figure III-16 représente les spectres infrarouges à chaque procédure de l'expérience.

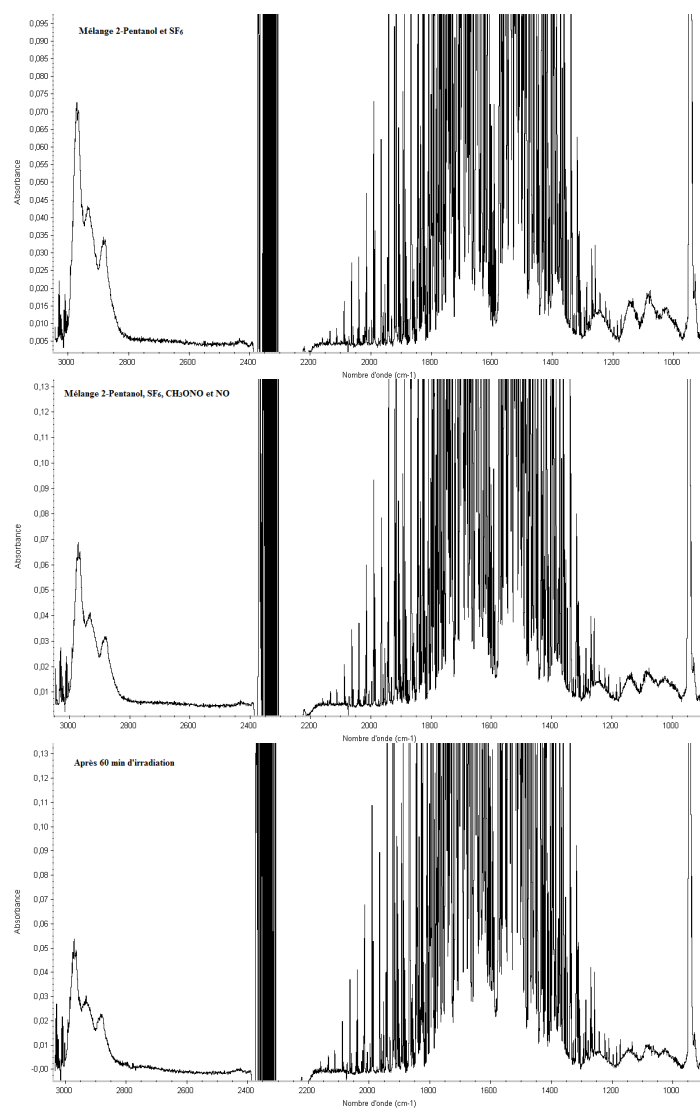


Figure III-16. Spectres FTIR du 2-Pentanol.
 En haut : Mélange 2-Pentanol et SF_6 ;
 Au milieu : Mélange 2-Pentanol, SF_6 , CH_3ONO et NO ;
 En bas : Après 60 min d'irradiation

La figure III-17 montre un exemple des profils de concentration des réactifs et des produits observés au cours du temps.

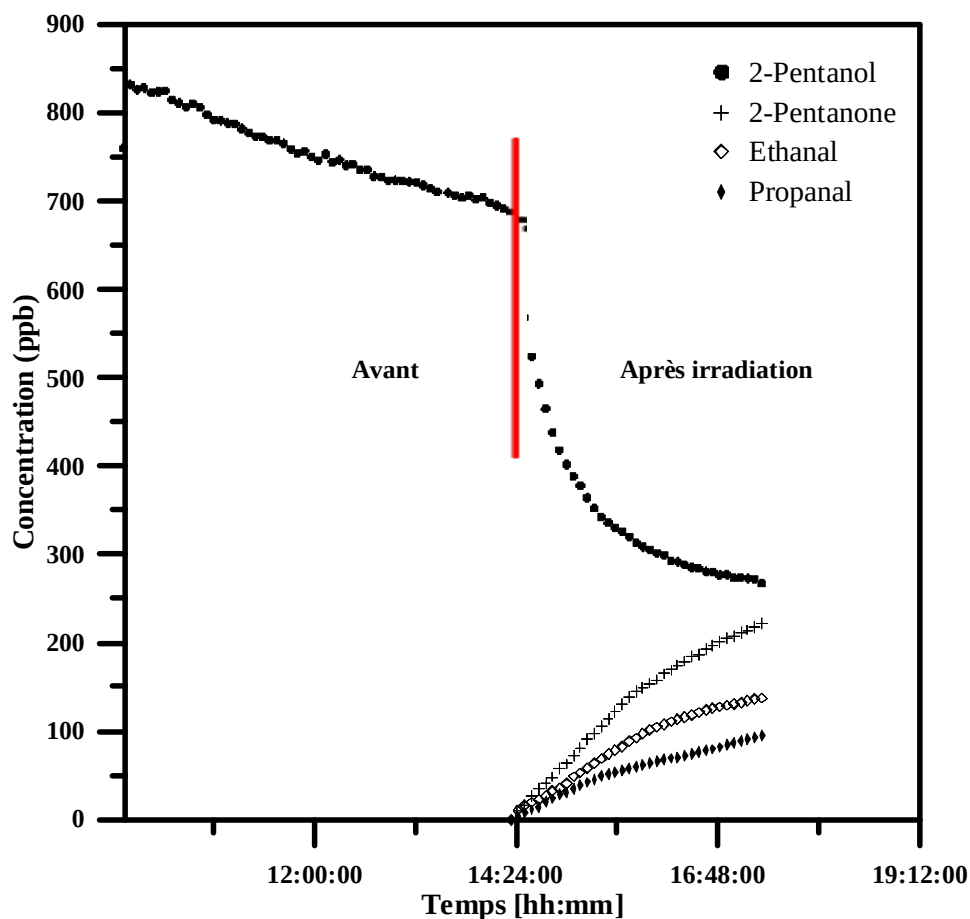


Figure III-17. Réaction 2-Pentanol + OH : Profils des concentrations du 2-Pentanol et des produits au cours de la réaction

La figure III-18 met en relation la concentration des produits identifiés en fonction de la fraction consommée du 2-Pentanol permettant ainsi d'extraire leur rendement de formation.

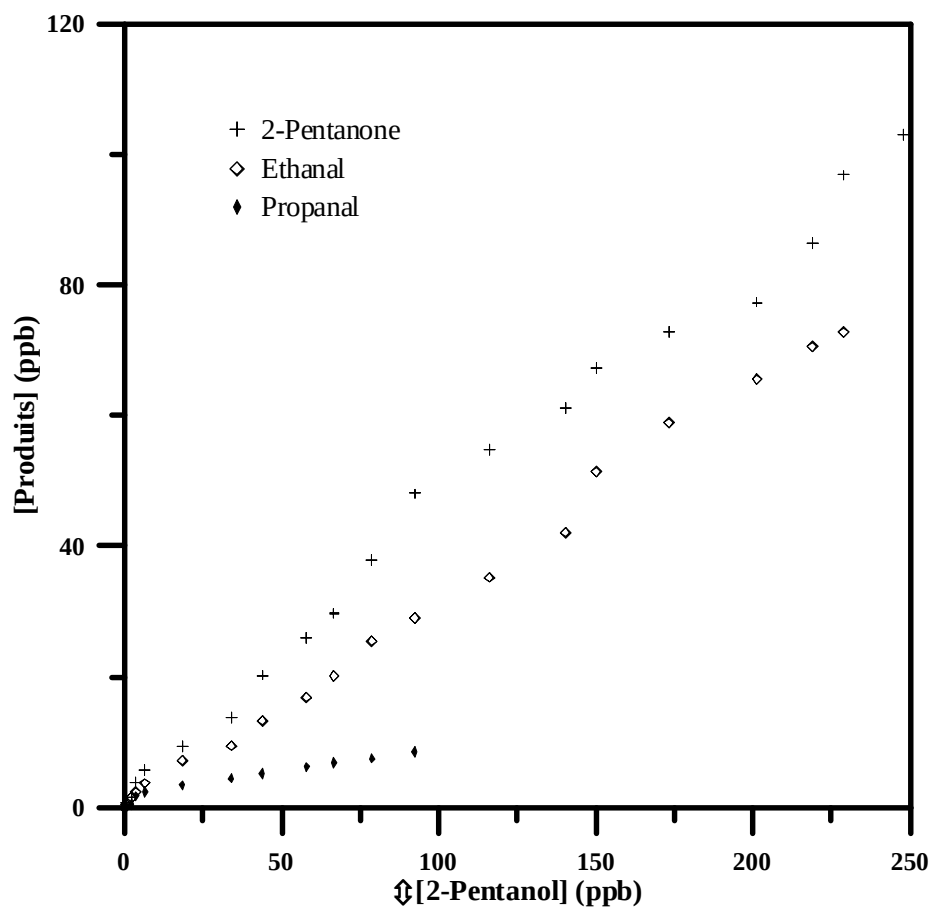


Figure III-18. Réaction 2-Pentanol + OH : Rendements des produits d'oxydation

Les conditions expérimentales ainsi que les rendements des produits d'oxydation déterminés lors de chaque expérience sont résumés dans le tableau III-12.

Tableau III-12. Réaction OH + 2-Pentanol : Conditions expérimentales et rendements des produits			
	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3
Durée de l'expérience	3h	3h	5h30
Concentrations à t_0 (ppb)	580	689	813
$[\text{CH}_3\text{ONO}]_0$ (ppb)	1606	1363	1302
T (K)	297	298	297
Variation de la concentration (%)	69	61	61
Rendements produits (%)			
2-Pentanone	42,1	19,3	18,1
Acétaldéhyde	32,2	13,2	20,8
Propionaldéhyde	10,2	9,5	5,6
Bilan carbone (%)	61	30	30

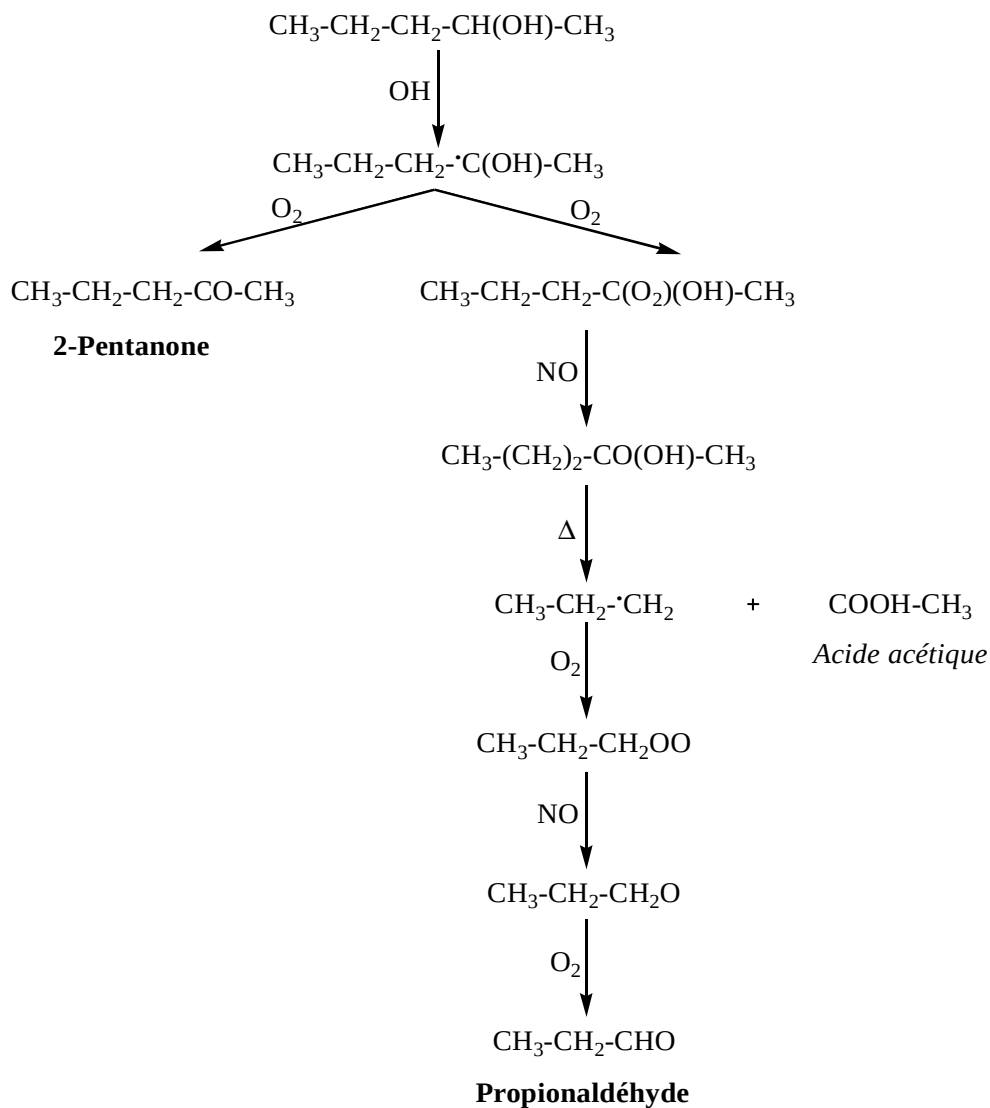
Baxley et Wells (1998) ont obtenu $(41 \pm 4)\%$ pour la 2-Pentanone, $(14 \pm 2)\%$ pour le propionaldéhyde et $(40 \pm 4)\%$ pour l'acétaldéhyde. Ces auteurs avaient conduit leur étude en utilisant une chambre de simulation de 100 L en Téflon, les analyses étaient menées avec un système CG/SM/IRTF. La photolyse du méthyle nitrite était utilisée comme source de radicaux OH en présence d'un excès de NO. Les expériences ont été faites à $(T = 297 \pm 3 \text{ K})$ et $(P = 760 \text{ Torr})$ d'air sec.

Du fait de la non-reproductibilité des résultats, une nouvelle série d'études est prévue.

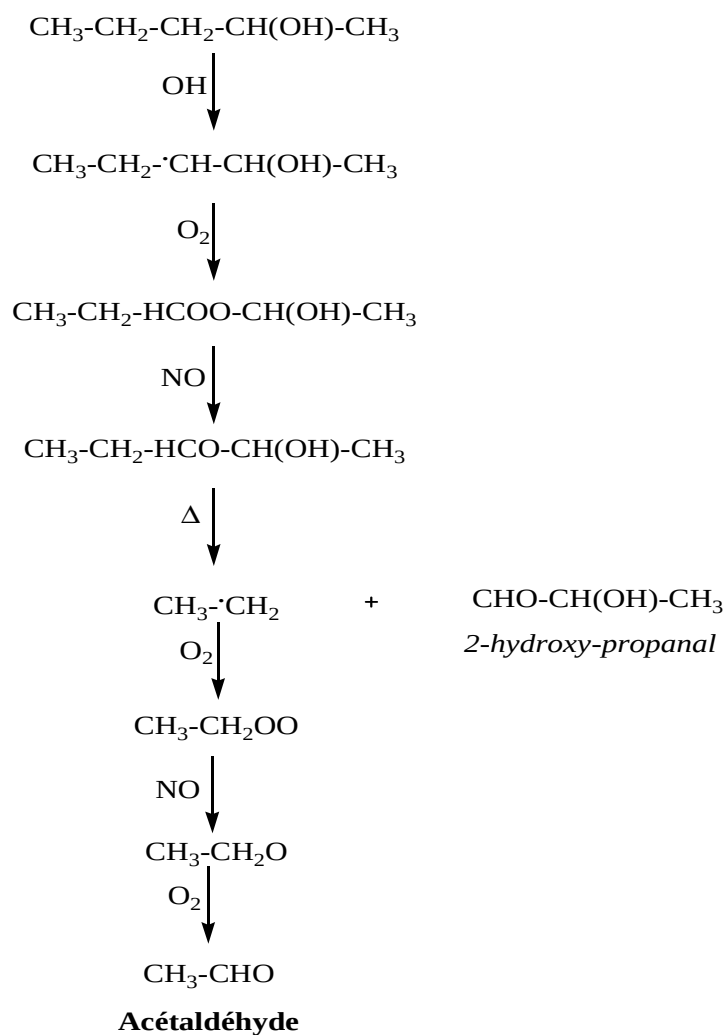
III.B-3.2. Mécanismes d'oxydation du 2-Pentanol

La réaction de OH avec les alcools se fait par arrachement d'un atome d'hydrogène comme il a été décrit lors de l'étude de OH avec 1-pentanol. Le 2-pentanol comme le 1-pentanol dispose de plusieurs sites d'attaque, cependant la voie principale d'attaque est l'arrachement de l'atome d'hydrogène du carbone portant la fonction (-OH). Ainsi, le radical hydroxyalkyle

formé par cet arrachement réagit avec O_2 afin de former la 2-Pentanone. Il peut également se décomposer et donner du propionaldéhyde.



Un radical hydroxyalkyle peut être formé également par arrachement de l'atome H du groupement $-\text{CH}_2-$ en position 3, réagit avec O_2 afin de former l'acétaldéhyde selon le schéma ci-dessous.



III.B-3.3. Conclusion

Le produit majoritaire formé est la 2-Pentanone par l'arrachement d'un hydrogène du groupement -CH₂- en position 2. Le pourcentage de formation de la 2-pentanone calculé par la SAR est de 76 %, néanmoins la valeur du rendement moyen de nos expériences pour ce même composé est de 27 %. Chew et Atkinson (1996) suggèrent des effets d'activation du OH moindres que ceux prévus par la SAR, en raison de la concurrence pour la formation de l'acétaldéhyde et du propionaldéhyde. Cependant, étant donné les écarts entre les rendements obtenus pour les différentes expériences (qui pourraient être dus à une quantité insuffisante de méthyle nitrite), les pourcentages de formation des produits calculés par la SAR ainsi que le peu d'expériences réalisées, ces résultats ne peuvent être que préliminaires. D'autres expériences seront nécessaires afin d'affiner cette étude et améliorer les rendements.

III.B-4. Etude de l'oxydation atmosphérique du 3-Pentanol

III.B-4.1. Résultats

Les produits observés pour la dégradation du 3-Pentanol sont la 3-pentanone, l'acétaldéhyde ainsi que le propionaldéhyde.

La figure III-19 représente les spectres infrarouges à chaque procédure de l'expérience.

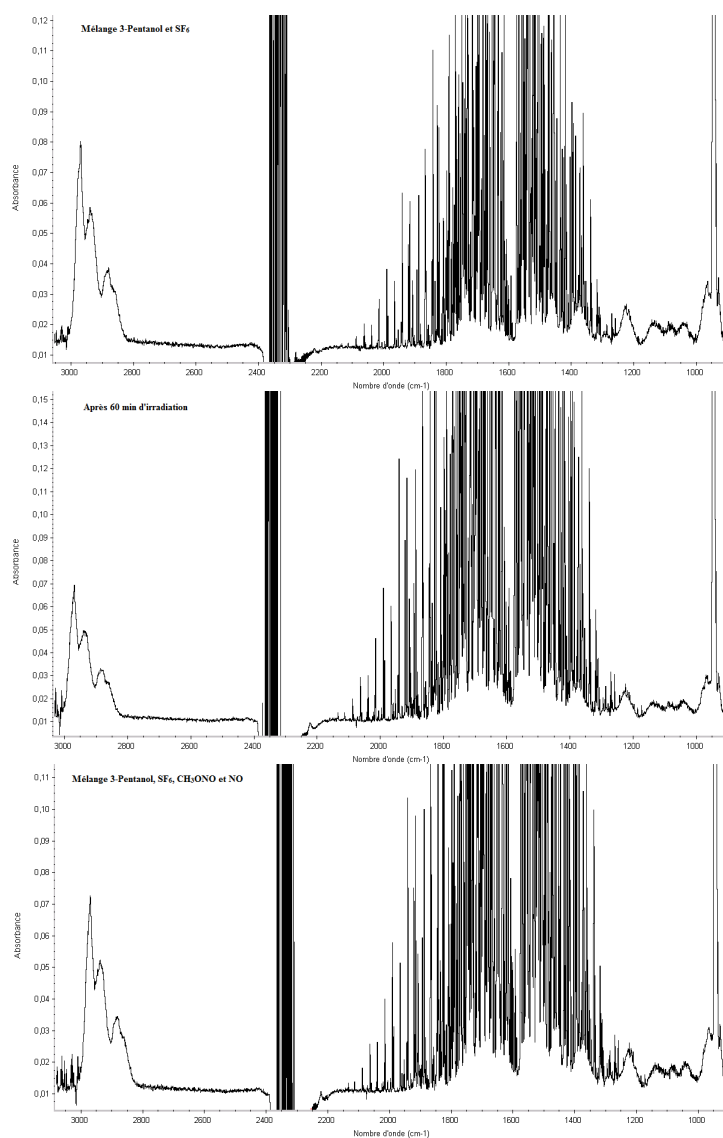


Figure III-19. Spectres FTIR du 3-Pentanol.
En haut : Mélange 3-Pentanol et SF₆ ;
Au milieu : Mélange 3-Pentanol, SF₆, CH₃ONO et NO ;
En bas : Après 60 min d'irradiation

La figure III-20 montre un exemple des profils de concentration des réactifs et des produits observés au cours du temps.

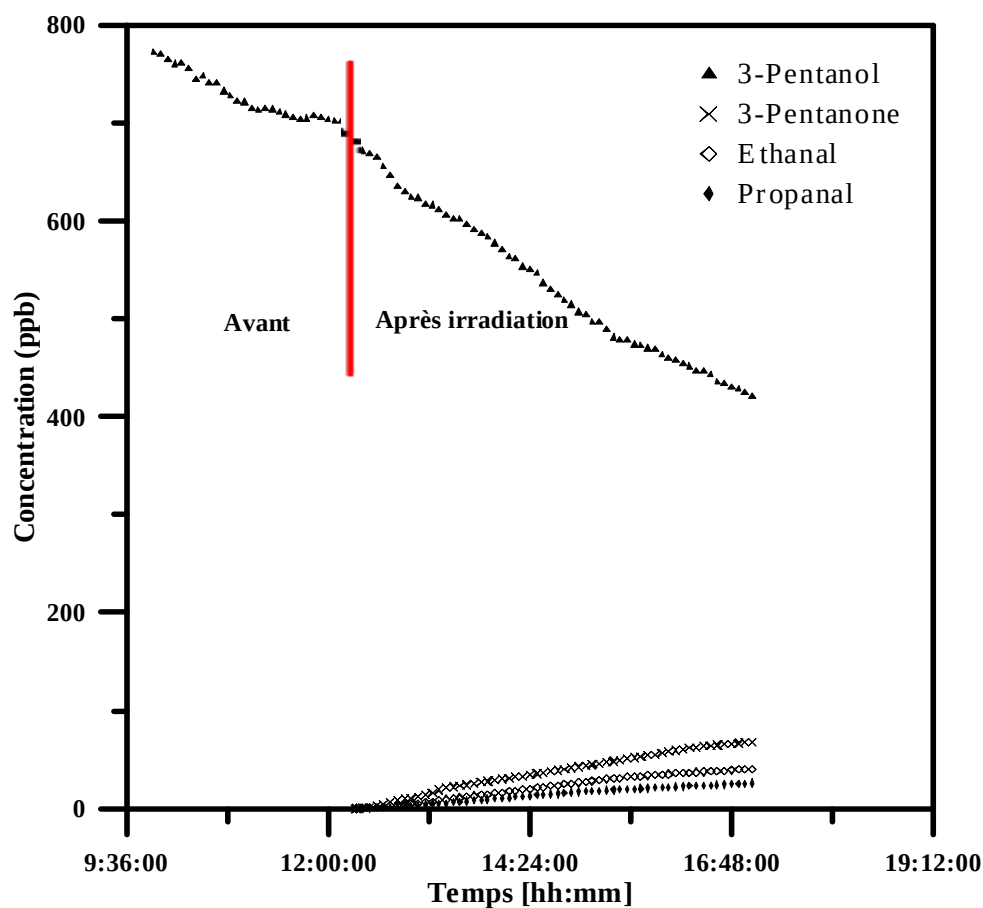


Figure III-20. Réaction 3-Pentanol + OH : Profils des concentrations du 3-Pentanol et des produits au cours de la réaction

La figure III-21 met en relation la concentration des produits identifiés en fonction de la fraction consommée du 3-Pentanol permettant ainsi d'extraire leur rendement de formation.

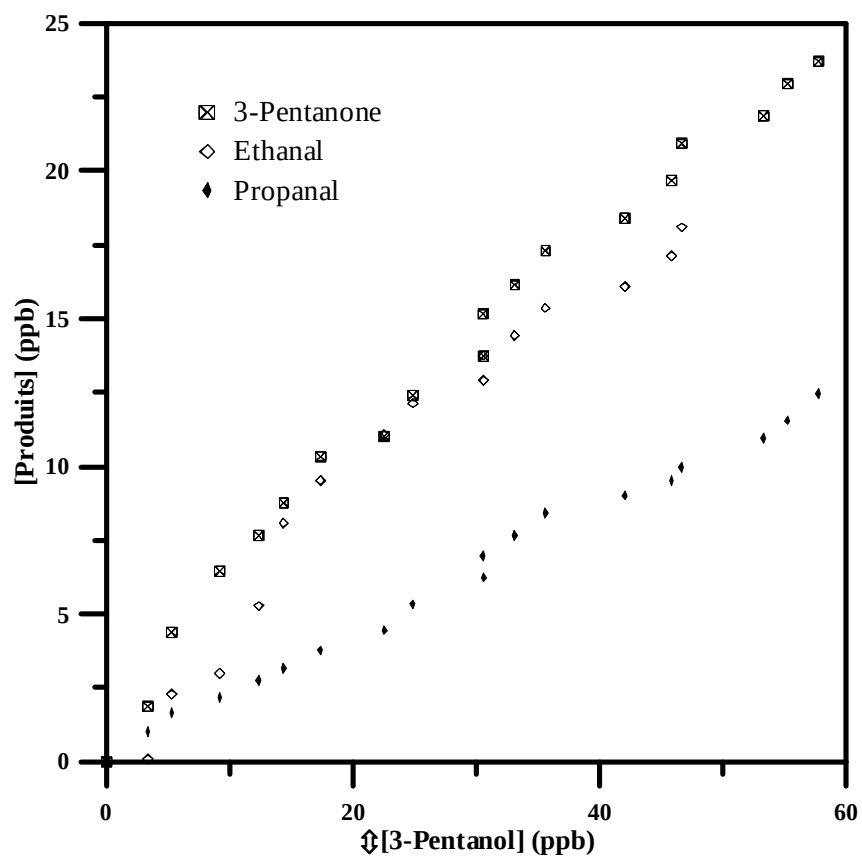


Figure III-21. Réaction 3-Pentanol + OH : Rendements des produits d'oxydation

Les conditions expérimentales ainsi que les rendements des produits d'oxydation déterminés lors de chaque expérience sont résumés dans le tableau III-13.

Tableau III-13. Réaction OH + 3-Pentanol : Conditions expérimentales et rendements des produits				
	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3	Rendements finaux
Durée de l'expérience	5h	4h15	4h	
Concentrations à t_0 (ppb)	675	664	713	
$[\text{CH}_3\text{ONO}]_0$ (ppb)	1037	961	1066	
T (K)	296	295	295	
Variation de la concentration (%)	38	14	15	
Rendements produits (%)				
3-Pentanone	54,7	56	44,5	52 ± 6
Acétaldéhyde	42,2	25,9	41,7	37 ± 9
Propionaldéhyde	25,7	31,7	21,4	26 ± 5
Bilan carbone (%)	87	85	74	82 ± 7

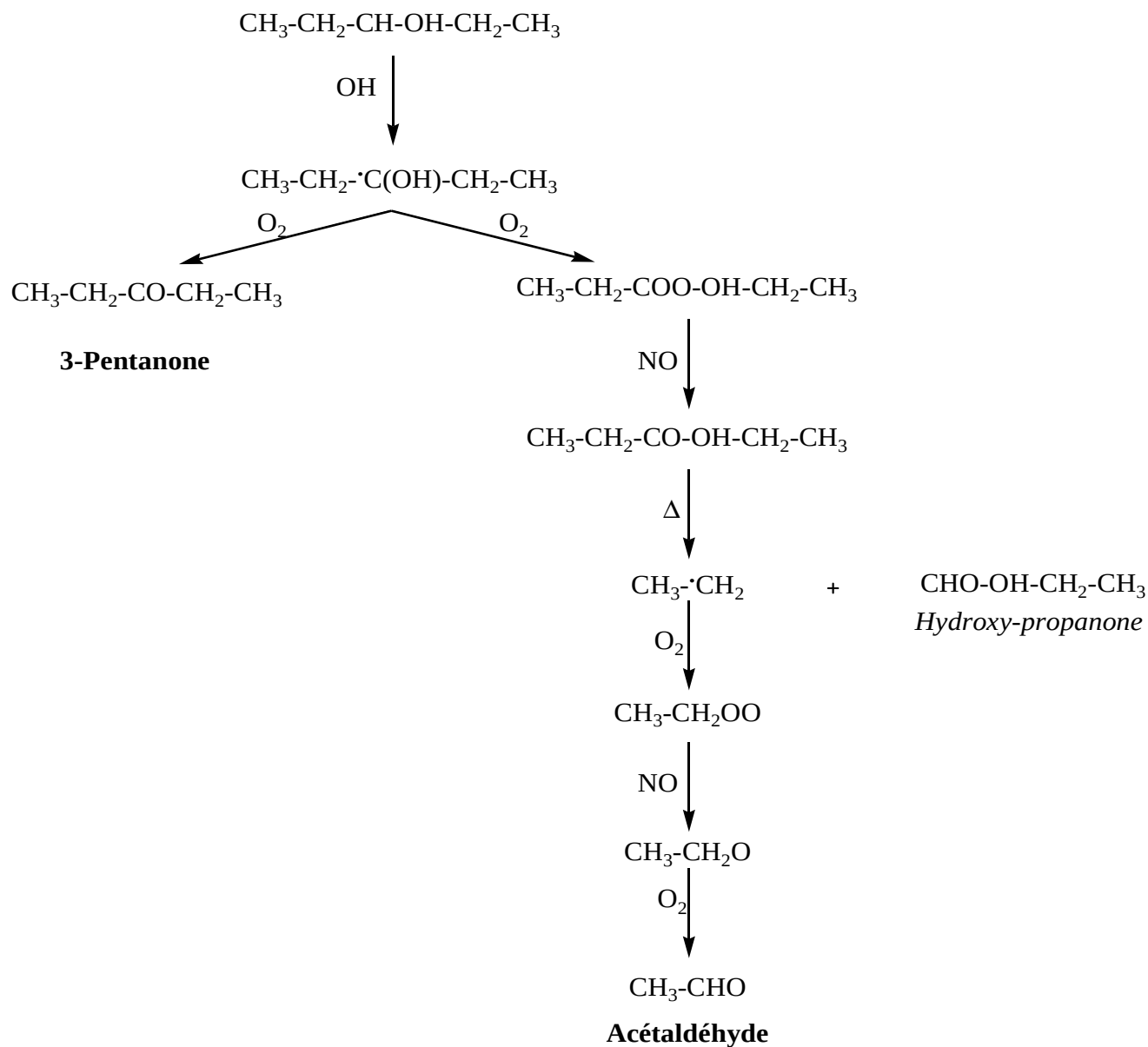
Comme le montre le tableau III-13, le produit majoritaire est la 3-Pentanone (52 ± 6)%. Le bilan final en carbone est de (82 ± 7)%.

Les rendements des produits obtenus sont en très bon accord avec la littérature. Hurley et al (2008b) ont trouvé (58 ± 3)% pour la 3-pentanone, (37 ± 2)% pour l'acétaldéhyde et (28 ± 2)% pour le propionaldéhyde. Les expériences ont été réalisées dans un réacteur en Pyrex de 140 L avec analyse par IRTF (résolution $0,25 \text{ cm}^{-1}$ et trajet optique 27,1 m). Les radicaux OH ont été produits par la photolyse de CH_3ONO en présence de NO dans l'air. Les expériences ont été faites à ($T = 296 \pm 2 \text{ K}$) et ($P = 700 \text{ Torr}$) d'air.

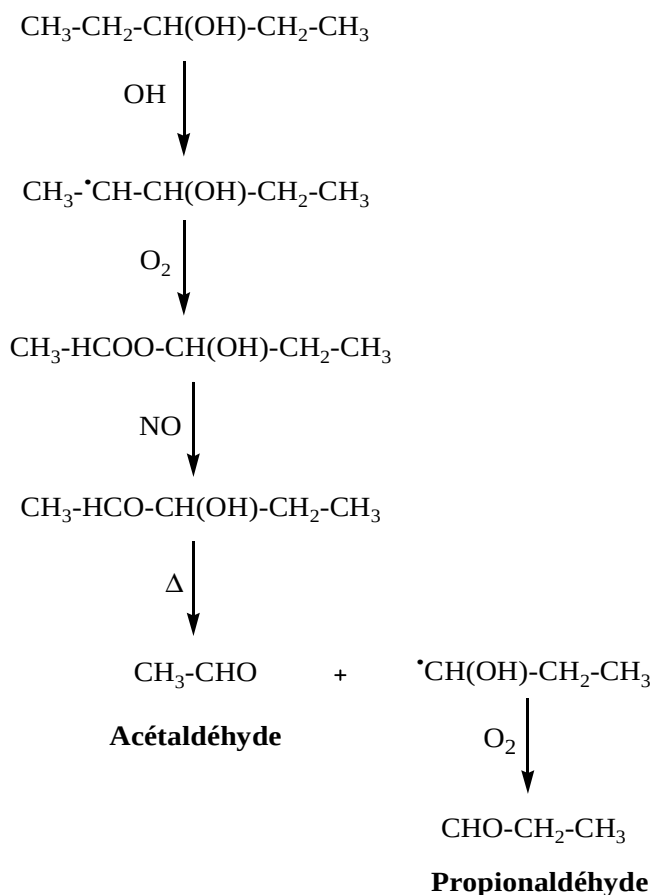
III.B-4.2. Mécanismes d'oxydation du 3-Pentanol

La réaction du 3-Pentanol avec le radical OH procède par arrachement d'un atome H des groupements $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ et $-\text{OH}$.

Le radical hydroxyalkyle formé par attaque du groupement $-\text{CH}_2-$ en position 3, réagit avec O_2 afin de former la 3-Pentanone et HO_2 . Ce radical peut aussi s'ajouter à O_2 pour former un radical peroxy qui peut ensuite réagir avec NO/RO_2 et donner un radical alcoxy. Ce dernier pourra se décomposer et former de l'acétaldéhyde selon le schéma suivant :



Le radical hydroxyalkyle, formé par arrachement de l'atome H du groupement $-\text{CH}_2-$ en position 2, réagit exactement selon le même processus que celui du dessus et conduit à la formation du propionaldéhyde.



III.B-4.3. Conclusion

Le produit majoritaire pour la réaction du 3-Pentanol + OH est la 3-pentanone avec un rendement de 52 %, formée par l'arrachement d'un hydrogène du groupement -CH- en position 3. Ce rendement est conforme à la valeur calculée par la SAR qui est de 62 %.

La valeur de l'acétaldéhyde calculée par la SAR est de 35 % et est en très bon accord avec celle mesurée qui est de 37 %.

En raison du peu de consommation du 3-Pentanol, d'autres expériences seront réalisées pour améliorer les résultats et affiner cette étude.

III.B-5. Conclusion des études mécanistiques

Le radical OH réagit avec les alcools par l'arrachement d'un atome H principalement du carbone portant la fonction alcool (-OH), les alcools étudiés étant des molécules avec plusieurs sites d'arrachement possibles.

La quantification des produits permet l'identification des mécanismes de réaction de ces alcools dans l'atmosphère.

Pour le 1-Pentanol, les rendements des produits de réaction sont : pentanal (47 ± 8)%, butanal (19 ± 5)%, l'acétaldéhyde (21 ± 7)% et le propionaldéhyde (11 ± 4)%.

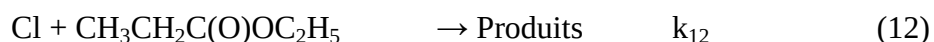
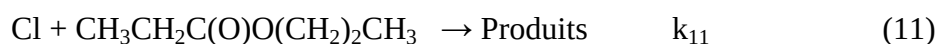
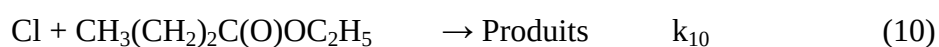
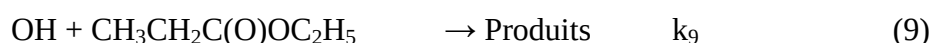
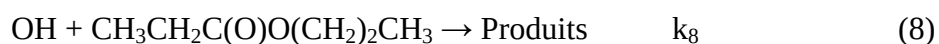
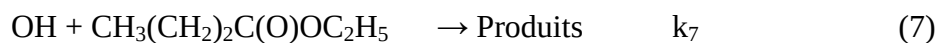
Pour le 2-Pentanol : 2-pentanone (27 ± 13)%, l'acétaldéhyde (22 ± 9)% et le propionaldéhyde (9 ± 2)%.

Enfin pour le 3-Pentanol : 3-pentanone (52 ± 6)%, l'acétaldéhyde (37 ± 9)% et le propionaldéhyde (26 ± 5)%.

Ces études n'étant pas reproductibles, ces résultats sont considérés préliminaires. Une nouvelle série d'études est prévue afin de finaliser ce travail et améliorer les rendements des différents produits de dégradation des trois alcools étudiés.

C. Cinétiques des réactions des esters

Les constantes de vitesse des réactions de OH avec trois esters (éthyle butyrate, éthyle propionate et propyle propionate) ont été déterminées en utilisant les deux techniques expérimentales, PLP-FIL et CSA et celles des réactions avec Cl ont été mesurées par la méthode relative :



Nous présentons d'abord les résultats obtenus par la méthode relative (CSA) puis ceux obtenus par la méthode absolue (PLP-FIL) pour les réactions de OH avec les trois esters. Enfin, nous présenterons les constantes de vitesse obtenues pour les réactions de Cl avec ces mêmes esters.

III.C-1. Réactions des esters avec OH

III.C-1.1. Etude par la méthode relative

Ces mesures ont été réalisées à température ambiante ($T = 298 \pm 2$ K) et pression atmosphérique ($P = 760$ Torr). Tous les composés ont une très bonne stabilité lorsqu'ils sont introduits dans la chambre non éclairée en présence de H_2O_2 durant 30 à 60 min.

Les figures III-22 et III-23 présentent la disparition des esters en fonction de la disparition des composés de référence en présence des radicaux OH.

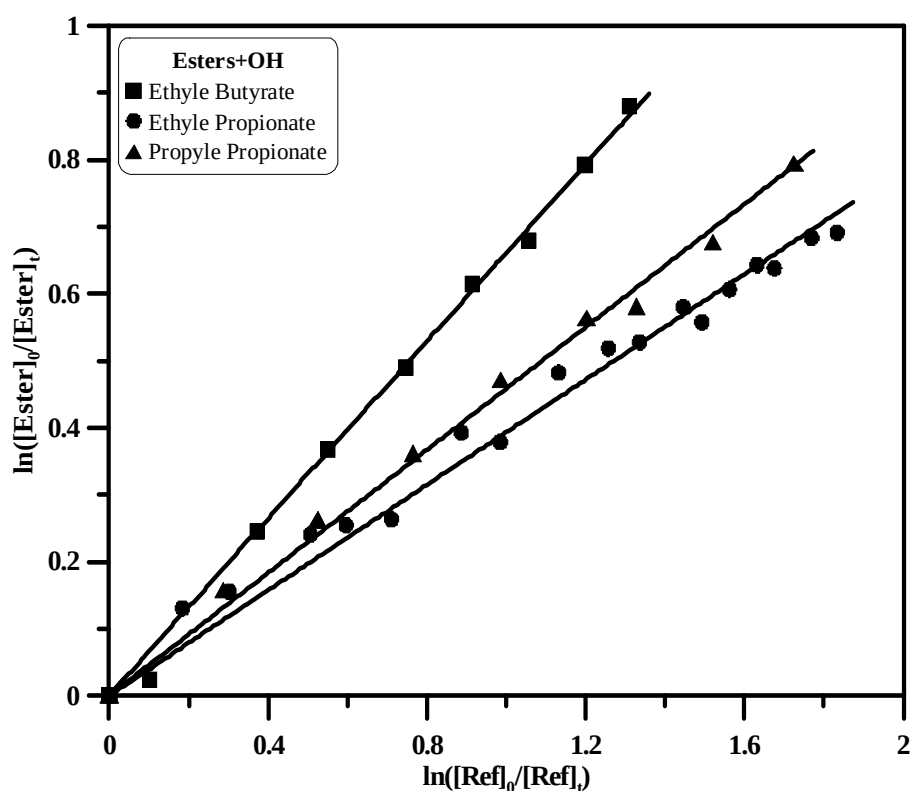


Figure III-22. Réactions OH avec les esters en utilisant l'heptane comme référence

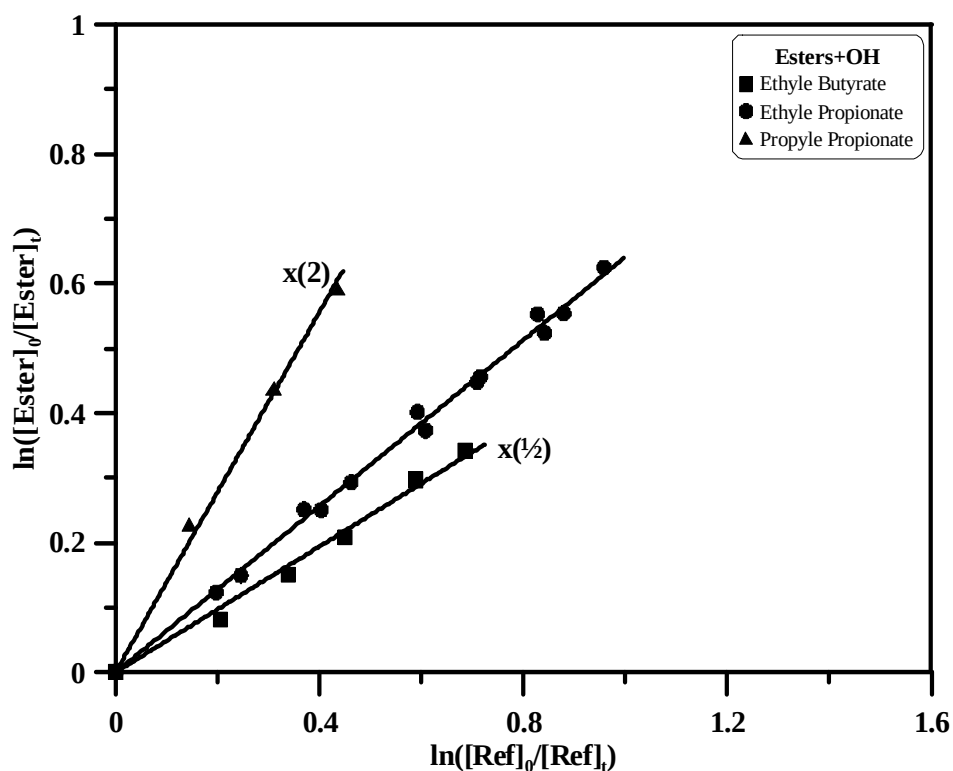


Figure III-23. Réactions OH avec les esters avec le pentane comme référence

Les différentes conditions expérimentales ainsi que les résultats pour les trois esters étudiés avec OH sont résumés dans le tableau III-14. Les valeurs des constantes de vitesse (en $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) des réactions de OH avec les composés de références utilisées dans ce travail sont des valeurs recommandées :

$$k (\text{Pentane} + \text{OH}) = (3,96 \pm 0,79) \times 10^{-12}$$

Calvert et al. (2009)

$$k (\text{Heptane} + \text{OH}) = (6,5 \pm 1,3) \times 10^{-12}$$

Calvert et al. (2009)

Tableau III-14. Réactions OH + esters : Conditions expérimentales et constantes de vitesse mesurées à 298 ±2 K						
Ester	[Ester] ₀ (ppm)	Référence	[Réf] ₀ (ppm)	Nombre exp	k _{ester} /k _{réf} ^a	k _{ester} (10 ⁻¹²) ^b
Ethyle Butyrate	49	Pentane	113	3	1,11±0,03	4,47 ± 0,54
	53		126		1,14±0,03	
	52		117		1,14±0,04	
	51	Heptane	140	2	0,66±0,01	4,29 ± 0,49
	52		126		0,68±0,01	
Propyle Propionate	101	Pentane	119	3	0,79±0,05	3,33 ± 0,53
	50		133		0,86±0,04	
	106		110		0,86±0,08	
	50	Heptane	122	3	0,57±0,02	3,57 ± 0,39
	53		100		0,55±0,01	
	52		100		0,55±0,02	
Ethyle Propionate	51	Pentane	77	3	0,66±0,01	2,38 ± 0,34
	51		92		0,66±0,01	
	50		68		0,57±0,01	
	49	Heptane	76	3	0,35±0,01	2,27 ± 0,26
	53		70		0,35±0,01	
	51		70		0,35±0,01	
^a Les incertitudes correspondent à une fois l'écart-type résultant de la méthode des moindres carrés						
^b en cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹						

Pour chaque ester, nous avons mesuré les constantes cinétiques de réaction en utilisant deux références différentes, afin de s'affranchir des problèmes liés aux réactions possibles entre les produits ainsi que des problèmes analytiques (superpositions des pics). Les constantes cinétiques de réaction sont ensuite déterminées par la moyenne de toutes les constantes cinétiques de réaction obtenues avec les différentes références :

$$k_7 = (4,38 \pm 0,51) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_8 = (3,45 \pm 0,46) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_9 = (2,32 \pm 0,30) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

III.C-1.2. Etude en PLP-FIL

Les mesures des constantes de vitesse des réactions de OH avec les esters ont été réalisées dans un domaine de température 253-373 K et de pression 100-104 Torr, l'énergie du laser était entre 10 et 29 mJ et $[\text{OH}] = 1,5\text{-}4,1$ en molécule cm^{-3} . Les droites de pseudo-premier ordre obtenues à température ambiante sont présentées dans la figure III-24. Les constantes de vitesse des réactions de OH avec les esters sont déduites des pentes de ces droites.

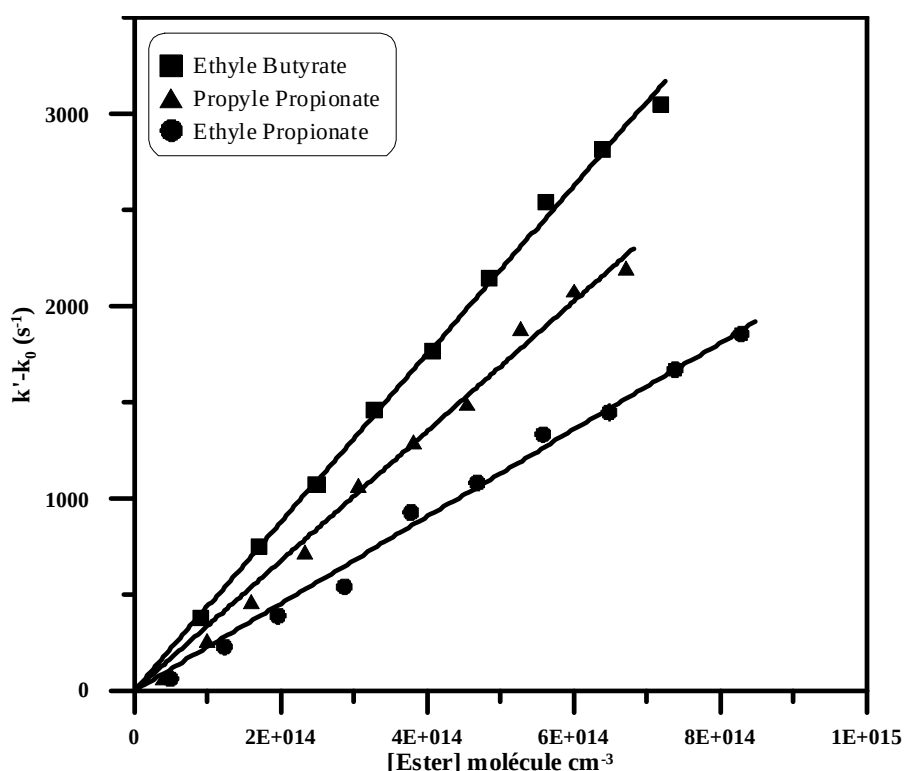


Figure III-24. Réactions OH + Esters : droites du pseudo-premier ordre à 298 K

Les conditions expérimentales détaillées ainsi que les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux III-15, III-16 et III-17.

Tableau III-15. Réaction OH + Ethyle Butyrate : Conditions expérimentales et résultats					
T (K)	P (Torr)	[Ethyle Butyrate] (10 ¹³) ^a	k' ₀ (s ⁻¹)	k' (s ⁻¹)	k ₇ ± 2σ (10 ⁻¹²) ^b
264	100-102	10,1-80,4	55	697-5670	6,65 ± 0,71
265	100-102	5,01-74,7	78	322-5151	6,73 ± 0,91
273	101-102	4,95-58,4	56	292-3224	5,49 ± 0,42
274	101-103	9,88-78,7	59	621-4448	5,74 ± 0,49
297	101-103	9,08-71,9	79	517-3133	4,38 ± 0,21
298	102-104	9,47-75,0	105	553-3255	4,33 ± 0,40
323	100-102	8,30-65,9	82	450-2793	4,24 ± 0,25
	102-104	8,70-69,3	215	511-2952	4,06 ± 0,22
349	101-103	7,74-61,2	93	408-2477	3,94 ± 0,13
350	102-104	8,11-64,0	98	447-2425	3,70 ± 0,12
373	101-102	7,46-59,1	128	395-2129	3,50 ± 0,35
^a en molécule cm ⁻³					
^b en cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹					

Tableau III-16. Réaction OH + Propyle Propionate : Conditions expérimentales et résultats					
T (K)	P (Torr)	[Propyle Propionate] (10^{13}) ^a	k'_0 (s^{-1})	k' (s^{-1})	$k_8 \pm 2\sigma$ (10^{-12}) ^b
263	101-103	4,58-76,8	63	282-3682	$4,63 \pm 0,31$
274	100-103	4,39-74,0	80	261-3214	$4,25 \pm 0,20$
300	101-103	4,02-67,3	93	206-2292	$3,38 \pm 0,19$
	101-103	8,63-68,7	70	318-2229	$3,19 \pm 0,25$
323	101-103	3,72-62,6	80	179-2131	$3,31 \pm 0,17$
	101-103	7,99-63,6	79	334-2509	$3,12 \pm 0,27$
348	101-103	3,44-58,1	154	236-1952	$3,09 \pm 0,08$
	101-103	7,44-59,1	77	288-1924	$3,05 \pm 0,19$
371	102-104	3,27-54,8	93	183-1819	$3,14 \pm 0,11$
	102-103	6,94-55,2	70	274-1759	$3,01 \pm 0,20$
^a en molécule cm^{-3} ^b en cm^3 molécule $^{-1}$ s^{-1}					

Tableau III-17. Réaction OH + Ethyle Propionate : Conditions expérimentales et résultats					
T (K)	P (Torr)	[Ethyle Propionate] (10^{13}) ^a	k'_0 (s^{-1})	k' (s^{-1})	$k_9 \pm 2\sigma$ (10^{-12}) ^b
253	100-102	5,87-54,9	59	208-1768	$3,02 \pm 0,41$
263	100-103	5,52-93,2	82	230-2698	$2,78 \pm 0,20$
273	100-102	5,34-89,7	90	232-2414	$2,57 \pm 0,11$
298	101-103	4,93-82,9	108	217-1964	$2,26 \pm 0,14$
	101-103	10,2-81,5	79	337-2015	$2,33 \pm 0,22$
323	100-103	4,56-76,1	76	183-1655	$2,12 \pm 0,10$
	101-103	9,55-75,5	82	302-1633	$2,11 \pm 0,17$
350	101-103	4,19-70,7	96	175-1476	$2,00 \pm 0,08$
	101-103	8,83-69,9	83	263-1538	$2,06 \pm 0,14$
373	101-103	3,87-65,8	84	152-1398	$2,00 \pm 0,08$
	101-103	8,19-65,0	69	259-1247	$2,00 \pm 0,11$
^a en molécule cm^{-3} ^b en cm^3 molécule $^{-1}$ s^{-1}					

Les mesures en fonction de la température nous permettent de déterminer l'expression d'Arrhenius à partir de la représentation $\ln(k) = f(1/T)$ qui fournit le facteur pré-exponentiel A et le facteur de température E/R. Les droites d'Arrhenius ($k = A \exp(-E/RT)$) obtenues pour les trois esters étudiés entre 253 et 373 K sont présentées dans les figures III-25, III-26 et III-27.

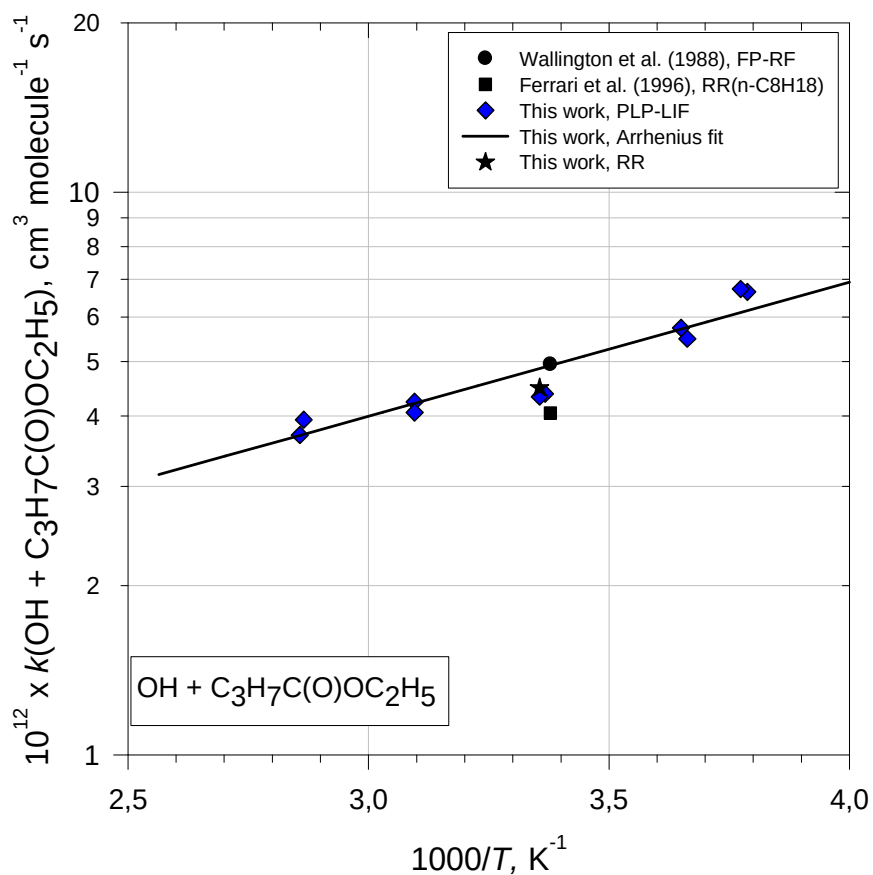


Figure III-25. Réaction OH + Ethyle Butyrate : Constantes de vitesse en fonction de la température (265-373 K) et comparaison avec la littérature

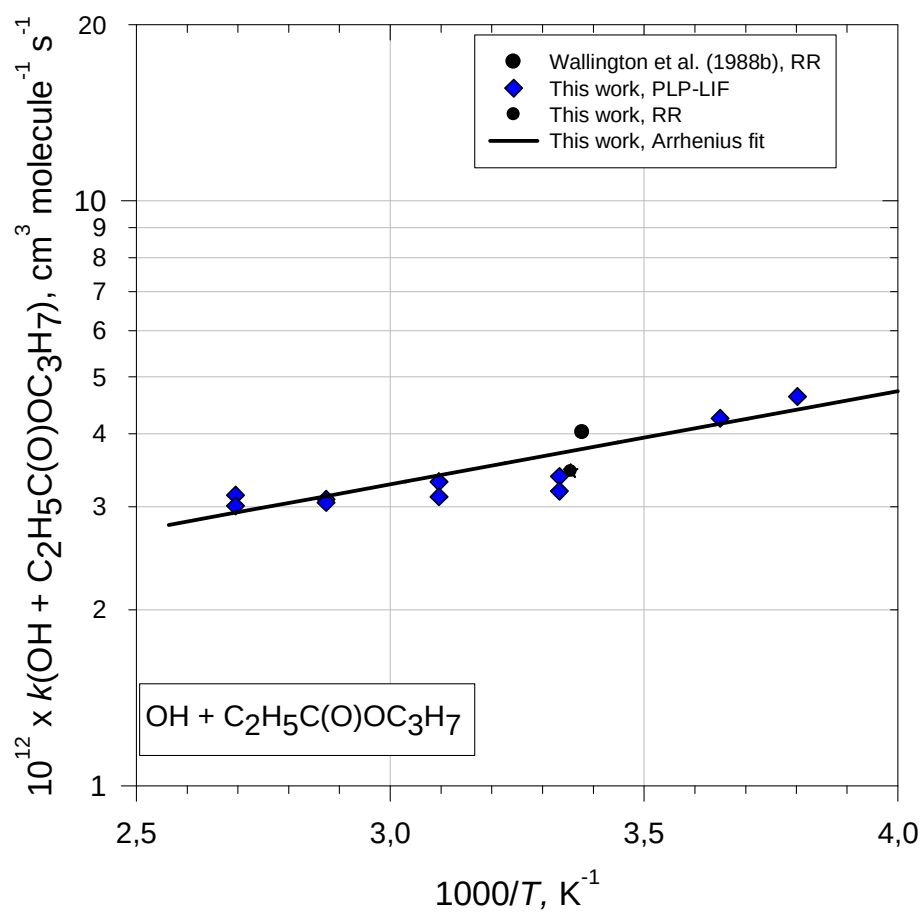


Figure III-26. Réaction OH + Propyle Propionate: Constantes de vitesse en fonction de la température (263-371 K) et comparaison avec la littérature

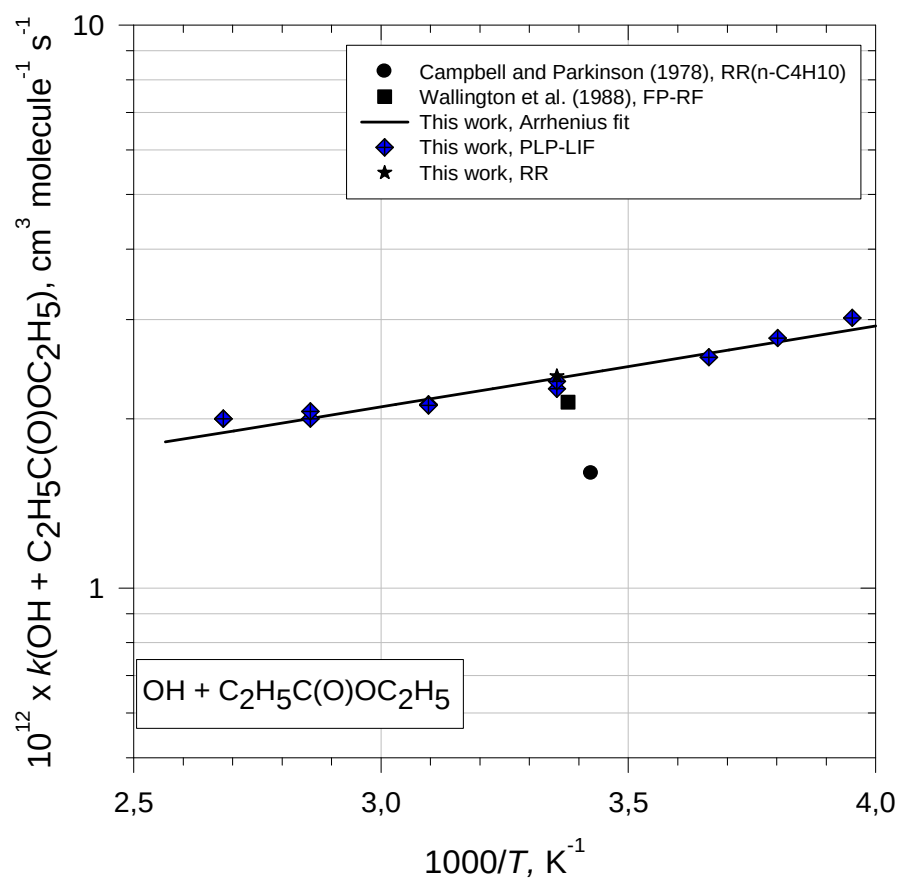


Figure III-27. Réaction OH + Ethyle Propionate : Constantes de vitesse en fonction de la température (253-373 K) et comparaison avec la littérature

Les expressions d'Arrhenius correspondantes obtenues pour k_7 , k_8 et k_9 sont les suivantes :

$$k_7 = (7,7 \pm 3,2) \times 10^{-13} \exp [(549 \pm 129)/T] \quad (265-373) \text{ K}$$

$$k_8 = (1,1 \pm 0,3) \times 10^{-12} \exp [(367 \pm 134)/T] \quad (263-371) \text{ K}$$

$$k_9 = (7,8 \pm 1,8) \times 10^{-13} \exp [(330 \pm 68)/T] \quad (253-373) \text{ K}$$

Les incertitudes sur les paramètres d'Arrhenius A et E/R sont respectivement $\Delta A = 2A\sigma_{\ln A}$ et $\Delta(E/R) = 2\sigma_{E/R}$.

Tableau III-18. Constantes de vitesse des réactions des esters avec OH ainsi que les paramètres d'Arrhenius obtenus dans ce travail et dans la littérature							
Ester	T (K)	k (10 ⁻¹²) ^a	Domaine de T (K)	A (10 ⁻¹²) ^b	E/R (K ⁻¹) ^b	Technique ^c	Ref
Ethyle	298 ± 1	4,33 ± 0,40	263-373	0,7±3,2	-(549±129)	PLP-FIL	Ce travail
Butyrate	298 ± 2	4,38 ± 0,51	-	-	-	MR	Ce travail
	295 ± 2	4,37 ± 0,42	-	-	-	MR	Ferrari et al. (1996)
	296	4,94 ± 0,38	-	-	-	PE-FR	Wallington et al. (1988b)
	296	4,94 ± 0,38	-	-	-	PE-FR	Wallington et al. (1988b)
Propyle	300 ± 1	3,28 ± 0,28	263-371	1,1±0,3	-(367±134)	PLP-FIL	Ce travail
Propionate	298 ± 2	3,45 ± 0,46	-	-	-	MR	Ce travail
	296	4,02 ± 0,32	-	-	-	PE-FR	Wallington et al. (1988b)
Ethyle	298 ± 1	2,30 ± 0,18	253-373	0,8±1,8	-(330±68)	PLP-FIL	Ce travail
Propionate	298 ± 2	2,32 ± 0,30	-	-	-	MR	Ce travail
	292	1,76 ± 0,25	-	-	-	MR	Campbell et al. (1978)
	296	2,14 ± 0,30	-	-	-	PE-FR	Wallington et al. (1988b)
^a en cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹ ^b Les incertitudes sur A et E/R sont respectivement $\Delta A = 2A\sigma_{\ln A}$ et $\Delta(E/R) = 2\sigma_{E/R}$. ^c PLP-FIL : Photolyse Laser Pulsée-Fluorescence Induite par; MR : Méthode Relative; PE-FR : Photolyse Eclair-Fluorescence Résonante							

Les valeurs des constantes de vitesse des réactions de OH avec l'éthyle butyrate, le propyle propionate ainsi que l'éthyle propionate ont été mesurées au cours de ce travail par les deux techniques absolue et relative à température ambiante (T = 298 ± 2 K) et sont en bon accord :

$$k_{7a} = (4,33 \pm 0,40) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{8a} = (3,28 \pm 0,28) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{9a} = (2,30 \pm 0,18) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

k_{xa} étant les constantes de vitesse mesurées par la méthode absolue et k_{xb} celles mesurées par la méthode relative.

$$k_{7b} = (4,38 \pm 0,51) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{8b} = (3,45 \pm 0,46) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{9b} = (2,32 \pm 0,30) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Nos valeurs ont également été comparées avec celles obtenues par d'autres auteurs comme le montre le tableau III-18. Ferrari et al. (1996) ont déterminé la constante de vitesse de la réaction de OH + Ethyle Butyrate (k_7) par méthode relative. Ils ont utilisé l'heptane comme composé de référence et ont obtenu $(4,37 \pm 0,42) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cette valeur avec celle qu'on a trouvée dans ce travail $(4,38 \pm 0,51) \times 10^{-12}$ par méthode relative sont en parfait accord. Wallington et al. (1988b) ont aussi mesuré cette constante de vitesse par la technique de photolyse éclair-fluorescence résonante et ont obtenu $(4,94 \pm 0,38) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Pour la réaction OH + Propyle Propionate (k_{14}), la seule donnée disponible dans la littérature est la constante de vitesse mesurée par Wallington et al. (1988b), qui par la méthode de photolyse éclair-fluorescence résonante ont obtenu $(4,02 \pm 0,32) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cette valeur est en assez bon accord avec notre résultat, $(3,45 \pm 0,46) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Concernant la constante de vitesse de la réaction de OH avec l'éthyle Propionate (k_{15}), cette étude a été comparée avec celle de Wallington et al. (1988b), qui ont utilisé la technique photolyse éclair-fluorescence résonante et ont obtenu une valeur de $(2,14 \pm 0,30) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ qui est en bon accord avec celle mesurée dans ce travail $(2,32 \pm 0,30) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La valeur de Campbell et al. (1978) est inférieure à celle trouvée dans ce travail ainsi qu'à la littérature, leur constante de vitesse est suspecte du fait de la validité de la technique expérimentale utilisée. La constante de vitesse de la réaction OH + COV est déterminée par une méthode relative, qui consiste à mesurer les quantités de CO_2 formé en fin de réaction, dans des mélanges $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NO}_2/\text{CO}/\text{COV}$ [Campbell et al. (1975)]. Il s'ensuit un mécanisme en chaîne, initié par la réaction (a), auquel participent les réactions de propagation, (b) et (c), et les réactions de terminaison, (d) et (e), suivantes :





Aussi, leurs valeurs ont toujours été inférieures à celles de la littérature.

Les incertitudes sur les constantes de vitesse des 3 esters avec OH dans la littérature représentent 2 fois l'écart-type résultant des droites des moindres carrés. Tandis que dans notre travail, les incertitudes comprennent une estimation des erreurs sur les constantes de vitesse des références utilisées.

Cette étude fournit les premières dépendances en température pour les réactions de OH avec les trois esters étudiés. Comme montré sur les figures III-25, 26 et 27, des dépendances négatives des constantes de vitesse des réactions en fonction de la température sont observées, avec des valeurs de E/R de $-(549 \pm 129)$ K, $-(367 \pm 134)$ K et $-(330 \pm 68)$ K respectivement pour l'éthyle butyrate, le propyle propionate et l'éthyle propionate. Ces dépendances peuvent être expliquées de la même façon que pour les alcools.

Les paramètres d'Arrhenius obtenus pour la réaction de radicaux OH avec une série d'esters saturés dans des travaux antérieurs et dans ce travail sont reportés dans le tableau III-19.

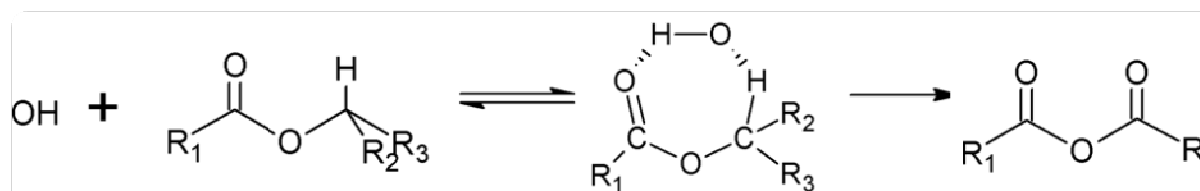
Tableau III-19. Quelques paramètres d'Arrhenius obtenus pour la réaction de OH avec des esters saturés dans la littérature et dans ce travail			
Ester	Domaine de T (K)	A (10^{-12}) ^a	E/R (K^{-1})
n-propyle formate <chem>HC(O)C3H7</chem>	253-372	1,65±0,45	-(42±78)
Ethyle acétate <chem>CH3C(O)OC2H5</chem>	243-369	2,3±0,2	-(131±28)
Méthyle propionate <chem>C2H5C(O)OCH3</chem>	253-372	1,45±0,42	-(148±86)
Méthyle butyrate <chem>C3H7C(O)OCH3</chem>	263-372	0,96±0,29	-(380±91)
n-propyle butyrate <chem>C3H7C(O)OC3H7</chem>	273-372	0,19±0,05	-(400±80)
n-butyle butyrate <chem>C3H7C(O)OC4H9</chem>	273-372	0,54±0,33	-(180±194)
Méthyle valérate <chem>C4H9C(O)OCH3</chem>	263-372	1,37±0,64	-(401±142)
Ethyle butyrate <chem>CH3(CH2)2C(O)OC2H5</chem>	263-373	0,77±3,2	-(549±129)
Propyle propionate <chem>CH3CH2C(O)O(CH2)2CH3</chem>	263-371	1,1±0,3	-(367±134)
Ethyle propionate <chem>CH3CH2C(O)OC2H5</chem>	253-373	0,78±1,8	-(330±68)
^a en cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹ Les données des différents esters proviennent des études de [Le Calvé et al. 1997a, 1997b]; [El Boudali et al. 1996]; [Wallington et al. 1988].			

Une dépendance négative en fonction de la température pour la réaction des radicaux OH avec les esters, possédant au moins un groupement -CH₂- ou > CH- dans leur molécule, a été observée dans des études antérieures et dans ce travail.

Par l'étude cinétique des radicaux OH avec des cétones [Frank et al. 1998], Wallington Kurylo ont signalé une amélioration considérable de la réactivité du groupement n-propyle et n-butyle dans un composé carbonyle par rapport à leur réactivité dans des alcanes non substitués. Ils ont proposé que cette amélioration de la réactivité résulte de la coordination de l'attaque du

radical OH au groupement carbonyle par une interaction O-O entre l'attaque de OH et le groupement carbonyle. Cependant, en termes de cette explication, l'amélioration de la réactivité dans l'acétone serait faible avec formation d'un cycle à cinq membres de l'abstraction à l'atome α -carbone. Une explication plus satisfaisante suggérée par Frank et al. [54] était que le groupement carbonyle améliore la réactivité le long de la chaîne d'alkyl, non par interaction d'un atome O-O, mais par une liaison hydrogène entre l'attaque du radical OH et le groupement carbonyle. Sur cette base, l'état de transition de la réaction de l'acétone avec OH est stabilisée par une liaison hydrogène à un cycle à six chaînons.

Sur la base des études antérieures faites pour les composés organiques, et compte tenu de la complexité du groupement fonctionnel ester, contenant une partie acyle et une partie alcoxy dans leur molécule, on présume qu'il peut exister une autre voie en parallèle à l'abstraction directe de l'atome d'hydrogène se produisant à travers la stabilisation de l'état de transition de la réaction des radicaux OH avec des esters saturés. Un tel état de transition est stabilisé par la liaison hydrogène pour former un produit d'addition à sept chaînons, qui facilite l'abstraction de l'atome H en position α d'un groupement alcoxy. Avec les changements des conditions de réaction, ce produit d'addition peut se décomposer par scission de la liaison oxygène-hydrogène pour former des composés anhydrides, ou se décomposer en sens inverse pour redonner les réactifs.



III.C-2. Réactions des esters avec Cl

Les figures III-28 et III-29 représentent la disparition des esters en fonction de la disparition des composés de référence :

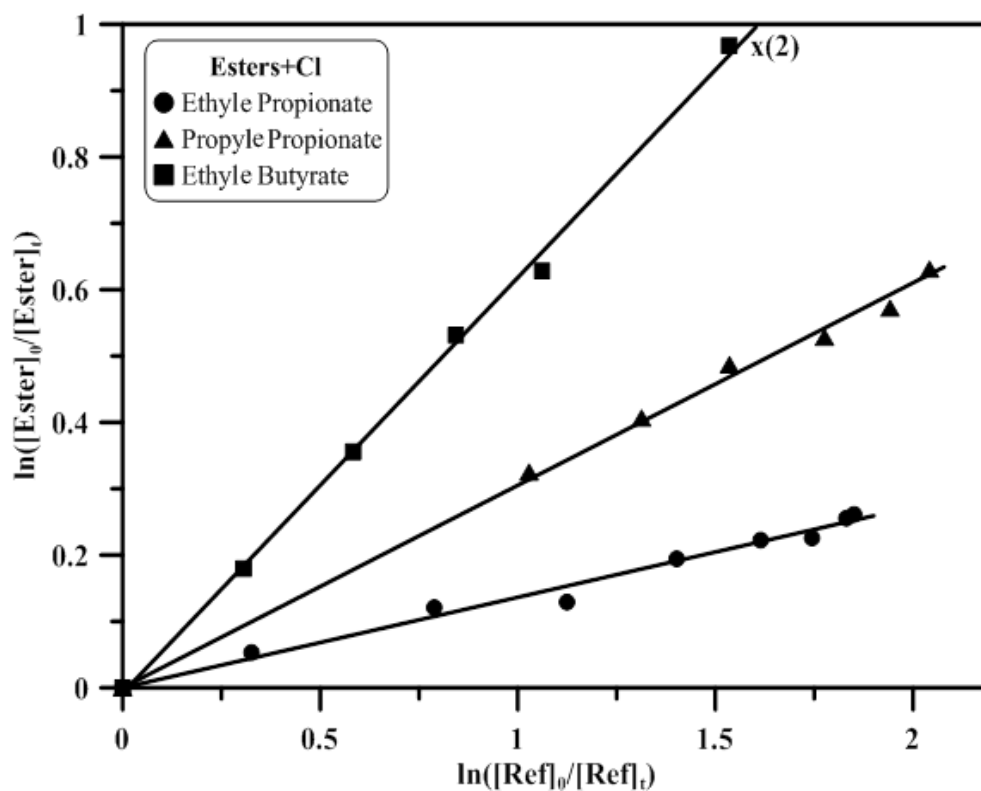


Figure III-28. Réactions Cl avec les esters en utilisant l'heptane comme référence

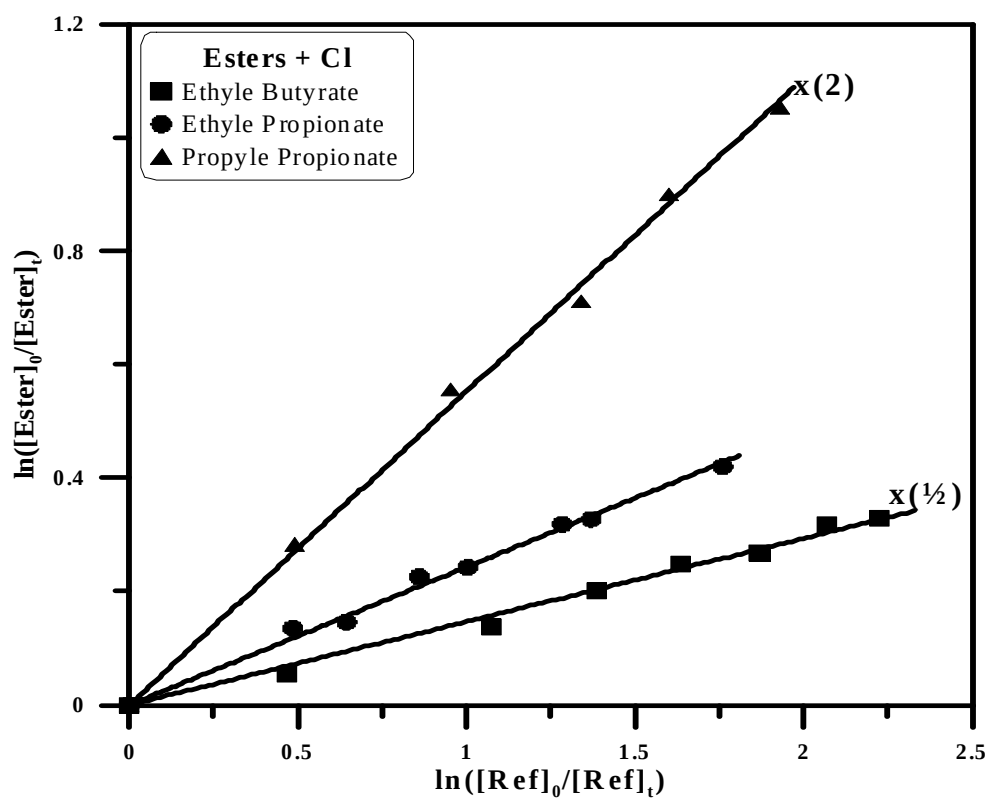


Figure III-29. Réactions Cl avec les esters en utilisant le pentane comme référence

Le tableau III-20 montre les différentes conditions expérimentales ainsi que les résultats pour les trois esters étudiés avec Cl. Les valeurs des constantes de vitesse en $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$ des réactions de Cl avec les composés de référence utilisées dans ce travail sont des valeurs recommandées :

$$k (\text{Pentane} + \text{Cl}) = (2,7 \pm 0,40) \times 10^{-10}$$

Calvert et al. (2009)

$$k (\text{Heptane} + \text{Cl}) = (3,8 \pm 0,57) \times 10^{-10}$$

Calvert et al. (2009)

Tableau III-20. Réactions Cl + esters : Conditions expérimentales et constantes de vitesse obtenues à 298 ±2 K						
Ester	[Ester] ₀ (ppm)	Référence	[Réf] ₀ (ppm)	Nombre exp	k _{ester} /k _{réf} ^a	k _{ester} (10 ⁻¹⁰) ^b
Ethyle Butyrate	53	Pentane	154	3	0,32±0,02	0,89 ± 0,18
	52		141		0,31±0,01	
	53		136		0,34±0,01	
	53	Heptane	151	3	0,31±0,01	1,06 ± 0,27
	53		147		0,25±0,01	
	53		148		0,25±0,01	
Propyle Propionate	104	Pentane	131	2	0,31±0,01	1,23 ± 0,22
	54		135		0,31±0,01	
	53	Heptane	160	2	0,34±0,01	1,22 ± 0,30
	52		132		0,30±0,01	
Ethyle Propionate	50	Pentane	159	2	0,24±0,01	0,62 ± 0,14
	53		115		0,22±0,01	
	53	Heptane	149	2	0,13±0,01	0,53 ± 0,15
	53		141		0,15±0,01	
^a Les incertitudes correspondent à une fois l'écart-type résultant de la méthode des moindres carrés ^b en cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹						

A notre connaissance, cette étude est la première qui a été faite sur les réactions de Cl avec les trois esters étudiés, l'éthyle butyrate, le propyle propionate ainsi que l'éthyle propionate par la méthode relative à température ambiante ($T = 298 \pm 2$ K) :

$$k_{10} = (0,98 \pm 0,22) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{11} = (1,22 \pm 0,26) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{12} = (0,57 \pm 0,15) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

III.C-3. Constantes de vitesse estimées par la méthode SAR

Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs des facteurs de substitution que nous avons utilisées au cours de ce travail :

Tableau III-21. Méthode SAR : Valeurs des facteurs de substitution en fonction de la nature du substituant	
Nature du substituant	Facteur de substitution à 298 K
-CH ₃	1
-CH ₂ -	1,23
>CH-	1,23
>C<	1,23
-CH ₂ OH	2,6
OH	2,9
-C(O)OR	0,74
-CH ₂ C(O)OR	2,2
-OC(O)H	0,6
-OC(O)R'	1,6

Si on applique ces relations aux réactions 7, 8 et 9, on obtient à 298 K :

Tableau III-22. Comparaison entre les valeurs estimées par la SAR et les valeurs mesurées			
Ester	$k_{\text{mesurée}} \text{ (relative)}^a$	$k_{\text{mesurée}} \text{ (absolue)}^a$	$k_{\text{estimée}} \text{ par la SAR}^a$
Ethyle Butyrate	$4,38 \pm 0,51$	$4,33 \pm 0,40$	3,83
Propyle Propionate	$3,45 \pm 0,46$	$3,38 \pm 0,19$	4,01
Ethyle Propionate	$2,32 \pm 0,30$	$2,26 \pm 0,14$	2,52
^a $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$			

On peut également estimer les valeurs des constantes de vitesse par la SAR en fonction de la température en utilisant les termes suivants :

$$k_{\text{prim}} = 4,49 \times 10^{-18} \times T^2 \times \exp (-320/T)$$

$$k_{\text{sec}} = 4,50 \times 10^{-18} \times T^2 \times \exp (253/T)$$

$$k_{\text{ter}} = 2,12 \times 10^{-18} \times T^2 \times \exp (696/T)$$

$$F (-\text{CH}_2-) = \exp (61,7/T)$$

$$F (-\text{C(O)OR}) = \exp (-89,7/T)$$

$$F (-\text{CH}_2-\text{C(O)OR}) = \exp (235/T)$$

$$F (-\text{OC(O)H}) = \exp (-152,2/T)$$

$$F (-\text{OC(O)R}') = \exp (140,1/T)$$

En appliquant ces relations aux réactions 7, 8 et 9, on obtient à différentes températures :

Tableau III-23. Comparaison entre les valeurs estimées par la SAR et les valeurs mesurées à différentes températures en absolue						
T (K)	$k_{13\text{mesurée}}^a$	$k_{\text{estimée SAR}}^a$	$k_{14\text{mesurée}}^a$	$k_{\text{estimée SAR}}^a$	$k_{15\text{mesurée}}^a$	$k_{\text{estimée SAR}}^a$
263	6,65	3,38	4,63	3,59	2,78	1,27
273	5,49	3,50	4,25	3,71	2,57	1,35
298	4,33	3,83	3,38	4,01	2,26	2,52
323	4,15	4,2	3,31	4,37	2,12	1,84
348	3,70	4,6	3,09	4,76	2,00	2,12
373	3,50	5,0	3,14	5,16	2,00	2,42
^a $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$						

Les figures suivantes montrent une comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs estimées par la SAR pour les trois esters étudiés.

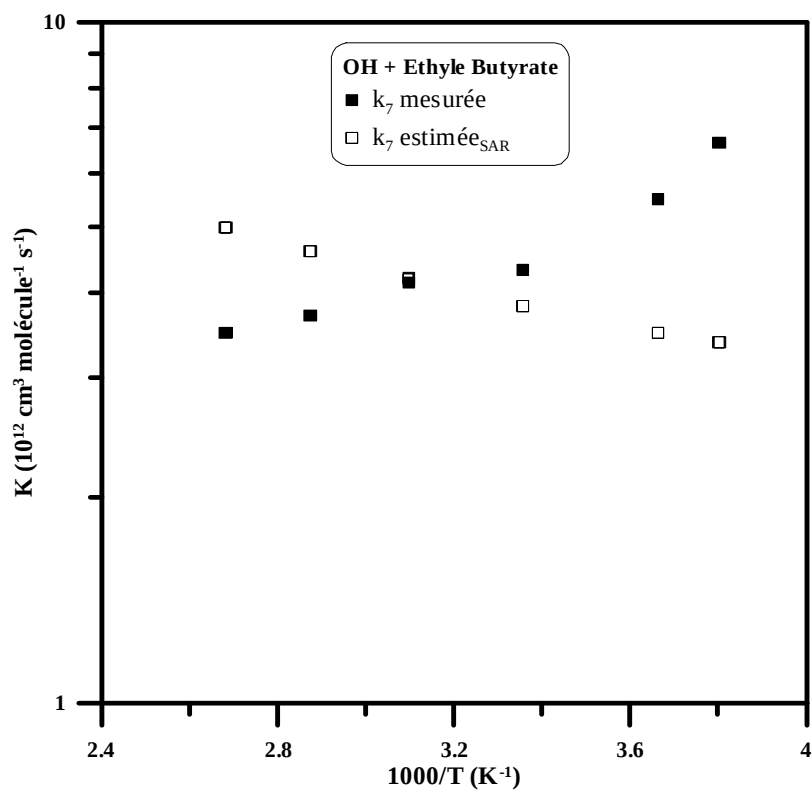


Figure III-30. Réactions OH avec l'éthyle butyrate : Comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs estimées par la SAR

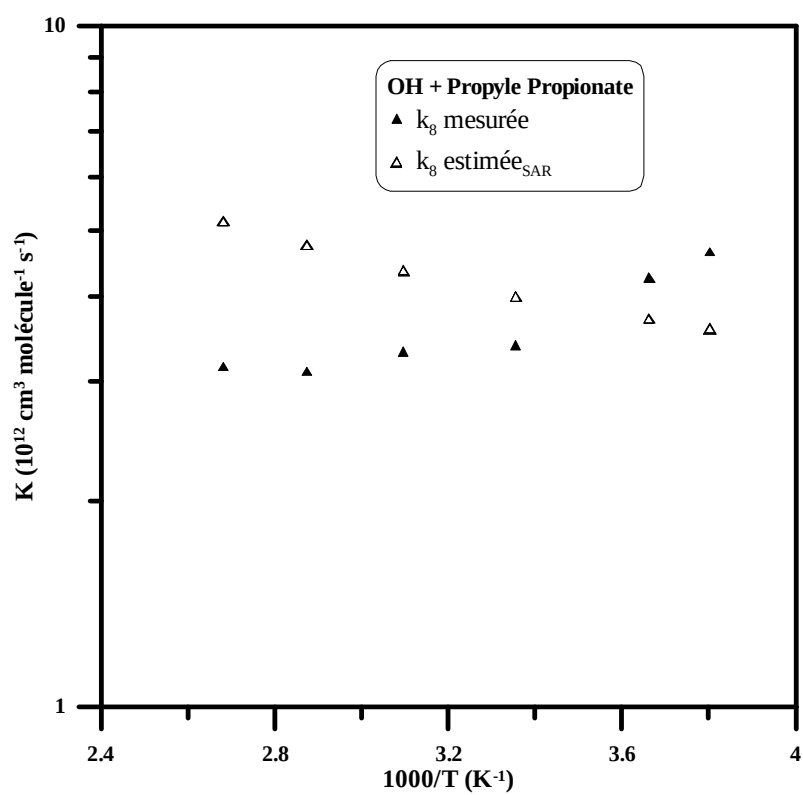


Figure III-31. Réactions OH avec le propyle propionate : Comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs estimées par la SAR

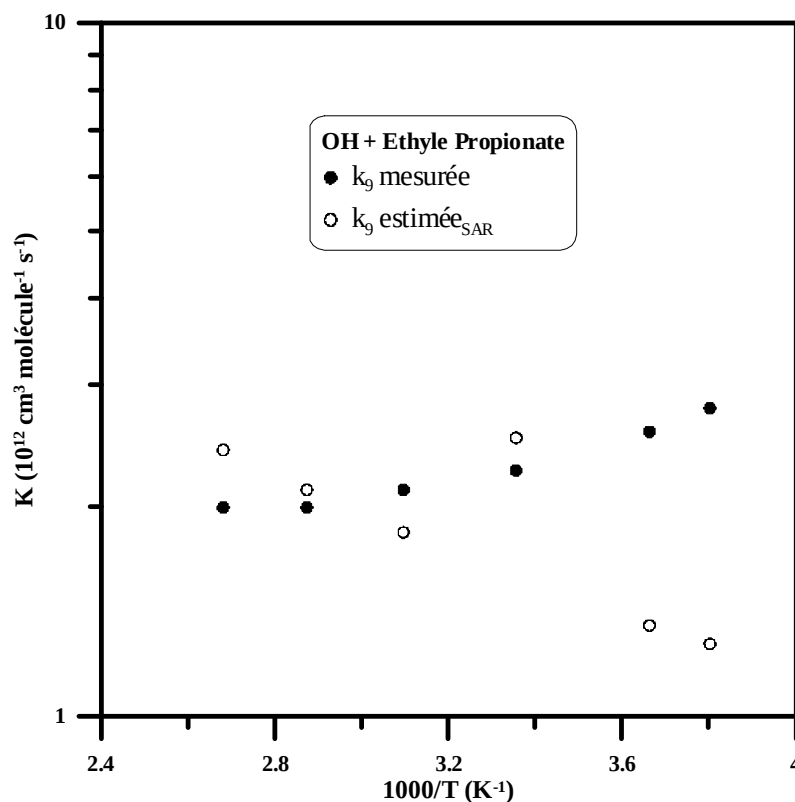


Figure III-32. Réactions OH avec l'éthyle propionate : Comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs estimées par la SAR

On peut constater qu'il y a des écarts très importants entre le calcul de la constante cinétique par la méthode SAR et nos mesures expérimentales, et ce à toutes les températures.

Ces écarts indiqueraient une certaine limitation de la méthode SAR qui, par définition, suppose qu'un substituant n'influence la réactivité des groupements $-CH_3$, $-CH_2-$ ou $>CH-$ qu'en position α . Le traitement SAR sous-estime donc l'effet activateur de l'atome O d'un radical alcoxy et s'étend au groupement carbonique en position β dans la molécule d'ester.

Des calculs seront faits afin d'améliorer les facteurs de substitution et avoir ainsi un bon accord entre les valeurs mesurées et celles estimées par la SAR.

III.C-4. Conclusions des études cinétiques des réactions des esters avec OH et Cl

Notre étude est la première réalisée en fonction de la température, et chaque réaction n'a fait l'objet que de déterminations antérieures à température ambiante.

Les constantes cinétiques obtenues en absolue à 298 K pour les esters étudiés sont en très bon accord avec celles trouvées par la méthode relative ainsi qu'avec les études antécédentes. Les

résultats montrent que dans le domaine de température étudié (253-373) K, une dépendance négative en fonction de la température des constantes de vitesse des réactions est observée.

Les constantes de vitesse obtenues pour la réaction de Cl avec les esters étudiés constituent les premières valeurs dans la littérature.

D. Mesure de la section efficace d'absorption UV

Les sections efficaces d'absorption UV des trois esters ainsi que des alcools saturés étudiés, ont été mesurées sur une plage de longueur d'onde 200-380 nm à ($T = 298 \pm 2$ K). Le dispositif expérimental utilisé a été décrit dans le chapitre II. Les données obtenues ont été utilisées pour évaluer la photolyse possible des composés étudiés au cours de la cinétique.

Les conditions expérimentales ont été décrites précédemment dans le chapitre II.

Les spectres obtenus pour les trois esters sont présentés dans la figure III-33, et les valeurs de leurs sections efficaces sont indiquées dans le tableau III-24 à un intervalle de 1 nm. Tandis qu'il n'y a pas d'absorption observée pour les alcools sur toute la plage de longueur d'onde 200-380 nm.

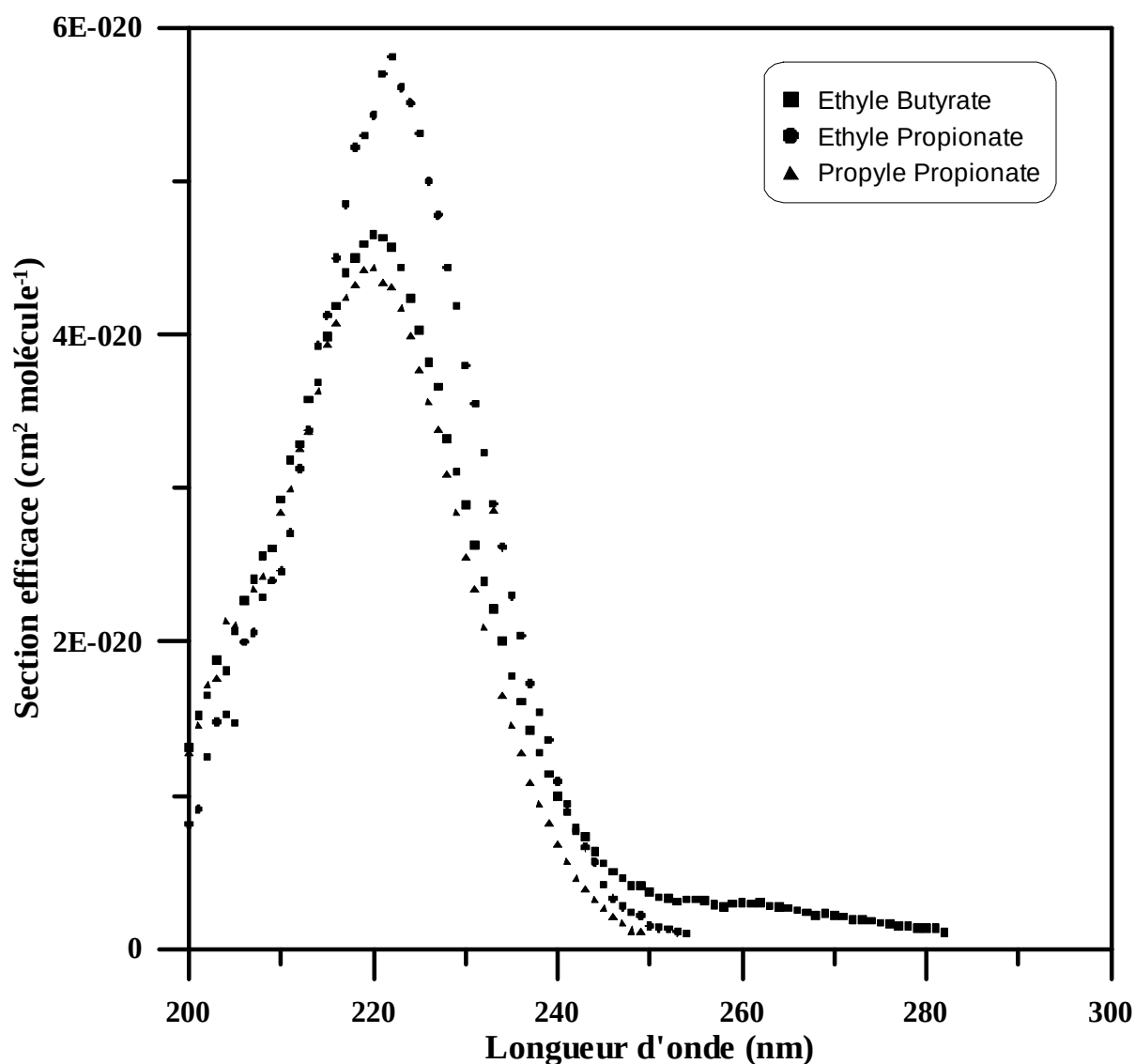


Figure III-33. Sections efficaces de l'éthyle butyrate, le propyle propionate et l'éthyle propionate entre 200 et 300 nm et à ($T = 298 \pm 2$ K)

Une bande d'absorption centrée à environ 225 nm est observée pour les esters étudiés ici. Cette bande correspond à la transition électronique ($n \rightarrow \pi^*$), cet état présente une importance particulière puisqu'il est responsable de la plupart des réactions photochimiques dues au groupement carbonyle C=O. Comme le montre la figure III-33, la position de l'absorption maximale dépend de la nature de la molécule d'ester.

Tableau III-24. Sections efficaces des esters étudiés à ($T = 298 \pm 2$ K) en utilisant une lampe D₂ (σ en 10^{-20} cm²molécule⁻¹)

Longueur d'onde (nm)	Ethyle Butyrate	Ethyle Propionate	Propyle Propionate
200	1,31	0,81	1,28
201	1,52	0,91	1,46
202	1,65	1,25	1,72
203	1,88	1,48	1,76
204	1,81	1,53	2,14
205	2,07	1,47	2,11
206	2,27	2	2,27
207	2,41	2,06	2,34
208	2,56	2,29	2,43
209	2,61	2,4	2,61
210	2,93	2,46	2,84
211	3,18	2,71	3
212	3,29	3,13	3,26
213	3,58	3,38	3,37
214	3,69	3,93	3,63
215	3,99	4,13	3,94
216	4,19	4,5	4,08
217	4,4	4,85	4,25
218	4,5	5,22	4,33
219	4,59	5,3	4,42
220	4,65	5,43	4,44
221	4,63	5,7	4,34
222	4,57	5,81	4,31
223	4,44	5,61	4,18
224	4,24	5,51	4
225	4,03	5,31	3,77
226	3,82	5	3,57
227	3,66	4,78	3,39
228	3,32	4,44	3,09
229	3,11	4,19	2,85
230	2,89	3,8	2,55
231	2,63	3,55	2,34
232	2,39	3,23	2,09
233	2,21	2,9	2,86

234	2,01	2,62	1,65
235	1,78	2,3	1,46
236	1,61	2,04	1,28
237	1,42	1,73	1,09
238	1,28	1,54	0,946
239	1,14	1,36	0,821
240	0,99	1,09	0,681
241	0,89	0,942	0,573
242	0,79	0,765	0,463
243	0,73	0,665	0,385
244	0,63	0,566	0,318
245	0,56	0,417	0,263
246	0,5	0,325	0,209
247	0,46	0,276	0,164
248	0,414	0,24	0,121
249	0,411	0,217	0,11
250	0,37	0,148	
251	0,334	0,137	
252	0,33	0,13	
253	0,31	0,111	
254	0,323	0,101	
255	0,321		
256	0,313		
257	0,29		
258	0,27		
259	0,294		
260	0,297		
261	0,293		
262	0,305		
263	0,28		
264	0,27		
265	0,269		
266	0,25		
267	0,241		
268	0,222		
269	0,234		
270	0,216		
271	0,211		
272	0,193		
273	0,191		
274	0,182		
275	0,168		
276	0,164		
277	0,145		
278	0,149		
279	0,136		

280	0,131	
281	0,134	
282	0,11	
283-300		<0,01

Les résultats obtenus indiquent que, à 248 nm (longueur d'onde utilisée pour la photolyse de H₂O₂ comme source de OH dans notre photolyse laser pulsée-fluorescence induite par laser, voir le chapitre II), les sections efficaces des esters sont d'environ $\sigma = 4 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$, ce qui rend la photolyse des esters plutôt négligeable dans nos conditions expérimentales.

Les sections efficaces d'absorption obtenues peuvent être utilisées pour calculer les constantes de vitesse de photo-dissociation pour les esters. Comme ces valeurs sont faibles dans la gamme de longueur d'onde du rayonnement solaire ($\lambda > 290 \text{ nm}$), on peut en déduire que la photo-dissociation des esters est un puits troposphérique mineur.

E. Cinétiques des réactions du HFIB

Les constantes de vitesse des réactions de OH avec le HFIB (hexafluoroisobutène) ont été déterminées en utilisant les deux techniques expérimentales, PLP-FIL et CSA et celles des réactions avec Cl ont été mesurées par la méthode relative :



Nous présentons d'abord les résultats obtenus par la méthode relative (CSA) puis ceux obtenus par la méthode absolue (PLP-FIL) pour les réactions de OH avec le HFIB. Enfin, nous présenterons les résultats obtenus lors de l'étude de la réaction de ce composé avec les atomes Cl.

III.E-1. Réactions du HFIB avec OH

III.E-1.1. Etude par la méthode relative

Ces mesures ont été réalisées à température ambiante ($T = 298 \pm 2$ K) et pression atmosphérique ($P = 760$ Torr) et en utilisant le H_2O_2 comme source de OH. Deux composés de références ont été utilisés lors de cette étude, l'éthane (CH_3CH_3) et le propane ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$).

La figure III-34 présente la disparition du HFIB en fonction de la disparition des composés de référence en présence des radicaux OH.

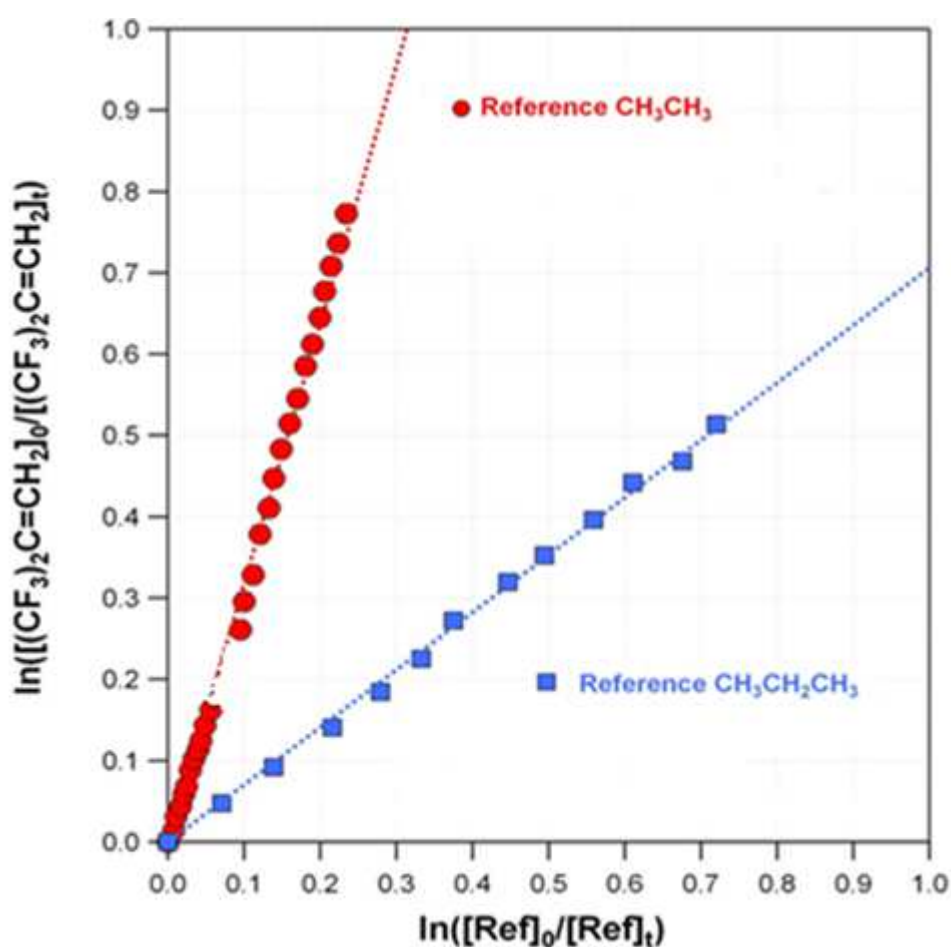


Figure III-34. Réactions OH avec le HFIB en utilisant deux références : l'éthane et le propane

Les valeurs des constantes de vitesse (en $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) des réactions de OH avec les composés de références utilisées dans ce travail sont des valeurs recommandées :

$k(\text{Ethane} + \text{OH}) = (2,50 \pm 0.18) \times 10^{-13}$ JPL/NASA (2011)

$k(\text{Propane} + \text{OH}) = (1,10 \pm 0.06) \times 10^{-12}$ JPL/NASA (2011)

Tableau III-25. Réactions OH + HFIB : Conditions expérimentales et constantes de vitesse obtenues à (298±2) K					
[HFIB] ₀ (ppb)	Référence	[Ref] ₀ (ppb)	Nombre exp	k _{HFIB} /k _{réf} ^a	k ₁₃ (10 ⁻¹³) ^b
1562 1590 1605	Ethane	1646 1670 1730	3	3,18±0,03	7,96 ± 0,15
1540 1696		1490 2447			
	Propane		2	0,706±0,005	7,54 ± 0,11
^a Les incertitudes correspondent à une fois l'écart-type résultant de la méthode des moindres carrés ^b en cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹					

Les constantes de vitesse obtenues pour la réaction de OH avec le HFIB par rapport à l'éthane et au propane respectivement à température ambiante (T = 298 ± 2 K) par la méthode relative sont :

$$k = (7,96 \pm 0,15) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k = (7,54 \pm 0,11) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

La constante de vitesse du HFIB avec le radical OH à température ambiante (T = 298 ± 2 K) est donc égale à :

$$k_{13} = (7,75 \pm 0,30) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

III.E-1.2. Etudes en PLP-FIL

Un exemple de droite de pseudo-premier ordre obtenue à température ambiante est présenté dans la figure III-35. La constante de vitesse de la réaction de OH avec le HFIB est déduite de la pente de cette droite.

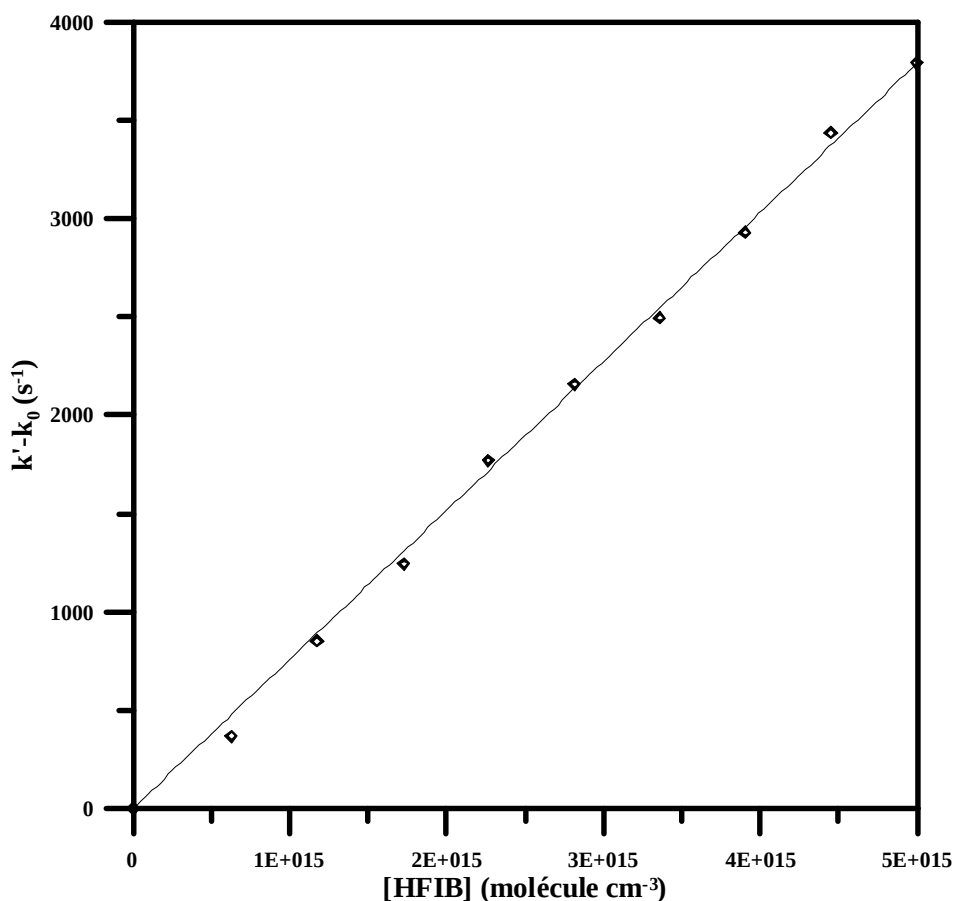


Figure III-35. Réaction OH + HFIB : droite de pseudo-premier ordre à T = 298 K

Les mesures des constantes de vitesse des réactions de OH avec le HFIB ont été réalisées dans un domaine de température 273-373 K et de pression 99-104 Torr. Les conditions expérimentales détaillées ainsi que les constantes de vitesse obtenues pour chaque température sont présentées dans le tableau III-26. Les incertitudes sur ces constantes de vitesse correspondent à deux fois l'écart type.

Tableau III-26. Réaction OH + (CF₃)₂C=CH₂: Conditions expérimentales et résultats					
T (K)	P (Torr)	[HFIB] (10 ¹⁴) ^a	k' ₀ (s ⁻¹)	k' (s ⁻¹)	k ± 2σ (10 ⁻¹³) ^b
273	100-101	3,86-30,7	33	220-2425	7,93 ± 0,32
297	99-101	6,27-49,9	77	551-3867	7,80 ± 0,12
300	101-103	3,26-45,4	72	330-3431	7,46 ± 0,41
323	100-102	5,87-46,3	90	527-3795	7,70 ± 0,25
	101-103	3,02-42,1	107	296-3382	7,69 ± 0,33
348	100-101	5,39-42,6	85	485-3413	7,95 ± 0,25
	101-102	2,82-38,9	77	266-3012	7,76 ± 0,19
373	102-104	5,19-40,8	80	587-3335	7,71 ± 0,47
	101-102	4,64-36,4	75	430-2628	7,77 ± 0,39
^a en molécule cm ⁻³ ^b en cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹					

Les mesures en fonction de la température nous permettent de déterminer l'expression d'Arrhenius à partir de la représentation $\ln(k) = f(1/T)$ qui fournit le facteur pré-exponentiel A et le facteur de température E/R. La droite d'Arrhenius ($k = A \exp(-E/RT)$) obtenue pour le HFIB entre 273 et 373 K est présentée dans la figure III-36.

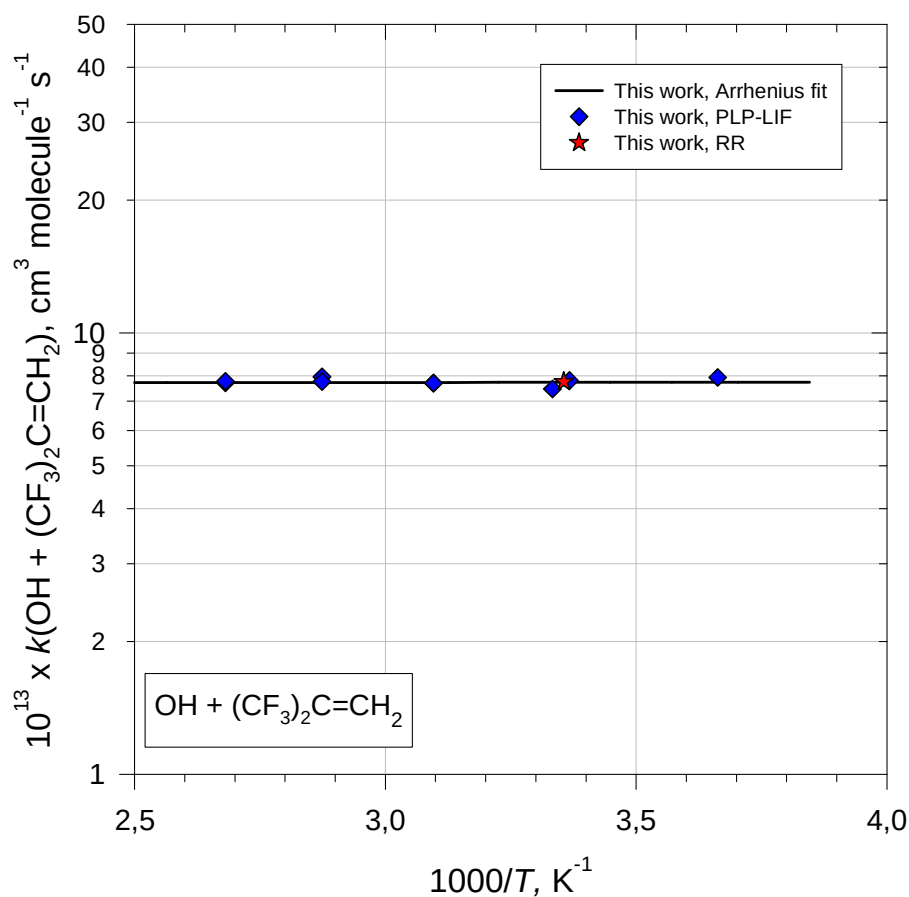


Figure III-36. Réaction OH+HFIB : Constantes de vitesse en fonction de la température (domaine de température 273-373 K)

L'expression d'Arrhenius correspondante obtenue dans un domaine de température de 273-373 K est la suivante :

$$k_{\text{HFIB}} = (7,7 \pm 1.1) \times 10^{-13} \exp [(1 \pm 40)/T] \quad \text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Les incertitudes sur les paramètres d'Arrhenius A et E/R sont respectivement $\Delta A = 2A\sigma_{\ln A}$ et $\Delta(E/R) = 2\sigma_{E/R}$.

Le tableau III-27 montre une comparaison des valeurs obtenues dans ce travail avec les méthodes absolue et relative.

Les valeurs des constantes de vitesse des réactions de OH avec le HFIB ont été mesurées au cours de ce travail par les deux techniques absolue et relative à température ambiante ($T = 298 \pm 2$ K) et sont en excellent accord :

$$k_{13a} = (7,80 \pm 0,12) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

k_{xa} étant la constante de vitesse mesurée par la méthode absolue et k_{xb} celle mesurée par la méthode relative.

$$k_{13b} = (7,75 \pm 0,30) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Tableau III-27. Constantes de vitesse des réactions du HFIB avec OH ainsi que les paramètres d'Arrhenius obtenus dans ce travail						
T (K)	k (10^{-13}) ^a	Domaine de T (K)	A (10^{-13}) ^b	E/R (K^{-1}) ^b	Technique ^c	Réf
297 ± 2	$7,80 \pm 0,12$	273-373	$7,7 \pm 1.1$	$-(1 \pm 40)$	PLP-FIL	Ce travail
298 ± 2	$7,75 \pm 0,30$	-	-	-	MR	Ce travail
^a en $\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^b Les incertitudes sur A et E/R sont respectivement $\Delta A = 2A\sigma_{\ln A}$ et $\Delta(E/R) = 2\sigma_{E/R}$. ^c PLP-FIL : Photolyse Laser Pulsée-Fluorescence Induite par laser; MR : Méthode Relative						

III.E-2. Réactions du HFIB avec Cl

Les mesures des constantes de vitesse des réactions de Cl avec le HFIB ont été conduites dans la chambre de simulation atmosphérique en utilisant l'éthane et la 2-butanone comme références.

La figure III-37 représente la disparition du HFIB en fonction de la disparition des composés de référence en présence des atomes Cl :

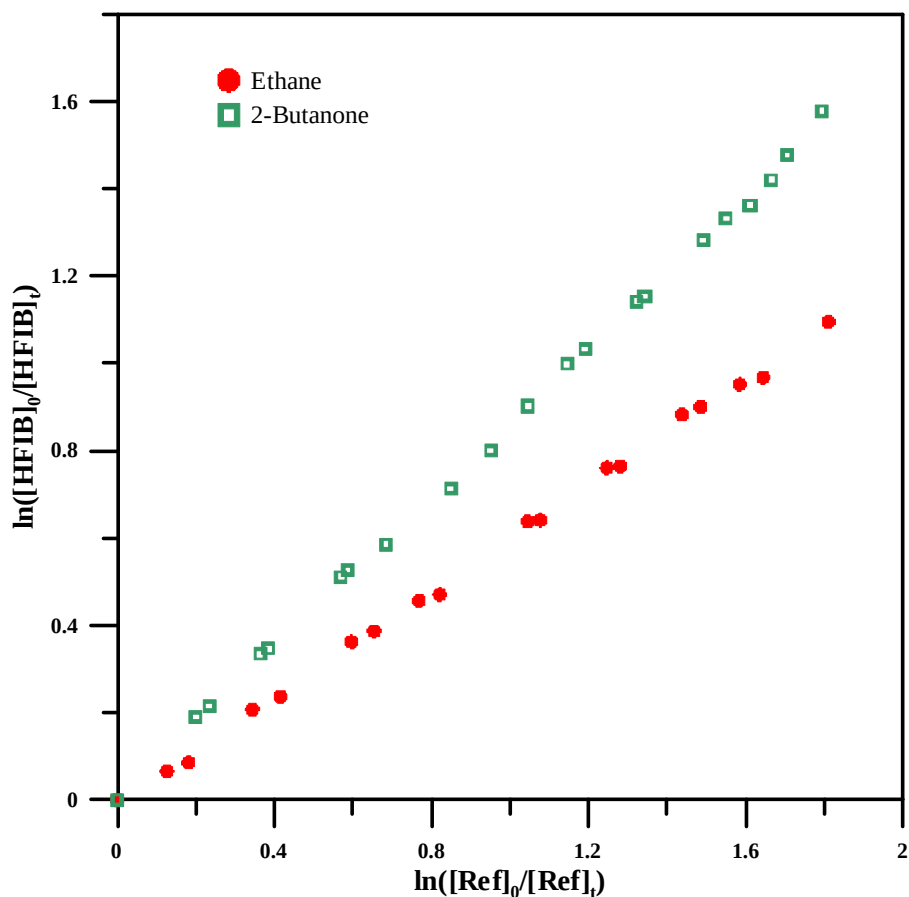


Figure III-37. Réactions Cl avec le HFIB en utilisant deux références : l'éthane et la 2-butanone

Le tableau III-28 montre les différentes conditions expérimentales ainsi que les résultats pour le HFIB avec Cl. Les valeurs des constantes de vitesse (en $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$) des réactions de Cl avec les composés de référence utilisées dans ce travail sont des valeurs recommandées :

$$k (\text{Ethane} + \text{Cl}) = 5,70 \times 10^{-11}$$

JPL/NASA (2011)

$$k (2\text{-Butanone} + \text{Cl}) = 4,0 \times 10^{-11}$$

Calvert et al. (2009)

Tableau III-28. Réactions Cl + HFIB : Conditions expérimentales et constantes de vitesse obtenues à 298 ±2 K					
[HFIB] ₀ (ppm)	Référence	[Réf] ₀ (ppm)	Nombre exp	k _{HFIB} /k _{réf} ^a	k _{HFIB} (10 ⁻¹¹) ^b
105	Ethane	54	3	0,608±0,006	3,51 ± 0,04
107		77		0,608±0,005	
197		103		0,618±0,011	
107	2-Butanone	95	2	0,852±0,006	3,41 ± 0,08
201		103		0,850±0,007	
^a Les incertitudes correspondent à une fois l'écart-type résultant de la méthode des moindres carrés					
^b en cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹					

La valeur moyenne de la constante de vitesse de la réaction de Cl avec le HFIB déduite de ces résultats à (T = 298 ± 2 K) est :

$$k_{14} = (3,46 \pm 0,06) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

III.E-3. Comparaison des données cinétiques existantes de certains HCs insaturés

Sur le tableau ci-dessous, on peut voir une comparaison entre les différentes constantes de vitesse de quelques hydrocarbures (HCs) insaturés.

Tableau III-29. Comparaison des données cinétiques de quelques HCs insaturés		
HC insaturé	k × 10 ^{12a}	Référence
CH ₂ =CH ₂	7,9	IUPAC
CHF=CH ₂	5	JPL/NASA
CF ₂ =CH ₂	2,8	JPL/NASA
CH ₃ CH=CH ₂	29	IUPAC
CF ₃ CH=CH ₂	1,45	JPL/NASA
(CF ₃) ₂ C=CH ₂	0,78	Ce travail
^a en cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹		

Au vu des constantes de vitesse obtenues, on remarque que la substitution d'un atome H par un atome F ou un groupement $-\text{CF}_3$ diminue fortement la constante de vitesse.

Ceci est dû au fait que le fluor possède un effet inductif électronégatif, ce qui délocalise les électrons, diminue la densité électronique de la double liaison, et par conséquent diminue la réactivité.

III.E-4. Conclusions des études cinétiques des réactions du HFIB avec OH et Cl

La constante cinétique obtenue en absolue à 298 K pour le HFC étudié est en très bon accord avec celle trouvée par la méthode relative.

A notre connaissance, cette étude constitue la première détermination des constantes de vitesse du HFIB avec OH et Cl avec la méthode absolue et relative. Ce travail fournit la première dépendance en température pour les réactions des radicaux OH avec le HFC insaturé étudié.

Implications atmosphériques

IV-1. Durées de vie atmosphérique des composés étudiés

Deux paramètres clés déterminent la concentration atmosphérique d'un composé : son taux d'émission (naturel et/ou anthropique) et son temps de séjour (ou durée de vie) dans l'atmosphère. Ce dernier ne contrôle pas seulement l'augmentation des quantités d'un gaz donné dans l'atmosphère, il détermine également l'échelle de temps nécessaire pour retrouver l'état initial après l'arrêt des émissions.

Ce dernier chapitre permet d'évaluer le devenir atmosphérique des composés étudiés à partir des durées de vie de ces derniers estimées par les mesures cinétiques par rapport à chacun des oxydants. Les études mécanistiques quant à elles complètent ces données en présentant les principaux produits d'oxydations formés et les différents chemins réactionnels.

IV-1.1. Définition de la durée de vie

La durée de vie d'une espèce A, impliquée dans une réaction donnée, correspond au temps au bout duquel la concentration de ce composé atteint 37% de sa concentration initiale.

En phase gazeuse, l'espèce A peut réagir avec différents oxydants atmosphériques ($X = OH$, NO_3 , O_3 et Cl) ou bien se photolyser :



Où k est la constante de vitesse de la réaction de A avec l'oxydant X et J est la constante de photodissociation par le rayonnement solaire du composé A.

Ainsi, pour la réaction 1, avec $[X]$ considérée comme constante, la durée de vie de l'espèce A est définie par :

$$\tau_A = 1/k [X]$$

Si le composé A est dégradé par photolyse, alors τ_A est :

$$\tau_A = 1/J$$

Où J la constante de photolyse est définie par $J = \int I_\lambda \sigma_\lambda \Phi_\lambda d\lambda$ intégrée sur tout le spectre et où I_λ , σ_λ , Φ_λ sont respectivement le flux solaire ($\text{photons cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), la section efficace d'absorption ($\text{cm}^2 \text{molécule}^{-1}$) et le rendement quantique de photodissociation de l'espèce A.

La durée de vie peut également dépendre des dépôts secs et humides ainsi que des réactions hétérogènes avec les aérosols atmosphériques, mais nous ne considérons ici que les réactions avec les principaux oxydants atmosphériques en phase gazeuse et la photolyse.

La durée de vie d'une espèce A s'exprime alors :

$$\tau_A = 1 / (k_{OH} [OH] + k_{O_3} [O_3] + k_{Cl} [Cl] + k_{NO_3} [NO_3] + J)$$

Où k_{OH} , k_{O_3} , k_{Cl} et k_{NO_3} sont les constantes de vitesse des réactions de l'espèce A respectivement avec les oxydants OH, NO₃, Cl et O₃ et J sa constante de photodissociation.

IV-1.2. Calculs des durées de vie des COV étudiés

Une bonne estimation de la durée de vie d'un composé nécessite la connaissance précise des constantes cinétiques et photochimiques et l'utilisation des concentrations atmosphériques adéquates des oxydants. Les concentrations utilisées sont les valeurs conseillées dans la littérature.

IV-1.2.1. Concentrations en oxydants

-La concentration troposphérique moyenne en radicaux OH est de 2×10^6 radicaux cm⁻³ [Hein et al. 1997] sur une durée de 12 heures et de 1×10^6 radicaux cm⁻³ [rapport WMO, 1997] sur 24 heures. Ces concentrations peuvent varier en milieu fortement pollué jusqu'à atteindre 2×10^7 radicaux cm⁻³.

-Les concentrations atmosphériques en NO₃ sont de l'ordre de $2,5 \times 10^9$ radicaux cm⁻³ dans une atmosphère modérément polluée et sèche [Platt et Janssen, 1996].

-La concentration en radical Cl en troposphère continentale est estimée à 1×10^3 radicaux cm⁻³. Toutefois, elle peut être plus importante dans les milieux marins et atteindre 1×10^5 radicaux cm⁻³ [Platt et Janssen, 1996 ; Spicer et al. 1998].

-La concentration en ozone est estimée à 50 ppb ou $1,25 \times 10^{12}$ molécules cm⁻³, et est typiquement la concentration observée dans la basse troposphère continentale habitée.

IV-1.2.2. Durées de vie des composés étudiés

Les spectres d'absorption UV-visible des alcools et des esters montrent que ces composés possèdent des sections efficaces d'absorption très faibles ($\sigma < 10^{-22}$ cm² molécule⁻¹) à des

longueurs d'onde supérieures à 290 nm indiquant ainsi que les processus de photolyse de ces composés sont négligeables dans l'atmosphère [Rudich et al. 1995; Calvert et Pitts, 1966].

Nous avons résumé dans le tableau IV-1 les valeurs des constantes de vitesse des réactions de dégradation des alcools ainsi que des esters dans l'atmosphère que nous avons utilisées et qui ont été déterminées dans ce travail afin d'estimer les durées de vie. Les réactions avec NO_3 et O_3 étant négligeables dans l'atmosphère pour les composés étudiés, seules les réactions avec les radicaux OH et les atomes Cl seront considérées comme importantes.

Les durées de vie estimées par rapport à chacun des oxydants sont reportées dans le tableau IV-2.

Tableau IV-1. Constantes de vitesse de réaction des composés étudiés avec les oxydants troposphériques			
Composés		$k_{\text{OH}} (\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1})$	$k_{\text{Cl}} (\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1})$
Alcools	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	$1,00 \times 10^{-11}$	$2,11 \times 10^{-10}$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	$1,15 \times 10^{-11}$	$2,01 \times 10^{-10}$
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHOH}$	$1,20 \times 10^{-11}$	$2,85 \times 10^{-10}$
Esters	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	$4,38 \times 10^{-12}$	$0,98 \times 10^{-10}$
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	$2,32 \times 10^{-12}$	$0,57 \times 10^{-10}$
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$3,45 \times 10^{-12}$	$1,22 \times 10^{-10}$
HFC	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	$7,75 \times 10^{-13}$	$3,46 \times 10^{-11}$

Tableau IV-2. Durées de vie des composés étudiés vis-à-vis des différents oxydants en phase gazeuse et en considérant que : $[\text{OH}] = 1 \times 10^6 \text{ radicaux cm}^{-3}$ et $[\text{Cl}] = 10^3 \text{ atomes cm}^{-3}$			
Composés		$\tau_{\text{OH}} (\text{jours})$	$\tau_{\text{Cl}} (\text{jours})$
Alcools	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	1,2	55
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	1	58
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHOH}$	1	43
Esters	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	3	118
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$	5	203
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	3,5	95
HFC	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	15	335

IV-2. Importance des différentes voies d'oxydation des composés étudiés

- **Les alcools**

Les alcools saturés étudiés ont des durées de vie de l'ordre d'une journée, ils s'oxyderont donc près des sources d'émissions et auront alors un impact atmosphérique à l'échelle locale voire régionale. Ces composés pourront contribuer ainsi à la formation de l'ozone et de plusieurs composés oxydants nocifs.

Au vue des spectres d'absorption de ces composés, on sait qu'ils ne se photolysent pas dans les conditions troposphériques, on peut donc en conclure que le processus de dégradation majoritaire sera l'oxydation amorcée par le radical OH.

- **Les esters**

Ce travail a permis d'estimer la durée de vie par rapport à OH et Cl de trois esters. Leur voie de dégradation principale semble être la réaction avec le radical OH, avec une durée de vie de l'ordre de quelques jours, ils auront donc un impact local et régional.

- **Le HFC**

Le HFIB a une durée de vie beaucoup plus importante que les autres composés. Sa voie de dégradation principale est sa réaction avec le radical OH, avec une durée de vie de l'ordre d'une quinzaine de jours et aura donc un impact plus régional voire global.

Les durées de vie montrent que pour les sept composés étudiés, la réaction avec OH est le principal puits alors que la réaction avec Cl est négligeable. Leur impact dépendra non seulement de leur réactivité mais aussi de la nature, du rendement et de la durée de vie des produits d'oxydation suivant les différents processus.

IV-3. Produits de dégradation des COV étudiés

Les produits de dégradation identifiés en chambre de simulation fournissent un certain nombre d'informations qualitatives sur l'impact des COV étudiés. Les réactions de OH avec ces alcools ont mis en évidence des produits communs de dégradation étant donné que ce sont des molécules de structure proche.

Les produits de dégradation éventuels ont été présentés et discutés dans le chapitre III.

Nous avons vu que la principale voie de dégradation des alcools saturés dans l'atmosphère est la réaction avec OH. Cette réaction est essentiellement initiée par arrachement de l'hydrogène sur le carbone portant le groupement alcool. La nature de la chaîne carbonée influe peu sur la dégradation. Ce mécanisme conduit à la formation d'une molécule de CO₂ ainsi que d'un aldéhyde ou d'une cétone.

- o Les aldéhydes sont produits si le carbone en α de la fonction carbonyle est primaire (par exemple : formaldéhyde, acétaldéhyde, propionaldéhyde..), ils ont de courtes durées de vie et sont plus réactifs et plus toxiques que les alcools. Ils peuvent également contribuer à la formation de radicaux HOx, de PANs et de photo-oxydants près des sources d'émission.
- o Les cétones, quant à elles, sont produites si le carbone en α de la fonction carbonyle n'est pas primaire. Elles sont sources de radicaux HOx, de PANs et de photo-oxydants. Deux des trois alcools saturés étudiés conduisent à la formation de cétones (2-Pentanone pour le 2-Pentanol et la 3-Pentanone pour le 3-Pentanol).

Conclusions et perspectives

Ce travail a eu pour objectif l'étude de l'oxydation atmosphérique de COVs oxygénés, utilisés dans différents domaines industriels comme solvants ou additifs aux carburants, et dont l'utilisation est amenée à se développer. Ces composés sont aussi émis dans l'atmosphère par voie biogénique. Deux techniques expérimentales différentes et complémentaires ont été utilisées pour déterminer les paramètres cinétiques (chambre de simulation atmosphérique et photolyse laser pulsée couplée à la fluorescence induite par laser).

Le travail a consisté en des études cinétiques de réactions de six COVs oxygénés ainsi que d'un HFC insaturé avec le radical OH et l'atome Cl, ainsi que des études de mécanismes d'oxydation dans les conditions de l'atmosphère. La réaction avec le radical OH est en effet la principale voie d'oxydation de ces composés dans l'atmosphère. La détermination des constantes de vitesse des réactions avec les radicaux OH permet d'estimer la durée de vie des composés étudiés.

Dans la première partie, nous avons mesuré les constantes de vitesse de réactions de trois alcools saturés (1-pentanol, 2-pentanol et 3-pentanol) avec OH en utilisant les méthodes absolue, (PLP-FIL) dans le domaine de température de 273-373 K et à une pression de 100 Torr, et relative (CSA) à ($T = 298 \pm 2$) K et $P = 760$ Torr. Les résultats obtenus constituent des premières déterminations, en particulier pour les dépendances en température des constantes de vitesse. A température ambiante, un bon accord a été obtenu entre les mesures réalisées par les méthodes absolue et relative ainsi qu'avec les résultats estimés par la méthode SAR. Une dépendance légèrement négative en fonction de la température des constantes de vitesse des réactions dans le domaine de température étudié (267-373) K est observée. Ces résultats ont permis d'estimer les durées de vie atmosphériques des trois composés qui sont de l'ordre de la journée (de 23 à 28 heures). Des études mécanistiques sur les produits de dégradation de la réaction du radical OH avec trois alcools (1-Pentanol, 2-Pentanol et 3-Pentanol) ont été effectuées dans des conditions atmosphériques en utilisant la technique relative à l'aide de la grande chambre atmosphérique (7300 L) connectée à l'IRTF. Les produits identifiés pour la réaction du 1-Pentanol sont le pentanal avec un rendement de 47%, le butanal (19%), l'acétaldéhyde (21%) et le propionaldéhyde avec 11%. Pour le 2-Pentanol on a identifié la 2-Pentanone (27%), l'acétaldéhyde (21%) et le propionaldéhyde

(11%). Enfin pour le 3-Pentanol, les produits observés sont la 3-Pentanone avec 52% de rendement, l'acétaldéhyde (37%) ainsi que le propionaldéhyde (26%).

Le radical OH réagit avec les alcools par l'arrachement d'un atome H principalement du carbone portant le groupement hydroxyle (-OH), les alcools étudiés étant des molécules avec plusieurs sites d'arrachement possibles.

La quantification des produits permet l'identification des mécanismes de réaction de ces alcools dans l'atmosphère.

Néanmoins, ces études mécanistiques restent des études préliminaires, d'autres expériences sont à prévoir afin d'améliorer les rendements des produits d'oxydation des alcools étudiés et d'affiner ce travail.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons déterminé les paramètres cinétiques de la réaction des radicaux OH et des atomes Cl avec trois esters (éthyle butyrate, éthyle propionate et propyle propionate). Les deux techniques expérimentales ont été utilisées. Notre étude représente les premières déterminations des constantes de vitesse des réactions de Cl avec les composés étudiés ainsi qu'en fonction de la température. Les constantes de vitesse des réactions de OH avec ces COV obtenues dans ce travail sont en bon accord avec les déterminations antérieures ainsi qu'avec la SAR. Leur voie de dégradation principale semble être la réaction avec le radical OH, avec une durée de vie de l'ordre de quelques jours, ils auront donc un faible impact local mais pourront être transportés loin de la source d'émission.

Dans la dernière partie de notre étude, nous avons déterminé pour la première fois les constantes de vitesse des réactions de Cl et de OH en fonction de la température avec un HFC (l'hexafluoroisobutène). Sa durée de vie atmosphérique estimée à partir de nos résultats cinétiques est de 15 jours.

Ces données cinétiques permettent de discuter l'impact atmosphérique des différents composés étudiés. En ce qui concerne les alcools et les esters, ils vont essentiellement être oxydés par le radical OH. Ils ont des durées de vie variant d'une journée à 5 jours et vont donc se dégrader près des sources d'émission à l'échelle locale, voire régionale. Le HFIB, quant à lui, a une durée de vie plus longue et peut donc être transporté loin des sources d'émissions.

Afin de compléter ce travail, des études mécanistiques peuvent être réalisées pour la réaction de OH avec les trois esters étudiés (éthyle butyrate, éthyle propionate et propyle propionate) ainsi que pour la réaction de OH avec l'hexafluoroisobutène afin de pouvoir identifier les différents produits d'oxydation et ainsi définir l'impact atmosphérique de ces composés.

Des calculs seront également faits afin d'améliorer les facteurs de substitution pour la SAR et obtenir ainsi de meilleurs accords entre les valeurs mesurées expérimentalement et celles estimées par la SAR, et ce à différentes températures.

Références bibliographiques

A

- Atkinson R., 'A structure-activity relationship for the estimation of rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with organic compounds', *Int. J. Chem. Kinet*, 19, 799-828, (1987).
- Atkinson R., 'Kinetics and mechanisms of gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds', *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 1, 1-246, (1989).
- Atkinson R., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 2, (1994).
- Atkinson R., Gas phase tropospheric chemistry of organic compounds. In: Hester R. E, Harrison R. M (Eds). Volatile organic compounds in the atmosphere, issues in *Environ. Sci. Tech*, 4, Cambridge, United Kingdom: The royal Society of Chemistry, 65-89, (1995).
- Atkinson R., 'Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds', *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 215, (1997).
- Atkinson R., 'Atmospheric chemistry of VOCs and NOx' *Atmos. Environ.*, 34, 2063-2101, (2000).
- Atkinson R., Aschman S. M et Pitts J. N. Jr., 'Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with a series of α , β -unsaturated carbonyls at 299 ± 2 K', *Int. J. Chem. Kinet*, 15, 75, (1983).
- Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Hampson R. F., Kerr J. A., Rossi M. J et Troe J., 'Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement VI. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry', *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 1329-1499, (1997a).
- Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Hampson R. F. Jr., Kerr J. A., Rossi M. J et Troe J., 'Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: supplement V, IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry', *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 521-1011, (1997b).
- Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Crowley J. N., Hampson R. F. Jr., Hynes R. G., Jenkin M. E., Kerr J. A., Rossi M. J et Troe J., 'Summary of evaluated kinetic and

photochemical data for atmospheric chemistry', IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry, (2006).

- Atkinson R., Carter W. P. L., Winer A. M et Pitts Jr. J. N., 'An experimental protocol for the determination of OH radical rate constants with organics using methyl nitrite photolysis as an OH radical source', *J. Air. Pol. Control. Assoc*, 31, 10, 1090-1092, (1981).

- Atkinson R., Winer A.M. et Pitts Jr. N. J., 'Rate constant s for the gas phase reactions of O₃ with the natural hydrocarbons isoprene and α and β -pinene'. *Atmos. Environ*, 16, 1017-1020, (1982).

B

- Ballesteros B., Garzon A., Jimenez E., Notario A et Albaladejo J., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 1210-1218, (2007).

- Barnea M. et Ursu P., 'Pollution et protection de l'atmosphère', (1974).

- Baxley S. et Wells J.R., *Int. J. Chem. Kinet*, 30, 745-752, (1998).

- Bernard F., 'Etude du devenir atmosphérique de composés organiques volatils biogéniques : Réactions avec OH, O₃ et NO₂', Thèse de doctorat, Université d'Orléans, (2009).

- Bethel H. L., Atkinson R et Arey J., 'Kinetics and products of the reactions of selected diols with the OH radical', 310-316, (2001).

- Bethel H. L., Atkinson R et Arey J., 'Kinetics and products of the reactions of OH radicals with 2-methyl-2-pentanol and 4-methyl-2-pentanol', *J. Photochem. Photobio A: Chem*, 157, 257-267, (2003).

- Bohn B et Zetzsch C., 'Gas phase reaction of the OH-benzene adduct with O₂: reversibility and secondary formation of HO₂', *Phys. Chem. Chem. Phys*, 1, 5097-5107, (1999).

- Bridgman H.A., 'Global air pollution-problems for the 1990s', First published. London, United Kingdom: Belhaven Press, 33-44, (1990).

C

- Campbell I.M., Handy B. J et Kirby R. M., *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, I 71, 867, (1975).
- Campbell I.M et Parkinson P.E., *Chem. Phys. Lett*, 53, 385-387, (1978).
- Calvert J. G et Pitts Jr. J. N., *Photochemistry*. Wiley. New York, 743, (1966).
- Calvert J G., Richard G., Derwent, Orlando J, Tyndall G. S et Wallington T. J. 'Mechanisms of atmospheric oxidation of the alkanes', Edition 2, (2009).
- Cavalli F., Barnes I et Becker K.H., *Environ. Sci. Technol*, 34, 4111-4116, (2000).
- Charpin D., Boutin-Forzano S. et al. «Habitat et santé respiratoire», in Charpin D. L'air et la santé. Flammarion, Coll. Médecine-Sciences, 305, (2004).
- Chew A. A et Atkinson R., *J. Geophys. Res*, 101, 28649, (1996).
- Citepa, 'Substances relatives à l'acidification, l'eutrophisation et à la pollution photochimique', (2011).
- Citepa, 'Hydrofluorocarbures', (2012).
- Cvitaš T., Klasinc L., Kezele N., McGlynn S.P et Pryor W.A., 'New directions: How dangerous is ozone?', *Atmos. Environ*, 39, 4607-4608, (2005).

D

- DeMore W. B., Sander S. P., Golden D. M., Hampson R. F., Kurylo M. J., Howard C. J., Ravishankara A. R., Kolb C. E et Molina M. J., 'Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation', *JPL Publication*, 97-4, 1-266, (1997).
- Dumergues L., 'Inventaire des émissions naturelles en région méditerranéenne', Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2003).

E

- El Boudali A., Le Calvé S., Mellouki A et Le Bras G, 'Kinetic studies of OH reactions with a series of acetates', *J. Phys. Chem*, 100, 12364-12368, (1996).

F

- Farman J. D., Gardiner B. G et Shanklin J. D, 'Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal CLOX/NOX interaction', *Nature*, 315, 207-210, (1985).

- Ferrari C., Roche A., Jacob V., Foster P et Baussand P., *Int. J. Chem. Kinet*, 28, 609-614, (1996).

- Finlayson-Pitts B.J et Pitts Jr J.N., 'Atmospheric chemistry: Fundamentals and experimental techniques', *Atmos. Chem*, Wiley, New York, (1986).

- Finlayson-Pitts B. J et Pitts J. N., 'Chemistry of the upper and lower atmosphere', Academic Press, (2000).

- Frank I., Parrinello M et Klamt A., 'Insight into chemical reactions from first-principles simulations: the mechanism of the gas-phase reaction of OH radicals with ketones', *J. Phys. Chem A*, 3614-3617, (102), (1998).

G

- Garzon A., Cuevas C.A., Ceacero A.A., Notario A., Albaladejo J et Gomez M.F., *J. Chem. Phy*, 125, 104305, (2006).

- Gérin M., Gosselin P., Cordier S. et al. 'Environnement et santé publique. Fondements et pratiques'. Tec & Doc., Edisem, fév, 1023, (2003).

- Gierczak T., Burkholder J. B., Bauerle S et Ravishankara A. R., 'Photochemistry of acetone under tropospheric conditions', *Chem. Phys*, 231, 229-244, (1998).

- Godish T., 'Air quality', Fourth Edition, Lewis Publishers, (2004).

H

- Heck W.W., Cure W.W., Rawlings J.O., Zaragoza L.J., Heagle A.S., Heggstead H.E., Kohut R.J., Kress L.W et Temple P., 'Assessing impacts of ozone on agricultural crops, II, crop yield functions and alternative exposure statistics', *J. Air Pol. Control. Assoc*, 34, 810–817, (1984).
- Hein R., Crutzen P. J. et Heimann M., 'An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle', *Global. Biogeochem. Cycles*, 11, 43-76, (1997).
- Hurley M. D., Wallington T.J., Javadi M.S et Nielsen O.J., *J. Chem. Phys. Lett*, 450, 263-267, (2008a).
- Hurley M.D., Wallington T.J., Bjarrum M., Javadi M.S et Nielsen O.J., *J. Phys. Chem*, 112, 8053-8060, (2008b).

J

- Jaeglé L., Jacob D. J., Brune W. H. et Wennberg P. O., 'Chemistry of HOx radicals in the upper troposphere', *Atmos. Environ*, 35: 469–89, (2001).
- Jang M., Czoschke N. M., Lee S. et Kamens R. M., 'Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions,' *Science*, 298 (5594): 814–17, (2002).
- JPL/NASA Publication, 'Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies', (2001).

K

- Kalberer M., Paulsen D., Sax M., et al, 'Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols', *Science*, 303: 1659–62, (2004).
- Kean A. J., Grosjean E., Grosjean D. et Harley R. A., 'On-road measurement of carbonyls in California light-duty vehicle emissions', *Environ. Sci. Techn*, 35: 4198–4204, (2001).

- Keene W. C., Maben J. R., Pszenny A. A. P et Galloway J. N., 'Measurement technique for inorganic chlorine Chlorine gases in the marine boundary layer', *Environ. Sci. Technol*, 27, 866-874, (1993).
- Krupa S. V., Nosal M et Legge A. H., 'Ambient ozone and crop loss: establishing a cause-effect relationship', *Environ. Poll*, 83, 269-276, (1994).
- Kwok E.S.C et Atkinson R., *Atmos. Environ*, 29, 1685-1695, (1995).

L

- Leach J., Blanch A et Bianchi A. C., 'Volatile organic compounds in an urban airborne environment adjacent to a municipal incinerator, waste collection center and sewage treatment plant', *Atmos. Environ*, 33(26), 4309-4325, (1999).
- Le Calvé S., Le Bras G et Mellouki A, 'Temperature dependence for the rate coefficients of the reactions of the OH radical with a series of formates', *Int. J. Chem. Kinet*, 101, 5489-5493, (1997a).
- Le Calvé S., Le Bras G et Mellouki A, 'Kinetic studies of OH reactions with a series of methyl esters', *Int. J. Chem. Kinet*, 101, 9137-9141, (1997b).
- Le Calvé S., 'Cinétiques et mécanismes d'oxydation atmosphérique par le radical OH de composés organiques volatils oxygénés (esters, cétones, éthers et carbonates)', Thèse de doctorat, Université d'Orléans, (1998).
- Le Cloirec P., 'Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement', Lavoisier TEC et DOC, (1998).
- Le Person A., 'Pesticides et composés aromatiques : Etude des cinétiques et mécanismes de leur dégradation en atmosphère simulée', Thèse de doctorat, Université d'Orléans, (2006).
- Li Y., Wang J., Chen Z. R. et Zhou X. T, 'Artificial neural network for the quantitative analysis of air toxic VOCs'. *Analyt. Lett*, 34 (12): 2203-19, (2001).
- Luderer U., Bushley A., Stover B. D., Bremner W. J., Faustman E. M., Takaro T. K., Checkoway H. et Brodtkin C.A, 'Effects of occupational solvent exposure on reproductive hormone concentrations and fecundability in men', *Am. J. Ind. Med*, n°6, 614-26, (2004).

M

- Magneron I., 'Cinétiques et mécanismes de photooxydation atmosphérique de composés oxygénés (aldéhydes insaturés, hydroxyaldéhyde, diol, hydroxycétone et alcool aromatique', Thèse de doctorat, Université d'Orléans, (2001).
- McKeen S. A., Gierczak T., Burkholder J. B. et al, 'The photochemistry of acetone in the upper troposphere: A source of odd-hydrogen radicals'. *Geophys. Res. Lett*, 24: 3177-80, (1997).
- Mégie G., Bonte J., Carlier P., Chavaudra J., Dizengremel P., Feugier A., Granier C., Hauglustaine D., Kanakidou M., Le Bras G., Marenco A., Mouvier G., Tissot B., Toupance G et Truhau R., 'Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère', *Revue de l'institut français du pétrole*, 49(1), 83-104, (1994).
- Mellouki A., Téton S., Laverdet G., Quilgars A et Le bras G., 'Kinetic studies of OH reactions with H₂O, C₃H₈ and CH₄ using the pulsed laser photolysis-laser induced fluorescence method', *J. Chem. Phys.*, 91, 473-487, (1994).
- Mellouki A., Téton S et Le Bras G., 'Kinetics of radical reactions with a series of ethers', *Int. J. Chem. Kinet*, 27, 791-805, (1995).
- Molina M. J et Rowland F. S., 'Stratospheric sink for chlorofluoromethanes-chlorine atomic-catalysed destruction of ozone', *Nature* 249, 5460, 810-812, (1974).
- Mu Y et Mellouki A., 'Temperature dependance for the rate constants of the reaction of OH radicals with selected alcohols', *Chem. Phys. Lett*, 333, 63-68, (2001).

N

- Nelson L., Rattigan O., Neavyn R et Sidebottom H., *Int. J. Chem. Kinet*, 22, 1111-1126, (1990).

O

- Oum K.W., Lakin M.J., Dehaan D.O., Brauers T et Finlayson-Pitts B.J., 'Formation of Molecular Chlorine from the photolysis of Ozone and Aqueous sea salt particles', *Science*, 279, 74-77, (1998).

P

- Platt U et Janssen C., 'Observation and role of the free radicals NO₃, ClO, BrO and IO in the troposphere', *Faraday Discussion*, 100, 175, (1996).

- Plenge-Bonig A. et Karmaus W., 'Exposure to toluene in the printing industry is associated with subfecundity in women but not in men', *Occup. Environ. Med*, n°7, 443-8, (1999).

- Pszenny A. A., Keene W. C., Jacob D. J., Fan S., Maben J. R., Zetwo M. P., Springer-Young M et Galloway J. N., 'Evidence of inorganic chlorine gases other than hydrogen chlorine in marine surface air', *Geophys. Res. Lett*, 20, 699-702, (1993).

R

- Royer J. F., Cariolle D., Chauvin F., Deque M., Douville H., Hu R.M., Planton S., Rascol A., Ricard J. L., Salas y melia D., Sevault F., Simon P., Somot S., Tyteca S., Terray L et Valcke S., 'Simulation des changements climatiques au cours du XXI-e siècle incluant l'ozone stratosphérique (Simulation of climate changes during the 21st century including stratospheric ozone)', *CR Géosciences*, 334(3), 147-154, (2002).

- Rudich Y., Talukdar R., Burkholder J. B et Ravishankara A. R., 'Reaction of methylbutenol with hydroxyl radical : mechanism and atmospheric implications', *J. Phys. Chem.*, 99, 12188-12192, (1995).

S

- Schmoltnner A. M., Talukdar R. K., Warren R. F., Mellouki A., Goldfarb L., Gierczak T., McKeen S. A et Ravishankara A. R, 'Rate coefficients for reactions of several hydrofluorocarbons with OH and O(¹D) and their atmospheric lifetimes', *J. Phys. Chem*, 97, 8976-8982, (1993).
- Scollard D. J., Treacy J. J., Sidebottom H. W., Balestra-Garcia C., Laverdet G., Le Bras G., MacLeod H et Téton S, 'Rate constants for the reactions of hydroxyl radicals and chlorine atoms with halogenated aldehydes', *J. Phys. Chem*, 97, 4683-4688, (1993).
- Seinfeld J. H et Pandis S. N., 'Atmospheric chemistry and physics-From air pollution to climate change', (1998).
- Sin D. W. M., Wong S. C. et Louie P. K. K, 'Trends of ambient carbonyl compounds in the urban environment of Hong Kong'. *Atmos. Environ*, 35: 5961, (2001).
- Singh H. B., Kanakidou M., Crutzen P. J et Jacob D. J, 'High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere'. *Nature*, 378: 50–4, (1995).
- Singh H. B., O'Hara D., Herlth K., et al, 'Acetone in the atmosphere: Distribution, sources, and sinks'. *J. Geophys. Res*, 99: 1805–19, (1994).
- Spicer C. W., Chapman E. G., Finlayson-Pitts B. J., Plastridge R. A., Hubbe J. M., Fast J. D et Berkowitz C. M., 'Unexpectedly high concentrations of molecular chlorine incoastal air', *Nature*, 394 (23), 353-356, (1998).

T

- Tabazadeh A., Yokelson R. J., Singh H. B., Hobbs P. V., Crawford J. H. et Iraci L.T, 'Heterogeneous chemistry involving methanol in tropospheric clouds'. *Geophys. Res. Lett*, 31: L06114, (2004).
- Taskinen H., Kyyronen P., Hemminki K., Hoikkala M., Lajunen K. et Lindbohm M. L, Laboratory work and pregnancy outcome. *J. Occup. Med*, n°3, 311-9, (1994).

- Taskinen H. K., Kyyronen P., Sallmen M., Virtanen S. V., Liukkonen T. A., Huida O., Lindbohm M. L. et Anttila A, 'Reduced fertility among female wood workers exposed to formaldehyde', *Am. J. Ind. Med*, n°1, 206-12, (1999).
- Taylor O.C., 'Importance of peroxyacetyl nitrate (PAN) as a phototoxic air pollutant', *J. Air. Poll. Control. Assoc*, 19, 347-351, (1969).
- Taylor W. D., Allston D., Moscato M. J., Fazekas G. D., Kozlowski R et Takacs G. A., *Int. J. Chem. Kinet.*, 12, 231, (1980).
- Téton S., 'Etudes cinétiques de réactions de dégradation atmosphérique par le radical OH de composés organiques volatils oxygénés (organo-halogénés, éthers et alcools)', Thèse de doctorat, Université d'Orléans, (1995).
- Téton S., Mellouki A et Le Bras G., 'Kinetics of radical reactions with a series of ethers', *Int. J. Chem. Kinet.*, 27, 791-805, (1995).
- Thévenet R., 'Etudes des cinétiques et mécanismes de dégradation atmosphérique de composés organiques volatils oxygénés : aldéhydes, cétones et esters', Thèse de doctorat, Université d'Orléans, (2000).
- Turpin E., 'Cinétique et mécanisme de dégradation atmosphérique de trois composés organiques volatils', Thèse de doctorat, Université de Lille (2004).

W

- Wallington T.J., Dagaut P., Liu R et Kurylo M.J., *Int. J. Chem. Kinet*, 20, 541-547, (1988a).
- Wallington T.J., Dagaut P., Liu R et Kurylo M.J., *Int. J. Chem. Kinet*, 20, 177-186, (1988b).
- Wallington T.J et Kurylo M.J., *Int. J. Chem. Kinet*, 19, 1015-1023, (1987).
- Wallington T. J., Schneider W. F., Wornsnop D. R., Nielsen O. J., Sehested J., DeBruyn W et Shorter J. A., 'The environmental impact of CFC replacements-HFCS and HCFCs', *Environ. Sci. Technol*, 28, 7, A320-A326, (1994).
- Wayne R. P., 'Chemistry of atmospheres', Second Edition, Oxford University Press, (1991).

- Wayne R. P., Barnes I., Biggs P., Burrows J. P., Canosa-Mas C. E., Hjorth J., Le Bras G., Moortgat G. K., Perner D., Poulet G., Restelli G et Sidebottom H., 'The nitrate radical: Physics, chemistry, and the atmosphere', *Atmos. Environ*, 25 A, 1-206, (1991).
- Wennberg P. O., Hanisco T. F., Jaeglé L et al, 'Hydrogen radicals, nitrogen radicals, and the production of O₃ in the upper troposphere', *Science*, Bd. 279 (5347): S49–53, (1998).
- Winer A. M., 'Air pollution chemistry', Handbook of air pollution analysis, Chap 3, Editeur Chapman et Hall, (1985).
- Wu H., Mu Y., Zhang X et Jiang G., *Int. J. Chem. Kinet*, 35, 81-87, (2003).

Z

- Zou S. C., Lee S. C., Chan C. Y., Ho K. F., Wang X. M., Chan L. Y et Zhang Z. X., 'Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China', *Chemosphere*, 51(9), 1015-1022, (2003).

Sites Web

- Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, rapport (2005), www.ademe.fr
- Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique, Citepa, rapport final Corinair France 1990, juin (1994), mai (2011), avril (2012) www.citepa.org
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change, (2001), www.ipcc.ch
- International Union of Pure and Applied Chemistry, www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk ,
- WMO, "Scientific assessment of ozone", World Meteorological organisation, Rapport N° 37, (1997).
- www.euphore.es

Annexes

Annexe I

Origine de certains polluants

<i>Nature du polluant</i>	<i>Origine</i>
CO ₂	Volcanisme, respiration des êtres vivants, combustible fossile, moteur à explosion
CO	Volcanisme, combustible fossile, moteur à explosion
Hydrocarbures	Plantes, bactéries, combustible fossile, moteur à explosion
Composés organiques	Industries chimiques, incinération d'ordures, combustions
Dérivés soufrés	Volcanisme, embruns marins, bactéries, combustible fossile, industries
Dérivés nitrés	Bactéries, combustions, industries
Métaux lourds, composés minéraux	Volcanisme, météorites, érosion éolienne, embruns, industries, moteur à explosion
Composés organiques naturels ou de synthèse	Incendie de forêts, industries chimiques, combustion, incinération d'ordures, agriculture (pesticides)
SO ₂	Combustion du soufre présent dans tous les combustibles fossiles et leurs dérivés utilisés dans les installations de combustion domestique et industrielle
Les poussières	Installations de combustion du secteur résidentiel, tertiaire, industriel, utilisant des combustibles fossiles
Oxydes d'azote	Processus naturels comme les éruptions volcaniques et les activités humaines comme l'utilisation des combustibles fossiles et leurs dérivés pour les installations de combustion et les véhicules à moteur
Composés organiques volatils	Essences, peintures, colles, solvants et détachants (benzène, toluène, acétone..)

Annexe II

Origines et puretés des composés utilisés lors de cette étude

Composé	Pureté	Origine
Hélium	>99.9995%	Alphagaz
Air synthétique	>99.9995%	
Cl ₂	>99.5%	
SF ₆	>99.999%	
H ₂	>99.9995%	
Ethane	>99.9995%	
Propane	>99.9995%	
Méthanol	>99%	VWR
Pentane	>99.5%	Aldrich
Ethyle Propionate	99%	
H ₂ O ₂	50wt%	
2-Butanone	≥ 99,7%	
2-Pentanol	99%	Alfa Aesar
3-Pentanol	>98%	
Ethyle Butyrate	99%	
Propyle Propionate	99%	
1-Pentanol	>99%	Fluka
Heptane	>99.5%	
1.3-dioxolane	>99%	
Cyclohexane	99.5%	Riedel-de Haën
Hexafluoroisobutène	99%	Apollo Scientific Limited

Annexe III

Structure Activity Relationship (SAR)

La méthode SAR (Structure Activity Relationship) est un moyen par lequel l'effet de produits chimiques sur la santé et l'environnement peut être lié à leur structure moléculaire. Proposée par Atkinson (1987) et développée par Atkinson et Kwok (1995) et par Bethel et al (2001), la SAR permet d'estimer les constantes de vitesse de réactions en phase gazeuse du radical OH avec de nombreux composés organiques volatils. Elle s'applique aux réactions de transfert d'atome d'hydrogène pour les composés saturés et aux réactions d'addition des radicaux OH sur la double liaison pour les insaturés.

La méthodologie SAR est bien décrite dans les documents précédents de Atkinson [1987, 1995]. Elle est basée sur le calcul des constantes de vitesse pour l'abstraction de l'atome H des carbones primaire (-CH₃), secondaire (-CH₂-) et tertiaire (> CH-), en supposant que les coefficients de vitesse dépendent de l'identité du substituant lié au groupement.

A température ambiante, la constante de vitesse totale est calculée en faisant la somme des constantes de vitesse assignées à chaque groupement carboné primaire, secondaire et tertiaire de la molécule :

$$K_{\text{tot}} = \Sigma [K (\text{CH}_3\text{-X}) + K (\text{X-CH}_2\text{-Y}) + K (\text{X-CH (Y)-Z})]$$

Avec :

$$K (\text{CH}_3\text{-X}) = k_{\text{prim}} \times F (-X)$$

$$K (\text{X-CH}_2\text{-Y}) = k_{\text{sec}} \times F (-X) \times F (-Y)$$

$$K (\text{X-CH (Y)-Z}) = k_{\text{ter}} \times F (-X) \times F (-Y) \times F (-Z)$$

Où K_{prim} , K_{sec} et K_{ter} désignent les constantes de vitesse des réactions avec OH attribuées aux groupements -CH₃, -CH₂- et > CH-. $F(X)$, $F(Y)$ et $F(Z)$ sont les facteurs d'influence correspondant aux groupements fonctionnels voisins X, Y et Z.

Dans le cas des alcools, le transfert d'atome d'hydrogène peut aussi se faire à partir du groupement alcool (-OH) de la molécule ($k(\text{OH}) = K_{\text{OH}} F(X)$).

$$\text{A } T = 298 \text{ K : } k_{\text{prim}} = 0.136 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{sec}} = 0.934 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{ter}} = 1.94 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{OH}} = 0.14 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Et:

$$F(-\text{CH}_2-) = F(>\text{CH}-) = F(>\text{C}<) = 1,23$$

$$F(>\text{C}=\text{C}<) = F(-\text{CH}=\text{C}<) = F(\text{CH}_3-) = 1,0$$

$$F(-\text{CH}_2\text{OH}) = F(>\text{CHOH}) = F(->\text{COH}) = 2,6$$

$$F(-\text{CHO}) = 0,75 \quad ; \quad F(-\text{OH}) = 2,9$$

$$F(-\text{C}(\text{O})\text{OR}) = 0,74 \quad \text{et} \quad F(-\text{OC}(\text{O})\text{R}') = 1,6$$

La méthode SAR suppose que la réaction des alcools saturés avec OH a lieu via un transfert d'un atome d'hydrogène sur les carbones en position α , β , γ , δ et de l'atome H à partir du groupe hydroxyle $-\text{OH}$. Aussi, l'utilisation de la méthode SAR permet d'estimer la contribution de chaque site d'attaque dans la réaction globale. Ceci permet d'évaluer la nature des produits de réactions et leurs taux de formation. Cependant, des études récentes ont montré que ces suppositions ne sont pas toujours correctes. Par exemple, Bethel et al (2003) ont étudié la réaction du 2-méthyl-2-pentanol et du 4-méthyl-2-pentanol avec les radicaux OH. Ils ont remarqué un désaccord entre les constantes de vitesse expérimentales et celles calculées par la méthode SAR pour ces deux alcools. En comparant les constantes de vitesse partielles des différentes voies d'arrachement d'hydrogène sur la chaîne carbonée, ils ont remarqué que la méthode SAR surestimait les voies d'arrachement des carbones adjacents à la liaison OH et qu'elle sous-estimait la voie d'arrachement des carbones les plus éloignés de la liaison OH.

Pour les autres classes de composés, autres que les alcanes, les facteurs d'influence ont été calculés en utilisant les constantes de vitesse indiquées dans les travaux d'Atkinson (1989,1994), mises à jour avec celles des études de Schmoltnner et al (1993) pour les haloalcanes et Scollard et al (1993) pour les aldéhydes halogénés. Les facteurs d'influence $F(X)$ ont été tirés des analyses des moindres carrés non linéaires, en utilisant uniquement les

constantes de température ambiante, puisque la détermination du facteur F(X) à 298k définit la dépendance en température de F(X) par le biais de l'équation ci-dessous :

$$F(X) = \exp (E_X/T)$$

Estimation des constantes de vitesse par la méthode SAR appliquée aux composés étudiés dans ce travail à température ambiante:

1-Pentanol : (CH₃(CH₂)₃CH₂OH)

$$k = k_{\text{sec}} F(-\text{OH}) F(-\text{CH}_2-) + k_{\text{sec}} F(-\text{CH}_2\text{OH}) F(-\text{CH}_2-) + k_{\text{sec}} F(-\text{CH}_2-)^2 + k_{\text{sec}} F(-\text{CH}_2-) F(-\text{CH}_3) + k_{\text{prim}} F(-\text{CH}_3) + k_{\text{OH}} F(-\text{CH}_2-)$$

$$k = 0,934 \times 10^{-12} \times 2,9 \times 1,23 + 0,934 \times 10^{-12} \times 2,6 \times 1,23 + 0,934 \times 10^{-12} \times 1,23 \times 1,23 + 0,934 \times 10^{-12} \times 1,23 \times 1 + 0,136 \times 10^{-12} \times 1 + 0,14 \times 10^{-12} \times 1,23$$

$$k (\text{OH} + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH})_{\text{SAR}} = 0,92 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

2-Pentanol: (CH₃(CH₂)₂CHOHCH₃)

$$k = k_{\text{prim}} F(>\text{CHOH}) + k_{\text{ter}} F(-\text{CH}_3) F(-\text{OH}) F(-\text{CH}_2-) + k_{\text{sec}} F(>\text{CHOH}) F(-\text{CH}_2-) + k_{\text{sec}} F(-\text{CH}_2-) F(-\text{CH}_3) + k_{\text{prim}} F(-\text{CH}_2-) + K_{\text{OH}} F(>\text{CH-})$$

$$k = 0,136 \times 10^{-12} \times 2,6 + 1,94 \times 10^{-12} \times 1 \times 2,9 \times 1,23 + 0,934 \times 10^{-12} \times 2,6 \times 1,23 + 0,934 \times 10^{-12} \times 1,23 \times 1 + 0,136 \times 10^{-12} \times 1,23 + 0,14 \times 10^{-12} \times 1,23$$

$$k (\text{OH} + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHOHCH}_3)_{\text{SAR}} = 1,18 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

3-Pentanol: (CH₃CH₂CHOHCH₂CH₃)

$$k = k_{\text{prim}} F(-\text{CH}_2-) + k_{\text{sec}} F(-\text{CH}_3) F(>\text{CHOH}) + k_{\text{ter}} F(-\text{CH}_2-)^2 F(-\text{OH}) + k_{\text{sec}} F(\text{CHOH}) F(-\text{CH}_3) + k_{\text{prim}} F(-\text{CH}_2-) + K_{\text{OH}} F(>\text{CH-})$$

$$k = 0,136 \times 10^{-12} \times 1,23 + 0,934 \times 10^{-12} \times 1 \times 2,6 + 1,94 \times 10^{-12} \times (1,23)^2 \times 2,9 + 0,934 \times 10^{-12} \times 2,6 \times 1 + 0,136 \times 10^{-12} \times 1,23 + 0,14 \times 10^{-12} \times 1,23$$

$$k (\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3)_{\text{SAR}} = 1,39 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Ethyle Propionate : (CH₃CH₂C(=O)OCH₂CH₃)

$$k = k_{\text{prim}} F(-\text{CH}_2-) + k_{\text{sec}} F(-\text{CH}_3) F(-\text{C}(\text{O})\text{OR}) + k_{\text{sec}} F(-\text{CH}_3) F(-\text{OC}(\text{O})\text{R}') + k_{\text{prim}} F(-\text{CH}_2-)$$

$$k = 0,136 \times 10^{-12} \times 1,23 + 0,934 \times 10^{-12} \times 1 \times 0,74 + 0,934 \times 10^{-12} \times 1 \times 1,60 + 0,136 \times 10^{-12} \times 1,23$$

$$k (\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{\text{SAR}} = 2,52 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Ethyle Butyrate : (CH₃(CH₂)₂C(=O)OCH₂CH₃)

$$k = k_{\text{prim}} F(-\text{CH}_2-) + k_{\text{sec}} F(-\text{CH}_3) F(-\text{CH}_2-) + k_{\text{sec}} F(-\text{CH}_2-) F(-\text{C}(\text{O})\text{OR}) + k_{\text{sec}} F(-\text{OC}(\text{O})\text{R}') F(-\text{CH}_3) + k_{\text{prim}} F(-\text{CH}_2-)$$

$$k = 0,136 \times 10^{-12} \times 1,23 + 0,934 \times 10^{-12} \times 1 \times 1,23 + 0,934 \times 10^{-12} \times 1,23 \times 0,74 + 0,934 \times 10^{-12} \times 1,6 \times 1 + 0,136 \times 10^{-12} \times 1,23$$

$$k (\text{OH} + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3)_{\text{SAR}} = 3,83 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Propyle Propionate : (CH₃CH₂C(=O)O(CH₂)₂CH₃)

$$k = k_{\text{prim}} F(-\text{CH}_2-) + k_{\text{sec}} F(-\text{CH}_3) F(-\text{CO}(\text{O})\text{R}) + k_{\text{sec}} F(-\text{OC}(\text{O})\text{R}') F(-\text{CH}_2-) + k_{\text{sec}} F(-\text{CH}_2-) F(-\text{CH}_3) + k_{\text{prim}} F(-\text{CH}_2-)$$

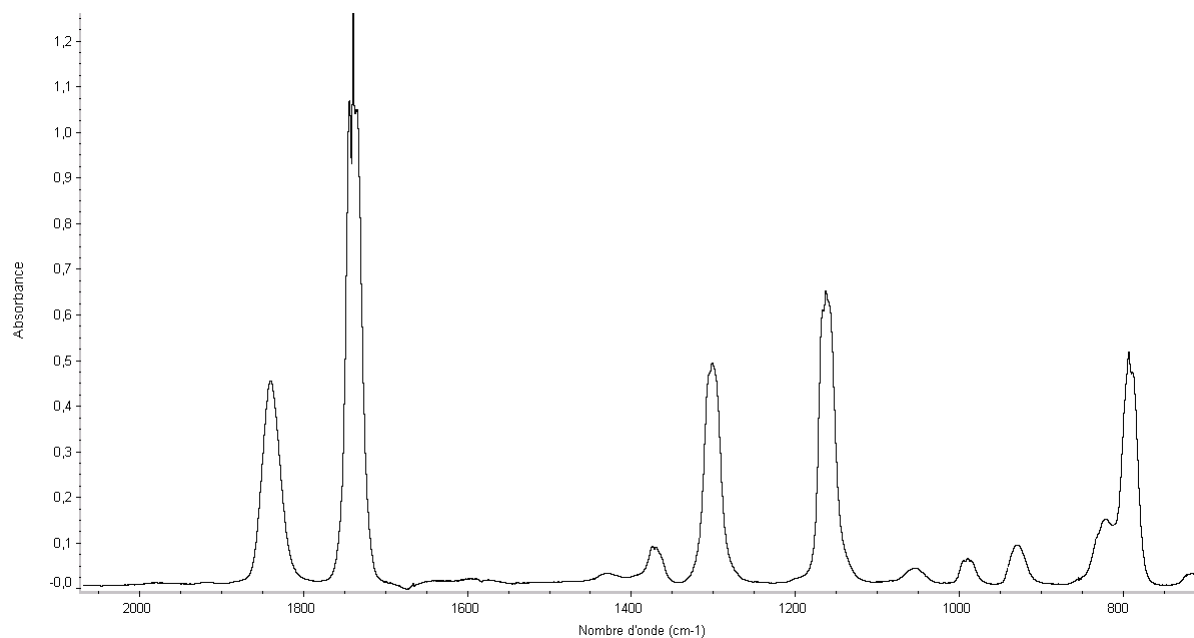
$$k = 0,136 \times 10^{-12} \times 1,23 + 0,934 \times 10^{-12} \times 1 \times 0,74 + 0,934 \times 10^{-12} \times 1,6 \times 1,23 + 0,934 \times 10^{-12} \times 1,23 \times 1 + 0,136 \times 10^{-12} \times 1,23$$

$$k (\text{OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_{\text{SAR}} = 4,01 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

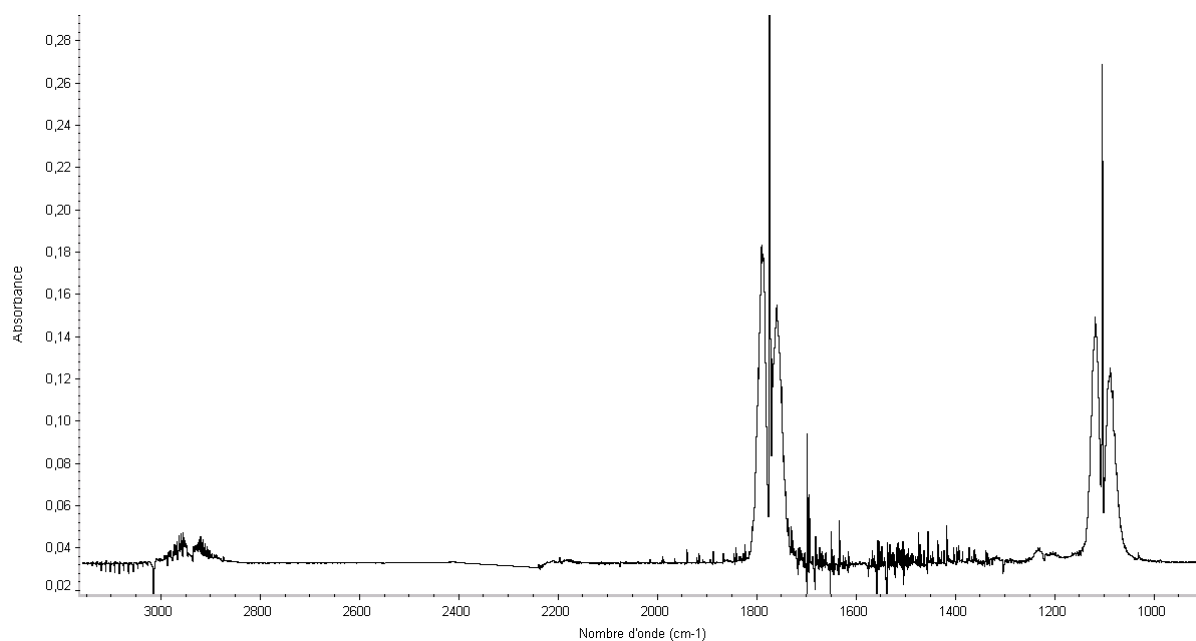
Les valeurs estimées par la SAR sont en bon accord avec les résultats obtenus expérimentalement.

Annexe IV

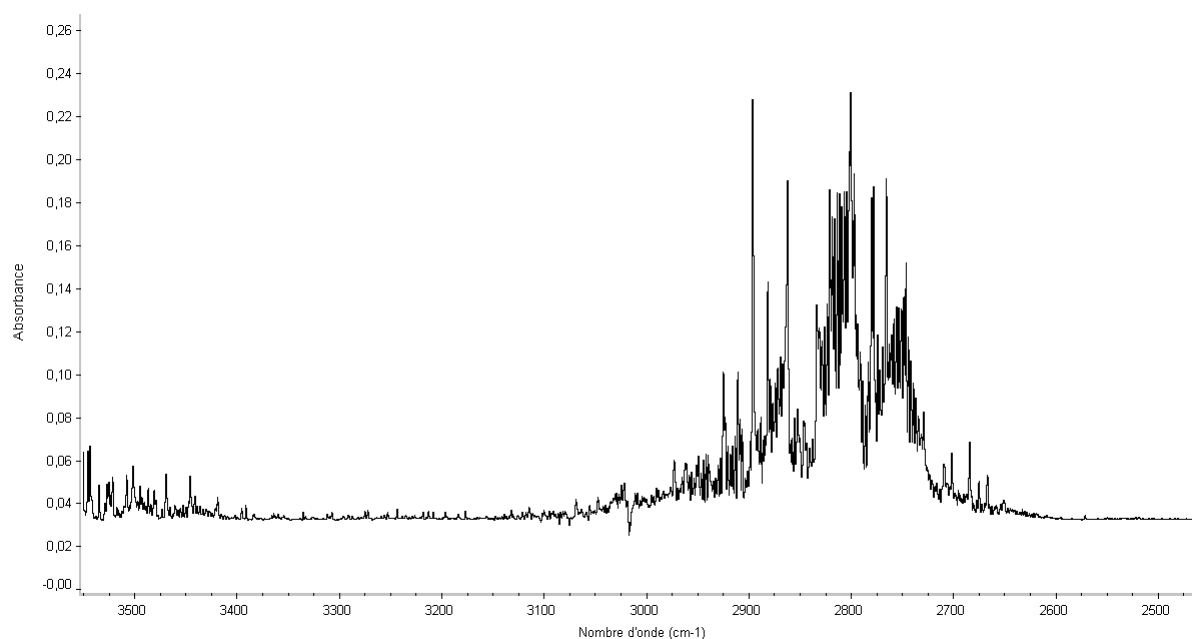
Spectres Infrarouges de quelques composés observés



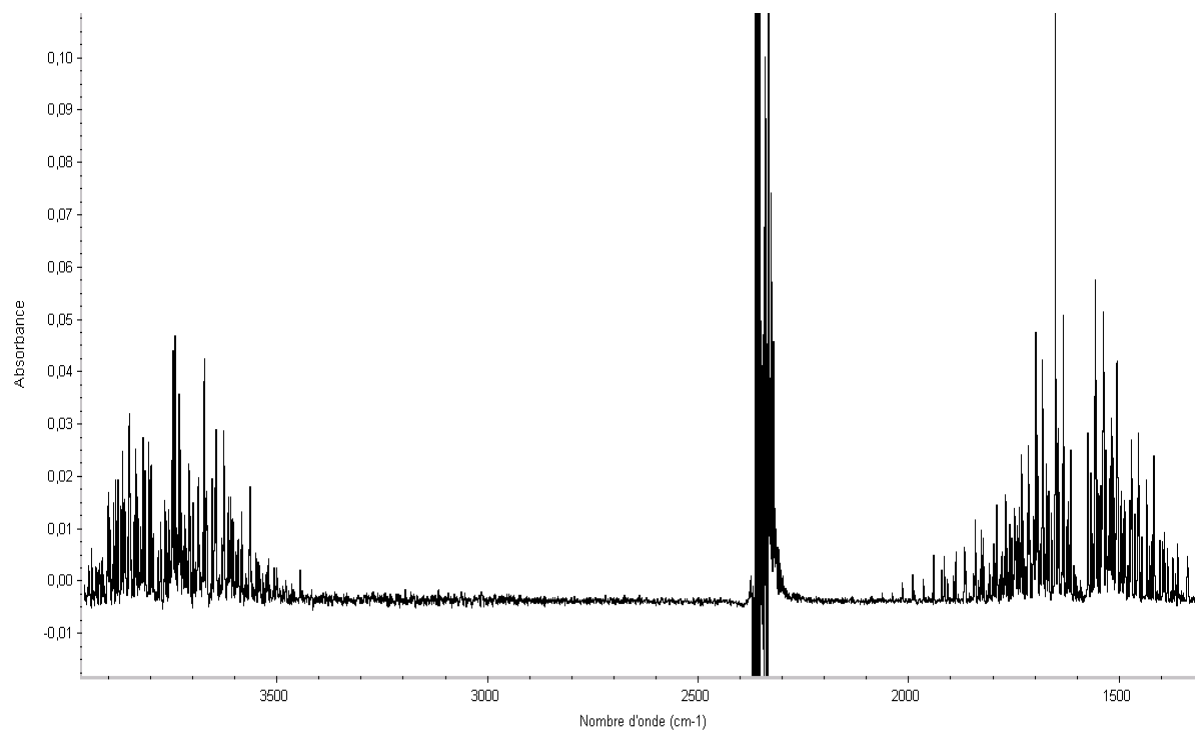
Spectre d'absorption infrarouge du nitrate de peroxyacétyle (PAN). Résolution 1 cm⁻¹.
Source : Chambre de simulation atmosphérique Euphore, Valence (Espagne)



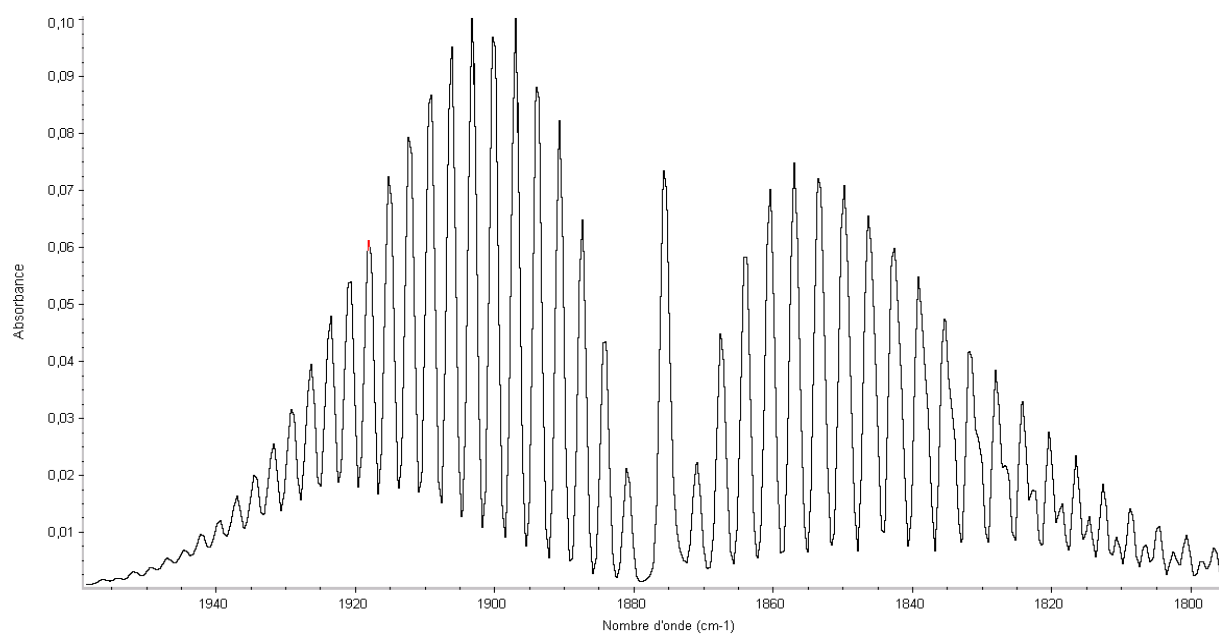
Spectre d'absorption infrarouge de l'acide formique. Résolution 1 cm⁻¹.
Source : Chambre de simulation atmosphérique Euphore, Valence (Espagne)



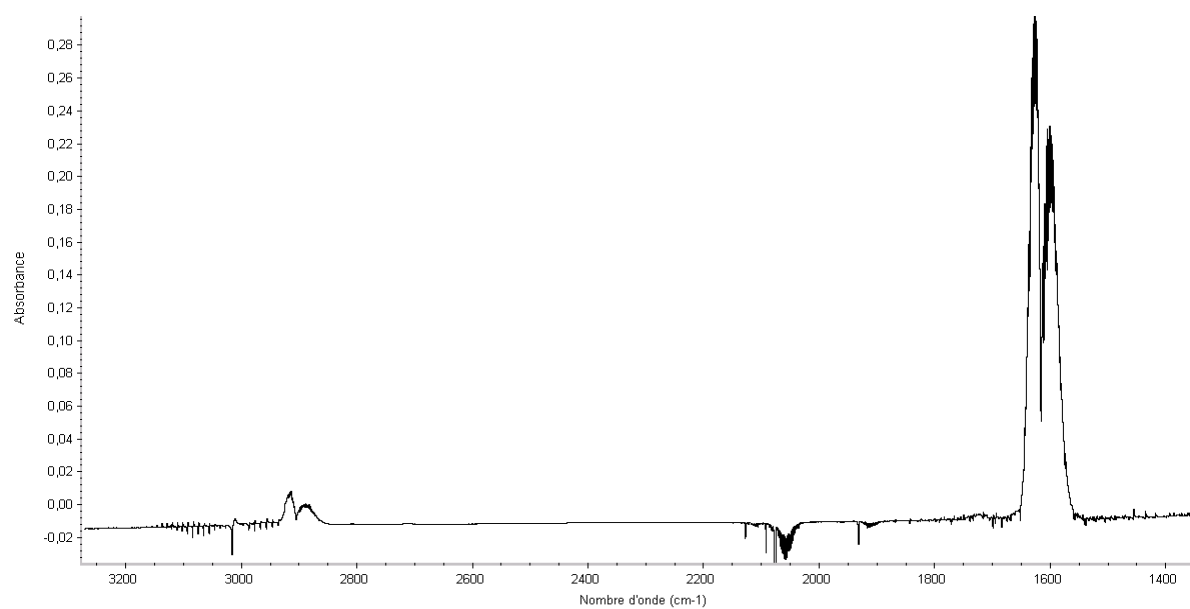
Spectre d'absorption infrarouge du formaldéhyde. Résolution 1 cm^{-1} . Concentration 892,38 ppb. Trajet optique 553,4 m.
Source : Chambre de simulation atmosphérique Euphore, Valence (Espagne)



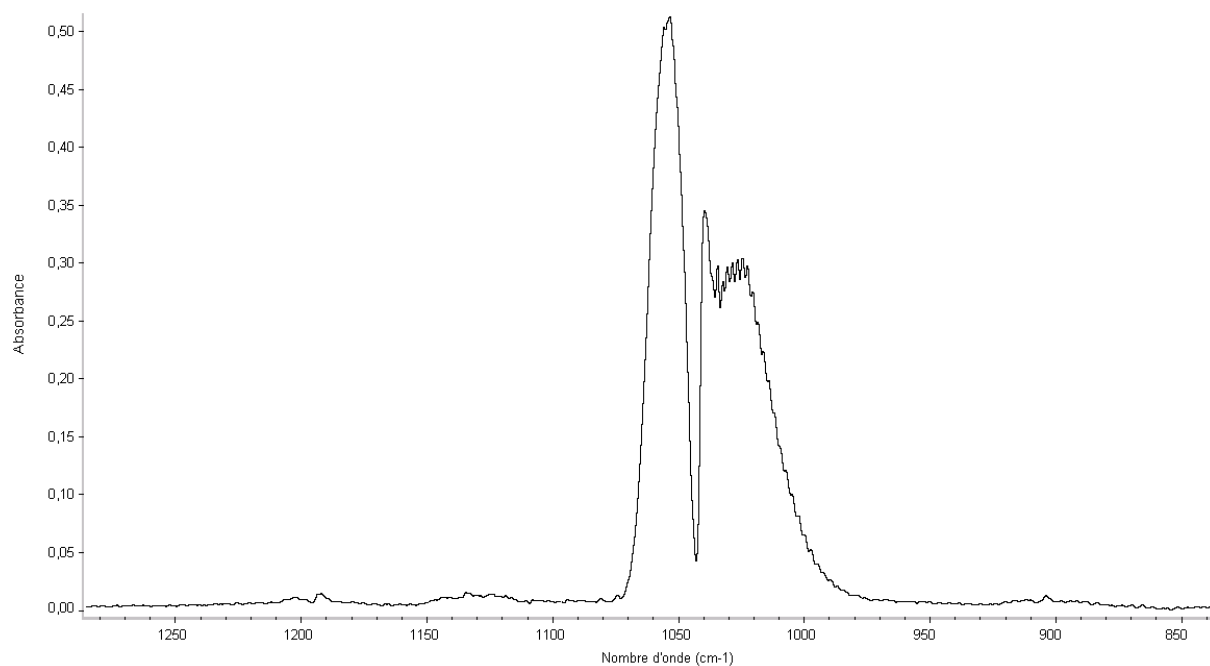
Spectre d'absorption infrarouge de la vapeur d'eau. Résolution 1 cm^{-1} . Trajet optique 143,4 m



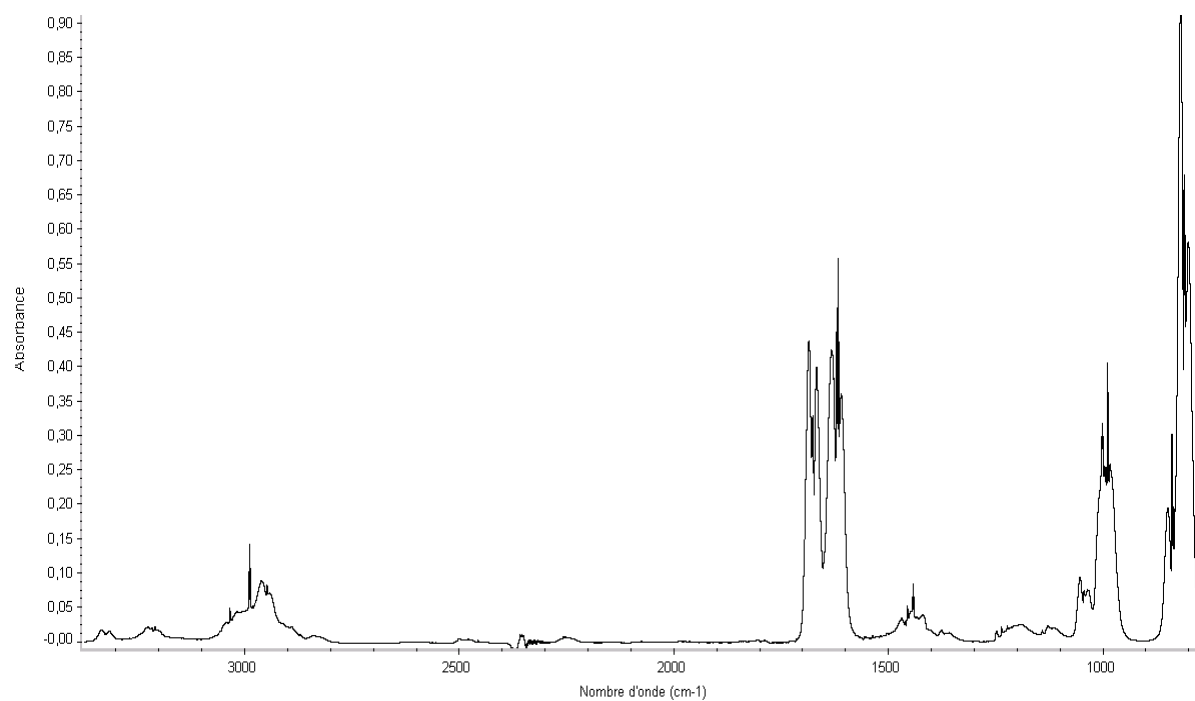
Spectre d'absorption infrarouge de NO. Résolution 1 cm^{-1} .



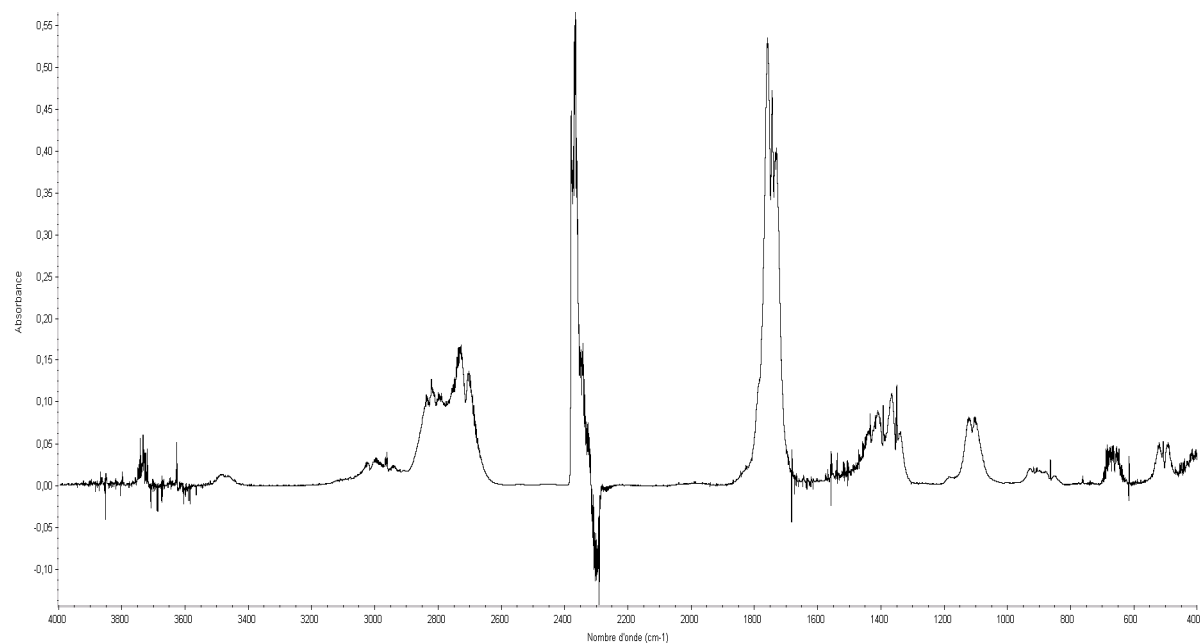
Spectre d'absorption infrarouge de NO_2 . Résolution 1 cm^{-1} . Trajet optique 326,8 m
Source : Chambre de simulation atmosphérique Euphore, Valence (Espagne)



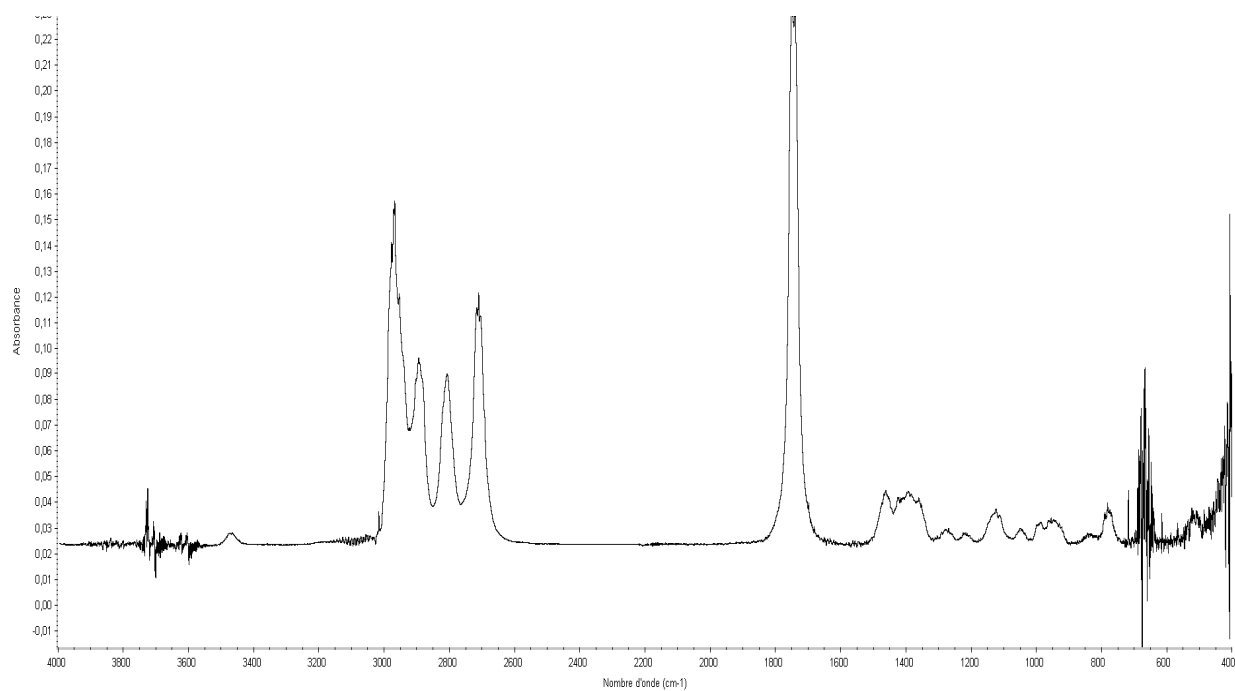
Spectre d'absorption infrarouge de l'ozone. Résolution 1 cm⁻¹.



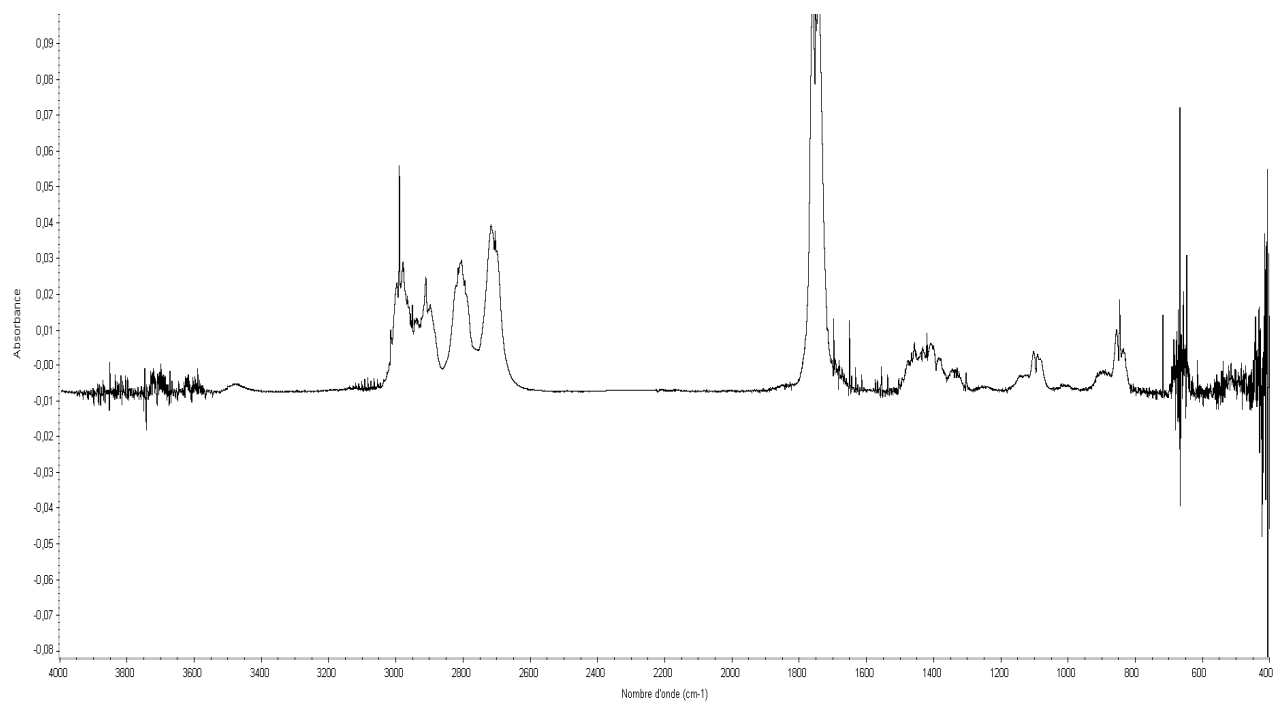
Spectre d'absorption infrarouge du CH₃ONO. Résolution 1 cm⁻¹.



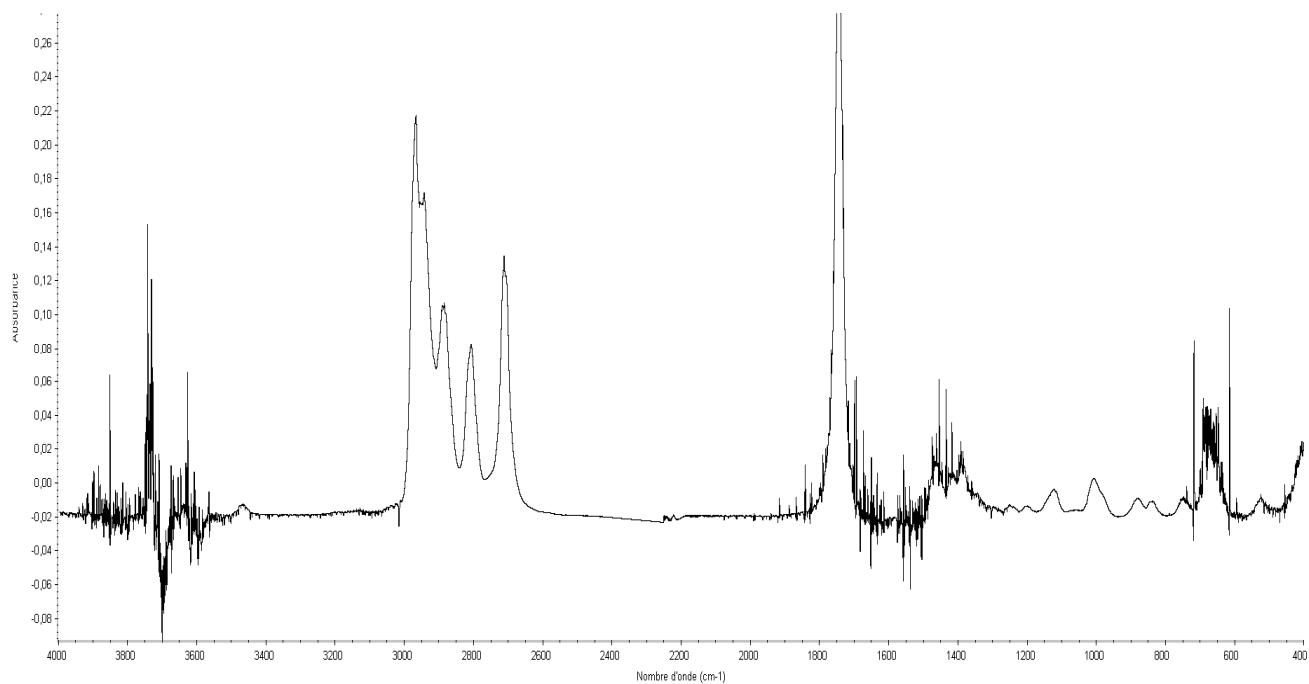
Spectre d'absorption infrarouge de l'acétaldéhyde. Résolution 1 cm⁻¹.



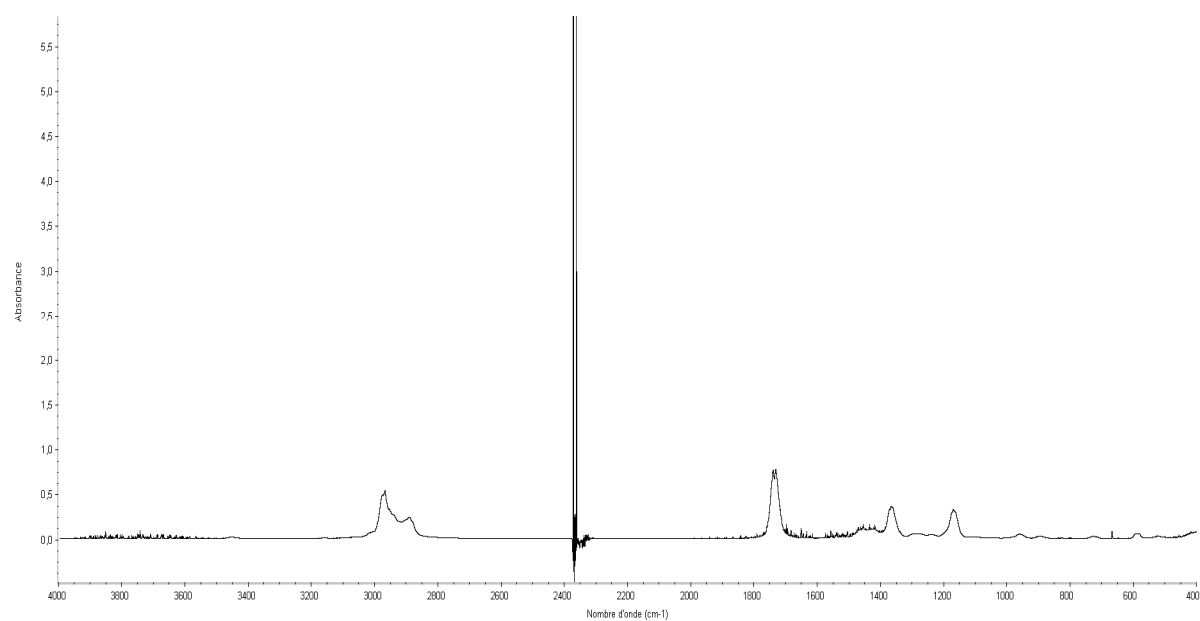
Spectre d'absorption infrarouge du butanal. Résolution 1 cm⁻¹.



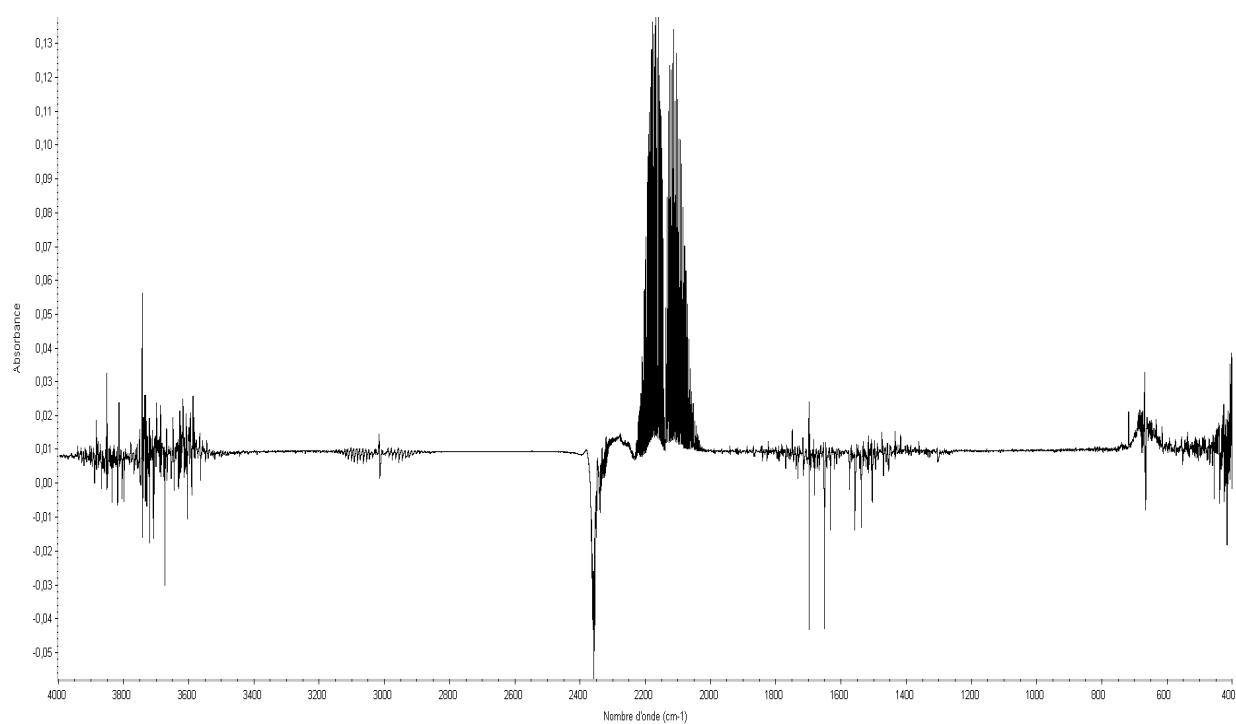
Spectre d'absorption infrarouge du propanal. Résolution 1 cm⁻¹.



Spectre d'absorption infrarouge du pentanal. Résolution 1 cm⁻¹.



Spectre d'absorption infrarouge de la 2-Pentanone. Résolution 1 cm^{-1} .



Spectre d'absorption infrarouge de NO_2 . Résolution 1 cm^{-1} . Trajet optique 326,8 m
Source : Chambre de simulation atmosphérique Euphore, Valence (Espagne)

Annexe V
Constantes de vitesse de réaction des COV avec OH utilisées
pour corriger les rendements

COV	Formule	k_{OH} $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Référence
2-Pentanone	<chem>CH3COCH2CH2CH3</chem>	4,74	[Atkinson et al. 1982]
3-Pentanone	<chem>CH3CH2COCH2CH3</chem>	2,05	[Atkinson et al. 1988]
Acétaldehyde	<chem>CH3CHO</chem>	0,15	[Atkinson et al. 2009]
Butanal	<chem>CH3CH2CH2CHO</chem>	0,24	[Atkinson et al. 2007]
Formaldéhyde	<chem>HCHO</chem>	8,5	[Atkinson et al. 2007]
Pentanal	<chem>CH3(CH2)3CHO</chem>	0,29	[Atkinson et al. 2000]
Propionaldehyde	<chem>CH3CH2CHO</chem>	0,19	[Atkinson et al. 2006]

LENDAR Maria

Chimie atmosphérique de composés oxygénés :

Dégradation atmosphérique d'une série d'alcools, d'esters et de l'hexafluoroisobutène

Cette thèse présente le devenir atmosphérique de trois alcools saturés $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ et $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHOH}$, de trois esters $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ et $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ainsi que d'un HFC insaturé $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ avec OH et Cl. La constante de vitesse de la réaction avec OH de ces composés a été déterminée en fonction de la température (253 – 373 K), en utilisant la technique Photolyse Laser Pulsée couplée à la Fluorescence Induite par Laser (PLP-FIL). La constante de vitesse de la réaction de OH et de Cl avec les alcools, les esters et l'hexafluoroisobutène (HFIB) a été également déterminée à température ambiante en utilisant la chambre de simulation atmosphérique. Pour la réaction du radical OH avec le HFC et de l'atome Cl avec les esters et le HFC, il s'agit d'une première détermination des constantes de vitesse. Les constantes de vitesse obtenues sont comparées à la littérature, la réactivité des alcools et des esters a été discutée. Enfin, le calcul des durées de vie de ces composés ainsi que la recherche de leurs produits éventuels ont permis d'évaluer l'impact atmosphérique de ces composés sur l'environnement.

MOTS-CLES : Composés Organique Volatils, Alcools, Esters, HFC, Radical hydroxyle, Chlore atome, Pollution, Atmosphère, Mécanisme, Cinétique.

Atmospheric Chemistry of Oxygenated VOCs:

Atmospheric degradation of a series of Alcohols, Esters and hexafluoroisobutene

In this thesis we report the atmospheric fate of three saturated alcohols: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ and $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHOH}$, three esters: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ and an unsaturated HFC with OH radicals and Cl atoms. The rate coefficients of OH reactions with these compounds have been measured over the temperature range 253 – 373 K, using the Pulsed Laser Photolysis – Laser Induced Fluorescence technique (PLP-LIF). Moreover the rate coefficients of OH and Cl reactions with alcohols, esters and hexafluoroisobutene (HFIB) have been determined at room temperature, using smog chambers. For the reaction of OH radicals with HFIB and Cl atoms with esters and HFIB, the rate coefficients obtained in this study present the first determination. The results have been compared with the literature and the reactivity of the compounds has been discussed. Finally, the atmospheric lifetimes of these compounds have been determined and the OH oxidation products have been identified, which allows us to estimate the atmospheric impact of these compounds.

Keyword: Volatile Organic Compound, Alcohols, Esters, HFC, Hydroxyl radical, Chlorine Atom, Pollution, atmosphere, mechanism, kinetics.

DISCIPLINE - SPECIALITE DOCTORALE : Physique et Chimie de l'Environnement

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE :

**Institut de Combustion Aérothermique, Réactivité et Environnement
1C, Avenue de la Recherche Scientifique - 45071 Orléans Cedex 2**