



HAL
open science

**Etudes cinétiques et mécanistiques des processus
d'oxydation des composés organiques volatils
d'importance atmosphérique induits par le radical
nitrate en atmosphères simulées.**

Jean-Francois Doussin

► **To cite this version:**

Jean-Francois Doussin. Etudes cinétiques et mécanistiques des processus d'oxydation des composés organiques volatils d'importance atmosphérique induits par le radical nitrate en atmosphères simulées.. Autre. Université Paris-Diderot - Paris VII, 1998. Français. NNT : . tel-00002792

HAL Id: tel-00002792

<https://theses.hal.science/tel-00002792>

Submitted on 5 May 2003

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT
CHIMIE DE LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE ET PHYSIQUE DE
L'ENVIRONNEMENT

Thèse

présentée à l'Université Paris 7 - Denis Diderot
U.F.R de Chimie

pour l'obtention du diplôme de

Doctorat en Sciences

par Jean-François Doussin

*Etudes cinétiques et mécanistiques des processus d'oxydation
de composés organiques volatils d'importance troposphérique
induits par le radical nitrate en atmosphère simulée.*

Membres du Jury :

Président : Richard Wayne - Professor - Oxford University

Rapporteurs : Pascal Devolder - Directeur de Recherche - CNRS

Gilles Poulet - Professeur - Université d'Orléans

Examineurs : Ian Barnes - Akademiker Oberrat - Bergische Universität

Patrick Carlier - Directeur de Recherche - CNRS

Jean-Marie Flaud - Professeur - Université Paris 11

Jacques Moiroux - Professeur - Université Paris 7

Table des matières

<u>Table des matières.....</u>	<u>1</u>
<u>Table des figures.....</u>	<u>6</u>
<u>Introduction</u>	<u>10</u>
<u>Chapitre I : La chimie troposphérique en phase gazeuse.....</u>	<u>13</u>
Introduction	13
I.1 Eléments de chimie troposphérique diurne	13
I.1.1 Génération des espèces radicalaires par les processus photolytiques	13
I.1.1.1 Le spectre solaire dans la troposphère	13
I.1.1.2 Fréquences de photolyse	14
I.1.1.3 La photolyse de NO ₂	14
I.1.1.4 La photolyse de l'ozone	14
I.1.1.5 La photolyse de l'acide nitreux HONO	15
I.1.1.6 La photolyse du formaldéhyde	15
I.1.2 Le cycle NO ₂ /NO/O ₃ ou cycle de Leighton	16
I.1.3 Chimie des HOx dans la troposphère	17
I.1.3.1 Sources nettes et puits d'OH	17
I.1.3.2 Sources nettes et puits de radicaux HO ₂	17
I.1.3.3 Interconversion HO/HO ₂	17
I.1.3.4 Concentration des HOx en troposphère	18
I.1.4 L'oxydation troposphérique diurne des composés organiques volatils.	18
I.1.4.1 Généralités sur les composés organiques volatils	18
I.1.4.2 Les chaînes d'oxydations diurnes des COV	20
I.1.4.3 Réactivité diurne des alcanes.	23
I.1.4.4 Réactivité diurne des alcènes.	23
I.1.4.4 Réactivité diurne des composés carbonylés	25
I.1.4.4 Réactivité diurne des composés aromatiques	26
I.2 La chimie troposphérique nocturne	28
I.2.1 Le radical Nitrate	28
I.2.1.1 Comportement atmosphérique de NO ₃	28
I.2.1.2 Mesures de terrain de radicaux nitrate	29
I.2.1.3 Les sources troposphériques de radicaux nitrate	32
I.2.1.4 Les puits troposphériques de radicaux nitrate	33
I.2.2 Réactivités atmosphériques nocturnes des composés organiques volatils dans la troposphère	37
I.2.2.1 Réactivité nocturne des alcanes	37
I.2.2.2 Réactivité nocturnes des alcènes	38
I.2.2.3 Réactivité nocturne des composés oxygénés	42
I.2.2.4 Réactivité nocturne des composés aromatiques	43
I.2.2.5 Réactivité nocturne des composés soufrés réduits	45
I.2.3 Réactivité comparée des composés organiques volatils	46
I.2.3.1 Notion de durée de vie	47
I.2.3.2 Tableau comparatif	47
I.2.4 Les chaînes d'oxydation des composés organiques volatils et le contraste jour/nuit	50
I.2.4.1 Devenir des radicaux peroxydes	50
I.2.4.2 Devenir des radicaux alcoyle	51
I.2.4.3 Les nitrates de peroxyacyle	53

1.3 Conclusion	54
I.3.1 Conséquences environnementales de la chimie nocturne du radical nitrate	54
I.3.1.1 L'acidification de l'atmosphère.....	54
I.3.1.2 L'oxydation des COV	55
I.3.1.3 La génération de radicaux	55
I.3.2 Quels besoins de connaissances nouvelles ?	55
I.3.3 Quelles méthodes d'études ?	56
Chapitre II : Instrument et développements analytiques.....	58
II.1 Les chambres de simulation atmosphérique.	58
II.1.1 Généralités	58
II.1.2 Types de chambres de simulations.....	58
II.2 La chambre de simulation atmosphérique du LISA	59
II.2.1 L'enceinte réactionnelle	60
II.2.2 Dispositif de pompage	60
II.2.3 Système d'agitation du mélange réactionnel	60
II.3 Dispositif analytique	61
II.3.1 Spectrométrie Ultraviolet -Visible.....	61
II.3.1.1 Dispositif expérimental	62
II.3.1.2 Spectrométrie différentielle d'absorption optique	64
II.3.1.3 Spectrométrie UV-Visible monocanal Absolue	67
II.3.2 Réalisation d'une voie d'analyse par spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier	68
II.3.2.1 La spectrométrie Infrarouge.....	69
II.3.2.2 L'apport de l'interférométrie couplée aux transformées de Fourier	70
II.3.2.3 Le Spectromètre IRTF de la chambre de simulation.....	73
II.3.2.4 Conception d'un nouveau type de cellule multi-réflexion Infrarouge.	74
II.3.2.5 Couplage avec la chambre de simulation	80
II.3.2.6 Les analyses résolues en temps	81
II.4 Schéma général.....	81
II.5 Méthode expérimentale.....	83
II.5.1 Généralités.....	83
II.5.2 Mesure des espèces chimiques.....	83
II.5.2.1 Mesure des radicaux nitrate	83
II.5.2.2 Mesure des concentrations d'ozone par DOAS UV.	87
II.5.2.3 Mesure des espèces chimiques absorbant l'infrarouge	88
II.5.3 Interprétation - Simulation chimique - FACSIMILE®	90
Chapitre III Génération des radicaux nitrate.....	91
III.1 Méthodes répertoriées	91
III.1.1 Réaction des NO _x sur l'ozone	91
III.1.2 Décomposition de l'hémipentoxyde d'azote	92
III.1.3 Réaction de fluor atomique sur l'acide nitrique	93
III.1.4 Réaction de radicaux hydroxyles sur l'acide nitrique	93
III.1.5 Réaction des atomes de chlore sur ClONO ₂	94
III.2 Méthode « fort ozone »	94
III.2.1 Principe.....	95
III.2.2 Analyses spectroscopiques.....	95
III.2.2.1 Spectre d'absorption infrarouge de NO.	95
III.2.2.2 Spectre d'absorption infrarouge de NO ₂	96
III.2.2.3 Spectre d'absorption infrarouge de N ₂ O ₅	97
III.2.2.4 Spectre d'absorption infrarouge de HNO ₃	98
III.2.3 Courbes cinétiques.....	98
III.2.4 Interprétation.....	101

III.2.5 Simulations	103
III.2.5.1 Mécanisme « classique ».....	103
III.2.5.2 Mécanisme impliquant un comportement hétérogène complexe.	105
III.2.5.3 Mécanisme impliquant une décomposition de l’ozone catalysé par N ₂ O ₅	107
III.2.5.4 Analyses statistiques	112
III.2.6 Discussion	114
III.2.6.1 Etude du comportement temporel des principales espèces.....	115
III.2.6.2 Etude du rapport de l’équilibre NO ₂ + NO ₃ ⇌ N ₂ O ₅	117
III.2.6.3 Etude du coefficient stoechiométrique ΔNO ₂ /ΔO ₃	118
III.2.7 Conclusion	120
III.3 Méthode « faible ozone ».	120
III.3.1 Principe de production de NO ₃	121
III.3.2 Analyses spectroscopiques.....	122
III.3.2.1 Spectre d’absorption infrarouge d’ozone.....	123
III.3.3 Résultats	123
III.3.4 Simulation	124
<u>Chapitre IV : Résultats expérimentaux.....</u>	126
IV.1. Méthode et protocole des expériences impliquant les composés organiques volatils	126
IV.1.1. Préparation des expériences	126
IV.1.1.1 Conditionnement du réacteur.....	126
IV.1.1.2 Mise en place de la spectrométrie UV-visible	127
IV.1.1.3 Mise en place de la spectrométrie IRTF	127
IV.1.2. Mode opératoire « fort ozone ».....	127
IV.1.3. Mode opératoire « faible ozone ».....	128
IV.2 Etude de l’oxydation de l’acétaldéhyde initiée par le radical nitrate.....	128
IV.2.1 Mesure IRTF des composés organiques impliqués.....	129
IV.2.1.1 Mesure de l’acétaldéhyde.....	129
IV.2.1.2 Mesure du formaldéhyde.....	129
IV.2.1.3 Mesure du nitrate de peroxyacétyle	130
IV.2.1.4 Mesure du monoxyde de carbone.....	131
IV.2.2 Analyse des profils temporels de concentrations d’une expérience à injection unique de radicaux nitrate.	132
IV.2.2.1 Analyse de l’évolution des concentrations en radicaux nitrates et en hémipentoxyde d’azote	133
IV.2.2.2 Analyse de l’évolution des concentrations d’acide nitrique.....	134
IV.2.2.3 Analyse de l’évolution des concentrations de l’acétaldéhyde.....	134
IV.2.2.4 Analyse de l’évolution des concentrations des produits de réaction	135
IV.2.2.5 Bilan de carbone	137
IV.2.2.6 Analyse de l’évolution des concentrations d’ozone.....	139
IV.2.3 Analyse des profils temporels de concentrations d’une expérience à injections multiples de radicaux nitrate	140
IV.2.3.1 Expérience d’étude de la réactivité de NO ₃ vis-à-vis du formaldéhyde.....	140
IV.2.3.2 Expérience d’étude de la réactivité de NO ₃ vis-à-vis des radicaux peroxyacétyles	143
IV.2.4 Simulation de l’oxydation de l’acétaldéhyde initié par NO ₃	145
IV.2.4.1 Simulations par le mécanisme A	147
IV.2.4.2 Simulations par le mécanisme B.....	152
IV.2.4.3 Simulations par le mécanisme C.....	154
IV.2.4.4 Résultats des simulations	157
IV.3 Etude de l’oxydation du propionaldéhyde initiée par le radical nitrate.....	157
IV.3.1 Mesure IRTF des composés organiques impliqués.....	157
IV.3.1.1 Mesure du propionaldéhyde	157

IV.3.1.2 Mesure du nitrate de peroxypropionyle	158
IV.3.2 Analyse des profils temporels de concentrations d'une expérience à injection unique de radicaux nitrate	159
IV.3.2.1 Analyse de l'évolution des concentrations en oxyde d'azote	160
IV.3.2.2 Analyse de l'évolution des concentrations du propionaldéhyde	160
IV.3.2.3 Analyse de l'évolution des concentrations des produits de réaction	162
IV.3.3 Simulation de l'oxydation du propionaldéhyde initiée par NO ₃	166
IV.4 Etude préliminaire de l'oxydation du benzène initiée par le radical nitrate.....	171
IV.4.1 Mesure IRTF des composés organiques impliqués.....	172
IV.4.1.1 Mesure du benzène	172
IV.4.2 Analyse des profils temporels de concentrations des réactifs	173
IV.5 Etudes préliminaires de l'oxydation du toluène initiée par le radical nitrate.....	174
IV.5.1 Mesure IRTF des composés organiques impliqués.....	174
IV.5.1.1 Mesure du toluène.....	174
IV.5.1.2 Mesure de l'acide formique	175
IV.5.2 Expérience d'oxydation du toluène initiée par NO ₃ : méthode « fort ozone ».....	176
IV.5.2.1 Analyse de l'évolution des concentrations en Toluène.....	177
IV.5.2.2 Analyse de l'évolution des concentrations en radicaux nitrate, en hémipentoxyde d'azote et en acide nitrique.....	179
IV.5.2.3 Analyse de l'évolution des concentrations des produits de réaction	182
IV.5.3 Expérience d'oxydation du toluène initiée par NO ₃ : méthode « faible ozone ».....	184
IV.5.3.1 Analyse de l'évolution des concentrations en radicaux nitrate et hémipentoxyde d'azote	185
IV.5.3.2 Analyse de l'évolution des concentrations du toluène.....	186
<u>Chapitre V : Discussion des résultats expérimentaux.....</u>	188
V.1 Réactivité des aldéhydes vis à vis du radical nitrate.....	188
V.1.1 Réactivité du formaldéhyde vis à vis de NO ₃	188
V.1.2 Réactivité de l'acétaldéhyde vis à vis de NO ₃	190
V.1.3 Réactivité du propionaldéhyde vis à vis de NO ₃	193
V.1.4 Evolution de la réactivité des aldéhydes vis à vis de NO ₃ - Mécanisme.....	194
V.2 Réactions entre les radicaux peroxyacyle et NO ₃	197
V.3 Réaction entre les radicaux hydroperoxyde et les radicaux nitrate.....	200
V.4 Expérience sur les aromatiques.....	201
V.5 Impact de la chimie secondaire dans les expériences impliquant NO ₃ en chambre de simulation.....	204
V.5.1 Impact sur les résultats obtenus par la méthode par décroissance de N ₂ O ₅	204
V.5.2 Impact sur les résultats obtenus par cinétiques relatives.	205
V.6 Réactivité aux parois de radicaux peroxyacyle.....	207
<u>Conclusion.....</u>	209
<u>Bibliographie.....</u>	213
<u>Annexes.....</u>	226

Table des figures

Figure I.1 : Schéma simplifié des principaux processus photochimiques dans la troposphère.	16
Figure I.2 : Cycle de Leighton.....	18
Figure I.3 : Variations journalières des concentrations mesurées en OH et fréquence de photolyse d'ozone enregistrées au Schauinsland, le 25 juin 1984..	18
Figure I.4 : Schéma simplifié du cycle d'oxydation des COV induit par OH et son impact sur l'ozone troposphérique.....	22
Figure I.5 : Schéma général des principales réactions du mécanisme d'oxydation par OH des alcanes.....	23
Figure I.6 : Mécanisme hypothétique de l'oxydation des alcoylbenzènes.....	27
Figure I.7 : Rapport de mélange de NO ₃ , NO ₂ et de O ₃ , humidité relative mesurés dans la nuit du 15 au 16 avril 1980 à Deuselbach.....	30
Figure I.8 : Evolutions comparées des concentrations en radicaux nitrate et de l'humidité relative (Deuselbach, nuit du 17 au 18 avril 1980 et durées de vie de NO ₃ observées en différents endroits autour du désert de Mojave en fonction de l'humidité relative.....	31
Figure I.9 : Mesure DOAS : Durées de vie calculées de NO ₃ en fonction de la surface spécifique d'aérosol par unité de volume d'air et durées de vie calculées de N ₂ O ₅ en fonction de la surface spécifique d'aérosol par unité de volume d'air.....	31
Figure I.10 : Mesures simultanées des concentrations de NO ₃ , NO ₂ , O ₃ et de DMS dans un environnement côtier ¹	32
Figure I.11 : Spectre d'absorption visible de NO ₃ et rendements quantiques.....	34
Figure I.12 : Evolution de la constante de vitesse $k_{\text{alcane}+\text{NO}_3}$ à 298 K au long d'une série d'alcanes linéaires.....	38
Figure I.13 : Evolution comparée de la réactivité des alcènes à 298 K en fonction du nombre d'atomes de carbone.....	40
Figure I.14 : Mécanisme d'oxydation du propène proposé par Wayne et al, ^[23]	41
Figure I.16 : Schéma réactionnel proposé pour l'oxydation du DMS par NO ₃	46
Figure I.17 : Comparaison des mécanismes d'oxydation nocturne et diurne des composés organiques volatils.....	53
Figure II.1 : Vue de la chambre de simulation atmosphérique.....	59
Figure II.2 : Performance du dispositif de pompage.....	60
Figure II.3 : Schéma de la voie d'analyse UV-Visible.....	62
Figure II.4 : Spectre d'émission de la source du spectromètre UV-Visible.....	63
Figure II.5 : Schéma de principe de la cellule de White - cas de 8 traversées.....	63
Figure II.6 : Exemple de discrimination entre absorption différentielle A' et absorption « non-résolue » A''.....	65
Figure II.7 : Exemple de détermination pratique de I ₀ '.....	66
Figure II.7 : Exemple de transformation de courbe Intensité en fonction du temps.....	68
Figure II.8 : schéma de principe de l'interféromètre de Michelson.....	70
Figure II.9 : Figures d'interférences.....	71
Figure II.10 : Exemple d'interférogramme.....	72
Figure II.11 : Amplification d'une vibration dans une cellule de White « classique ».....	75
Figure II.12 : Vues générales d'une cellule de White « classique » et d'une cellule de White stabilisée telle que nous l'avons conçue.....	76
Figure II.13 Distribution des points focaux sur le miroir de front et les rétroreflecteurs prismatiques (exemple pour 112 trajets).....	77
Figure II.14 : Progression des composantes horizontale et verticale d'un dérèglement au long des séries de points images sur le miroir de front de la cellule stabilisée.....	79

Figure II.15 : Schéma du couplage du spectromètre avec la cellule multiréflexion infrarouge .	80
Figure II.16 : Spectre en intensité de la source d'analyse	81
Figure II.17 : Schéma d'ensemble de la chambre de simulation	81
Figure II.18 : Exemple d'étalonnage au moyen d'une lampe à vapeur de mercure -	84
Figure II.19 : Comparaison des points proposés par Wayne et al avec la double Lorentzienne ajustée pour la bande de transition (0-0).	86
Figure II.20 : Comparaison de la bande à 662 nm de référence à celles dégradées par la méthode des gaussiennes glissantes à différentes résolutions.	87
Figure II.21 : Comparaison du spectre publié à la résolution de 0.1 Å par Daumont et al avec le même spectre dégradé à la résolution de 4.2 Å par les gaussiennes glissantes.	88
Figure II.22 : Exemple de graphe en trois dimensions d'un suivi cinétique par IRTF	89
Figure III.23 : Bande la plus intense de NO entre 500 et 5000 cm ⁻¹ .	96
Figure III.24 : Bandes les plus intenses de NO ₂ entre 500 et 5000 cm ⁻¹ .	96
Figure III.25 : Bandes de N ₂ O ₅ entre 600 et 1400 cm ⁻¹ .	97
Figure III.26 : Bandes de l'acide nitrique entre 700 et 1400 cm ⁻¹ .	98
Figure III.28 : Exemple de courbes de concentration de NO ₃ , de N ₂ O ₅ et de HNO ₃ en fonction temps - Cas où NO ₃ est généré par la méthode dite « fort ozone »	100
Figure III.29 : Courbe cinétique de NO ₃ - Etude de la reproductibilité de la méthode.	
Figure III.30 : Tentative d'ajustement des concentrations en radicaux nitrates simulées par le modèle « classique » à la courbe expérimentale.	104
Figure III.31 : Tentative d'ajustement des concentrations en radicaux nitrates simulées par le modèle « hétérogène » à la courbe expérimentale.	106
Figure III.32 : Tentative d'ajustement des concentrations en N ₂ O ₅ , HNO ₃ simulées par le modèle « hétérogène » aux courbes expérimentales.	107
Figure III.33 : Section efficace d'absorption de NO ₃ à 662 nm calculées par Marinelli et al ^[91] , en fonction des concentrations initiales en NO ₂ et des concentrations stationnaires en ozone.	109
Figure III.34 : Ajustement par le système « ONOO » des concentrations en NO ₃ , N ₂ O ₅ , HNO ₃ simulées aux courbes expérimentales	111
Figure III.35 : Ajustement des concentrations en NO ₃ , N ₂ O ₅ , HNO ₃ simulées par le système « ONOO » aux courbes expérimentales - Expérience de deux injections successives de 1.53x10 ¹⁴ molécules.cm ⁻³ de NO.	112
Figure III.36 : Schéma général du système chimique « ONOO »	117
Figure III.37 : Courbes cinétiques simulées des principales espèces chimiques intervenant dans le modèle « ONOO »	118
Figure III.38 : Evolution du rapport [N ₂ O ₅]/([NO ₃] \times [NO ₂]) au cours d'une expérience typique .	117
Figure III.39 : Evolution du rapport [N ₂ O ₅]/([NO ₃] \times [NO ₂]) stationnaire en fonction de la concentration initiale en ozone.	118
Figure III.40 : Variation du rapport Δ NO ₂ / Δ O ₃ en fonction de la concentration initiale en ozone et de la vitesse de pseudo-premier ordre de la vitesse d'hydrolyse de N ₂ O ₅ .	119
Figure III.41 : Variation du rapport Δ NO ₂ / Δ O ₃ en fonction de la concentration initiale en ozone et de la concentration initiale en dioxyde d'azote.	120
Figure III.42 : Schéma du dispositif à écoulement de génération de NO ₃ à basse concentration d'ozone.	121
Figure III.42 : Spectre de référence AECD de l'ozone à 0.25 cm ⁻¹ de résolution.	123
Figure III.43 : Exemple de courbes de concentration de NO ₃ , de N ₂ O ₅ , d'ozone et de HNO ₃ en fonction temps - Cas où NO ₃ est généré par la méthode dite « faible ozone »	124

Figure III.44 : Ajustement simulées par le modèle de « boîtes » des concentrations en NO ₃ , N ₂ O ₅ , HNO ₃ et O ₃ aux courbes expérimentales (courbes simulées en traits continus, données expérimentales indiquées par les points).....	125
Figure IV.1 : Spectre de référence de l'acétaldéhyde.....	129
Figure IV.2 : Spectre de référence du formaldéhyde.....	130
Figure IV.3 : Spectre de référence du nitrate de peroxyacétyle.....	130
Figure IV.4 : Spectre de référence de CO	131
Figure IV.5 : Profils temporels des espèces au cours d'une expérience d'oxydation de l'acétaldéhyde induite par le radical NO ₃	132
Figure IV.6 : Graphe tridimensionnel des spectres d'absorption infrarouge en fonction du temps dans la zone spectrale d'absorption du PAN au cours d'une expérience d'étude cinétique de l'acétaldéhyde.....	136
Figure IV.7 : Profils temporels des espèces carbonées et bilan de carbone pour l'une des expériences d'étude cinétique de l'oxydation de l'acétaldéhyde.	138
Figure IV.8 : Profils temporels des espèces au cours d'une expérience d'oxydation de l'acétaldéhyde induite par le radical NO ₃ composés de deux générations successives de radicaux nitrate.....	141
Figure IV.9 : Profils temporels des espèces au cours d'une expérience d'oxydation de l'acétaldéhyde induite par le radical NO ₃ composés de deux générations successives de radicaux nitrate.....	144
Figure IV.10 : Schéma du mécanisme réactionnel de l'oxydation de l'acétaldéhyde initiée par NO ₃ dans nos conditions expérimentales.	146
Figure IV.10 : Evolution de la constante d'équilibre formation/décomposition du PAN dans la gamme de température de nos expériences	147
Figure IV.12. : Analyse de la décroissance de l'acétaldéhyde dans la période « gouvernée par OH » selon un modèle simpliste de décroissance exponentielle.....	151
Figure IV.13 : Comparaison entre les profils temporels des espèces mesurées au cours d'une expérience d'oxydation de l'acétaldéhyde induite par le radical NO ₃ et les concentrations simulées par le mécanisme B.	153
Figure IV.14 : Comparaison entre les profils temporels des espèces mesurées au cours d'une expérience d'oxydation de l'acétaldéhyde induite par le radical NO ₃ et les concentrations simulées par le mécanisme C.	156
Figure IV.15 : Spectre de référence du propionaldéhyde	158
Figure IV.16 : Comparaison des spectres d'absorption infrarouge du PAN et du PPN.....	158
Figure IV.17 : Profils temporels des espèces mesurées au cours d'une expérience d'oxydation du propionaldéhyde induite par le radical nitrate.	159
Figure IV.19 : Graphe tridimensionnel des spectres d'absorption infrarouge en fonction du temps dans la zone spectrale d'absorption du PAN et du PPN au cours d'une expérience d'étude cinétique du propionaldéhyde.....	164
Figure IV.20 : Schéma du mécanisme réactionnel de l'oxydation du propionaldéhyde initié par NO ₃ dans nos conditions expérimentales.	165
Figure IV.21 : Comparaison entre les profils temporels des espèces mesurées au cours d'une expérience d'oxydation du propionaldéhyde induite par le radical NO ₃ et les concentrations simulées par le mécanisme D.....	169
Figure IV.22 : Comparaison entre les profils temporels des espèces mesurées au cours d'une expérience d'oxydation du propionaldéhyde induite par le radical NO ₃ et les concentrations simulées par le mécanisme D.....	171
Figure IV.23 : Spectre de référence du benzène.....	172
Figure IV.24 : Comparaison entre les profils temporels des espèces mesurées au cours d'une expérience d'oxydation du benzène induite par le radical NO ₃ et les concentrations simulées par le mécanisme simpliste.	173

Figure IV.25 : Spectre de référence du toluène.	175
Figure IV.26 : Spectre de référence de l'acide formique.....	176
Figure IV.27 : Profils temporels des espèces mesurées au cours d'une expérience d'oxydation du toluène induite par le radical NO ₃ généré par la méthode « fort ozone ».....	177
Figure IV.29 : Comparaison de l'effet d'augmentation de la durée de vie de NO ₃ a deux concentrations de toluène. Chaque courbe en présence de toluène est associée à sa courbe de référence (« blanc »).	181
Figure IV.30 : Effet sur l'intensité transmise à 662 nm de l'apparition d'un aérosol au cours d'une expérience impliquant le toluène.....	183
Figure IV.31 : Profils temporels des espèces mesurées au cours d'une expérience d'oxydation du toluène induite par le radical NO ₃ généré par la méthode « faible ozone »	185
Figure IV. 32 : Approximation de la consommation du toluène par une courbe exponentielle décroissante.	186
Figure V.1 : Comparaison des distributions associées aux résultats expérimentaux et aux valeurs recommandées concernant le formaldéhyde.	190
Figure V.2 : Comparaison des distributions associées aux résultats expérimentaux et aux valeurs recommandées concernant le acetaldéhyde.	193
Figure IV.4 : Evolution de la réactivité de NO ₃ vis a vis des aldehydes avec l'allongement de la chaîne carbonée.	194
Figure V.5 : Logarithme des constantes de vitesse pour les réaction avec NO ₃ en fonction du logarithme des constantes de vitesse pour les réaction avec OH	196
Figure V.6 : Diagramme hypothétique d'énergie potentielle pour les réaction entre les aldehydes saturés et NO ₃	197
Figure V.7 : Evolution relative des constantes d'équilibre des réactions V.3 et V.5	200
Figure V.8 : Evolution en fonction de la substitution de la réactivité des composés aromatiques vis à vis de NO ₃	203

Introduction

L'atmosphère est le siège de très nombreuses réactions chimiques. L'approximation qui fait de l'air un mélange uniquement constitué de 78% d'azote, 21% d'oxygène, de quelques gaz rares, d'un peu de CO₂ et de vapeur d'eau est extrêmement réductrice. L'air est composé d'un très grand nombre d'espèces chimiques dont certaines, bien que très minoritaires par la quantité, jouent, par leur réactivité, un rôle déterminant dans les mécanismes des transformations chimiques. Les concentrations de ces composés minoritaires sont caractérisées par une très grande variabilité spatiale et temporelle liée à la grande diversité de leurs sources, de leurs puits et de leurs réactivités. C'est ce qui explique la variété des processus de transformations chimiques dans l'atmosphère et donc de leurs conséquences.

On pourrait définir la pollution comme étant une perturbation de cette chimie par les activités humaines. Ses conséquences, souvent nocives, ont depuis fort longtemps été une source d'intérêt et d'études scientifiques.

Dès le 12^{ème} siècle, le scientifique et philosophe Moses Maimonides relevait les différences de qualité de l'air au coeur des villes et dans les déserts^[1]. En 1257, l'utilisation de la houille comme combustible fut interdite dans la ville de Londres tant les nuisances liées aux fumées étaient devenues insupportables. En 1661, John Evelyn écrivit le premier traité portant sur la détérioration de la qualité de l'air, le célèbre *Fumifigium*, et en décrivait les effets sur la santé publique. Bien plus tard, on estima que le problème de pollution par les composés soufrés émis lors de la combustion de la houille avait causé indirectement près de 4000 morts au cours de l'année 1952 à Londres.

C'est dans les années 50, en Californie, que la chimie de l'atmosphère entra dans l'ère moderne. On observa dès 1944^[2] qu'un nouveau type d'affection frappait les cultures de la région de Los-Angeles. Ce phénomène fut vite identifié comme étant d'origine « gazeuse », et dès 1950 il fut prouvé que l'on pouvait reproduire les symptômes observés en exposant les plantes à de fortes concentrations d'ozone ou à des mélanges d'alcènes et de dioxyde d'azote irradiés aux ultraviolets^[3]. Dans la même période, alors que la fréquence des épisodes de *smog* (contraction de *Smoke* : fumée et *Fog* : brouillard) augmentait, on montra que ces événements étaient corrélés aux périodes de fort ensoleillement et caractérisés par de fortes concentrations d'ozone^[3].

De nos jours, l'un des problèmes parmi les plus préoccupants est l'augmentation dans la troposphère des concentrations en photo-oxydants tels que l'ozone, le nitrate de peroxyacétyl (PAN), les peroxydes ou bien des produits de photo-oxydation tels que les composés carbonylés ou les nitrates organiques. Ces composés présentent tous un impact direct sur le bien-être des populations. L'ozone, oxydant puissant, est un irritant, source d'asthme et de maux de tête ; le PAN est un puissant cancérigène et présente des propriétés phytotoxiques tout comme certains nitrates aromatiques.

Dans l'hémisphère nord, la récente mise en perspective de séries de mesures remontant à 1874 montre un quadruplement des teneurs de fond en ozone troposphérique depuis cette époque (Marengo et al, ^[4]). A l'échelle locale, lors « d'accidents de pollution », le seuil fixé pour la préservation de la santé publique (56 ppb d'ozone en moyenne pendant huit heures^[5]) est régulièrement dépassé puisque des teneurs de 120 à 200 ppb sont fréquemment mesurées en milieu urbain ou suburbain^[2]. Ainsi, récemment, à la fin du mois d'août 1997, le seuil d'alerte des populations fut dépassé à onze reprises en 20 jours lors

d'un épisode de pollution de longue durée au dessus de la région de Strasbourg (source : ASPA).

Aujourd'hui, les facteurs qui conduisent à ces phénomènes sont bien identifiés. La conjonction de fortes teneurs en oxydes d'azote, avec des rejets de composés organiques volatils (COV) et un ensoleillement suffisant provoquent l'apparition de ces « accidents ». Trois réactions permettent d'entrevoir le rôle des NO_x et de la météorologie. Sous l'effet du rayonnement solaire, le dioxyde d'azote est photodissocié en monoxyde d'azote NO et en oxygène singulet O°. Cet atome d'oxygène peut réagir sur l'oxygène moléculaire (O₂) et conduire à la production d'ozone (O₃). Cependant, le monoxyde d'azote produit par la photolyse de NO₂ peut réagir à son tour sur l'ozone pour reformer du NO₂.

Le bilan de ces trois réactions étant nul, ce système ne peut expliquer l'accumulation d'ozone. De plus, le cycle constitué par ce système atteint rapidement un état photostationnaire. Néanmoins, chaque voie supplémentaire conduisant à l'oxydation de NO en NO₂ va déplacer ce pseudo-équilibre et alors conduire à une production d'ozone supérieure à sa destruction.

C'est précisément ce que permet la présence de monoxyde de carbone et des composés organiques volatils. En effet, au cours de leur oxydation, quantité de radicaux libres sont produits. Or, parmi ceux-ci, les radicaux peroxydes RO₂° peuvent réagir sur NO selon la réaction $RO_2^\circ + NO \rightarrow RO + NO_2$. Par ailleurs, les oxydants qui ont initié ces processus, y sont régénérés et forment ainsi des cycles d'oxydation extrêmement efficaces. Si la quantité de NO_x est suffisante, il s'installe un processus photochimique de production d'ozone au moyen de l'oxydation des COV et catalysé par les oxydes d'azote.

Les mécanismes de dégradation atmosphérique des composés organiques sont donc au coeur des problèmes de pollution de l'air. Notre besoin de compréhension et de maîtrise de ces problèmes appelle donc des réponses à plusieurs questions qui concernent ces mécanismes. Quels sont les produits intermédiaires formés ? Quelle est leur réactivité, leur nocivité ? Quelles sont les quantités d'oxydant régénérés au cours des cycles réactionnels ? Quelles sont la nature, la quantité et la réactivité des radicaux libres produits ?

On distingue quatre voies principales parmi les premières étapes d'oxydation des composés organiques volatils : leur photolyse par le rayonnement solaire, leur ozonolyse, l'attaque par le radical hydroxyle (OH) et enfin, l'attaque par le radical nitrate (NO₃).

Les voies d'oxydation photolytique et ozonolytique sont d'une façon générale très minoritaires et présentent un impact environnemental faible sauf pour certains composés bien spécifiques comme les aldéhydes, facilement photolysés, et les composés insaturés qui sont ozonolysables.

La voie d'oxydation initiée par OH est sans aucun doute le mode d'oxydation prépondérant de la chimie troposphérique diurne. OH est donc un composé-clef de la chimie de l'atmosphère. Le jour, sa réactivité contrôle les durées de vie de la plupart des composés organiques.

Quant à NO₃, il est rapidement photolysé le jour. Sa chimie ne prend donc de l'importance qu'à la tombée de la nuit. En effet, les concentrations en OH chutent alors rapidement pendant que celles en radicaux nitrates s'accroissent.

Il existe donc une chimie atmosphérique nocturne qui s'établit selon des processus et dans des conditions différentes de celle, mieux connue, qui existe le jour. L'étude de cette chimie revêt aujourd'hui un intérêt particulier et plusieurs questions sont posées.

Si les vitesses et les mécanismes des premières étapes d'oxydations par OH sont aujourd'hui bien connus pour les composés les plus courants, il reste un certain nombre de points obscurs quant à ces mêmes premières étapes en ce qui concerne NO₃. Par ailleurs, les mécanismes et les vitesses des réactions qui permettent la poursuite des schémas réactionnels initiés par NO₃ font l'objet de nombreuses interrogations. En effet, plusieurs études (Platt et al^[6] ; Bey et al^[7] ; Kirchner et al^[8,9]) tendent à montrer que des mécanismes efficaces impliquant NO₃ pourraient permettre cette conversion et, même, conduire à la production nocturne d'une quantité non négligeable de radicaux OH.

Nous nous proposons donc d'étudier les schémas d'oxydation initiés par le radical nitrate de divers composés organiques volatils. Cette étude s'attachera à caractériser la réactivité de NO₃ vis-à-vis de ces composés quand la première étape est l'objet d'incertitude. Nous examinerons les réactions impliquant NO₃ qui permettent la poursuite des mécanismes jusqu'à leurs termes et tenterons d'analyser les produits formés.

La méthode que nous avons utilisée est la simulation expérimentale. En effet, les objectifs fixés n'imposent pas seulement d'étudier une série de réactions élémentaires mais aussi, comme le permet l'utilisation d'une chambre de simulation atmosphérique, l'étude d'un ensemble de processus dans sa globalité et les éventuelles compétitions entre différentes voies.

Ce travail s'articulera en plusieurs parties :

Dans une première partie, nous introduirons brièvement les mécanismes principaux de dégradations des composés organiques dans la phase gazeuse atmosphérique diurne, puis nous détaillerons les caractéristiques de la chimie atmosphérique nocturne et tenterons de dégager les points encore mal connus de cette chimie.

La deuxième partie décrira notre dispositif expérimental : la chambre de simulation atmosphérique du LISA. Nous y présenterons plus particulièrement les améliorations que nous avons été conduits à réaliser pour répondre aux questions de notre étude et les expériences de validations.

Au cours de la troisième partie, nous présenterons les systèmes réactionnels permettant la génération d'une espèce aussi instable que le radical nitrate.

Une quatrième partie présentera nos résultats expérimentaux concernant la réactivité de l'acétaldéhyde, du propionaldéhyde, du benzène et enfin du toluène en s'attachant non seulement à l'étude des premières étapes des mécanismes d'oxydation mais aussi à l'élucidation des processus secondaires et leurs liens avec la distribution des produits.

Enfin, la cinquième partie discutera la cohérence de ces résultats avec ceux rapportés par la littérature et de leurs implications du point de vue de la chimie de l'atmosphère.

Chapitre I : La chimie troposphérique en phase gazeuse

Introduction

Le radical NO_3 est, avec OH et l'ozone, l'un des trois composés-clefs de la chimie troposphérique. Nous nous proposons au cours de ce chapitre de présenter le contexte général de notre étude en discutant, à partir des éléments connus de sa chimie, des questions qui restent sans réponses et de notre apport pour tenter d'y répondre.

La réactivité du radical nitrate intéresse uniquement la chimie de l'atmosphère nocturne. Cependant, on ne peut négliger le fait que la situation chimique des premières heures de la nuit soit fortement dépendante de l'héritage chimique de la journée précédente. De même, l'impact de la chimie nocturne ne s'arrête pas à l'analyse des phénomènes qui précèdent l'aurore mais s'étend aussi aux éventuelles conséquences sur l'atmosphère des premières heures du jour. On ne peut donc aborder ce sujet sans rappeler un certain nombre d'informations sur la chimie troposphérique en général. L'ensemble de ce chapitre repose notamment sur la synthèse bibliographique de Monod et al, [10].

I.1 Eléments de chimie troposphérique diurne

La quasi totalité des réactions chimiques qui se produisent dans l'atmosphère sont de nature radicalaire. La génération des radicaux libres est donc une étape fondamentale. Si on excepte quelques composés secondaires, les réactions de thermolyse ne sont pas assez importantes pour conduire significativement à la formation de ces espèces hautement réactives. L'apport supplémentaire d'énergie se fait donc grâce au rayonnement solaire. Ainsi, la formation primaire de radicaux procède presque toujours de réactions photolytiques. C'est un des éléments qui expliquent l'importance de la chimie diurne dans le schéma général de la chimie atmosphérique.

I.1.1 Génération des espèces radicalaires par les processus photolytiques

I.1.1.1 Le spectre solaire dans la troposphère

La troposphère est la couche la plus basse de l'atmosphère, celle dans laquelle nous vivons et qui s'étend du niveau du sol jusqu'à la tropopause dont l'altitude varie de 16 km à l'équateur à 5 km aux pôles. Le rayonnement solaire qui parvient jusqu'à la troposphère a donc traversé toutes les couches supérieures et a été profondément modifié. Le rayonnement solaire en dehors de l'atmosphère peut être approximé entre le proche UV et l'infrarouge lointain par le rayonnement du corps noir porté à 5900 K. Cependant, dès les couches externes de l'atmosphère (environ 100 km d'altitude), tout rayonnement de longueur d'onde inférieure à 190 nm est complètement absorbé par les molécules d'oxygène et d'azote. Puis, entre 50 et 20 km d'altitude, c'est la couche d'ozone stratosphérique qui joue son rôle de bouclier protecteur en absorbant l'ensemble des radiations lumineuses de longueurs d'onde inférieures à 295 nm. En plus de ces phénomènes d'absorption de certaines longueurs d'onde par les molécules composant notre atmosphère, des phénomènes de diffusion viennent contribuer à la modification du spectre solaire. On relève deux types de diffusion.

La diffusion Rayleigh : en vertu de la théorie de Rayleigh-Cabannes, un rayonnement incident de longueur d'onde λ , faisant entrer en vibration forcée le cortège électronique

d'une molécule, se trouve atténué et provoquer une réémission de radiations de même longueur d'onde dans toute les directions de l'espace. L'intensité de ce phénomène est proportionnelle à λ^{-4} et est donc d'autant plus grande que la longueur d'onde est petite. La diffusion de Rayleigh contribue donc à l'atténuation de l'intensité du spectre solaire dans l'ultraviolet puisqu'une partie de la lumière diffusée repart vers l'espace.

La diffusion Mie : elle est liée à la présence d'aérosols. Proportionnelle à λ^{-n} (avec $0.7 < n < 1.3$), l'intensité de ce phénomène est beaucoup moins dépendante de la longueur d'onde que la diffusion Rayleigh et donc affecter d'une façon moindre la répartition spectrale du rayonnement solaire. Par contre, elle peut, en fonction de l'empoussièrement et des conditions météorologiques, affecter l'intensité de ce rayonnement. Par ailleurs, contrairement à la diffusion de Rayleigh, la réémission est loin d'être isotrope et les fonctions de phase sont très dépendantes de la taille et de la nature de l'aérosol.

I.1.1.2 Fréquences de photolyse

La vitesse d'une réaction photolytique s'exprime comme pour toute réaction chimique en fonction de la concentration du réactif. Ainsi, on a pour la photolyse d'une molécule X :

$$V = -\frac{d[X]}{dt} = j \cdot [X] \quad \text{équation I.1.}$$

j est alors le paramètre de vitesse de la réaction de photolyse exprimée en seconde⁻¹, ce qui justifie son appellation de « fréquence de photolyse ». j s'exprime par :

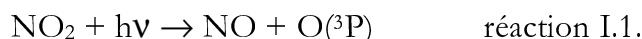
$$j = \int_0^{\infty} \sigma(\lambda) \cdot F(\lambda) \cdot \phi(\lambda) \cdot d\lambda \quad \text{équation I.2.}$$

où $\sigma(\lambda)$ est la section efficace d'absorption de la molécule considérée à la longueur λ ,
 $F(\lambda)$ est le flux actinique reçu par la molécule X à la longueur d'onde λ ,
 $\phi(\lambda)$ est le rendement quantique du processus considéré à la longueur d'onde λ .

La fréquence de photolyse dépend donc de la molécule considérée, par σ et ϕ , mais aussi des conditions d'irradiation par le flux actinique qui dans les conditions atmosphériques varient avec la météorologie, le temps et le lieu.

I.1.1.3 La photolyse de NO₂

Le dioxyde d'azote exposé aux radiations solaires est photodissocié dès les longueurs d'onde inférieures à 420 nm pour donner du monoxyde d'azote et de l'oxygène atomique dans l'état fondamental ³P.



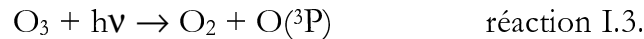
Le devenir quasi-exclusif des radicaux O(³P) est leur réaction sur l'oxygène (réaction I.2). Cette réaction est donc un des processus les plus importants en chimie de l'atmosphère puisqu'il s'agit là de la source principale d'ozone troposphérique.



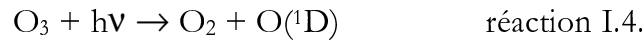
I.1.1.4 La photolyse de l'ozone

L'ozone présente un spectre d'absorption très intense dans l'ultraviolet à des longueurs d'onde inférieures à 340 nm. Cette absorption est toujours photodissociante mais deux processus sont en compétition :

D'une part à des longueurs d'onde inférieures à 340 nm :



D'autre part pour des longueurs d'onde inférieures à 320 nm :



Le processus I.3 ne présente aucun impact atmosphérique car la réaction I.2. vient à tout instant et très rapidement en annuler les effets.

Par contre, le processus I.4 présente un intérêt atmosphérique déterminant puisque cette dissociation suivie de la réaction de O¹D sur une molécule d'eau constitue la source majoritaire de radicaux hydroxyle (OH) dans l'atmosphère.



Par ailleurs, les réactions de photolyse de l'ozone utilisent des radiations déjà partiellement absorbées par les couches supérieures de l'atmosphère. Leurs vitesses vont donc être extrêmement dépendantes de l'épaisseur de la couche atmosphérique qu'aura traversé le rayonnement avant d'atteindre la troposphère. Cette épaisseur variant énormément avec l'angle zénithal, les vitesses de ces processus vont présenter une grande variabilité avec l'heure de la journée et, typiquement, être fortement ralenties le matin par rapport à la mi-journée.

I.1.1.5 La photolyse de l'acide nitreux HONO

L'acide nitreux absorbe les rayonnements ultraviolets de 320 à 390 nm. Cette absorption donne lieu à un processus unique de photodécomposition (réaction I.6.) avec un rendement quantique proche de l'unité sur tout ce domaine spectral :



Cette réaction qui constitue une source mineure de radicaux hydroxyles au cours de la journée prend de l'importance au matin quand les effets de la photolyse de l'ozone sont encore faibles et que les concentrations en acide nitreux, qui s'est accumulé au cours de la nuit, sont maximales^[11].

I.1.1.6 La photolyse du formaldéhyde

Le formaldéhyde (HCHO) est photolysé dans l'atmosphère de 290 à 350 nm selon deux processus distincts.



Le premier de ces processus (réaction I.7.) constitue une source indirecte de radicaux OH par la formation de deux radicaux HO₂ par les deux réactions I.9.a et I.9.b.



Nous verrons par la suite les mécanismes qui conduisent à la conversion d'HO₂ en OH (cf. I.1.3.3).

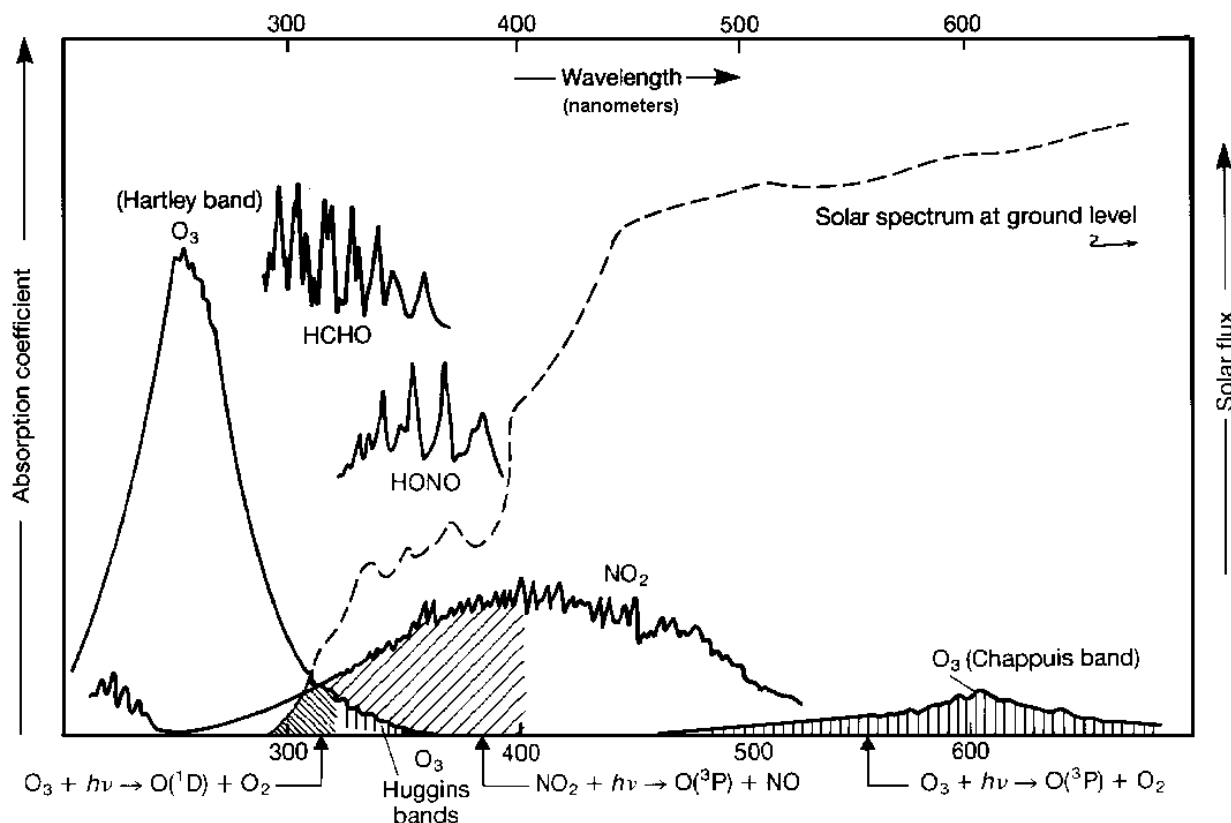


Figure I.1 : Schéma simplifié des principaux processus photochimiques dans la troposphère (les zones hachurées indiquent les domaines spectraux dans lesquels le rendement quantique des processus considérés est différent de 0) - d'après Penkett et al, [12].

I.1.2 Le cycle NO₂/NO/O₃ ou cycle de Leighton

L'ensemble des réactions présentées ci-dessus permettent l'établissement du cycle réactionnel présenté par la figure I.2.

Les réactions de l'oxygène moléculaire sur un atome d'oxygène singulet et du monoxyde d'azote sur l'ozone sont très rapides. C'est donc la photolyse de NO₂ qui est l'étape cinétiquement limitante de ce cycle. Ainsi, ce système est à l'état photostationnaire et donc la connaissance de deux des concentrations des trois espèces impliquées permet de recalculer la troisième.

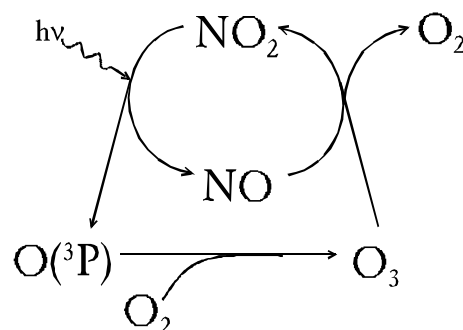


Figure I.2 : Cycle de Leighton

Même si cette analyse relativement simpliste de la chimie atmosphérique a pu être vérifiée sur le terrain dans certains cas (Calvert et al, [13]) et si elle permet de mieux identifier

le rôle de la photochimie et des oxydes d'azote dans les processus qui régissent les concentrations d'ozone, elle ne permet absolument pas d'expliquer les observations quant à l'accumulation d'ozone dans la troposphère.

En revanche à l'aide de ce schéma, on peut aisément comprendre que toute réaction additionnelle qui convertit une molécule de NO en NO₂ en consommant moins d'une molécule d'ozone, conduit alors à un bilan positif en ozone et donc à son accumulation.

I.1.3 Chimie des HOx dans la troposphère

I.1.3.1 Sources nettes et puits d'OH

Nous avons vu que les processus photolytiques constituent les sources principales d'OH primaires dans l'atmosphère. En ce qui concerne les puits de radicaux hydroxyles, citons en premier lieu les réactions d'attaques des composés organiques volatils par OH et les chaînes d'oxydations qui s'en suivent dont nous détaillerons plus loin les mécanismes (cf. I.1.4.2). Par ailleurs, il faut aussi tenir compte des réactions conduisant à des espèces stables telle que la réaction I.10.

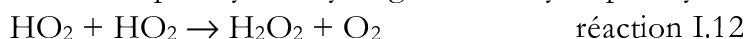


et d'une façon plus mineure :



I.1.3.2 Sources nettes et puits de radicaux HO₂

Les radicaux HO₂ présentent quant à eux des sources photolytiques par la dissociation des aldéhydes (cf. I.1.1.6) mais aussi des sources d'origine radicalaire au cours des processus d'oxydation des COV (cf. I.1.4.2). Leurs puits principaux sont les réactions conduisant à la formation de peroxyde d'hydrogène ou d'hydroperoxydes organiques.

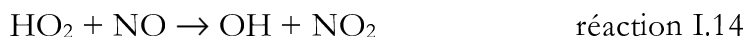


On ne peut cependant pas considérer de façon distincte la chimie des radicaux OH et celle des radicaux HO₂. En effet, il existe des réactions d'interconversion qui rendent leurs niveaux de concentrations respectifs extrêmement dépendants l'un de l'autre

I.1.3.3 Interconversion HO/HO₂

Les réactions d'interconversion entre HO et HO₂ font des puits de l'un des puits indirects de l'autre. Il en va évidemment de même pour les sources.

D'une part, l'attaque d'un composé organique par OH conduit presque toujours et extrêmement rapidement à la formation d'un radical HO₂ (cf. I.1.4.2) mais d'autre part la réaction de réduction des radicaux HO₂ par NO régénère le radical OH.



Par ailleurs, on remarquera que cette réaction répond au critère énoncé en I.1.2 qui définit les conditions qui conduisent à l'accumulation d'ozone.

I.1.3.4 Concentration des HOx en troposphère

Les radicaux HO₂ et OH ont des réactivités si grandes que leurs temps de vie (cf. I.2.3.1) d'OH dans l'atmosphère sont toujours inférieurs à la seconde et presque toujours pour HO₂. On peut donc leur appliquer l'hypothèse de l'état quasi stationnaire et, à partir des mesures de concentrations des espèces stables et des flux actiniques solaires, déterminer théoriquement leurs concentrations.

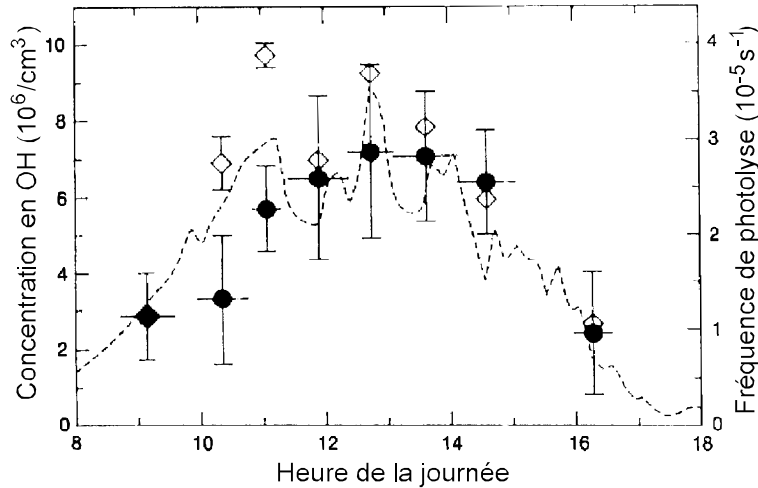


Figure I.3. : Variations journalières des concentrations mesurées en OH (cercles pleins) et fréquence de photolyse d'ozone enregistrées au Schauinsland, le 25 juin 1984. Les losanges indiquent les concentrations d'OH calculées au moyen du modèle « RADM II » en utilisant les concentrations de composés-traces et les fréquences de photolyse mesurés (d'après Ehhalt et al^[14]).

On a pu ainsi estimer que dans un milieu rural, peu pollué, à une latitude moyenne de l'hémisphère nord et pour un ensoleillement optimal, les concentrations en OH et en HO₂ étaient respectivement de l'ordre de 10⁶ radicaux.cm⁻³ et 10⁸ radicaux.cm⁻³. Dans des milieux fortement pollués, OH peut alors atteindre près de 10⁷ radicaux.cm⁻³. Des mesures sur le terrain (Ehhalt et al^[14]) ont pu confirmer la validité de telles estimations pour des milieux peu pollués.

I.1.4 L'oxydation troposphérique diurne des composés organiques volatils.

I.1.4.1 Généralités sur les composés organiques volatils

Les composés organiques sont présents dans l'environnement sous de multiples formes. Aussi les chimistes de l'atmosphère ont-ils pris l'habitude de regrouper sous le terme générique de « Composés Organiques Volatils » ou « COV » ceux dont la tension de vapeur leur permet d'être en quantité suffisante pour présenter un intérêt atmosphérique, c'est-à-dire typiquement ceux dont la pression de vapeur saturante est au moins de l'ordre du millième de partie par milliard de la pression totale (ramené en concentration 1 ppt correspond à 2.47x10⁷ molécules.cm⁻³). Une autre habitude consiste à exclure de l'appellation COV le méthane et les fréons du fait de leur faible réactivité troposphérique. L'un des paramètres qui caractérise les COV est leur grande diversité, tant en ce qui concerne la nature de leurs sources, leurs abondances, leurs réactivités ou encore les chaînes d'oxydations qu'engendre leur dégradation. Le tableau I.1 montre combien la diversité des

COV peut être grande en un même lieu et combien leurs concentrations peuvent varier selon les situations.

Composés	39 villes américaines† (ppbv)	Etat du Maine †† (ppbv)
Ethane	11.5	1.8
Ethylène	---	1.0
Acétylènes	6.5	<0.3
Propane	7.7	0.7
Propène	2.7	0.2
i-butane	3.8	0.1
n-Butane	10	<0.5
i-Pentane	9.0	0.2
n-Pentane	4.4	0.1
2-méthylPentane	2.5	---
3-méthylPentane	1.8	---
n-Hexane	1.8	---
Benzène	2.2	---
Toluène	4.9	---
EthylBenzène	0.8	---
m- + p-Xylène	2.3	---
O-Xylène	0.9	---
1,2,4-Triméthyl Benzène	1.2	---

Tableau I.1 : Concentrations représentatives de composés organiques volatils (hors méthane) en milieu urbain et non-urbain d'après Atlas et al, [15]. † Médiane des concentrations mesurées dans 39 villes américaines, †† Concentrations relevées en milieu non-urbain dans l'état du Maine - Etats-Unis.

Il existe plusieurs classifications des COV du fait de ces diversités. On distingue ceux émis par des phénomènes « naturels », appelés composés biotiques, de ceux dont les émissions sont liées aux activités humaines qui sont dits anthropiques.

Les premiers regroupent ceux émis par la végétation (terrestre ou maritime - algues, phytoplancton) et par les rejets animaux ; quant aux seconds, ils sont émis par les combustions incomplètes, les rejets automobiles, les utilisations de solvants, les fuites sur les installations industrielles... Il n'est cependant pas toujours aisé de procéder à cette classification. En effet, comment et pourquoi distinguer les composés émis par les feux de biomasse provoqués par les activités humaines de ceux provoqués par la foudre par exemple, ou encore les rejets du bétail de ceux de la faune sauvage ou enfin les émissions issues de la fermentation des marais de celles issues des rizières.

On peut aussi utiliser un critère lié aux sources et distinguer les composés organiques volatils directement émis dans l'atmosphère dits « primaires » de ceux issus de l'oxydation des composés organiques « primaires » dits « secondaires »

Pour notre part, nous utiliserons une classification basée sur la structure chimique des composés organiques, plus conforme à celle mise en place par les chimistes et qui nous semble permettre de mieux dégager, par famille de composés, des tendances de réactivité.

I.1.4.2 Les chaînes d'oxydations diurnes des COV

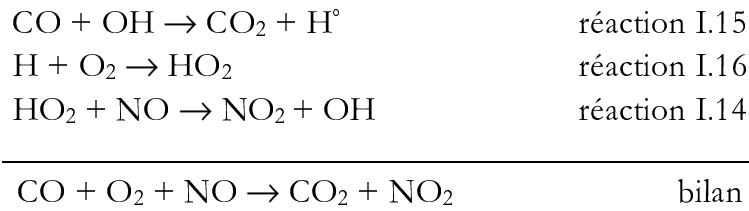
Avant de détailler les réactivités particulières de chaque famille de composés organiques volatils, nous nous proposons de présenter le schéma général des processus d'oxydation en utilisant comme exemple le monoxyde de carbone CO et le méthane CH₄. Ce choix est aussi motivé par le fait qu'il s'agit des COV les plus abondants dans la troposphère. En effet, Finlayson-Pitts et Pitts^[2], relèvent des taux d'émission dans l'atmosphère de 553 milliards de tonnes de méthane par an et entre 400 et 7000 milliards de tonnes de CO par an. Par ailleurs, leur faible réactivité chimique leur confère des durées de vie dans l'atmosphère de 4 à 10 ans pour le méthane et de 1 mois à 2 ans pour CO. CH₄ et CO peuvent ainsi atteindre des concentrations élevées (respectivement de l'ordre de 1.7 ppm et 0.1 ppm) et relativement homogènes sur l'ensemble de la troposphère.

On relève trois situations distinctes, caractérisées par des niveaux de NO_x différents (NO_x est défini comme la somme de NO₂ et de NO) qui ont des conséquences différentes dans le déroulement des chaînes d'oxydations.

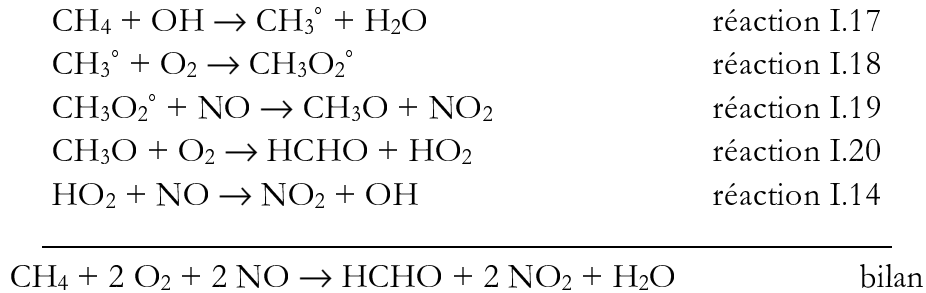
a) Situation où il y a des concentrations moyennes de NO_x (de l'ordre du ppb).

- Cas où il y a émission proche de NO :

Oxydation de CO :



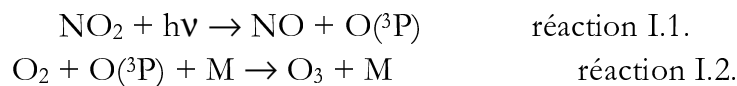
Oxydation de CH₄ :



Dans cette situation, du fait des injections permanentes de NO, la stationnarité NO₂/NO n'est pas établie. On note alors que OH est régénéré au cours du processus et donc que le cycle d'oxydation (cf. figure I.3) peut se reproduire sur une autre molécule de COV, le nombre de cycles n'étant déterminé que par le rapport de la vitesse des réactions de propagation à la vitesse des réactions de terminaison consommant l'agresseur OH ou son précurseur HO₂ (cf. I.1.3). Par ailleurs, les bilans montrent qu'il y a oxydation d'une ou plusieurs molécules de NO en NO₂ sans consommation d'ozone, ces réactions vont donc participer à son accumulation (cf. I.1.2).

- Cas où les sources de NO sont éloignées.

Le monoxyde d'azote nécessaire à la poursuite des chaînes réactionnelles provient alors de la photolyse de NO₂. Il faut donc rajouter les réactions :



Les bilans deviennent alors respectivement



et



L'effet de production photochimique d'ozone due à l'oxydation des COV et catalysé par les oxydes d'azote est alors encore plus net.

I.1.4.3 Réactivité diurne des alcanes.

Les alcanes sont des composés relativement peu réactifs dans les conditions troposphériques, ce qui leur permet de s'accumuler et d'atteindre des concentrations relativement importantes (cf. tableau I.1). Le puits principal des alcanes dans l'atmosphère est leur réaction avec OH. Cette réaction procède d'un arrachement d'hydrogène, le schéma d'oxydation est alors tout à fait similaire à celui qui a été présenté pour le méthane.

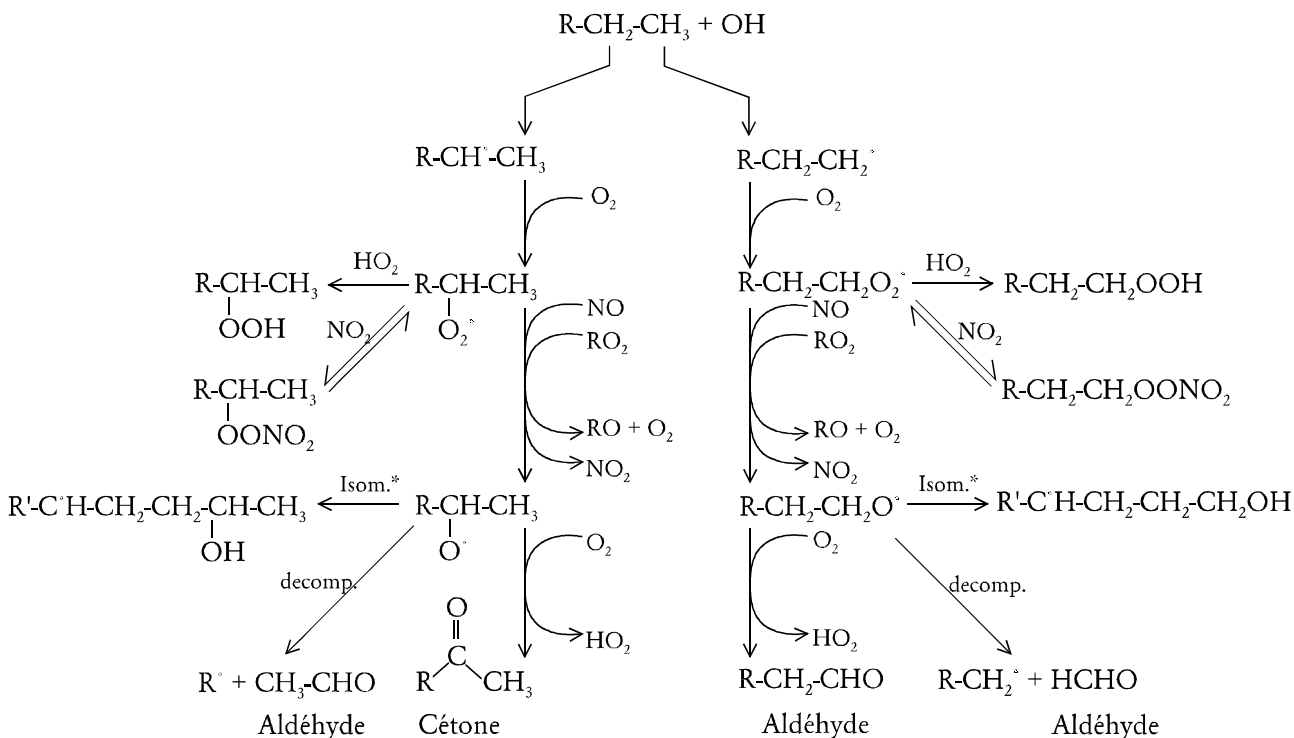


Figure I.5. : Schéma général des principales réactions du mécanisme d'oxydation par OH des alcanes. * si R > 3 carbones.

Cependant, contrairement au méthane, cette oxydation ne conduit pas uniquement à la formation de l'aldéhyde correspondant. Selon la localisation de l'attaque initiale, elle peut aussi conduire à la formation de cétone ou en cas de décomposition conduire à la production d'aldéhydes inférieurs et d'un nouveau radical alkyle. On notera que cet arrachement se produit préférentiellement sur l'hydrogène porté par un carbone tertiaire, puis sur un hydrogène porté par un carbone secondaire, enfin sur un carbone primaire.

I.1.4.4 Réactivité diurne des alcènes.

Les alcènes les plus simples sont d'origine anthropique alors que d'autres, tels l'isoprène ou les pinènes, sont émis par les végétaux. D'une façon générale, les alcènes sont nettement plus réactifs que les alcanes. Le jour, la réactivité atmosphérique des alcènes est répartie entre deux processus principaux : d'une part la réaction avec OH et d'autre part l'ozonolyse. Ces processus induisent des schémas d'oxydation extrêmement complexes dont seuls ceux des alcènes les plus simples ont été étudiés en détail.

Réaction de OH sur les alcènes :

Même si on ne peut exclure une petite contribution des réactions d'arrachement d'hydrogène avec les alcènes présentant une chaîne alkyle, le processus dominant reste

l'addition d'OH sur la double liaison. En effet, les réactions d'arrachement ne dépassent pas 15% du processus total (Atkinson, [16]). Elles conduisent préférentiellement à la formation d'un radical stabilisé par résonance allylique.



Ce radical additionne alors une molécule d'oxygène pour, ensuite, évoluer de la même façon que les autres RO₂ vers la formation d'espèces carbonylées qui, en l'occurrence, seront β-insaturées.

Le processus majoritaire d'addition conduit, quant à lui, à la production d'un radical α-hydroxylé :



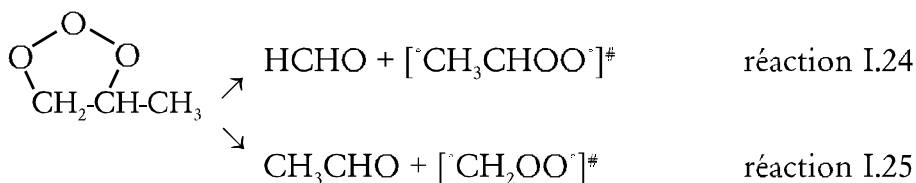
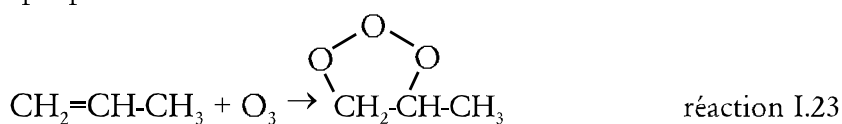
Après addition d'oxygène moléculaire sur le radical alkyle β-hydroxylé, il y a formation d'un radical peroxy hydroxylé qui réagit selon trois voies possibles[16]. De façon très similaire aux radicaux peroxy organiques simples (cf. I.2.4.3), ce radical peut conduire à la formation de composés carbonylés α-hydroxylés. Par décomposition, il y a production de diols et, à nouveau, de composés carbonylés hydroxylés. Par addition, il donne en présence de NO des nitrates hydroxylés.

Réactions d'ozonolyse des alcènes :

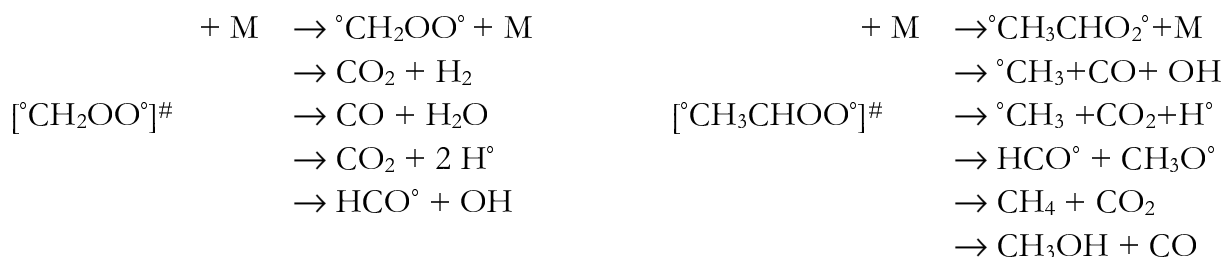
Ces processus ne concernent pas seulement la chimie atmosphérique diurne puisqu'ils ont lieu aussi de nuit et y prennent même une importance relative accrue avec la disparition des processus liés à la présence d'OH (cf. I.2.1.4).

Ces réactions procèdent d'une addition initiale d'ozone sur la double liaison qui conduit à la formation d'un iso-ozonide. Celui-ci se décompose rapidement selon deux voies pour donner dans les deux cas un composé carbonylé et un biradical dit « de Criegee ».

Exemple du propène :



Ce biradical est une espèce extrêmement instable qui peut soit se décomposer, soit se stabiliser par choc. Il existe assez peu de données concernant ces processus, il semble cependant que la voie de stabilisation soit minoritaire. A titre d'illustration de la complexité de ces processus, on peut citer Atkinson[16] qui propose dans sa plus récente étude bibliographique pas moins de cinq voies d'évolution du biradical [°CH₂OO°]# et six pour [°CH₃CHOO°]#.



Le devenir du biradical stabilisé est encore très mal connu. Néanmoins, une des multiples voies d'évolution semble^[16] consister en un réarrangement interne assisté par une molécule d'eau conduisant à la formation d'acides carboxyliques.

I.1.4.4 Réactivité diurne des composés carbonylés

Si on excepte l'acétone largement employé comme solvant, les aldéhydes et les cétones sont principalement des composés « secondaires ». Ce sont des intermédiaires stables formés au cours des processus de dégradation d'un grand nombre de composés organiques volatils. Par ailleurs, de nombreux composés α -dicarbonylés (glyoxal, méthylglyoxal, biacétyle) proviennent de la dégradation des composés aromatiques (cf. I.1.4.4).

De jour, dans la troposphère, deux processus majeurs concernent la dégradation de ces composés : la photolyse et la réaction avec OH.

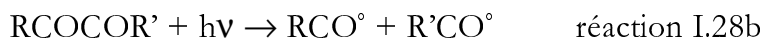
Un aspect des processus de photolyse a été présenté avec l'exemple du formaldéhyde (cf. I.1.1.6). D'une façon générale, deux processus photolytiques sont en compétition. D'une part, une perte de CO donnant un autre composé stable



et d'autre part, la fragmentation en deux radicaux : alkyle et alcoyle. Cette dernière voie est donc une source nette de radicaux.



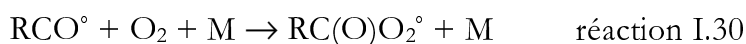
Pour les α -dicarbonylés, on a :



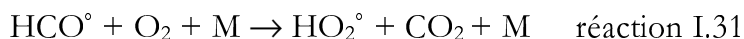
L'attaque par OH procède, quant à elle, quasi exclusivement par un arrachement de l'hydrogène aldéhydique quand il existe. Elle conduit alors aussi à la production d'un radical RCO° .



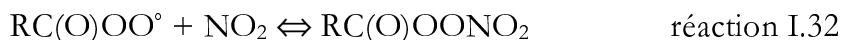
La production de radicaux RCO° revêt un intérêt environnemental tout à fait important. En effet, ces radicaux vont rapidement additionner une molécule d'oxygène et former des radicaux peroxyacyles RC(O)OO° .



Seul les radicaux HCO° vont réagir différemment :



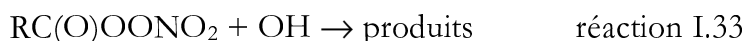
Loin des sources de NO , les radicaux peroxyacyles vont réagir avec NO_2 pour former, au cours d'une réaction réversible, des nitrates de peroxyacyles (que l'on note PANs).



Le plus connu de ces nitrates est le Nitrate de PeroxyAcétyle (PAN), composé hautement toxique tant pour les hommes que pour les végétaux. Ce fut un des premiers composés organiques identifiés dans l'atmosphère alors qu'on ne lui connaissait pas d'émission. Sa formation était donc directement liée à un désordre majeur de la photochimie troposphérique.

Les nitrates de peroxyacyles ne présentent pas seulement un intérêt atmosphérique à cause de leur toxicité mais aussi à cause de leur physico-chimie particulière qui leur permet de jouer un rôle d'espèce-réservoir de NO_x .

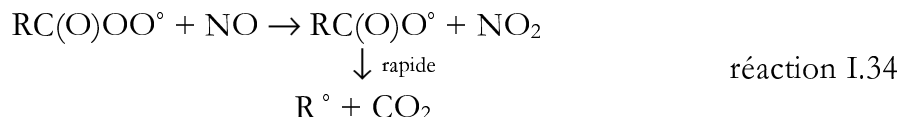
A cause de la très forte énergie d'activation de la thermolyse des nitrates de peroxyacyle, les constantes cinétiques des réactions de type I.32 varient très fortement avec la température. Ainsi, hors des zones à fortes concentrations en NO_2 et à 0°C , la réaction de thermolyse est pratiquement négligeable et la durée de vie des PANs n'est alors limitée que par la lente réaction I.33. :



Mais entre 25 et 30°C , la réaction de thermolyse devient très rapide et la durée de vie des PANs est alors de l'ordre de l'heure^[17].

Les PANs peuvent donc être produits dans un environnement pollué, être stabilisés dans une zone froide, être transportés sur de très longues distances et enfin atteignant des zones plus chaudes, constituer, en se décomposant, des sources secondaires de NO_x loin des sources primaires.

Dans une situation isotherme, la formation et la thermolyse tendent vers un équilibre, les réactions qui conduisent à la destruction des radicaux peroxyacyles vont constituer des puits indirects de PANs. Elles présentent donc un intérêt environnemental fort, et ce d'autant plus qu'elles permettent la poursuite des chaînes d'oxydations. De jour et en présence de NO , le puits chimique majoritaire est :



Le radical R° peut alors réagir selon un processus tout à fait semblable à celui décrit pour l'oxydation des alcanes.

Par ailleurs, mais de façon minoritaire, des réactions entre les radicaux peroxyacyles et peroxyles sont envisagées comme puits chimiques de PANs en absence de NO .

I.1.4.4 Réactivité diurne des composés aromatiques

Les composés aromatiques volatils présentent un intérêt indéniable en chimie de la troposphère. Ils sont émis en grande quantité par les rejets d'échappement automobiles et par leur utilisation en tant que solvants. Par ailleurs, des calculs de modélisation ont montré (Dervent et al, [18]) qu'ils pourraient contribuer à plus de 30 % de la formation de photo-oxydants dans les zones urbaines.

Les vitesses des premières étapes de leurs mécanismes d'oxydation atmosphérique ont été largement étudiées ce qui nous permet d'affirmer que le processus majeur de transformation diurne est leur réactivité avec OH. Cependant, les mécanismes restent extrêmement mal connus. On sait que de nombreuses voies sont en compétition. Pour les aromatiques substitués par au moins une chaîne alkyle, la voie d'arrachement d'un H de cette chaîne est en compétition avec une voie d'addition de OH sur le cycle aromatique (cf. figure I.6). Par ailleurs, il semble établi que l'ensemble du processus conduise à un grand nombre de composés insaturés et d' α -dicarbonylés^[19].

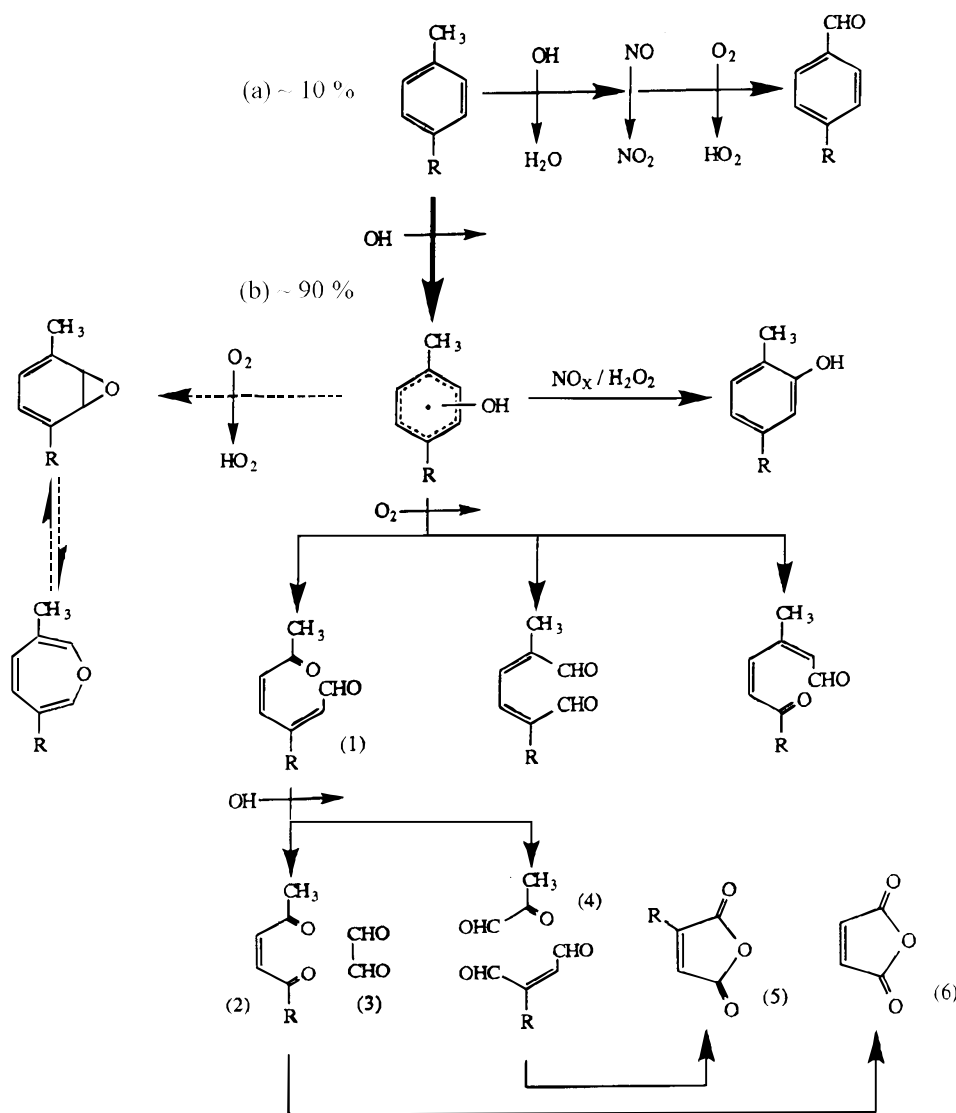


Figure I.6 : Mécanisme hypothétique de l'oxydation des alcoylbenzènes : a) voie d'arrachement ; b) voie d'addition ; (1) 6-oxo-2,4-heptadienal si R=H ou 3-méthyl-6-oxo-2,4-heptadienal si R= CH₃ ; (2) 4-oxo-2-pentenal si R=H ou 3-hexène-2,5-dione si R= CH₃ ; (3) Glyoxal ; (4) Methylglyoxal ; (5) maleic anhydride si R=H ou Methyl maleic anhydride si R= CH₃ ; (6) maleic anhydride d'après Le Bras et al,^[20]. Les flèches en pointillées rendent

compte d'un mécanisme supplémentaire récemment proposé par Barnes et al, [21] conduisant à la formation d'oxépine.

I.2 La chimie troposphérique nocturne

Nous avons vu, avec l'étude de la production diurne des radicaux, combien la photochimie était un paramètre essentiel dans l'établissement des mécanismes qui contribuent à la capacité oxydante de l'atmosphère. Cependant, cette réalité ne fait pas de la situation nocturne une situation de « non-réactivité » chimique.

Avec le crépuscule les cycles de production d'ozone et de radicaux hydroxyles s'arrêtent. La nouvelle situation photochimique de la troposphère permet l'accumulation de radicaux nitrate dès les premiers instants d'obscurité. C'est Leighton^[22] qui, le premier, entrevoit l'importance potentielle de cette nouvelle situation. En effet, NO_3 est un oxydant puissant qui peut « attaquer » les composés organiques volatils. Les cycles d'oxydation qui vont alors s'établir présentent de grandes différences avec la situation diurne. En effet, les niveaux de concentrations des espèces-clefs pour le déroulement diurne de ces processus (NO , NO_2 , OH , HO_2 ...) ont été profondément modifiés et déterminent alors un environnement chimique renouvelé.

Dans le cadre de l'étude de la réactivité chimique dans la troposphère nocturne, il est donc indispensable de rappeler les éléments de physico-chimie de cette « espèce-clef » qu'est NO_3 avant d'en étudier la réactivité vis-à-vis des composés organiques volatils et son implication sur l'ensemble du réacteur troposphérique.

I.2.1 Le radical Nitrate

L'ensemble de la physique, de la chimie et des implications atmosphériques de NO_3 a fait l'objet d'une synthèse bibliographique très complète coordonnée par Richard Wayne (Wayne et al^[23]) sur laquelle repose une partie de ce sous-chapitre.

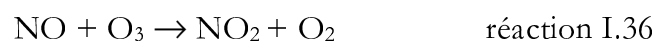
L'existence du radical nitrate a été prouvée dès 1881 par Hautefeuille et Chappuis^[24]. Il n'a depuis cessé d'être l'objet de nombreuses études. On l'a d'abord considéré comme objet de laboratoire dont on a longuement étudié la spectroscopie puis la réactivité radicalaire. Enfin, après l'hypothèse de son existence atmosphérique émise par Leighton^[22] mais surtout à la suite de sa détection par Noxon^[25] en stratosphère et par Platt^[26] en troposphère, l'étude systématique de sa physico-chimie a été entreprise de façon intensive. Parallèlement, une part importante de l'effort de recherche a été, et est toujours, concentré sur l'acquisition des données sur son comportement dans l'atmosphère, notamment grâce au développement de techniques de mesure extrêmement sensibles (cf. I.2.1.2)

I.2.1.1 Comportement atmosphérique de NO_3

De jour et pour un ensoleillement maximum, la durée de vie de NO_3 vis-à-vis des processus photolytiques est de quelques secondes (cf. I.2.1.2). Wayne et al^[23] estiment que les rapports de mélanges en NO_3 sont alors d'environ 0.1 ppt (2.5×10^6 molécules. cm^{-3}) dans une atmosphère « propre » ($[\text{NO}_2] = 10^{10}$ molécules. cm^{-3} et $[\text{O}_3] = 2 \times 10^{12}$ molécules. cm^{-3}). Dans une atmosphère polluée où les niveaux de précurseurs pourraient être augmentés, les niveaux de NO_3 ne devraient pas être fortement affectés puisqu'alors une réaction sur NO viendrait renforcer les puits de radicaux nitrate (réaction I.35). Seuls des niveaux d'ozone particulièrement hauts et un rapport $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$ particulièrement bas

- situation que l'on peut retrouver au coeur d'« accidents » photochimiques intenses^[2] - pourraient provoquer une élévation des concentrations en NO₃. Aucune donnée de terrain n'existe cependant sur les niveaux diurnes de NO₃, ni d'ailleurs sur l'influence de la modification des conditions d'irradiation (couverture nuageuse).

A la tombée de la nuit, la photolyse de NO₂ s'arrête. La production photochimique de NO cesse donc et celui-ci est rapidement converti en NO₂ par sa réaction sur l'ozone. Parallèlement, la photolyse de NO₃ s'est elle aussi arrêtée. On assiste donc à une annulation des puits principaux de radicaux nitrate alors que leurs précurseurs sont au contraire renforcés. Les concentrations en NO₃ vont alors croître. A la situation diurne gouvernée par le système photons/NO_x/HO_x/COV se substitue une chimie nocturne gouvernée par un système NO_y/COV (NO_y est défini comme la somme de NO_x et des espèces réservoirs azotés : N₂O₅, HONO, nitrate organique et NO₃). La chimie de NO₃ est alors gouvernée par sa réactivité sur le COV, la destruction hétérogène de N₂O₅ et les émissions éventuelles de NO « frais ». On notera, en effet, qu'il y a compétition entre les réactions :



La quantité relative de NO réagissant soit avec NO₃ soit avec O₃ varie donc avec le rapport [NO₃]/[O₃]. Ce rapport est maximum en milieu de nuit quand une part substantielle de l'ozone a été consommée et que NO₃ est maximum. En conséquence, si les concentrations en NO₃ sont peu sensibles en début de nuit aux émissions de NO, il n'en va plus de même en milieu de nuit. Les niveaux atteints varient alors de moins de 5 ppt à plusieurs centaines de ppt (Heintz et al^[27]).

I.2.1.2 Mesures de terrain de radicaux nitrate

Deux méthodes permettent de mesurer NO₃ : la spectroscopie de résonance électronique en isolation de matrice (MIESR) et la spectrométrie d'absorption optique différentielle (DOAS) dont nous détaillerons le principe dans la partie expérimentale de ce travail (cf. II.3.1.2). Cette dernière technique, qui utilise les fortes absorptions dans le domaine visible que présente NO₃ (cf. I.2.1.4), permet d'abaisser les limites de détection au niveau du ppt et a fait l'objet de développements technologiques^[28] qui la rendent tout à fait opérationnelle sur le terrain. C'est ce qui explique qu'elle ait été largement utilisée depuis les premières détections de Platt réalisées au début des années 80. Cette technique présente un temps d'échantillonnage court, ce qui a permis très tôt d'obtenir des profils temporels de NO₃ (figure I.7).

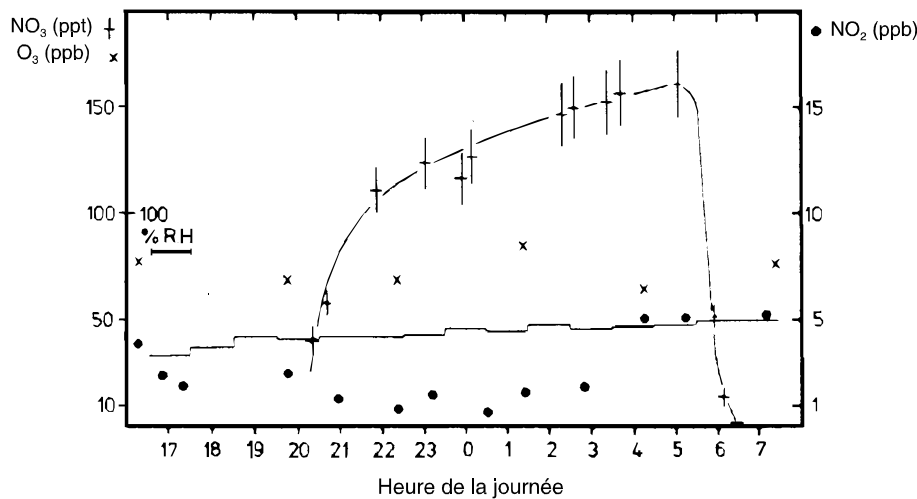


Figure I.7 : Rapport de mélange de NO_3 , NO_2 et de O_3 , humidité relative mesurés dans la nuit du 15 au 16 avril 1980 à Deuselbach (Allemagne) ; d'après Platt et al^[29].

Généralement, les dispositifs de DOAS permettent non seulement de mesurer NO_3 mais aussi, simultanément, O_3 et NO_2 , ce qui a permis d'estimer les concentrations ambiantes de N_2O_5 (Atkinson et al^[30]).

De nombreuses campagnes de mesures nocturnes ont été menées depuis les premières détections. Elles permettent aujourd'hui de mieux apprécier la très grande variabilité des niveaux de concentration observés.

Sites de mesure	Niveaux de pollution	$[\text{NO}_3]$ (maximum)	Références
Loop Head (Irlande)	faible	< 1ppt	Platt et al ^[26]
Baie de Biscaine (Etats-Unis)	faible	<2 ppt	Plane et al ^[31]
Schauinsland (Allemagne)	non-pollué	9 ppt	Platt et al ^[29]
Baie de Biscaine (Etats-Unis)	modéré	15 ppt	Plane et al ^[31]
Pointe de Penmarc'h (France)	modéré à faible	18 ppt	Brauers et al ^[32]
Tabua (Portugal)	modéré à faible	20 ppt	Gölz et al ^[33]
Vallée de la Mort (Etats-Unis)	faible	40 ppt	Platt et al ^[34]
Désert de Mojave (Etats-Unis)	modéré	50 ppt	Platt et al ^[34]
Edison (Etats-Unis)	modéré	50 ppt	Plane et al ^[31]
Jülich (Allemagne)	modéré à faible	70 ppt	Platt et al ^[29]
Los Angeles (Etats-Unis)	élevé	70 ppt	Biermann et al ^[35]
Colorado (Etats-Unis)	modéré à faible	70 ppt	Noxon et al ^[36]
Base aérienne d'Edwards (Etats-Unis)	modéré à faible	90 ppt	Platt et al ^[34]
Rügen (Allemagne)	modéré à faible	98 ppt	Heintz et al ^[27]
Whitewater (Etats-Unis)	modéré	160 ppt	Platt et al ^[34]
Deuselbach (Allemagne)	modéré à faible	250 ppt	Platt et al ^[29]
Los Angeles (Etats-Unis)	élevé	354 ppt	Platt et al ^[26]

Tableau I.2 : Tableau récapitulatif des campagnes de mesures de NO_3 dans la troposphère.

Ces mesures ont aussi permis de construire des corrélations entre les paramètres physico-chimiques des atmosphères étudiées et les niveaux en radicaux nitrates mesurés. Ces corrélations permettent de mieux identifier l'influence de différents paramètres tels que l'humidité relative, l'empoussièrisme, la composition chimique en composés organiques.

Les travaux d'Ulrich Platt^[27,29,34] ont, les premiers, montré l'importance en atmosphère réelle que pouvait prendre la réaction hétérogène de N_2O_5 avec l'eau (réaction I.45) et combien elle pouvait affecter les niveaux de NO_3 . Ainsi, on a pu mettre en

évidence une décroissance des durées de vie des radicaux nitrate avec l'augmentation de l'humidité relative (figure I.8.B). La figure I.8.A montre un comportement avec effet de seuil puisque dès que l'humidité relative franchit le taux de 60%, les concentrations de radicaux nitrate chutent brutalement.

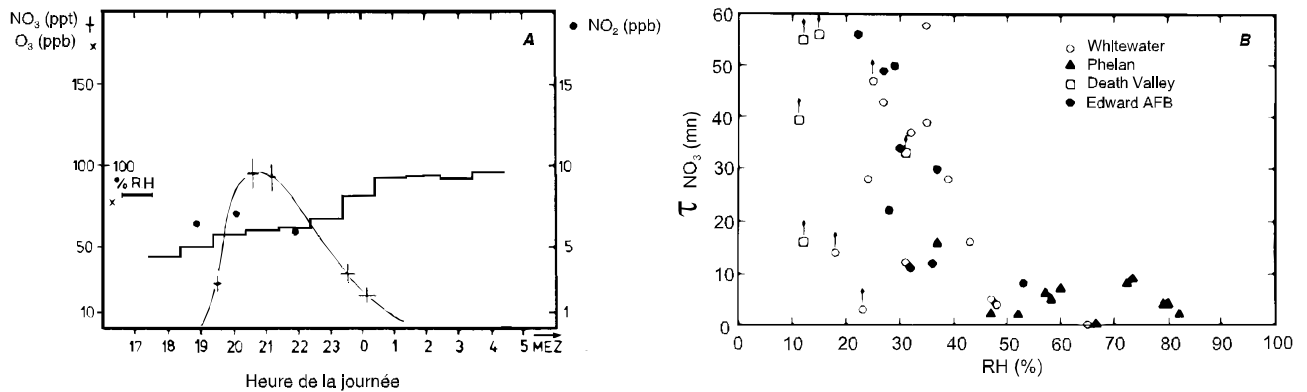


Figure I.8 : A : Evolutions comparées des concentrations en radicaux nitrate et de l'humidité relative (Deuselbach, nuit du 17 au 18 avril 1980, d'après Platt et al^[29]).

B : Durées de vie de NO₃ observées en différents endroits autour du désert de Mojave en fonction de l'humidité relative (d'après Platt et al^[34]).

Cependant, Wayne et al^[23] rapportent quelques rares observations de fortes concentrations de NO₃ dans des atmosphères présentant des humidités relatives de l'ordre de 85 à 90 %. Ces auteurs interprètent ces observations en faisant l'hypothèse selon laquelle soit la masse d'air considérée était exempte d'aérosol, soit la nature hydrophobe de l'aérosol ne permettait à une couche aqueuse de se développer à la surface de la particule (c'est le cas pour les suies par exemples).

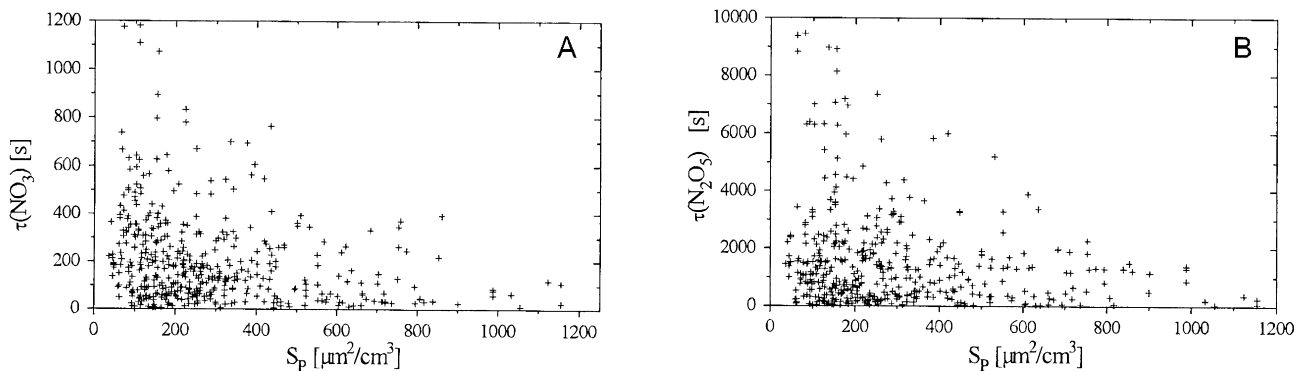


Figure I.9 : Mesure DOAS (D'après Dubois et al^[37], Cap Arkona, été 1995)

A : Durées de vie calculées de NO₃ en fonction de la surface spécifique d'aérosol par unité de volume d'air.

B : Durées de vie calculées de N₂O₅ en fonction de la surface spécifique d'aérosol par unité de volume d'air.

Les mesures récemment publiées par Dubois et al^[37] confirment cette observation et démontrent (figure I.9) une anticorrélation entre la concentration en surface d'aérosol et la durée de vie de NO₃ et de N₂O₅. Cependant, même si ces résultats viennent confirmer nos connaissances concernant le caractère hétérogène de l'hydrolyse de N₂O₅, ils montrent de façon évidente que la plupart du temps d'autres processus viennent considérablement diminuer ces durées de vie.

Les mesures atmosphériques permettent non seulement de connaître les niveaux de concentrations de NO₃ mais aussi d'étudier les interactions avec les autres composés mineurs de l'atmosphère. Ainsi, et à titre d'exemple, les travaux de Plane (Figure I.10) mettent en évidence, sur le terrain, la réactivité de NO₃ vis à vis du sulfure de diméthyle (cf. I.2.2.5) en montrant l'anticorrélation entre les concentrations de ces deux composés.

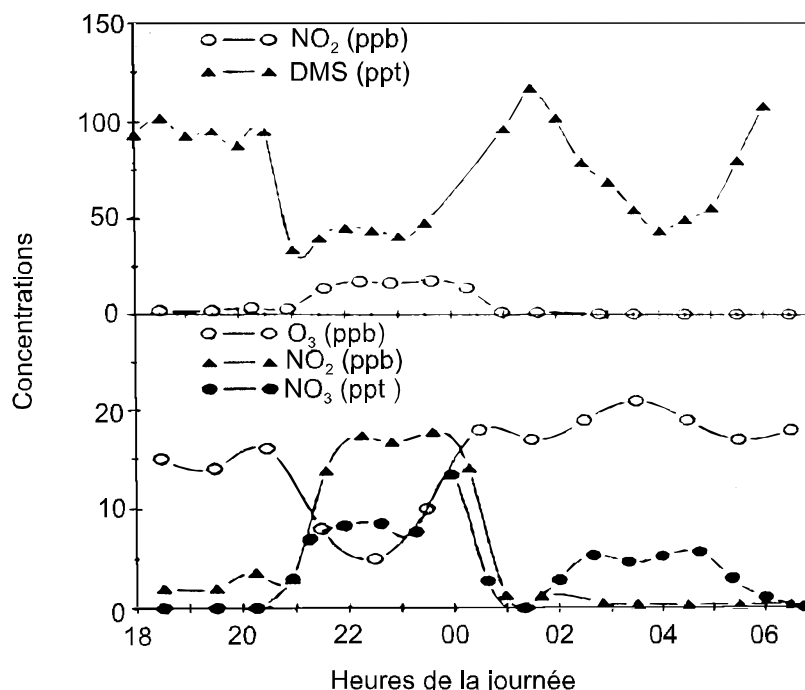


Figure I.10 : Mesures simultanées des concentrations de NO₃, NO₂, O₃ et de DMS dans un environnement côtier (Baie de Biscayne, nuit du 18 au 19 juin 1989), d'après Plane et al,^[31].

I.2.1.3 Les sources troposphériques de radicaux nitrate

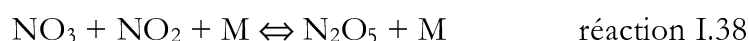
La réaction d'oxydation du dioxyde d'azote par l'ozone est la source de NO₃ troposphérique de loin la plus importante.



Cette réaction est relativement lente ($k_{1.37}(298\text{K}) = 3.2 \times 10^{-17} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ - De more et al^[38]). Néanmoins, les concentrations d'ozone sont suffisamment élevées pour permettre à cette voie d'être, en tout lieu, prédominante. Les rapports de mélange en NO₂ sont très variables à travers la troposphère puisqu'ils s'étendent d'environ 5 ppt, dans les environnements les plus « propres », à 100 ppb. Si l'on considère une situation continentale avec des concentrations moyennes de NO₂ et d'O₃ respectivement de 10 ppb et 50 ppb, alors on peut calculer une vitesse de production par cette voie à 25°C :

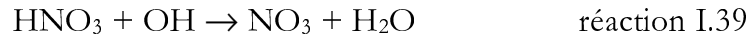
$$V_{1.37} = k_{1.37} \cdot [\text{NO}_2] \cdot [\text{O}_3] = 10^7 \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{équation I.3}$$

La thermolyse de l'hémipentaoxyde d'azote, N₂O₅, peut aussi jouer le rôle de source de NO₃. Dès que NO₃ est formé, l'équilibre I.38 s'établit par réaction sur le NO₂ qui n'a pas encore réagi avec O₃.



La constante de cet équilibre présente une très forte dépendance en température. N_2O_5 peut donc jouer le rôle de réservoir temporaire, être formé dans des zones relativement froides de l'atmosphère, être transporté vers des zones plus chaudes et, sa thermolyse étant alors favorisée, y constituer une source de NO_3 . L'importance de cette source est donc extrêmement variable en fonction des concentrations en N_2O_5 et de la température.

D'autre part, la réaction du radical hydroxyle sur l'acide nitrique peut aussi constituer une source faible de NO_3 atmosphérique.



Considérant une concentration en HNO_3 de 1 ppb et en OH de 10^6 molécule. cm^{-3} , on peut alors calculer à partir de la valeur de la constante de vitesse $k_{I.39}$ recommandée par De More et al^[38] :

$$V_{I.39} = k_{I.39} \cdot [OH] \cdot [HNO_3] = 2,5 \times 10^3 \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{équation I.4}$$

Il existe aussi des réactions photolytiques qui constituent des sources exclusivement diurnes et tout à fait mineures de NO_3 . On citera principalement la photolyse de l'acide pernitrique efficace dès les longueurs d'ondes inférieures à 330 nm.

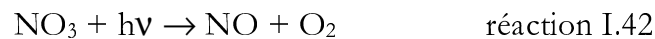
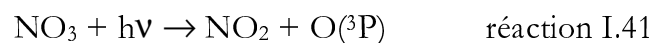


Wayne et al calculent pour ce processus, avec une concentration en HNO_4 d'environ 1 ppb et un $J_{I.40}$ de l'ordre de 10^{-6} s^{-1} à $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, une vitesse $V_{I.40} = 5 \times 10^4 \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

I.2.1.4 Les puits troposphériques de radicaux nitrate

Deux processus majeurs limitent la durée de vie de NO_3 pendant la journée : sa photolyse et sa rapide réaction avec le monoxyde d'azote. C'est l'existence de ces réactions qui rend ses concentrations diurnes si faibles qu'il ne peut être considéré comme n'ayant qu'une importance nocturne, bien qu'il soit produit en permanence.

Le radical nitrate absorbe fortement la lumière visible (figure I.11) et est photolysé dès les longueurs d'onde inférieures à 630 nm (figure I.11) selon les deux processus suivants :



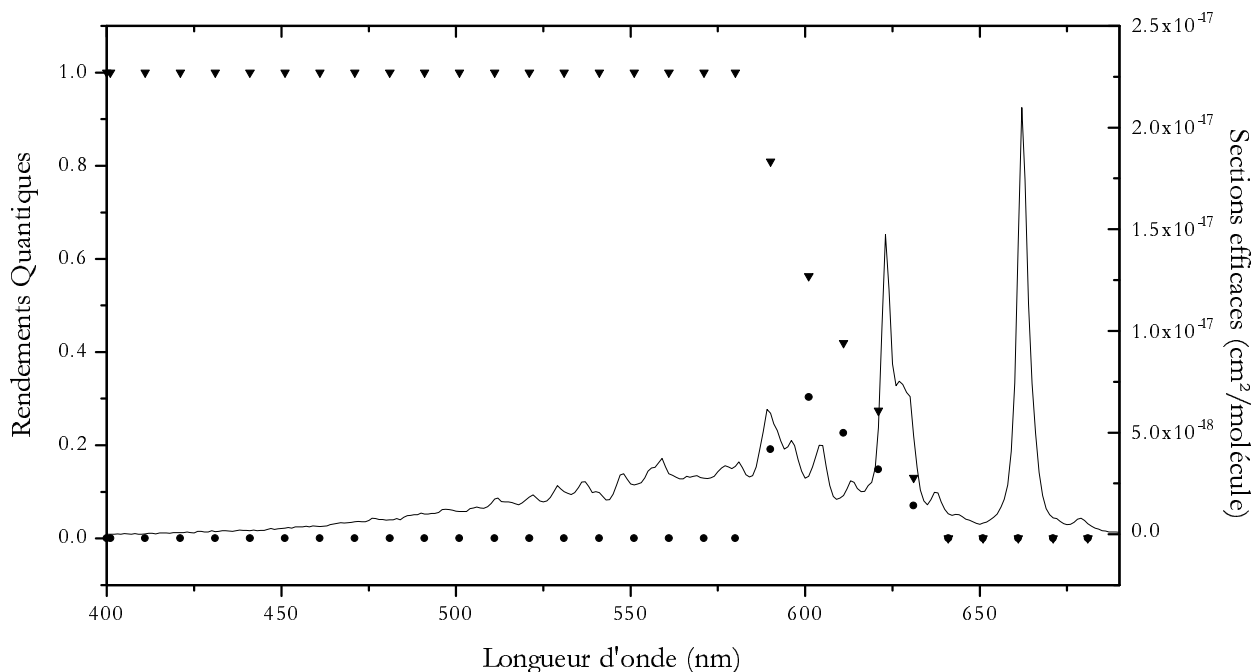


Figure I.11 : Spectre d'absorption visible de NO_3 (trait continu) ; rendements quantiques des réactions I.41 (triangles) et I.42 (cercles) ; valeurs recommandées par Wayne et al, 1991^[23].

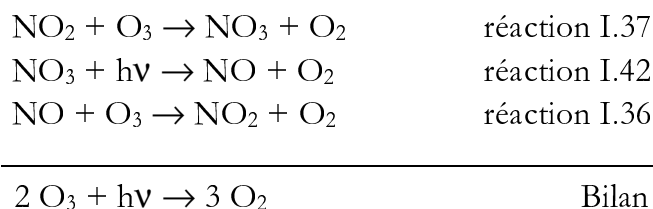
Magnotta et Johnston^[39] ont déterminé pour un rayonnement solaire au zénith les fréquences de photolyse suivantes :

$$j_{\text{I.41}} = 0.18 \text{ s}^{-1}$$

$$j_{\text{I.42}} = 0.022 \text{ s}^{-1}$$

La réaction I.41 représente donc près de 90 % du processus total de photolyse. Or cette réaction conduit à la formation de NO_2 et de $\text{O}(^3\text{P})$. L'oxygène singulet est à tout instant reconverti en ozone (cf. I.1.1.4). Si on considère le processus depuis la formation de NO_3 , on observe que le bilan de la séquence de réactions I.37, I.41 et I.2 est nul.

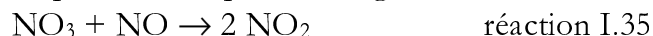
La réaction minoritaire I.42 est quant à elle consommatrice d'ozone puisqu'elle permet indirectement la conversion de NO_2 en NO . Le bilan des réactions I.37 et I.42 peut en effet s'écrire :



Cependant, du fait de la faiblesse de la fréquence de photolyse $j_{\text{I.42}}$ et de la faiblesse des niveaux diurnes de NO_3 (cf I.2.1.1), ce cycle de destruction catalytique de l'ozone n'a pas d'impact significatif sur les niveaux d'ozone troposphérique.

La photolyse est le puits principal de radicaux nitrate dans la troposphère dans la presque totalité des situations diurnes. Les fréquences de photolyse indiquées ci-dessus

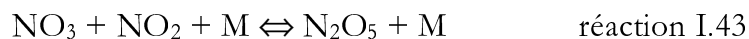
permettent en effet de calculer une durée de vie τ par rapport à ce processus égale à 5 secondes. Néanmoins, dans des atmosphères riches en NO, un autre phénomène vient concurrencer, par son importance, ce puits : il s'agit de la réaction sur le monoxyde d'azote :



Cette réaction est très rapide. De More et al^[38] proposent pour $k_{I.35}$ la valeur de 3.1×10^{-11} molécule⁻¹.cm³.s⁻¹. Il faut dès lors atteindre la valeur élevée, mais pas irréaliste, de 300 ppt de NO pour permettre à ce processus de prendre une importance comparable à la photolyse et induire une durée de vie pour NO₃ de 5 secondes. Une telle concentration n'est cependant atteinte que près d'importantes sources de NO.

On notera que ces deux puits majoritaires ne sont efficaces que le jour, puisqu'au crépuscule la photolyse s'arrête naturellement et les concentrations de NO chutent brutalement (cf. I.2.1.1). Il existe cependant un grand nombre de réactions qui, le jour, constituent des puits minoritaires devant ceux présentés ci-dessus mais qui prennent, la nuit, une importance relative accrue.

Parmi celles-ci, la réaction conduisant à la formation de N₂O₅ (réaction I.43) est sans doute une des plus efficaces.



En effet, cet équilibre est suffisamment rapide pour être atteint à tout instant dans la troposphère. En cas de déficit en NO₃ ou de réchauffement de la masse d'air considérée, nous avons vu que cette réaction pouvait constituer une source de NO₃. Mais dans les conditions inverses, ou en cas de destruction de quantités importantes de N₂O₅ par une autre réaction, le rétablissement de l'équilibre I.43 peut constituer un puits tout à fait efficace de NO₃. Les puits de N₂O₅ deviennent par voie de conséquence des puits de radicaux nitrate.

N₂O₅ est un composé relativement stable qui présente une faible réactivité en phase gazeuse. Cependant, il a la propriété de réagir rapidement sur les hydrométéores et sur l'aérosol déliquescent. La réactivité tant homogène qu'hétérogène de N₂O₅ avec l'eau a donc fait l'objet d'un grand nombre d'études par le passé et est toujours un sujet de recherche important.

Il semble que sa réaction avec l'eau en phase gazeuse homogène soit extrêmement lente. De More et al^[38] déduisent de leur étude bibliographique une valeur limite $k_{I.44} < 2.1 \times 10^{-21}$ molécule⁻¹.cm³.s⁻¹ alors que Platt et al^[34] avaient auparavant estimé à partir de mesures de terrains une valeur au moins dix fois inférieure.



Plus récemment, Mentel et al^[40] ont observé, lors d'expériences en chambre de simulation, d'une part un phénomène correspondant à la réaction I.44 pour lequel ils ont déterminé une constante de vitesse $k_{I.44} = 2.6(\pm 0.1) \times 10^{-22}$ molécule⁻¹.cm³.s⁻¹, mais aussi une réaction d'ordre 2 en H₂O :



Cette réaction a été attribuée par ces auteurs à la réaction de N_2O_5 sur un hypothétique dimère de l'eau et sa constante de vitesse a alors été déterminée égale à $k_{I.45} = 1.9(\pm 0.05) \times 10^{-39}$ molécule⁻².cm⁶.s⁻¹.

On peut alors calculer une constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre en prenant en compte ces deux processus selon le modèle de la réaction I.44 et en considérant une humidité relative de 70% (Heintz et al [27]). On a alors $k_{\text{PSEUDO.I.44}} = 6.9 \times 10^{-22}$ molécule⁻¹.cm³.s⁻¹ soit une durée de vie par rapport à ces processus d'environ 6200 secondes.

La réactivité vis-à-vis des hydrométéores et des aérosols déliquescents semble bien plus importante et des preuves ont été apportées lors de mesures de terrains qu'elle influençait fortement la durée de vie apparente de NO_3 (cf.I.2.1.2). Dentener et Crutzen^[41] estiment même qu'il s'agit là d'un des puits majoritaires de NO_x dans la troposphère.



La durée de vie de N_2O_5 vis-à-vis de sa réactivité hétérogène est difficile à estimer. En effet, les constantes de vitesse de ces réactions dépendent non seulement de l'humidité relative de la masse d'air considérée, mais aussi de son empoussièremement, de la surface totale de l'aérosol donc de sa granulométrie, et de l'efficacité des collisions gaz-particule donc de la composition de l'aérosol (coefficient d'accommodation massique). On notera cependant que Li et al^[42] calculent pour une humidité relative de 80 à 90%, une vitesse de pseudo-premier ordre variant de 10^{-3} à 7×10^{-3} s⁻¹ correspondant à des durées de vie de 1000 à 150 secondes. Pour sa part, Bey^[43] détermine dans le cadre d'un travail de modélisation de l'atmosphère nocturne des constantes cinétiques de pseudo-premier ordre variant de 2.2×10^{-3} à 1.2×10^{-2} s⁻¹ correspondant respectivement à des durées de vie de 450 à 80 secondes.

Enfin, l'analyse en fonction de l'humidité relative de séries de mesures de NO_3 (Heintz et al^[27]) a permis de rejeter la possibilité d'une réactivité hétérogène de NO_3 sur l'aérosol au moins jusqu'à des humidités relatives de 95%.

Par ailleurs, d'autres réactions inorganiques constituent des puits pour le radical nitrate. Ces puits sont néanmoins d'importance tout à fait mineure dans l'atmosphère. Citons tout d'abord une réaction alternative à la production de N_2O_5 :



De More et al^[38] proposent une valeur pour $k_{I.47} = 6 \times 10^{-16}$ molécule⁻¹.cm³.s⁻¹, soit considérant une concentration en NO_2 de l'ordre de 10 ppb : la fréquence de destruction devient $F_{I.47} = k_{I.47}[NO_2] = 1.5 \times 10^{-4}$ s⁻¹

On notera aussi l'existence d'une réaction biradicalaire :



dont la constante est estimée par ces mêmes auteurs $k_{I.48} = 3 \times 10^{-16}$ molécule⁻¹.cm³.s⁻¹.

Enfin, une voie de thermolyse de NO_3 (réaction I.49) fait l'objet de controverses. Johnston et al^[44] ont déterminé une constante de vitesse monomoléculaire

$k_{1.49} = 3 \times 10^{-3} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à 298 K et sous 1 atm, ce qui les a conduit à considérer que ce processus pourrait avoir une importance atmosphérique.



Hjorth et al^[45] ont pour leur part déterminé $k_{1.49} = 1.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à la pression atmosphérique.

Cependant, ces valeurs obtenues à partir d'expériences de laboratoire conduisent à des durées de vie bien trop brèves en comparaison avec celle observées sur le terrain, notamment par Russel et al^[46]. Plus récemment Mentel et al^[40] ont déterminé une valeur de $k_{1.49} = 1.4 \times 10^{-4} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Afin de compléter cette présentation des puits de radicaux nitrate dans la troposphère, il faut tenir compte des réactions entre NO_3 et les composés organiques volatils dont certains réagissent rapidement (DMS, terpènes, phénols...) et peuvent constituer des puits très efficaces.

Ces réactions sont étudiées dans la sous-partie suivante.

I.2.2 Réactivités atmosphériques nocturnes des composés organiques volatils dans la troposphère

À propos de la réactivité des composés organiques dans la troposphère, il est intéressant de remarquer la distribution temporelle des quatre initiateurs des chaînes d'oxydation atmosphérique : les photons, le radical hydroxyle, l'ozone et le radical nitrate.

L'intensité du rayonnement photonique est fonction de l'angle zénithal le jour, et est nulle la nuit. OH est maximum le jour et minimum la nuit. NO_3 est, au contraire, quasi inexistant le jour et maximum la nuit. Enfin, l'ozone est présent jour et nuit en concentrations notables avec, le plus souvent, un maximum en fin d'après-midi. Ces considérations nous ont conduit à détailler les réactions de photolyses, les réactions avec OH, mais aussi les réactions avec l'ozone en présentant les processus diurnes (cf. I.1.4).

La nuit, la compétition entre les voies d'oxydation initiées par l'ozone et celles initiées par NO_3 est telle que, pour certains composés organiques volatils, les réactions avec l'ozone peuvent être au moins aussi importantes que celles impliquant NO_3 . Néanmoins, les processus d'ozonolyse ne seront pas présentés à nouveau mais on pourra se référer au chapitre I.1.4.

La présentation des voies d'oxydations nocturnes des composés organiques qui suit repose en partie sur les études bibliographiques concernant la réactivité de NO_3 de Wayne et al^[23] et d'Atkinson et al^[47].

I.2.2.1 Réactivité nocturne des alcanes

La réaction des alcanes avec le radical nitrate est le seul puits nocturne en phase gazeuse homogène qui concerne les alcanes. Son mécanisme repose sur l'arrachement d'un atome d'hydrogène produisant un radical alkyle et une molécule d'acide nitrique selon un mécanisme assez similaire à celui de l'oxydation par OH de type $\text{RH} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{HNO}_3$.

Cette réaction est néanmoins beaucoup plus lente que celle qui se produit le jour (cf. tableau I.10). La réactivité de l'hydrogène arraché croît avec la substitution du carbone auquel il est rattaché. Ainsi, on peut écrire à propos des réactivités partielles :



Alcane	k_{NO_3} (298 K) molécule ⁻¹ .cm ³ .s ⁻¹
Méthane	<0.1x10 ⁻¹⁷
Ethane	0.14 x10 ⁻¹⁷
Propane	1.7 x10 ⁻¹⁷
n-Butane	4.59 x10 ⁻¹⁷
n-Pentane	8.7 x10 ⁻¹⁷
n-Hexane	11 x10 ⁻¹⁷
n-Heptane	15 x10 ⁻¹⁷
n-Octane	19 x10 ⁻¹⁷
n-Nonane	23 x10 ⁻¹⁷
n-Decane	29 x10 ⁻¹⁷
2-methyl-Propane	10.6 x10 ⁻¹⁷
2-methyl-Butane	16.2 x10 ⁻¹⁷
2-methyl-Pentane	18 x10 ⁻¹⁷
CycloHexane	14 x10 ⁻¹⁷

Tableau I.3 : Constante de vitesse à 298 K des réactions des alcanes avec NO₃ d'après Atkinson^[16].

On constate (tableau I.3) que la constante de vitesse NO₃ + alcane croît de façon monotone (figure I.12) au long d'une série d'alcanes linéaires. Cette tendance est vérifiée non seulement pour les alcanes linéaires mais aussi pour les alcanes substitués. Cependant, Aschmann et al^[48] relèvent que les règles structures-réactivités ne permettent pas de déterminer de façon fiable les constantes de vitesses et les rapports de branchements de cette dernière catégorie d'alcanes avec NO₃.

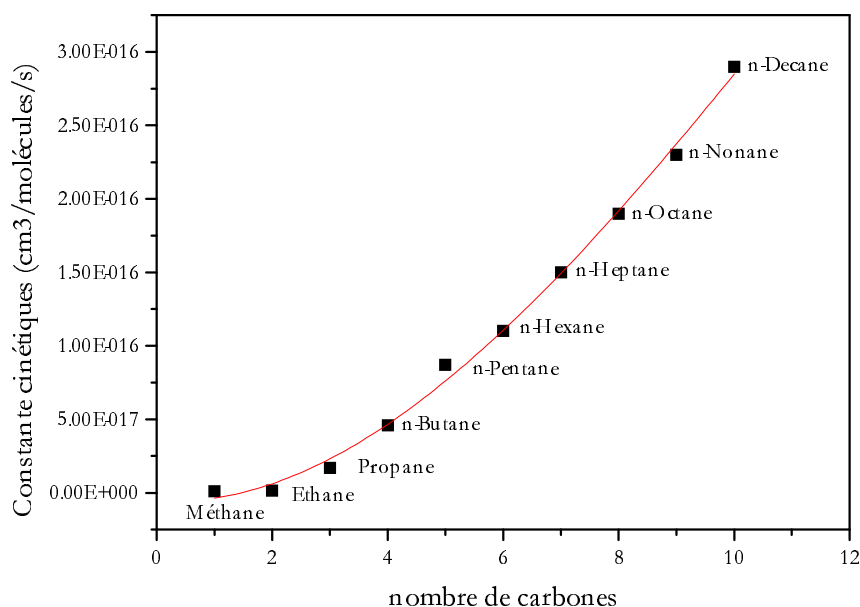


Figure I.12 : Evolution de la constante de vitesse $k_{\text{alcane}+\text{NO}_3}$ à 298 K au long d'une série d'alcanes linéaires.

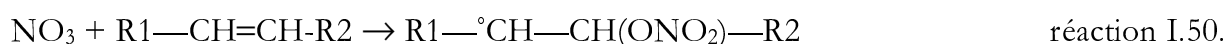
I.2.2.2 Réactivité nocturnes des alcènes

Les alcènes peuvent la nuit réagir sur NO₃ et sur l'ozone (cf. I.1.4). Les vitesses des réactions avec le radical nitrate sont telles que l'oxydation nocturne est, pour la plupart des

alcènes, la voie d'oxydation majoritaire parmi l'ensemble des processus atmosphériques (cf. I.2.3.2 - tableau I.10). C'est la raison pour laquelle elle a fait l'objet de très nombreuses études qui ont permis l'établissement d'une base de données cinétiques bien documentée en ce qui concerne les premières étapes. Cependant, de grandes incertitudes subsistent quant aux mécanismes réactionnels et à la distribution des produits.

Les données cinétiques et les informations sur les produits de réactions permettent de caractériser, de façon cohérente, le mécanisme. Les constantes cinétiques mesurées sont de plusieurs ordres de grandeurs supérieures à celles de l'arrachement d'hydrogène sur les alcanes.

Ces vitesses de réactions s'accroissent avec la substitution de la double liaison (cf. figure I.13), ce qui indique un mécanisme procédant principalement par une addition électrophile de NO₃ sur l'insaturation (réaction I.50).



Le radical nitro-oxy produit peut soit évoluer vers un époxyde et une molécule de NO₂, soit rapidement réagir sur une molécule d'oxygène pour former un radical nitro-oxy peroxy (réaction I.51). La première voie est la voie quasi unique à basse pression mais son rendement chute rapidement quand la pression totale augmente.

Alcène	k _{NO₃} (298 K) molécule ⁻¹ .cm ³ .s ⁻¹
Ethène	2.05 x10 ⁻¹⁶
Propène	9.49 x10 ⁻¹⁵
1-Butène	1.35 x10 ⁻¹⁴
1-Pentène*	1.80 x10 ⁻¹⁴
1-Hexène*	1.50 x10 ⁻¹⁴
cis-2-Butène	3.50 x10 ⁻¹³
trans-2-Butène	3.90x 10 ⁻¹³
2-méthyl-2-Butène	9.37x 10 ⁻¹²
2,3-diméthyl-2-Butène	5.72x 10 ⁻¹¹
cycloPentène	5.3 x10 ⁻¹³
cycloHexène	5.9 x10 ⁻¹³
1,3-cyclo-Hexadiène	1.16 x10 ⁻¹¹
Myrcène	1.1 x10 ⁻¹¹
Ocimène	2.2 x10 ⁻¹¹
Camphène	6.6 x10 ⁻¹³
2-Carène	1.9 x10 ⁻¹¹
3-Carène	9.1 x10 ⁻¹²
α-Pinène	6.16 x10 ⁻¹²
β-Pinène	2.51 x10 ⁻¹²
Sabinène	1.0 x10 ⁻¹¹
α-Terpinène	1.4 x10 ⁻¹⁰
β-Terpinène	2.9 x10 ⁻¹¹

Tableau I.4 : Constantes de vitesse à 298 K des réactions des alcènes avec NO₃ d'après Atkinson⁽¹¹⁶⁾, * d'après Wayne et al (Eurotrac Annual Report 1992 cité dans Le Bras et al,⁽²⁰⁾).

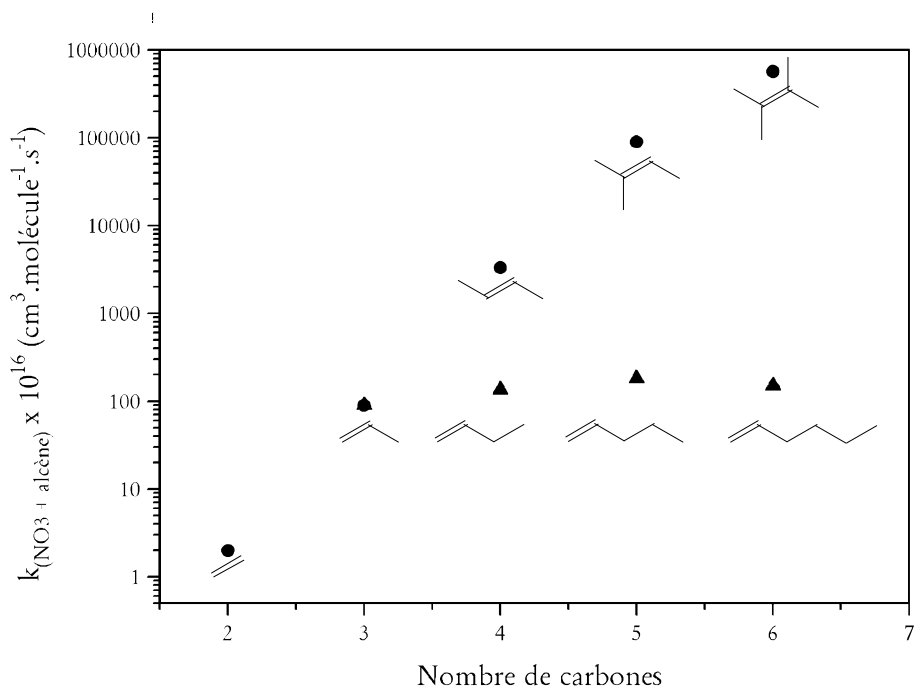
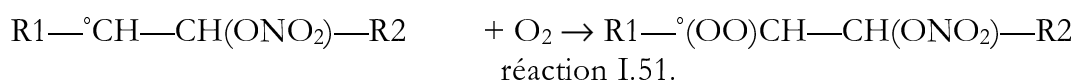
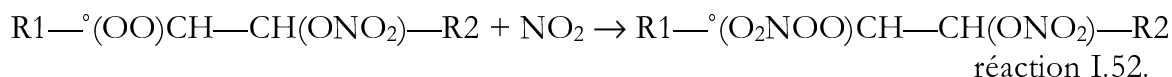


Figure I.13 : Evolution comparée de la réactivité des alcènes à 298 K en fonction du nombre d'atomes de carbone : illustration de l'influence de la substitution de la double liaison sur sa réactivité.

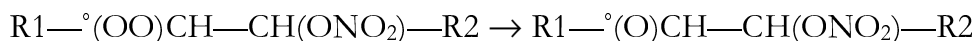
A la pression atmosphérique et dans les conditions troposphériques, on peut considérer la voie conduisant au radical nitro-oxy peroxy comme le chemin réactionnel prépondérant.



Par addition d'une molécule de NO_2 et d'une manière similaire aux réactions conduisant à la formation des PANs, les radicaux nitro-oxy peroxy peuvent alors former des nitro-oxy-peroxy-nitrates.



D'autre part, ces radicaux peuvent suivre les règles générales d'évolution des radicaux peroxy la nuit - règles que nous exposerons ultérieurement (cf. I.2.4.1) - et former des radicaux nitro-oxy-alkoxydes.

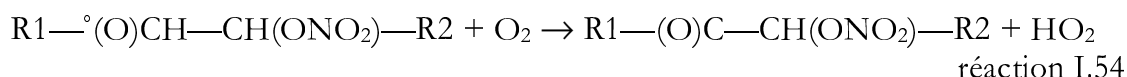


Trois voies s'ouvrent alors pour expliquer le devenir des radicaux nitro-oxy-alkoxydes :

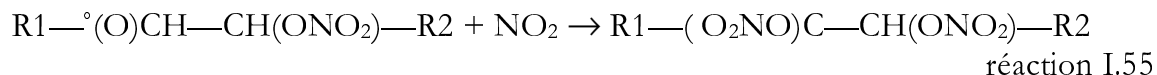
Une décomposition thermique produisant deux composés carbonylés (dans notre exemple des aldéhydes) et du NO_2



Une réaction avec l'oxygène moléculaire pour former HO₂ et un composé carbonyle α-oxy-nitraté.



L'addition d'une molécule de NO₂.



Wayne et al [23] ont pu synthétiser l'ensemble de ces informations en proposant un schéma réactionnel hypothétique pour l'oxydation induite par NO₃ du propène (figure. I.10).

Ces mécanismes revêtent donc une grande importance atmosphérique d'une part, nous l'avons dit, parce qu'il s'agit du devenir principal d'un grand nombre de composés insaturés ou poly-insaturés, et d'autre part parce qu'ils conduisent à des produits peroxy-nitrés dont le rôle de réservoir de NO_x est avéré ou à des composés polynitrés dont la toxicité est grande.

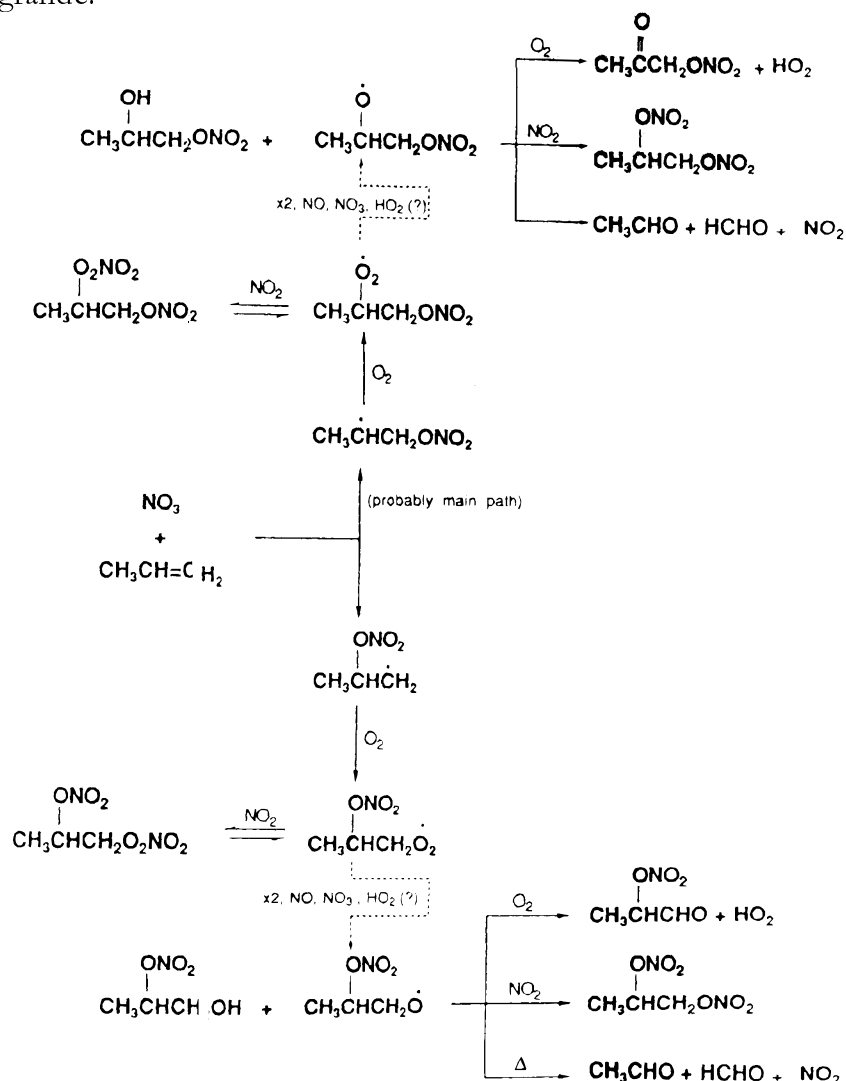


Figure I.14 : Mécanisme d'oxydation du propène proposé par Wayne et al, [23].

I.2.2.3 Réactivité nocturne des composés oxygénés

A nouveau, c'est le radical nitrate qui gouverne la chimie atmosphérique nocturne de ces composés.

a) Alcools : Les alcools réagissent avec NO_3 selon une réaction d'arrachement d'hydrogène. D'une façon générale, on peut écrire que l'hydrogène arraché préférentiellement n'est jamais celui porté par la fonction hydroxyle mais au contraire un hydrogène issu de la chaîne alkyle car la force de la liaison C-H est bien inférieure à celle de la liaison O-H. On a ainsi un mécanisme assez similaire à celui présenté à propos des alcanes mais conduisant à la formation de radicaux hydroxyalkyles (réaction I.56).



Il existe assez peu de données cinétiques à propos de la réactivité de ces composés avec NO_3 . Leur chimie nocturne était, en effet, initialement considérée comme ayant assez peu d'importance puisque les premières études cinétiques des réactions *alcools* + NO_3 indiquaient des vitesses relativement lentes. Néanmoins, on considère que leur taux d'émission doivent s'accroître dans les prochaines années avec la généralisation des carburants automobiles alternatifs. Leur chimie atmosphérique en général, et avec elle leur chimie nocturne, est donc supposée pouvant prendre de l'importance.

Aussi, alors qu'en 1991, Wayne et al^[23] ne pouvaient rapporter dans leurs études bibliographiques que des limites supérieures de réactivité faute de données, on peut aujourd'hui préciser les vitesses de réactions de ces composés puisque de nouvelles études ont été menées. Ainsi, Ljungström et al^[49] ont déterminé les constantes présentées par le tableau I.5. On remarquera que la présence de la fonction alcool accroît de plus de deux ordres de grandeur leur réactivité vis-à-vis du radical nitrate, par rapport aux alcanes correspondants.

Alcool	k_{NO_3} (298 K) molécule ⁻¹ .cm ³ .s ⁻¹
Méthanol	9.0×10^{-16}
Ethanol	1.6×10^{-15}
2-Propanol	4×10^{-15}

Tableau I.5 : Constantes de vitesse à 298 K des réactions des alcools avec NO_3 d'après Langer et al^[49].

b) Aldéhydes : Les réactions entre les aldéhydes et les radicaux nitrate sont des réactions qui présentent un fort intérêt environnemental. En effet, les aldéhydes sont des produits secondaires de la plupart des réactions atmosphériques et se trouve donc en assez grande quantité dans l'atmosphère. D'autre part, la présence de la fonction aldéhyde provoque un accroissement de la réactivité vis-à-vis de NO_3 de deux à trois ordres de grandeur par rapport à celle des alcanes. Enfin, de façon similaire à leur oxydation par OH, la réaction avec NO_3 peut conduire à la formation d'espèces réservoirs de NO_x .

L'attaque de NO_3 se fait uniquement sur l'hydrogène aldéhydique et conduit à la formation d'un radical acyle (réaction I.57).



Ce radical additionne rapidement une molécule d'oxygène et produit un radical peroxyacyle - RCO₃ (réaction I.58).



De la même façon que pendant la journée, deux voies sont alors possibles :
 - l'addition réversible de NO₂ et la formation de nitrates de peroxyacyles (réaction I.32) ou
 - la réduction du radical peroxyacyle selon une réaction similaire à I.31.

Cependant, la nuit, le monoxyde d'azote est pratiquement inexistant ; les voies secondaires que nous n'avions pas évoquées à propos de la chimie diurne prennent alors de l'importance. Il s'agit principalement de réactions entre les radicaux RCO₃ et RO₂ et entre RCO₃ et NO₃. Nous discuterons plus avant des mécanismes alternatifs qui permettent la poursuite des chaînes d'oxydations (cf. I.2.4.3). Cependant, à ce point de la présentation des mécanismes d'oxydation nocturne de COV, il convient d'indiquer que cette modification des importances relatives des mécanismes qui permettent cette poursuite peut conduire à une modification du rapport de branchement entre la destruction du radical RCO₃ et l'addition de NO₂. Les bilans de formations des PANs pourraient alors être affectés, ce qui constitue un élément supplémentaire quant à l'importance des réactions Aldéhydes + NO₃. Wayne et al [23] rapportent les valeurs suivantes pour ces réactions :

Aldéhydes	k _{NO3} (298 K) molécule ⁻¹ .cm ³ .s ⁻¹
Formaldéhyde	6.8 x10 ⁻¹⁶
Acétaldéhyde	2.8 x10 ⁻¹⁵
Acroléine	1.16 x10 ⁻¹⁵
Crotonaldéhyde	5.1 x10 ⁻¹⁶

Tableau I.6 : Constantes de vitesse à 298 K des réactions des aldéhydes avec NO₃ d'après Wayne et al [23]

Enfin, les cétones qui n'ont pas d'hydrogène aldéhydique, présentent, elles, une réactivité tout à fait comparable à celle de l'alcane inférieur correspondant.

I.2.2.4 Réactivité nocturne des composés aromatiques

Comme nous l'avons déjà indiqué (cf. I.1.4.4), la chimie des composés aromatiques présente un intérêt environnemental très fort. Elle est néanmoins extrêmement mal connue du point de vue mécanistique. Les réactions impliquant le radical nitrate n'échappent pas à cette réalité. L'effort de recherche fourni sur ce sujet a néanmoins conduit à la formation d'une base de données assez bien documentée sur les constantes cinétiques des premières étapes des chaînes d'oxydation d'un assez grand nombre de composés aromatiques.

Aromatiques	k _{NO3} (298 K) molécule ⁻¹ .cm ³ .s ⁻¹
Benzène	<3.2 x10 ⁻¹⁷
Toluène	6.9 x10 ⁻¹⁷
o-Xylène	3.7 x10 ⁻¹⁶
m-Xylène	2.4 x10 ⁻¹⁶
p-Xylène	4.4 x10 ⁻¹⁶
1,2,3 triméthylBenzène	2.2 x10 ⁻¹⁵
1,2,4-triméthylBenzène	2.0 x10 ⁻¹⁵
Phénol	3.6 x 10 ⁻¹²
o-Crésol	2.2 x 10 ⁻¹¹

m-Crésol	1.7×10^{-11}
p-Crésol	2.4×10^{-11}
Benzaldéhyde	2.5×10^{-15}
méthoxyBenzène	2.1×10^{-16}

Tableau I.7 : Constantes de vitesse à 298 K des réactions des aromatiques avec NO_3 d'après Wayne et al [23].

Les valeurs indiquées dans le tableau I.7 sont celles proposées par Wayne et al[23]. Il faut cependant prendre en compte le fait que même les constantes cinétiques des premières réactions souffrent d'incertitude assez élevée puisque les valeurs proposés par Atkinson[50] sont affectées d'une incertitude relative de $\pm 50\%$.

Il ressort de ces études que le radical nitrate est très peu réactif avec le benzène et ne présente qu'une faible réactivité vis-à-vis des composés aromatiques substitués par une ou plusieurs chaînes alkyles. Cependant, NO_3 réagit très rapidement avec les composés aromatiques oxygénés tels que le phénol ou les crésols. On notera que les crésols sont justement des produits d'oxydations diurnes des aromatiques. Il est donc envisageable qu'il puisse y avoir un relais jours/nuits dans les chaînes d'oxydation complètes des aromatiques.

D'un point de vue mécanistique, il y a un accord assez général pour estimer que le radical nitrate attaquerait de façon réversible le cycle aromatique formant un adduit instable qui pourrait soit se redécomposer soit se réarranger en arrachant un hydrogène sur l'un des substituants.

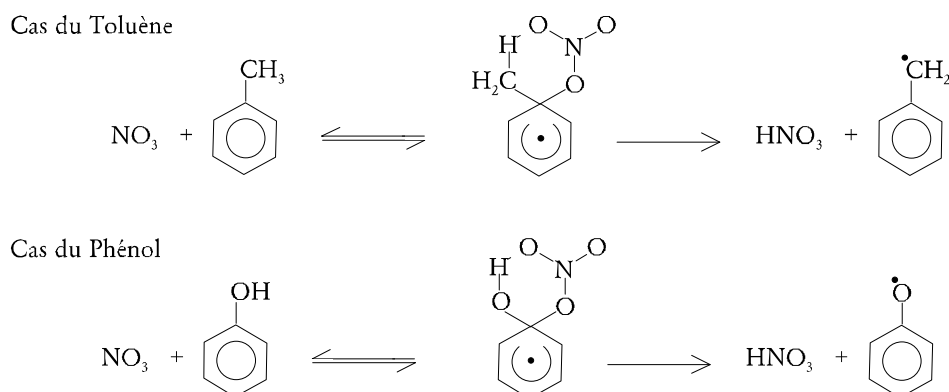


Figure I.15 : Mécanismes hypothétiques des premières étapes d'oxydation par NO_3 du toluène et du phénol.

Les étapes suivantes sont extrêmement mal déterminées et la connaissance de la distribution des produits de réaction est très parcellaire du fait de la très grande diversité des voies d'évolution des radicaux aromatiques $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\bullet$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^\bullet$. Néanmoins, un certain nombre de produits ont pu être détectés. Parmi ceux-ci des rendements relativement importants de nitro-phénols ont été détectés, ce qui semblerait indiquer la possibilité d'une attaque secondaire de NO_2 . Par ailleurs, ces composés présentent une grande toxicité pour l'homme.

Réactif	Produit	Rendement
Phénol	2-nitro-Phénol	$25 \pm 5 \%$
o-Crésol	6-méthyl-2-nitroPhénol	$13 \pm 2 \%$
m-Crésol	3-méthyl-2-nitroPhénol	$17 \pm 3 \%$
	5-méthyl-2-nitroPhénol	$20 \pm 4 \%$
p-Crésol	4-méthyl-2-nitroPhénol	$74 \pm 16 \%$

Tableau I.8 : Rendement en nitro-phénol lors de l'oxydation des phénols par NO₃ d'après Atkinson et al,^[51].

I.2.2.5 Réactivité nocturne des composés soufrés réduits

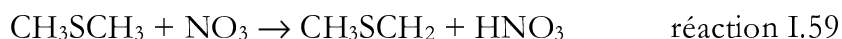
Les organo-soufrés réduits ont été estimés comme pouvant représenter 25% du soufre gazeux dans l'atmosphère (Andreae et al^[52]). Parmi ceux-ci les composés les plus importants sont le sulfure de diméthyle (DMS), le sulfure d'hydrogène (H₂S) et les alkyles mercaptans^[52]. Or la réactivité de NO₃ vis-à-vis de ces composés est telle qu'elle constitue le puits le plus important de soufre réduit dans l'atmosphère devant la réaction avec OH.

D'après Wayne et al, la forte réactivité de NO₃ avec les mercaptans, les sulfures et les disulfures (tableau I.9) est le signe d'un mécanisme réactionnel passant par une étape d'addition sur le soufre. Par ailleurs, le fait que la tendance réactionnelle suive la règle : $k_{\text{NO}_3+\text{H}_2\text{S}} < k_{\text{NO}_3+\text{CH}_3\text{SH}} < k_{\text{NO}_3+\text{CH}_3\text{SCH}_3} < k_{\text{NO}_3+\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2\text{H}_5}$ est interprété comme le signe d'une addition électrophile sur l'atome de soufre.

Soufrés réduits	k_{NO_3} (298 K) molécule ⁻¹ .cm ³ .s ⁻¹
Sulfure d'hydrogène	<6 x10 ⁻¹⁶
Méthanethiol	9.7 x10 ⁻¹³
Ethanethiol	1.3 x10 ⁻¹²
Sulfure de diméthyle	9.7 x10 ⁻¹³
Sulfure de diéthyle	4.3 x10 ⁻¹²
Disulfure de diméthyle	4.6 x10 ⁻¹³

Tableau I.9 : Constantes de vitesse à 298 K des réactions des soufrés réduits avec NO₃ d'après Wayne et al (^[23]).

Bien que la toute première étape de l'oxydation du sulfure de diméthyle soit probablement une addition sur l'atome de soufre, les travaux de Butkovskaya et Le Bras^[53] ont montré que l'adduit se décomposait totalement et très rapidement pour produire un radical CH₃SCH₂[°] et de l'acide nitrique. Le bilan (réaction I.59) est donc tout à fait similaire à une pure réaction d'arrachement d'hydrogène.



Les études en chambre de simulation de Jensen et al ^[54,55] sur le DMS et sur ses homologues supérieurs ont permis de clarifier la suite du schéma réactionnel, notamment en identifiant un certain nombre de produits (figure I.16).

I.2.3.1 Notion de durée de vie

Afin de pouvoir comparer ces processus entre eux, nous nous proposons d'utiliser la notion de durée de vie relative à un processus unique. Au cours de ce premier chapitre, nous avons largement utilisé la notion de durée de vie et il convient ici d'en préciser la définition.

D'une façon générale, la durée de vie τ (en anglais *e-lifetime*) est le temps nécessaire à un composé A de concentration initiale $[A]_0$ pour atteindre, dans un système fermé où tous les paramètres seraient maintenus stationnaires, la concentration :

$$[A]_{\tau} = [A]_0/e \quad \text{équation I.5}$$

(avec e coefficient de Neper ~ 2.718).

On parlera ainsi de durée de vie apparente en mesurant la concentration du composé A et en déterminant le temps nécessaire pour satisfaire I.5.

D'autre part, et cette notion a été très utilisée précédemment, on parlera de durée de vie relative à tel ou tel processus en définissant le temps nécessaire pour que, par le seul processus considéré, soit satisfaite l'équation I.5. On détermine ce temps par la connaissance de la vitesse du processus considéré.

Par exemple, soit la réaction du DMS sur NO_3 (réaction I.59), on a :

$$-\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_{\text{NO}_3+\text{DMS}} \cdot [\text{NO}_3] \cdot [\text{DMS}] \quad \text{équation I.6}$$

Calculer la durée de vie du DMS par ce processus revient à considérer les concentrations en radicaux nitrate comme stationnaires. L'entité $k_{\text{NO}_3+\text{DMS}} \cdot [\text{NO}_3]$ devient une constante k' ; les solutions de l'équation différentielle I.6 sont donc de la forme :

$$[\text{DMS}] = [\text{DMS}]_0 \cdot e^{(-k' \cdot t)} \quad \text{équation I.7}$$

L'équation I.5 est donc satisfaite pour :

$$t = \tau = \frac{1}{k_{\text{NO}_3+\text{DMS}} \cdot [\text{NO}_3]} \quad \text{équation I.8}$$

I.2.3.2 Tableau comparatif

Du point de vue d'un composé organique volatil, le calcul de la durée de vie relative à un processus permet de déterminer si cette voie d'évolution doit être prise en compte ou au contraire être négligée devant les autres voies. Aussi, dans le tableau I.10., les lignes grisées indiquent les composés organiques volatils dont la durée de vie relative à l'oxydation par NO_3 est au maximum dix fois supérieure à celle relative à l'oxydation par un des deux autres processus. L'oxydation par NO_3 des composés identifiés de cette façon est donc susceptible de présenter un impact environnemental non négligeable. Ce tableau dont le but est de mettre sur un même plan les différents processus d'oxydations afin de les comparer, ne prend pas en compte l'alternance jour/nuit. Sa lecture impose donc de supposer les taux d'émission constants et la durée des jours égale à celle des nuits.

Afin d'établir le tableau présenté ici, nous avons utilisé les concentrations en agresseurs suivantes :

- pour O_3 de 9.8×10^{11} molécule.cm⁻³ soit 40 ppb, c'est-à-dire une concentration typique d'un milieu non-pollué de l'hémisphère nord (Marenco et al^[4])
- pour OH de 2×10^6 molécule.cm⁻³ soit 0.08 ppt, correspondant à un environnement diurne faiblement pollué (Ehhalt et al^[14])
- et pour NO_3 de 3.7×10^8 molécule.cm⁻³ soit 15 ppt pour un environnement nocturne modérément pollué (cf. I.2.1.5).

Les données cinétiques sont extraites de Atkinson et al^[16,51,56] sauf * Wayne et al^[57] et † Jensen et al^[55].

Composés	k_{O_3}	k_{OH}	k_{NO_3}	τ_{O_3} (secondes)	τ_{OH} (secondes)	τ_{NO_3} (secondes)
Alcanes						
Méthane	-	6.18×10^{-15}	$< 1.00 \times 10^{-19}$	-	8.1×10^7	$> 2.7 \times 10^9$
Ethane	-	2.54×10^{-13}	1.40×10^{-18}	-	2.0×10^6	1.9×10^9
Propane	-	1.12×10^{-12}	1.70×10^{-17}	-	4.4×10^5	1.6×10^8
n-Butane	-	2.44×10^{-12}	4.59×10^{-17}	-	2.0×10^5	5.9×10^7
2-méthyl-Propane	-	2.19×10^{-12}	1.06×10^{-16}	-	2.2×10^5	2.5×10^7
n-Pentane	-	4.00×10^{-12}	8.70×10^{-17}	-	1.2×10^5	3.1×10^7
2-méthyl-Butane	-	3.70×10^{-12}	1.62×10^{-16}	-	1.3×10^5	1.7×10^7
n-Hexane	-	5.61×10^{-12}	1.10×10^{-16}	-	8.9×10^4	2.4×10^7
cyclo-Hexane	-	7.21×10^{-12}	1.40×10^{-16}	-	6.9×10^4	1.9×10^7
Alcènes						
Ethène	1.59×10^{-18}	8.52×10^{-12}	2.05×10^{-16}	6.4×10^5	5.9×10^4	1.3×10^7
Propène	1.01×10^{-17}	2.63×10^{-11}	9.49×10^{-15}	1.0×10^5	1.9×10^4	2.9×10^5
1-Butène	9.64×10^{-18}	3.14×10^{-11}	1.35×10^{-14}	1.0×10^5	1.6×10^4	2.0×10^5
2-méthyl-Propène	1.13×10^{-17}	5.14×10^{-11}	3.32×10^{-13}	9.4×10^4	9.7×10^3	8.1×10^3
Cis-2-Butène	1.25×10^{-16}	5.64×10^{-11}	3.50×10^{-13}	8.1×10^3	8.8×10^3	7.7×10^3
trans-2-Butène	1.90×10^{-16}	6.40×10^{-11}	3.90×10^{-13}	5.3×10^3	7.8×10^3	6.9×10^3
2-méthyl-2-Butène	4.03×10^{-16}	8.69×10^{-11}	9.37×10^{-12}	2.5×10^3	6.7×10^3	2.9×10^2
2,3-diméthyl-2-Butène	1.13×10^{-15}	1.10×10^{-10}	5.72×10^{-11}	9.0×10^2	4.5×10^3	4.7×10^1
1,3-Butadiène	6.30×10^{-18}	6.66×10^{-11}	1.00×10^{-13}	1.6×10^5	7.8×10^3	2.7×10^5
2-méthyl-1,3-Butadiène	1.28×10^{-17}	1.01×10^{-10}	6.78×10^{-13}	7.9×10^4	4.9×10^3	4.0×10^3
Alcènes « biotiques »						
Isoprène*	1.20×10^{-17}	1.00×10^{-10}	1.00×10^{-12}	8.5×10^5	5.0×10^3	2.7×10^3
α -Pinène*	8.40×10^{-17}	5.37×10^{-11}	6.16×10^{-12}	1.2×10^5	9.3×10^3	4.4×10^2
β -Pinène*	2.10×10^{-17}	7.89×10^{-11}	2.51×10^{-12}	4.8×10^5	6.3×10^3	1.0×10^2
Limonène*	6.40×10^{-16}	1.71×10^{-10}	1.22×10^{-11}	1.5×10^3	2.9×10^3	2.2×10^2
Myrcène	4.70×10^{-16}	2.15×10^{-10}	1.10×10^{-11}	2.1×10^3	2.3×10^3	2.4×10^2
2-Carène	1.20×10^{-16}	8.00×10^{-11}	1.90×10^{-11}	8.5×10^3	6.2×10^3	1.4×10^2
3-Carène	1.20×10^{-16}	8.80×10^{-11}	9.10×10^{-12}	8.5×10^3	5.6×10^3	2.9×10^2
α -Phellandrène	1.20×10^{-14}	1.70×10^{-10}	7.30×10^{-11}	8.5×10^1	2.9×10^3	3.7×10^1
β -Phellandrène	1.80×10^{-16}	1.40×10^{-10}	1.30×10^{-11}	5.6×10^3	3.5×10^3	2.1×10^2
Camphène	9.00×10^{-19}	5.30×10^{-11}	6.60×10^{-13}	1.1×10^6	9.4×10^3	4.1×10^3
Sabinène	8.07×10^{-17}	1.17×10^{-10}	1.00×10^{-11}	1.2×10^4	4.2×10^3	2.7×10^2
Aromatiques						
Benzène	1.70×10^{-22}	1.23×10^{-12}	$< 3.70 \times 10^{-19}$	6.0×10^3	4.1×10^5	$> 7.3 \times 10^7$
Toluène	4.10×10^{-22}	5.96×10^{-12}	4.50×10^{-17}	2.8×10^9	8.4×10^4	6.0×10^7
o-xylène	1.70×10^{-21}	1.37×10^{-11}	2.63×10^{-16}	6.0×10^8	3.6×10^4	1.0×10^7
m-xylène	8.50×10^{-22}	2.36×10^{-11}	1.50×10^{-16}	1.0×10^9	2.1×10^4	1.8×10^7
p-xylène	1.40×10^{-21}	1.43×10^{-11}	3.17×10^{-16}	7.8×10^9	3.5×10^5	8.5×10^6
Phénol	-	2.63×10^{-11}	3.78×10^{-12}	-	1.9×10^4	7.1×10^2
o-Crésol	2.60×10^{-19}	4.20×10^{-11}	1.37×10^{-11}	3.9×10^6	1.2×10^4	1.9×10^2
m-Crésol	1.90×10^{-18}	6.40×10^{-11}	9.74×10^{-12}	5.3×10^5	7.8×10^3	2.8×10^2
p-Crésol	4.70×10^{-19}	4.70×10^{-11}	1.07×10^{-11}	2.1×10^6	1.1×10^4	2.5×10^2
2-nitro-Phénol	-	9.00×10^{-13}	$< 2.00 \times 10^{-14}$	-	5.5×10^5	$> 1.3 \times 10^5$
Oxygénés						
Formaldéhyde	-	9.37×10^{-12}	7.15×10^{-16}	-	5.3×10^4	3.8×10^6
Acétaldéhyde	-	1.58×10^{-11}	2.36×10^{-15}	-	3.1×10^4	1.1×10^6
Méthanol	$< 2.1 \times 10^{-20}$	9.44×10^{-13}	2.10×10^{-16}	$> 4.8 \times 10^7$	5.3×10^5	1.3×10^7
Ethanol	$< 6.4 \times 10^{-21}$	3.27×10^{-12}	$< 9.00 \times 10^{-16}$	$> 1.6 \times 10^8$	1.5×10^5	$> 3.0 \times 10^6$
Soufrés						
Sulfure de diméthyle*	$< 8.00 \times 10^{-19}$	5.32×10^{-12}	1.00×10^{-12}	$> 1.3 \times 10^6$	9.4×10^4	2.7×10^3
Sulfure de diéthyle†	-	1.16×10^{-11}	4.8×10^{-12}	-	4.3×10^4	5.6×10^2
Sulfure de dihydrogène*	-	4.80×10^{-12}	$< 1.00 \times 10^{-15}$	-	1.0×10^5	$> 2.7 \times 10^6$
Méthanéthiol*	-	3.30×10^{-11}	9.20×10^{-13}	-	1.5×10^4	2.9×10^3
Ethanéthiol*	-	4.70×10^{-11}	1.30×10^{-12}	-	1.0×10^4	2.1×10^3
diSulfure de diméthyle*	-	2.30×10^{-10}	7.00×10^{-13}	-	2.1×10^3	3.8×10^3

Tableau I.10. : Tableau comparatif des réactivités des composés organiques volatils vis-à-vis de O_3 , OH et NO_3 .

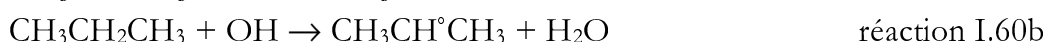
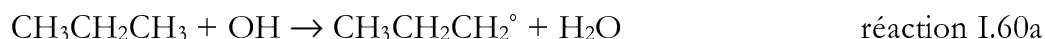
Une vue très schématique de la réactivité du radical nitrate sur les composés organiques volatils pourrait conduire à penser que ces processus d'oxydation diffèrent de ceux induit par OH seulement par les constantes cinétiques de la première étape. En fait si cette approximation est valide pour les composés tels que les alcanes et les aldéhydes, elle est tout à fait erronée pour les composés insaturés biogéniques, les aromatiques et même les soufrés réduits. On notera que ces espèces sont justement celles qui réagissent le plus rapidement avec NO₃ et dont la voie d'oxydation par le radical va donc avoir l'impact environnemental le plus fort.

I.2.4 Les chaînes d'oxydation des composés organiques volatils et le contraste jour/nuit

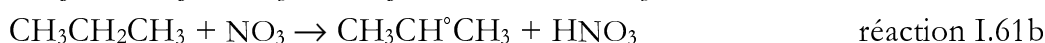
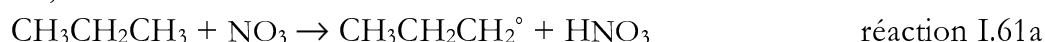
L'oxydation en phase gazeuse homogène des composés organiques volatils se produit selon des schémas réactionnels qui ont lieu aussi bien le jour que la nuit. Il existe cependant de grandes différences de milieu, tant du point de vue de la composition chimique que des conditions physiques entre l'atmosphère nocturne et l'atmosphère diurne. Nous nous proposons avec cette sous-partie d'examiner l'impact éventuel que ces modifications physico-chimiques du milieu peuvent avoir sur ces chaînes réactionnelles. Pour ce faire, nous prendrons l'exemple du Propane.

I.2.4.1 Devenir des radicaux peroxydes

Nous avons vu que la plupart des réactions d'attaques des COV conduisent très rapidement et souvent intégralement à la formation de radicaux peroxydes (réactions I.18, I.25, I.29, I.51, I.58 ou encore I.49, I.56 et I.59 suivies d'addition d'oxygène moléculaire). Le jour, on a :



ou la nuit,



suivi, jour et nuit, de

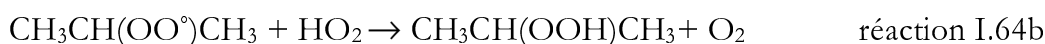
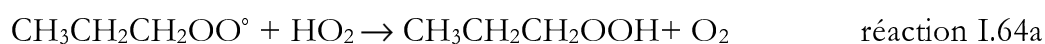


D'une façon générale, ces radicaux vont évoluer dans l'atmosphère selon cinq voies distinctes et d'importances relatives très différentes :

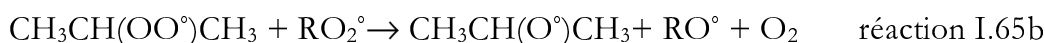
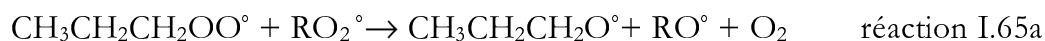
1) la réduction par NO



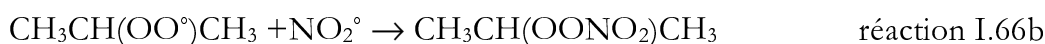
2) la formation d'hydroperoxydes



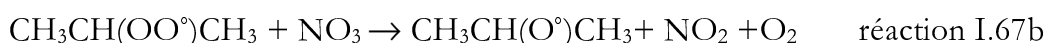
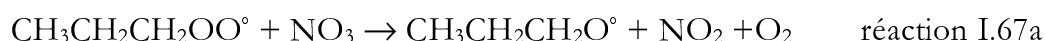
3) la réaction sur un autre radical peroxy



4) la formation d'un nitrate de peroxy



5) la réaction sur le radical nitrate



Les quatre premières voies peuvent se produire le jour. Néanmoins, en dehors des zones présentant de très faibles taux de NO_x , la voie de réduction par le monoxyde d'azote (1) constitue à elle seule la voie d'évolution extrêmement majoritaire des radicaux peroxy.

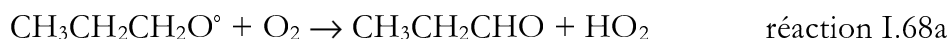
Dès le début de la nuit, les concentrations en NO chutent rapidement puisque celui-ci n'est plus produit par la photolyse de NO_2 et qu'il est rapidement « dosé » par l'ozone. En ce qui concerne HO_2 , avec l'arrêt des photolyses et donc de la production photochimique d' OH , ses concentrations prennent rapidement des valeurs très faibles. Au contraire, les radicaux nitrate ont pu s'accumuler. Seules les trois dernières voies restent donc opérationnelles pour assurer le devenir des radicaux peroxy.

Ces chemins réactionnels conduisent tous à la production de radicaux alcoyle, mais la distribution des différents rapports de branchements est profondément perturbée par rapport à la situation diurne. D'autre part, la production d'hydroperoxydes est pratiquement annulée. Enfin, la réaction I.67, en prenant de l'importance, peut constituer un puits efficace de radicaux nitrate.

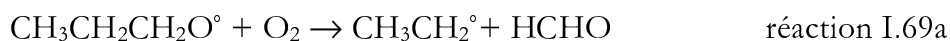
I.2.4.2 Devenir des radicaux alcoyle

Les radicaux alcoyle issus de la réduction des radicaux peroxy peuvent évoluer selon au moins deux voies :

1) La réaction avec l'oxygène moléculaire conduisant à la formation d'aldéhydes ou de cétones



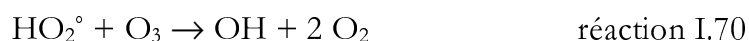
2) La décomposition monomoléculaire





3) Pour les composés les plus longs (au moins cinq carbones), il existe la possibilité d'une isomérisation 1-5 ou 1-4 procédant par un transfert d'hydrogène au cours d'un réarrangement interne passant par une structure intermédiaire à 6 ou 5 centres respectivement. Cette réaction conduit à la formation d'un radical alkyle γ - ou δ -hydroxylé qui va rapidement additionner une molécule d'oxygène pour reformer un radical peroxy.

Comme on peut le constater, le passage du jour à la nuit n'affecte pas ces réactions. On notera que les réactions de la forme I.68 conduisent à la production de radicaux HO₂. Or, il existe des processus qui permettent, la nuit, de convertir les radicaux HO₂ en OH tels que :



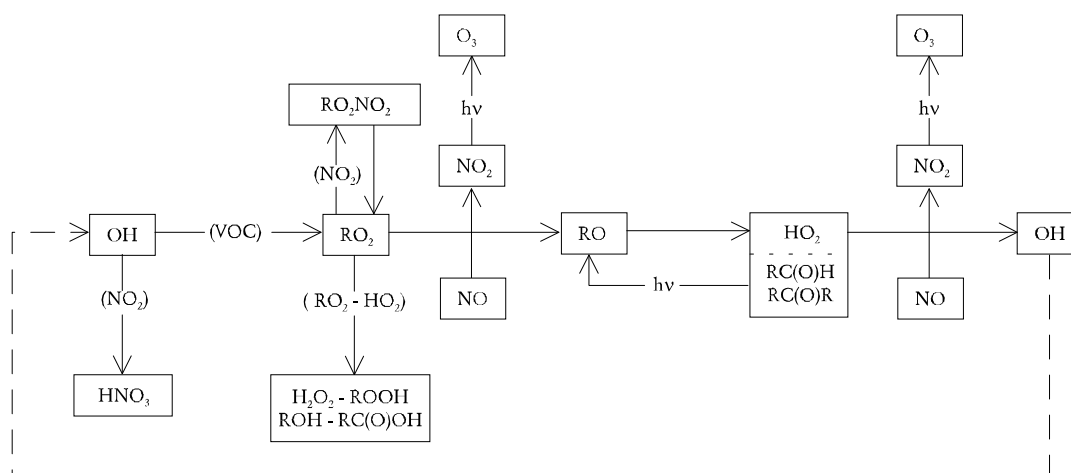
Et, par ailleurs, la réaction avec NO₃ est maintenant bien établie (Mellouki et al, [58]).



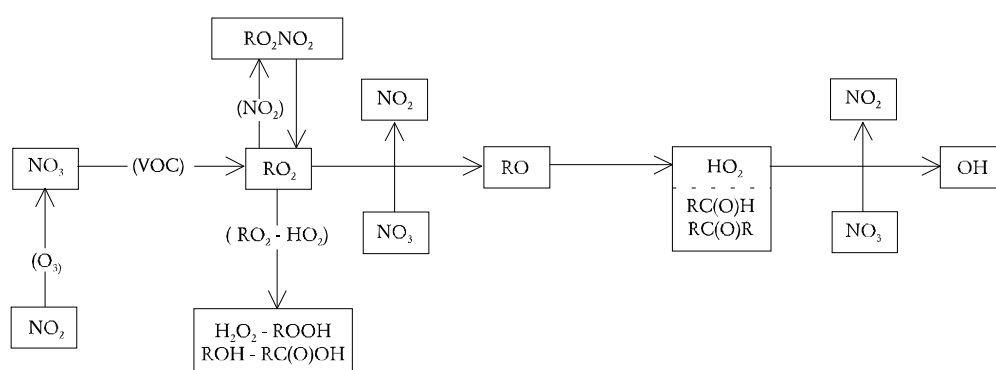
Cette séquence de réactions pourrait donc constituer, la nuit, une source conséquente de radicaux OH^[6].

La chimie des radicaux alkoxyles couplée à celle des peroxyes prend alors une importance indéniable dans la maîtrise de la totalité des schémas réactionnels nocturnes. Le fait que les importances relatives de ces processus soient encore très mal connues est un des éléments qui rendent problématique la quantification de la production d'OH nocturne.

La figure I.17. montre quelle place prennent les réactions de réduction des radicaux peroxye par le radical nitrate dans les schémas d'oxydation qui se déroulent en absence de NO et combien les réactions des radicaux alkoxye sont une étape déterminante dans la production de radicaux OH.



Mécanisme d'oxydation des COV pendant le jour



Mécanisme d'oxydation des COV pendant la nuit

Figure I.17. : Comparaison des mécanismes d'oxydation nocturne et diurne des composés organiques volatils, d'après Le Bras et al^[59]

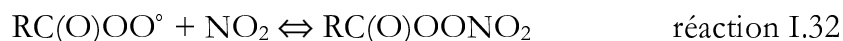
Si on considère l'ensemble du mécanisme d'oxydation nocturne des composés organiques volatils (figure I.17.), on peut remarquer que la production nocturne d'un radical OH nécessite la consommation d'au moins un radical NO₃ afin de permettre la réduction, en absence de NO, des radicaux peroxydes. En effet, les réactions entre radicaux peroxydes étant trop lentes, du fait de la faiblesse des niveaux de ces espèces, l'ensemble du schéma réactionnel nocturne constitue un mécanisme en stade et non un mécanisme en chaîne comme celui qui s'établit le jour.

Les réactions qui permettent la production d'OH nocturne, n'augmentent donc pas la capacité oxydante de l'atmosphère vis à vis des composés organiques volatils. Par contre, elles peuvent modifier la distribution des composés oxydés la nuit. Ainsi, la capacité oxydante de l'atmosphère nocturne vis à vis des composés organiques volatils peu réactifs avec NO₃ mais facilement oxydable par OH est augmentée alors que celle vis à vis des composés organiques très réactifs avec NO₃ est atténuée.

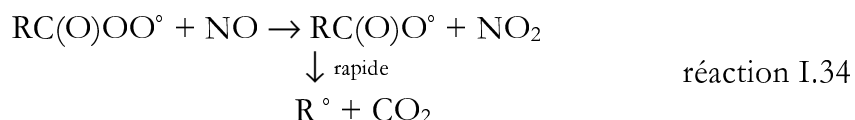
I.2.4.3 Les nitrates de peroxyacyle

Nous avons vu comment l'oxydation des polluants secondaires que sont les aldéhydes conduit à la formation de radicaux peroxyacyles, et ce tant le jour que la nuit.

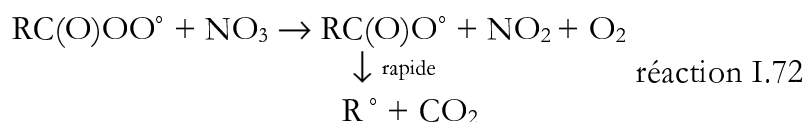
Ceux-ci sont en équilibre avec leurs homologues nitrés



Le jour, la réaction I.34 conduit, de manière similaire à la réaction I.63, à la réduction des RCO_3° . Ce phénomène déplace l'équilibre I.32 et constituer le puits chimique de PANs le plus efficace.



Pour les mêmes raisons que pour la réaction I.63 (cf. I.2.4.1), cette réaction ne peut plus avoir lieu la nuit. Mais on sait aujourd'hui^[60] que l'on doit prendre en considération la réaction :



Des études ont été réalisées (Canosa-Mas et al^[61]) afin d'étudier l'impact atmosphérique de cette réaction. Elles montrent que l'importance de ce processus varie fortement avec la température qui influe simultanément sur la vitesse de la réaction I.72 et sur la constante de dissociation du PAN. Les simulations qui ont été menées^[61] indiquent que l'introduction dans un modèle de chimie de l'atmosphère de cette réaction peut conduire à des concentrations nocturnes en radicaux OH de l'ordre de 10^5 molécules.cm⁻³. Les tests de sensibilité indiquent alors que les concentrations en radicaux hydroxyle de nuit atteindraient entre 1% et 15% de celles rencontrées le jour. Les enseignements rassemblés à propos de la chimie des peroxydes en général restent valables pour les peroxyacyles mais leur importance environnementale est accrue par le rôle particulièrement déterminant que jouent les PANs dans l'atmosphère.

1.3 Conclusion

I.3.1 Conséquences environnementales de la chimie nocturne du radical nitrate

I.3.1.1 L'acidification de l'atmosphère

De nombreuses voies dans la chimie troposphérique de NO_3 conduisent à la formation d'acide nitrique, qu'il s'agisse de sa production directe par les différentes réactions d'arrachement d'hydrogène sur les composés organiques volatils ou par l'hydrolyse hétérogène de l'hémipentoxyde d'azote. L'acide nitrique, massivement formé au cours des processus de chimie nocturne, ne présente que très peu de puits chimiques. Son seul devenir en phase gazeuse est constitué par sa réaction sur OH donnant NO_3 et de l'eau, suivie par la photolyse de NO_3 redonnant NO_2 . Il est donc principalement

éliminé du réacteur atmosphérique homogène par dépôt sec ou par dissolution et contribue ainsi à l'acidification des précipitations.

I.3.1.2 L'oxydation des COV

Le radical nitrate remplace, dès le crépuscule, OH dans son rôle d'agresseur primaire des composés organiques volatils. Cependant, la distribution en fonction de la nature des COV de la vitesse des processus d'oxydation est profondément modifiée. Typiquement, l'oxydation des alcanes et des alcoyles benzènes se trouve réduite alors que celle des alcènes reste notable et surtout que celle des aromatiques oxygénés, des soufrés est accélérée. L'existence de NO₃ explique que la nuit ne soit pas une période de « répit » chimique. Plus encore, les produits secondaires des réactions d'oxydation initiées par NO₃ peuvent présenter des toxicités^[62] plus grandes que ceux formés le jour (ex : nitrophénols, nitronaphtalènes, nitrocarbonylés, nitrates organiques...). Par ailleurs, ils peuvent jouer le rôle de réservoirs temporaires de NO_x en étant à leurs tours oxydés et en réemettant du dioxyde d'azote.

I.3.1.3 La génération de radicaux

Enfin nous avons montré que les chaînes d'oxydation nocturne des COVs conduisaient à la formation de quantités conséquentes de radicaux peroxy et que ceux-ci pouvaient réagir sur eux-même et, plus favorablement encore sur NO₃, pour conduire à la formation de radicaux alcoylés, ceux-ci conduisant rapidement à la formation de HO₂. NO₃ peut alors assurer la conversion HO₂/OH. Ainsi ces schémas réactionnels conduisent à la formation de radicaux hydroxyles.

I.3.2 Quels besoins de connaissances nouvelles ?

Les conséquences majeures liées à l'existence d'une chimie gouvernée par NO₃ décrites ci-dessus, déterminent les efforts de recherche à produire pour mieux maîtriser la chimie de l'atmosphère nocturne.

D'une façon générale, les réactions chimiques qui sont propres au réacteur atmosphérique nocturne sont mal connues. Leur étude et plus encore leur prise en compte dans les études globales de chimie de l'atmosphère constituent un champs de recherche récent et encore en développement.

Les vitesses et les mécanismes des processus d'attaque initiale ont besoin d'être mieux déterminés dans certains cas pour mieux prendre en compte les taux de production d'acide nitrique et les effets de ces attaques sur les niveaux de NO₃.

Les phénomènes de réactivité hétérogène du couple NO₃/N₂O₅ sont un vaste champ d'investigation qui devrait permettre de mieux comprendre les influences de la météorologie sur les niveaux nocturnes de radicaux et la production d'acide nitrique.

L'étude complète des schémas d'oxydation et des produits formés est nécessaire pour pouvoir quantifier les liens entre émissions de composés primaires et formations d'espèces réservoirs ou de polluants secondaires toxiques.

Enfin, la découverte récente de mécanismes conduisant à la production nocturne de radicaux OH a ouvert une voie de recherche nouvelle qu'il est nécessaire d'explorer afin de pouvoir estimer les quantités de radicaux produits et leur impact sur les mécanismes d'oxydation nocturne. Cela implique d'étudier plus avant la chimie de

radicaux peroxy entre eux et avec NO_3 , mais aussi celle des radicaux alcoxylés dont nous avons montré que les différents rapports de branchements pouvaient affecter les productions d'OH.

I.3.3 Quelles méthodes d'études ?

Plusieurs approches complémentaires coexistent dans la communauté des chimistes de l'atmosphère pour tenter de répondre aux questions posées ci-dessus. Elles sont souvent caractérisées par des méthodes expérimentales différentes.

Les méthodes telles la photolyse-éclair ou les réacteurs à écoulement permettent l'étude très précise de fragments très courts de chaînons réactionnels. Ces méthodes qui utilisent des systèmes chimiques extrêmement simples au regard de la complexité atmosphérique sont très performantes pour produire des informations cinétiques très fiables mais souvent très pauvres en informations mécanistiques. Par ailleurs, les résultats de réacteurs à écoulement sont parfois difficilement extrapolables aux conditions atmosphériques car ils sont obtenus à des pressions faibles (quelques centaines de torr) alors que de nombreuses réactions d'intérêt atmosphérique présentent des vitesses qui dépendent de la pression.

A l'opposé de ces expériences, on trouve les expériences de mesures de radicaux et de composés stables sur le terrain qui permettent de mettre en évidence des corrélations entre les évolutions des concentrations des différents réactifs, voire de déterminer des constantes d'équilibre quand toutes les espèces concernées sont mesurées et que l'équilibre est atteint.

Les résultats obtenus par cette approche sont néanmoins très souvent difficiles à interpréter à cause de la grande complexité du mélange chimique atmosphérique mais surtout à cause de la mauvaise maîtrise du système et par voie de conséquence de la mauvaise connaissance de nombreux paramètres déterminants (transports, dépôts, dissolutions, variabilité des trajectoires de masses d'air, variabilité temporelle des sources...).

Enfin, une troisième approche utilise les chambres de simulation atmosphérique. Deux méthodes existent : soit leur utilisation pour obtenir uniquement des résultats d'intérêt cinétique en réalisant des expériences de cinétique relative, soit l'étude absolue de mécanismes de dégradation.

Cette dernière méthode, qui est celle que nous avons adoptée, nécessite la mesure du plus grand nombre possible d'espèces chimiques impliquées dans le système chimique. En contrepartie, elle permet l'étude de schémas d'oxydation très complets dans des conditions fiablement extrapolable aux conditions atmosphériques tout en s'affranchissant de la plupart des phénomènes physiques et d'une grande partie de la complexité chimique et en permettant la maîtrise des paramètres déterminants. Ainsi, des informations précises peuvent être obtenues sur les processus dominants, les rapports de branchements, les effets éventuels de la chimie secondaire mais aussi sur la nature de produits formés en fin de réaction. Aussi, ces informations sont susceptibles de répondre aux questions énoncées précédemment.

Néanmoins, les études des chaînes réactionnelles impliquant NO_3 et quelques composés organiques volatils présentées dans ce travail de thèse ont nécessité, auparavant, la levée d'un certain nombre de problèmes tant technologiques et analytiques que méthodologiques. Ces problèmes et les réponses que nous y avons apportées, sont liés à la génération de radicaux nitrate, à la réactivité hétérogène sur les parois du réacteur, à l'analyse des mélanges réactionnels, à la fiabilité des expériences et à leur exploitation et seront rapportés dans le chapitre suivant.

Chapitre II : Instrument et développements analytiques.

II.1 Les chambres de simulation atmosphérique.

II.1.1 Généralités

Les chimistes de l'atmosphère ont, très tôt, cherché à s'affranchir des variations météorologiques, topographiques ou liées aux taux d'émissions des polluants qui rendaient complexe l'analyse des données produites par les mesures atmosphériques. L'emploi de grands réacteurs de phase gazeuse communément appelés « chambres de simulation atmosphérique » a permis de réduire significativement ces incertitudes. On a ainsi pris l'habitude de différencier atmosphère « réelle » et atmosphère « simulée ». Finlayson-Pitts et Pitts^[2] définissent ces installations comme étant « le moyen le plus direct d'étudier les relations entre la nature des émissions et la qualité de l'air ».

Dès les années 70, les expériences en chambre de simulation ont permis l'étude des évolutions temporelles des concentrations de nombreux réactifs et produits de réactions d'intérêt atmosphérique. Les résultats de ces études qui utilisaient les méthodes communément appliquées à l'analyse de l'atmosphère réelle, ont été utilisés pour la validation des premiers modèles numériques de chimie de l'atmosphère.

Parallèlement, les techniques de cinétiques compétitives étaient appliquées à ces appareillages permettant la détermination des constantes des premières étapes d'oxydation de nombreux composés organiques volatils ^[63-66].

Depuis, la mise au point de méthodes de mesures *in-situ* basées sur des techniques spectrométriques et leur application aux chambres de simulations permettent de suivre non seulement les espèces stables mais aussi de détecter nombre de produits intermédiaires fournissant de précieuses informations pour l'établissement de mécanismes d'oxydation plus détaillés ^[21,67,68].

II.1.2 Types de chambres de simulations

A travers le monde existent quelques chambres de simulation. A titre d'exemple, on pourra se référer aux travaux d'Akimoto et al ^[69], de Barnes et al^[70], de Winer et al^[71], de Becker et al^[72] et de Cox et al^[73]. On distingue principalement deux types d'installation : d'une part les chambres construites à partir de matériaux rigides tels que le Pyrex®, le quartz ou l'acier inoxydable et, d'autre part, les chambres dites « souples » faites généralement de films de polymères inertes tels que le Téflon®.

La taille des chambres de simulation varie fortement d'une installation à l'autre puisqu'elle s'étend de quelques centaines de litres à près de 800 mètres-cubes. Elle sont généralement entourées de bancs de tubes fluorescents ou de lampes à arc qui permettent de simuler le rayonnement solaire. Néanmoins, certaines installations sont construites à l'extérieur et bénéficient directement de la lumière solaire, les simulations n'en sont alors que plus fidèles mais sont aussi tributaires des conditions météorologiques.

Certaines des chambres « rigides » sont équipées de systèmes thermostatiques qui permettent de travailler de -40°C à +40°C. Par ailleurs, l'une des différences majeures entre ces deux types de chambres de simulation réside dans le fait que la pression au sein

des chambres « rigides » peut être abaissée afin de permettre le conditionnement de l'enceinte et éviter les interférences d'une expérience à l'autre, alors que, par nature, les chambre « souples » sont en permanence à la pression atmosphérique. Néanmoins, cette propriété leur permet de garder la pression à l'intérieur de l'enceinte constante même après de nombreux prélèvements d'analyse, ce qui n'est pas le cas des chambres « rigides ».

II.2 La chambre de simulation atmosphérique du LISA

Les expériences qui ont permis de mener les études de réactivité du radical nitrate présentées dans ce mémoire de doctorat ont toutes été réalisées en utilisant la chambre de simulation atmosphérique qui a été construite au sein de notre laboratoire. Un certain nombre de modifications imposées par les contingences liées à ces recherches ont été apportées tant sur le dispositif expérimental que sur le dispositif analytique. L'objet de cette sous-partie n'est pas de décrire de façon complète cet appareillage mais de donner les informations nécessaires à la compréhension des expériences et d'exposer les problèmes expérimentaux rencontrés et les solutions technologiques qui y ont été apportés. Néanmoins, pour une description exhaustive de cet outil, on pourra se référer à Doussin et al^[74] et annexes.

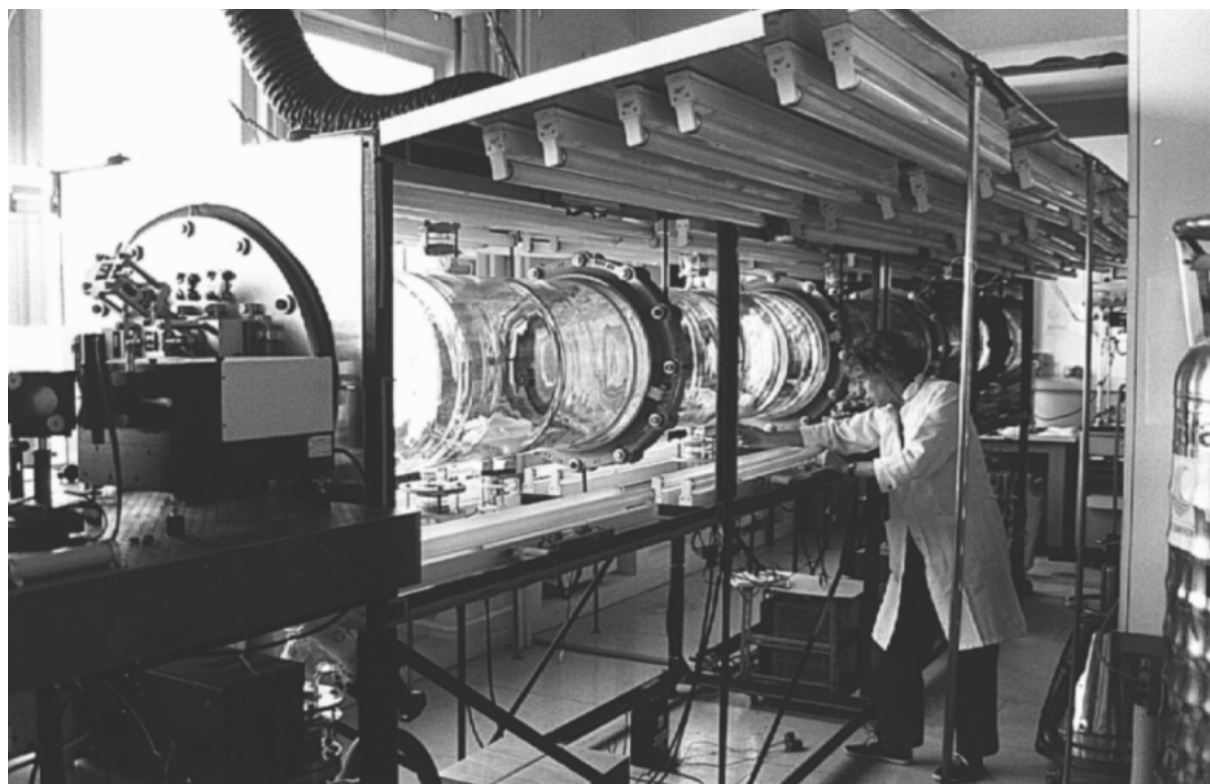


Figure II.1 : Vue de la chambre de simulation atmosphérique

II.2.1 L'enceinte réactionnelle

La chambre de simulation atmosphérique du LISA est constituée de quatre tubes de pyrex de 150 cm de long et 45 cm de diamètre, joints par des brides de fonte. Il s'agit donc d'une enceinte cylindrique de 6 mètres de long, d'un volume total de 977 litres et qui présente un rapport surface-sur-volume de 9 mètre⁻¹.

L'épaisseur des parois étant de 7 millimètres, le réacteur peut supporter des pressions de quelques millibars à plusieurs atmosphères. Chaque extrémité est close par un flasque en alliage d'aluminium qui supporte des dispositifs optiques. L'ensemble du réacteur est fixé sur un châssis d'acier supporté par des amortisseurs au moyen de tiges d'acier elles-mêmes équipées de supports anti-vibrations.

II.2.2 Dispositif de pompage

La chambre de simulation est équipée d'un dispositif de pompage constitué de deux pompes à palettes et de deux pompes à diffusion d'huile (cf. figure II.3). Ce dispositif permet d'atteindre un vide de l'ordre de 2×10^{-3} mbar en moins de deux heures (cf. figure III.2). Cet appareillage permet d'éliminer toute trace de composés qui pourraient rester adsorbés à la surface des parois à l'issue d'une expérience. En effet, on a pu constater que les parois pouvaient constituer un puits de composés organiques de faible tension de vapeur tels que les nitrates organiques ou même d'espèces comme l'acide nitrique ou HONO.

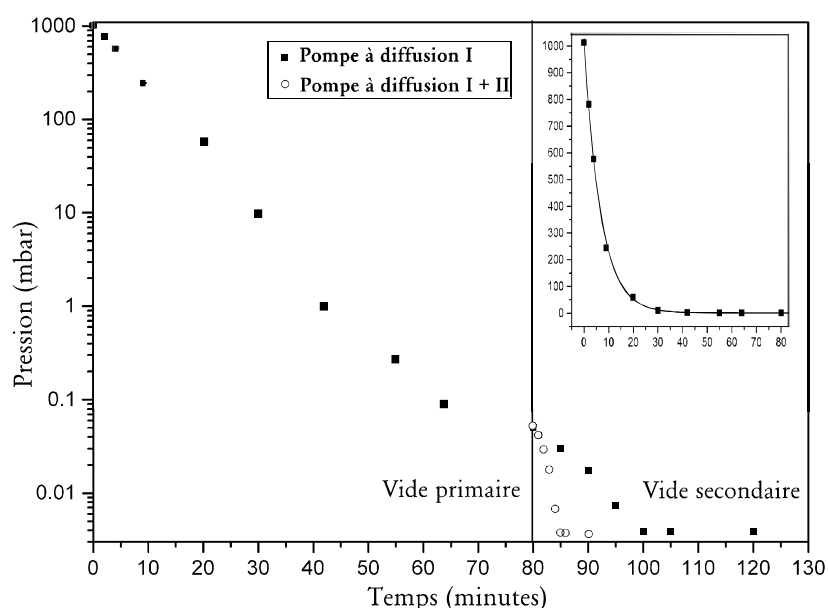


Figure II.2 : Performance du dispositif de pompage

II.2.3 Système d'agitation du mélange réactionnel

Pendant une expérience, toute inhomogénéité dans la composition du mélange pourrait localement affecter les vitesses des réactions étudiées et modifier la distribution des produits. De façon à éviter cette situation inacceptable, il était nécessaire de développer un système d'agitation suffisamment vigoureux. Par ailleurs, l'agitation

produite ne devait pas seulement être efficace mais aussi régulière. En effet, toute variation de la vitesse d'agitation peut induire des modifications de l'épaisseur de la couche de diffusion aux abords des parois et modifier, au cours d'une expérience, les vitesses apparentes des éventuelles réactions hétérogènes. Nous verrons plus avant, au cours de l'étude de la génération des radicaux NO_3 , combien ce paramètre peut être sensible (cf. III.2.4). Enfin, il était nécessaire que le système d'agitation soit « propre », c'est-à-dire ne génère pas de polluants (huiles, graisses, plastifiants...) susceptibles d'interférer avec nos expériences.

Nous avons donc été amené à concevoir un dispositif d'agitation composé de huit ventilateurs en Téflon massif dans lesquels sont insérés des barreaux aimantés. Ces ventilateurs sont en rotation sur leur socle, fait d'un roulement à billes inoxydable parfaitement dégraissé et sont mus à travers la paroi de Pyrex par un couple magnétique puissant, fourni par des aimants au NdFeB, fixés à des moteurs électriques (Schéma en annexe 2).

II.3 Dispositif analytique

L'objectif de notre travail est d'étudier les mécanismes de dégradation de composés organiques volatils en présence du radical nitrate. Il était donc nécessaire d'obtenir des profils de concentrations en fonction du temps des réactifs et des produits avec une bonne résolution temporelle tout en essayant d'identifier le plus possible d'intermédiaires réactionnels et en perturbant le moins possible le milieu d'étude. C'est ce qui nous a conduit à utiliser des méthodes d'analyse *in-situ*, c'est-à-dire n'induisant aucune perturbation liée à un éventuel échantillonnage. Nous avons donc utilisé un système d'analyse spectrométrique UV-visible et entrepris le développement d'une voie d'analyse par spectrométrie InfraRouge à Transformées de Fourier (IRTF) qui permet d'analyser beaucoup plus de composés. Cette dernière tâche, que nous avons menée à bien, a représenté une partie non négligeable de ce travail de doctorat et lui donne une dimension technologique indéniable.

Des développements analytiques ont été réalisés. Ils s'accompagnent de solutions technologiques originales qui permettent de répondre aux contraintes imposées par la mise en oeuvre de nos expériences. Bien que la conception et la mise en oeuvre de ces innovations technologiques ait constituées une part très importante de ce travail, elles ne seront pas présentées dans le corps du texte de ce mémoire de doctorat. En effet, leur compréhension, contrairement à celle des dispositifs analytiques, ne nous apparaît pas comme étant indispensable à la critique de nos résultats expérimentaux. Ces éléments de notre installation expérimentale seront, néanmoins, décrits en annexe.

II.3.1 Spectrométrie Ultraviolet -Visible

Un certain nombre d'espèces chimiques, telles que NO_3 , NO_2 , HCHO, O_3 , HONO ou les crésols et les aromatiques simples, absorbent une partie du rayonnement lumineux dans le proche UltraViolet (200-400 nm) ou le Visible (400-750 nm) et présentent des structures d'absorption résolues et caractéristiques. Ces structures permettent d'identifier le constituant qui absorbe et, en utilisant les valeurs d'intensité du spectre d'absorption, de déterminer la concentration de ce composé.

Ces bandes d'absorption sont dues à un changement d'état électronique de la molécule sous l'action du faisceau de lumière incidente, qui s'accompagne d'un changement de son état rovibrationnel^[75]. Pour les molécules les plus simples, certains de ces états peuvent être résolus. Les bandes qui en résultent sont alors utilisables en spectrométrie.

II.3.1.1 Dispositif expérimental

Le spectromètre UV-visible qui équipe la chambre de simulation est constitué par

- une source,
- un dispositif optique qui permet de focaliser le faisceau lumineux sur la fenêtre de quartz à l'entrée du réacteur, et de lui donner la géométrie adéquate,
- une cellule multiréflexion à l'intérieur de la chambre,
- un monochromateur et
- un photomultiplicateur.

L'ensemble est disposé sur une table optique solidaire du réacteur et stabilisée par des éléments atténuateurs de vibrations (figure II.3).

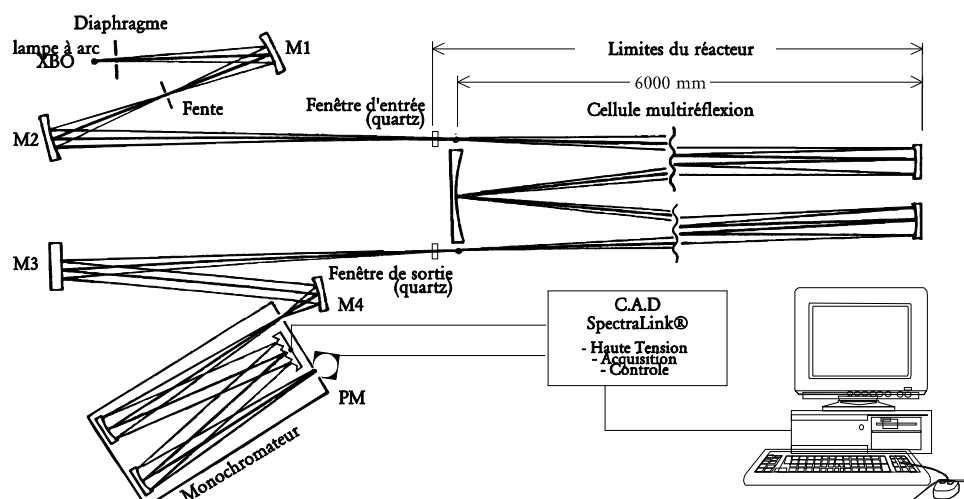


Figure II.3 : Schéma de la voie d'analyse UV-Visible.

La source est une lampe à arc à haute pression de xénon. Il s'agit d'une lampe « XBO sans ozone » (*Osram*) de 450 Watts qui peut être considérée comme une source quasi-ponctuelle ^[76] et émet une lumière intense dont le spectre s'étend de 290 à 900 nm (cf. figure II.4).

Deux miroirs concaves sphériques M1 et M2 focalisent le faisceau à travers la fenêtre d'entrée sur le plan du premier miroir de la cellule multi-réflexion (cf. cellule multiréflexion). Le système dispersif du spectromètre est un monochromateur *Jobin-Yvon* de type Czerny-Turner de distance focale 0.32 mètre et équipé d'un réseau à 1200 traits/mm. Le détecteur est un photomultiplicateur Hamamatsu R446. L'ensemble est entièrement automatisé et contrôlé par un micro-ordinateur.

La configuration complète permet de travailler de 250 à 750 nm avec une résolution maximale de 0.05 nm.

La voie d'analyse UV-Visible comporte une cellule multiréflexion dite *de White* (White et al^[77]) qui permet au faisceau lumineux de traverser plusieurs fois le réacteur, et ainsi d'augmenter le trajet optique de façon à pouvoir mesurer les concentrations les plus

faibles possibles. Cette cellule multiréflexion a été réalisée et décrite par Dominique Ritz^[78], aussi nous n'exposerons que brièvement son fonctionnement.

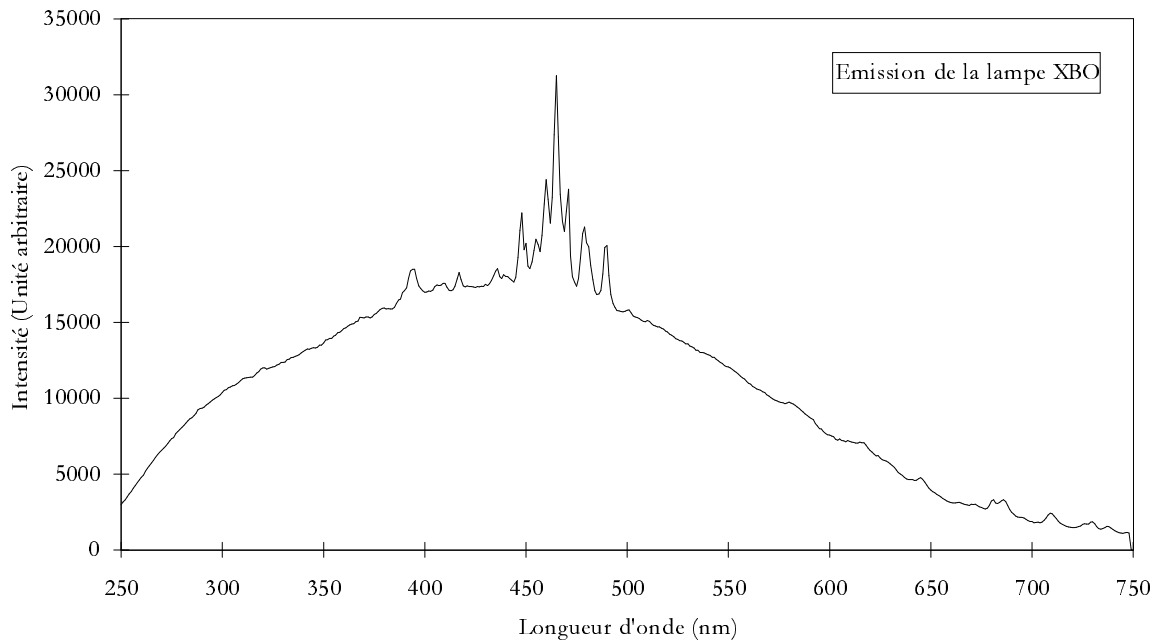


Figure II.4 : Spectre d'émission de la source du spectromètre UV-Visible

Les éléments de base de la cellule multiréflexion sont trois miroirs sphériques d'aluminium protégés au difluorure de magnésium, de rayons de courbure identiques et égaux à la distance qui les sépare (dans notre cas cette distance, et donc le rayon de courbure des miroirs, est de 5996 mm). Un miroir dit « de front » (B) fait face à deux miroirs jumeaux (A et C). Ces miroirs sont supportés par les flasques aux extrémités du réacteur.

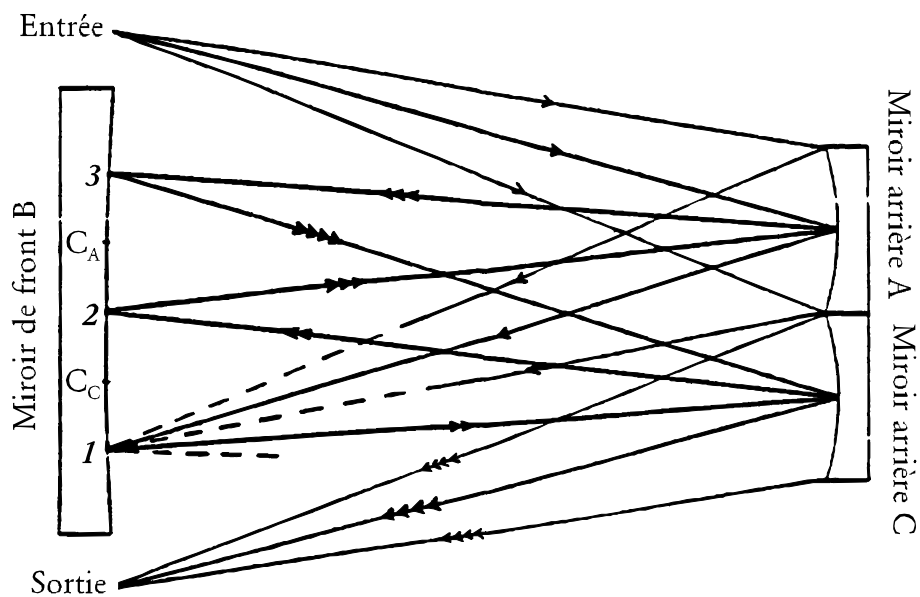


Figure II.5 : Schéma de principe de la cellule de White - cas de 8 traversées.

Le dispositif d'introduction du faisceau permet sa focalisation sur le plan du miroir de front (B) et la divergence du faisceau est ajustée de façon à illuminer totalement le premier des miroirs jumeaux (figure II.5, miroir arrière A). L'orientation de ce miroir est réglé de façon à focaliser, à nouveau, le faisceau sur la surface du miroir de front dont l'orientation est réglée pour illuminer totalement le deuxième miroir jumeau. Ce dernier miroir est alors ajusté pour refocaliser le faisceau sur le miroir de front et ainsi de suite jusqu'à ce que le faisceau lumineux tombe sur la surface de la fenêtre de sortie. Les orientations relatives des miroirs jumeaux (A et C sur la figure 2) déterminent alors le nombre de point focaux qui se distribuent sur le miroir de front (voir annexe 3 : distribution des point focaux sur le miroir de front) et donc la longueur du trajet optique.

Si on considère, d'une part, que la sensibilité des mesures s'accroît quand le trajet optique augmente, et d'autre part, qu'à chaque réflexion sur un miroir une part de l'énergie est absorbée, alors on peut montrer^[78,79] qu'il existe un optimum du nombre de réflexion qui ne dépend que du coefficient de réflectivité des miroirs. En effet, cet optimum reste indépendant de la longueur d'onde tant que les absorptions sont suffisamment faibles, ce qui est généralement le cas en analyse des composés traces. Le coefficient de réflectivité des miroirs de la cellule de White UV-visible étant de 83%, l'optimum pour notre installation est de 12 traversées, soit 72 mètres de trajets optiques^[78], soit encore 5 taches images sur le miroir de front B.

II.3.1.2 Spectrométrie différentielle d'absorption optique

L'absorption d'une radiation électromagnétique de longueur d'onde λ par un composé de concentration C est décrit par la loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \ln \left[\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right] = \sigma(\lambda) \cdot \ell \cdot C \quad \text{équation II.1}$$

ou $A(\lambda)$ est l'absorbance

$I_0(\lambda)$ est l'intensité transmise en absence d'absorption par le composé

$I(\lambda)$ est l'intensité transmise

$\sigma(\lambda)$ est la section efficace d'absorption de la molécule a la longueur d'onde λ

et ℓ est la longueur du trajet optique.

Toute spectrométrie optique d'absorption repose sur cette relation. Néanmoins, comme on peut le remarquer, le dispositif UV-Visible qui équipe notre chambre de simulation constitue un spectromètre monocanal. C'est-à-dire que, contrairement aux spectromètres commerciaux qui présentent un trajet optique d'analyse et un trajet de référence ne traversant pas le milieu absorbant, notre équipement ne comporte pas ce trajet de référence. Aussi, il est pratiquement impossible de connaître I_0 . Il est, cependant, possible de surmonter cette difficulté en utilisant une technique mise au point par Platt et al^[26,80] : la Spectrométrie d'Absorption Optique Différentielle (DOAS). On définit alors une « absorption différentielle » comme étant la part de l'absorption totale de toute molécule qui varie fortement avec la longueur d'onde par opposition à la partie de l'absorption qui varie peu sur des intervalles de longueur d'onde relativement étroits.

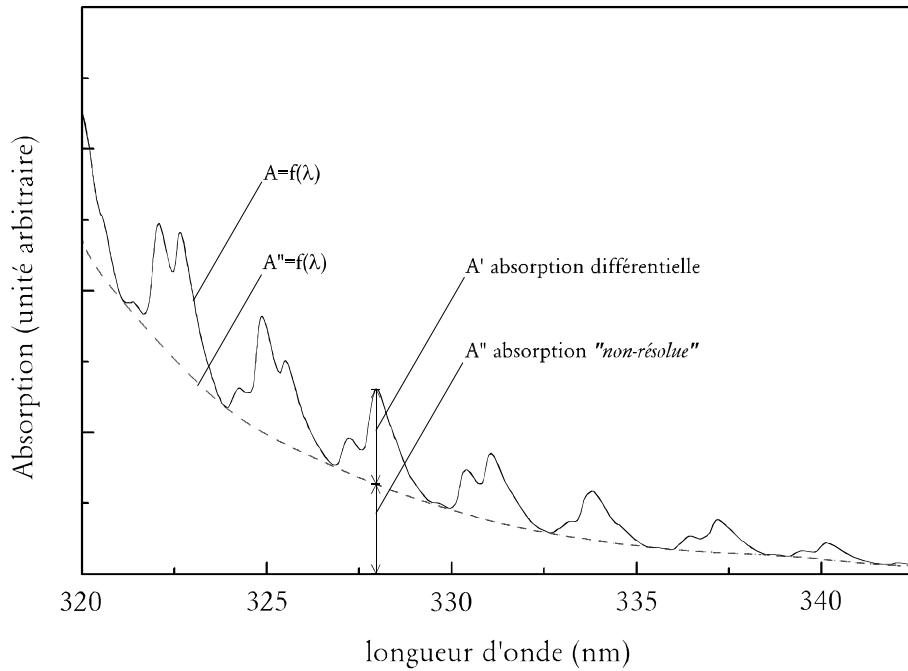


Figure II.6 : Exemple de discrimination entre absorption différentielle A' et absorption « non-résolue » A'' - Cas d'un spectre d'ozone.

On peut ainsi écrire :

$$A(\lambda) = A'(\lambda) + A''(\lambda) \quad \text{équation II.2}$$

ou $A(\lambda)$ est l'absorption totale

$A'(\lambda)$ la composante de l'absorption très variable (absorption « différentielle ») et

$A''(\lambda)$ la composante de l'absorption peu variable avec λ (absorption « non-résolue »).

La composante de l'absorbance dite « non-résolue en longueur d'onde » comprend non seulement la part des absorptions moléculaires qui varie faiblement avec la longueur d'onde mais aussi, l'extinction du signal par des phénomènes de diffusion. En effet, quand le trajet optique est suffisamment long, une partie non négligeable du faisceau est diffusé hors l'axe d'analyse par les phénomènes de Mie et de Rayleigh. On doit alors leur attribuer un coefficient d'extinction ϵ .

Si on considère l'absorbance d'un mélange de n constituants, on peut alors écrire :

$$A(\lambda) = \sum_1^n A_n(\lambda) + (\epsilon_{\text{Rayleigh}} + \epsilon_{\text{Mic}}) \cdot \ell \quad \text{équation II.3}$$

II.3

En dissociant l'absorption différentielle de l'absorption « non-résolue », il vient :

$$A(\lambda) = \sum_1^n A'_n(\lambda) + \sum_1^n A''_n(\lambda) + (\epsilon_{\text{Rayleigh}} + \epsilon_{\text{Mic}}) \cdot \ell \quad \text{équation II.4}$$

On peut alors appliquer la loi de Beer-Lambert en définissant des sections efficaces pour chaque type d'absorption, c'est-à-dire respectivement σ' et σ'' pour A' et A'' . Il vient :

$$A(\lambda) = \ln \left[\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right] = \left\{ \sum_1^n \sigma'_n(\lambda) \cdot C_n + \sum_1^n \sigma''_n(\lambda) \cdot C_n + \varepsilon_{\text{Rayleigh}} + \varepsilon_{\text{Mic}} \right\} \times \ell \quad \text{équation II.5}$$

ou encore

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \times \exp \left[\sum_1^n \sigma''_n(\lambda) \cdot \ell \cdot C_n + \varepsilon_{\text{Rayleigh}} \cdot \ell + \varepsilon_{\text{Mic}} \cdot \ell \right] \times \exp \left[\sum_1^n \sigma'_n(\lambda) \cdot \ell \cdot C_n \right] \quad \text{équation II.6}$$

On peut donc définir un I_0' tel que :

$$I(\lambda) = I_0'(\lambda) \times \exp \left[\sum_1^n \sigma'_n(\lambda) \cdot \ell \cdot C_n \right] \quad \text{équation II.7}$$

On retrouve alors une expression tout à fait similaire à la loi de Beer-Lambert mais où on peut atteindre de I_0' .

Plusieurs méthodes de détermination de I_0' existent. Les équipes^[28] qui réalisent des séries importantes de mesures en atmosphère réelle ont généralement automatisé sa détermination au moyen de filtres numériques qui discriminent en fréquence les variations de signal avec la longueur d'onde et peuvent ainsi directement atteindre l'absorbance « différentielle ». Le fait que nos séries de mesures DOAS soit bien moins grandes, permet l'utilisation d'une méthode beaucoup plus simple et tout aussi fiable. Il s'agit alors d'estimer par interpolation linéaire la valeur de I_0' comme l'indique la figure II.7.

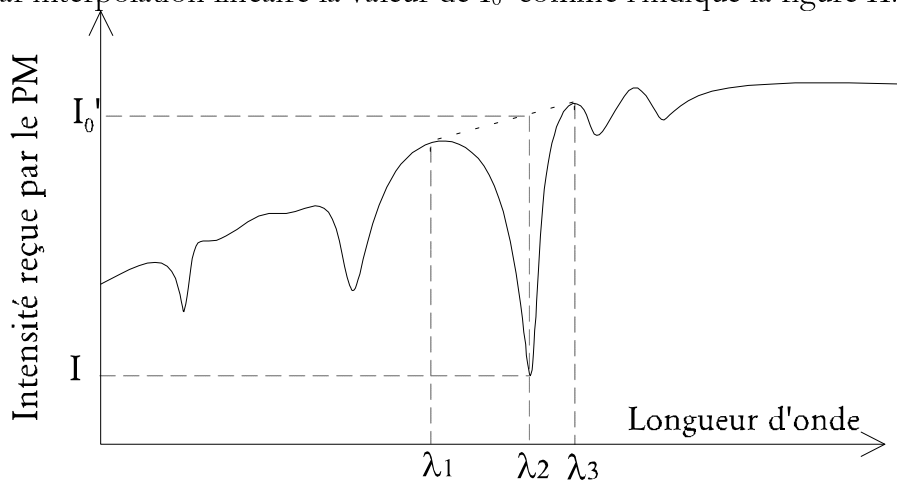


Figure II.7 : Exemple de détermination pratique de I_0'

L'absorbance différentielle s'exprime alors

$$A'(\lambda_2) = \ln \left[\frac{I(\lambda_1) + [\lambda_2 - \lambda_1] \times \frac{[I(\lambda_3) - I(\lambda_1)]}{[\lambda_3 - \lambda_1]}}{I(\lambda_1)} \right] \quad \text{équation II.8}$$

Quand une longueur d'onde spécifique à un seul produit a été identifiée ou quand les éventuelles contributions d'autres composés absorbants ont pu être soustraites, alors,

connaissant A' grâce à l'équation II.8, on peut déterminer la concentration de ce produit par :

$$C = \frac{A'}{\sigma' \cdot \ell} \quad \text{équation II.9}$$

Les valeurs de sections efficaces relatives σ' sont calculées d'après les spectres de références publiés dans la littérature en utilisant directement sur les spectres de sections efficaces le même principe d'extrapolation que celui illustré par la figure II.7.

Espèces	Longueur d'onde (nm)			Section efficace relative cm ² /molécule	Limite de détection (molecule.cm ⁻³)	Référence du σ
	λ_1	λ_2	λ_3			
NO ₃	655.0 ; 663.0 ; 670.0			2.0x10 ⁻¹⁷	7.5 x10 ¹⁰	[57]
NO ₂	429.7 ; 431.0 ; 432.5			1.8x10 ⁻¹⁹	2.7 x10 ¹²	[81]
O ₃	326.8 ; 328.0 ; 329.7			5.3x10 ⁻²¹	9.6 x10 ¹⁴	[82]
HCHO	323.0 ; 326.0 ; 328.4			1.5x10 ⁻¹⁹	2.2 x10 ¹²	

Tableau II.1 : Limites de détection de quelques espèces mesurables en DOAS UV-visible sur notre appareillage pour un trajet optique de 72 mètres et un seuil de détection fixé arbitrairement à un rapport signal-sur-bruit égal à 3.

L'un des inconvénients majeurs de notre dispositif analytique UV-Visible repose dans le fait que nous utilisons comme détecteur un photomultiplicateur (PM). Le spectre est donc acquis de la façon suivante : le réseau diffracte le faisceau d'analyse et la fente de sortie du monochromateur est balayée en longueur d'onde. L'acquisition d'un spectre se fait donc élément spectral par élément spectral. Le bruit sur chaque point du spectre est donc fonction du temps d'intégration du signal sur chaque élément spectral. Le temps total d'un spectre est alors la somme des temps d'acquisition de chaque élément spectral. Or la méthode DOAS exige, par principe, l'acquisition de l'intensité transmise sur un domaine spectral contenant au moins une bande complète ce qui induit un temps d'échantillonnage relativement long dans le cas d'une détection par PM. Ce n'est pas le cas pour un système à barrette de diodes où les intensités transmises à plusieurs longueurs d'ondes sont enregistrées simultanément.

Ce temps d'échantillonnage est un handicap dans le cadre d'une étude cinétique. Aussi, nous avons développé une autre méthode spectrométrique pour le suivi temporel des concentrations en radicaux nitrate.

II.3.1.3 Spectrométrie UV-Visible monocanal Absolue

Cette méthode consiste à suivre en fonction du temps l'intensité lumineuse transmise à une longueur d'onde où l'absorption du composé à mesurer est maximale et où les autres composés de concentrations variables ont une absorption aussi faible que possible.

Le signal est donc enregistré alors que le composé n'est pas encore présent dans le milieu analysé. On obtient alors l'intensité I_0 . Puis, lorsque le composé est injecté ou produit chimiquement, l'intensité transmise chute (figure II.7). De la courbe avant

injection, on extrapole alors une courbe I_0 en fonction du temps et on acquiert une courbe I en fonction du temps. On peut alors déterminer point par point l'absorbance absolue et utiliser la loi de Beer-Lambert. On notera que l'extrapolation de la courbe $I_0 = f(\text{temps})$ est encore plus fiable si en fin d'expérience les concentrations du composé étudié ont rejoint le niveau zéro.

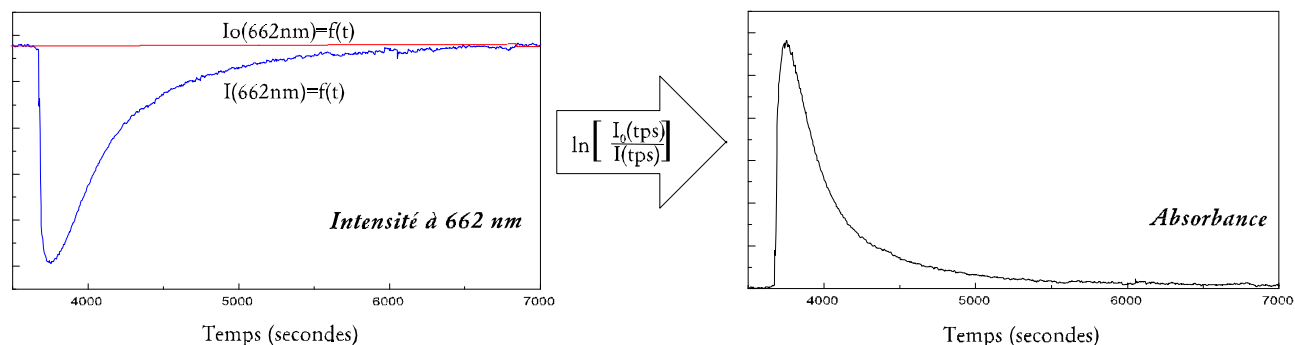


Figure II.7 : Exemple de transformation de courbe Intensité en fonction du temps (cas de NO_3 absorbant à 662 nm)

Par cette méthode, c'est le même élément spectral qui est observé en permanence. Les temps d'échantillonnage sont ainsi réduits considérablement. Considérons par exemple un temps d'échantillonnage de trois secondes par élément spectral. La mesure en DOAS, par pas de 0.5 nm, des concentrations en NO_3 par la bande d'absorption qui s'étend de 655 à 670 nm comporte 30 éléments spectraux soit 90 secondes d'échantillonnage par point de concentration. La méthode « monocal absolue » permet d'obtenir pour la même mesure un point toutes les trois secondes. Nous verrons qu'une bonne résolution temporelle des courbes cinétiques peut parfois être un atout considérable pour trancher entre deux mécanismes hypothétiques (cf. III.2.5).

Néanmoins, cette méthode présente un inconvénient que la méthode DOAS permet d'éviter. Si l'intensité transmise varie pour une autre raison que la variation de la concentration du composé suivi comme l'apparition inattendue d'une autre espèce absorbant à la longueur d'onde d'observation, un désalignement du système optique ou l'apparition d'un aérosol altérant profondément le coefficient d'extinction de Mie, alors la mesure peut-être altérée sans que l'expérimentateur s'en aperçoive. Il est cependant possible, en cas d'incertitude, d'utiliser alternativement et au sein de la même expérience les deux techniques.

II.3.2 Réalisation d'une voie d'analyse par spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier

Aussi, la spectrométrie UV-visible est la méthode la plus sensible pour la mesure du radical nitrate. Cette technique a été perçue dès le début de nos études comme un atout fondamental pour comprendre les mécanismes au coeur desquels se trouve ce radical. Cependant, le radical nitrate est impliqué dans une chimie inorganique faisant intervenir des composés tel que l'hémipentaoxyde d'azote (N_2O_5) ou l'acide nitrique qui sont pratiquement indétectables dans le domaine ultraviolet. Ils ont au contraire une signature spectrale bien observable dans le domaine infrarouge.

Par ailleurs, nous avons montré dans le premier chapitre combien la réactivité de NO_3 vis à vis des composés organiques était importante pour la chimie de l'atmosphère nocturne. Or les composés organiques ne présentent pratiquement pas d'absorption résolue en UV-visible (à part les aldéhydes et aromatiques simples) alors qu'ils présentent tous des structures d'absorption caractéristiques en infrarouge.

Il était donc nécessaire de pouvoir disposer d'un outil d'analyse aussi puissant afin suivre le plus d'espèces possibles et répondre aux questions que nous nous étions posées. Aussi, nous avons entrepris de doter la chambre de simulation d'une voie d'analyse par InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) et les solutions que nous avons adoptées pour mener à bien cet objectif ont constitué une part importante de ce travail.

II.3.2.1 La spectrométrie Infrarouge

D'une façon générale, une molécule peut présenter plusieurs types de mouvements :

- a) translation de la molécule sans déformation (translation de son centre de gravité)
- b) rotation de la structure moléculaire sans déformation autour de son centre de gravité
- c) vibration des atomes au sein de la structure moléculaire
- d) déplacement des électrons au sein de la molécule
- e) vibration de spin des électrons et des noyaux au sein de chaque atome.

De façon approximative on peut exprimer l'énergie totale d'une molécule comme la somme de son énergie de translation, rotationnelle, vibrationnelle et électronique. Les énergies de translation n'ont qu'un effet très faible sur la spectrométrie moléculaire, aussi nous la négligerons dans la suite de cette présentation. Il vient donc :

$$E_{\text{Total}} \approx E_{\text{Rot}} + E_{\text{Vib}} + E_{\text{Elec}} \quad \text{équation II.10}$$

On sait depuis le développement de la mécanique quantique que l'énergie totale d'une molécule n'est pas une fonction continue, mais au contraire qu'elle se distribue selon des niveaux d'énergie discrets^[83]. Or, on peut montrer que les radiations nécessaires aux transitions entre les états d'énergie rotationnelle et vibrationnelle, appartiennent au domaine infrarouge^[83,84]. Les énergies mises en jeu dans les variations d'états rotationnels pures sont faibles et donc les bandes d'absorption correspondantes seront généralement localisées dans l'infrarouge lointain en deçà des 500 cm^{-1} .

En revanche, les absorptions liées aux transitions entre états vibrationnels vont se distribuer typiquement entre 500 et 5000 cm^{-1} . La position de ces bandes d'absorption et les structures qu'elle prennent sont très fortement corrélées à la force des liaisons entre les atomes et à la symétrie de la structure moléculaire^[84]. Ces absorptions vont alors être tout à fait caractéristiques de certaines fonctions chimiques et permettre l'identification en même temps que la quantification d'un très grand nombre de molécules.

C'est là toute la puissance analytique de la spectrométrie Infrarouge.

II.3.2.2 L'apport de l'interférométrie couplée aux transformées de Fourier

Grâce à leur rapidité d'analyse et leur résolution, les spectromètres Infrarouge à Transformée de Fourier ont supplanté les spectromètres classiques. Leur principe de base repose sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson (cf. figure II.8).

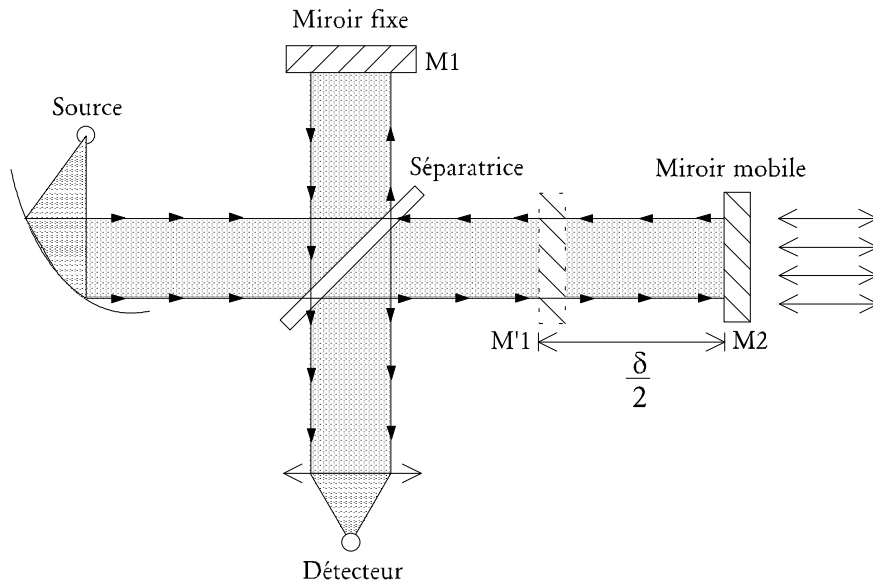


Figure II.8 : schéma de principe de l'interféromètre de Michelson.

Un faisceau infrarouge issu d'une source chaude dont l'émission suit le modèle du corps noir, est collimaté et dirigé à travers une lame semi-réfléchissante : la séparatrice. Une part de la lumière est transmise et l'autre réfléchi. Ainsi deux chemins optiques sont créés, un faisceau est réfléchi par un miroir fixe et l'autre par un miroir mobile. Ces deux faisceaux présentent une différence de marche δ dépendant de la position du miroir mobile. Leur recombinaison entraîne un phénomène d'interférences et l'intensité mesurée par le détecteur est alors fonction de la position du miroir mobile.

Considérons le cas d'une source monochromatique de longueur d'onde λ_1 . Quand la différence de marche est égale à zéro, les deux faisceaux se renforcent l'un l'autre et on a un maximum d'intensité. Quand $\delta = \lambda/2$ alors les deux faisceaux sont en opposition de phase et le signal s'annule. Enfin, quand $\delta = n \cdot \lambda$ ($n \in \mathbb{Z}$), le signal est à nouveau maximisé (figure II.9). On a alors une courbe intensité en fonction de δ de forme cosinusoidale^[85,86] :

$$I(\delta) = B(\nu) \cdot [1 + \cos(2\pi \cdot \delta \cdot \nu)] \quad \text{équation II.11}$$

avec les nombres d'ondes notés ν et définis par $1/\lambda$

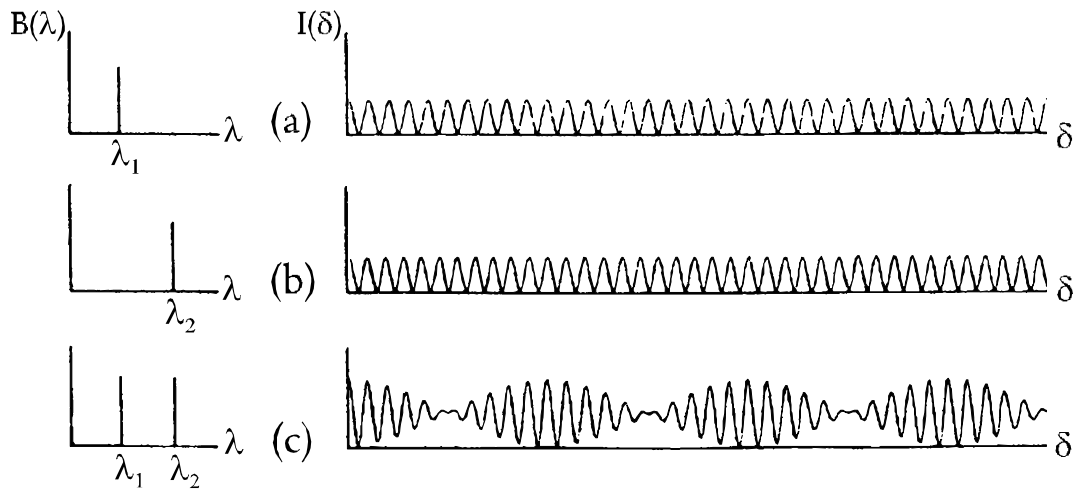
B est l'amplitude de la cosinusoidale proportionnelle à l'intensité d'émission de la source au nombre d'onde ν et donc $B(\nu)$ le spectre.

Dans le cas d'une émission dichromatique on a :

$$I(\delta) = B(\nu_1) \cdot [1 + \cos(2\pi \cdot \delta \cdot \nu_1)] + B(\nu_2) \cdot [1 + \cos(2\pi \cdot \delta \cdot \nu_2)] \quad \text{équation II.12}$$

Finalement, dans le cas d'une source polychromatique à n structures d'émission, il est possible de traiter chaque bande d'émission comme la résultante d'une cosinusoïde indépendante et de sommer ces cosinusoïdes afin de reconstruire l'interférogramme. Il vient :

$$I(\delta) = \sum_{i=0}^n B(\nu_i) \cdot [1 + \cos(2\pi \cdot \delta \cdot \nu_i)] \quad \text{équation II.13}$$



Spectre

Interférogramme

Figure II.9. : Figures d'interférences a) cas d'une source monochromatique de longueur d'onde λ_1 ; b) cas d'une source monochromatique de longueur d'onde λ_2 ; c) cas d'une source dichromatique de longueurs d'onde λ_1 et λ_2 .

Les sources infrarouges présentent généralement un spectre d'émission continu, la sommation est remplacée par une intégrale et l'expression de l'interférogramme prend alors la forme [85,86] :

$$I(\delta) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cdot [1 + \cos(2\pi \cdot \delta \cdot \nu)] \cdot d\nu \quad \text{équation II.14}$$

L'interférogramme obtenu présente alors un fort maximum pour une différence de marche nulle (figure II.10) puisque toutes les fréquences sont alors en phase et s'additionnent. Quand on s'éloigne de ce point, les cosinusoïdes se renforcent et s'annulent successivement et les figures d'interférences oscillent en s'atténuant alors autour d'une valeur moyenne.

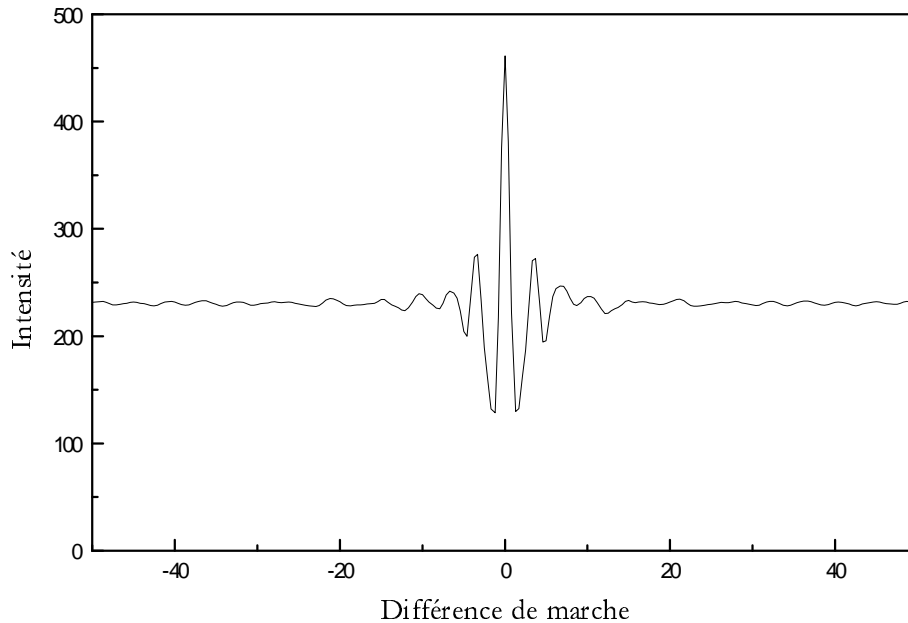


Figure II.10 : Exemple d'interférogramme

Plus le spectre de la source comporte des structures fines plus l'atténuation des oscillations sera lente. Autrement dit, les informations de plus haute résolution sont contenues dans les parties de l'interférogramme les plus éloignées du point de différence de marche nulle. Or, dans la réalité, l'acquisition de l'interférogramme ne s'étend jamais de 0 à $+\infty$ mais au contraire est toujours limitée à des valeurs finies imposées par la taille de l'interféromètre. Le seul facteur instrumental déterminant quant à la résolution du spectre est donc la longueur du trajet du miroir mobile. Plus celle-ci est grande, meilleure sera la résolution du spectre obtenue.

Si on possède un enregistrement numérique de l'interférogramme $I(\delta)$ en fonction de δ alors il est possible, en utilisant la technique des transformées de Fourier^[86], de calculer le spectre de la source lumineuse $B(\nu)$. En effet, l'expression mathématique du spectre est :

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos[2\pi \cdot \nu \cdot \delta] \cdot d\delta \quad \text{équation II.15.}$$

Or, les équations II.14. et II.15. constituent des paires de Fourier. On peut donc passer de l'une à l'autre par la Transformée de Fourier en cosinus.

Ainsi, et de façon plus concrète, un spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier n'est qu'un interféromètre de Michelson équipé d'une source infrarouge et doté d'un algorithme de calcul des Transformées de Fourier.

Le développement des spectromètres à transformée de Fourier a apporté plusieurs avantages à la spectrométrie infrarouge.

D'une part à temps d'échantillonnage T égal, le rapport signal-sur-bruit est nettement meilleur qu'avec un spectromètre dispersif. Cette propriété est connue sous le nom d'« avantage de Fellgett ». En effet, si on étudie un spectre s'étendant de ν_1 à ν_2 avec une résolution $\Delta\nu$ et que l'on appelle élément spectral chaque intervalle de largeur $\Delta\nu$, alors on a M éléments spectraux définis tels que :

$$M = \frac{(\nu_2 - \nu_1)}{\Delta\nu} \quad \text{équation II.16.}$$

D'autre part, on sait que le rapport signal-sur-bruit d'un élément spectral est proportionnel à la racine carrée du temps d'observation. Pour un spectromètre dispersif où les éléments spectraux sont observés un à un, on aura :

$$\left(\frac{\text{signal}}{\text{bruit}} \right)_{\text{dispersif}} = \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \text{équation II.17.}$$

Alors que dans le cas d'un spectromètre à Transformée de Fourier où l'ensemble du spectre est observé à tout instant :

$$\left(\frac{\text{signal}}{\text{bruit}} \right)_{\text{IRTF}} = \sqrt{T} \quad \text{équation II.18.}$$

soit un gain égal à la racine carrée du nombre d'éléments spectraux.

Le deuxième avantage, connu sous le nom d'« avantage de Jacquinot », repose sur le fait que pour améliorer la résolution il suffit, dans le cas d'un IRTF, d'allonger le mouvement de translation du miroir mobile de façon à élargir l'interférogramme, alors qu'avec un spectromètre dispersif il faut réduire les fentes d'entrée et de sortie du monochromateur. L'IRTF permet donc de gagner considérablement en résolution avec une perte d'énergie minimale et donc pratiquement sans perte de sensibilité. Néanmoins, cette propriété ne reste vérifiée que tant que le faisceau est suffisamment collimaté. Au delà, il apparaît un phénomène dit des « franges de Jacquinot » lié au fait que certaines parties de la section d'un faisceau mal collimatée parcourent un trajet plus long que d'autres et donc présentent une différence de marche additionnelles. Pour des raisons techniques et afin d'améliorer le parallélisme du faisceau, on ferme alors légèrement le diaphragme.

Enfin, le troisième avantage dit « avantage de Connes » réside dans le fait qu'avec un IRTF il n'est plus besoin d'ajuster les échelles de longueurs d'onde avec des sources ou des échantillons étalons puisqu'il suffit d'utiliser en continu une source monochromatique (généralement un laser Hélium-Néon) pour obtenir un interférogramme de référence et automatiquement repérer la position du miroir mobile. Les spectres obtenus sont donc extrêmement précis en longueurs d'onde.

II.3.2.3 Le Spectromètre IRTF de la chambre de simulation

Nous avons choisi de connecter à la chambre de simulation un spectromètre IRTF commercialisé par la firme Bomem™. Il s'agit d'un modèle DA8-ME dont les caractéristiques sont détaillées ci-dessous.

La partie optique du DA8 est construite autour d'un interféromètre de Michelson travaillant en faisceau collimaté de 8 cm de diamètre. La source infra-rouge est une source globbar, c'est-à-dire un élément de céramique chauffé à la température appropriée pour constituer une source de haute intensité dans l'infrarouge moyen. Un laser Hélium-Néon assure la calibration en longueur d'onde et permet à tout instant l'alignement dynamique des éléments optiques : miroir fixe, miroir mobile et séparatrice. La séparatrice est un disque de Bromure de Potassium de 10 cm de diamètre recouverte d'une fine couche de Germanium. Le détecteur est constitué d'un thermocouple d'1mm² de Mercure-Cadmium-Tellure de type MCT-KRS 5. L'ensemble optique permet d'acquérir des spectres de 500 à 4000 cm⁻¹ avec une résolution réglable de 64 cm⁻¹ à 0.013 cm⁻¹.

La partie électronique du spectromètre est construite autour d'une carte-mère 80486 avec 32 mégaoctets de mémoire vive, équipée d'un processeur vectoriel. Cette partie du spectromètre gère le contrôle de l'interféromètre, l'acquisition des données, la coaddition des spectres unitaires, le filtrage numérique en temps réel et le calcul des transformées de Fourier.

Une carte ethernet permet le contrôle de l'ensemble de l'appareillage, le traitement et le stockage des spectres par un micro-ordinateur annexe.

II.3.2.4 Conception d'un nouveau type de cellule multi-réflexion Infrarouge.

Les sections efficaces d'absorption maximale des composés dans l'infrarouge sont typiquement 100 à 1000 fois plus faibles que celles rencontrées dans l'ultraviolet. Aussi, il est nécessaire d'obtenir des trajets optiques significativement plus grands. Cependant, le trajet unitaire de la cellule multi-réflexion étant imposé par la taille de la chambre de simulation, la seule façon d'obtenir des trajets optiques plus grands consiste alors à augmenter le nombre de réflexions.

Deux problèmes se posent alors : d'une part la perte d'énergie à chaque réflexion et d'autre part la diminution de la stabilité du faisceau par l'amplification des éventuelles dérèglements.

Une part importante de ce travail a donc été de résoudre ces deux problèmes par un certain nombre de choix technologiques et le développement d'un nouveau type de cellule multiréflexion infrarouge.

Le problème des pertes d'énergie par réflexion sur les miroirs est atténué par le fait qu'il existe aujourd'hui des revêtements qui permettent la réalisation de miroirs présentant un bien meilleur coefficient de réflectivité dans l'infrarouge que celui des miroirs UV par exemple. On utilise alors des miroirs en or dont le coefficient de réflectivité est supérieur ou égal à 0.97 contre 0.83 en UV.

Le problème de dégradation de la stabilité du faisceau d'analyse est plus difficile à surmonter. En effet, dans le cas d'une cellule multiréflexion « classique » telle que celle

décrite en II.3.1.1, tout désalignement Δ d'un des miroirs va être amplifié à chaque réflexion selon une progression arithmétique de raison 2Δ (cf. figure II.11.). Le faisceau pourrait ne plus être localisé sur la fenêtre de sortie.

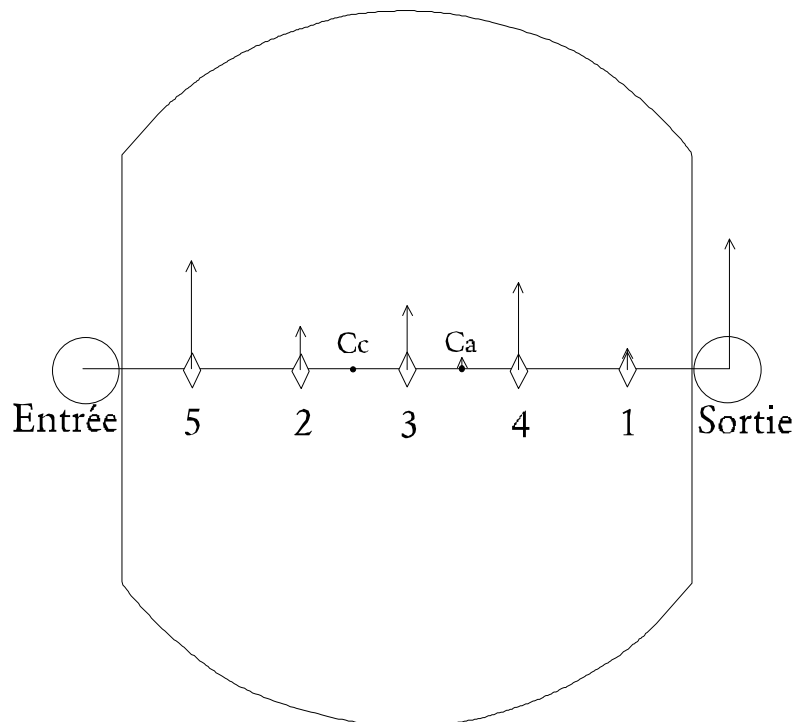


Figure II.11. : Amplification d'une vibration affectant la position du miroir A (centre Ca) dans une cellule de White « classique ». Vue du miroir de front, les points focaux sont représentés par les losanges ; seule la composante vectorielle verticale de la vibration a été représentée pour des raisons de simplification de la figure. On notera par ailleurs l'alignement de l'entrée, de la sortie, des centres de courbure des miroirs-jumeaux et, par voie de conséquence, des points focaux.

Nous avons donc été amené à réaliser une cellule stabilisée travaillant dans le domaine infrarouge. Pour cela, nous avons repris les travaux de Dominique Ritz^[78] sur les cellules multiréflexions. Nous avons donc adapté aux contraintes de l'infrarouge et de la chambre de simulation un dispositif multiréflexion stabilisé mis au point pour réaliser des mesures UV-visible en atmosphère réelle.

En plus du travail de conception optique, une part importante du travail a concerné conception et le suivi de la réalisation les dispositifs mécaniques qui permettent le réglage des composants optiques tout en maintenant l'étanchéité jusqu'à des vides de l'ordre du millième de millibar (voir annexes 4.a, 4.b et 4.c).

La cellule multi-réflexion infrarouge a une longueur de base de 6 mètres selon un axe parallèle à la voie d'analyse UV-Visible. Une lame de ZnSe unique sert pour la fenêtre de sortie et la fenêtre d'entrée. La formule développée par Ritz^[78] permet de calculer qu'on atteint l'optimum d'absorption pour 111 réflexions, soit un trajet optique de 672 mètres.

J.U. White avait montré^[87] la possibilité de stabiliser une cellule multiréflexion en utilisant le principe du retour inverse de la lumière. Le système de multi-réflexion que

nous avons utilisé est proche de celui de la cellule de White classique mais trois rétroreflecteurs ont été ajoutés au-dessus du miroir de front.

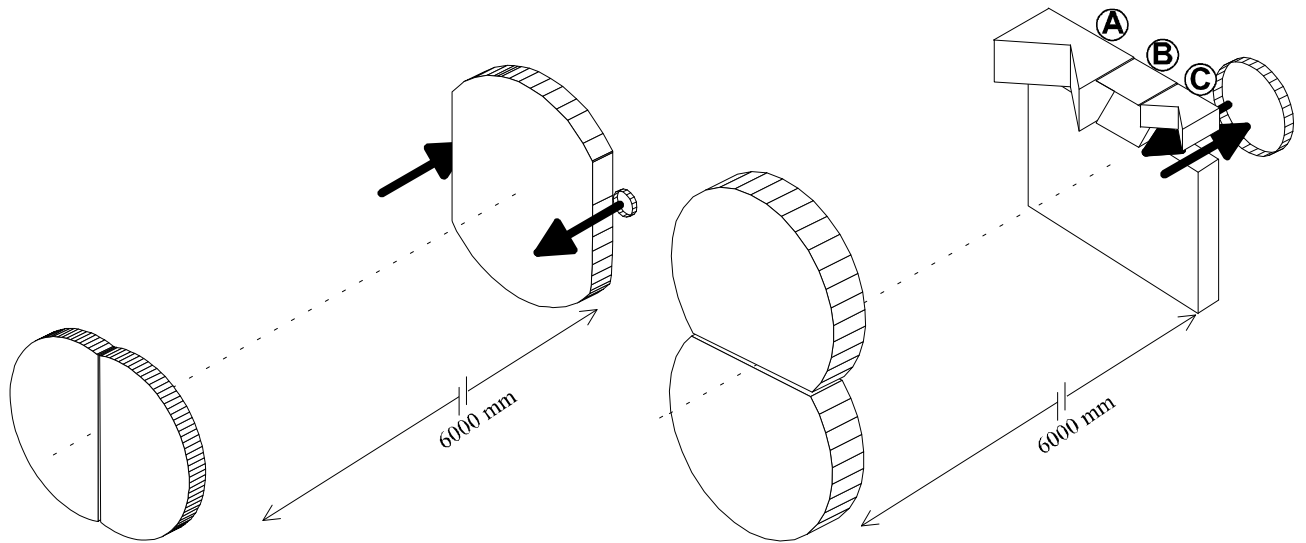


Figure II.12. : Vues générales ; à gauche cellule de White « classique » (cf. II.3.1) ; à droite la cellule de White stabilisée telle que nous l'avons conçue.

Contrairement à la cellule « classique », décrite en II.3.1.1., le point d'entrée et les centres des sphères des miroirs jumeaux ne sont plus alignés. Les points focaux ne se distribuent donc plus en ligne sur le miroir de front mais en deux rangées (points 1 à 6 ; figure II.13.) jusqu'à ce qu'un point focal ne soit plus sur le miroir de front mais tombe sur le rétroreflector A (point 7 ; figure II.13). Ce rétroreflector renvoie alors le faisceau sur le premier des miroirs jumeaux via le point 7' pour former un nouveau point sur le miroir de front (point 8 ; figure II.13). Deux nouvelles lignes verticales de points focaux sont alors formées (de 8 à 14 et de 9 à 15 ; figure II.13.) jusqu'au point 14 situé sur le réflecteur B. Il y a alors un décalage vertical et deux nouvelles lignes sont formées jusqu'à l'illumination du rétroreflector C (points 28 et 28'). Le faisceau repart alors strictement parallèle avec un léger décalage horizontal, forme les points 29 à 55 sur quatre nouvelles lignes verticales décalées par rapport au précédente. Enfin, le faisceau atteints la fenêtre de ZnSe (point 56) et ressort.

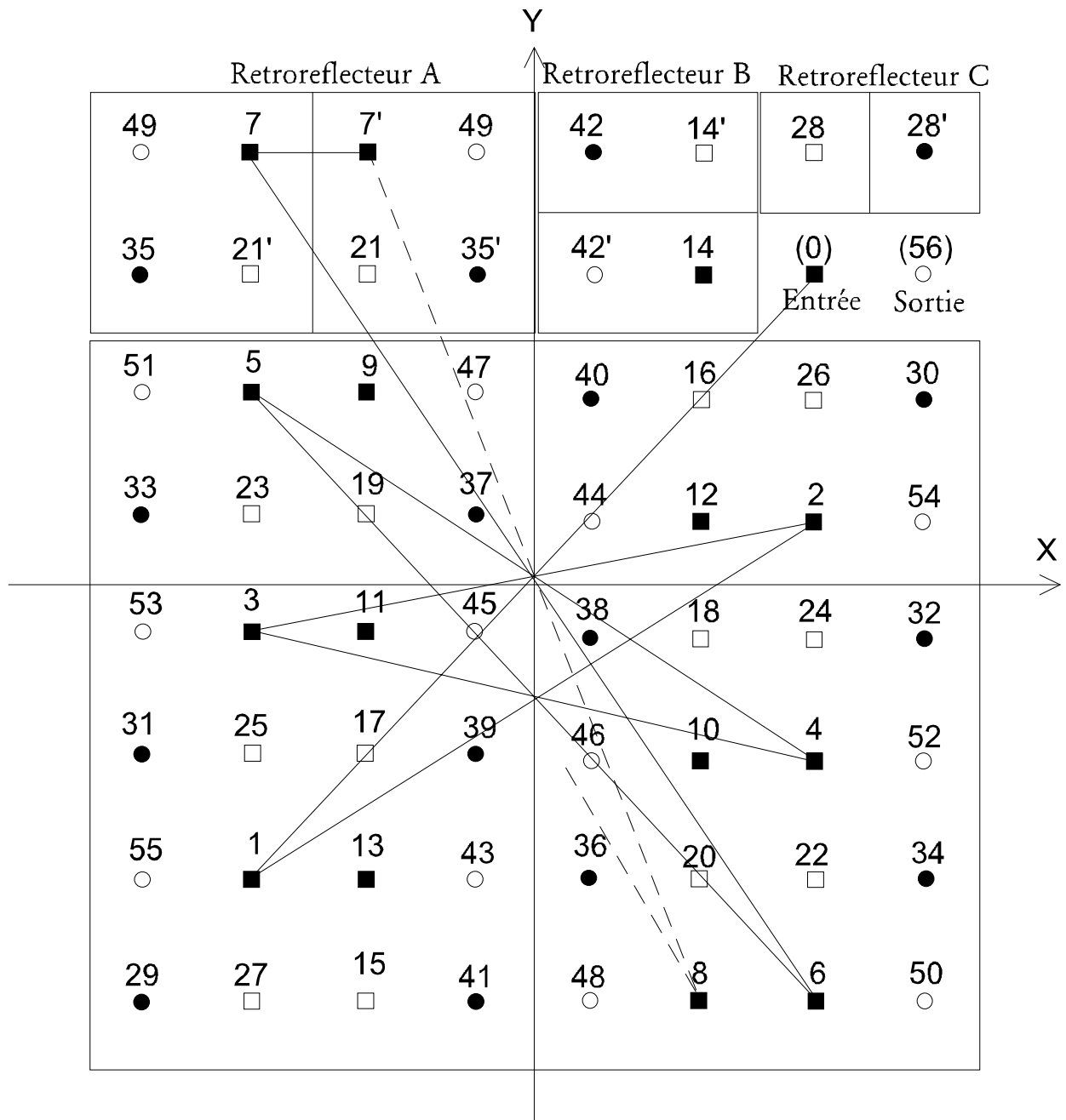


Figure II.13. Distribution des points focaux sur le miroir de front et les rétroreflecteurs prismatiques (exemple pour 112 trajets). On notera que les deux points où se coupent les droites de projection des trajets optiques sont les centres de courbures des miroirs jumeaux. Légende : ■ points focaux avant la première réflexion sur le rétroreflecteur B ; □ points focaux avant réflexion sur le rétroreflecteur C ; ● points focaux après réflexion sur le rétroreflecteur ; ○ points focaux après la deuxième réflexion sur le rétroreflecteur B.

Chaque rétroreflecteur double le nombre de trajets mais leur rôle est avant tout de stabiliser le faisceau. En effet, si le centre de courbure de l'un des deux miroirs jumeaux est légèrement déréglé selon un vecteur $(\Delta x, \Delta y)$ avec Δx composante horizontale et Δy la

composante verticale, alors chaque réflexion sur l'un des miroirs va amplifier le désalignement de $2 \times (\Delta x, \Delta y)$. Sans réflecteur prismatique et après 111 réflexions, le dernier point focal pourrait n'être plus localisé sur la fenêtre de sortie. Or, quand le faisceau atteint un rétro-réflecteur, il repart légèrement décalé et avec la même composante angulaire que le faisceau incident dans l'un des plans orthogonaux mais avec la composante inverse dans l'autre plan orthogonale. Ainsi, si le faisceau atteint le réflecteur, il repart avec la même composante angulaire dans le plan yOz et la composante inverse dans le plan xOz . Par définition du principe de retour inverse de la lumière, il va donc subir la même perturbation liée au désalignement que le faisceau incident. Cependant, alors que le dérèglement va continuer de croître le long de l'axe des x , il va au contraire s'atténuer le long de l'axe des y . Ainsi au point 14 (figure II.14.), le dérèglement selon x est maximum alors qu'il est totalement corrigé selon y . De la même façon, après réflexion sur le rétro-réflecteur B, il va y avoir correction du dérèglement en x alors que celui en y va croître à nouveau. Après une deuxième réflexion sur le rétro-réflecteur A (points 21 et 21'), il y a diminution simultanée des deux composantes, en x et en y . Ainsi, au point 28 (et 28', figure II.14.), le dérèglement est totalement annulé. Ce point est donc parfaitement stable. Le dernier rétro-réflecteur n'a donc pas de rôle stabilisateur, mais sert uniquement à doubler le trajet optique. Le point 56, en sortie, est donc lui aussi parfaitement stable.

Par ailleurs, on notera que si l'on souhaite travailler avec un trajet optique plus court, on peut faire en sorte que la cellule fonctionne en mode non stabilisé, c'est-à-dire sans que le faisceau passe par les rétro-réflecteurs prismatiques. Un exemple de ce fonctionnement « classique » est donné en annexe 5.

Du fait de la présence des réflecteurs, les points focaux sont regroupés par groupes de 4. Le nombre de lignes de groupes de quatre points dépend du réglage des orientations relatives des miroirs. Ainsi, sur l'exemple donné par la figure II.13, on a trois lignes de groupes de 4 sur le miroir de front. Le nombre de trajet prend donc des valeurs discrètes qui sont fonction du nombre de lignes sur le miroir de front.

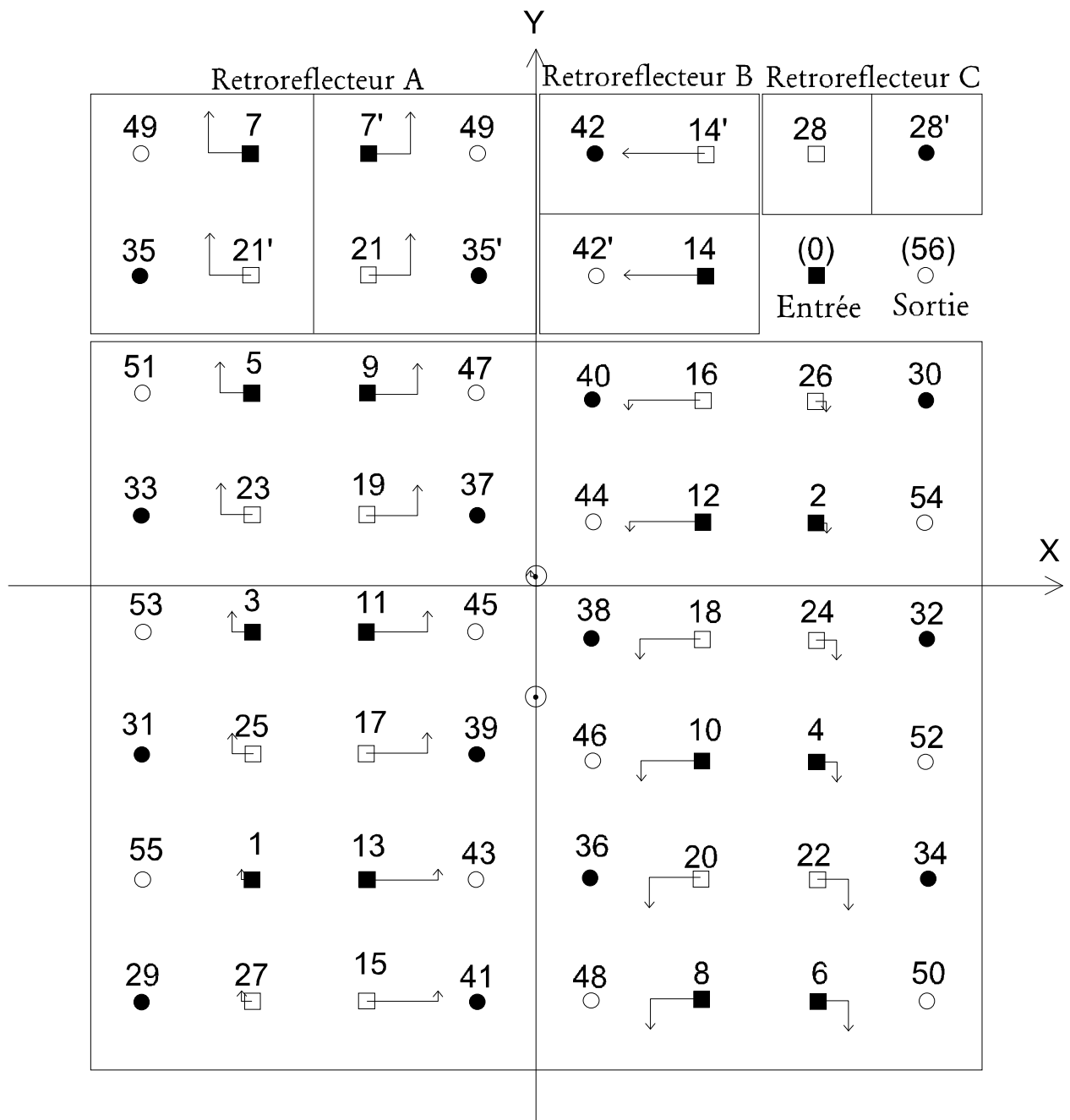


Figure II.14 : Progression des composantes horizontale et verticale d'un dérèglement au long des séries de points images sur le miroir de front de la cellule stabilisée. note : Les cercles pointés indiquent les centres de courbure des miroirs jumeaux, on remarquera le vecteur de dérèglement indiqué sur l'un d'entre eux.

Si n est le nombre de lignes de quadruplets, on a, en mode stabilisé :

$$\text{nombre de trajet} = 32 \times n + 16$$

et en mode non-stabilisé, avec n nombre de lignes de doublets

$$\text{nombre de trajet} = 4 \times n + 2.$$

Nombre de lignes sur le miroir de front	mode stabilisé	mode non-stabilisé
0	16 trajets soit 96 mètres	2 trajets soit 12 mètres
1	48 trajets soit 288 mètres	6 trajets soit 36 mètres
2	80 trajets soit 480 mètres	10 trajets soit 60 mètres
3	112 trajets soit 672 mètres	14 trajets soit 84 mètres
4	-	18 trajets soit 108 mètres
5	-	22 trajets soit 132 mètres
6	-	26 trajets soit 156 mètres

Tableau II.2. : Différents trajets possibles en modes stabilisé et non-stabilisé.

II.3.2.5 Couplage avec la chambre de simulation

L'ensemble du bâti de la chambre de simulation a été rallongé de manière à pouvoir accueillir le spectromètre. De la même façon que le reste de la structure, cette partie est montée sur des amortisseurs permettant au spectromètre de vibrer solidairement de la chambre de simulation afin d'atténuer les éventuels mouvements relatifs. Le spectromètre est monté sur une platine de positionnement X-Y pouvant supporter les 300 kg de l'appareil et permettant de régler précisément sa position par rapport à l'enceinte réactionnelle.

La table optique d'analyse du spectromètre BOMEM DA8 a été modifiée de façon à diriger le faisceau vers l'entrée de la cellule multiréflexion infrarouge. Un miroir doré parabolique hors-axe à 90° de distance focale 70 mm réfléchit le faisceau d'analyse du spectromètre vers un miroir plan qui le renvoie vers l'entrée de la chambre de simulation à travers une fenêtre de Séléniure de Zinc transparente aux rayonnements infrarouges.

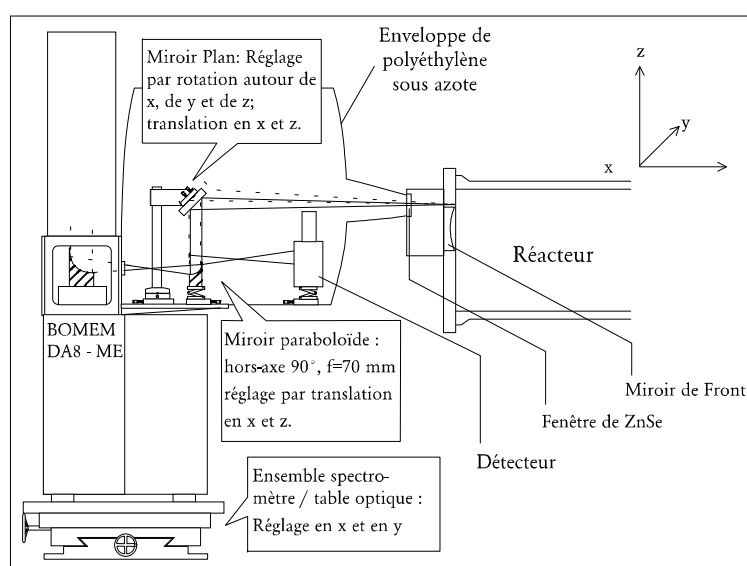


Figure II.15 : Schéma du couplage du spectromètre avec la cellule multiréflexion infrarouge.

Enfin, l'ensemble du trajet optique d'analyse, hors chambre de simulation (~2.5 mètres), est maintenu sous un constant balayage d'azote provenant de la respiration d'un container d'azote liquide sous pression. Ce dispositif a pour but d'atténuer au maximum les absorptions dues au CO₂ et à la vapeur d'eau de l'air.

La source du spectromètre présente une certaine distribution spectrale qui est affectée par les différents éléments optiques (transparence des fenêtres, séparatrice, absorption des miroirs...) et par les absorptions du milieu. La figure II.16 présente un exemple de spectre en intensité de la source d'analyse prenant en compte ces effets.

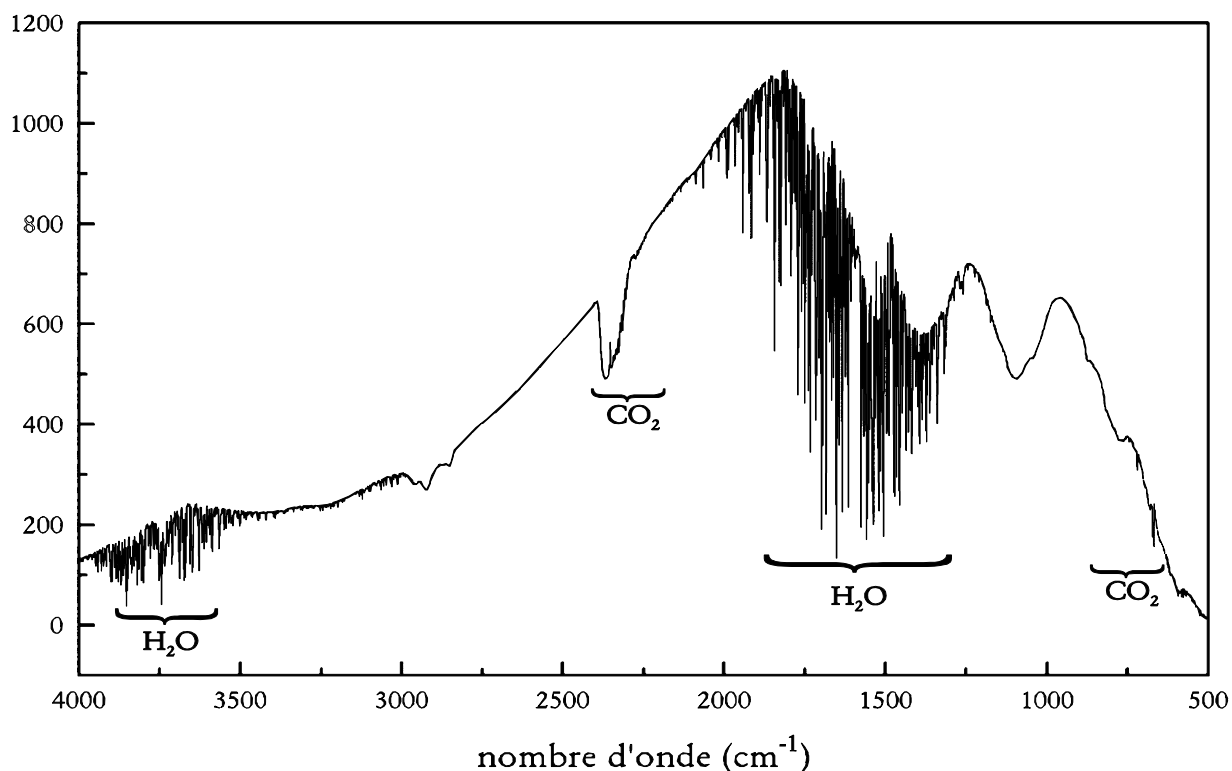


Figure II.16 : Spectre en intensité de la source d'analyse - spectre de référence à travers le réacteur rempli à l'air purifié.

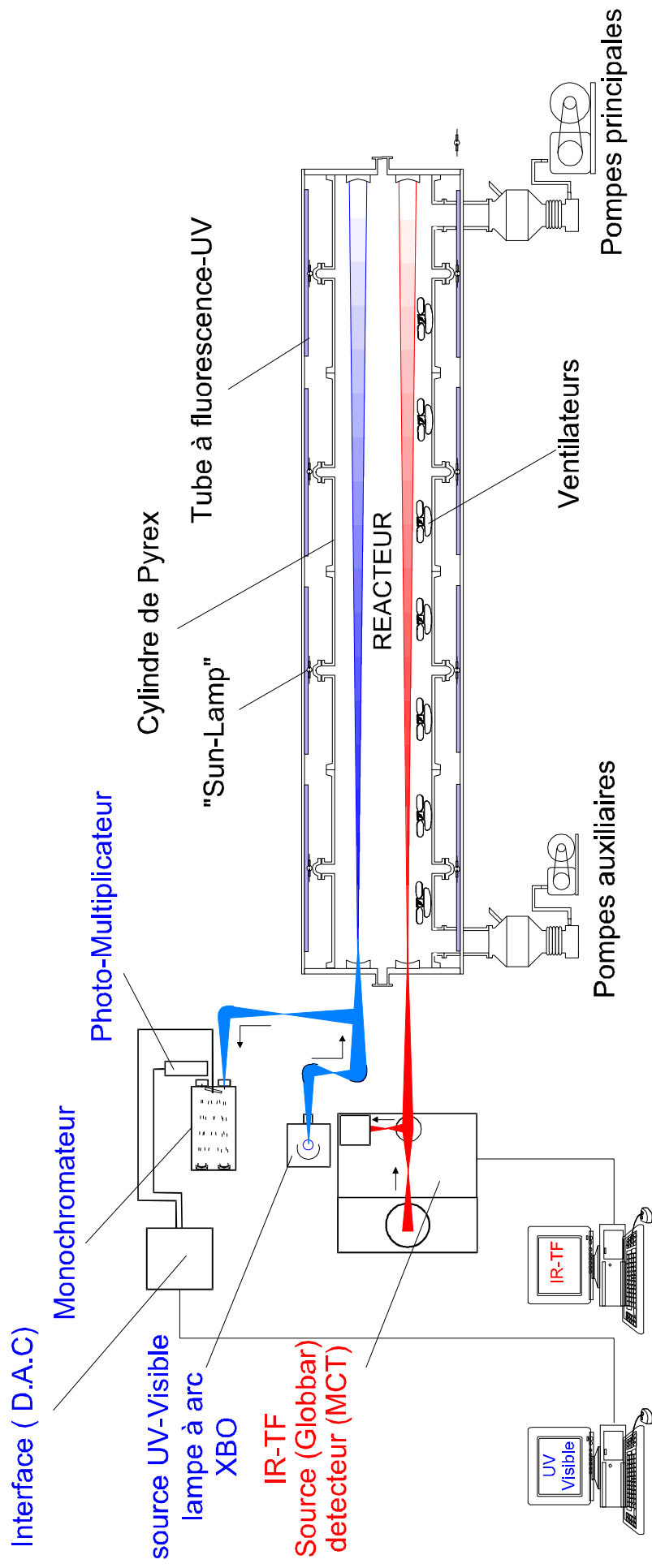
II.3.2.6 Les analyses résolues en temps

Un petit programme informatique a été écrit de façon à permettre l'acquisition en série de spectres infrarouge. Chaque spectre est alors stocké sur le disque dur du micro-ordinateur de contrôle et c'est l'heure d'enregistrement qui sert de référence. Chaque point de concentration déduit d'un spectre est alors affecté au milieu de l'intervalle entre l'heure d'enregistrement du spectre et l'heure d'enregistrement du spectre précédent. Une telle méthode permet une précision de ± 1 s.

II.4 Schéma général

Le schéma II.17, ci-contre, présente une vue d'ensemble de la chambre de simulation et de ses dispositifs d'analyse in-situ.

**Chambre de simulation atmosphérique :
schema général**



II.5 Méthode expérimentale

II.5.1 Généralités.

L'objectif des travaux présentés dans ce mémoire est l'étude de la réactivité du radical NO_3 tant sur le plan mécanistique que sur le plan cinétique. Nous avons donc mené des expériences de réactivité absolue. Le principe de ces expériences se décompose selon les étapes suivantes :

- établissement d'un système réactionnel adéquat,
- détection ou mesure des concentrations du plus grand nombre possible d'espèces chimiques,
- établissement d'un système d'équations chimiques hypothétique,
- simulation informatisée sur la base de ce système,
- comparaison avec les résultats expérimentaux et ajustement des paramètres inconnus.

II.5.2 Mesure des espèces chimiques

II.5.2.1 Mesure des radicaux nitrate

Le « comportement temporel » de NO_3 dans la chambre de simulation étant au coeur de notre étude, nous avons cherché à le définir le plus précisément possible afin de contraindre au maximum l'ajustement informatisé. Aussi, nous avons mis au point et utilisé la méthode de spectrométrie UV-visible monocanal absolue présentée en II.3.1.3 afin d'abaisser le plus possible la résolution temporelle de nos mesures.

a) Méthodologie

L'une des principales difficultés dans l'obtention de mesures spectrométriques précises réside dans la détermination de la fonction d'appareil du spectromètre et dans la prise en compte de cette fonction dans l'analyse des données obtenue. Il est donc nécessaire de connaître la résolution de l'appareil et d'en tenir compte dans l'utilisation des valeurs de sections efficaces d'absorption publiées dans la littérature.

C'est là l'objectif d'une grande partie du mode opératoire adopté pour le mesure de NO_3 . Avant chaque expérience, le spectromètre UV-visible est étalonné au moyen d'une lampe à faible pression de vapeur de mercure. Ce type de lampe produit un rayonnement s'étendant de l'ultraviolet au visible en présentant un spectre de raies extrêmement bien résolues et dont les positions en longueur d'onde sont parfaitement connues. Cet étalonnage permet de repérer précisément la position du réseau dispersif afin d'éviter tout décalage en longueur d'onde. Par ailleurs, puisqu'on peut, en général, négliger la largeur naturelle d'une raie de ce type de lampe devant la résolution de travail du monochromateur, cette opération permet de déterminer expérimentalement la fonction d'appareil. Nous avons observé que cette fonction pouvait être approchée de façon très satisfaisante par une fonction de Gauss aux paramètres ajusté de manière adéquate (cf. figure II.8.). On considère alors cette « gaussienne » comme une approximation satisfaisante de notre fonction d'appareil.

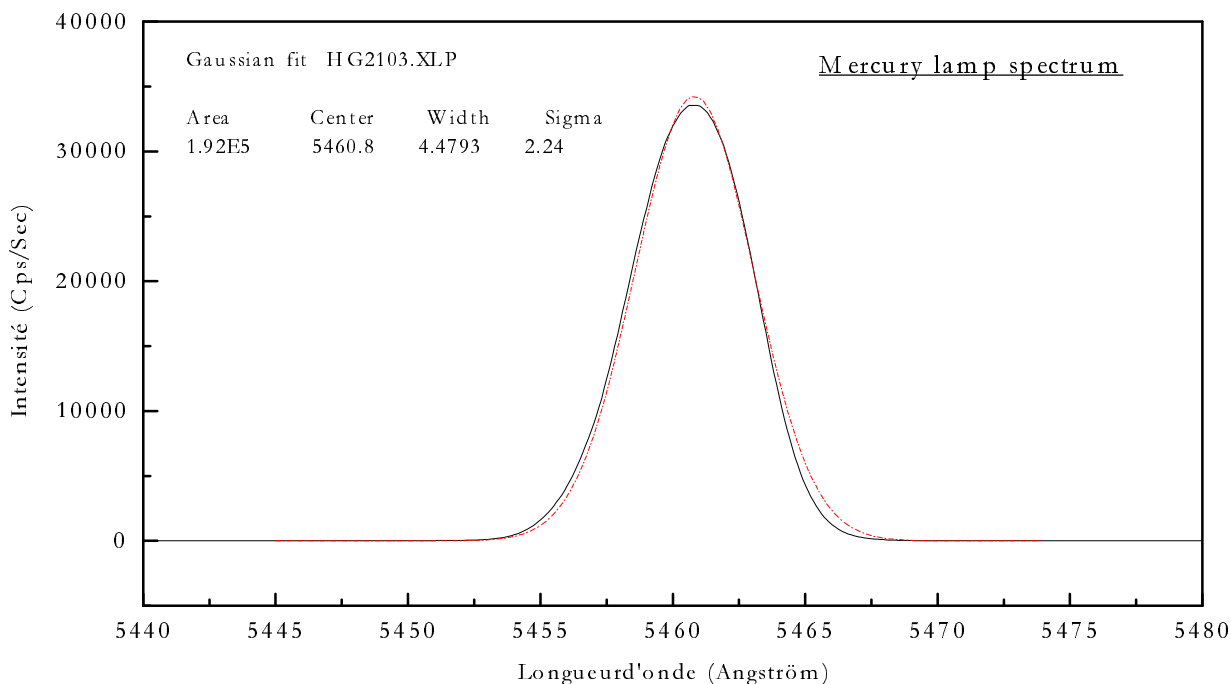


Figure II.18 : Exemple d'étalonnage au moyen d'une lampe à vapeur de mercure - Détermination des paramètres de la fonction d'appareil approximée par une fonction de Gauss (Ici on a $2\sigma=0.4479$ nm soit une résolution définie par la largeur du pic à mi-hauteur $r=0.53$ nm)

Cette fonction est alors utilisée pour dégrader la résolution du spectre de référence de NO_3 et ainsi obtenir la plus grande précision possible sur la section efficace à 662 nm.

Au cours de l'expérience, nous enregistrons en continu l'intensité transmise à 662 nm avec un temps d'intégration de 3.3 secondes. Comme cela est expliqué en II.3.1.3, nous extrapolons le signal avant production *in-situ* de NO_3 pour obtenir la ligne de base $I_0 = f(\text{temps})$, ce qui nous permet d'atteindre la courbe $\text{DO}(662\text{nm}) = f(\text{temps})$. Connaissant le trajet optique et la section efficace de NO_3 à notre résolution de travail (voir II.5.2.1.b), on peut alors, en appliquant point par point la loi de Beer-Lambert, reconstruire la courbe $[\text{NO}_3] = f(\text{temps})$. L'ensemble de nos expériences a été réalisé en travaillant à l'optimum de réflexions de la cellule de White, UV-visible c'est-à-dire à un trajet optique de 72 mètres.

b) A propos des sections efficaces d'absorption de NO_3 .

Bien qu'ayant fait l'objet d'un grand nombre d'études, la détermination précise des sections efficaces d'absorption de NO_3 dans le visible reste un sujet de controverses et d'incertitudes. Les plus récentes déterminations proposent des résultats assez peu concordants compte tenu du caractère critique de cette grandeur pour la mesure de NO_3 (voir tableau II.3).

	Préparation (cf. III.1)	Température (K)	$\sigma_{662\text{nm}}$ ($\text{cm}^2/\text{molécule}$)	Résolution (nm)	Référence
1	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_3$	298	0.40×10^{-17}	n.c.	Johnston et al, 1974 ^[88]
2	correction de 1		1.48×10^{-17}	n.c.	Graham et al, 1978 ^[89]
3	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_3$	298	1.71×10^{-17}	0.83	Graham et al, 1978 ^[89]
4	correction de 3		2.49×10^{-17}	0.83	Magnotta et al, 1980 ^[39]
5	$\text{NO}_2 + \text{O}_3$	294	1.21×10^{-17}	0.8	Mitchell et al, 1980 ^[90]
6	$\text{NO}_x + \text{O}_3$	298	1.90×10^{-17}	0.05	Marinelli et al, 1982 ^[91]
7	$\text{F} + \text{HNO}_3$	298	1.78×10^{-17}	<0.05	Ravishankara et al, 1983 ^[92]
8	$\text{Cl} + \text{ClONO}_2$	298	$(1.63 \pm 0.15) \times 10^{-17}$	0.4	Cox et al, 1984 ^[23]
9	$\text{F} + \text{HNO}_3$ $\text{Cl} + \text{ClONO}_2$	298	$(1.85 \pm 0.56) \times 10^{-17}$	1.0	Burrows et al, 1984 ^[93]
10	$\text{F} + \text{HNO}_3$	298	$(1.90 \pm 0.22) \times 10^{-17}$	n.c.	Ravishankara et al, 1986 ^[94]
11	$\text{Cl} + \text{ClONO}_2$	298	$(2.28 \pm 0.34) \times 10^{-17}$	0.6	Sander, 1986 ^[95]
12	$\text{Cl} + \text{ClONO}_2$	298	$(1.83 \pm 0.14) \times 10^{-17}$	0.6	Sander, 1986 ^[95]
13	$\text{NO}_x + \text{O}_3$	298	$(2.02 \pm 0.20) \times 10^{-17}$	0.2	Cantrell et al, 1987 ^[96]
14	$\text{F} + \text{HNO}_3$	296	$(2.23 \pm 0.35) \times 10^{-17}$	1.1	Canosa-Mas et al, 1987 ^[97]

Tableau II.3 : Section efficace d'absorption de NO_3 à 662 nm mesurée à température ambiante. La mention « n.c. » indique que l'auteur n'a pas précisé explicitement la résolution de travail.

Par ailleurs, la variation avec la température du spectre d'absorption du radical nitrate n'est pas établie non plus puisque les travaux de Ravishankara et Mauldin^[94] et de Sander^[95] ont permis de mettre en évidence une forte dépendance en température alors que ceux de Cantrell et al^[96] ont au contraire conclu à une invariance avec la température.

Malgré ces incertitudes Wayne et al^[23] retiennent de leur étude bibliographique la valeur de $2.10 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{molécule}$ pour la section efficace d'absorption à 662 nm pour une résolution négligeable devant la largeur naturelle de la bande. Nous avons donc retenu cette valeur qui est, par ailleurs et jusqu'à présent, utilisée par les équipes^[27] qui mesurent NO_3 en atmosphère réelle.

A partir de cette valeur et des travaux de Marinelli et al^[91] sur la forme de la bande de transition (0-0) - à 662 nm - nous avons cherché à reconstruire une courbe continue d'absorption $\sigma=f(\lambda)$ sur cette bande.

A partir du spectre mesuré par Sander^[95] ramené à la valeur $2.10 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{molécule}$, Wayne et al^[23] ont proposé un spectre de référence. D'autre part, à partir de mesures réalisées à haute résolution (0.05 nm), Marinelli et al^[91] ont observé que la bande à 662 nm prenait la forme caractéristique d'une double lorentzienne centrée sur 661.86 nm et 663.76 nm avec des largeurs à mi-hauteur respectivement de 2.67 nm et 4.23 nm.

Afin de construire un spectre de référence continu, nous avons utilisé la formule proposée par Marinelli et al, en ajustant les paramètres de surface des deux lorentziennes de façon à reproduire le plus fidèlement possible les points proposés par Wayne et al.

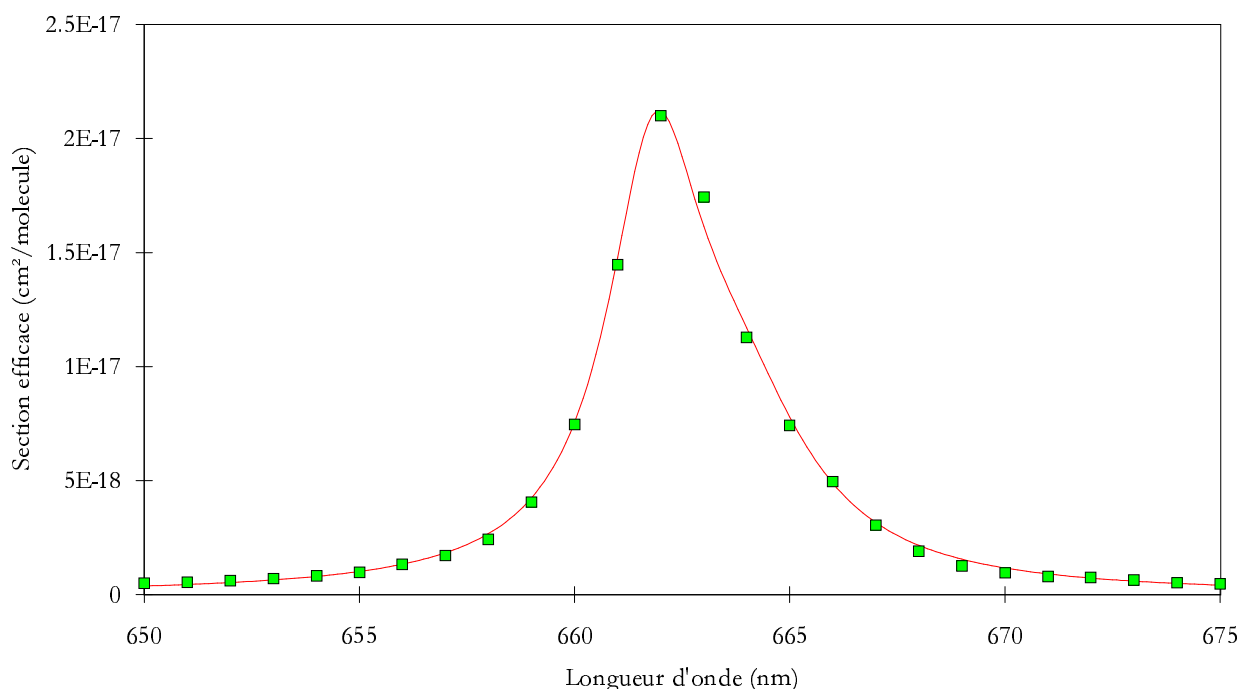


Figure II.19 : Comparaison des points proposés par Wayne et al avec la double Lorentzienne ajustée pour la bande de transition (0-0).

La formule ajustée devient alors :

$$\sigma = \left[\frac{2 \times 7.25 \cdot 10^{-17}}{\pi} \times \frac{2.67}{2.67^2 + 4 \times (\lambda - 661.86)^2} \right] + \left[\frac{2 \times 4.62 \cdot 10^{-17}}{\pi} \times \frac{4.23}{4.23^2 + 4 \times (\lambda - 663.76)^2} \right]$$

équation II.19

C'est la distribution continue issue de la formule II.19 que nous avons utilisé comme spectre de référence pour l'absorption de NO₃ à 662 nm et qui nous a servi à déterminer la valeur de la section efficace utilisé pour chaque nouvelle condition analytique.

En effet, nous avons vu qu'avant chaque expérience un spectre d'une raie du mercure nous permettait d'atteindre par simulation gaussienne la fonction d'appareil. Un programme informatique a été écrit permettant de dégrader les spectres de référence par la méthode des gaussiennes glissantes. Ce programme remplace chaque élément spectral rectangle par une fonction de Gauss de même surface mais d'écart-type égal à celui déterminé pour approcher la fonction d'appareil. Il somme ensuite point par point l'ensemble des gaussiennes. Bien que nécessitant un temps de calcul assez important, cet algorithme permet de reproduire fidèlement la dégradation expérimentale à partir du moment où la résolution du spectre de référence est suffisamment petite devant celle du

spectre dégradé. La figure II.20 montre combien la valeur de la section efficace à 662 nm peut être affectée par une perte de résolution.

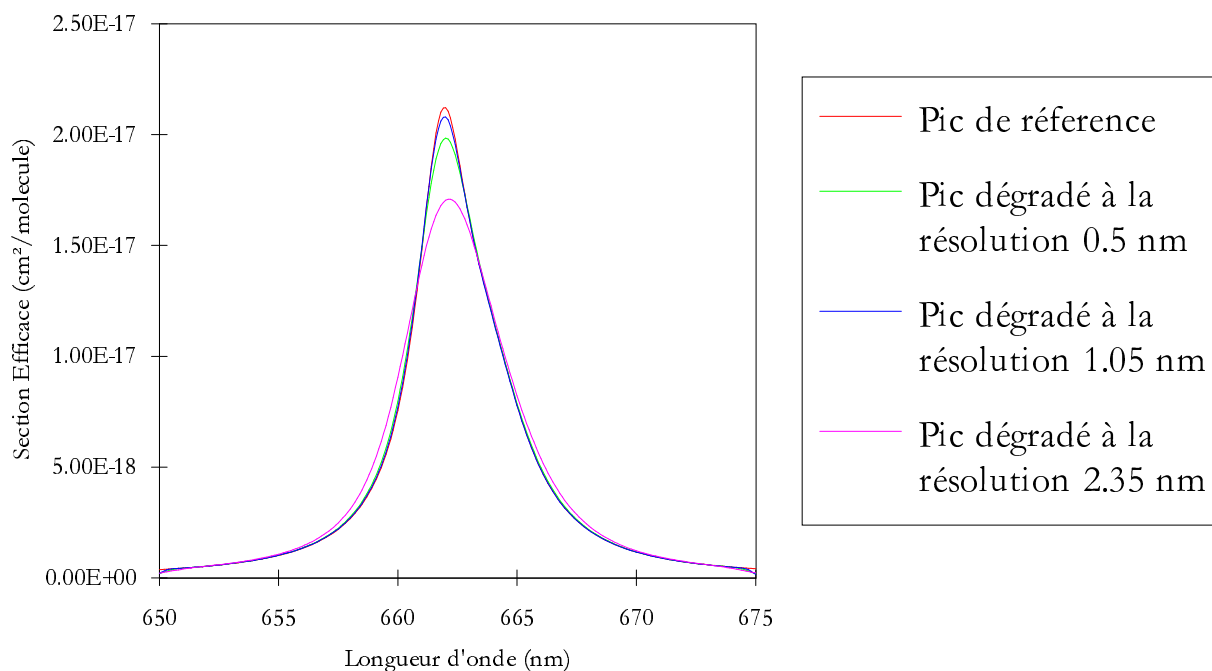


Figure II.20 : Comparaison de la bande à 662 nm de référence à celles dégradées par la méthode des gaussiennes glissantes à différentes résolutions (définie comme la largeur à mi-hauteur).

II.5.2.2 Mesure des concentrations d'ozone par DOAS UV.

Nous verrons plus loin que l'un des mélanges réactionnels que nous avons adoptés afin de produire NO₃, nous conduit à travailler en fort excès d'ozone. Dans le cadre de ce type de mélange réactionnel l'objectif de la mesure d'ozone est d'obtenir une valeur fiable de concentration d'ozone initiale. Aussi, n'ayant pas de problème de résolution temporelle et les bandes infrarouges de l'ozone saturant à ces concentrations, nous avons mesuré l'ozone par DOAS-UV entre 320 et 340 nm (cf. II.3.1.2) avant chacune de ces expériences.

La spectrométrie ultraviolette de l'ozone est beaucoup mieux connue que celle de NO₃, aussi nous avons pu utiliser directement le spectre publié par Daumont et al et Malicet et al^[82,98]. Ce spectre qui présente un accord satisfaisant avec les études précédentes et notamment avec le spectre de référence préconisé par l'Organisation Météorologique Mondiale (WMO), a été enregistré à la résolution de 0.01 nm. La résolution de ce spectre étant petite devant notre résolution de travail (généralement entre 1 et 0.3 nm), nous pouvons donc lui appliquer directement la procédure de dégradation par les gaussiennes glissantes afin de recalculer les sections efficaces relatives d'absorption pour chaque résolution de travail.

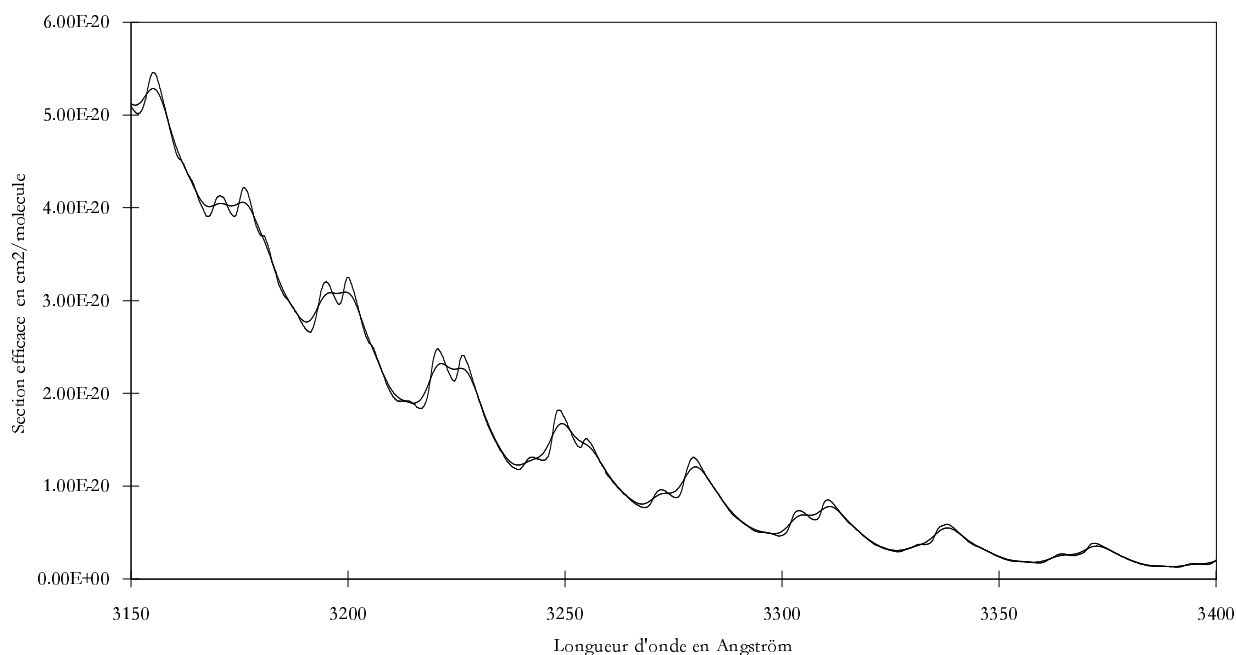


Figure II.21 : Comparaison du spectre publié à la résolution de 0.1 Å par Daumont et al avec le même spectre dégradé à la résolution de 4.2 Å par les gaussiennes glissantes.

II.5.2.3 Mesure des espèces chimiques absorbant l'infrarouge

Au cours d'une expérience, l'utilisation de la voie infrarouge est très différente de celle de l'UV. Encore une fois, l'un des problèmes à surmonter réside dans le fait qu'il s'agit d'un spectromètre monocanal.

Avant chaque expérience, un spectre de référence est enregistré. Ce spectre est en fait la moyenne de plusieurs centaines de spectres acquis sur un temps total typiquement de l'ordre de 20 minutes afin de minimiser le bruit. Au cours des expériences cinétiques, un spectre à un temps donné est en fait la moyenne de quelques dizaines de spectres enregistrés successivement pendant un temps total variant typiquement de 30 à 90 secondes. Ces spectres ont acquis en continue afin de constituer une série cinétique. Avant son stockage, chaque spectre est transformé en spectre d'absorbance en utilisant le spectre de référence précédemment acquis.

A l'issu des expériences, on porte les résultat sur un graphe à trois dimensions (absorbance, nombre d'ondes, temps) dont un exemple est donné par la figure II.22. les heures d'acquisition sont utilisés afin de construire des graphes en trois dimensions où chacun des spectres est indexé par son heure d'enregistrement (voir figure II.22).

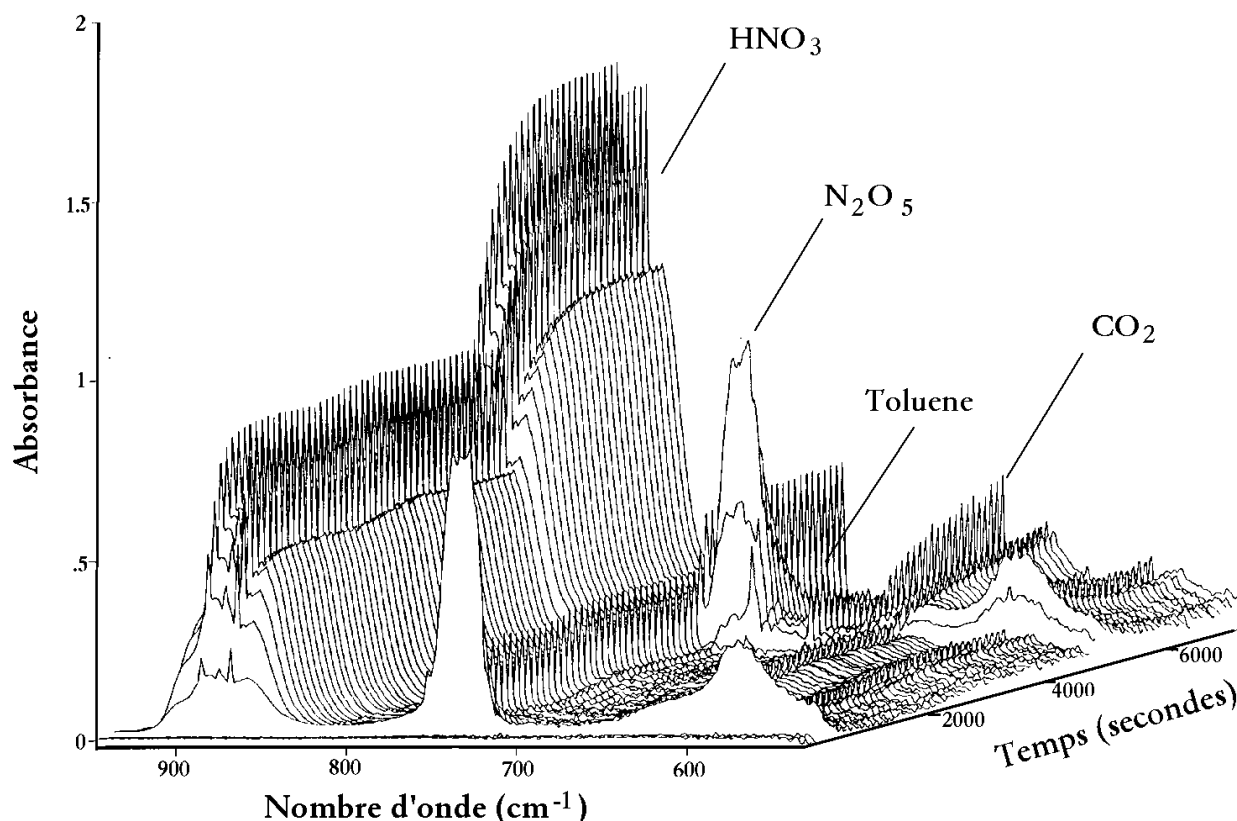


Figure II.22 : Exemple de graphe en trois dimensions d'un suivi cinétique par IRTF.

La figure II.22 présente un exemple de graphe en trois dimensions du suivi cinétique d'une expérience de deux injections d'oxyde d'azote conduisant à la formation de N_2O_5 et d'acide nitrique. Lors de la deuxième injection du toluène est ajouté. On y voit, par l'évolution de leurs bandes d'absorption, N_2O_5 se former et être détruit, l'acide nitrique s'accumuler, le toluène être consommé et CO_2 être formé.

A partir de ces graphes, le logiciel de traitement des spectres permet de faire des « coupes » transversales à un nombre d'onde précis. On obtient alors des courbes absorbance $_{\lambda} = f(\text{temps})$. En réalisant cette opération sur des pics caractéristiques et si on connaît les sections efficaces d'absorption à la résolution de travail, alors on peut obtenir les courbes concentration $=f(\text{temps})$ des différents réactifs et produits absorbant l'infrarouge.

Pour chaque produit, les sections efficaces sont calculées à partir de spectres de référence ou de valeurs d'Intensités de Bande Intégrées (IBI) publiées dans la littérature ou mesurées au laboratoire.

D'une façon générale, les coefficients permettant l'analyse quantitative par spectrométrie infrarouge sont publiés sous forme d'Intensité Intégrée sur une Bande (IBI) qui sont des paramètres indépendants de la résolution d'analyse alors que les sections efficaces peuvent être particulièrement affectées par la résolution de travail, surtout si celle-ci n'est pas petite devant la largeur naturelle de la bande. Pour chaque résolution d'analyse et chaque pression ou température de travail, on peut recalculer la section efficace au maximum d'absorption de la bande en déterminant un paramètre de forme F reliant la hauteur et la surface de la bande. En effet, d'une part on a :

$$DO = \sigma \cdot \ell \cdot C \quad \text{équation II.20}$$

décrivant l'absorbance d'un composé de concentration C sur un trajet ℓ , et d'autre part on peut exprimer l'intensité intégrée :

$$\int_{\text{bande}} DO \cdot d\lambda = \text{IBI} \cdot \ell \cdot C. \quad \text{équation II.21}$$

On élimine le paramètre de concentration en définissant alors F comme suit :

$$F = \frac{\int_{\text{bande}} DO \cdot d\lambda}{DO} = \frac{\text{IBI}}{\sigma} \quad \text{équation II.22}$$

Connaissant l'IBI et déterminant expérimentalement F , on peut alors recalculer la section efficace dans nos conditions expérimentales.

Nous détaillerons les sources de nos données spectrométriques infrarouges au fur et à mesure de la présentation de nos résultats expérimentaux.

II.5.3 Interprétation - Simulation chimique - FACSIMILE®

L'objectif du traitement de nos données est d'obtenir pour le plus grand nombre de produits et pour chaque expérience des courbes concentration en fonction du temps les mieux définies possible.

Le principe de l'interprétation de ces résultats réside dans la démarche décrite ci-dessous. En nous basant sur les connaissances existantes nous faisons l'hypothèse d'un système d'équations chimiques susceptibles de reproduire nos résultats expérimentaux. Au besoin, nous ajustons, afin de faciliter cette reproduction, les paramètres propres à nos expériences ou mal connus. Si l'ajustement se révèle impossible, nous proposons alors une modification au mécanisme hypothétique.

L'intégration des équations différentielles issues du système de réactions chimiques et l'ajustement des paramètres incertains sont réalisés par le programme Facsimile® qui utilise un principe^[99] proche de la méthode de Gear.

Chapitre III Génération des radicaux nitrate

L'une des principales difficultés expérimentales liées à l'étude d'espèces aussi réactives que les radicaux libres réside dans la possibilité de pouvoir en disposer en quantité suffisante et connue. L'impossibilité de conserver ces composés, même à très basse température, oblige généralement l'expérimentateur à utiliser des systèmes chimiques permettant leur génération *in-situ*. NO₃ n'échappe pas à cette observation et la méthode choisie pour permettre sa production est souvent un paramètre qui détermine l'ensemble de l'expérience.

Nous nous proposons dans ce chapitre de présenter les deux méthodes de génération du radical NO₃ que nous avons utilisées en détaillant les principes et les conditions expérimentales. Par ailleurs, nous présenterons les résultats de nos études concernant la chimie du système O₂/O₃/NO_x qui nous ont permis de maîtriser précisément la production de radicaux nitrate.

III.1 Méthodes répertoriées

Le grand nombre d'études qui ont été menées sur le radical nitrate a permis la mise au point de plusieurs systèmes chimiques conduisant à sa génération. Avant de présenter les méthodes que nous avons utilisées et les raisons qui nous ont conduit à les adopter, nous nous proposons dans cette sous-partie de détailler les méthodes communément utilisées en nous appuyant notamment sur l'étude bibliographique de Wayne et al [23].

III.1.1 Réaction des NO_x sur l'ozone

Ce système réactionnel consiste à injecter des quantités connues d'oxyde d'azote dans une atmosphère d'air ou d'oxygène ozoné. Cette méthode utilise la réaction III.1 qui, comme nous l'avons vu au premier chapitre, est le processus par lequel NO₃ est produit dans l'atmosphère.



Elle a été employée soit lors d'expériences en réacteur statique soit en réacteur à écoulement lent^[57]. Elle est parmi les plus utilisées en chambre de simulation et a été tout particulièrement employée lors des études de la spectroscopie de NO₃^[57,90,91,96,100,101].

Dans son utilisation la plus répandue, on utilise NO₂ comme source d'oxyde d'azote, néanmoins on peut tout à fait employer NO :



En effet, puisque la réaction III.2 est nettement plus rapide que la réaction III.1 ($k_{\text{III.2}} = 1.8 \times 10^{-14} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ contre $k_{\text{III.1}} = 3.2 \times 10^{-17} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, valeurs recommandées par De More et al^[102]), la formation indirecte de NO₂ n'a pas d'autre conséquence qu'une consommation additionnelle d'ozone.

Dès que NO₃ est produit, il s'établit l'équilibre suivant.



La production de l'hémipentaoxyde d'azote constitue donc un puits potentiel de NO_3 qu'il est possible de minimiser en augmentant les concentrations en ozone. Ainsi, Mitchell et al^[90] rapportent une efficacité en NO_3 de près de 98% pour une concentration en ozone supérieure à 3×10^{17} molécule. cm^{-3} et une concentration initiale en NO_2 inférieure à 1×10^{12} molécule. cm^{-3} .

Cette méthode conduit à travailler avec de très fortes concentrations d'ozone : c'est là son principal inconvénient. L'ozone peut parfois interférer avec les mécanismes réactionnels et interdit même l'étude de certains composés organiques volatils ozonolysables tels que les alcènes par exemple.

Néanmoins, elle permet de maîtriser parfaitement le bilan en espèces azotées puisqu'il est possible de déterminer précisément la quantité de NO_x injectés.

III.1.2 Décomposition de l'hémipentaoxyde d'azote

Une autre voie de production de radicaux nitrates consiste à introduire N_2O_5 pur dans une atmosphère dénuée d'oxydes d'azote et à utiliser l'établissement de l'équilibre III.3 comme source de NO_3 . Ce système réactionnel a été largement employé lors de nombreuses expériences de cinétique compétitive^[47,63,103] mais aussi lors d'expérience de détermination absolue de constantes cinétiques en suivant la décroissance de N_2O_5 ^[104].

On utilise généralement la méthode mise au point par Schott et Davidson^[105] pour produire des échantillons purs de N_2O_5 . Cette synthèse est réalisée en injectant NO dans un flux d'oxygène ultra-pur ozoné à 5% suivi d'un piégeage à 195 K par un mélange carboglace-éthanol jusqu'à condensation d'une quantité suffisante du complexe ($\text{N}_2\text{O}_3 \cdot x\text{NO}$). Ce liquide bleuté est ensuite évaporé et entraîné par le flux d'oxygène vers un deuxième piège froid. Cette séquence évaporation/condensation est poursuivie jusqu'à l'obtention de cristaux d'hémipentaoxyde d'azote parfaitement incolores. Les cristaux peuvent alors être purifiés une dernière fois en pompant pendant plusieurs heures les vapeurs qui s'en dégagent alors qu'ils sont conservés entre 220 et 230 K^[106]. N_2O_5 est alors évaporé et entraîné par un gaz inerte et sec vers l'enceinte réactionnelle.

Le principal inconvénient de cette méthode repose dans la difficulté d'obtenir un bilan fiable en espèces azotées réactives si l'on ne peut mesurer précisément N_2O_5 lui-même. En effet, l'une des particularités de N_2O_5 est sa capacité à réagir très rapidement avec la moindre trace d'eau pour former, par un processus hétérogène, de l'acide nitrique. Ce protocole est si sensible à l'humidité résiduelle qu'on le met généralement^[107] en oeuvre plusieurs fois « à blanc » afin de déshydrater le plus complètement les lignes de production et de distribution avant de pouvoir disposer du N_2O_5 produit.

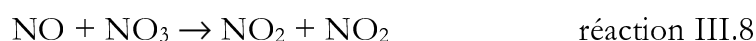
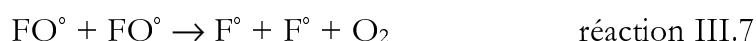
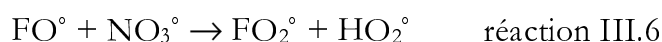
La quantité de N_2O_5 étant généralement déterminée par la mesure de la pression totale avant injection et la quantité d'acide nitrique étant inconnue, il est difficile de déterminer précisément et a priori la concentration en N_2O_5 au temps initial de l'expérience.

III.1.3 Réaction de fluor atomique sur l'acide nitrique

La réaction du fluor atomique sur l'acide nitrique (réaction III.4) conduit rapidement ($k_{III.4}=(2.7\pm 0.5)\times 10^{-11}\text{molécule}^{-1}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$, Mellouki et al^[108]) à la production de NO_3 et d'acide fluorhydrique



HF est une espèce relativement inerte, aussi la réaction III.4 constitue une source particulièrement « propre » de NO_3 . Néanmoins certaines réactions annexes viennent compliquer le système chimique puisque F° peut réagir avec NO_3 . Wayne et al proposent, à l'issue de leur travail bibliographique^[23], le système suivant pour rendre compte de ces réactions subsidiaires :

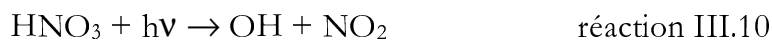


Ce mode de génération des radicaux nitrates a été utilisé essentiellement lors d'expériences en réacteur à écoulement où les atomes de fluor sont produits par le passage d'un flux de F_2 à travers un générateur de décharges micro-onde ou encore lors d'expérience de photolyse modulée où F est produit par photolyse de F_2 .

Le mode de production des atomes de fluor rend très difficile l'utilisation de cette source de NO_3 en réacteur statique de type chambre de simulation atmosphérique. Aussi, aucune expérience de ce type n'est répertoriée.

III.1.4 Réaction de radicaux hydroxyles sur l'acide nitrique

Husain et Norrish^[109] ont montré qu'au cours de la photolyse de HNO_3 à 254 nm, les réactions III.10 et III.11 conduisaient à la production de NO_3 .

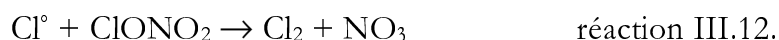


Bien que NO_3 ne soit pas photolysable à 254 nm, la source photolytique doit être judicieusement choisie ou filtrée afin qu'aucune autre bande d'émission ne vienne photolyser NO_3 aux longueurs d'onde supérieures.

On notera, par ailleurs, que dans ces deux derniers protocoles (III.1.3, III.1.4), il est nécessaire d'apporter le plus grand soin à la synthèse des vapeurs d'acide nitrique pur. Celui-ci est préparé par réaction sous vide de l'acide nitrique concentré sur du nitrate de potassium ou de sodium. Le produit est recueilli à 77 K et purifié par piégeages froids successifs. Enfin, un flux de gaz inerte est mis à barboter dans l'acide nitrique liquide porté à la température adéquate pour obtenir la concentration désirée.

III.1.5 Réaction des atomes de chlore sur ClONO₂

La réaction III.12 conduit rapidement à la formation de radicaux nitrates



Cependant, le processus de génération des atomes de chlore en fait une source exclusivement utilisée lors d'expériences en réacteur à écoulement ou de photolyse modulée. Par ailleurs, la préparation de ClONO₂ est lourde, ce qui en fait une source de NO₃ réservée à des usages bien spécifiques. ClONO₂ est, en effet, préparé par condensation de Cl₂O sur N₂O₅ porté à 77 K (cf. III.1.2 synthèse de N₂O₅) et distillé par piégeage froid à 154 K.

III.2 Méthode « fort ozone »

Seules les méthodes présentées en III.1.1 et III.1.2 sont applicables aux expériences en chambre de simulation atmosphérique. La nécessité de maîtriser très précisément le bilan en composés azotés réactifs nous a conduit à utiliser des méthodes par réaction d'oxydes d'azote sur l'ozone plutôt que la méthode par décomposition de l'hémipentoxyde d'azote.

En effet, en plus de la lourdeur de sa mise en oeuvre, l'utilisation de la méthode par décomposition de N₂O₅ aurait introduit une incertitude sur la quantité initiale de produit injecté. Cela aurait rendu nos résultats inexploitable puisque pendant tout le temps de la conception, de la réalisation et même de la recherche de financement de la voie d'analyse par Infra-Rouge à Transformée de Fourier, nous avons mené nos recherches avec, comme seul élément analytique, la spectrométrie UV-Visible.

Outre les paramètres physiques (température, pression...), les informations découlant de chaque expérience étaient donc la concentration en ozone mesurée entre 320 et 340 nm, la quantité totale d'azote réactif au temps initial et la courbe [NO₃]=f(temps). Or, c'est de ces seuls trois paramètres que nous voulions tirer des enseignements concernant le comportement temporel de NO₃ dans le réacteur en absence et en présence de composés organiques volatils.

Au contraire, la méthode que nous avons choisie permet une bonne connaissance et une très bonne reproductibilité des quantités injectées grâce à l'utilisation de boucles calibrées.

III.2.1 Principe

Cette première méthode que nous avons utilisée est tout à fait conforme à celle présentée en III.1.1. Nous avons choisi d'utiliser NO plutôt que NO₂ comme source de NO₃, ce qui facilite la détermination de la quantité de NO_x injectés. En effet, NO₂ est en permanence en équilibre avec son dimère N₂O₄ selon la réaction III.13



La constante d'équilibre de cette réaction est très dépendante de la température, aussi le risque d'erreur est-il plus grand lors de l'échantillonnage de NO₂ que lors de celui de NO. La chambre de simulation est remplie d'une atmosphère d'oxygène ultrapur ozoné. L'ozone est produit à partir de l'oxygène N45 dans un générateur à décharge OZ1000 L de la firme *Kaufmann, Umwelttechnik*. Les concentrations initiales en ozone varient entre 5x10¹⁶ molécules.cm⁻³ et 1x10¹⁶ molécules.cm⁻³. Puis on introduit, au moyen d'une boucle jaugée de 6.22 cm³, NO à la pression atmosphérique.

La quantité de NO injectée correspond à 1.56x10¹⁴ molécule.cm⁻³ à l'intérieur du réacteur au temps initial. Au moment de l'injection, les ventilateurs qui brassent le mélange oxygène-ozone sont déjà en fonctionnement et leur vitesse est stable.

III.2.2 Analyses spectroscopiques

Le radical nitrate est mesuré par spectrométrie UV-visible selon la méthode présentée en II.5.2.1.

Le système chimique qui permet la génération des radicaux nitrates par la réaction de NO sur l'ozone fait intervenir les espèces suivantes : NO₃, NO₂, NO, N₂O₅ et HNO₃. Les quatre dernières espèces présentent toutes des structures absorptions en infrarouge entre 500 et 5000 cm⁻¹.

III.2.2.1 Spectre d'absorption infrarouge de NO.

Le spectre de référence pour l'absorption infrarouge du monoxyde d'azote que nous utilisons provient de la base de données publique^[110,111] établie par le *Arnold Engineering Development Center (AECDC)* de l'*US Air Force*. Il s'agit d'un spectre « synthétique » reconstruit à partir des paramètres de transitions moléculaires de la base de donnée Hitran96^[112] rapporté à la pression d'une atmosphère et 300 K par le programme FASCODE^[113,114].

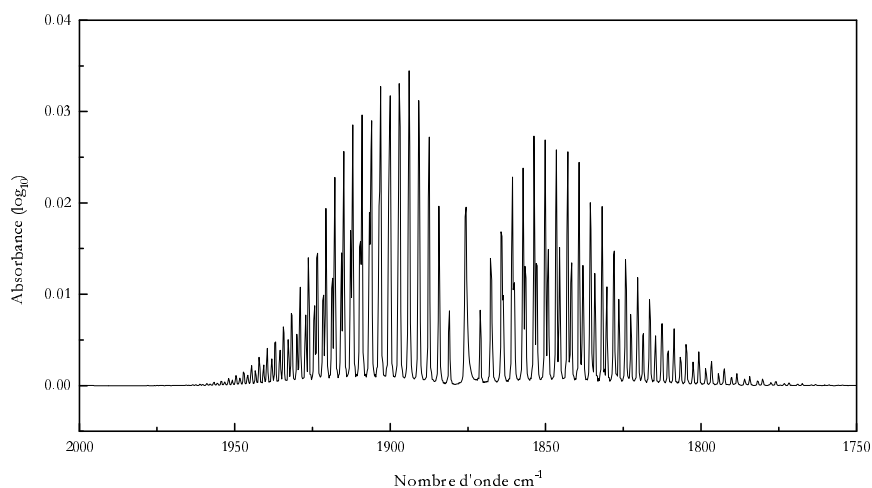


Figure III.23 : Bande la plus intense de NO entre 500 et 5000 cm^{-1} - Spectre de référence AECD à 0.5 cm^{-1} de résolution.

III.2.2.2 Spectre d'absorption infrarouge de NO_2 .

Les mesures de NO_2 sont obtenues en utilisant la bande $1670\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$. La valeur moyenne des IBI (cf. II.5.2.3) publiées sur cette bande est égale à $5.88 \times 10^{-17} \text{ cm} \cdot \text{molécule}^{-1}$.

IBI $1670\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{cm}/\text{molécule}$)	Référence
5.87×10^{-17}	[115]
6.10×10^{-17}	[116]
5.91×10^{-17}	[83]
6.00×10^{-17}	[117]
5.59×10^{-17}	AECD
5.88×10^{-17}	Moyenne

Tableau III.1 : Intensités d'absorptions infrarouges intégrées de NO_2 exprimées en logarithme népérien.

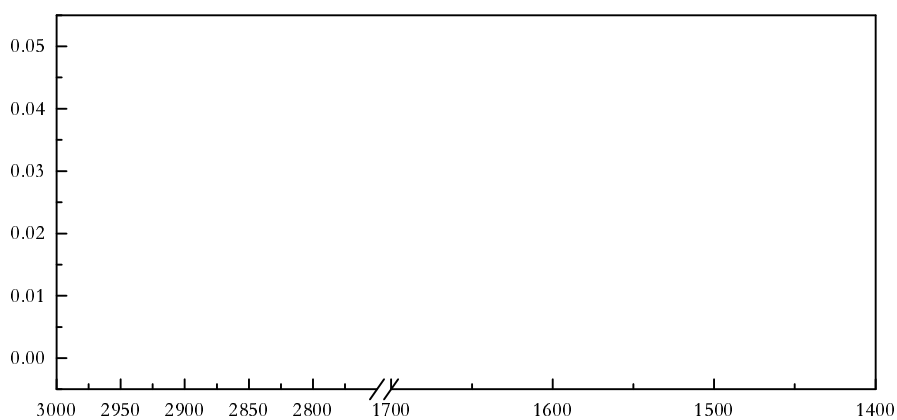


Figure III.24 : Bandes les plus intenses de NO_2 entre 500 et 5000 cm^{-1} - Spectre de référence AECD à 0.5 cm^{-1} de résolution.

III.2.2.3 Spectre d'absorption infrarouge de N₂O₅.

La spectrométrie infrarouge de l'hémipentoxyde d'azote a fait l'objet de nombreuses études^[118-122]. Néanmoins, de significatives incertitudes entre les différentes valeurs subsistent (tableau III.3). Les mesures de N₂O₅ sont obtenues en utilisant la bande ν₁₂, d'élongation de la liaison N-O entre 1205 et 1275 cm⁻¹. Pour chaque résolution de travail, on recalcule la section efficace au maximum de cette bande (1245.8 cm⁻¹) en utilisant la valeur moyenne des IBI publiées c'est-à-dire 3.97x10⁻¹⁷cm.molécule⁻¹.

IBI 710-790 cm ⁻¹ (cm/molécule)	IBI 1205-1275 cm ⁻¹ (cm/molécule)	IBI 1650-1850 cm ⁻¹ (cm/molécule)	Référence
4.63x10 ⁻¹⁷	4.40x10 ⁻¹⁷		[123]
	2.04x10 ⁻¹⁷		[115]
	4.68x10 ⁻¹⁷		[89]
2.76x10 ⁻¹⁷	2.34x10 ⁻¹⁷	8.89x10 ⁻¹⁷	[120]
	4.11x10 ⁻¹⁷	1.16x10 ⁻¹⁶	[121]
4.57x10 ⁻¹⁷	3.81x10 ⁻¹⁷		[124]
	6.10x10 ⁻¹⁷	1.44x10 ⁻¹⁶	[118]
4.36x10 ⁻¹⁷	4.01x10 ⁻¹⁷	10.5x10 ⁻¹⁶	[119]
	4.09x10 ⁻¹⁷		[122]
	4.17x10 ⁻¹⁷		[117]
4.08x10 ⁻¹⁷	3.97x10 ⁻¹⁷	11.3x10 ⁻¹⁶	Moyenne

Tableau III.2 : Intensités d'absorptions infrarouges intégrées de N₂O₅ exprimées en logarithme népérien.

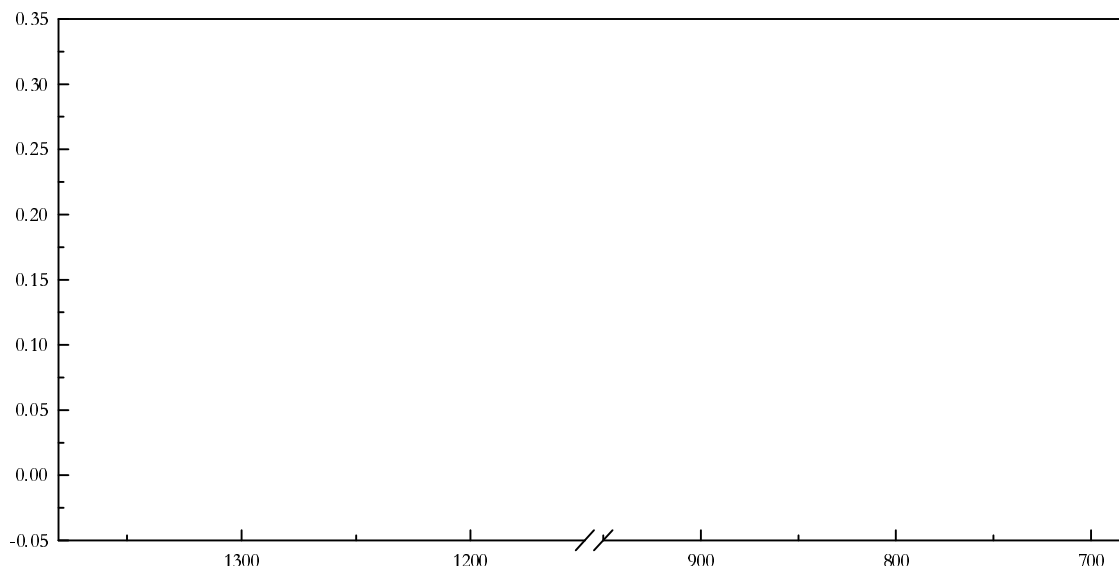


Figure III.25 : Bandes de N₂O₅ entre 600 et 1400 cm⁻¹- Spectre acquis au laboratoire à 0.5 cm⁻¹ de résolution et pour un trajet optique de 108 mètres. Les flèches indiquent des traces d'acide nitrique et les astérisques des bandes mineures d'ozone.

III.2.2.4 Spectre d'absorption infrarouge de HNO₃.

Pour la mesure des concentrations de l'acide nitrique, on suit l'évolution de la bande ν₅ (ouverture angulaire du groupe NO₂ dans le plan de la molécule) en utilisant la valeur moyenne des IBI publiées égale à 2.18x10⁻¹⁷cm/molécule.

IBI 1205-1276 cm ⁻¹ (cm/molécule)	IBI 840-930 cm ⁻¹ (cm/molécule)	Référence
3.00x10 ⁻¹⁷		[115]
4.80x10 ⁻¹⁷	2.35x10 ⁻¹⁷	[125]
5.15x10 ⁻¹⁷		[126]
3.72x10 ⁻¹⁷	1.98x10 ⁻¹⁷	[121]
4.29x10 ⁻¹⁷	2.21x10 ⁻¹⁷	[124]
4.79x10 ⁻¹⁷		[117]
4.29x10 ⁻¹⁷	2.18x10 ⁻¹⁷	Moyenne

Tableau III.3 Intensités d'absorptions infrarouges intégrées de HNO₃ exprimées en logarithme népérien.

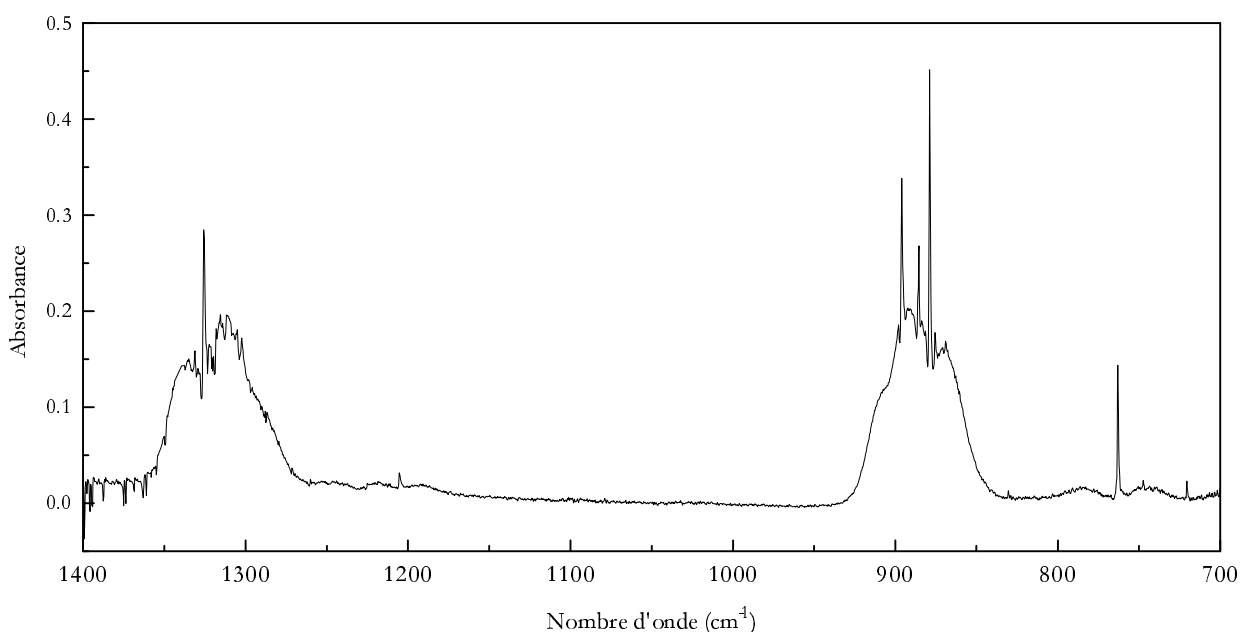


Figure III.26 : Bandes de l'acide nitrique entre 700 et 1400 cm⁻¹- Spectre acquis au laboratoire à 0.5 cm⁻¹ de résolution et pour un trajet optique de 84 mètres.

III.2.3 Courbes cinétiques

Dès l'injection de NO, le signal enregistré à 662 nm par le spectromètre UV-visible chute, signe d'une production de NO₃. Les concentrations en radicaux nitrates atteignent leur maximum en environ 200 secondes pour décroître ensuite avec une durée de vie apparente pouvant varier de 200 à 1000 secondes (cf. figure III.27). Les concentrations maximales en NO₃ varient, dans ces conditions, de 1.5x10¹³ molécules.cm⁻³ à 7x10¹²

molécule.cm⁻³. Nous reviendrons par la suite sur ces problèmes de reproductibilité d'une série d'expériences à l'autre (cf. III.5.2.3)

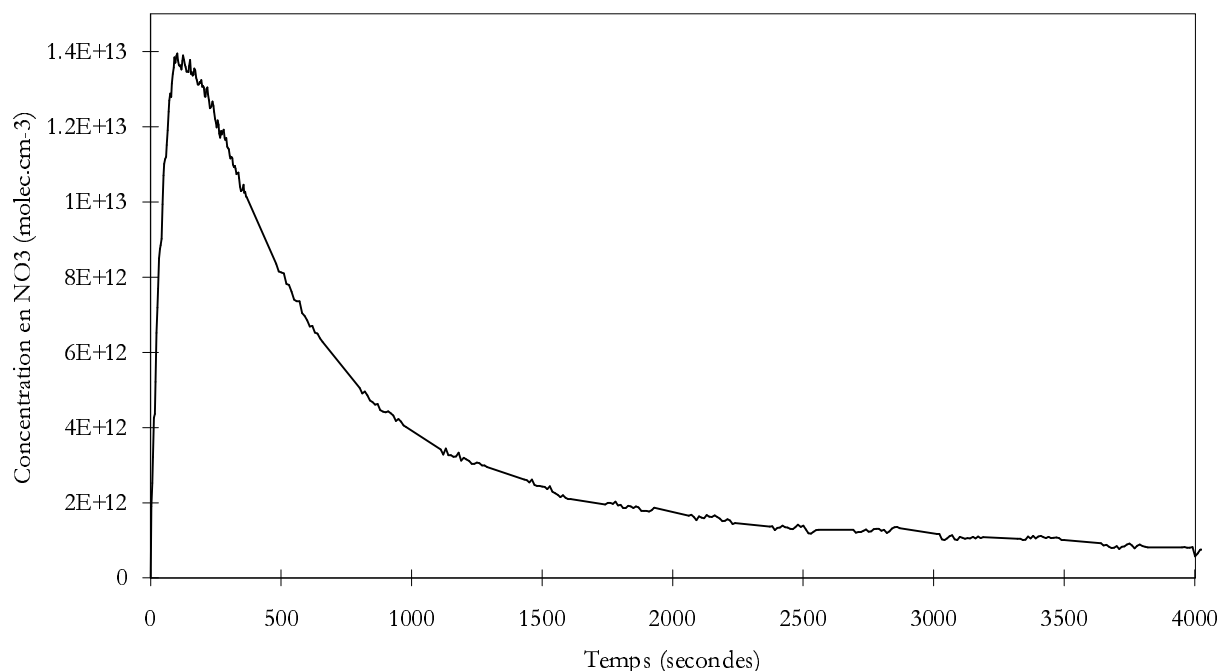


Figure III.27 : Exemple de courbe de concentration de NO₃ en fonction temps - Cas où NO₃ est généré par la méthode dite « fort ozone »

Nous suivons, d'autre part, par les analyse IRTF, les variations temporelles des autres composés azotés présents dans le dans le système réactionnel (cf. figure III.28).

A aucun moment de l'expérience les signatures spectrales de NO et de NO₂ n'apparaissent sur les spectres infrarouges. Du fait des très fortes concentrations d'ozone, leurs concentrations sont donc à tout instant inférieures aux limites de détection.

N₂O₅ atteint en moins d'une seconde sa concentration maximale dont la valeur, de l'ordre de 7.8x10¹³ molécules.cm⁻³, indique que la totalité des oxydes d'azote injectés sont convertis en hémipentoxyde d'azote. Ainsi, cette méthode revient à générer *in-situ* N₂O₅ et à produire les radicaux nitrates par l'établissement de l'équilibre III.3.

HNO₃ apparaît dans le système réactionnel à une vitesse sensiblement égale au double de la vitesse de disparition de N₂O₅. Des études ayant montré la grande lenteur de la réaction d'hydrolyse de l'hémipentoxyde d'azote en phase gazeuse homogène (cf. I.2.1.2), HNO₃ est très certainement formé de façon hétérogène aux parois. Cependant, les concentrations d'HNO₃ mesurées à l'issue de l'expérience sont égales à celles de NO au temps initial. Cette observation indique d'une part que l'acide nitrique est effectivement le puits quasi-unique d'oxydes d'azote dans ce système et d'autre part, que, bien que formé en phase adsorbée, la quasitotalité de HNO₃ est désorbée très rapidement vers la phase gazeuse.

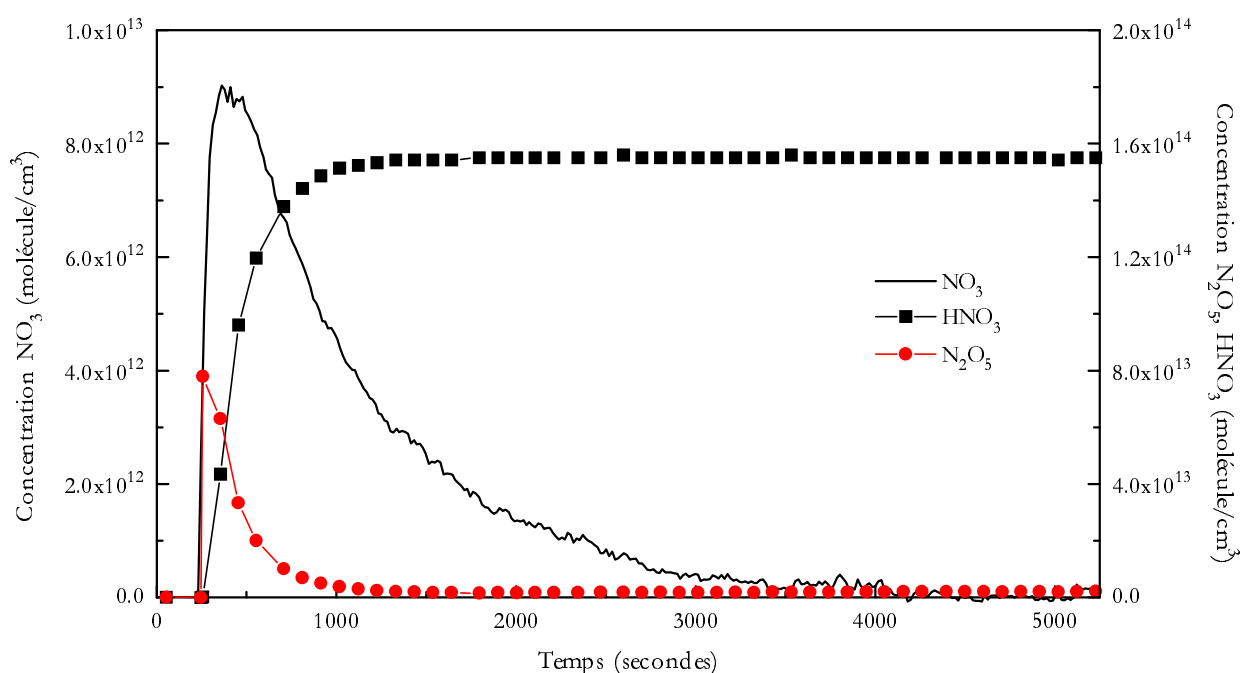


Figure III.28 : Exemple de courbes de concentration de NO_3 , de N_2O_5 et de HNO_3 en fonction temps - Cas où NO_3 est généré par la méthode dite « fort ozone »

La figure III.29 présente le résultat d'essais de reproductibilité de la concentration en NO_3 sur une même série d'expériences. On étudie les concentrations en radicaux nitrates en fonction du temps. Alors que les ventilateurs sont en fonctionnement à une vitesse stable, une première injection de NO dans le mélange d'oxygène et d'ozone induit la formation puis la décomposition de NO_3 . Au sein d'une même expérience, dans les mêmes conditions, la même injection donne les mêmes résultats avec un écart maximal de 5%, ce qui est satisfaisant.

Enfin, une troisième injection de NO nous permet d'étudier l'importance du paramètre agitation du mélange gazeux. L'arrêt du brassage, une minute après que NO_3 ait atteint sa concentration maximale, entraîne une profonde modification du comportement temporel de NO_3 . Sa durée de vie apparente est alors considérablement augmentée puisqu'elle passe de 190 à 770 secondes. En abaissant la vitesse d'agitation du système réactionnel, on augmente l'épaisseur de la couche limite de diffusion aux parois et on diminue donc la vitesse de l'hydrolyse hétérogène de N_2O_5 .

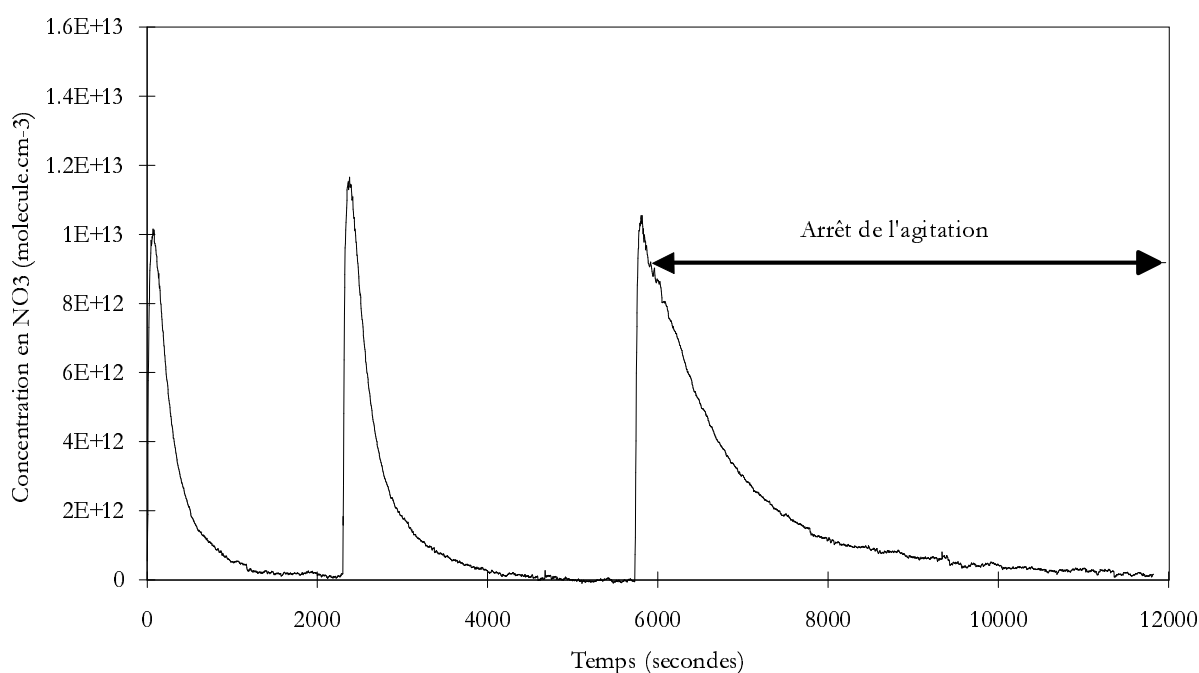


Figure III.29 : Courbe cinétique de NO_3 - Etude de la reproductibilité de la méthode - Influence de l'agitation du mélange gazeux.

Cette expérience permet non seulement de démontrer à nouveau le caractère hétérogène de l'hydrolyse de N_2O_5 mais surtout, il permet d'expliquer les problèmes de reproductibilité observés d'une série d'expériences à l'autre. On montre, ainsi, que les modifications de la durée de vie apparente de NO_3 et du maximum atteint sont liées à la vitesse de la réaction d'hydrolyse de N_2O_5 . Or, l'humidité résiduelle adsorbée aux parois est justement un des paramètres parmi les plus difficiles à maîtriser et la reproductibilité du système d'agitation d'une série d'expérience à l'autre n'est pas parfaite. Nous verrons lors de l'exposé des modes opératoires adoptés comment nous avons tenu compte de ces enseignements (cf. VI.1).

III.2.4 Interprétation

Afin d'interpréter les expériences de génération du radical nitrate en présence de fortes concentrations d'ozone, on peut construire le système de réactions présenté dans le tableau III.4 à partir de l'étude bibliographique de De More et al^[102] et couramment utilisé lors d'expérience impliquant ce système de génération des radicaux nitrate^[40,45,90,127,128].

Réaction	Nom	k (molécule.cm ⁻³)
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	Réaction III.2	1.8×10^{-14}
$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	Réaction III.1	3.2×10^{-17}
$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 (+ \text{M}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 (+ \text{M})$	Réaction III.3.a	$1.3 \times 10^{-12} \dagger$
$\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	Réaction III.13	2.6×10^{-11}
$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2 + \text{NO}_2$	Réaction III.14	5.1×10^{-16}
$\text{NO}_3 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	Réaction III.15	2.3×10^{-16}
$\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	Réaction III.16	variable (s ⁻¹)
$\text{N}_2\text{O}_5 (+ \text{M}) \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 (+ \text{M})$	Réaction III.3.b	$4.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \dagger$
$\text{N}_2\text{O}_5 (+ \text{H}_2\text{O aux parois}) \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_3$	Réaction III.17	variable (s ⁻¹)

Tableau III.4 : Réactions et constantes cinétiques proposées par De More et al^[102] susceptibles de permettre la description de la génération de NO₃ dans le système « fort ozone ». Les constantes cinétiques indiquées par le signe † ont été calculées pour une pression totale d'une atmosphère.

On ne peut proposer a priori de constantes cinétiques pour les réactions III.16 et III.17. La thermolyse de NO₃ (réaction III.16) fait l'objet de controverses (cf. I.2.1.2). Par ailleurs, on ne peut exclure une contribution à ce processus d'une réaction de photolyse provoquée par le faisceau d'analyse UV-visible. Quant à la réaction III.17, sa constante cinétique de pseudo premier ordre est une fonction du taux d'humidité résiduelle adsorbée - paramètre très difficile à estimer. Bien que d'un point de vue physique cette réaction soit hétérogène, elle est traitée du point de vue de ces simulations comme une réaction homogène. Ce système de réactions permet d'expliquer les observations faites en III.2.3.

Dès l'injection de NO, celui-ci est très rapidement oxydé en NO₂ (réaction III.2). En effet, travaillant avec des concentrations d'ozone qui varient typiquement de 5×10^{16} à 1×10^{16} molécules.cm⁻³, la durée de vie de NO par rapport à la réaction sur l'ozone varie de 1 à 5 millisecondes. Dès que NO₂ est produit par ce processus, l'évolution de ses concentrations est gouvernée par deux voies en compétition : d'une part, la réaction sur l'ozone pour produire NO₃ (réaction III.1) et, d'autre part, la réaction sur NO₃ pour produire N₂O₅ (réaction III.3.a). Au tout début de la réaction, c'est la voie d'oxydation par l'ozone qui est évidemment majoritaire, mais dès que les concentrations en NO₃ atteignent les quelques 10^{11} molécule.cm⁻³, la production de N₂O₅ devient majoritaire. La durée de vie de NO₂ par rapport à ce processus devient alors inférieure ou égale à 3.2 secondes. C'est ce qui explique la transformation quasi totale des oxydes d'azote en N₂O₅ dans les premières secondes de réaction.

Les constantes de vitesse des réactions III.3.a et III.3.b sont suffisamment élevées pour que l'on puisse considérer que l'équilibre III.3 est très rapidement atteint. Si on fait cette hypothèse, et considérant la valeur de la constante d'équilibre à 298 K proposée par De More et al^[102] ($K_{\text{eq}} ; \text{III.3} = 2.9 \times 10^{-11} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3$), on peut alors calculer que les concentrations en NO₂ ne dépassent à aucun moment 2.6×10^{11} molécule.cm⁻³. C'est ce qui explique qu'on ne détecte aucune structure d'absorption caractéristique de NO₂.

On notera par ailleurs que le seul puits de composés azotés réactifs est constitué par la réaction de production d'acide nitrique (réaction III.17) par l'hydrolyse hétérogène de l'hémipentoxyde d'azote. Ce puits peut être considéré comme irréversible étant donné la très faible réactivité de HNO₃.

III.2.5 Simulations

Le système de réaction présenté ci-dessus nous a permis d'expliquer qualitativement les observations faites à l'issue des expériences de génération du radical nitrate. Nous nous proposons dans cette sous-partie de confronter plus rigoureusement notre connaissance de ce système réactionnel à nos résultats en tentant de les reproduire par simulation numérique.

III.2.5.1 Mécanisme « classique »

Nous avons cherché à simuler les courbes expérimentales au moyen de FACSIMILE (cf. II.5.3) en ajustant les constantes de vitesses incertaines parmi l'ensemble des réactions considérées comme bien établies (cf. Tableau III.5).

Réaction	Constante cinétique
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$3.2 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 (+\text{M}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 (+\text{M})$	$1.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$2.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2 + \text{NO}_2$	$5.1 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{NO}_3 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$2.3 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	ajustée
$\text{N}_2\text{O}_5 (+\text{M}) \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 (+\text{M})$	$4.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
$\text{N}_2\text{O}_5 (+\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HNO}_3$	ajustée

Tableau III.5 : Réactions programmées pour la reproduction de nos résultats expérimentaux dans le cadre du système « classique ».

D'une part les données sur NO₃ sont plus nombreuses et plus précises du fait du soin particulier qui a été apporté à la résolution de sa courbe temporelle et d'autre part les concentrations de NO₃ sont plus sensibles à l'ajustement des constantes cinétiques du fait de leur faiblesse relative. Sa courbe cinétique est donc la plus contraignante pour la recherche d'une solution acceptable. Aussi, lors d'une simulation, nous confrontons d'abord le système réactionnel hypothétique aux données en NO₃ afin d'étudier la possibilité de convergence. L'ajustement proprement dit, et le calcul des constantes cinétiques à déterminer sont par contre menés sur l'ensemble des mesures (NO₃, N₂O₅, HNO₃).

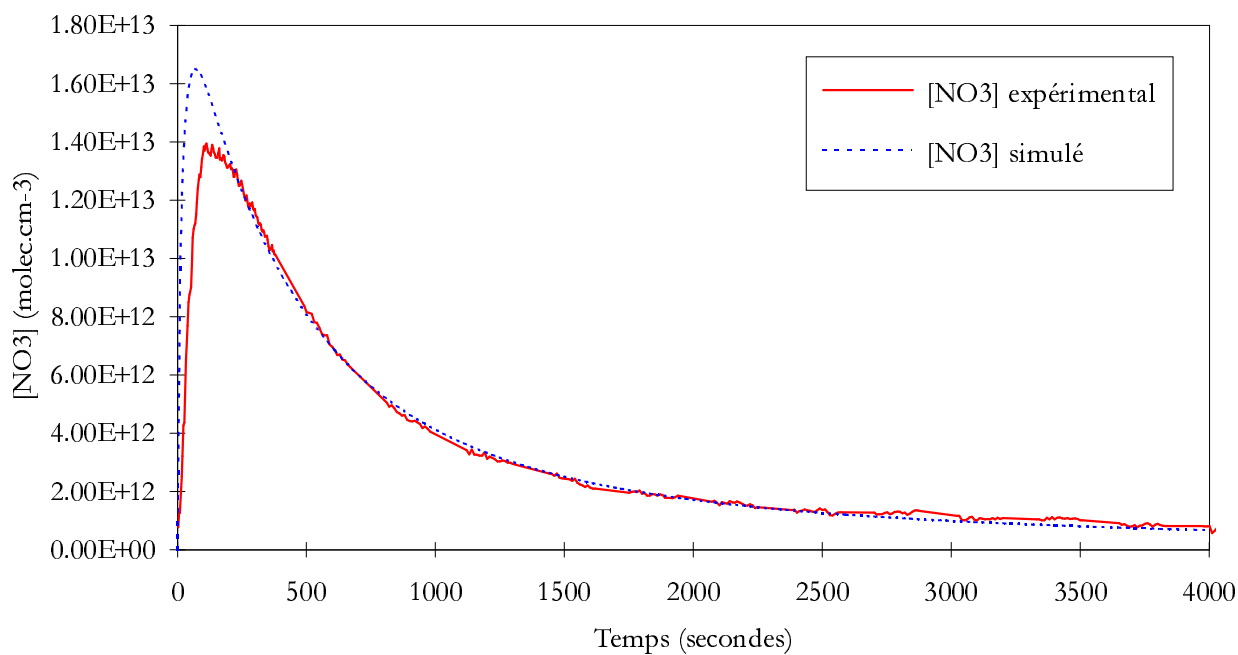
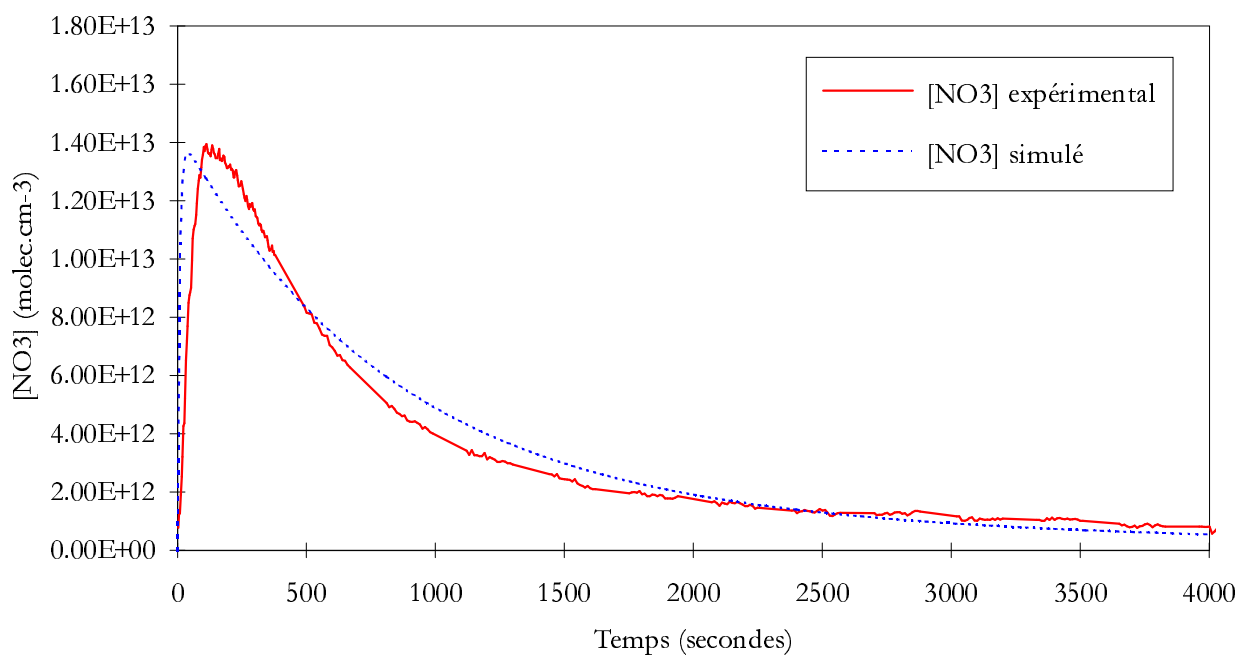


Figure III.30 : a) Tentative d'ajustement des concentrations en radicaux nitrates simulées par le modèle « classique » à la courbe expérimentale - domaine de convergence exigé : ensemble de la courbe. b) Tentative d'ajustement des concentrations en radicaux nitrates simulées par le modèle « classique » à la courbe expérimentale - domaine de convergence exigé : partie décroissante de la courbe.

Aucune des simulations menées à partir de ce système n'a donné des résultats satisfaisants comme le montre la figure III.30.

Soit on réalise l'ajustement de la courbe simulée sur la totalité des points expérimentaux : On note alors que le maximum de NO_3 est obtenu trop tôt et que sa décroissance est sous-estimée.

Soit on réalise l'ajustement uniquement sur la partie décroissante de la courbe afin de nous placer dans les conditions de simulation de certaines expériences proche des nôtres (Hjorth et al^[45]) : Les résultats sont alors satisfaisants sur la partie ajustée mais encore une fois inacceptables sur le début de la courbe et on observe alors une surestimation du maximum.

Le fait que ces auteurs aient pu reproduire à partir de ce type de système de réaction, les mesures de NO_3 de leurs expériences s'explique par le fait que leurs points de concentration en NO_3 étant typiquement espacés d'une centaine de secondes, très peu d'information était obtenue sur la partie croissante de la courbe cinétique de NO_3 . C'est donc la très bonne résolution temporelle de nos mesures qui rend ces résultats manifestement inacceptables et permet de rejeter ce mécanisme.

La difficulté à obtenir une reproduction satisfaisante de nos données expérimentales par un système de réaction que nous pensions à priori bien connu, nous a conduit à suspecter l'intervention d'un mécanisme hétérogène.

III.2.5.2 Mécanisme impliquant un comportement hétérogène complexe.

D'une façon générale, la connaissance de ce type de réactions hétérogènes est très insuffisante pour nous permettre de quantifier de tels mécanismes. Néanmoins, des résultats encore très partiels et ne concernant que des substrats de type cristallin - principalement NaCl - tendent à montrer un comportement hétérogène de N_2O_5 fait d'une succession d'adsorptions et de désorptions ^[129,130]. Nous avons alors fait l'hypothèse qu'il pourrait en être de même pour un substrat amorphe tel que le pyrex des parois de notre réacteur.

La réactivité hétérogène de N_2O_5 est à présent traitée de façon explicite. C'est à dire que l'on considère une réaction d'adsorption au premier ordre (réaction III.19) et une réaction hydrolyse du N_2O_5 adsorbé en pseudo premier ordre (réaction III.17).

Par ailleurs, l'adsorption de N_2O_5 n'est plus considérée comme irréversible mais au contraire la réaction sur l'eau adsorbée se trouve en compétition avec un phénomène de désorption (réaction III.18).

Quatre constantes cinétiques sont alors ajustées (tableau III.6) : la thermolyse/photolyse de NO_3 , l'adsorption et la désorption de N_2O_5 et la réaction en phase adsorbée de N_2O_5 sur l'eau.

Index	Réaction	Constante cinétique
III.2	$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
III.1	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$3.2 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
III.3.a	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + (\text{M}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + (\text{M})$	$1.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
III.13	$\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$2.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
III.14	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2 + \text{NO}_2$	$5.1 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
III.15	$\text{NO}_3 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{NO}_2$	$2.3 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
III.16	$\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	ajustée
III.3.b	$\text{N}_2\text{O}_5 + (\text{M}) \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + (\text{M})$	$4.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
III.17	$\text{N}_2\text{O}_5 \text{ adsorbé } (+ \text{H}_2\text{O}) \rightarrow$ $\text{HNO}_3 + \text{HNO}_3$	ajustée
III.18	$\text{N}_2\text{O}_5 \text{ adsorbé} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	ajustée
III.19	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 \text{ adsorbé}$	ajustée

Tableau III.6 : Réactions programmées pour la reproduction de nos résultats expérimentaux dans le cadre du système prenant en compte un comportement hétérogène complexe.

Les ajustements aux courbes expérimentales de NO_3 sont alors tout à fait acceptables. Dans le cas de l'exemple présenté on obtient les valeurs suivante : $k_{\text{III.16}} = 1.36 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ $k_{\text{III.17}} = 5.22 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ $k_{\text{III.18}} = 1.19 \text{ s}^{-1}$ $k_{\text{III.19}} = 9.21 \text{ s}^{-1}$.

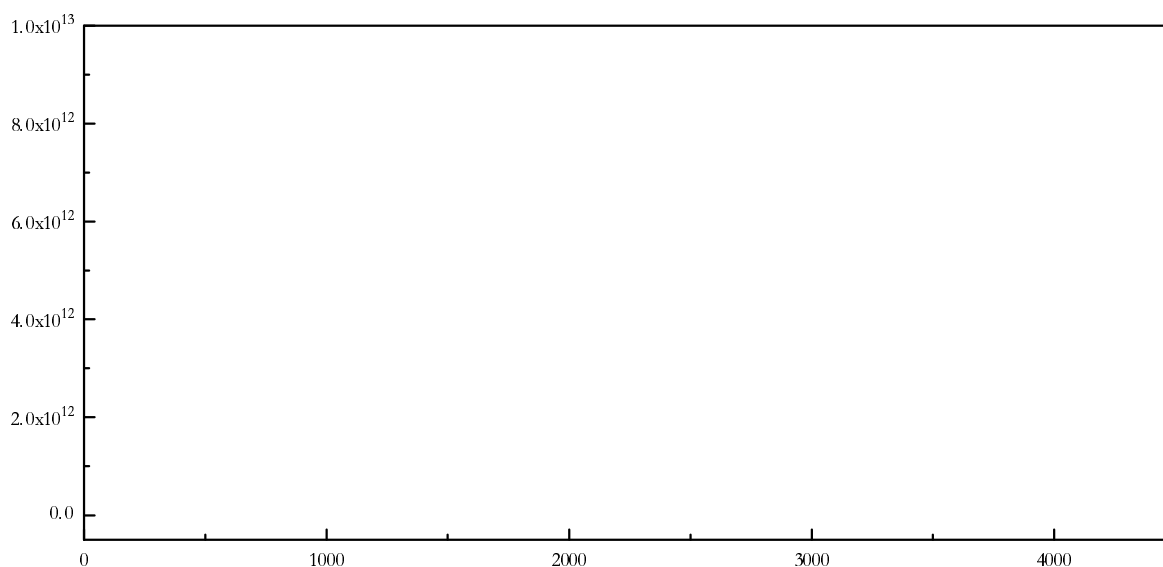


Figure III.31 : Tentative d'ajustement des concentrations en radicaux nitrates simulées par le modèle « hétérogène » à la courbe expérimentale.

On confronte alors ce modèle aux données expérimentales issues de l'analyse IRTF c'est à dire aux concentration en N_2O_5 et acide nitrique.

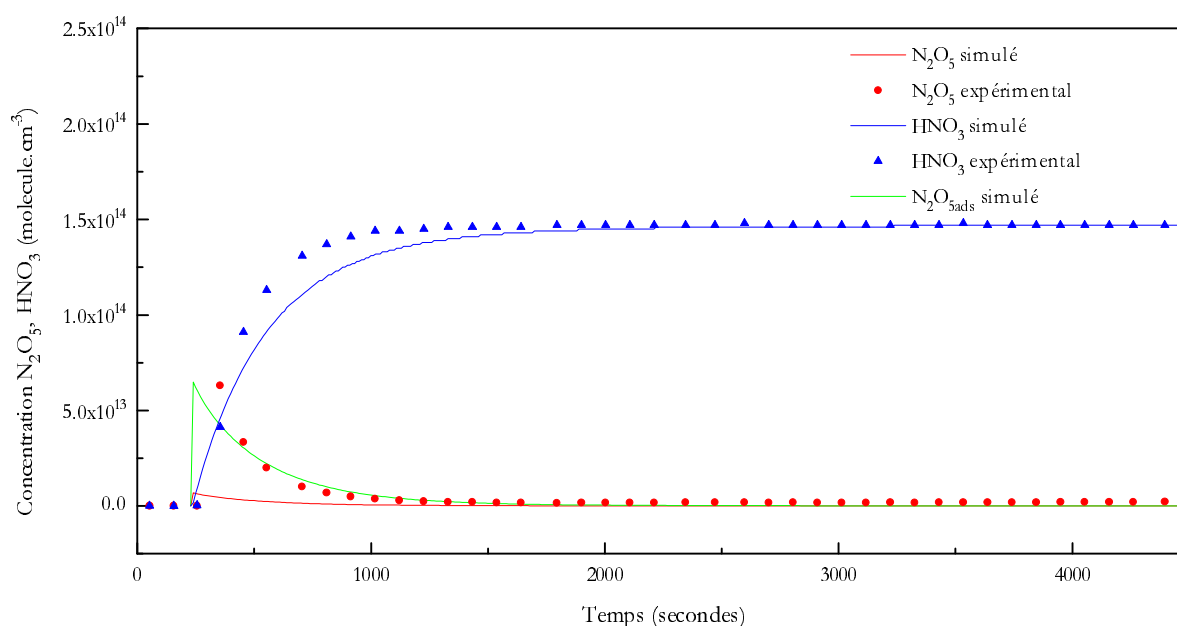


Figure III.32 : Tentative d'ajustement des concentrations en N_2O_5 , HNO_3 simulées par le modèle « hétérogène » aux courbes expérimentales (courbes simulées en traits continus, données expérimentales indiquées par les points).

On observe (figure III.32) que les concentrations en acide nitrique ne sont pas parfaitement reproduites mais surtout qu'il y a un fort désaccord entre les points expérimentaux de N_2O_5 et la courbe simulée. La simulation prévoit qu'entre 80% et 90% du N_2O_5 total est sous forme adsorbée (donc invisible en IRTF) alors que les mesures indiquent au contraire que la quasi-totalité de N_2O_5 est en phase gazeuse.

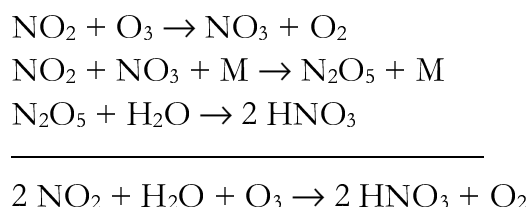
Un tel désaccord implique donc que le mécanisme proposé n'est pas satisfaisant et donc que l'hypothèse de la réversibilité de l'adsorption de N_2O_5 comme seul phénomène expliquant le comportement de NO_3 doit être rejetée.

III.2.5.3 Mécanisme impliquant une décomposition de l'ozone catalysé par N_2O_5

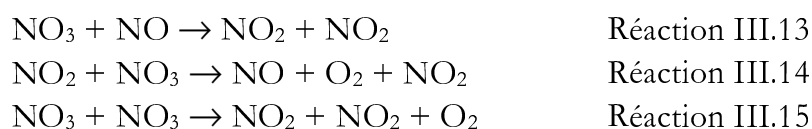
La reproduction numérique de nos expériences en utilisant un jeu de réactions chimiques bien établies a échoué. Cet échec montre combien est discutable l'affirmation selon laquelle ce système chimique serait bien maîtrisé. Nos résultats à partir d'un système de réactions « classique », sont caractérisés soit par une inadéquation complète des courbes expérimentales aux courbes simulées soit par une surestimation des maxima de radicaux nitrates (cf figure III.30).

On peut noter que certains auteurs rapportent des résultats qui sont soit inexplicables soit fortement mis en doute par des expériences ultérieures réalisées sur des systèmes chimiques différents. Ces problèmes d'interprétation sont caractérisés soit par une destruction d'ozone inattendue soit, de façon similaire au travail présenté ici, par un déficit en NO_3 par rapport aux concentrations calculées.

En effet, les études cinétiques de la réaction d'oxydation du dioxyde d'azote par l'ozone^[131,132] ont permis de déterminer, pour de fortes concentrations d'ozone, une stoechiométrie $\Delta\text{NO}_2/\Delta\text{O}_3$ significativement inférieure à 2, variant typiquement de 1.5 à 1.9. Or, si on considère les réactions principales qui décrivent ce système réactionnel, on peut alors écrire de façon schématique le bilan suivant :



Il vient alors un coefficient stoechiométrique apparent $\Delta\text{NO}_2/\Delta\text{O}_3$ égal à 2. Les réactions mineures telles que



ne peuvent expliquer du fait de leurs faibles vitesses^[131] cet écart à la stoechiométrie attendue.

Granham et Johnston^[89] observent, pour leur part, lors d'expériences en réacteur statique, une destruction supplémentaire d'ozone qu'ils décrivent catalysée par N_2O_5 selon une équation-bilan :



Par ailleurs, le protocole de génération de NO_3 dont nous discutons ici a été largement utilisé pour tenter de calibrer son spectre d'absorption visible. La mauvaise estimation des concentrations en radicaux nitrates induite par l'utilisation du mécanisme « classique » a souvent entraîné une sous-estimation des sections efficaces d'absorption^[57,90,91]. De plus, Marinelli et al^[91] ont expérimentés plusieurs couples concentration en ozone/concentration en NO_2 . Les valeurs de sections efficaces qu'ils en déduisent semblent affectés d'une dépendance en NO_2 et en ozone.

La figure III.33 rassemble les sections efficaces apparentes mesurées par ces auteurs. Considérant que Wayne et al^[23] déduisent de leur étude bibliographique la valeur de $2.07 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$, on remarque alors que plus la concentration en ozone s'accroît plus l'écart à la valeur considérée aujourd'hui comme la plus fiable augmente. Le système de réactions chimiques qui a été utilisé surestime donc d'autant plus les concentrations en NO_3 que la concentration en ozone est élevée.

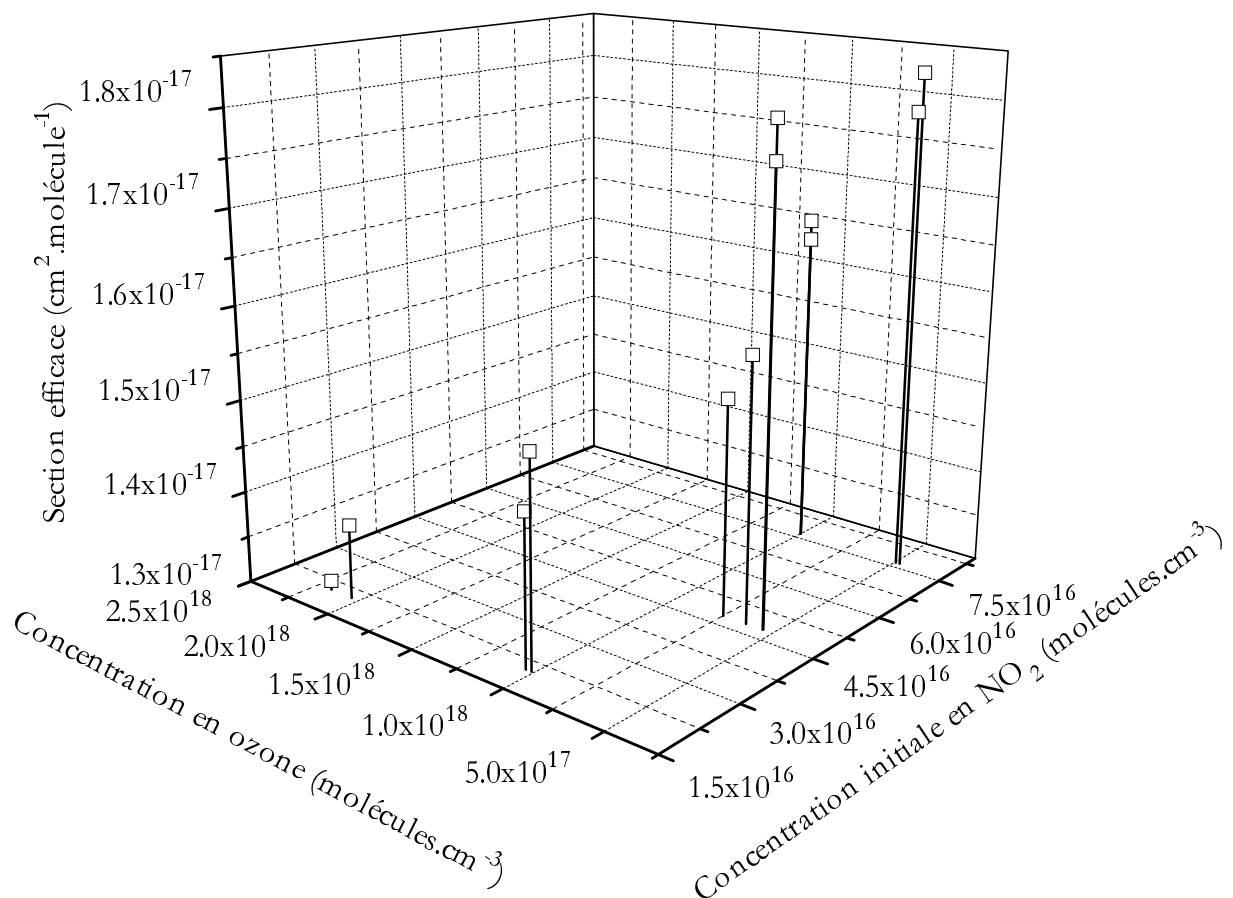


Figure III.33 : Section efficace d'absorption de NO₃ à 662 nm calculées par Marinelli et al^[91], en fonction des concentrations initiales en NO₂ et des concentrations stationnaires en ozone.

Plus récemment, des expériences assez similaires, dans leur principe, à celles présentées ici, ont été menées^[45]. Les tentatives de reproduction par simulation numérique des courbes cinétiques obtenues en présence de fortes concentrations d'ozone à partir du système d'équation « classique » ont elles aussi conduit à une surestimation des concentrations en radicaux nitrates et une sous-estimation de la consommation en ozone.

Plusieurs auteurs ont déjà proposé des réactions additionnelles afin d'interpréter leurs résultats.

Afin d'expliquer le déficit en NO₃ observé, Wayne et al^[57] font l'hypothèse de l'existence d'une réaction entre NO₃ et l'ozone redonnant NO₂ (réaction III.21)



Hjorth et al^[45] pour leur part ont ajouté cette réaction à leur système d'équations différentielles afin de permettre la reproduction numérique de leurs mesures. Nous avons donc testé la possibilité de reproduire nos propres mesures en rajoutant cette voie

réactionnelle à notre système de réactions chimiques. Aucune des simulations menées avec ce nouveau jeu d'équations n'a donné de résultats satisfaisants. On notera que les expériences décrites par Hjorth sont certes très proches des nôtres dans leur méthodologie mais différent quant à la précision temporelle des mesures. Comme nous l'avons indiqué (cf. II.3.1.3), nous avons travaillé à abaisser à 3 secondes l'intervalle de temps entre deux mesures de radicaux nitrates alors qu'il est d'environ 100 secondes dans les expériences de cette équipe de recherche. Cette différence permet une sélection beaucoup plus fiable des mécanismes réactionnels et a permis en l'occurrence de disqualifier la réaction III.21.

Pour leur part Cox et al^[131] proposent une explication alternative en introduisant la possibilité de la formation de l'isomère asymétrique de NO₃, le radical peroxy-nitrite : ONOO. Il proposent alors deux réactions conduisant à cette espèce :



Aucune de ces réactions n'a permis d'améliorer le résultat de nos simulations.

On notera que l'implication de ONOO dans les mécanismes d'oxydation des oxydes d'azote a été initialement proposé par Ogg et al^[133-135] afin d'interpréter des réactions d'échange isotopique impliquant l'hémipentaoxyde d'azote enrichi en ¹⁸O et NO₂. Le radical ONOO a été proposé par Guillory et Johnston^[136,137] comme intermédiaire lors des réactions d'oxydation de NO par l'oxygène et l'ozone. Enfin, Bathia et al ont pu l'identifier à 1837.5 cm⁻¹ en spectroscopie infrarouge en isolation de matrice dans le cadre d'une étude de la réaction NO + O₃.

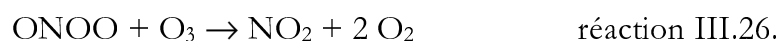
Nous proposons à notre tour une réaction rendant compte à la fois de l'effet d'ozone sur les concentration en NO₃ et d'une destruction supplémentaire d'ozone « catalysée » par N₂O₅. Pour ce faire, nous reprenons l'hypothèse de Cox et al d'une production de ONOO mais à partir de N₂O₅ et non de NO₂ (réaction III.24).



De plus, trois voies d'évolution ont été postulées : d'une part une réorganisation interne de ONOO en NO₃



, une réaction de ONOO sur l'ozone



et une réaction entre ONOO et NO₂



Nous avons donc considéré un système réactionnel comprenant non seulement les réactions bien connues (cf. tableau III.5) mais aussi prenant en compte les réactions III.24. à III.27.

Six constantes cinétiques sont donc ajustées lors des simulations numériques : ces quatre réactions (III.24 - III.27) et pour les mêmes raisons que lors des simulations précédentes, la vitesse de destruction au premier ordre de NO_3



et la vitesse d'hydrolyse hétérogène de N_2O_5



Le système de réactions chimiques permet alors une simulation satisfaisante des courbes cinétiques de chacune des trois espèces mesurées (figure III.34.)

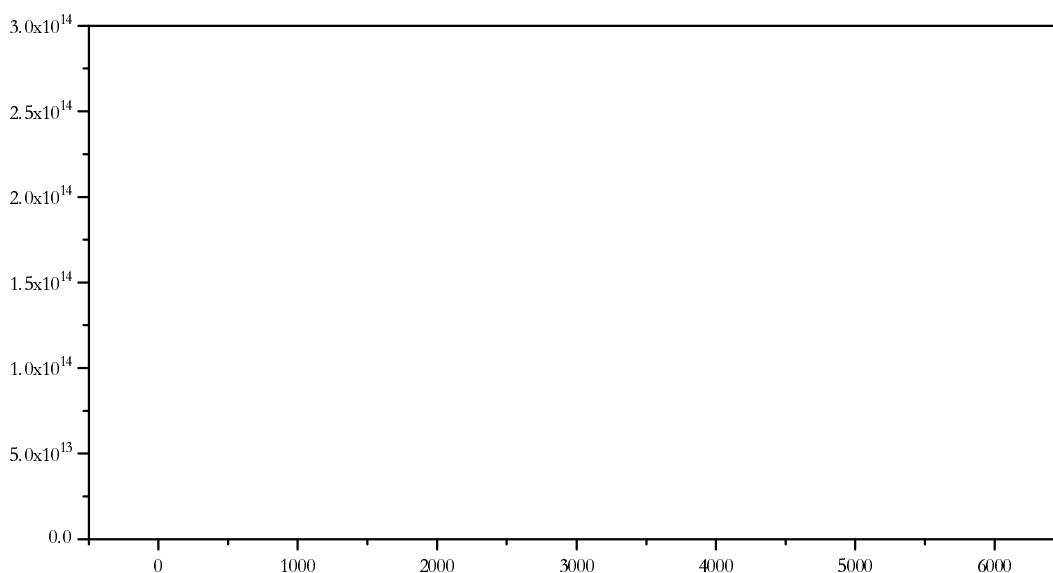


Figure III.34 : Ajustement par le système « ONOO » des concentrations en NO_3 , N_2O_5 , HNO_3 simulées aux courbes expérimentales (courbes simulées en traits continus, données expérimentales indiquées par les points)

Afin de vérifier la plausibilité de ce mécanisme de façon encore plus contraignante, des expériences comportant plusieurs injections successives de NO dans le milieu d'oxygène ozoné ont été réalisées. De cette façon, on peut s'assurer que la

composition du système chimique à l'issue d'une simulation est compatible avec la reproduction d'une deuxième expérience. Encore une fois ce mécanisme réactionnel a permis de reproduire les courbes expérimentales (figure III.35.).

On notera cependant que l'on trouve expérimentalement après la deuxième injection moins d'acide nitrique en phase gazeuse que ne l'indique la simulation. Ceci semblerait indiquer que la désorption vers la phase gazeuse n'est plus totale quand la concentration en acide nitrique augmente. Cette observation nous permet de supposer que l'isotherme d'adsorption de l'acide nitrique sur le Pyrex des parois du réacteur est une fonction de la concentration en acide nitrique qui n'est pas linéaire.

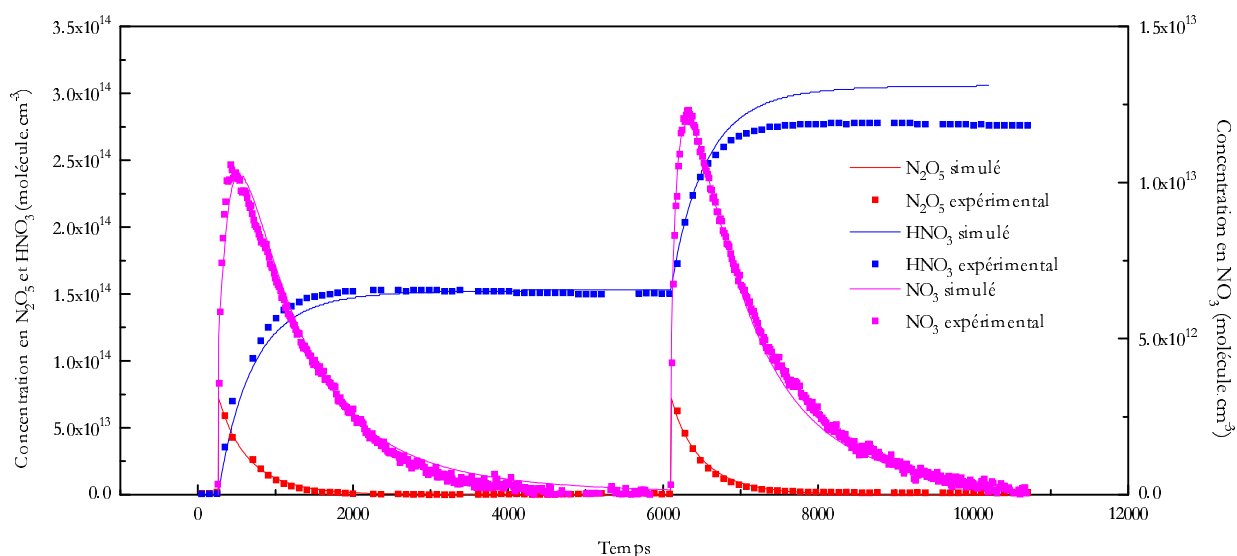


Figure III.35 : Ajustement des concentrations en NO_3 , N_2O_5 , HNO_3 simulées par le système « ONOO » aux courbes expérimentales (courbes simulées en traits continus, données expérimentales indiquées par les points) - Expérience de deux injections successives de 1.53×10^{14} molécul.e. cm^{-3} de NO .

III.2.5.4 Analyses statistiques

Les simulations concernant le système de production de NO_3 « fort Ozone » ont été menées d'après les données de 5 expériences différentes, 1 comportant une seule injection de NO , 3 comportant 2 injections successives et 1 comportant 3 injections successives ; soit un total de 10 injections. Chaque expérience a été étudiée par la simulation de l'ensemble des données (NO_3 , N_2O_5 , HNO_3) des séries d'injections successives.

Index	Réactions	Constantes cinétiques
III.2.	$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$1.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
III.1.	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$3.2 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
III.3.a.	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 (+ \text{M}) \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 (+ \text{M})$	$1.3 \times 10^{-12 \dagger} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
III.13.	$\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2 \text{NO}_2$	$2.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
III.14.	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2 + \text{NO}_2$	$5.1 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
III.15.	$\text{NO}_3 + \text{NO}_3 \rightarrow 2 \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$2.3 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
III.3.b.	$\text{N}_2\text{O}_5 (+ \text{M}) \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 (+ \text{M})$	$4.5 \times 10^{-2} \dagger \text{ s}^{-1}$
III.16.	$\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$1 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
III.17.	$\text{N}_2\text{O}_5 (+ \text{H}_2\text{O}) \rightarrow 2 \text{HNO}_3$	$4 \times 10^{-4} - 7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
III.24.	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_3 \rightarrow 2 \text{ONOO} + \text{O}_2$	$5.1 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
III.25.	$\text{ONOO} \rightarrow \text{NO}_3$	indéterminé
III.26.	$\text{ONOO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + 2 \text{O}_2$	indéterminé
III.27.	$\text{ONOO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{NO}$	indéterminé

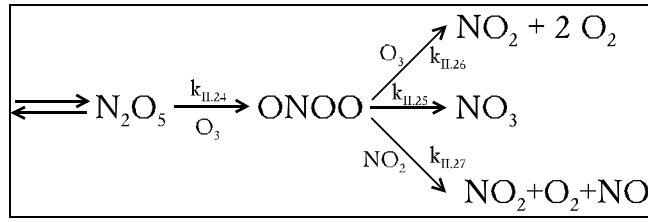
Tableau III.7 : Constantes cinétiques utilisées et valeurs moyennes des constantes ajustées (en gras) par le modèle « ONOO » ; † Constantes calculées pour une pression totale d'une atmosphère.

L'analyse statistique des résultats des simulations permet de faire plusieurs remarques.

D'une part, on note la grande variabilité des valeurs des constantes $k_{\text{III.16}}$ et $k_{\text{III.17}}$. Ces constantes dépendent de paramètres expérimentaux extrêmement difficiles à reproduire d'une expérience à l'autre (humidité, agitation, cf. III.2.4) mais qui peuvent être maintenus constants au cours d'une expérience, aussi ce résultat est parfaitement compréhensible.

Par ailleurs, l'ensemble des expériences que nous avons menées nous permet de proposer la valeur de $5.1 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la constante $k_{\text{III.24}}$ en y associant un écart-type de $1.5 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Il faut noter qu'il s'agit évidemment d'un premier résultat pour cette réaction hypothétique.

Enfin, on observe que les constantes de vitesse des réactions III.25, III.26 et III.27 ne sont pas reproductibles puisque leurs valeurs absolues peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur d'une simulation à l'autre. Néanmoins, cela ne représente en aucune manière une faille dans la méthode de détermination des constantes. En effet, la séquence de réactions III.24, III.25, III.26 et III.27 est un cas typique d'une réaction suivie de réactions compétitives. La réaction III.24 constituant l'étape limitante de cette séquence, elle impose sa vitesse à l'ensemble du processus. Les concentrations en ONOO n'étant pas mesurées, il y a une indétermination mathématique des valeurs des constantes cinétiques $k_{\text{III.25}}$, $k_{\text{III.26}}$ et $k_{\text{III.27}}$. Ces constantes prennent donc une valeur arbitraire et ne sont finalement connues qu'à un facteur multiplicatif près. Seuls les rapports de branchement ont donc un sens.



On a obtenue pour le rapport $\frac{k_{\text{II.25}}}{k_{\text{II.26}} \cdot [\text{O}_3]}$ la valeur moyenne de 1.01 avec un écart-type de 0.23.

Par ailleurs, l'étude du rapport $\frac{k_{\text{II.25}}}{k_{\text{II.27}}}$ permet de calculer une valeur moyenne de 5.7×10^{11} molécules.cm⁻³ affectée d'un écart-type égal à 1.9×10^{11} molécules.cm⁻³. Ce résultat permet de déduire que l'importance de la voie d'évolution de ONOO par la réaction III.27 varie très fortement au cours d'une expérience puisqu'elle est fonction de la concentration en NO₂.

La nécessité de chacune des réactions de ce mécanisme a été testée. Ces tests ont permis de vérifier que la présence de la réaction III.27 était indispensable à la reproduction des courbes expérimentale. Cela, indique donc qu'il est nécessaire que le flux de transformation de ONOO en NO₂ ou en NO soit plus important au début de l'expérience qu'à la fin pour reproduire le comportement des concentration de NO₃ et notamment pour retarder leur maximum (cf. III.2.5.1, figure III.30.a). C'est ce qui justifie que l'on fasse intervenir NO₂ dans cette réaction, puisque les concentrations de cette espèce sont très nettement plus élevées aux début de la cinétique qu'à la fin.

III.2.6 Discussion

Afin d'étudier le fonctionnement de ce système chimique, les implications de l'introduction des réactions III.24, III.25, III.26 et III.27 et de confronter ces résultats à ceux que nous avons relevés plus haut dans la littérature, nous avons simulé un certain nombre de scénarii correspondant soit à des conditions expérimentales proches des nôtres soit à celles des auteurs cités en références.

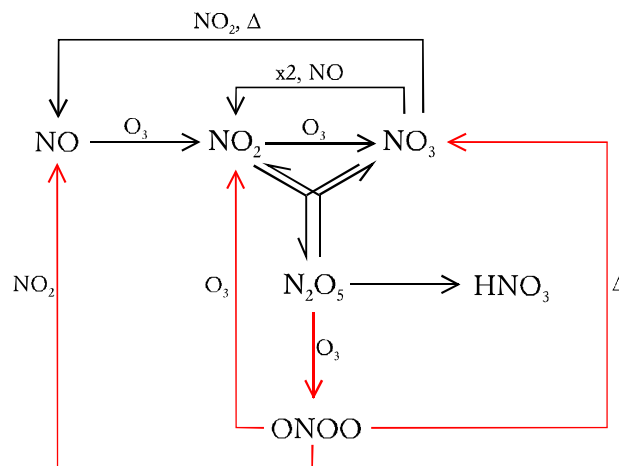


Figure III.36 : Schéma général du système chimique « ONOO ».

III.2.6.1 Etude du comportement temporel des principales espèces.

Condition initiales des simulations

$$[\text{NO}]_{\text{initial}} = 1.56 \times 10^{14} \text{ molécules.cm}^{-3}$$

$$[\text{O}_3]_{\text{initial}} = 5 \times 10^{16} \text{ molécules.cm}^{-3}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$[\text{O}_2] = 2.47 \times 10^{19} \text{ molécules.cm}^{-3}$$

Index	Valeur	Evaluation
$k_{\text{III.2.}}$	$1.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$	[102]
$k_{\text{III.1.}}$	$3.2 \times 10^{-17} \text{ cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$	[102]
$k_{\text{III.3.a.}}$	$1.3 \times 10^{-12} \dagger \text{ cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$	[102]
$k_{\text{III.13.}}$	$2.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$	[102]
$k_{\text{III.14.}}$	$5.1 \times 10^{-16} \text{ cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$	[102]
$k_{\text{III.15.}}$	$2.3 \times 10^{-16} \text{ cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$	[102]
$k_{\text{III.3.b.}}$	$4.5 \times 10^{-2} \dagger \text{ s}^{-1}$	[102]
$k_{\text{III.16.}}$	$1.46 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	médiane
$k_{\text{III.17.}}$	$2.41 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	médiane
$k_{\text{III.24.}}$	$5.2 \times 10^{-19} \text{ cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$	moyenne
$k_{\text{III.25.}}$	3.37 s^{-1}	médiane
$k_{\text{III.26.}}$	$5.53 \times 10^{-17} \text{ cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$	calcul*
$k_{\text{III.27.}}$	$4.85 \times 10^{-12} \text{ cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$	calcul*
$[\text{O}_3]_{\text{initial}}$	$4.5 \times 10^{16} \text{ cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$	moyenne
$[\text{NO}]_{\text{initial}}$	$1.53 \times 10^{14} \text{ cm}^3.\text{molec}^{-1}.\text{s}^{-1}$	mesure

Tableau III.8 : Récapitulatif des constantes et concentrations initiales. * Calcul effectué à partir de la valeur arbitraire de $k_{\text{III.25.}}$ et des valeurs des rapports $\frac{k_{\text{III.25.}}}{k_{\text{III.26.}} \cdot [\text{O}_3]}$ et $\frac{k_{\text{III.25.}}}{k_{\text{III.27.}}}$.

La figure III.37 présente un exemple type des courbes simulées des concentrations des différentes espèces en fonction du temps. Elles nous permettent d'obtenir quelques caractéristiques du mécanisme proposé.

On notera que les résultats des tout premiers instants de l'expérience n'ont pas de sens physique puisqu'ils sont de durées bien inférieures au temps de mélange. Ces études sont, néanmoins, nécessaires à la compréhension de l'initiation du mécanisme réactionnel.

On observe que la presque totalité du monoxyde d'azote est oxydé en quelques millièmes de secondes pour former presque exclusivement du dioxyde d'azote. NO_2 atteint en effet sa concentration maximale en environ 5 millièmes de secondes après l'injection de NO . N_2O_5 atteint quant à lui son maximum en environ 1 seconde et reste le composé azoté majoritaire pendant plus de 100 secondes. On peut donc considérer la méthode « fort ozone » de génération de NO_3 comme une méthode de synthèse *in-situ* de l'hémipentoxyde d'azote au cours de laquelle NO_3 est formé par le rétablissement de l'équilibre III.3.

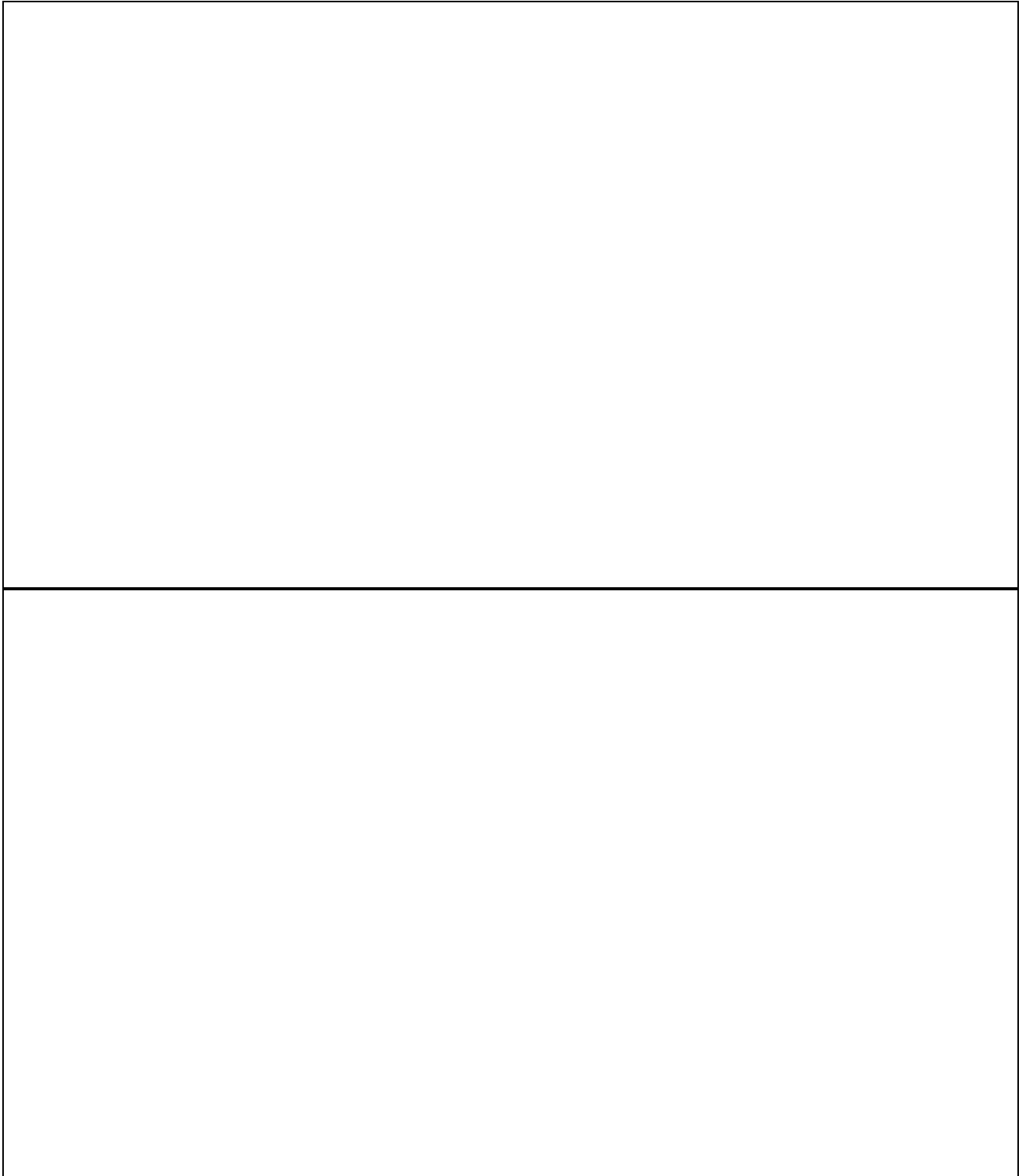


Figure III.37 : Courbes cinétiques simulées des principales espèces chimiques intervenant dans le modèle « ONOO ». a) Expérience complète. b) Agrandissement de la première demi-seconde.

Les résultats de la simulation présentés en figure III.37 indiquent des valeurs de concentrations en radicaux peroxy-nitrites dont il faut rappeler qu'elle sont tout à fait arbitraire. En effet, on ne peut pas tenir compte des résultats de ces simulations pour estimer les concentrations en radicaux ONOO puisque nous avons montré que les ordres

de grandeur des constantes cinétiques $k_{III.25}$, $k_{III.26}$ et $k_{III.27}$ ont été fixés arbitrairement et que seuls les rapports de ces constantes sont déterminés. Or, c'est précisément leurs valeurs absolues qui déterminent les concentrations en ONOO. En revanche, la formes de ces courbes n'est pas arbitraire.

III.2.6.2 Etude du rapport de l'équilibre $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_5$

Si on calcule pour chacun des points simulés le rapport $\frac{[\text{N}_2\text{O}_5]}{[\text{NO}_3] \cdot [\text{NO}_2]}$, on observe que le système atteint un état stationnaire en moins de 10 secondes (cf. figure III.38). La valeur du rapport n'atteint cependant pas la valeur d'équilibre $K_{III.3}=2.9 \times 10^{-11} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ (De More et al^[102]). Cette constatation nous permet de déduire que la séquence de réactions III.24, III.25, III.26 et III.27 conduit à une perturbation dynamique de l'équilibre entre N_2O_5 , NO_3 et NO_2 .

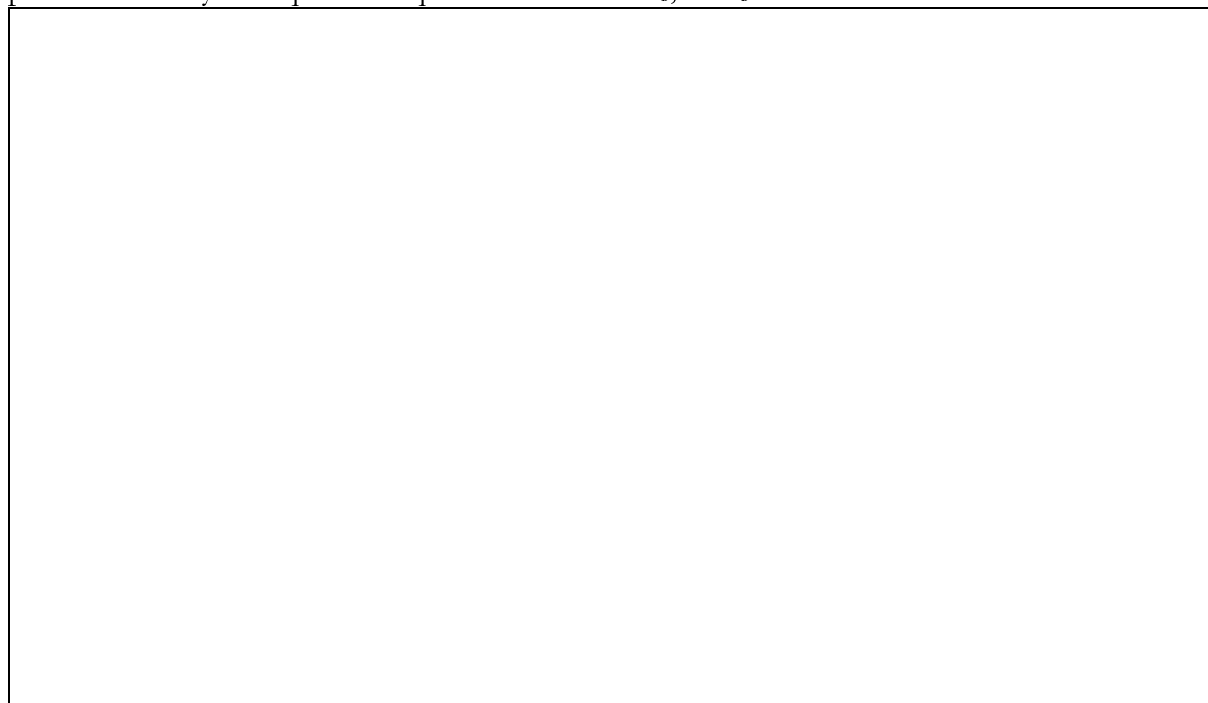


Figure III.38. : Evolution du rapport $[\text{N}_2\text{O}_5]/([\text{NO}_3] \times [\text{NO}_2])$ au cours d'une expérience typique.

Les résultats de séries de simulation menées pour une gamme de concentrations initiales en ozone sont présentés en figure III.39. La forte dépendance en ozone du niveau stationnaire atteint vient confirmer la perturbation de l'équilibre III.3 par la réaction III.24 et suivantes. Quand les concentrations en ozone diminuent, l'importance relative de la réaction III.24 devant la réaction III.3 diminue et le rapport étudié tend vers la valeur de la constante d'équilibre $2.9 \times 10^{-11} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3$. On notera que dès $2 \times 10^{15} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$ d'ozone la valeur de $2.85 \times 10^{-11} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ est atteinte et donc que l'importance relative des réactions impliquant ONOO devient négligeable.




Figure III.39 : Evolution du rapport $[N_2O_5]/([NO_3]x[NO_2])$ stationnaire en fonction de la concentration initiale en ozone.

III.2.6.3 Etude du coefficient stoechiométrique $\Delta NO_2/\Delta O_3$.

L'incompatibilité du système de réaction « classique » avec les rapports stoechiométriques observés^[131,132] est l'un des facteurs qui, le premier, a laissé supposer que des processus plus complexes pouvaient se produire. Aussi, nous avons conduit des simulations supplémentaires dans le but de reproduire les expériences décrites par Wu et al^[132] et de confronter les rapports $\Delta NO_2/\Delta O_3$.

Nous avons montré qu'il était légitime de considérer en première approximation l'ensemble des réactions III.24, III.25, III.26 et III.27 comme un mécanisme de dégradation de l'ozone catalysé par N_2O_5 . Si, comme les auteurs cités en référence^[131,132], on étudie l'ampleur de ce phénomène entre le début et la fin d'une expérience. Le résultat va donc être fonction du temps pendant lequel il y a suffisamment d'hémipentoxyde d'azote pour donner à ces schémas réactionnels une importance relative significative. Dans le système chimique considéré, le seul puits d'oxydes d'azote réactifs est constitué par la formation d'acide nitrique. La vitesse de la réaction d'hydrolyse de N_2O_5 est donc un paramètre qui va jouer un rôle déterminant dans la valeur du coefficient stoechiométrique. En conséquence, bien que le rapport $\Delta NO_2/\Delta O_3$ ait été utile dans la mise en question de nos connaissances de cette chimie, il ne peut cependant pas être considéré comme une grandeur caractéristique puisqu'il est fortement influencé par les conditions expérimentales et notamment l'humidité résiduelle aux parois.

Variation du coefficient stoechiométrique apparent
 $\Delta\text{NO}_2/\Delta\text{O}_3$ ($[\text{NO}_2]_0 = 4.5 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³)

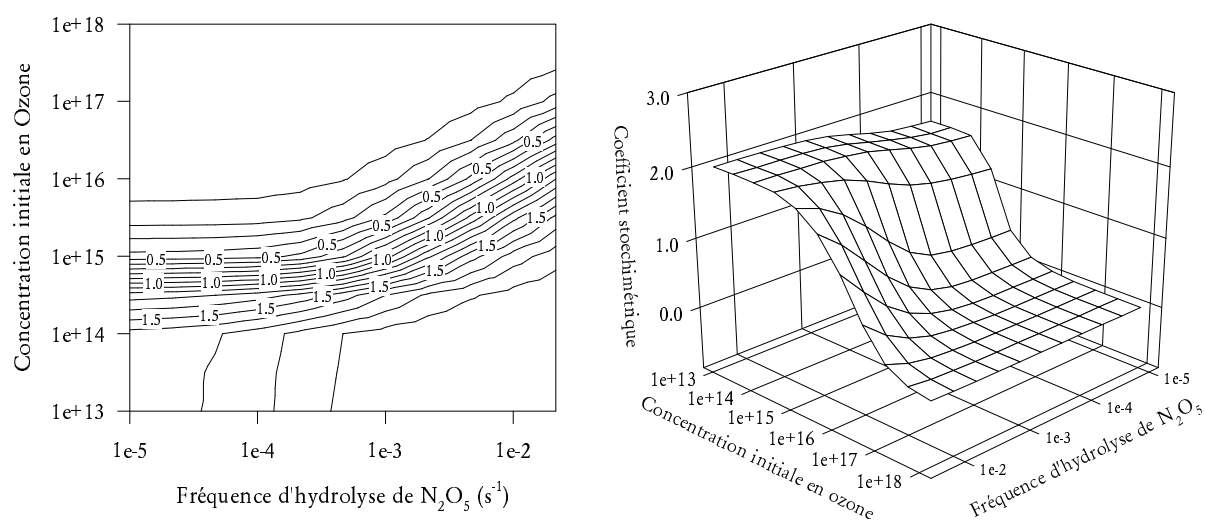


Figure III.40. : Variation du rapport $\Delta\text{NO}_2/\Delta\text{O}_3$ en fonction de la concentration initiale en ozone et de la vitesse de pseudo-premier ordre de la vitesse d'hydrolyse de N_2O_5 . La concentration en NO_2 est fixée à 4.5×10^{14} molécules.cm⁻³.

Pour une concentration initiale en NO_2 de 4.5×10^{14} molécules.cm⁻³ et en ozone de 1.3×10^{14} molécules.cm⁻³, Wu et al.^[132] déterminent un coefficient stoechiométrique égal à 1.70. En reportant sur l'abaque de la figure III.40, on trouve que ce résultat correspond à une fréquence d'hydrolyse de l'ordre de 2×10^{-4} s⁻¹, ce qui est tout à fait plausible au vu de nos observations expérimentales. On peut donc considérer que notre mécanisme est non seulement capable de reproduire nos courbes expérimentales mais aussi d'interpréter des résultats encore inexpliqués.

Par ailleurs, pour une valeur de $k_{\text{III.17}}$ fixée, la quantité en oxyde d'azote injectée n'est pas indifférente au coefficient stoechiométrique puisqu'elle va directement jouer sur la durée de la période pendant laquelle il y a suffisamment de N_2O_5 pour provoquer l'effet de « destruction catalytique » de l'ozone. La figure III.41 montre, en effet, une dépendance en « NO_2 initial » de la valeur du coefficient stoechiométrique apparent.

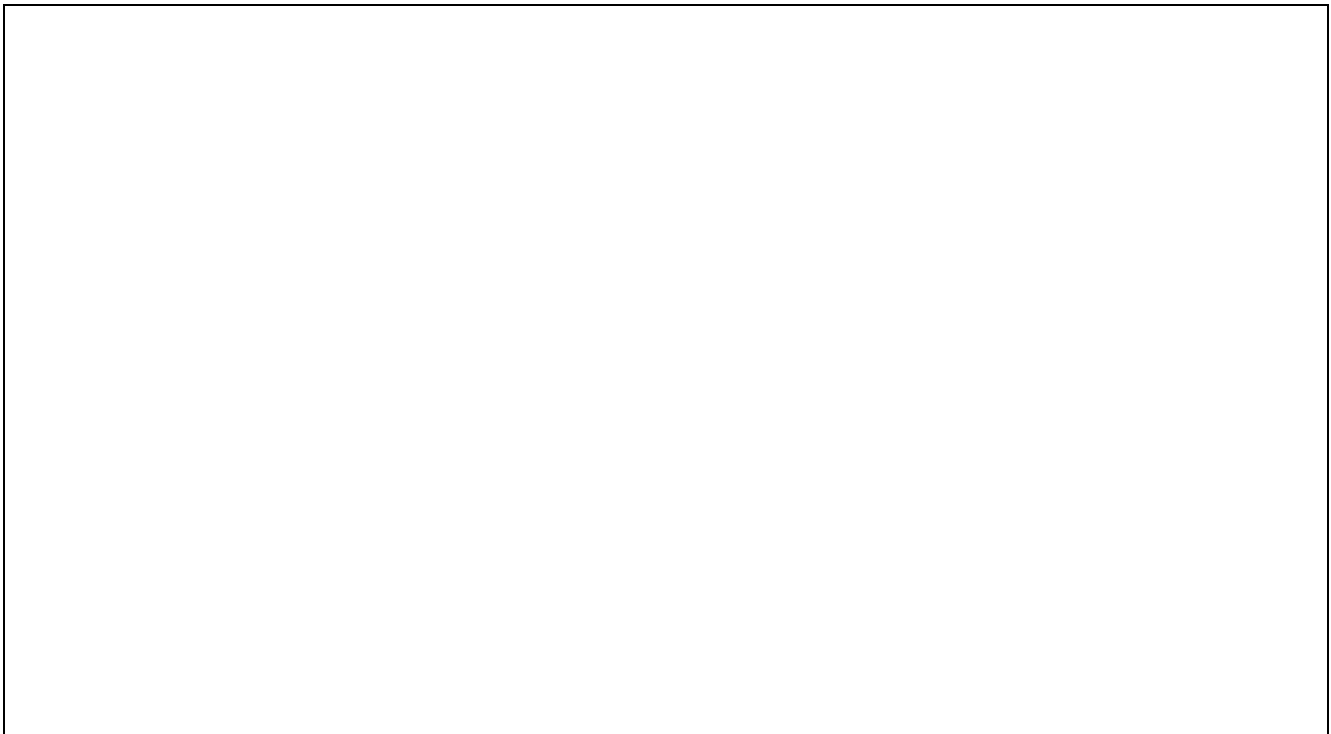


Figure III.41. : Variation du rapport $\Delta\text{NO}_2/\Delta\text{O}_3$ en fonction de la concentration initiale en ozone et de la concentration initiale en dioxyde d'azote. La fréquence d'hydrolyse est fixée à 3.1×10^{-3} molécules.cm⁻³.

III.2.7 Conclusion

Les connaissances de la chimie impliquée dans le protocole de génération des radicaux nitrate en présence de forte quantité d'ozone qui étaient considéré comme bien établies, se sont révélés inaptes à la reproduction fidèle de nos expériences. La précision temporelle de nos mesures qui a révélé cette difficulté nous a aussi permis de proposer un mécanisme additionnel. Ce mécanisme nous permet non seulement de bien maîtriser la production de radicaux nitrate mais en plus il permet d'expliquer un certain nombre de problèmes rapportés par la littérature et restés insolubles à ce jour. Cette étude représente de plus un préalable indispensable à l'interprétation d'expérience impliquant la réactivité de radicaux nitrates générés par cette méthode vis à vis de composés organique volatils.

III.3 Méthode « faible ozone ».

L'ozone est un oxydant puissant. Sa présence en très fortes concentrations dans le mélange réactionnel qui permet la production de NO_3 conduit à une élévation de la capacité oxydante du milieu telle qu'elle peut constituer une limitation importante à la mise en place d'expériences intéressant la chimie de l'atmosphère.

Ils existent en effet des réactions entre les espèces radicalaires et l'ozone comme par exemple les réactions $\text{RO}_2 + \text{O}_3$. Ces réactions sont généralement négligeables dans les conditions atmosphériques mais dans celles du protocole précédemment exposé, elles peuvent prendre une grande importance et même masquer les effets de réactions de type $\text{RO}_2 + \text{NO}_3$ qui, elles, sont d'intérêt atmosphérique.

Par ailleurs, nous avons montré que l'hypothèse de l'existence de voies de formations de radicaux peroxy-nitrites pouvait être envisagée et en tout cas nous semblait la seule à même d'expliquer nos résultats expérimentaux. Cependant aucune donnée cinétique ou mécanistique concernant la réactivité en phase gazeuse de cette espèce n'existe, il serait donc préférable de se placer dans des conditions limitant sa production. Or, selon nos observations, sa production est d'autant moins importante que les concentrations d'ozone sont faibles.

Enfin, le fait de ramener les concentrations d'ozone à un ordre de grandeur comparable à celui des autres réactifs permet de ne plus travailler en pseudo ordre zéro en ozone et donc, en mesurant ses variations, de pouvoir quantifier les réactions l'impliquant.

L'ensemble de ces arguments nous a conduit à développer un dispositif expérimental permettant de générer NO_3 en diminuant considérablement les concentrations en ozone.

III.3.1 Principe de production de NO_3

Le principe de cette méthode consiste à transformer totalement les oxydes d'azote en N_2O_5 dans un milieu très riche en ozone et à injecter immédiatement ce mélange $\text{O}_2/\text{O}_3/\text{N}_2\text{O}_5$ dans la chambre de simulation.

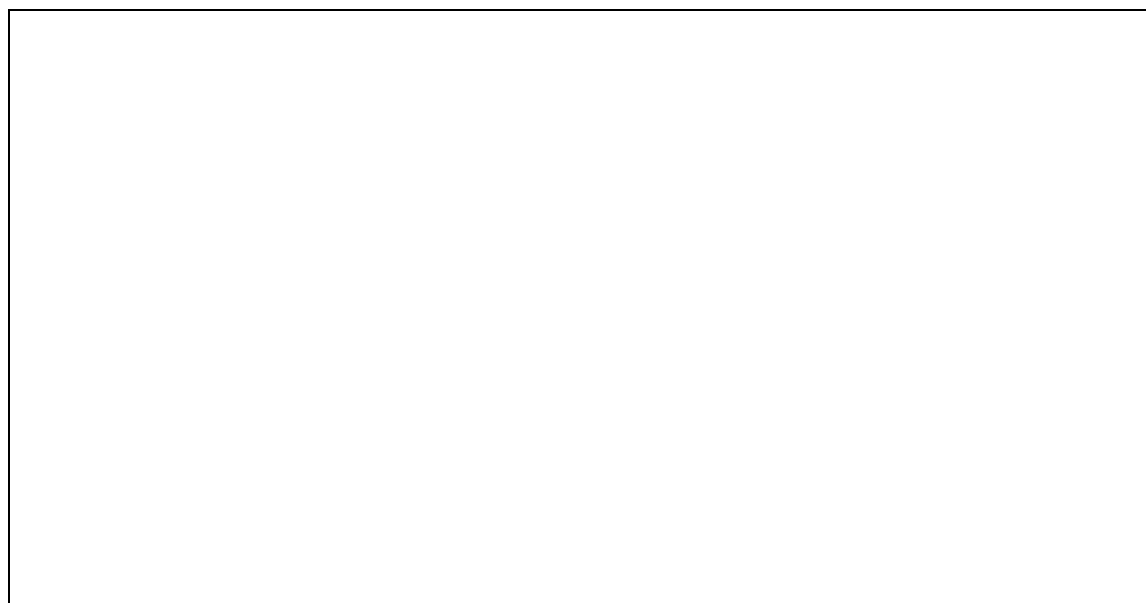


Figure III.42. : Schéma du dispositif à écoulement de génération de NO_3 à basse concentration d'ozone.

On arrive ainsi à obtenir quasi instantanément des concentrations en N_2O_5 qu'on ne pourrait atteindre qu'avec des concentrations en ozone beaucoup plus élevées. La décomposition de l'hémipentoxyde d'azote produit alors NO_3 en concentration suffisante. De façon générale, on pourrait dire que cette méthode est à mi-chemin entre la méthode « fort ozone » où les quantités nécessaires de N_2O_5 sont produites *in-situ* et celle présentée au paragraphe III.1.2. où N_2O_5 est produit séparément, purifié, stockée et injecté ultérieurement. Ici, N_2O_5 est produit séparément mais injecté immédiatement.

Cette méthode est donc une variante de celle précédemment exposée. Elle consiste à laisser s'écouler une quantité connue d'oxyde d'azote dans un réacteur à écoulement de petit volume balayé, par un mélange d'oxygène et d'ozone très concentré (cf. figure III.42.). Le contenu de ce réacteur se déverse alors dans la chambre de simulation atmosphérique remplie d'air synthétique constitué de 78 % d'azote provenant de la respiration d'un réservoir d'azote liquide pressurisé et de 22 % d'oxygène N_{45} .

Contrairement à la méthode « fort ozone », ce mode opératoire présente le désavantage de nécessiter un temps d'injection de plusieurs dizaines de secondes (typiquement de 90 à 200 secondes). L'instant initial t_0 de la cinétique étudiée est donc moins précisément connu. Néanmoins, nous verrons qu'une technique de simulation appropriée nous a permis de surmonter ce problème (cf. III.3.4).

Le tableau III.9. présente les concentrations représentatives de NO_3 obtenues par le mode production « faible ozone ». Les concentrations maximales atteintes en radicaux nitrates sont comparées avec celle calculées en utilisant le modèle établi pour la méthode « fort ozone » pour différentes conditions initiales en NO et ozone.

Concentration en espèces azotées* (molécules.cm ⁻³)	[O ₃]total injecté (molécules.cm ⁻³)	[NO ₃] maximale (molécules.cm ⁻³)	[NO ₃] maximale - réacteur statique - (molécules.cm ⁻³)
1.5x10 ¹⁴	1.2x10 ¹⁵	4.0x10 ¹²	1.7x10 ¹²
4.2x10 ¹⁴	1.8x10 ¹⁵	1.0x10 ¹³	1.4x10 ¹²
6.8x10 ¹⁴	2.1x10 ¹⁵	1.2x10 ¹³	1.0x10 ¹²

Tableau III.9. : Concentrations typiques du mode de production du radical nitrate « faible ozone » et comparaison avec le cas d'un réacteur statique. * Hors N_2 .

III.3.2 Analyses spectroscopiques

Les analyses du mélange gazeux sont tout à fait similaires à celles réalisées dans le cadre du protocole « fort ozone » (cf. III.2.2). Seules les mesures d'ozone diffèrent. En

effet, on peut à présent suivre les variations des concentrations en ozone par spectrométrie IRTF puisque les problèmes de saturation ne se posent plus.

III.3.2.1 Spectre d'absorption infrarouge d'ozone.

Le spectre de référence pour l'absorption infrarouge de l'ozone que nous utilisons provient de la base de données publique de l'AECD-USAF. Il s'agit d'un spectre « synthétique »^[110,111] reconstruit à partir des paramètres de transitions moléculaires de la base de donnée Hitran96^[112] rapporté à la pression d'une atmosphère et 300 K par le programme FASCODE^[113,114].

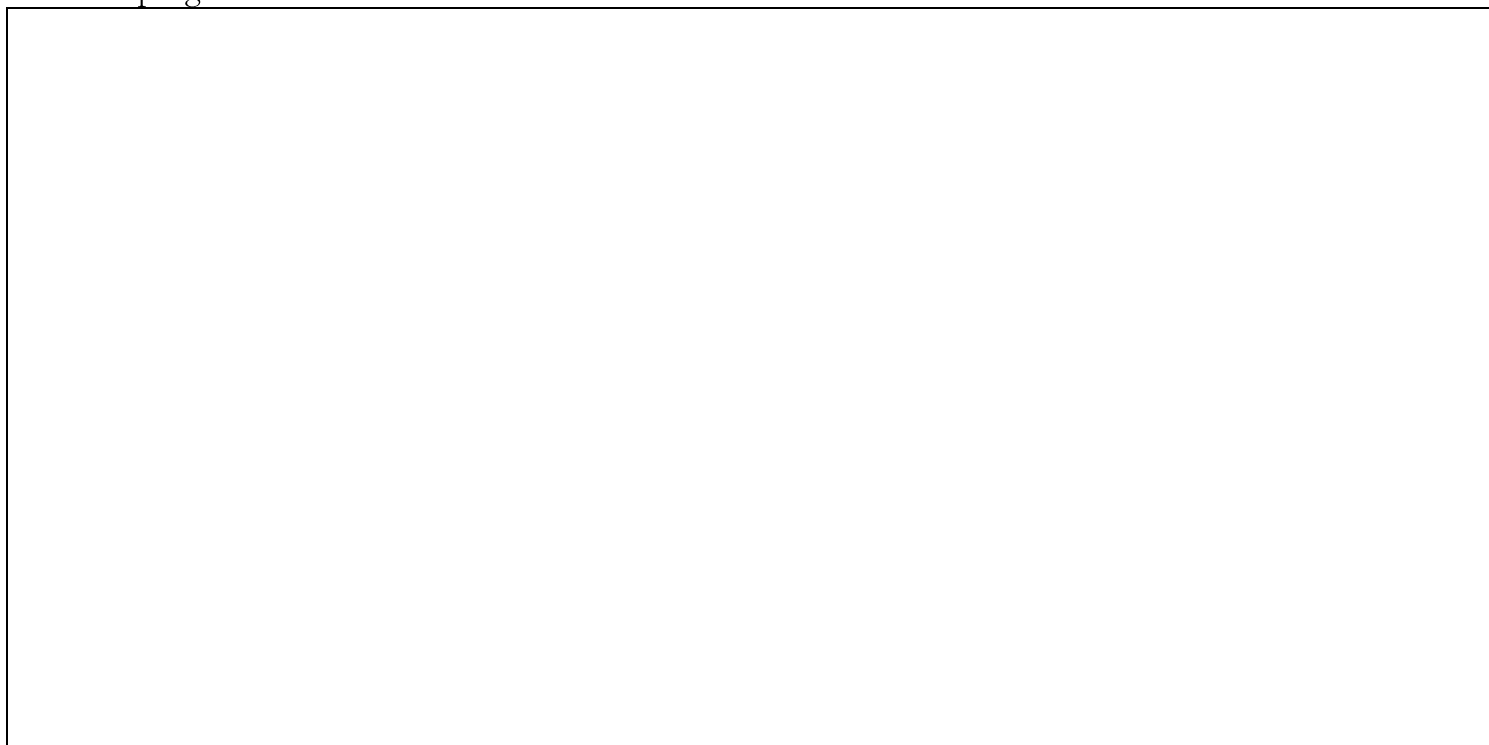


Figure III.42 : Spectre de référence AECD de l'ozone à 0.25 cm⁻¹ de résolution.

Pour nos analyses, nous utilisons la bande d'absorption vers 1000 cm⁻¹. Le spectre de référence (résolution 0.125 cm⁻¹) est dégradé à notre résolution et à notre apodisation de travail et l'ensemble des données spectrales sont déconvoluées par un programme de déconvolution basé sur l'algèbre des matrices développé au laboratoire.

III.3.3 Résultats

Afin de mener des études pour diverses concentrations de NO₃, plusieurs conditions opératoires ont été utilisées : injection de 6.22 cm³ de NO, injection de 16.7 cm³ de NO et injection de 16.7 cm³ de NO₂ en prenant un soin particulier pour relever la température au niveau de la boucle d'injection afin de déterminer la part du dioxyde d'azote et de son dimère (N₂O₄) au moment de l'injection (cf. tableau III.9.).

La figure III.43 présente le résultat des mesures effectuées au cours d'une expérience de génération du radical nitrate par injection de 6.22 cm³ de NO. On constate alors que le comportement temporel des différentes espèces n'est pas, en apparence, profondément altéré par rapport à celui présenté lors de la génération « fort ozone ». Dans

ce cas, on obtient des concentrations en radicaux nitrates typiquement divisée par 2 alors que les concentrations en ozone ont été, elles, divisées par 50 (cf. tableau III.9).

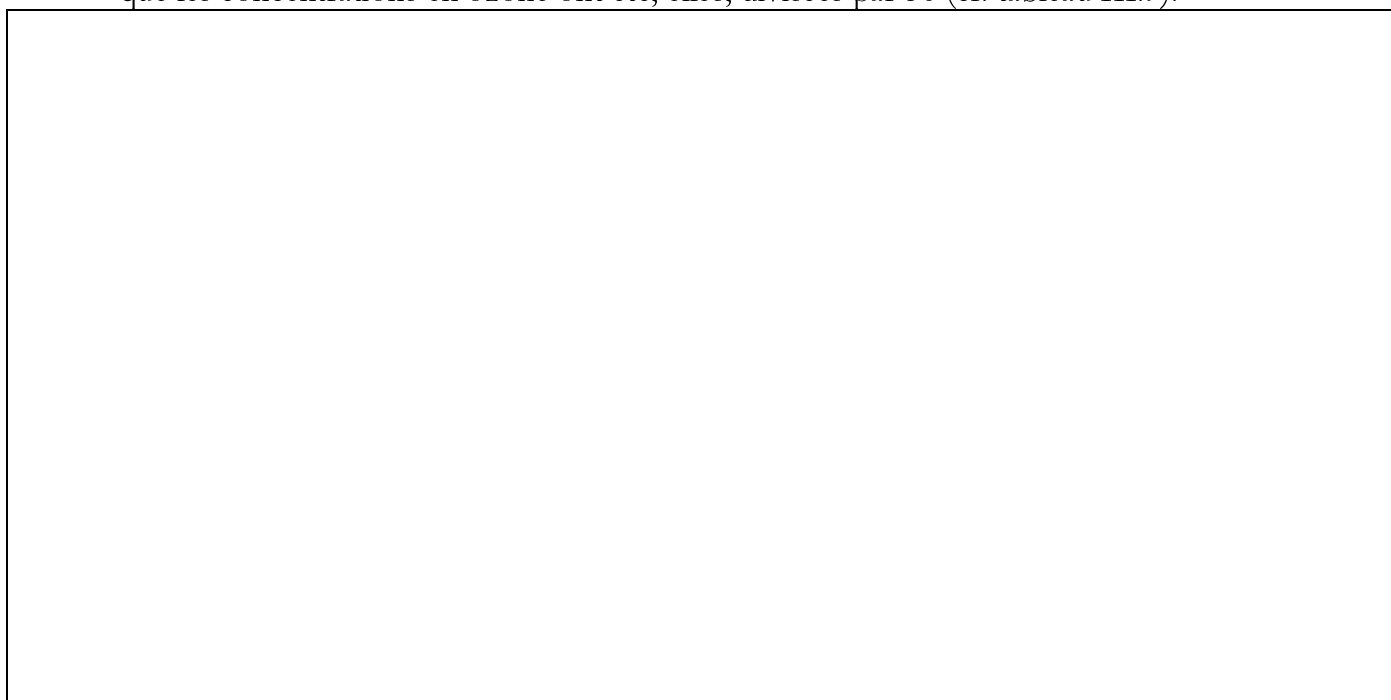


Figure III.43. : Exemple de courbes de concentration de NO_3 , de N_2O_5 , d'ozone et de HNO_3 en fonction temps - Cas où NO_3 est généré par la méthode dite « faible ozone ».

III.3.4 Simulation

La reproduction par simulation des courbes cinétiques acquises au cours des expériences de génération de NO_3 par la méthode « faible ozone » a nécessité une approche différente de celle utilisée pour les expériences fort ozone. En effet, l'injection ne peut plus être considérée comme instantanée et une part tout à fait déterminante du processus se produit non pas dans la chambre de simulation mais dans le réacteur à écoulement. Ceci nous a contraint à simuler le processus depuis les injections des différents réactifs dans le réacteur à écoulement. Un modèle à deux « boîtes », représentant respectivement le réacteur à écoulement et la chambre de simulation, a donc été écrit. Cela a été rendu possible par le relevé des débits et des volumes pour la programmation des équations de transfert, par la mesure des températures pour l'équilibre entre NO_2 et N_2O_4 et par la réalisation d'expériences de calibration de la production de l'ozoneur utilisé.

Dans chacune des deux boîtes, nous avons utilisé le mécanisme impliquant la formation de radicaux peroxy-nitrites (cf. III.2.5.3). Or, la concentration en ozone dans le réacteur à écoulement étant très élevée (de l'ordre de 9.5×10^{17} molécules. cm^{-3}), il est indispensable de prendre en compte des réactions III.24 à III.27 comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent.

Afin de reproduire les courbes expérimentales, nous ajustons les mêmes constantes que dans la méthode précédente, cependant les constantes de vitesses des réactions III.16 et III.17 sont ajustées différemment des autres. En effet, ces réactions sont très sensibles à l'état des parois et au rapport surface/volume. Or ces paramètres sont très différents dans

la chambre de simulation et dans le réacteur à écoulement. Il est donc nécessaire d'ajuster $k_{III.16}$ et $k_{III.17}$ séparément dans les deux boîtes.

Non seulement le système de réactions établi pour la méthode « fort ozone » permet de reproduire les valeurs expérimentales « faible ozone », mais encore les valeurs ajustées pour la constantes $k_{III.24}$ sont les mêmes aux incertitudes près que celles obtenues avec la méthode précédente (cf. III.3.3). Cette observation est une validation supplémentaire du mécanisme hypothétique que nous proposons. Celui-ci, n'est donc pas spécifique à un jeu de conditions expérimentales puisqu'il a été en mesure de permettre la simulation de courbes cinétiques obtenues dans des conditions tout à fait différentes.

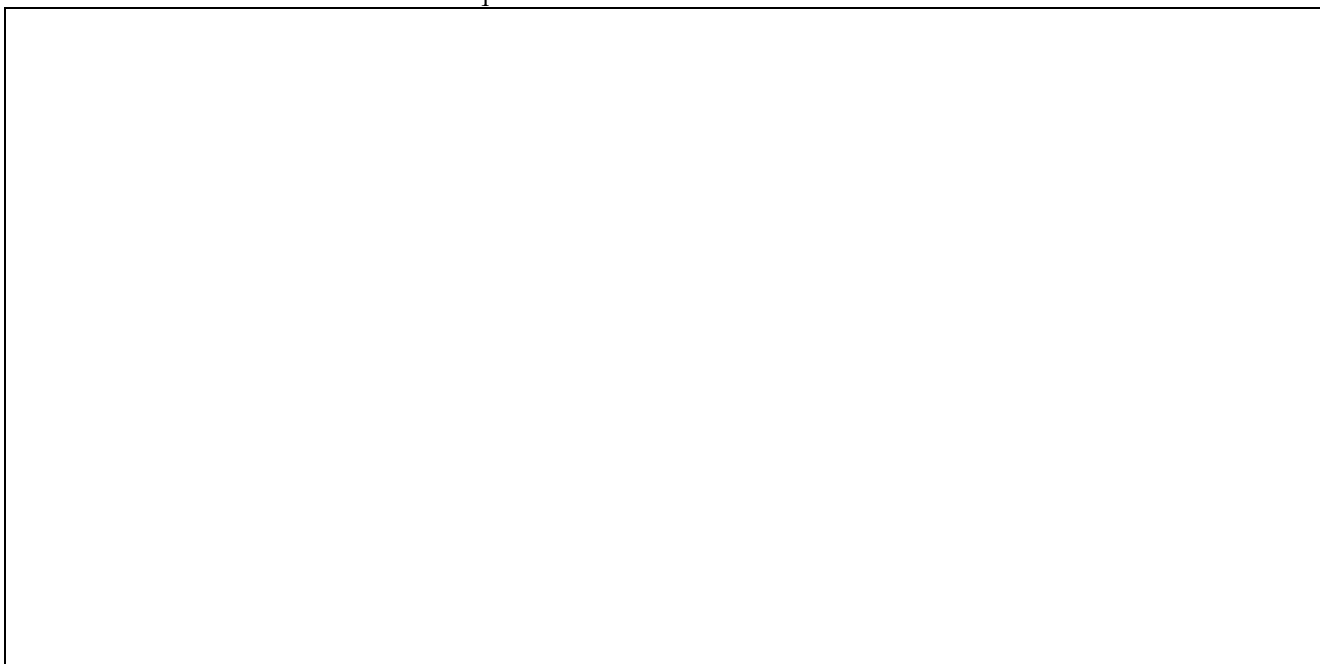


Figure III.44. : Ajustement simulées par le modèle de « boîtes » des concentrations en NO_3 , N_2O_5 , HNO_3 et O_3 aux courbes expérimentales (courbes simulées en traits continus, données expérimentales indiquées par les points).

Chapitre IV : Résultats expérimentaux

IV.1. Méthode et protocole des expériences impliquant les composés organiques volatils

Les études que nous avons réalisées sur le système $O_2/O_3/NO_x$ nous ont conduit à mieux maîtriser le comportement temporel de la plupart des espèces chimiques impliquées dans ce système. La compréhension de cette chimie nous a permis de définir un protocole efficace de génération de radicaux nitrates et de définir un mode opératoire permettant de limiter les artefacts et d'améliorer la reproductibilité.

Plus encore, nous avons pu établir un principe d'étude de la réactivité des composés organiques volatils vis à vis de NO_3 qui repose très largement sur la connaissance de l'évolution temporelle des différentes espèces qui composent le mélange réactionnel.

Cette méthode consiste, pour chaque expérience, en l'étude du système de génération du radical nitrate en l'absence de composés organiques (expérience « à blanc ») suivie de l'injection du composé étudié, et enfin d'une nouvelle génération de radicaux nitrates. La chimie découlant de l'oxydation du composé organique est alors traitée comme une perturbation de la chimie du système $O_2/O_3/NO_x$.

Cette approche permet grâce à l'expérience « à blanc » de connaître, à défaut de les maîtriser, les paramètres qui varient avec les conditions expérimentales : principalement la réactivité hétérogène de N_2O_5 et la réduction au premier ordre de NO_3 . Elle repose, par ailleurs, sur la reproduction, au moyen de modèles numériques, du comportement temporel des différentes espèces mesurées et en particulier de NO_3 dont le comportement est à la fois le plus sensible et le plus précisément connu.

IV.1.1. Préparation des expériences

IV.1.1.1 Conditionnement du réacteur

Les études précédentes ont montré combien l'état de surface des parois était un paramètre déterminant. Non seulement il peut influencer la composition de la phase gazeuse par des phénomènes de désorption mais aussi induire des processus de réactivité hétérogène tout à fait considérables comme l'hydrolyse de N_2O_5 en est un bon exemple.

Afin de limiter ces effets de mémoire, nous appliquons à la chambre de simulation un protocole de nettoyage très strict. A l'issue d'une expérience, la chambre de simulation est vidée jusqu'au vide limite de 3×10^{-3} mbar sous irradiation ultraviolette, le système de climatisation étant arrêté. La température des parois atteint alors $40^\circ C$ ce qui facilite la désorption des surfaces. Les parois sont ensuite exposées pendant une nuit à 200 mbar d'oxygène ozoné à 2‰ afin de favoriser l'oxydation de composés organiques restés adsorbés. A l'issue de ce traitement, la chambre est vidée puis remplie à l'air purifié puis pompée à nouveau sous irradiation pendant au moins une heure et demie. Le nouveau mélange réactionnel est alors constitué.

Dans le cas des expériences « fort ozone », la chambre est remplie d'oxygène ozoné (pureté oxygène 99.995% - N45 Air liquide), alors que pour les situations « faible ozone » il s'agit d'air synthétique (cf. III.2.1).

IV.1.1.2 Mise en place de la spectrométrie UV-visible

Avant chaque expérience, le trajet optique du faisceau UV-visible est vérifié et si besoin ramené à 72 mètres. L'ensemble du trajet est ajusté afin d'optimiser le signal reçu par le photomultiplicateur. Un spectre d'émission d'une lampe à faible pression de mercure est acquis afin de vérifier l'étalonnage en longueur d'onde du monochromateur et de mesurer expérimentalement la résolution de travail.

Dans le cas des expériences « fort ozone », un spectre d'ozone est acquis juste avant le début de l'expérience entre 320 et 340 nm.

Enfin, un filtre passe-haut coupant les longueurs d'ondes inférieures à 550 nm est disposé avant la fenêtre d'entrée de la chambre afin d'empêcher d'éventuelles photodissociations de composants du mélange réactionnel et surtout de « couper » les absorptions à un ordre supérieur pour la mesure de NO₃ à 662 nm.

Le protocole de mesure de NO₃ à 662 nm peut alors être mis en place (cf. II.5.2.2).

IV.1.1.3 Mise en place de la spectrométrie IRTF

Le trajet optique du faisceau infrarouge hors de la chambre de simulation est balayé en permanence par un flux maintenu à 600 l/h d'azote sec provenant de la respiration d'un réservoir d'azote liquide pressurisé à 15 bar. Cette opération a pour but de purger le volume du faisceau des traces de CO₂ et d'eau qui peuvent limiter considérablement la sensibilité de l'analyse sur leurs domaines spectraux d'absorption. Bien que le volume à purger soit relativement faible devant le débit utilisé, il est nécessaire de mettre en place ce balayage au moins deux heures avant le début de l'expérience afin d'atteindre des concentrations en eau et en dioxyde de carbone stationnaires. La climatisation du laboratoire est aussi un facteur qui contribue à diminuer considérablement les traces d'eau résiduelles.

Quand les concentrations de ces deux « polluants » sont stationnaires, le spectre de référence est acquis avec strictement les mêmes caractéristiques (résolution, apodisation, domaine spectral, vitesse de translation du miroir, correction de phase...) que celles des analyses à venir. Afin de limiter le bruit sur le spectre de référence, il est acquis sur un intervalle de temps beaucoup plus grand (typiquement 20 à 30 fois plus grand) que les spectres acquis aux cours de l'expérience proprement dites. Enfin, les spectres IRTF d'analyse du mélange réactionnel sont acquis en série.

IV.1.2. Mode opératoire « fort ozone »

Les systèmes d'analyses spectrométriques étant opérationnels et en fonctionnement, et après quelques minutes destinées à connaître la ligne de base du signal à 662 nm et à vérifier sa stabilité, 6.22 cm³ de NO sont injectés dans la chambre de simulation remplie d'oxygène ozoné afin de réaliser une expérience « à blanc ». L'interface de contrôle de l'IRTF ne permettant pas d'observer les spectres infrarouges en temps réel, nous suivons l'avancement de la réaction par la seule mesure de l'intensité transmise à 662 nm.

Quelques instants après que celle-ci ait rejoint la valeur de la ligne de base, on considère la réaction terminée. Un deuxième « blanc » est alors réalisé par l'injection d'une deuxième dose de NO. Ce système de doubles « blancs » permet de s'assurer de la reproductibilité interne de l'expérience. Si celle-ci apparaît insuffisante, alors l'expérience est abandonnée.

Enfin, selon son état, le composé organique est injecté soit au moyen d'une seringue à gaz à travers un septum direct, soit au moyen d'une seringue à liquide dont la contenance, mesurée par double pesée, est injectée à travers un septum direct ou indirect et chauffé selon sa pression de vapeur saturante.

Après quelques centaines de secondes nécessaires pour obtenir plusieurs points de mesure en IRTF, une troisième dose de NO est injectée.

A l'issue de l'expérience, toutes les données spectrales sont transformées en courbes concentration en fonction du temps et simulées par le logiciel d'intégration chimique Facsimile (cf. II.5.3).

IV.1.3. Mode opératoire « faible ozone »

Ce mode opératoire ne diffère du précédent que par quelques points. D'une part, à quantités de NO_x injectées égales, ce protocole produit moins de radicaux nitrates. Il peut alors être nécessaire d'injecter des doses supérieures à 6.22 cm³ de NO.

D'autre part, un seul « blanc » est réalisé. En effet, il serait illusoire de rechercher une reproductibilité des courbes cinétiques de NO₃ puisque le milieu réactif est très différent avant la première injection du mélange oxygène/ozone/oxyde d'azote, où il n'y a pas d'ozone dans la chambre et à la fin du « blanc » où il y en a.

Par ailleurs, puisque les doses en NO_x peuvent être très supérieures à celles utilisées lors du précédent protocole, il y a risque de saturation des bandes infrarouges de l'acide nitrique si on multiplie trop les injections successives.

Enfin, l'ozone ne peut plus être considéré comme constant au cours d'une expérience. Or l'ozone absorbe le rayonnement visible par les bandes de Chappuis. La courbe de l'intensité reçue à 662 nm doit donc être corrigée de sa contribution afin de mesurer précisément NO₃. On utilise pour cela les concentrations d'ozone mesurées en IRTF et le spectre visible de l'ozone publié par Burkholder et al^[138].

IV.2 Etude de l'oxydation de l'acétaldéhyde initiée par le radical nitrate

Cinq expériences d'étude de la réactivité de l'acétaldéhyde vis-à-vis de NO₃ ont été menées. Chacune d'elles a été réalisée conformément au protocole expérimental « faible ozone » décrit ci-dessus. Cependant, au cours de certaines de ces expériences et afin d'étudier la réactivité des produits d'oxydation eux-mêmes, nous avons procédé à des injections supplémentaires d'ozone ou/et de précurseurs de radicaux nitrates.

IV.2.1 Mesure IRTF des composés organiques impliqués

IV.2.1.1 Mesure de l'acétaldéhyde

L'acétaldéhyde est mesuré par ses structures d'absorption infrarouge de 2630 à 2890 cm^{-1} . Le spectre de référence utilisé est issu de la base de données spectrales publique^[139] de l'Environmental Protection Agency (EPA). Ce spectre a été corrigé en utilisant les IBI publiées par Jensen et al^[54] et Cantrell et al^[140] qui présentent une différence inférieure à 10% dans la région utilisée pour les mesures.

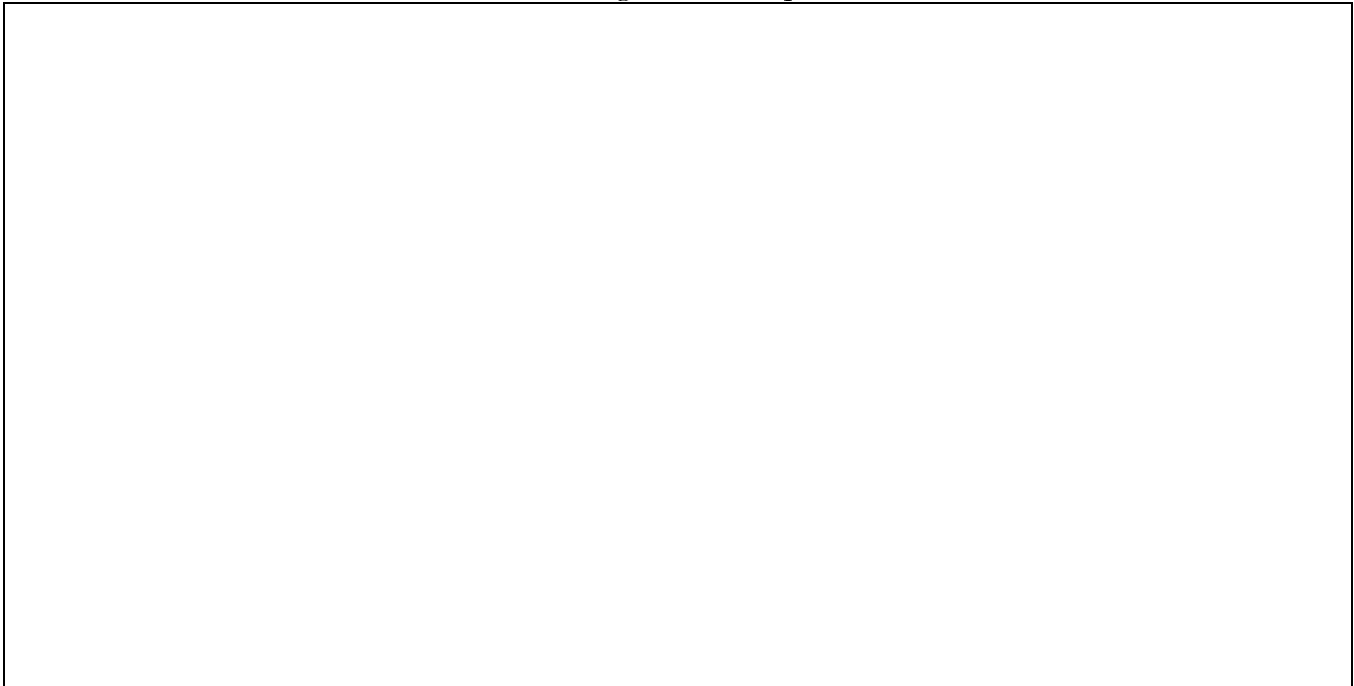


Figure IV.1 : Spectre de référence de l'acétaldéhyde (la flèche indique une pollution que nous avons identifiée comme étant due à l'acide acétique) - résolution 0.25 cm^{-1} , concentration 370 ppm, trajet optique 3 mètres - (source EPA).

IV.2.1.2 Mesure du formaldéhyde

Le formaldéhyde est mesuré par ses structures d'absorption entre 2630 et 2980 cm^{-1} . De la même façon que pour l'acétaldéhyde on utilise un spectre de référence de l'EPA. Ce spectre est corrigé en utilisant les IBI publiées par Jensen et al^[54] et Cantrell et al^[123].

Les structures de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde apparaissent dans la même région spectrale. Afin d'améliorer la détermination de leurs concentrations respectives, on utilise un programme de déconvolution basé sur l'algèbre des matrices qui a été développé au laboratoire^[141].

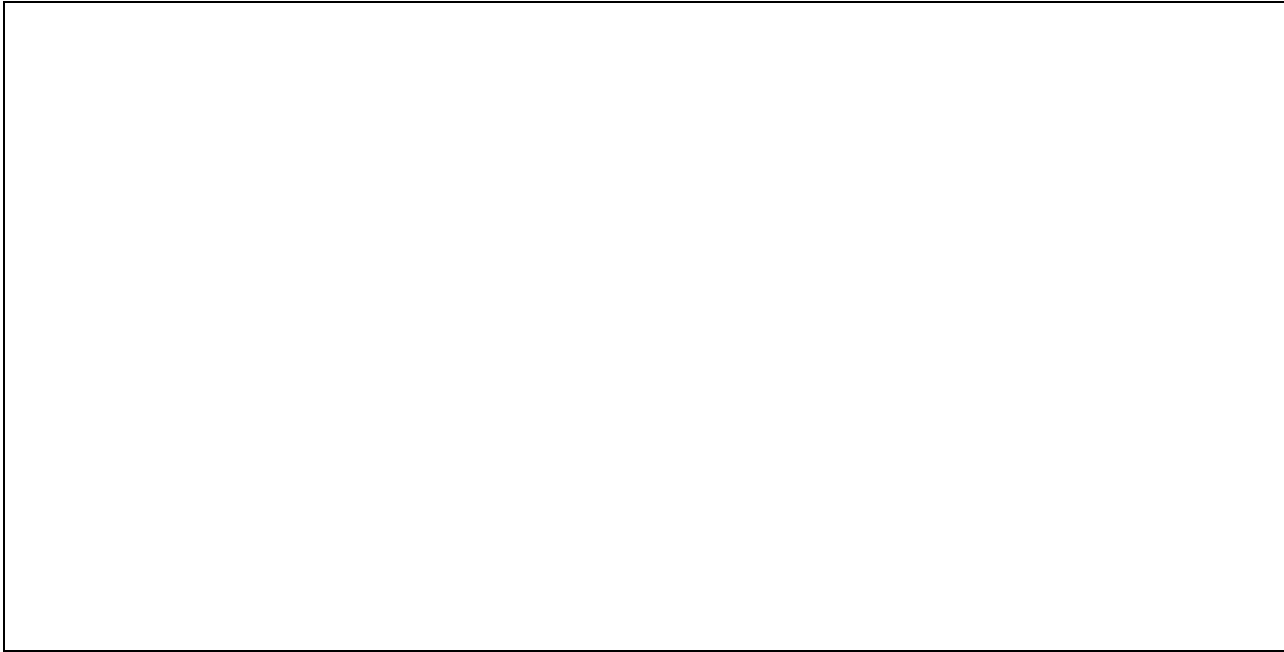


Figure IV.2 : Spectre de référence du formaldéhyde - résolution 0.25 cm^{-1} , concentration 78 ppm, trajet optique 11.25 mètres - (source EPA)

IV.2.1.3 Mesure du nitrate de peroxyacétyle

Les mesures de PAN sont réalisées en utilisant le spectre infrarouge de référence mesuré par Tsalkani et Toupance[¹⁴²]. Les concentrations sont déterminées par les absorptions à 794 cm^{-1} et 1163.5 cm^{-1} . On utilise directement les sections efficaces déterminées par ces auteurs qui sont en excellent accord avec la plupart des autres études[¹⁴³].

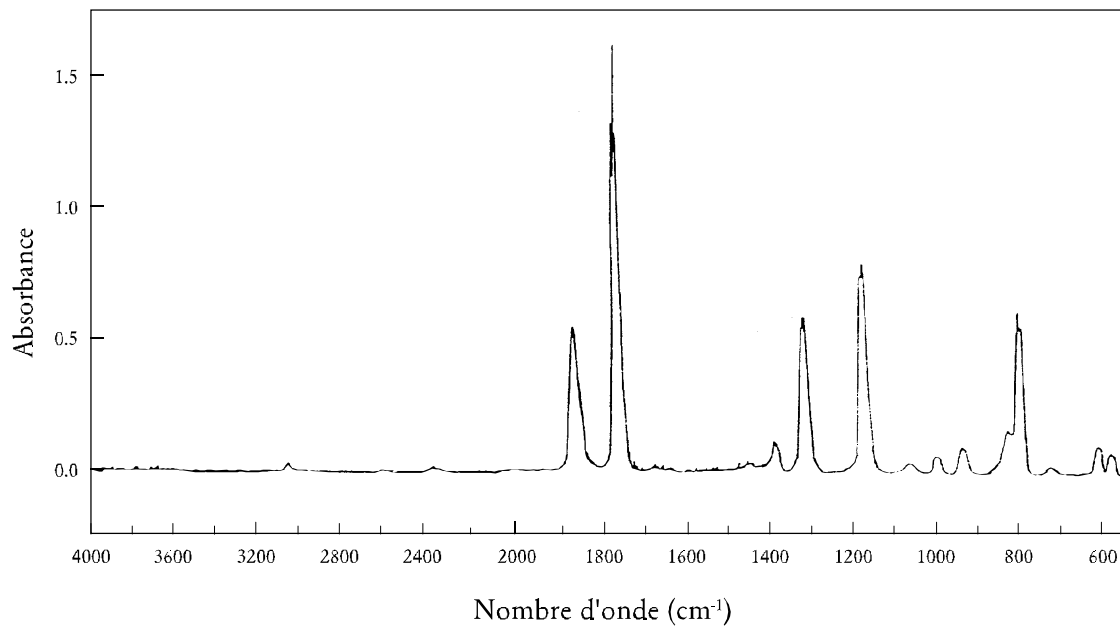


Figure IV.3 : Spectre de référence du nitrate de peroxyacétyle - résolution 1 cm^{-1} - d'après Tsalkani et Toupance[¹⁴²].

IV.2.1.4 Mesure du monoxyde de carbone.

Le spectre de référence pour l'absorption infrarouge de CO que nous utilisons provient de la base de données publique^[110,111] spectre « synthétique » établie par l'AECD-USAF.



Figure IV.4 : Spectre de référence de CO - résolution 0.25 cm^{-1} , concentration 5 ppm, trajet optique 7.5 mètres - source AECD.

IV.2.2 Analyse des profils temporels de concentrations d'une expérience à injection unique de radicaux nitrates.

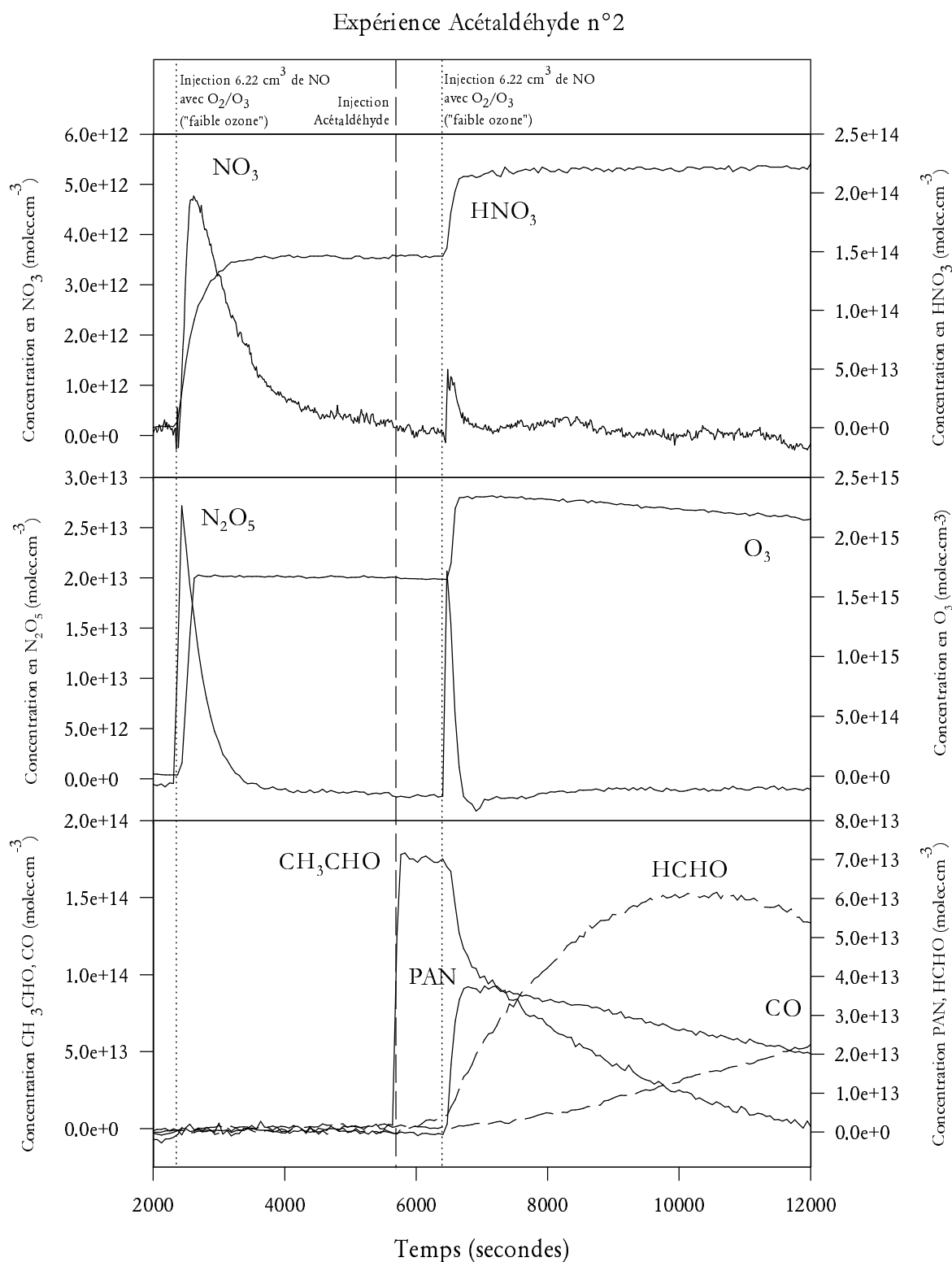


Figure IV.5 : Profils temporels des espèces au cours d'une expérience d'oxydation de l'acétaldéhyde induite par le radical NO_3 . (Les lignes verticales pointillées indiquent les temps correspondant aux injections du mélange précurseur de NO_3).

La figure IV.5 présentent les profils temporels d'une expérience tout à fait conforme au mode opératoire présenté en IV.1.3. Elle est donc composée d'un « blanc » de réactivité du système O₂/O₃/NO_x selon la méthode « faible ozone », de l'injection de quelques ppm d'acétaldéhyde et d'une nouvelle injection du mélange précurseur de radicaux nitrates. Au cours de l'expérience présentée, 6.22 cm³ de NO ont été injectés dans le réacteur à écoulement lent et poussés par un mélange d'air fortement ozoné vers la chambre de simulation selon la « méthode faible ozone » (« blanc »), puis 6.9 ppm d'acétaldéhyde ont été injectés, enfin NO₃ a été à nouveau généré *in-situ* par la méthode « faible ozone » et à partir de la même quantité de NO.

IV.2.2.1 Analyse de l'évolution des concentrations en radicaux nitrates et en hémipentoxyle d'azote

L'observation principale que l'on peut faire à propos des niveaux de concentration en radicaux nitrates est que la présence de l'acétaldéhyde conduit à une réduction significative tant de la durée de vie apparente de NO₃ que de son niveau maximum atteint (fig. IV.5). Celui-ci devient alors à peine supérieur à notre limite de détection. D'un point de vue qualitatif, ces observations s'expliquent par la présence de puits supplémentaires par rapport à la situation sans acétaldéhyde.

En effet, la réaction de l'acétaldéhyde sur le radical nitrates se produit très majoritairement^[47] par l'arrachement de l'hydrogène aldéhydique conduisant de façon irréversible à la formation d'acide nitrique :



En outre, les produits de l'oxydation de l'acétaldéhyde peuvent aussi réagir avec NO₃, qu'ils soient radicalaires comme les radicaux peroxy ou « stables » comme le formaldéhyde, le méthanol ou les hydroperoxydes organiques. Ces réactions sont soit des puits nets d'oxydes d'azote réactifs par la formation d'acide nitrique,



soit conduisent à la formation de NO₂ par des réactions de la forme :



Dans ce second cas et comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la régénération d'une molécule de dioxyde d'azote constitue, à son tour, un puits temporaire de NO₃ puisque NO₂ va réagir sur NO₃ pour former N₂O₅ et rétablir la stationnarité (cf. II.2.6.2).

La courbe de NO₃ semble montrer des oscillations après sa décroissance rapide (cf. figure IV.5.). L'observation de ce phénomène proche notre limite de notre détection peut-être le signe de teneur de fond en NO₃.

Il est probable que, dans cette période de la réaction, des radicaux nitrates soient produits par la réaction de NO₂ sur l'ozone. En effet, les concentrations de PAN, produit au début de la réaction ne cessent de diminuer. Cette décomposition s'accompagne d'une

libération de NO_2 (cf. IV.2.2.4). Le dioxyde d'azote ainsi produit, réagit préférentiellement sur l'ozone plutôt que sur NO_3 , puisque les concentrations en radicaux nitrates sont malgré tout très faibles.

Les concentrations en N_2O_5 sont affectées de façon similaire puisque nous avons vu que les puits de radicaux nitrates constituaient des puits indirects de N_2O_5 .

IV.2.2.2 Analyse de l'évolution des concentrations d'acide nitrique.

Comme nous l'avons vu lors de l'étude du système $\text{O}_2/\text{O}_3/\text{NO}$, les niveaux atteints en acide nitrique sont difficilement interprétables du fait de phénomènes hétérogènes difficilement quantifiables (cf. II.6.2.5). Néanmoins, nous avons pu constater une assez bonne reproductibilité des vitesses d'apparition de HNO_3 dans la phase gazeuse. On observe lors des expériences impliquant l'acétaldéhyde une accélération de la production de HNO_3 (figure IV.5). Cette observation constitue une indication supplémentaire d'une réaction d'arrachement d'hydrogène par NO_3 conduisant à la formation de HNO_3 en phase gazeuse homogène (réaction IV.1 et IV.2).

IV.2.2.3 Analyse de l'évolution des concentrations de l'acétaldéhyde

L'analyse de l'évolution temporelle de l'acétaldéhyde nous permet de dégager trois phases réactionnelles.

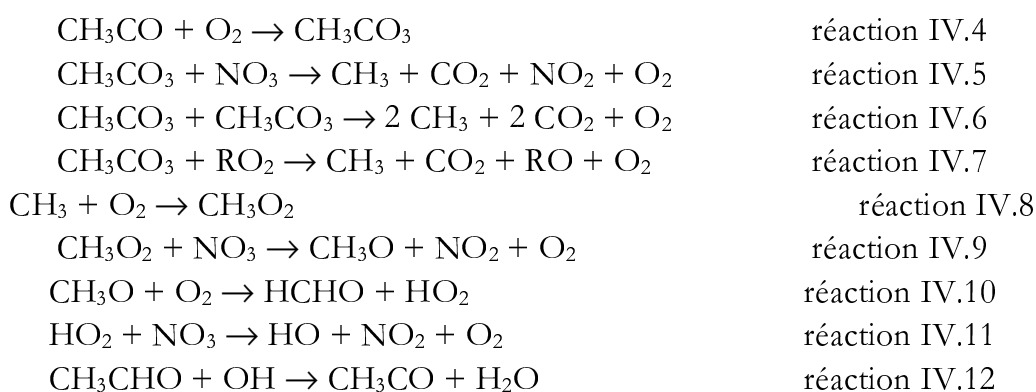
Dès l'injection de l'acétaldéhyde, on constate une légère diminution de ses concentrations. D'un point de vue phénoménologique, on peut approcher cette diminution par une décroissance de pseudo-premier ordre d'environ $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. L'observation de la formation simultanée de formaldéhyde (cf. IV.2.2.4) permet de rejeter l'hypothèse d'une disparition hétérogène aux parois du réacteur et montre au contraire qu'il s'agit d'une lente réaction d'oxydation de l'acétaldéhyde. Cette oxydation est initiée par les quantités résiduelles de radicaux nitrates qui subsistent à l'issue du « blanc » de réactivité. Néanmoins, on observe sur le profil temporel de NO_3 que la décroissance des concentrations résiduelles est quasi-instantanée (figure IV.5 et IV.9). Bien que cette observation concerne des concentrations en radicaux nitrates très proches de notre limite de détection, on peut en déduire que la lente diminution des concentrations en acétaldéhyde n'est pas seulement due à la réactivité de NO_3 .

Au moment de l'injection du mélange précurseur de radicaux nitrates dans l'enceinte réactionnelle, les concentrations en acétaldéhyde chutent brutalement du fait de la réaction IV.I.

Enfin, alors que les concentrations en radicaux nitrates sont redevenues extrêmement faibles et s'il reste de l'acétaldéhyde, on observe que ce dernier continue de décroître à une vitesse qui, bien que très nettement inférieure à celle de la décroissance initiée par NO_3 , n'en reste pas moins considérable.

On peut expliquer ces observations en considérant les réactions radicalaires qui composent le schéma réactionnel d'oxydation de l'acétaldéhyde.

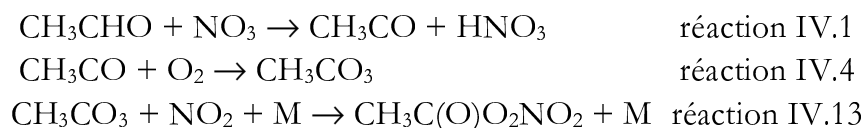




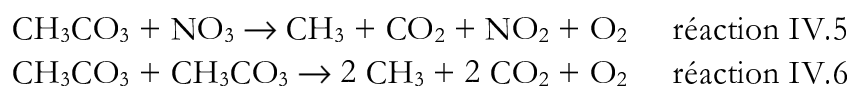
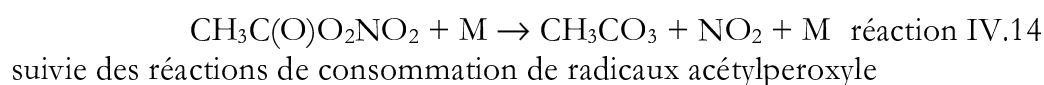
On constate donc que l'oxydation de l'acétaldéhyde par NO_3 peut conduire à la production de radicaux OH, susceptibles d'oxyder à leur tour le composé organique. Les trois phases observées au cours des expériences présentées ici peuvent être identifiées comme suit : une période où les traces de radicaux nitrate initient une lente oxydation de l'acétaldéhyde par OH et par NO_3 ; immédiatement après l'injection des précurseurs de NO_3 , une phase où l'oxydation de l'acétaldéhyde est gouvernée par NO_3 ; et enfin, quand les concentrations de NO_3 ont rejoint des niveaux très faibles, une période où l'oxydation de CH_3CHO est gouvernée par OH et par NO_3 .

IV.2.2.4 Analyse de l'évolution des concentrations des produits de réaction

Parmi les produits de réaction détectés et mesurés, le nitrate de peroxyacétyle (PAN) s'accumule massivement dès les premiers instants suivant l'injection de radicaux nitrate. Celui-ci est formé par la séquence de réaction suivante :



Pendant la phase de l'expérience qui suit immédiatement l'injection du mélange précurseur de radicaux nitrate, les quantités de PAN atteignent très rapidement près de 60% de la quantité d'acétaldéhyde consommé. Cela s'explique par le fait que cette phase est non seulement caractérisée par les plus forte concentrations en radicaux nitrate et en acétaldéhyde, donc, par voie de conséquence, en radicaux acétylperoxy mais aussi par des niveaux de NO_2 particulièrement hauts par rapport au reste de l'expérience. C'est donc dans cette phase que la réaction IV.13 va être la plus rapide. Un point presque anguleux sur la courbe d'acétaldéhyde marque le passage du « régime NO_3 » au « régime OH ». A cet instant, les concentrations en PAN atteignent leur maximum, puis la réaction de décomposition du PAN (réaction IV.14)



contrôlent la disparition du PAN.

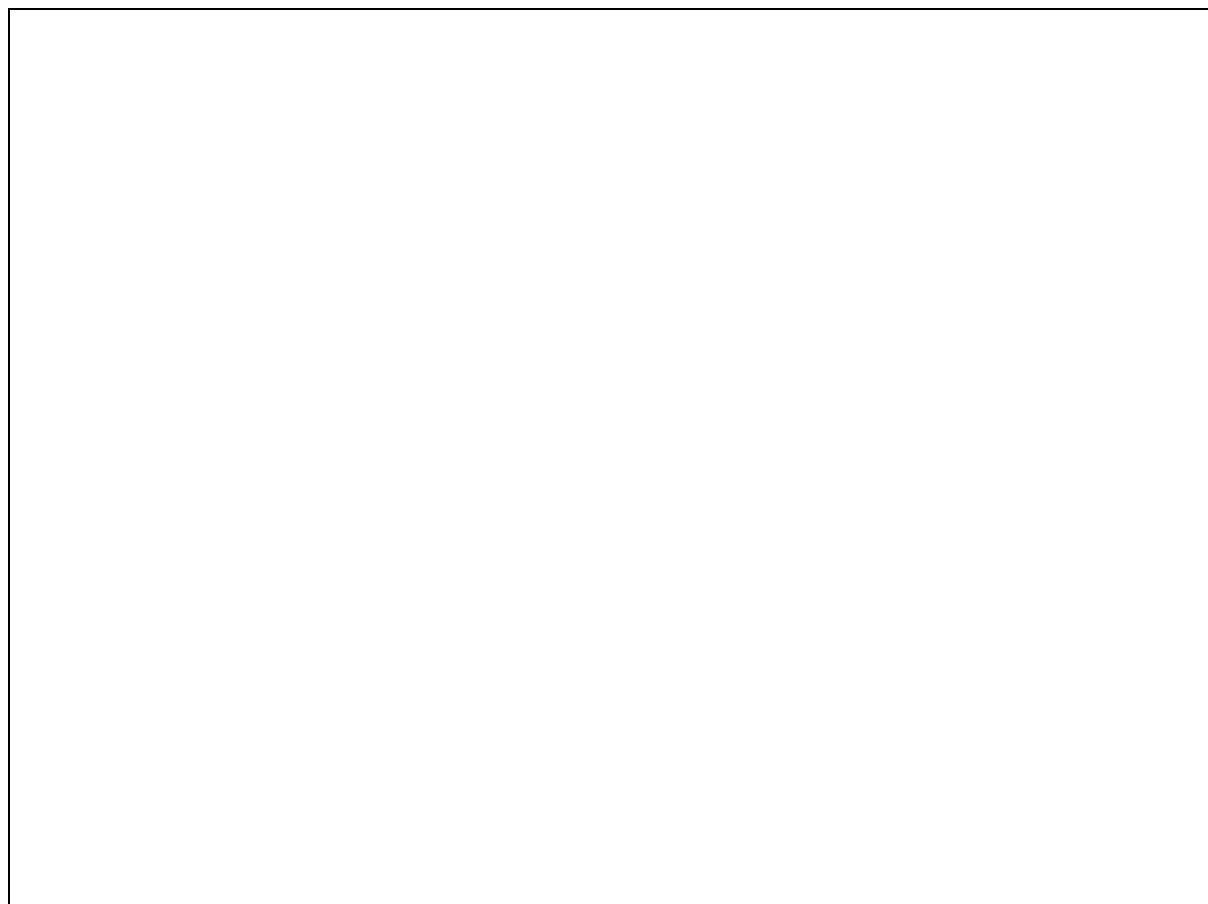


Figure IV.6 : Graphe tridimensionnel des spectres d'absorption infrarouge en fonction du temps dans la zone spectrale d'absorption du PAN au cours d'une expérience d'étude cinétique de l'acétaldéhyde.

Le formaldéhyde est détecté dès les premiers instants qui suivent l'injection de l'acétaldéhyde. Ses concentrations s'accroissent alors lentement, à une vitesse sensiblement égale à la disparition de l'acétaldéhyde. Dès l'injection des précurseurs de radicaux nitrate sa vitesse de production s'accroît fortement. Enfin, quand les concentrations en radicaux nitrate ont rejoint des niveaux très faibles, la courbe des concentrations de HCHO est marquée par une rupture de pente, consécutif à une production plus lente. Les concentrations en formaldéhyde atteignent alors un maximum avant de décroître.

La seule source notable de formaldéhyde dans le système consiste en l'arrachement d'un atome d'hydrogène à un radical méthoxyle par une molécule d'oxygène (réaction IV.10). Les radicaux méthoxyle sont produits par les réactions IV.7 ou IV.9 à partir de radicaux méthylperoxydes. Eux-mêmes sont produits par la décomposition d'un radical acétylperoxyde (réactions IV.6, IV.7, IV.8). La production de formaldéhyde est donc directement corrélée à la quantité de radicaux acétylperoxyde convertis en CH_3O_2 .

Dans la première phase de l'expérience, la lente oxydation de l'acétaldéhyde se produit à très faible taux de NO_2 . La seule voie d'évolution des radicaux acétylperoxyde est

donc la décomposition par réaction sur les radicaux peroxydes et peroxyacyles et non la formation de PAN. Dans cette situation, toute molécule d'acétaldéhyde oxydée conduit à la formation d'une molécule de formaldéhyde. Le formaldéhyde présente des constantes cinétiques d'oxydation par OH et par NO₃ plus faibles que l'acétaldéhyde (respectivement $9.2 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1} \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ et $5.8 \times 10^{-16} \text{ s}^{-1} \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ pour le formaldéhyde, contre $1.6 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1} \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ et $2.7 \times 10^{-15} \text{ s}^{-1} \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ pour l'acétaldéhyde^[102]), ce qui explique que la vitesse de production de HCHO apparaisse égale à la vitesse de destruction de CH₃CHO.

Au moment de l'injection de NO₃, la quantité de radicaux acétylperoxydes augmente considérablement mais les concentrations en NO₂ augmentent aussi. Ainsi, la production de formaldéhyde augmente mais du fait de la formation du PAN qui vient concurrencer la décomposition des radicaux acétylperoxyde, le rapport entre l'acétaldéhyde consommé et le formaldéhyde produit diminue.

Enfin, dans la phase gouvernée par OH, les quantités de formaldéhyde augmentent encore mais cette augmentation est limitée par la réaction entre HCHO et OH. Or les concentrations en acétaldéhyde diminuant, l'importance de cette réaction s'accroît. Les concentrations en formaldéhyde atteignent donc un maximum et finissent par décroître à leur tour.

Le monoxyde de carbone est produit uniquement par l'oxydation du formaldéhyde. Comme, nous l'avons montré en décrivant son profil temporel, l'oxydation de HCHO est en compétition avec l'oxydation de l'acétaldéhyde. La courbe de CO est donc le reflet de cette compétition. L'oxydation de HCHO étant défavorisée pendant la période où l'acétaldéhyde est en forte concentration, la pente à l'origine de la courbe de CO est très faible, la vitesse de production de CO augmente ensuite régulièrement avec la décroissance des concentrations de CH₃CHO et la croissance de celles en HCHO.

IV.2.2.5 Bilan de carbone

Pour faire le bilan de carbone, il faut connaître les concentrations de CO₂ or le dioxyde de carbone est un composé relativement difficile à mesurer précisément, bien qu'il absorbe fortement le rayonnement infrarouge. Cette difficulté est liée à la présence de fortes concentrations de CO₂ dans l'air qui rend imparfaite la purge du volume que traverse le faisceau d'analyse infrarouge hors de la chambre de simulation (cf. II.3.2.5 - Figure II.15).

Il a néanmoins été possible d'obtenir un profil temporel de CO₂ lors de l'une des expériences que nous avons menées sur l'acétaldéhyde, en corrigeant de la décroissance du CO₂ hors de la chambre sous l'effet du balayage d'azote. Cette information est intéressante à double titre : d'une part CO₂ est l'ultime espèce formée par le mécanisme, et d'autre part il nous permet de calculer le bilan de carbone de cette expérience.

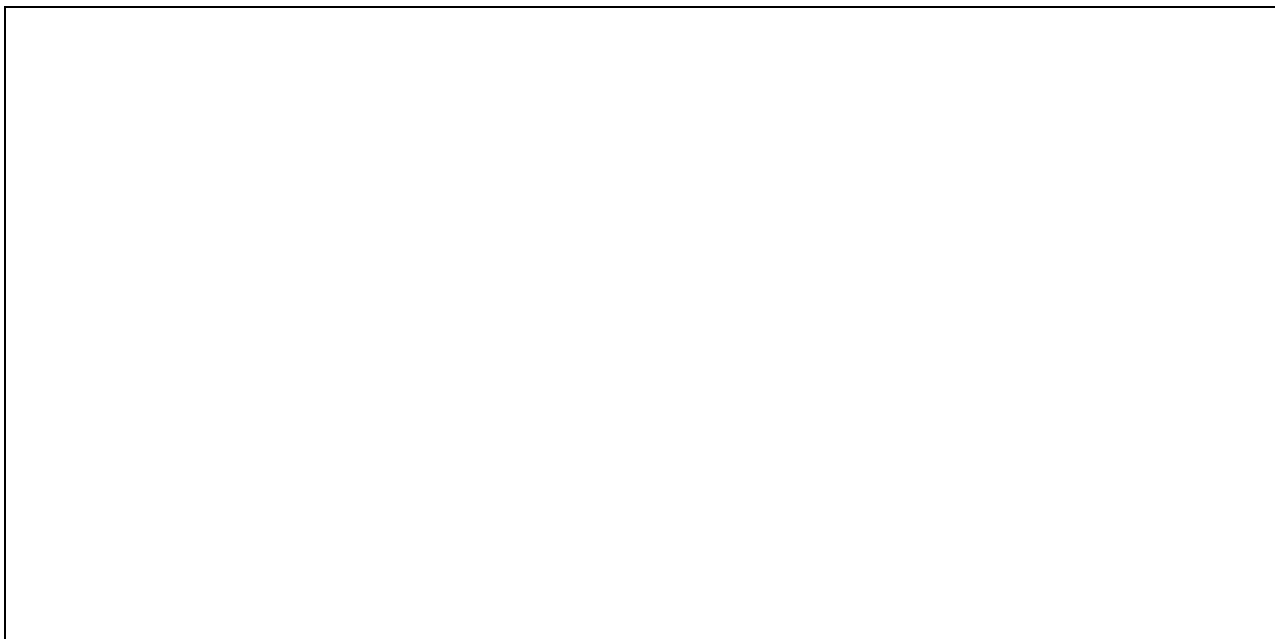


Figure IV.7 : Profils temporels des espèces carbonées et bilan de carbone pour l'une des expériences d'étude cinétique de l'oxydation de l'acétaldéhyde.

La première observation que l'on puisse faire à propos de ce résultat est qu'au cours d'une première injection du mélange précurseur de radicaux nitrate en présence d'acétaldéhyde, jamais moins de 90% de la matière carbonée est analysée. Compte tenu des incertitudes sur les mesures des différentes espèces on peut considérer le bilan de carbone comme équilibré. Cette observation constitue un atout très fort dans la détermination précise du mécanisme réactionnel des processus d'oxydation étudiés

Néanmoins, il nous faut remarquer que ce bilan diminue régulièrement au cours de l'expérience. On peut approcher phénoménologiquement sa courbe selon une décroissance de pseudo premier ordre en carbone de fréquence égale à $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Sans négliger le fait que cette observation est peut-être due à une erreur systématique dans la mesure de certaines espèces carbonées, et notamment de celles dont la concentration croît régulièrement (c'est-à-dire CO ou CO₂), on ne peut écarter, a priori, l'hypothèse selon laquelle une partie de la matière carbonée échapperait à nos mesures. Si tel était le cas, deux explications pourraient alors être apportées.

- Certaines espèces telles que des nitrates organiques, pourraient être formées en concentrations trop faibles pour être détectées, mais la somme de leurs concentrations expliquerait notre bilan de carbone légèrement déficitaire. Cette hypothèse est cependant fort peu probable : d'une part le nombre de nitrates organiques différents supposés se former est très limité (seul CH₃ONO₂ et CH₃OONO₂) ce qui ne permet pas un fractionnement chimique suffisant pour les rendre complètement indétectables. D'autre part, la stabilité des peroxy-nitrates est très faible et la durée de vie des radicaux méthoxyle est très courte, deux éléments qui limitent fortement l'accumulation de ces nitrates.

- La deuxième hypothèse impliquerait une perte aux parois d'une petite partie de la matière organique soit sous la forme d'adsorption de composés chimiques, soit par réaction de radicaux sur les espèces adsorbées.

IV.2.2.6 Analyse de l'évolution des concentrations d'ozone

L'injection du mélange précurseur des radicaux nitrates qui initie la réaction d'oxydation de l'acétaldéhyde induit l'apparition d'un nouveau « palier » de concentration d'ozone. Après avoir atteint ce maximum, les concentrations en ozone décroissent lentement. Cette consommation d'ozone qui n'apparaît pas dans le « blanc » se poursuit même après la disparition quasi-totale de NO_3 et de N_2O_5 , dans la zone gouvernée par la réactivité de OH.

On notera que la consommation d'ozone par le NO_2 produit par la décomposition du PAN (cf. IV.2.2.1) ne peut en aucune manière expliquer l'ampleur de ce comportement même si elle y participe. En effet, les quantités d'ozone consommées sont plus de dix fois supérieures aux quantités de PAN décomposées pendant la même période.

En revanche, la décroissance de l'ozone discutée ici peut être attribuée à la chimie des HOx dans notre milieu puisque les réactions d'interconversion OH/ HO_2 peuvent constituer dans nos conditions un cycle efficace de consommation d'ozone par les réactions :

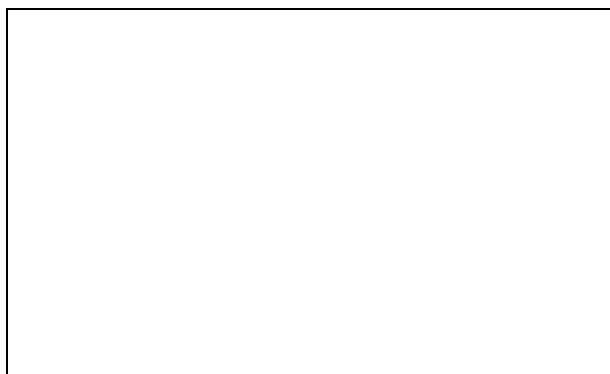
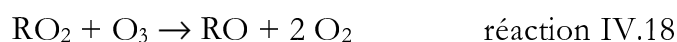


Figure IV.7 : Schéma simplifié du cycle de consommation de l'ozone par les réactions d'interconversion OH/ HO_2 dans la situation gouvernée par OH.

A la différence des réactions IV.16 et IV.17, dont la chimie est assez bien documentée^[144], il n'existe que très peu d'études concernant les réactions de la forme suivante :



Seule la synthèse bibliographique de Lightfoot et al^[145] portant sur la chimie des radicaux peroxy organiques rapporte une valeur de limite supérieure de $2.4 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur étant issue d'une unique étude, on ne peut donc exclure totalement et *a priori* la possibilité de telles réactions dans nos conditions expérimentales.

IV.2.3 Analyse des profils temporels de concentrations d'une expérience à injections multiples de radicaux nitrate

A trois reprises, à l'issue d'une expérience de génération de radicaux nitrate en présence d'acétaldéhyde, le mélange précurseur de radicaux nitrate a été injecté une deuxième fois. Parmi ces nouvelles expériences, on distingue deux types distincts : dans un premier cas, la deuxième injection a été réalisée alors que les concentrations en formaldéhyde étaient proches de leur maximum afin d'étudier la réactivité du radical nitrate vis-à-vis de HCHO. Dans un deuxième cas une plus grande quantité de radicaux nitrate a été générée alors qu'il ne restait plus que très peu d'acétaldéhyde mais que de conséquentes quantités de PAN subsistaient afin d'étudier la réaction entre les radicaux nitrate et les radicaux peroxyacétyle (réaction IV.5).

IV.2.3.1 Expérience d'étude de la réactivité de NO_3 vis-à-vis du formaldéhyde.

Au cours de l'expérience présentée, 6.22 cm^3 de NO ont été injectés dans le réacteur à écoulement lent et poussés par un mélange d'air fortement ozonée vers la chambre de simulation selon la méthode « faible ozone », puis 6.1 ppm d'acétaldéhyde ont été injectés, à nouveau, NO_3 a été généré *in-situ* à partir de la même quantité de NO, enfin une troisième fois, le même mélange précurseur de radicaux nitrates a été injecté.

La figure IV.8 présente les concentrations des espèces mesurées lors d'une expérience comportant deux injections du mélange précurseur de NO_3 . Lorsque le mélange $\text{O}_2/\text{O}_3/\text{NO}_x$ est injecté une troisième fois, suffisamment de formaldéhyde a été formé pour permettre l'étude de la réaction $\text{HCHO} + \text{NO}_3$. Il reste par ailleurs de substantielles quantités d'acétaldéhyde et de PAN. Cette expérience revient donc bien à provoquer une deuxième phase d'oxydation gouvernée par NO_3 , similaire à la première, mais en présence de quantités notables de formaldéhyde.

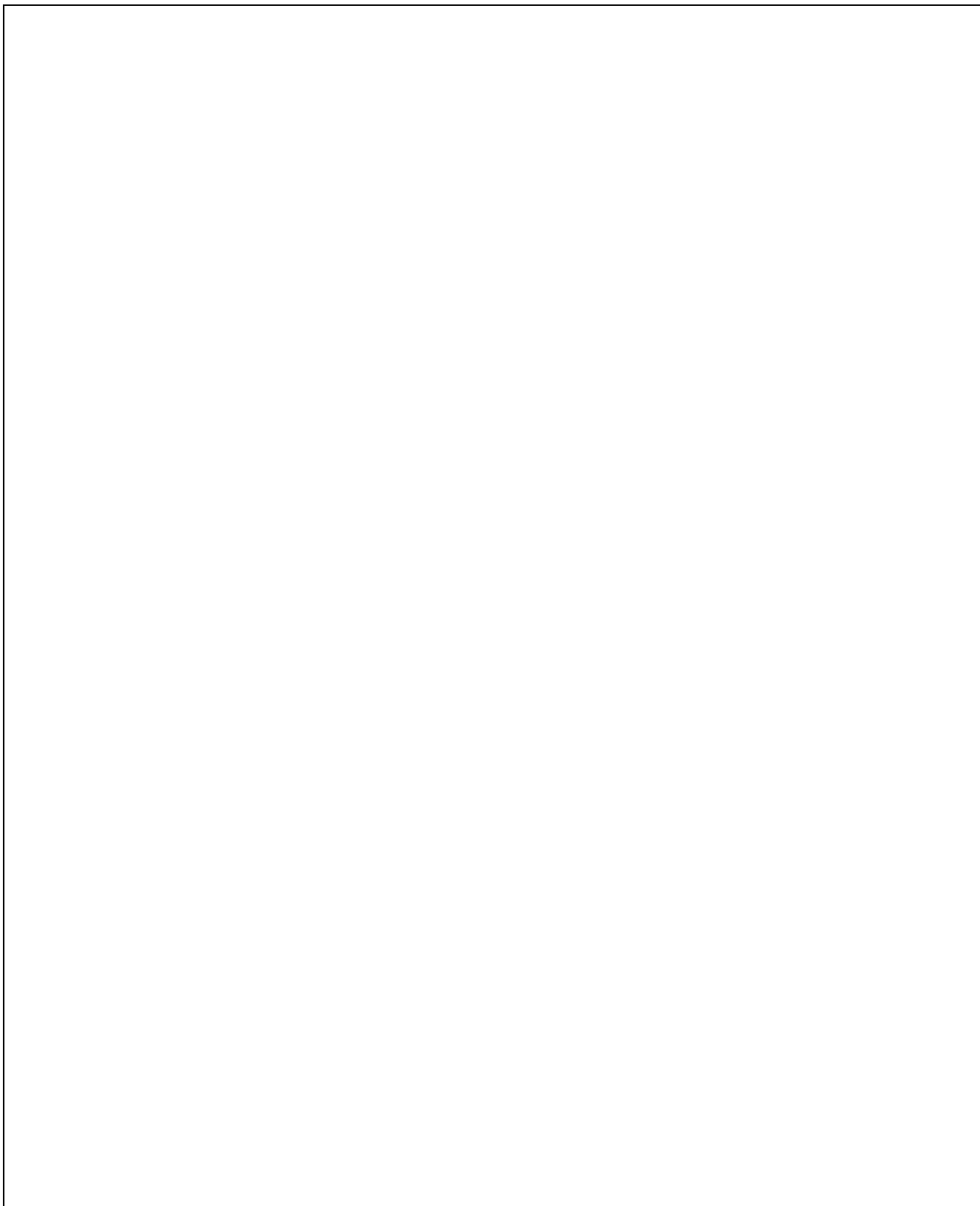
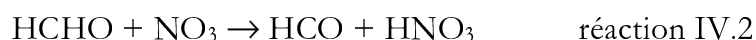


Figure IV.8 : Profils temporels des espèces au cours d'une expérience d'oxydation de l'acétaldehyde induite par le radical NO_3 composés de deux générations successives de radicaux nitrate. (Les lignes verticales pointillées indiquent les temps correspondant aux injections du mélange précurseur de NO_3).

Dès l'injection de N₂O₅ dans l'enceinte réactionnelle, l'évolution du profil temporel du formaldéhyde s'inverse brutalement. HCHO est consommé selon la réaction IV.2. et ses concentrations qui, jusqu'alors, étaient croissantes diminuent brutalement.

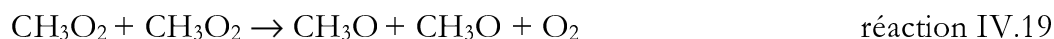
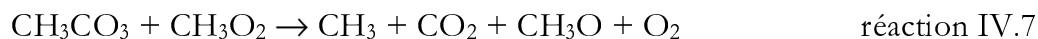
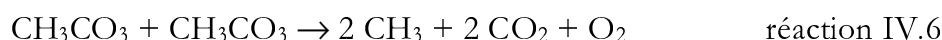
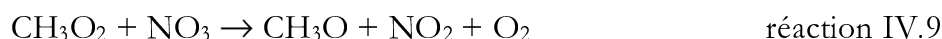
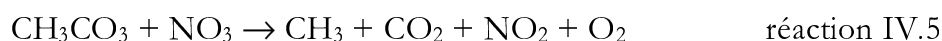


HCO réagit instantanément sur l'oxygène moléculaire pour former HO₂ et CO. C'est ce qui explique l'accélération observée de la production de CO (figure IV.8.).

La connaissance de la courbe temporelle du formaldéhyde et de CO dans ces conditions nous fournit l'information nécessaire à la détermination ultérieure (cf. IV.2.4.3) de la constante cinétique de la réaction IV.2.

La décroissance de l'acétaldéhyde est, quant à elle, brutalement accélérée et la concentration en PAN augmente.

Par ailleurs, on notera que les concentrations en HCHO ne s'annulent pas tant qu'il reste du PAN. La décomposition thermique du PAN maintient donc une source mineure de radicaux peroxy (réaction IV.13.). Les très faibles concentrations résiduelles en NO₃ (réactions IV.5 et IV.9) mais surtout les réactions entre radicaux peroxyacétyles et peroxy (réactions IV.6, IV.7 et IV.19.) permettent la poursuite du schéma d'oxydation. Suivis de la réaction IV.10, ces processus constituent une source de formaldéhyde.



Cette source est faible mais quand les processus de consommation du formaldéhyde s'affaiblissent, les concentrations atteignent un état quasi-stationnaire qui perdure tant qu'il reste du PAN. Ce niveau résiduel est une fonction de la vitesse de décomposition du PAN et va donc varier avec la température de l'expérience. Dans l'exemple présenté par la figure IV.8 ce niveau est de l'ordre de 2x10¹² molécules.cm⁻³.

Par rapport à l'injection de référence (« blanc »), les concentrations en radicaux nitrate et la durée de vie apparente de cette espèce sont très nettement abaissées lors des injections suivantes pour les mêmes raisons que celles expliquées en IV.2.2.1. La troisième injection induit un maximum de NO₃ plus élevé que lors de la deuxième. Cette observation est d'ailleurs confirmée par l'augmentation de la durée de vie de N₂O₅. Elle indique donc que d'une façon globale les puits de radicaux nitrate ont diminué dans cette deuxième injection par rapport à la première. Or la concentration de certaines espèces susceptibles de réagir directement avec NO₃, comme HCHO, ou indirectement, comme le PAN, à travers les radicaux peroxyacétyles, a augmenté. Seule la concentration en acétaldéhyde est plus faible dans cette situation que dans la précédente. La réaction de NO₃ sur l'acétaldéhyde est donc le puits majoritaire de radicaux nitrates dans ce système.

IV.2.3.2 Expérience d'étude de la réactivité de NO₃ vis-à-vis des radicaux peroxyacétyles

Au cours de l'expérience présentée, 6.22 cm³ de NO ont été injectés dans le réacteur à écoulement lent et poussés par un mélange d'air fortement ozoné vers la chambre de simulation selon la méthode « faible ozone », puis 7.3 ppm d'acétaldéhyde ont été injectés, à nouveau, NO₃ a été généré *in-situ* à partir de la même quantité de NO, enfin une troisième fois, le même mélange précurseur de radicaux nitrates a été utilisé mais cette fois la quantité de NO_x était nettement plus élevée puisque 16.7 cm³ de NO ont été injectés.

La figure IV.9 présente les concentrations des espèces mesurées lors d'une expérience comportant deux injections du mélange précurseur de NO₃.

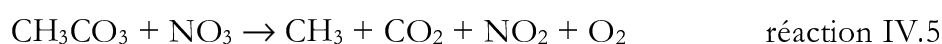
La particularité de cette expérience repose sur le fait que NO₃ est généré une troisième fois alors que les concentrations en acétaldéhyde sont pratiquement nulles. Seules les réactions sur le formaldéhyde et sur les radicaux peroxyacétyles sont susceptibles de limiter la durée de vie de NO₃ (réactions IV.2 et IV.5.) par rapport au « blanc ». Par ailleurs, la plus grande quantité de NO introduite dans le réacteur à écoulement au cours de cette troisième injection, permet de générer significativement plus de radicaux NO₃. Ces conditions permettent donc l'étude de la réaction entre les radicaux peroxyacétyles et NO₃.

D'une façon générale, les résultats de cette expérience conduisent à des observations tout à fait cohérentes avec celles de la sous-partie précédente.

La troisième injection de radicaux nitrates provoque une accélération brutale de la consommation du formaldéhyde et donc de la production de CO. On observe aussi une faible production de PAN qui indique qu'il restait un peu d'acétaldéhyde.

L'observation la plus intéressante que nous fournit cette expérience est l'accélération tout à fait notable de la décomposition du PAN en présence de NO₃. On observe ainsi que la décomposition du PAN suit une décroissance quasi-linéaire avant la troisième injection du mélange et alors que les concentrations en NO₃ ne sont plus que résiduelles. En présence de fortes concentrations de radicaux nitrates la pente de cette décroissance augmente. A mesure que les concentrations en radicaux nitrates diminuent cette pente diminue et rejoint, quand elles deviennent négligeables, la valeur d'avant injection. Il y a donc une corrélation directe entre les concentrations de radicaux nitrates et l'ampleur d'un phénomène de disparition supplémentaire du PAN.

Cette observation peut être expliquée par la réaction suivante



conduisant au « déplacement » de l'équilibre



et provoquant donc une destruction supplémentaire de PAN.

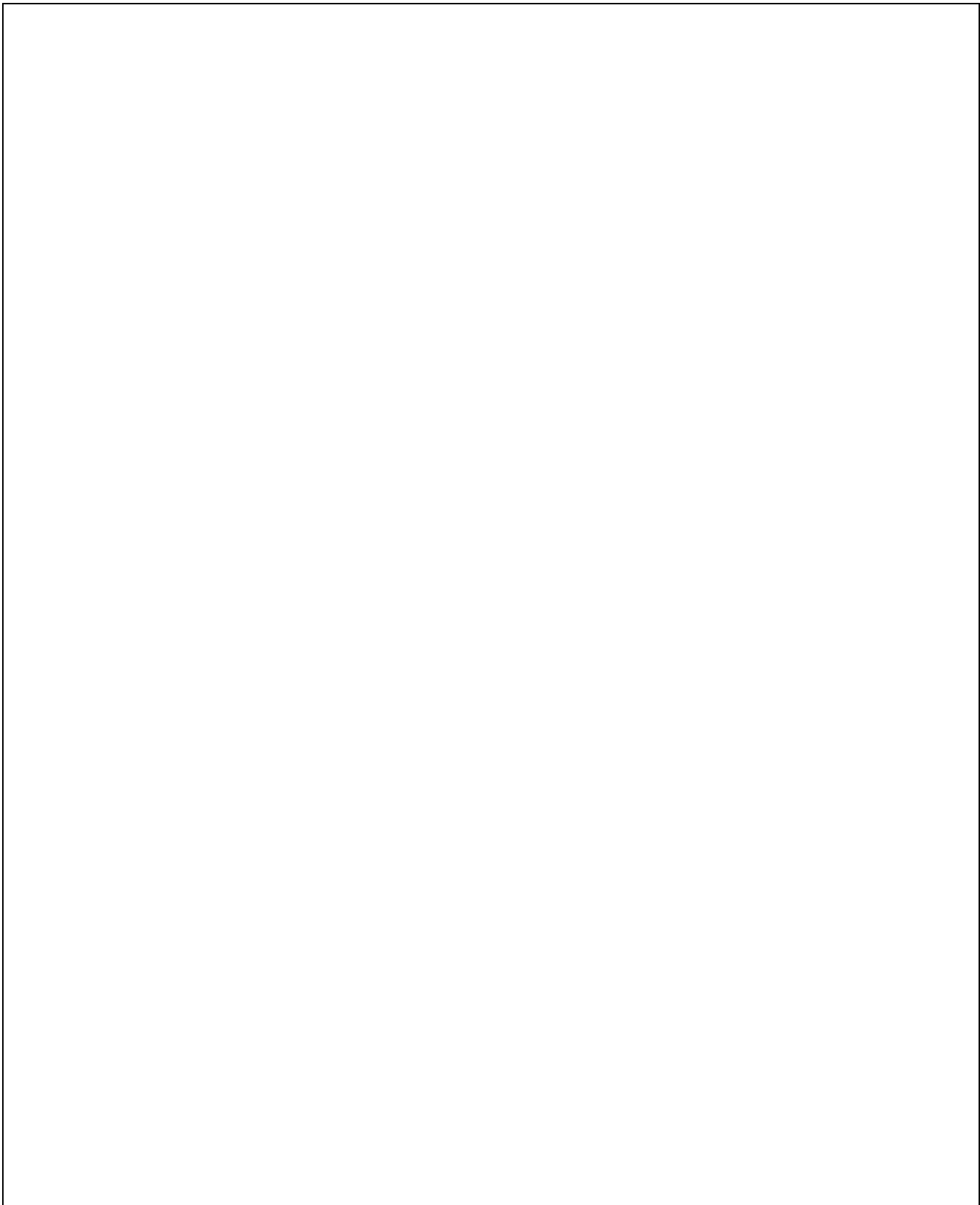


Figure IV.9 : Profils temporels des espèces au cours d'une expérience d'oxydation de l'acétaldéhyde induite par le radical NO_3 composés de deux générations successives de radicaux nitrate. (Les lignes verticales pointillées indiquent les temps correspondant aux injections du mélange précurseur de NO_3).

Cette expérience nous permet d'apporter la première preuve expérimentale, à la pression atmosphérique et sous condition troposphérique simulée, de l'existence de la réaction entre le radical nitrate et le radical peroxyacétyle (réaction IV.5.) grâce au suivi simultané des concentrations en PAN et en NO_3 .

Rappelons ici que cette réaction n'a été jusqu'à présent étudiée que par une seule équipe^[60,61] de recherche à travers le monde.

L'analyse qualitative de ces expériences nous a permis de proposer un mécanisme réactionnel permettant d'interpréter nos observations expérimentales. Ce mécanisme est parfaitement en accord avec la chimie déjà connue des aldéhydes tant pour ce qui est des réactions d'attaque de l'acétaldéhyde que de la chimie secondaire. Par ailleurs, ces expériences ont révélé une grande sensibilité des distributions instantanées des produits aux réactions radical-radical.

L'ensemble du système réactionnel mis en jeu est extrêmement complexe. Il ne permet donc pas d'utiliser les techniques classiques de cinétique chimique pour déterminer les constantes cinétiques des réactions étudiées (approximation du pseudo-premier ordre, cinétique relative...). Néanmoins, la très grande richesse analytique de ces expériences nous procure l'information nécessaire à l'utilisation fiable de méthodes basées sur la simulation numérique des systèmes de réactions chimiques.

IV.2.4 Simulation de l'oxydation de l'acétaldéhyde initié par NO_3

De façon à étudier quantitativement l'oxydation de l'acétaldéhyde induite par le radical nitrate mais aussi les réactions secondaires de ce processus, nous avons tout d'abord considéré, un mécanisme réactionnel en nous basant sur l'ensemble des réactions chimiques connues susceptibles de se produire dans les conditions de nos expériences. L'objectif est de reproduire par simulation nos résultats expérimentaux et d'ajuster si besoin les constantes cinétiques des réactions mal connues.

Ce système composé de 62 réactions chimiques (cf. tableau IV.1) a été principalement établi à partir des données recommandées dans les revues critiques de De More et al^[102] et Atkinson et al^[144].

L'ensemble de ces réactions initiées par NO_3 constitue un mécanisme au cours duquel est généré le radical OH qui peut à son tour agresser les composés oxydables (Figure IV.10).

La génération des radicaux nitrates est simulée par le mécanisme réactionnel établi lors de nos études présentées en III.3.

La réaction IV.5 entre le radical peroxyacétyle et le radical nitrate a été ajoutée sur la base de récents résultats démontrant son existence^[60,61] et sur la base de nos résultats présentés en IV.2.3.2.

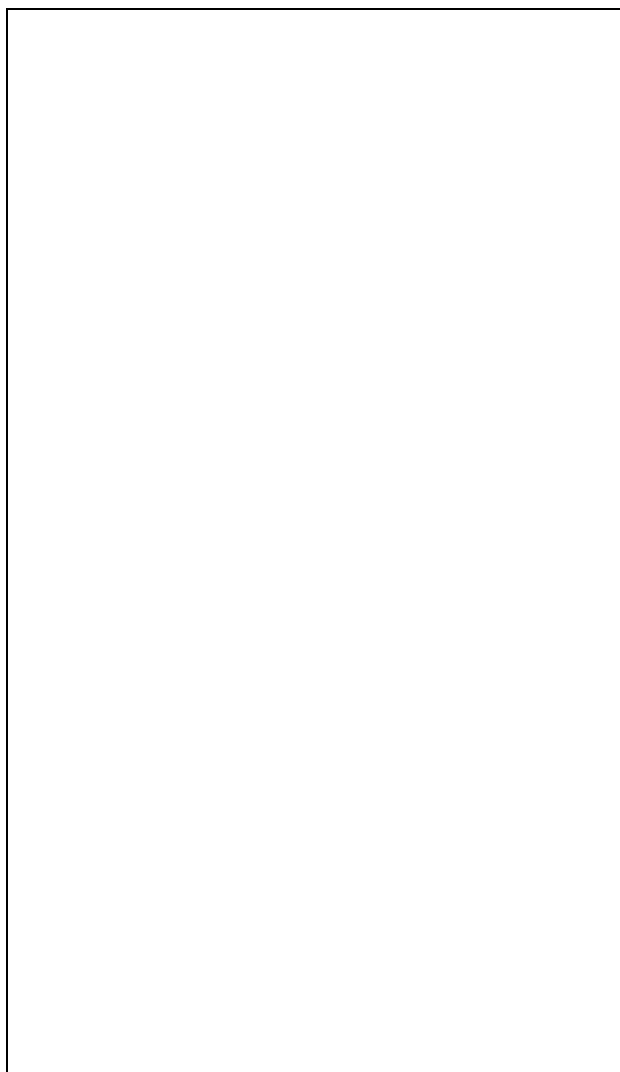


Figure IV.10 : Schéma du mécanisme réactionnel de l'oxydation de l'acétaldéhyde initiée par NO_3 dans nos conditions expérimentales.

Par ailleurs, un soin particulier a été apporté au calcul de la constante de l'équilibre formé par les réactions IV.13 et IV.14.



puisque l'étude bibliographique de De More et al^[102] indique une très forte dépendance en température de cet équilibre (cf. figure IV.9.).

Les réactions d'addition d'une molécule d'oxygène sur les radicaux alkyles et acétyles (réactions IV.4 et IV.8) ont été traitées comme étant totales et instantanées du fait de leurs constantes cinétiques et des concentrations en oxygène.

Dans un premier temps nous avons utilisé un mécanisme explicite (appelé « mécanisme A ») entièrement basé sur les connaissances rapportées par la littérature et ne comportant aucun ajout excepté le mécanisme de génération des radicaux nitrate que nous avons étudié en détail plus haut.

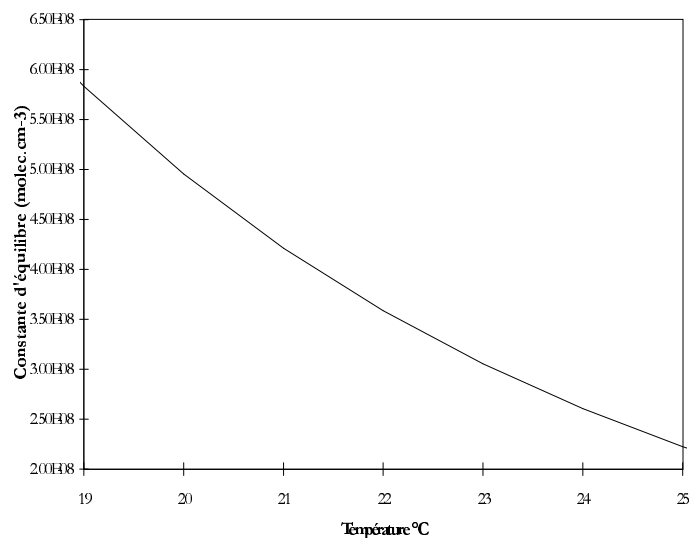


Figure IV.10 : Evolution de la constante d'équilibre formation/décomposition du PAN dans la gamme de température de nos expériences d'après l'expression de Troe proposée par De More et al^[102].

IV.2.4.1 Simulations par le mécanisme A

Les constantes de vitesses des réactions IV.1, IV.2, IV.5 et le rapport de branchement entre les réactions IV.11 et IV.20 (cf. tableau IV.1) ont été ajustées afin d'améliorer la reproduction des courbes expérimentales. Néanmoins, les simulations au moyen du système réactionnel présenté dans le tableau IV.1 ne permettent pas de reproduire nos résultats expérimentaux comme le montre la figure IV.11.

Plusieurs observations peuvent être faites à propos de cette tentative de reproduction de nos résultats par simulation. D'une façon générale, la reproduction des courbes est assez satisfaisante pendant le court instant où les concentrations en radicaux nitrate sont suffisamment élevées pour gouverner la chimie des composés organiques volatils présents ou formés dans le mélange réactionnel. En revanche, le résultat des simulations diverge tout à fait des observations expérimentales pendant les périodes où les concentrations en radicaux nitrates sont faibles et où on peut supposer que c'est OH qui gouverne l'oxydation des espèces organiques présentes. Ainsi, la divergence la plus importante est observée après la quasi annulation des concentrations de NO_3 . La décroissance de l'acétaldéhyde marque alors un point anguleux bien plus accentué dans les courbes simulées que dans la réalité. La décroissance de l'acétaldéhyde est fortement sous-estimée et par voie de conséquence la production de formaldéhyde est, elle aussi, sous-estimée. De même, avant l'injection du mélange précurseur de NO_3 , le modèle est incapable de rendre compte de la légère décroissance de l'acétaldéhyde et de la formation correspondante de formaldéhyde.

N°	Constante cinétique	Réaction	Ref.
IV.1 & IV.4	$2.7 \times 10^{-15} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{HNO}_3$	[144]
IV.13	$8.7 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO}_2 + (\text{M}) \rightarrow \text{PAN} + (\text{M})$	[102]
IV.14	$3.16 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$\text{PAN} + (\text{M}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO}_2 + (\text{M})$! [102]
IV.5 & IV.8	$4.0 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{CO}_2$	[144] ! [61]
IV.6 & IV.8	$1.6 \times 10^{-11} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{CO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$! [144]
IV.7 & IV.8	$1.1 \times 10^{-11} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$! [144]
	$1.8 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{O}_2$! [144]
	$6.3 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH} + \text{O}_2$	[144]
	$1.2 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH} + \text{O}_3$	[144]
	$5.7 \times 10^{-17} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH} + \text{CH}_3\text{CO}_3$	[146]
	$7.6 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	[144]
	$4.2 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$	[144]
	2.41 s^{-1}	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2$	[144]
IV.9	$1.0 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	[147]
	$5.2 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	[144]
	$5.5 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{OOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	[144]
IV.19	$3.7 \times 10^{-13} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow 0.48 \text{ CH}_3\text{O} + \text{O}_2 + 0.76 \text{ CH}_3\text{OH} + 0.76 \text{ HCHO}$	[144]
	$3.7 \times 10^{-14} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OOCH}_3 + \text{O}_2$	[144]
IV.10	$1.9 \times 10^{-15} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2$	[144]
	$2.0 \times 10^{-11} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO}_2$	[102]
	$3.7 \times 10^{-13} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{HONO}$	[102]
	$1.0 \times 10^{-15} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{O} + \text{HCHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 + \text{CO}$	[146]
	$2.0 \times 10^{-13} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{CO}_3$	[146]
IV.2	$5.8 \times 10^{-16} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{HCHO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HO}_2 + \text{CO}$	[102]
	$2.4 \times 10^{-16} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{NO}_3 \rightarrow 0.5 \text{ CH}_3\text{O} + \text{HNO}_3 + 0.5 \text{ CH}_2\text{OH}$	[144]
	$9.4 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2$	[144]
IV.12	$1.1 \times 10^{-13} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{PAN} + \text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{CO}_2$	[144]
	$1.6 \times 10^{-11} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	[144]
	$1.0 \times 10^{-11} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{HCHO} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2 + \text{CO}$	[102]
	$9.3 \times 10^{-13} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow 0.15 \text{ CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 0.85 \text{ CH}_2\text{OH}$	[144]
	$3.5 \times 10^{-13} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{ONO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{HNO}_3$	[144]
	$2.1 \times 10^{-13} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}_2$! [144]
IV.32.a	$7.9 \times 10^{-14} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{HO}_2 + \text{HCHO} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{OO}$	[144]
IV.32.b	150 s^{-1}	$\text{HOCH}_2\text{OO} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HCHO}$	[144]
IV.33	$1.2 \times 10^{-11} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{HO}_2 + \text{HOCH}_2\text{OO} \rightarrow 0.5 \text{ HCOOH} + 0.5 \text{ HOCH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2 + 0.5 \text{ H}_2\text{O}$	[144]
	$1.0 \times 10^{-15} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{HOC}_2\text{H}_4\text{OO}$	[144]
	100 s^{-1}	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OO} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO}$	[144]
	$1.0 \times 10^{-11} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{HO}_2 + \text{HOC}_2\text{H}_4\text{OO} \rightarrow 0.5 \text{ CH}_3\text{COOH} + 0.5 \text{ HOC}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2 + 0.5 \text{ H}_2\text{O}$	[144]
	$1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$\text{HOCH}_2\text{O}_2\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HC}(\text{O})\text{OH}$	[146]
	$1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$	[146]
	$2.0 \times 10^{-11} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{OH} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	[144]
	$6.7 \times 10^{-14} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	[144]
	$1.1 \times 10^{-10} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	[144]
	$1.6 \times 10^{-13} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	[144]
IV.34	$1.0 \times 10^{-11} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$	[144]
	$1.9 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{OH} + \text{OH} (+\text{O}_2) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3$	[144]
	$6.3 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	[144]
	$8.4 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{OH} + \text{NO} \rightarrow \text{HONO}$	[144]
	$6.5 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{OH} + \text{HONO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	[144]
	$1.39 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2$	[144]
	$5.0 \times 10^{-16} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HONO} + \text{O}_2$	[144]
	$2.0 \times 10^{-15} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2 + \text{O}_2$	[144]
	$2.9 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	[144]
	$8.3 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	[144]
IV.11	$2.0 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{HO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	[147]
IV.20	$2.0 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{HO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{O}_2$	[147]
	0.09 s^{-1}	$\text{HO}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	[144]
	$2.5 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{NO}_2$	[144]
	$2.5 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NO}_3$	[144]
	$1.7 \times 10^{-12} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	[144]

Tableau IV.1 : Mécanisme réactionnel utilisé pour les simulations de l'oxydation de l'acétaldéhyde - « mécanisme A » - les lignes en gras indiquent les réactions dont les constantes cinétiques ont été ajusté lors des simulations.

Expérience Acétaldéhyde n°2

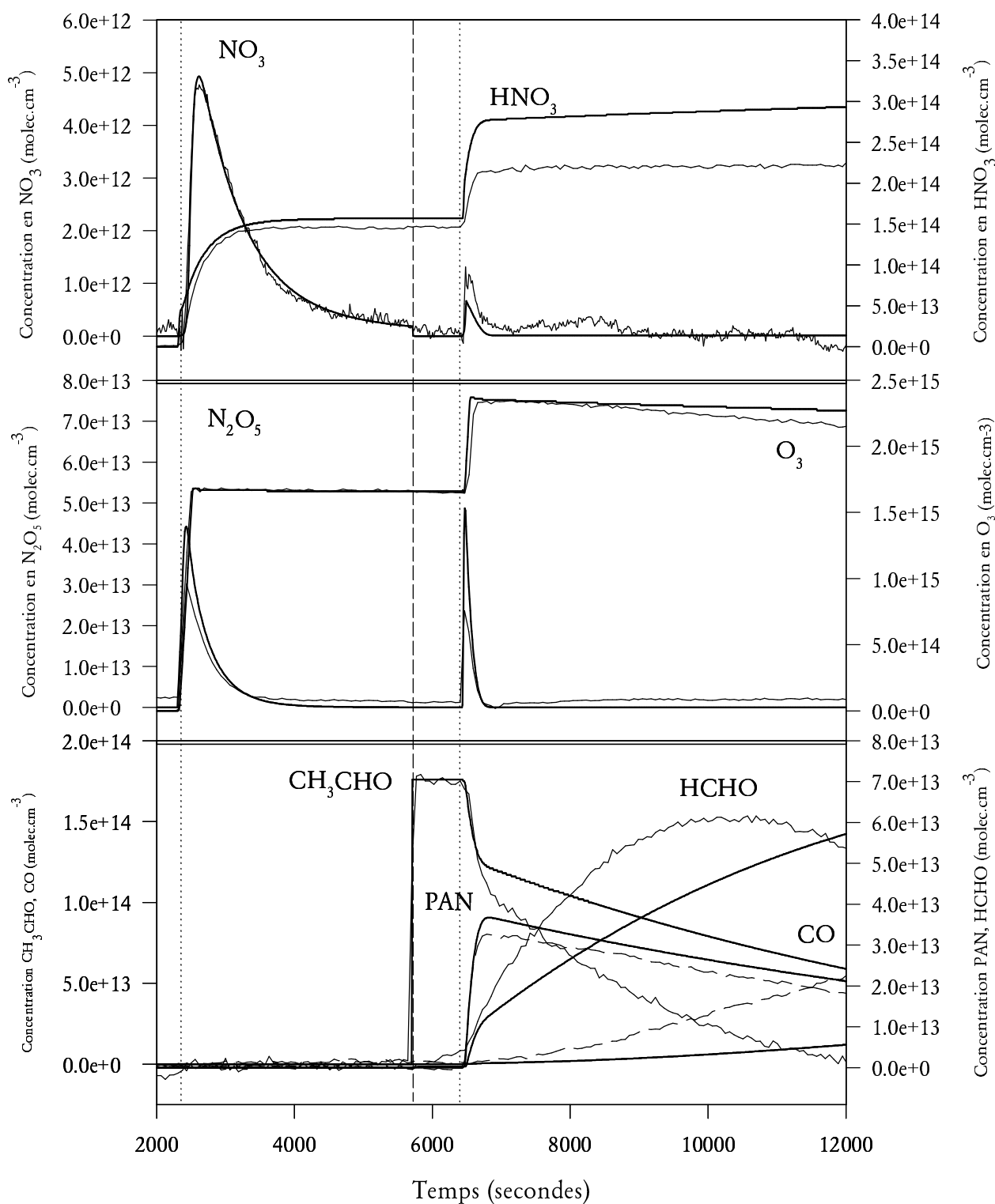


Figure IV.11 : Comparaison entre les profils temporels des espèces mesurées au cours d'une expérience d'oxydation de l'acétaldéhyde induite par le radical NO_3 et les concentrations simulées par le mécanisme A. Les courbes expérimentales sont tracées en traits fins et les courbes simulées sont en traits gras. (Les

lignes verticales pointillées indiquent les temps correspondant aux injections du mélange précurseur de NO_3).

Dans le système réactionnel que nous étudions, les concentrations en acétaldéhyde ne sont affectées que par deux puits extrêmement majoritaires : d'une part la réaction avec NO_3 et d'autre part la réaction avec OH. Si on fait l'hypothèse que c'est la réactivité d'OH qui gouverne la décroissance de l'acétaldéhyde quand les concentrations de NO_3 deviennent très faibles et si on suppose la concentration en radicaux OH à peu près constante alors on peut estimer sa valeur en approchant par une exponentielle décroissante la courbe de l'acétaldéhyde (cf. figure IV.12.).

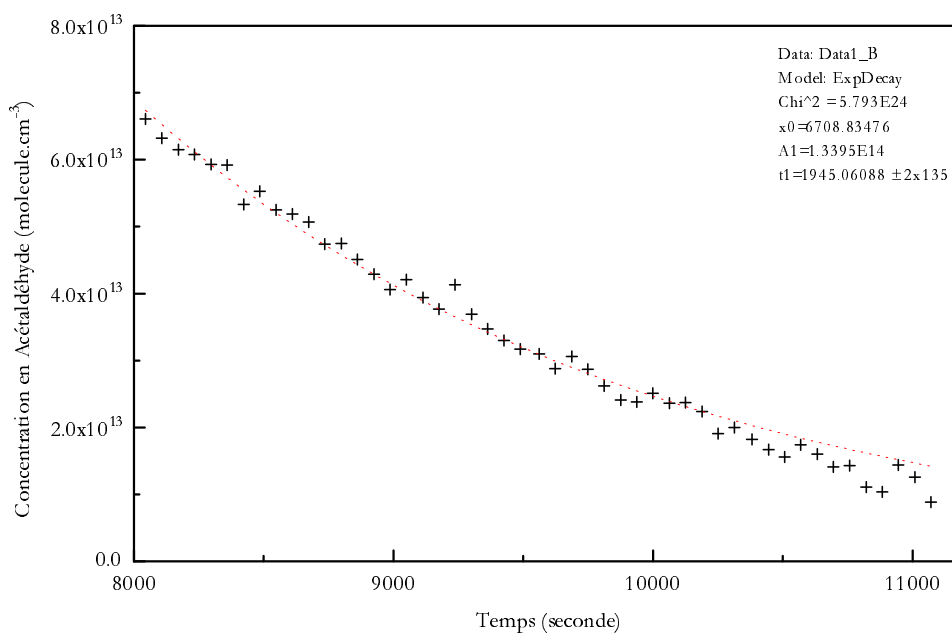


Figure IV.12. : Analyse de la décroissance de l'acétaldéhyde dans la période «gouvernée par OH» selon un modèle simpliste de décroissance exponentielle

On ajuste une fonction de la forme $[\text{CH}_3\text{CHO}]_t = A_1 \times e^{-\frac{t-t_0}{t_1}}$ aux points expérimentaux. La durée de vie apparente de l'acétaldéhyde est alors égale à t_1 soit 1945 ± 270 secondes. La fréquence de destruction de pseudo premier ordre est calculée par $J = 1/t_1$ soit $(5.1 \pm 0.8) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Atkinson et al^[144] proposent une constante cinétique pour la réaction acétaldéhyde+OH égale à $1.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. En utilisant cette valeur, on peut approximer une valeur de concentration en OH de l'ordre de

$$[\text{OH}]_{\text{moyen}} \approx \frac{J}{k_{\text{CH}_3\text{CHO}+\text{OH}}} = 3 \times 10^7 \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

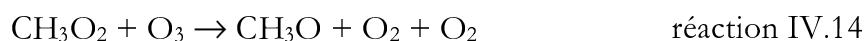
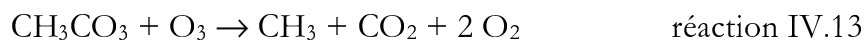
Cependant si on trace les concentrations en radicaux OH calculées lors de la simulation on observe alors que dans la période considérées les concentrations en OH sont effectivement presque constantes mais surtout on relève une valeur moyenne de l'ordre de $5.5 \times 10^6 \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$. On peut ainsi vérifier qu'un déficit en radicaux OH peut expliquer la sous-estimation de la décroissance de l'acétaldéhyde et de la production de formaldéhyde par le modèle. Cette divergence explique aussi les désaccords concernant HCHO et CO.

Par ailleurs, on observe une sous-estimation de près de 50% des concentrations de NO_3

Enfin, on observe que la consommation d'ozone décrite en IV.2.2.6 est, elle aussi, sous-estimée. Deux propositions peuvent être faites : soit il existe un mécanisme consommant de l'ozone et constituant une source supplémentaire d'OH soit, un autre mécanisme chimique conduit à la production d'OH et l'ozone est alors consommé par le cycle présenté en IV.2.2.6.

IV.2.4.2 Simulations par le mécanisme B

Nous avons testé la possibilité de corriger ces désaccords entre l'expérience et les simulations en ajoutant à notre système réactionnel deux réactions de réduction des radicaux peroxydes par l'ozone - donc répondant à la première interprétation :



En accélérant le schéma d'oxydation des COV, ces deux réactions pourraient conduire à augmenter le flux d'OH.

L'ajout des réactions IV.13 et IV.14 (mécanisme B) n'a pas permis de reproduire nos résultats expérimentaux. Si on affecte à chacune de ces réactions la valeur limite supérieure rapportée par Lightfoot et al^[45] et égale à 2.4×10^{-17} , l'effet sur les concentrations d'OH est nettement insuffisant pour rendre compte de l'évolution temporelle des composés organiques volatils, bien qu'améliorant sa reproduction. Tenant compte du fait qu'une seule étude a permis d'établir cette limite supérieure nous avons testé une valeur pour les constantes cinétiques $k_{\text{IV.13}}$ et $k_{\text{IV.14}}$ dix fois supérieure à cette valeur limite. A nouveau, les niveaux d'OH atteints sont insuffisants mais cette fois la consommation d'ozone est nettement surestimée (cf. figure IV.13). Les réactions IV.13 et IV.14 ne permettent pas de rendre compte de nos résultats expérimentaux et n'ont donc pas été pris en compte dans la suite de nos simulations.

Expérience Acétaldéhyde n°2

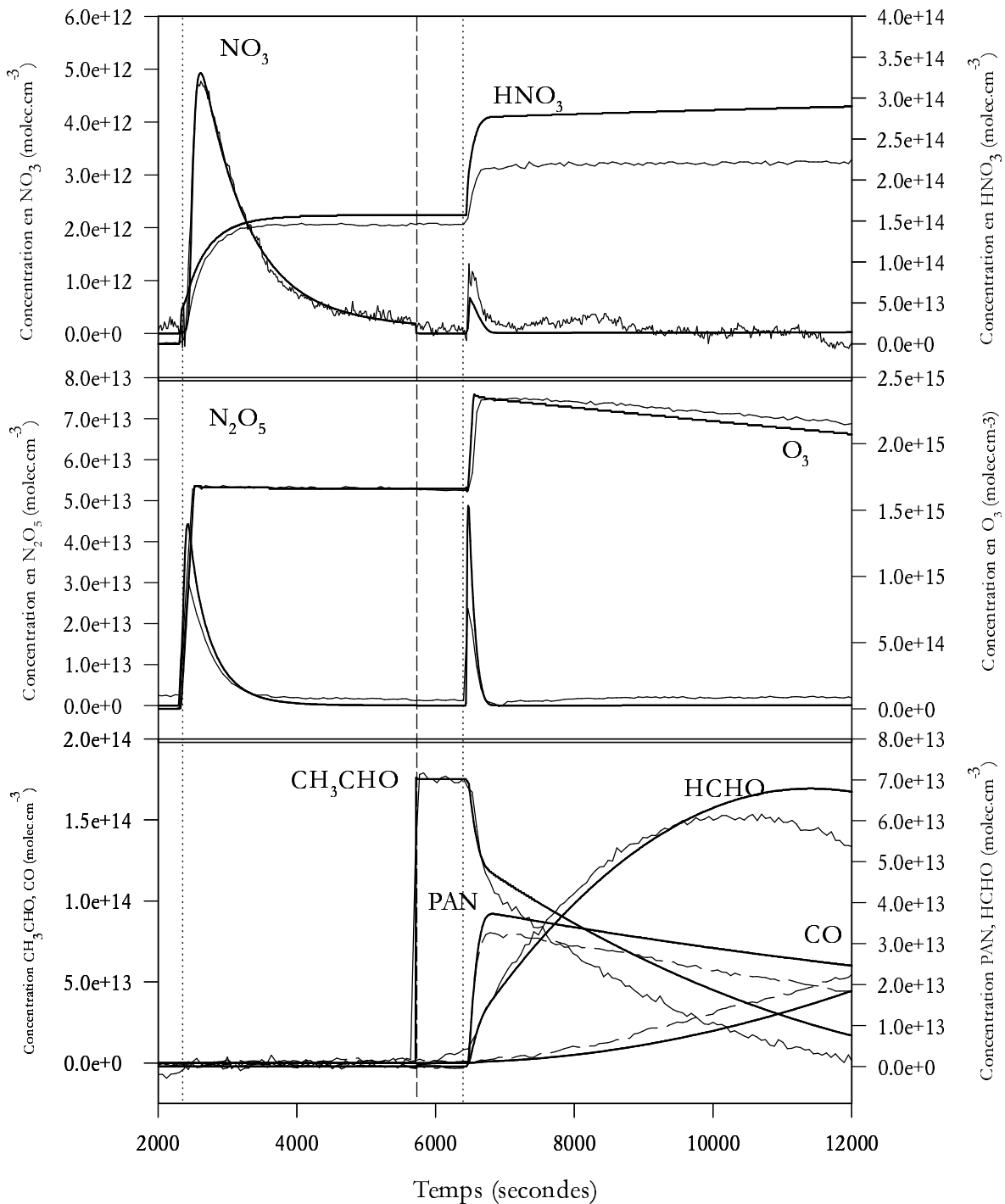
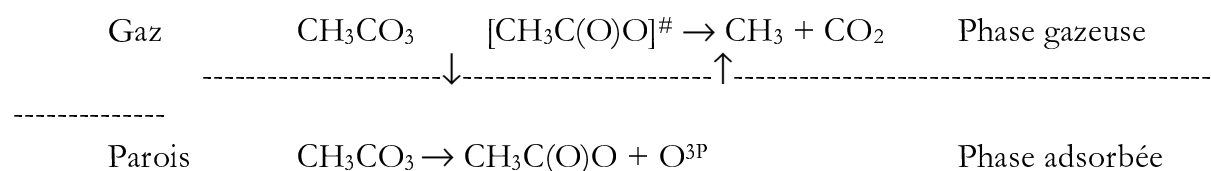


Figure IV.13 : Comparaison entre les profils temporels des espèces mesurées au cours d'une expérience d'oxydation de l'acétaldéhyde induite par le radical NO_3 et les concentrations simulées par le mécanisme B. Les courbes expérimentales sont tracées en traits fins et les courbes simulées sont en traits gras. (Les lignes verticales pointillées indiquent les temps correspondant aux injections du mélange précurseur de NO_3).

IV.2.4.3 Simulations par le mécanisme C

L'une des principales difficultés rencontrées lors de l'utilisation ou de la formation de PAN au cours d'expérience de cinétique chimique absolue en réacteur statique ou à écoulement lent réside dans l'existence de phénomènes hétérogènes qui conduisent à la décomposition de radicaux peroxyacétyl sur les parois des réacteurs. Aussi, la plupart des auteurs doivent prendre en compte ces effets afin d'expliquer leurs résultats expérimentaux^[148-150]. Par ailleurs, quelques études ont été menées afin de quantifier la réactivité hétérogène des espèces radicalaires et des composés stables qui interviennent dans les systèmes chimiques où apparaît le PAN^[151,152]. Enfin, plus récemment, il a été montré que la réactivité hétérogène des radicaux peroxyacétyl contribuait significativement, à 150°C, à l'oxydation en phase gazeuse de l'acétaldéhyde^[153,154]. La prise en compte de ces phénomènes peut nous permettre de satisfaire à la deuxième proposition que nous avons faite en IV.2.4.1 afin d'interpréter les désaccords du mécanisme A.

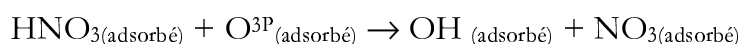
D'un point de vue mécanistique, Langer et al^[152] proposent un processus hétérogène de la forme :



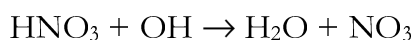
Cette hypothèse repose sur la possibilité pour un radical peroxyacétyl de trouver à la paroi un site nucléophile permettant son attachement, suivie très rapidement de la rupture de la faible liaison peroxy O-O. La plus grande partie des radicaux acétoxyde ainsi formés retournerait en phase gazeuse alors qu'un O^{3P} resterait à la surface jusqu'à la formation d'un second O^{3P} suffisamment proche. La formation d'oxygène moléculaire par réaction de deux O^{3P} permet alors la régénération de deux sites riches en électrons et donc la poursuite du processus.

Contrairement à Langer et al, le devenir le plus probable des O^{3P}, dans nos conditions expérimentales, ne nous apparaît pas comme étant la production d'une molécule d'O₂ mais au contraire la production de radicaux OH et NO₃. En effet, si on considère un diamètre approximatif de 3 Å pour la molécule d'acide nitrique et une surface de l'ordre 9 m² pour les parois du réacteur, on peut calculer un ordre de grandeur égale à 1.2x10²⁰molécules pour la quantité nécessaire d'acide nitrique adsorbé pour former une monocouche d'adsorption. Or une injection de 6.22 cm⁻³ de NO conduit en fin d'expérience à une quantité de 1.5x10²⁰molécules d'HNO₃ dans la chambre.

Compte tenu de la différence que l'on observe entre les mesures IRTF d'acide nitrique et les quantités de NO_x injectées une fraction très importante des sites disponibles va être occupée par une molécule d'HNO₃. Un atome d'oxygène singulet formé par la décomposition hétérogène d'un radical acétylperoxy a donc une grande probabilité de réagir en phase adsorbée sur HNO₃ pour donner OH et NO₃.



Un coefficient stoechiométrique différent a été affecté à la production d'OH (β) et de NO₃ (γ). En effet, il existe une probabilité non nulle pour que OH réagisse sur l'acide nitrique en phase adsorbé et donne à son tour de l'eau et NO₃.



On tient donc compte de cette possibilité en affectant les coefficients stoechiométriques β et γ respectivement à la production d'OH et de NO₃ tels que $\beta < \gamma$.

Sur la base des travaux de Langer et al^[152], nous avons donc rajouté au mécanisme A présenté dans le tableau IV.1 une réaction du premier ordre en radicaux CH₃CO₃ (réaction IV.15.) rendant compte globalement de l'ensemble de ces processus. Cette réaction traitée en phase homogène gazeuse est un bilan des processus d'adsorption, des réactions aux parois présentées ci-dessus et des processus de desorption.

Compte tenu des bilans de carbone observés et conformément aux observations de ces auteurs, seule une fraction des radicaux « disparaît » de la phase gazeuse ($1 - \alpha$).



Par ailleurs, le seul ajout de la réaction IV.15 ne permet de compenser suffisamment de déficit en radicaux NO₃ observé en IV.2.4.1 et sur les figures IV.12. et IV.13. Nous avons donc pris en compte la possibilité qu'une molécule de N₂O₅ ne réagisse, aux parois, non plus seulement sur une molécule d'eau mais aussi sur un oxygène singulet dans la mesure où l'ensemble des radicaux O^{3P} adsorbés formés par la réduction hétérogène des radicaux peroxyacétyle n'est pas consommé par la production d'OH et de NO₃. Une réaction aux parois de la forme :



a donc été rajoutée.

Les simulations réalisées au moyen du mécanisme C permettent de reproduire de façon tout à fait satisfaisante nos courbes expérimentales (cf. figure IV.14).

Pour cela nous avons ajusté les valeurs des constantes cinétiques $k_{\text{IV.1}}$, $k_{\text{IV.2}}$, $k_{\text{IV.5}}$, $k_{\text{IV.15}}$, $k_{\text{IV.16}}$ ainsi que les coefficients α , β et γ .

Expérience Acétaldéhyde n°2

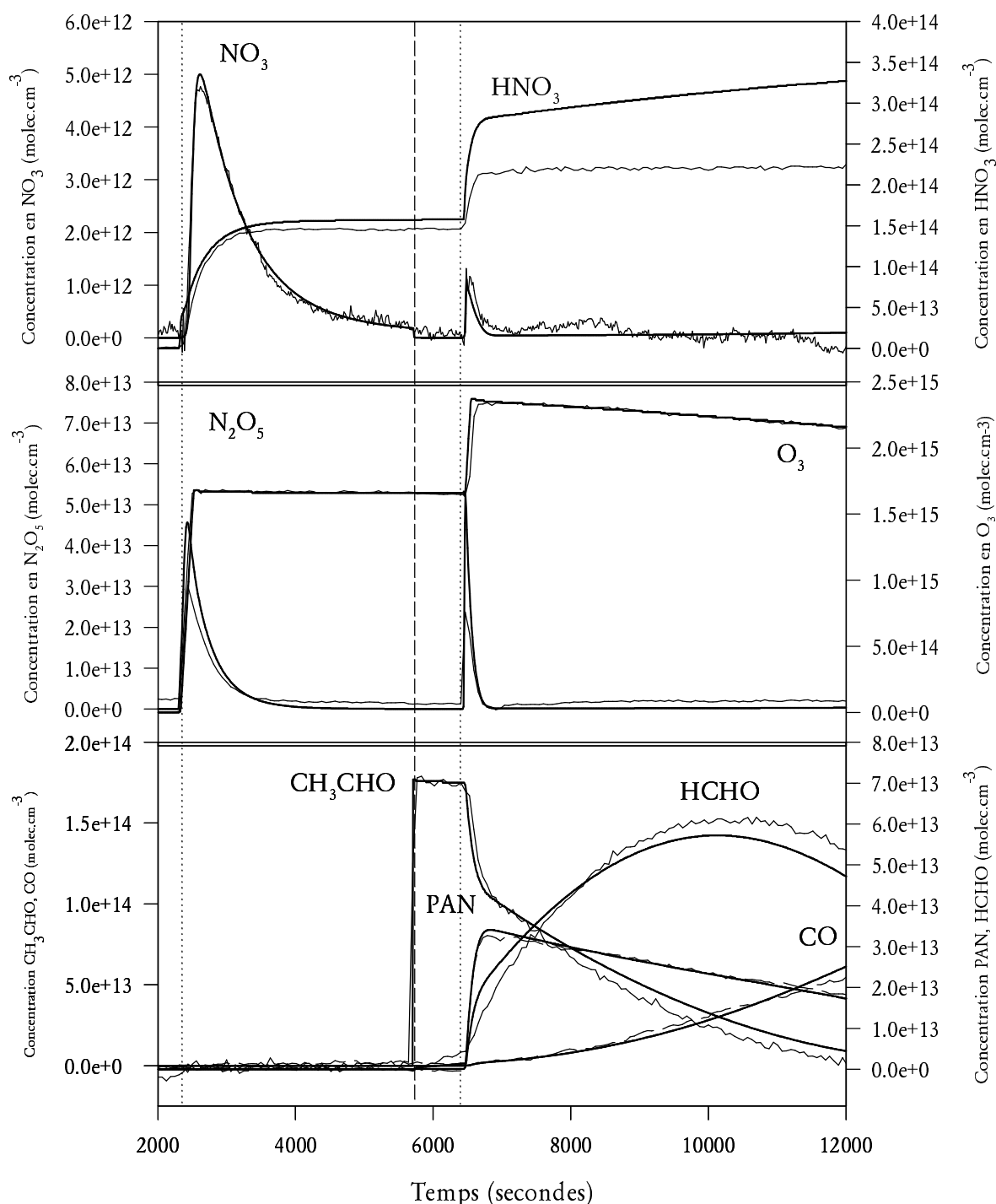


Figure IV.14 : Comparaison entre les profils temporels des espèces mesurées au cours d'une expérience d'oxydation de l'acétaldéhyde induite par le radical NO_3 et les concentrations simulées par le mécanisme C. Les courbes expérimentales sont tracées en traits fins et les courbes simulées sont en traits gras. (Les lignes verticales pointillées indiquent les temps correspondant aux injections du mélange précurseur de NO_3).

On notera enfin que ce système réactionnel permet de bien reproduire les courbes expérimentales de l'acétaldéhyde, du PAN, de CO et d'ozone mais aussi de rendre compte - en la sous-estimant toutefois quelque peu - de la décroissance de l'acétaldéhyde avant injection du mélange précurseur de NO₃.

IV.2.4.4 Résultats des simulations

L'ensemble des constantes ajustées afin de reproduire les cinq expériences d'étude de l'oxydation de l'acétaldéhyde initiée par le radical nitrate nous permet de présenter les moyennes des différentes constantes affectées de leurs incertitudes calculées comme étant à 2 fois l'écart type des résultats sur l'ensemble des expériences. On détermine alors :

$$k_{IV.1} = (2.1 \pm 0.7) \times 10^{-15} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1},$$

$$k_{IV.5} = (3.2 \pm 1.4) \times 10^{-12} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1},$$

$$k_{IV.2} = (5.2 \pm 0.9) \times 10^{-16} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Aucun calcul statistique n'a été réalisé sur les constantes cinétiques et les coefficients stoechiométriques des processus hétérogènes puisque leurs valeurs nous semblent trop dépendantes de l'état de surface des parois et de processus encore trop mal connus pour que tels calculs prennent un sens.

On notera cependant les ordres de grandeurs suivants :

$$1.1 \times 10^{-4} \cdot \text{s}^{-1} < k_{IV.16} < 7.3 \times 10^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$0.1 \cdot \text{s}^{-1} < k_{IV.15} < 7 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$0.9 < \alpha < 1$$

$$0 < \beta < 0.2$$

$$0.79 < \gamma < 1.1$$

L'ensemble de ces résultats, leurs cohérence avec la littérature et avec la théorie de la réactivité chimique et leur implication atmosphérique seront discutés lors du chapitre 5.

IV.3 Etude de l'oxydation du propionaldéhyde initiée par le radical nitrate.

Trois expériences d'étude de la réactivité du propionaldéhyde vis à vis de NO₃ ont été menées. Chacune d'entre elles a été réalisée conformément au protocole expérimental « faible ozone » et n'a comporté qu'une seule injection de mélange précurseur de radicaux nitrate.

IV.3.1 Mesure IRTF des composés organiques impliqués

IV.3.1.1 Mesure du propionaldéhyde

L'acétaldéhyde est mesuré par ses structures d'absorption infrarouge de 2650 à 3000 cm⁻¹. Le spectre de référence utilisé est issu de la base de données spectrales publique^[139] de l'Environmental Protection Agency (EPA).

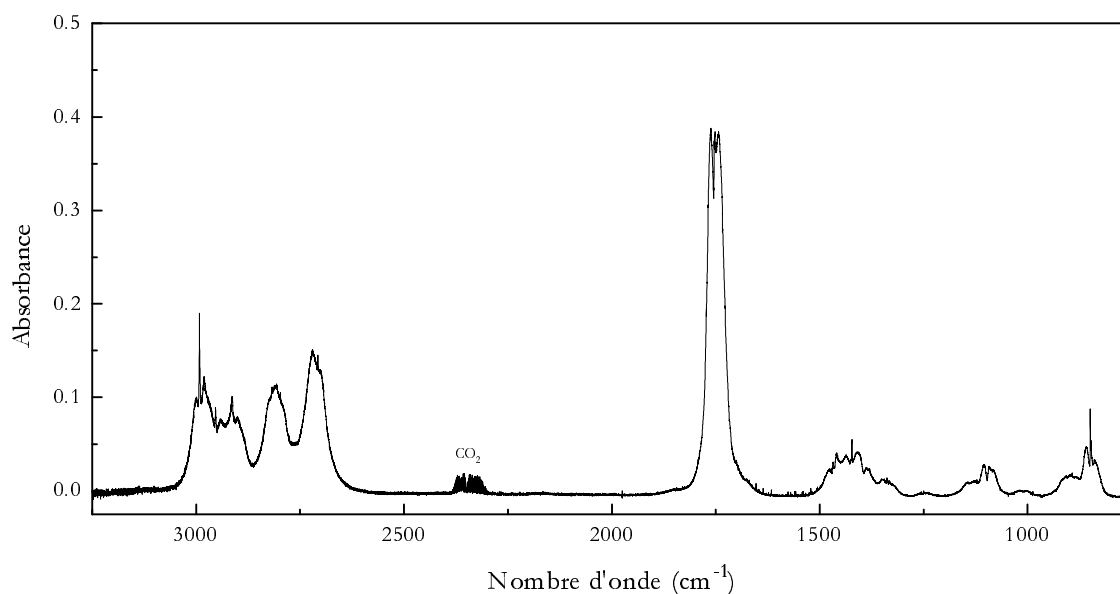


Figure IV.15 : Spectre de référence du propionaldéhyde - résolution 0.25 cm^{-1} - (source EPA)

IV.3.1.2 Mesure du nitrate de peroxypropionyle

Le nitrate de peroxypropionyle est mesuré par la bande de cisaillement du groupement NO_2 à 794 cm^{-1} . On utilise les IBI recommandées par Rodgers^[143]. Le PPN présente un spectre d'absorption infrarouge très similaire à celui du PAN. La plupart de leur bandes d'absorption sont très voisines. Cependant, la bande d'élongation de la liaison C-O qui apparaît à 1164 cm^{-1} pour le PAN est décalée à 1048 cm^{-1} et très affaiblie pour le PPN^[143,155]. On mesure donc le PAN à 1164 cm^{-1} et la somme PAN+PPN pondérée des coefficients d'absorption à 794 cm^{-1} . Les concentrations en PPN sont ensuite déterminées par soustraction.

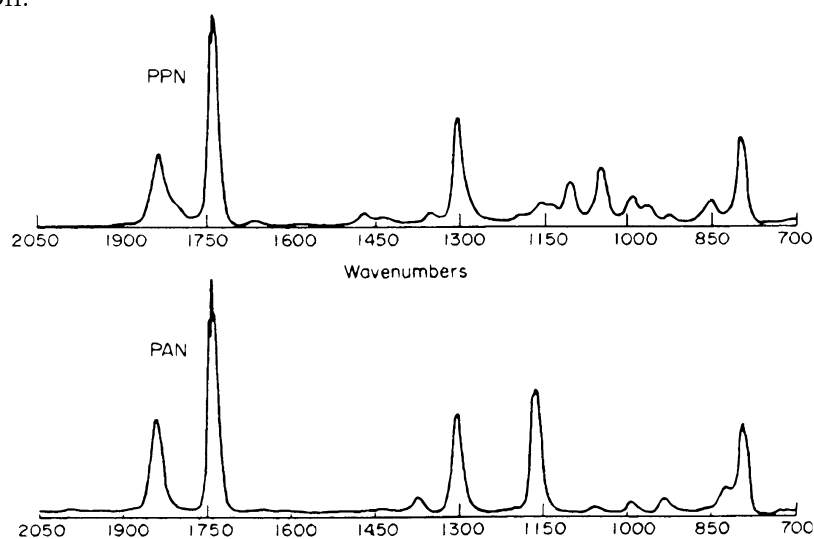


Figure IV.16 : Comparaison des spectres d'absorption infrarouge du PAN et du PPN d'après Gaffney et al^[155]

IV.3.2 Analyse des profils temporels de concentrations d'une expérience à injection unique de radicaux nitrate

Expérience Propionaldéhyde n°3

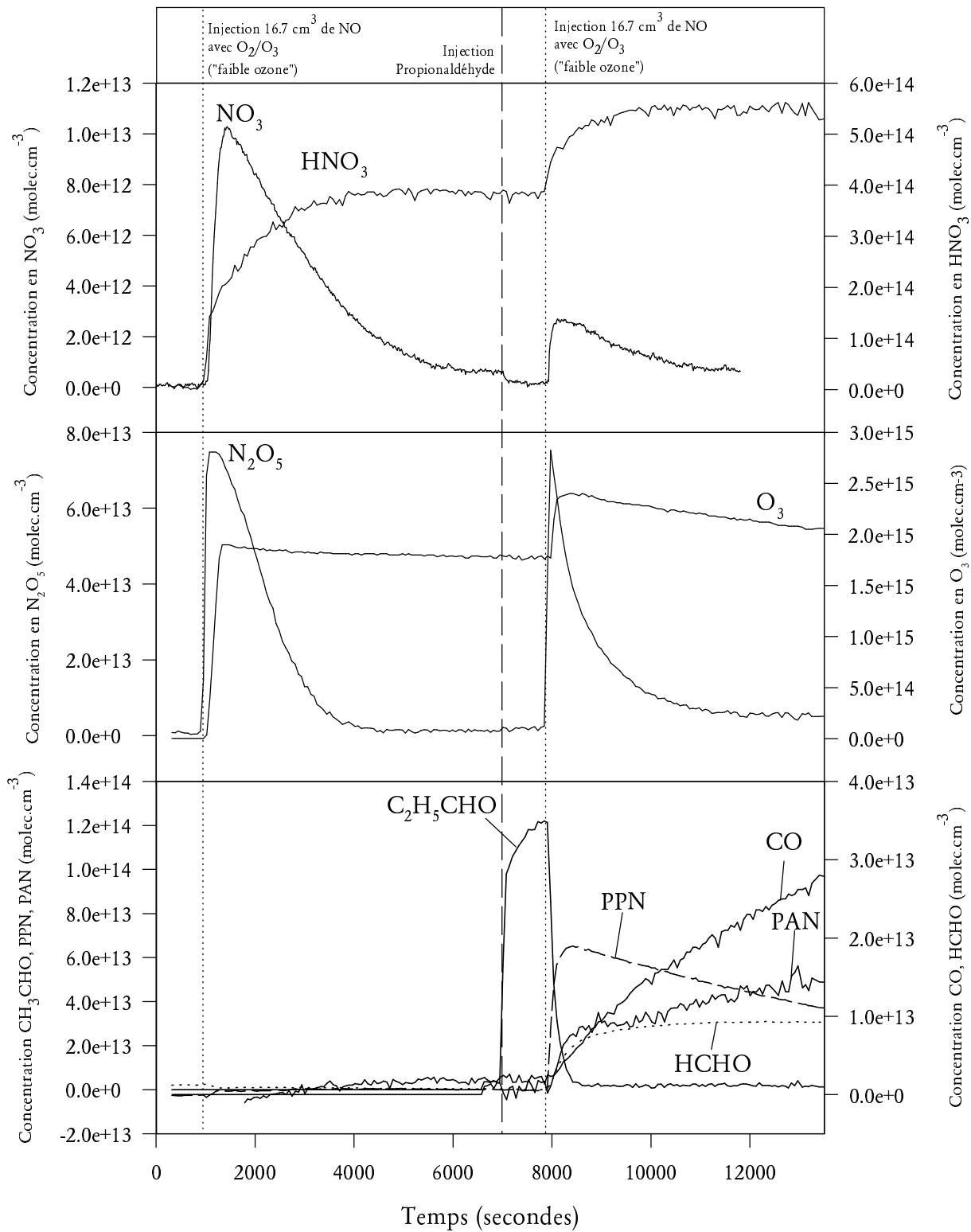


Figure IV.17 : Profils temporels des espèces mesurées au cours d'une expérience d'oxydation du propionaldéhyde induite par le radical nitrate - 17.1 ppm de NO_x injecté.

La figure IV.17 présente les résultats d'une expérience d'étude de la réactivité du propionaldéhyde similaire, dans sa mise en oeuvre, à celles qui ont permis l'étude de la réactivité de l'acétaldéhyde (cf. IV.2.2). Les radicaux nitrates sont générés selon la méthode dite « faible ozone » par 16.7 cm³ de NO injectés dans le réacteur à écoulement lent et poussés par le mélange d'oxygène ozoné vers la chambre de simulation Ce volume de NO injecté correspond à une concentration totale en espèces azotées réactives dans la chambre de 17.1 ppm. Les 4.9 ppm propionaldéhyde sont injectés sous forme liquide au moyen d'une seringue refroidie à -10°C.

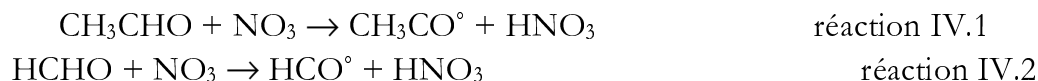
IV.3.2.1 Analyse de l'évolution des concentrations en oxyde d'azote

De façon qualitative, les modifications du comportement temporel des oxydes d'azote provoquées par la présence de propionaldéhyde sont tout à fait comparables à celles observées en présence d'acétaldéhyde.

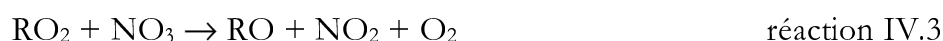
La durée de vie de NO₃ et les maxima atteints sont fortement réduits. On peut expliquer cette « perturbation » induite par la présence de propionaldéhyde de la même façon qu'on l'a interprété en présence de son homologue inférieur - l'acétaldéhyde (cf. IV.2.2.1). Il y a en effet augmentation des puits de radicaux nitrates par rapport au « blanc » tant par la présence de la réaction IV.21



que par les réactions sur les produits secondaires



ou encore par les réactions radicalaires induites au cours des chaînes d'oxydations



De façon similaire, la durée de vie de N₂O₅ dans la chambre de simulation est significativement réduite puisque, du fait de l'équilibre N₂O₅ ⇌ NO₂ + NO₃, la consommation de NO₃ constitue un puits de N₂O₅.

IV.3.2.2 Analyse de l'évolution des concentrations du propionaldéhyde

Les mesures par IRTF *in-situ* nous permettent d'observer que le propionaldéhyde est consommé très rapidement dès l'injection du mélange précurseur de NO₃. Cette consommation est totale quand on injecte 16.7 cm³ de monoxyde d'azote. Par contre, si on réduit la quantité d'espèces azotées réactives en injectant seulement 6.22 cm³ de NO, alors, on observe une « cassure » dans la décroissance du propionaldéhyde qui délimite deux régimes dans l'oxydation de cette espèce (cf. figure IV.18). Ce comportement est comparable à celui obtenu dans les expériences impliquant l'acétaldéhyde. Sur la base des mêmes explications que celles que nous avons développées pour son homologue inférieur,

on peut donc définir une période où l'oxydation du propionaldéhyde est gouvernée par NO_3 et une période où celle-ci est induite par la réactivité d'OH et de traces de radicaux nitrate résiduels.

Expérience Propionaldéhyde n°2

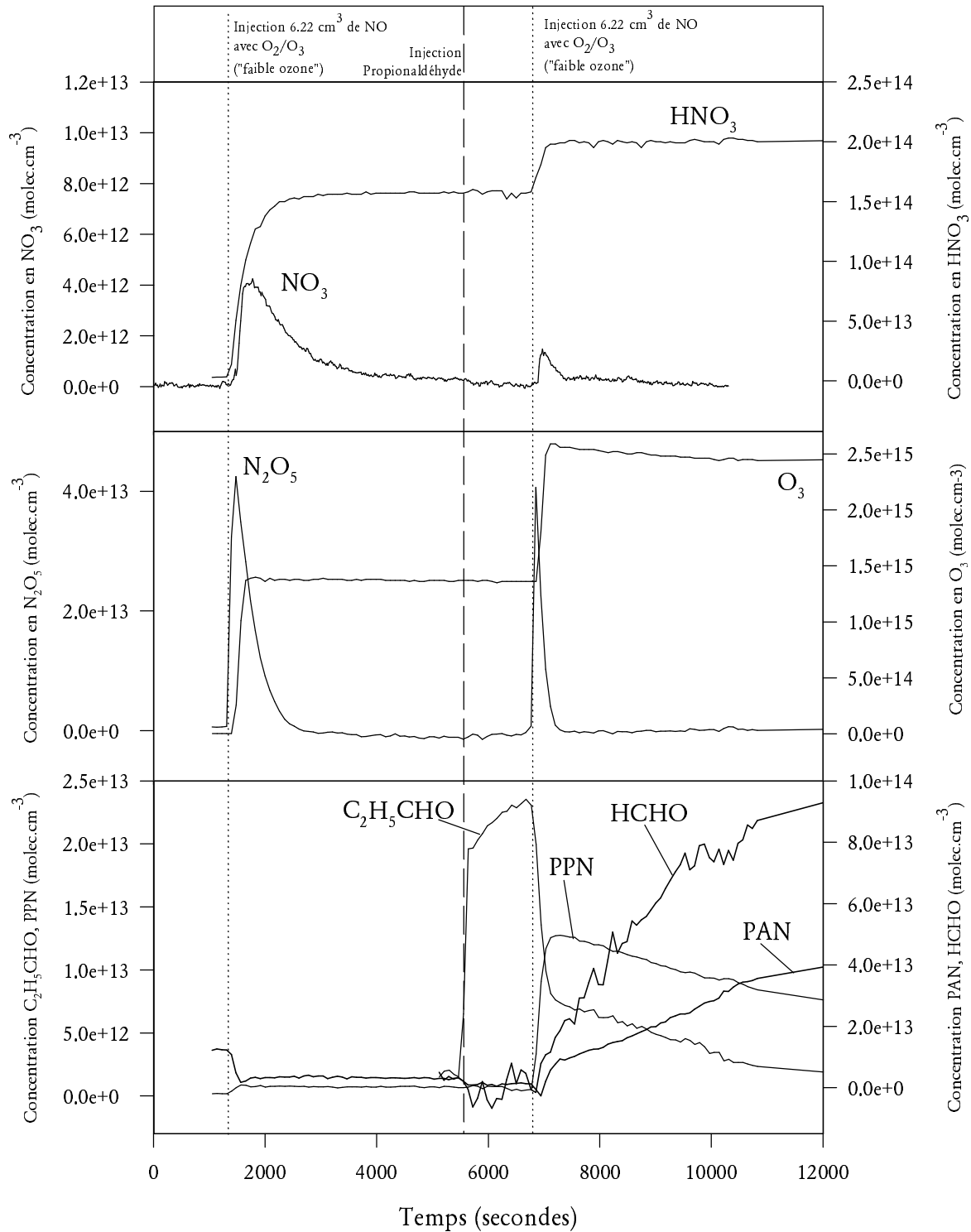
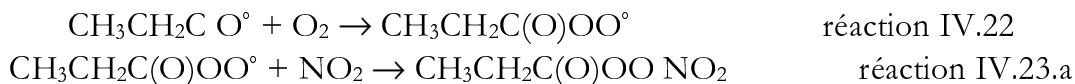


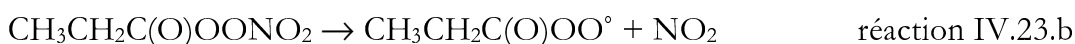
Figure IV.18 : Profils temporels des espèces mesurées au cours d'une expérience d'oxydation du propionaldéhyde induite par le radical nitrate - 6.4 ppm de NO_z injecté.

IV.3.2.3 Analyse de l'évolution des concentrations des produits de réaction

Le principal produit des réactions d'oxydation du propionaldéhyde par le radical nitrate est le nitrate de peroxypropionyle (PPN) puisqu'à son maximum sa concentration atteint près de 50% du propanal injecté. Cet homologue supérieur du PAN est produit par la réaction des radicaux peroxypropionyle sur NO₂ (réaction IV.23.a).



La réaction IV.23a est équilibrée par la réaction II.23.b



L'équilibre IV.23 constitué par ces deux réactions permet d'expliquer la lente décroissance du PPN

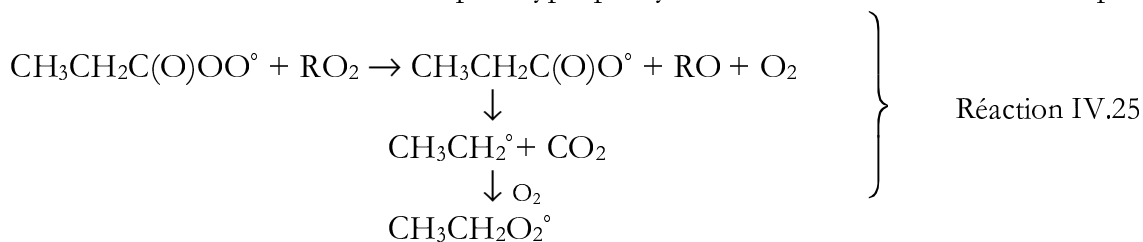


En effet, quand les concentrations en NO₂ deviennent très faibles, la voie de décomposition constitue une source de radicaux peroxypropionyle et de NO₂. Trois types de réactions permettent alors d'expliquer la poursuite du schéma d'oxydation :

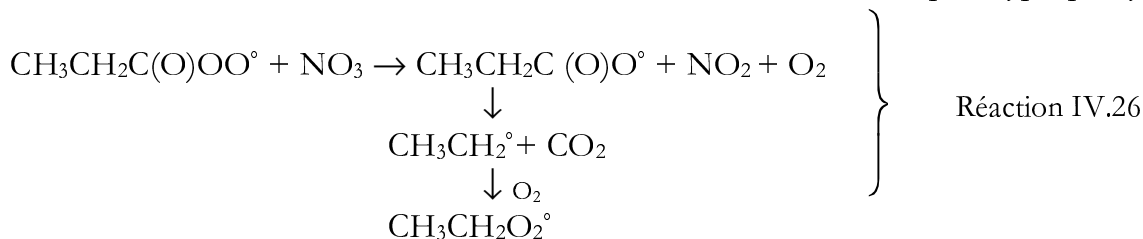
- l'oxydation de NO₂ en NO₃ par l'ozone



- la réaction du radical peroxypropionyle sur d'autres radicaux peroxyde

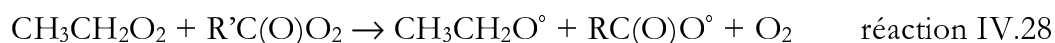


- la réaction du radical nitrate sur le radical peroxypropionyle :

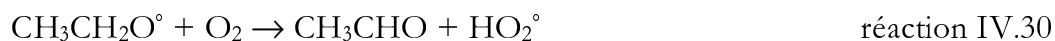


On notera que la réaction IV.26 n'a encore jamais été mise en évidence. Néanmoins, étant donnés les travaux de Canosa-Mas et al^[61] portant sur l'importance d'une telle réaction avec le radical peroxyacétyl et la similitude de la structure et des réactivités entre les radicaux peroxyacétyl et peroxypropionyle, il nous semble indispensable de considérer cette réaction.

Les réactions IV.24, IV.25 et IV.26 conduisent donc à la formation de radicaux éthylperoxy. La voie d'évolution la plus probable pour ces radicaux est la réduction soit par réactions sur un autre peroxy soit sur le radical nitrate soit par réaction hétérogène aux parois.



Les radicaux éthylperoxy ainsi formés conduisent instantanément à la formation de d'acétaldéhyde par réaction sur l'oxygène moléculaire :



Néanmoins, l'acétaldéhyde n'a été détecté au cours d'aucune des expériences d'étude de la réactivité du propionaldéhyde. Bien que l'on mesure le propionaldéhyde et l'acétaldéhyde dans la même zone du spectre infrarouge (2600 - 3000 cm^{-1}), leurs structures d'absorption sont suffisamment différentes pour permettre de les distinguer fiablement. Le fait que les concentrations d'acétaldéhyde restent inférieures à notre limite de détection, indique, par conséquent, que la vitesse de production de CH_3CHO est à tout instant insuffisante devant sa vitesse de consommation pour permettre son accumulation. Les réactions de consommation de l'acétaldéhyde sont principalement les réactions d'arrachement de l'hydrogène aldéhydique par OH et par NO_3 (cf. IV.2.2).

Comme nous l'avons montré précédemment (cf. IV.2.2.4), ces réactions conduisent en présence de NO_2 à la formation de nitrate de peroxyacétyl. Le PAN a effectivement été détecté et mesuré dans chacune des expériences d'étude de l'oxydation du propionaldéhyde initiée par NO_3 . La figure IV.19 présente les séries de spectres infrarouges correspondant à une expérience impliquant le propionaldéhyde. Si l'on rapproche cette figure de la figure IV.6 (cf. IV.2.2.3), on observe que le rapport de l'absorption à 1164 cm^{-1} sur celle à 794 cm^{-1} est diminué en présence de propionaldéhyde, ce qui démontre la présence de PPN.

La formation d'une molécule de PAN nécessite la consommation d'une molécule de NO_2 . Or, on observe que la courbe du PAN en fonction du temps reste croissante pendant la majeure partie de l'expérience. Cela indique donc que la formation du PAN ne se limite pas aux premiers instants qui suivent l'injection du mélange précurseur de NO_3 , instants pendant lesquels les concentrations en NO_2 sont les plus élevées, mais qu'elle s'étend à toute la durée de l'expérience. Les concentrations en radicaux peroxyacétyl sont

donc suffisantes pour que la voie de consommation de NO_2 formant le PAN concurrence efficacement la réaction $\text{NO}_2 + \text{O}_3$.

Expérience Propionaldéhyde n° 3

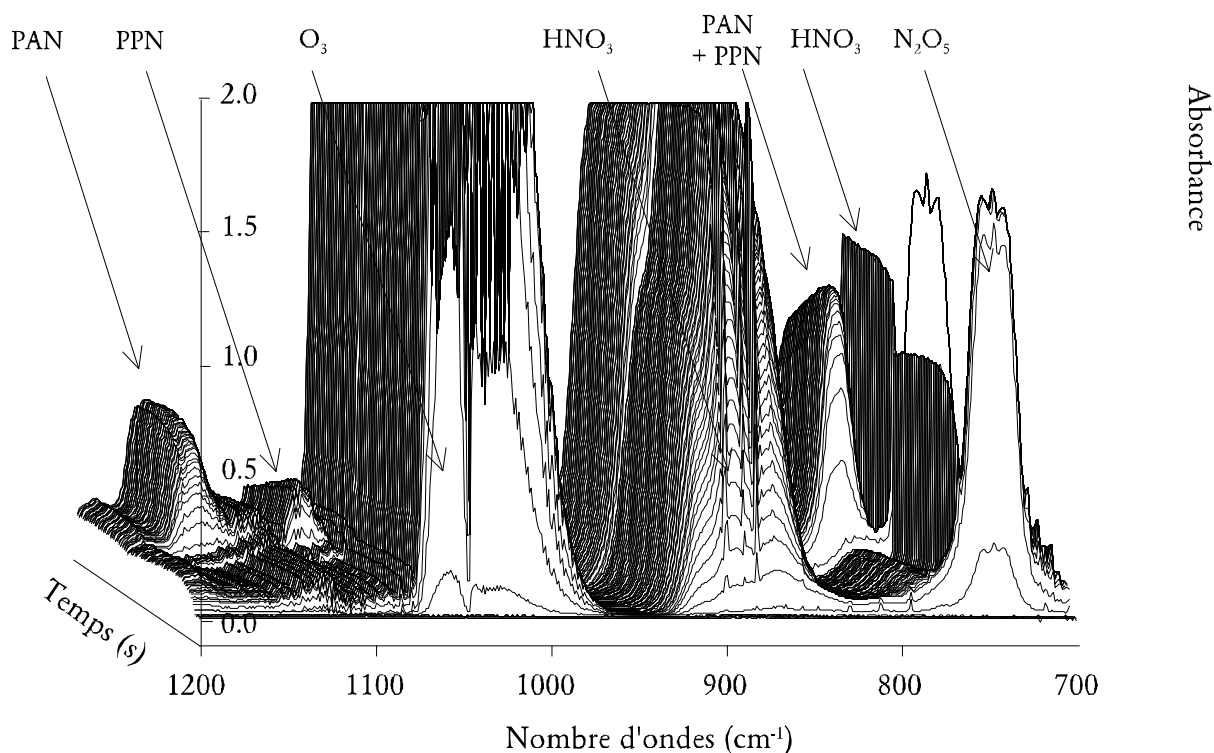


Figure IV.19 : Graphe tridimensionnel des spectres d'absorption infrarouge en fonction du temps dans la zone spectrale d'absorption du PAN et du PPN au cours d'une expérience d'étude cinétique du propionaldéhyde.

Enfin, de façon similaire à ce nous avons exposé en IV.2.2, la décomposition du PAN conduit à la production de formaldéhyde. Le formaldéhyde peut alors, par réaction sur NO_3 ou sur OH , être oxydé en CO .

Sur la base de ces observations, des expériences que nous avons menées sur l'acétaldéhyde (cf. IV.2.2) et des éléments connus des mécanismes d'oxydation du propionaldéhyde, de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde, on peut proposer le mécanisme présenté en figure IV.20.

IV.3.3 Simulation de l'oxydation du propionaldéhyde initiée par NO₃

Selon une démarche tout à fait similaire à celle que nous avons adoptée pour l'étude des mécanismes impliquant l'acétaldéhyde, nous avons entrepris de reproduire par simulation numérique les résultats obtenus avec le propionaldéhyde. Les résultats concernant le formaldéhyde et l'acétaldéhyde ont constitué la base du mécanisme réactionnel que nous avons utilisé et les constantes cinétiques déterminées ci-dessus nous ont permis de réduire à la chimie du propionaldéhyde les constantes cinétiques ajustées.

Ce mécanisme (que l'on notera D) est donc basé sur les connaissances rapportées par la littérature, sur nos observations qualitatives et sur l'extrapolation au propionaldéhyde et au PPN des conclusions concernant l'acétaldéhyde et le PAN.

Ainsi le mécanisme C a été intégré au mécanisme D, la chimie du propanal, des radicaux peroxypropionyle et éthylperoxyde issue de la littérature a été ajoutée et une réaction hétérogène similaire à celle considérée pour les radicaux peroxyacétyle (réaction IV.15) a été postulée pour les radicaux peroxypropionyle.

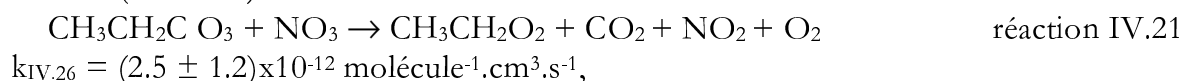
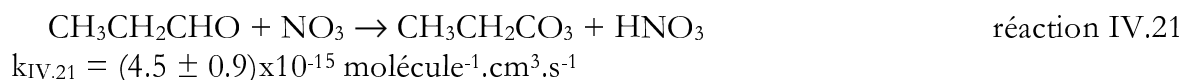
L'ensemble du mécanisme D est présenté dans le tableau IV.2.

N°	Constante cinétique	Réaction	
IV.21 +IV.22	ajusté	CH₃CH₂CHO + NO₃ → CH₃CH₂CO₃ + HNO₃	
IV.23.a	8.7×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CH ₂ CO ₃ + NO ₂ + (M) → PPN + (M)	!
IV.23.b	3.16×10 ⁻⁴ s ⁻¹	PPN + (M) → CH ₃ CH ₂ CO ₃ + NO ₂ + (M)	!
	2.0×10 ⁻¹¹ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CH ₂ CO ₃ + NO → CH ₃ CH ₂ O ₂ + NO ₂ + CO ₂	[144]
IV.26	ajusté	CH₃CH₂CO₃ + NO₃ → CH₃CH₂O₂ + NO₂ + O₂ + CO₂	
	2.0×10 ⁻¹¹ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CH ₂ CHO + OH → CH ₃ CH ₂ CO ₃ + H ₂ O	[59]
	1.7×10 ⁻¹¹ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CH ₂ CO ₃ + CH ₃ CH ₂ CO ₃ → CH ₃ CH ₂ O ₂ + CH ₃ CH ₂ O ₂ + 2 CO ₂ + O ₂	[59]
	1.5×10 ⁻¹¹ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CH ₂ CO ₃ +CH ₃ CO ₃ →CH ₃ CH ₂ O ₂ + CH ₃ O ₂ +CO ₂ + O ₂	[59]
	4.0×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CH ₂ CO ₃ + CH ₃ CH ₂ O ₂ → .25CH ₃ CH ₂ O+.25CH ₃ CH ₂ O ₂ +.25CO ₂ +0.25O ₂ +.75C ₂ H ₃ COOH+.75CH ₃ CHO	[59]
	1.0×10 ⁻¹¹ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CH ₂ CO ₃ + CH ₃ O ₂ → 0.5CH ₃ O + 0.5CH ₃ CH ₂ O ₂ + 0.5CO ₂ + 0.5O ₂ +	[144]
	6.4×10 ⁻¹⁴ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CH ₂ O ₂ + CH ₃ CH ₂ O ₂ → 0.6 CH ₃ CH ₂ O + 0.6CH ₃ CH ₂ O+ O ₂ +0.4 CH ₃ CH ₂ OH + 0.4 CH ₃ CHO	[59]
	2.0×10 ⁻¹³ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CH ₂ O ₂ + CH ₃ O ₂ → 0.5CH ₃ CH ₂ O+0.5CH ₃ O+0.25CH ₃ OOH+0.25CH ₃ CHO+0.25CH ₃ CH ₂ OH+.25HCH O+O ₂	[59]
	1.0×10 ⁻¹¹ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CH ₂ O ₂ + CH ₃ CO ₃ → 0.5CH ₃ CH ₂ O+0.5CH ₃ O ₂ +0.5CO ₂ +0.5O ₂ +0.5CH ₃ COOH+0.5CH ₃ CHO+O ₂	[59]
	8.7×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CH ₂ O ₂ + NO → CH ₃ CH ₂ O + NO ₂	[144]
IV.29	1.0×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CH ₂ O ₂ + NO ₃ → CH ₃ CH ₂ O + NO ₂ + O ₂	!
	8.0×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CH ₂ O ₂ + HO ₂ → CH ₃ CH ₂ OOH + O ₂	!
	1.0×10 ⁻¹¹ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CH ₂ CO ₃ + HO ₂ → CH ₃ CH ₂ C(O)OOH + O ₂	!
	2.0×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CH ₂ CO ₃ + HO ₂ → CH ₃ CH ₂ C(O)OH + O ₃	!
	5.7×10 ⁻¹⁷ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CH ₂ CO ₃ + CH ₃ CH ₂ CHO → CH ₃ CH ₂ C(O)OOH + CH ₃ CH ₂ CO ₃	!
	5.7×10 ⁻¹⁷ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CH ₂ CO ₃ + CH ₃ CHO → CH ₃ CH ₂ C(O)OOH + CH ₃ CO ₃	!
	5.7×10 ⁻¹⁷ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CO ₃ + CH ₃ CH ₂ CHO → CH ₃ CH ₂ C(O)OOH + CH ₃ CO ₃	!
IV.30	9.5×10 ⁻¹⁵ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CH ₂ O + O ₂ → CH ₃ CHO + HO ₂	[144]
	2.8×10 ⁻¹¹ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CH ₂ O + NO ₂ → CH ₃ CH ₂ ONO ₂	[102]
	2.0×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CH ₂ O + NO ₂ → CH ₃ CHO + HONO	[102]
IV.1 & IV.4	2.7×10⁻¹⁵ molec⁻¹.cm⁻³.s⁻¹	CH₃CHO + NO₃ → CH₃CO₃ + HNO₃	[144]
IV.13	8.7×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CO ₃ + NO ₂ + (M) → PAN + (M)	[102]
IV.14	3.16×10 ⁻⁴ s ⁻¹	PAN + (M) → CH ₃ CO ₃ + NO ₂ + (M)	! [102]
	2.0×10 ⁻¹¹ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CO ₃ + NO → CH ₃ O ₂ + NO ₂ + CO ₂	[144]
IV.5 & IV.8	4.0×10⁻¹² molec⁻¹.cm⁻³.s⁻¹	CH₃CO₃ + NO₃ → CH₃O₂ + NO₂ + O₂ + CO₂	! [61]
IV.6 &	1.6×10 ⁻¹¹ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CO ₃ + CH ₃ CO ₃ → CH ₃ O ₂ + CH ₃ O ₂ + CO ₂ + CO ₂ + O ₂	! [144]

IV.8				
IV.7 & IV.8	1.1×10 ⁻¹¹ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CO ₃ + CH ₃ O ₂ → CH ₃ O + CH ₃ O ₂ + CO ₂ + O ₂		[144]
	1.8×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CO ₃ + CH ₃ O ₂ → HCHO + CH ₃ C(O)OH + O ₂		[144]
	6.3×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CO ₃ + HO ₂ → CH ₃ C(O)OOH + O ₂		[144]
	1.2×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CO ₃ + HO ₂ → CH ₃ C(O)OH + O ₃		[144]
	5.7×10 ⁻¹⁷ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CO ₃ + CH ₃ CHO → CH ₃ C(O)OOH + CH ₃ CO ₃		[146]
	7.6×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ O ₂ + NO → CH ₃ O + NO ₂		[144]
	4.2×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ O ₂ + NO ₂ → CH ₃ O ₂ NO ₂		[144]
	2.41 s ⁻¹	CH ₃ O ₂ NO ₂ → CH ₃ O ₂ + NO ₂		[144]
IV.9	1.0×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ O ₂ + NO ₃ → CH ₃ O + NO ₂ + O ₂		[147]
	5.2×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ O ₂ + HO ₂ → CH ₃ OOH + O ₂		[144]
	5.5×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	OH + CH ₃ OOH → CH ₃ O ₂ + H ₂ O		[144]
	3.7×10 ⁻¹³ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ O ₂ + CH ₃ O ₂ → 0.48 CH ₃ O + O ₂ + 0.76 CH ₃ OH + 0.76 HCHO		[144]
IV.19	3.7×10 ⁻¹⁴ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ O ₂ + CH ₃ O ₂ → CH ₃ OOCH ₃ + O ₂		[144]
IV.10	1.9×10 ⁻¹⁵ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ O + O ₂ → HCHO + HO ₂		[144]
	2.0×10 ⁻¹¹ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ O + NO ₂ → CH ₃ ONO ₂		[102]
	3.7×10 ⁻¹³ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ O + NO ₂ → HCHO + HONO		[102]
	1.0×10 ⁻¹⁵ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ O + HCHO → CH ₃ OH + HO ₂ + CO		[146]
	2.0×10 ⁻¹³ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ O + CH ₃ CHO → CH ₃ OH + CH ₃ CO ₃		[146]
IV.2	5.2×10⁻¹⁶ molec⁻¹.cm⁻³.s⁻¹	HCHO + NO₃ → HNO₃ + HO₂ + CO		[102]
	2.4×10 ⁻¹⁶ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ OH + NO ₃ → 0.5 CH ₃ O + HNO ₃ + 0.5 CH ₂ OH		[144]
	9.4×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₂ OH + O ₂ → HCHO + HO ₂		[144]
IV.12	1.1×10 ⁻¹³ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	PAN + OH → HCHO + H ₂ O + NO ₂ + CO ₂		[144]
	1.6×10 ⁻¹¹ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ CHO + OH → CH ₃ CO ₃ + H ₂ O		[144]
	1.0×10 ⁻¹¹ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	HCHO + OH → H ₂ O + HO ₂ + CO		[102]
	9.3×10 ⁻¹³ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ OH + OH → 0.15 CH ₃ O + H ₂ O + 0.85 CH ₂ OH		[144]
	3.5×10 ⁻¹³ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CH ₃ ONO ₂ + OH → CH ₃ O + HNO ₃		[144]
	2.1×10 ⁻¹³ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	CO + OH → HO ₂ + CO ₂		[144]
	7.9×10 ⁻¹⁴ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	HO ₂ + HCHO → HOCH ₂ OO		[144]
	150 s ⁻¹	HOCH ₂ OO → HO ₂ + HCHO		[144]
	1.2×10 ⁻¹¹ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	HO ₂ + HOCH ₂ OO → 0.5 HCOOH + 0.5 HOCH ₂ O ₂ H + O ₂ + 0.5 H ₂ O		[144]
	1.0×10 ⁻¹⁵ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	HO ₂ + CH ₃ CHO → HOC ₂ H ₄ OO		[144]
	100 s ⁻¹	HOC ₂ H ₄ OO → HO ₂ + CH ₃ CHO		[144]
	1.0×10 ⁻¹¹ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	HO ₂ + HOC ₂ H ₄ OO → 0.5 CH ₃ COOH + 0.5 HOC ₂ H ₄ O ₂ H + O ₂ + 0.5 H ₂ O		[144]
	1.0×10 ⁻³ s ⁻¹	HOCH ₂ O ₂ H → H ₂ O + HC(O)OH		[146]
	1.0×10 ⁻³ s ⁻¹	HOC ₂ H ₄ O ₂ H → H ₂ O + CH ₃ C(O)OH		[146]
	2.0×10 ⁻¹¹ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	OH + NO ₃ → HO ₂ + NO ₂		[144]
	6.7×10 ⁻¹⁴ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	OH + O ₃ → HO ₂ + O ₂		[144]
	1.1×10 ⁻¹⁰ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	OH + HO ₂ → H ₂ O + O ₂		[144]
	1.6×10 ⁻¹³ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	OH + HNO ₃ → H ₂ O + NO ₃		[144]
	1.0×10 ⁻¹¹ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	OH + NO ₂ → HNO ₃		[144]
	1.9×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	OH + OH → H ₂ O + O ₃		[144]
	6.3×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	OH + OH → H ₂ O ₂		[144]
	8.4×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	OH + NO → HONO		[144]
	6.5×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	OH + HONO → H ₂ O + NO ₂		[144]
	1.4×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	HO ₂ + NO ₂ → HO ₂ NO ₂		[144]
	5.0×10 ⁻¹⁶ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	HO ₂ + NO ₂ → HONO + O ₂		[144]
	2.0×10 ⁻¹⁵ molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	HO ₂ + O ₃ → OH + O ₂ + O ₂		[144]
	2.9×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	HO ₂ + HO ₂ → H ₂ O ₂ + O ₂		[144]
	8.3×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	HO ₂ + NO → OH + NO ₂ + O ₂		[144]
IV.11	3.0×10⁻¹² molec⁻¹.cm⁻³.s⁻¹	HO₂ + NO₃ → OH + NO₂ + O₂		[147]
IV.20	1.0×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	HO ₂ + NO ₃ → HNO ₃ + O ₂		[147]
	0.09 s ⁻¹	HO ₂ NO ₂ → HO ₂ + NO ₂		[144]
	2.5×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	HO ₂ NO ₂ + OH → H ₂ O + O ₂ + NO ₂		[144]
	2.5×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	HO ₂ NO ₂ + OH → H ₂ O ₂ + NO ₃		[144]
	1.7×10 ⁻¹² molec ⁻¹ .cm ⁻³ .s ⁻¹	H ₂ O ₂ + OH → H ₂ O + HO ₂		[144]
IV.15	ajusté	CH ₃ CH ₂ CO ₃ (+ HNO ₃ + O ₂) → _{parois} → αCH ₃ CH ₂ O ₂ + αCO ₂ + βOH + γNO ₃		[152]
IV.16	ajuste	N ₂ O ₅ (+ O ³ P) → _{parois} → 2 NO ₃		[152]

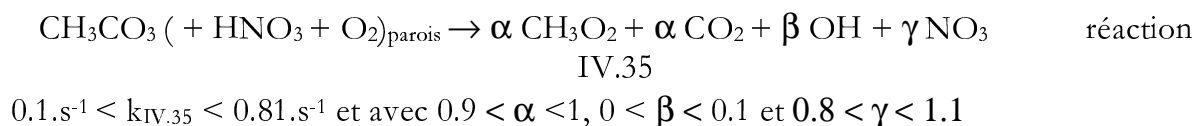
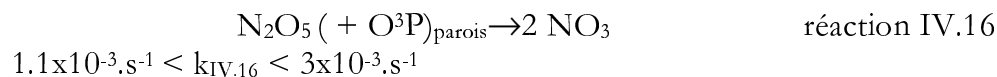
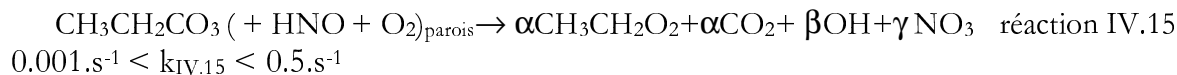
Tableau IV.2 : Mécanisme réactionnel utilisé pour les simulations de l'oxydation de l'acétaldéhyde - « mécanisme D » - les lignes en gras indiquent les réactions dont les constantes cinétiques ont été ajustées lors des simulations - le signe ! indique que les valeurs de constantes cinétiques des réactions de la chimie du propionaldéhyde ont été prises égales à celles des réactions homologues issues de la chimie de l'acétaldéhyde faute de données.

Comme en atteste la figure IV.21, la reproduction des courbes cinétiques expérimentales que permet le mécanisme D est assez satisfaisante. Ces simulations ont été menées sur l'ensemble des expériences impliquant le propanal et nous ont permis de déterminer les constantes cinétiques suivantes. Les valeurs présentées sont les moyennes des résultats obtenus affectées de leurs incertitudes calculées comme étant à 2 fois l'écart type des résultats sur l'ensemble des expériences. On détermine alors :



Pour les mêmes raisons que celles données en IV.2.4.3, aucun calcul statistique n'a été réalisé sur les constantes cinétiques et les coefficients stoechiométriques des processus hétérogènes.

On notera cependant les ordre de grandeurs suivants :



On note cependant sur la figure IV.21 un désaccord significatif entre la courbe simulée et la courbe expérimentale des concentrations en NO_3 . Ce désaccord se manifeste par une sous estimation des concentrations en radicaux nitrate. Cependant, si on étudie les résultats obtenus en injectant un mélange $\text{O}_2/\text{O}_3/\text{NO}$ précurseur de concentration plus faible en radicaux nitrate (figure IV.22), on observe que ce désaccord subsiste. De plus, les courbes simulées des produits secondaires tels que l'acétaldéhyde ou le formaldéhyde ne reproduisent pas les courbes expérimentales de façon satisfaisante. Rappelons ici que l'acétaldéhyde n'a été détecté au cours d'aucune de nos expériences concernant le propanal (cf. IV.2.2.3). Comme on peut le constater sur la figure IV.22, la simulation prévoit la formation de quantité tout à fait détectable de CH_3CHO . Cette discordance entre la simulation et l'expérience ne pouvait être observée en présence de quantité plus élevée de NO_3 car le calcul faisait consommer l'acétaldéhyde par NO_3 au prix d'une surestimation de la destruction des radicaux nitrate. A plus faible concentration de NO_3 , la

divergence est donc plus marquée. On remarquera par ailleurs (figure IV.22) que les concentrations de PPN comme de PAN sont assez bien reproduites.

Expérience Propionaldéhyde n°3

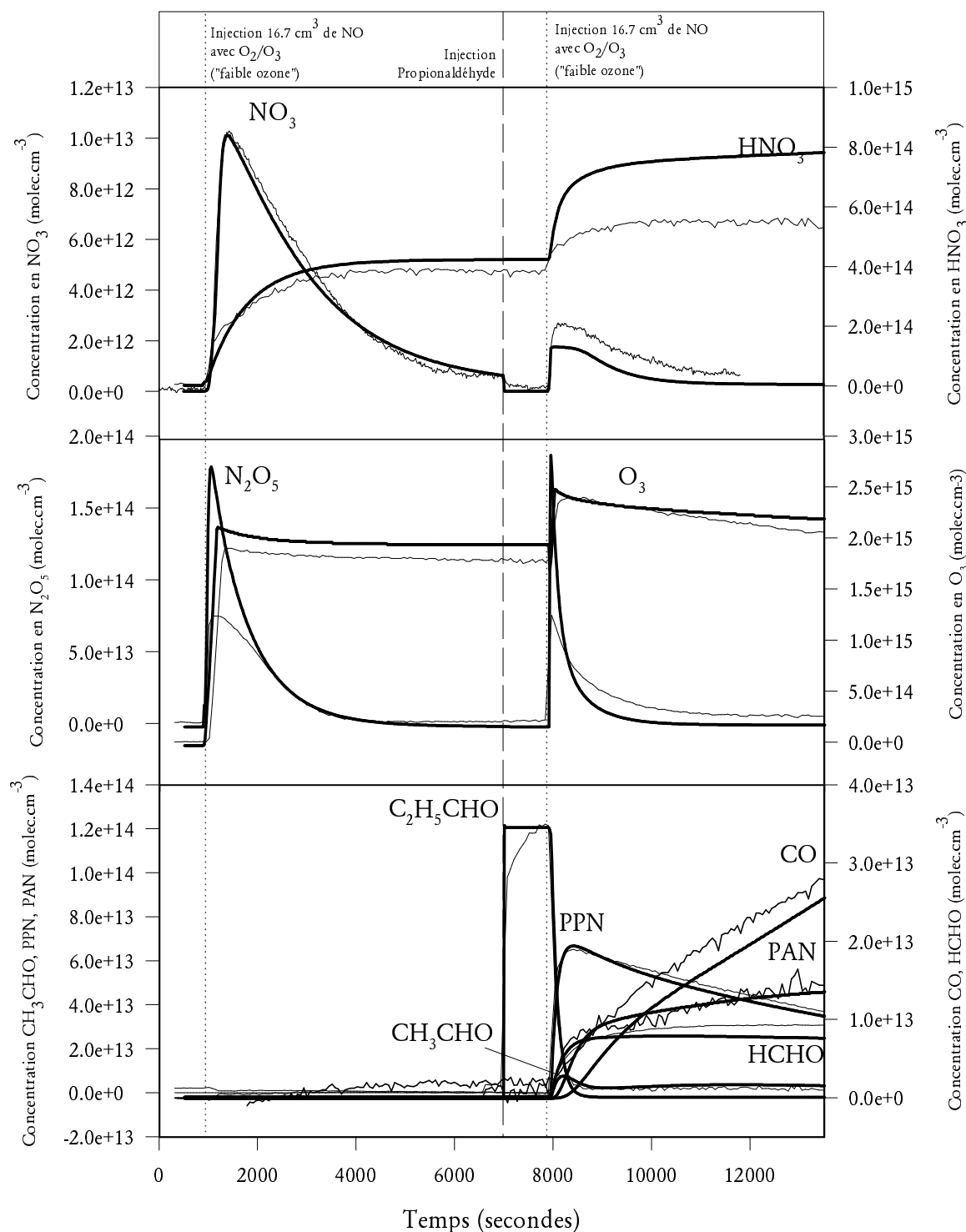


Figure IV.21 : Comparaison entre les profils temporels des espèces mesurées au cours d'une expérience d'oxydation du propionaldéhyde induite par le radical NO_3 et les concentrations simulées par le mécanisme D - 17.1 ppm de NO_z injectés. Les courbes expérimentales sont tracées en traits fins et les courbes simulées sont en traits gras. (Les

lignes verticales pointillées indiquent les temps correspondant aux injections du mélange précurseur de NO_3).

Expérience Propionaldéhyde n°2

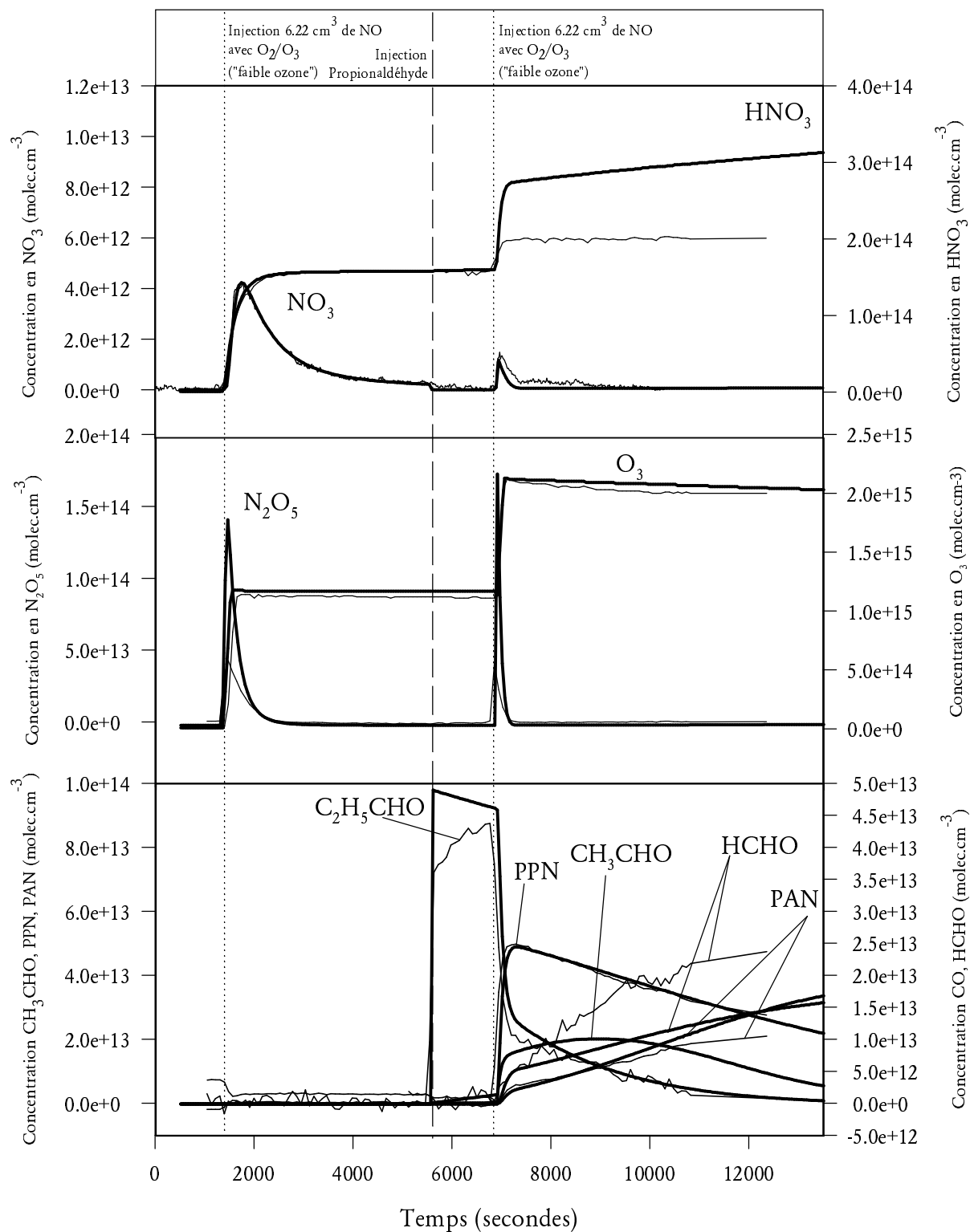


Figure IV.22 : Comparaison entre les profils temporels des espèces mesurées au cours d'une expérience d'oxydation du propionaldéhyde induite par le radical NO_3 et les concentrations simulées par le mécanisme D - 6.4 ppm de NO_z injectés. Les courbes expérimentales sont tracées en traits fins et les courbes simulées sont en traits gras. (Les lignes verticales pointillées indiquent les temps correspondant aux injections du mélange précurseur de NO_3).

L'ensemble de nos tentatives de correction de ce désaccord soit en permettant au programme de résolution des équations différentielles d'ajuster des paramètres supplémentaires tels que, notamment, les coefficients stoechiométriques des produits des réaction entre les radicaux peroxy (type $\text{RO}_2 + \text{RO}_2$ ou $\text{RO}_2 + \text{R}'\text{O}_2$), soit en faisant intervenir des réactions supplémentaires entre NO_3 et le PPN, soit encore en rajoutant au mécanisme des processus de réarrangement des radicaux peroxypropionyle, ont échoué.

Il semble qu'il existe un mécanisme inconnu qui permet dans nos conditions expérimentales de décomposer le PPN et de former du PAN sans passer par la production d'acétaldéhyde. Il est possible que des réactions de réarrangement spécifiques aux radicaux organiques longs ($\geq \text{C}_3$) puissent expliquer cet état de fait qui met clairement en évidence le besoin d'expériences supplémentaires. Afin de lever ces incompréhensions il serait utile de reproduire ces expériences en injectant non pas le propionaldéhyde mais directement le nitrate de peroxypropionyle et en étudiant la distribution instantanée des produits de réaction.

IV.4 Etude préliminaire de l'oxydation du benzène initiée par le radical nitrate.

Trois expériences d'étude de la réactivité du benzène vis à vis du radical nitrate ont été menées à titre exploratoire. Cette étude préliminaire s'inscrit dans le cadre d'une recherche à plus longue échéance, tendant à préciser le rôle du cycle aromatique et de sa substitution dans les mécanismes d'oxydation en phase gazeuse. Chacune de ces expériences ont été menées selon le mode opératoire « fort ozone ». Les résultats obtenus n'ont pas mis en évidence des phénomènes secondaires nécessitant dus au très forte concentration d'ozone, ce qui explique que nous n'ayons pas mis en oeuvre le mode opératoire « faible ozone ».

IV.4.1 Mesure IRTF des composés organiques impliqués

IV.4.1.1 Mesure du benzène

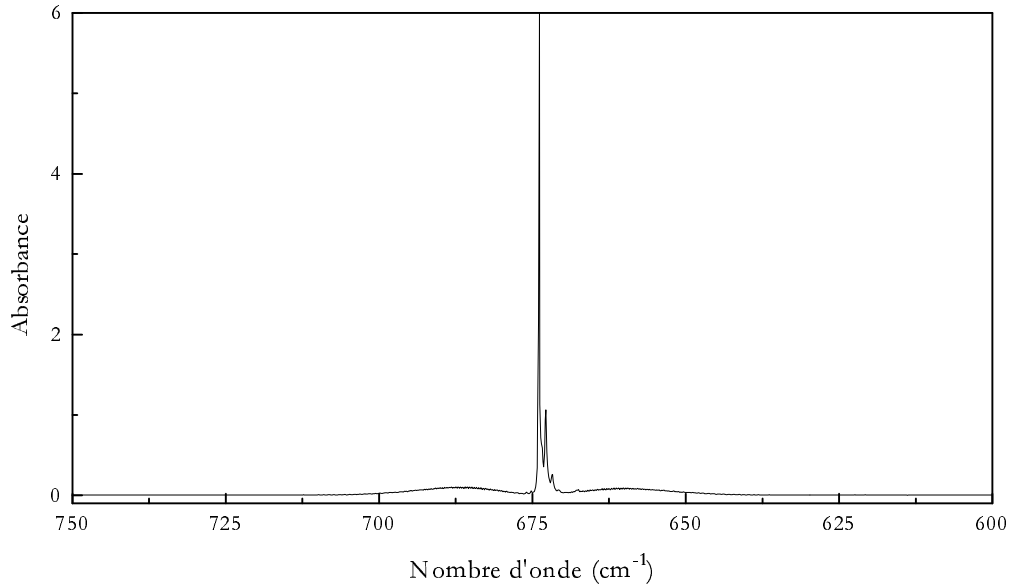


Figure IV.23 : Spectre de référence du benzène - résolution 0.25 cm⁻¹, concentration 100 ppm, trajet optique 3 mètres - (source EPA).

Le benzène est mesuré par son pic d'absorption infrarouge à 674 cm⁻¹. Le spectre de référence utilisé est issu de la base de données spectrales publique^[139] de l'Environmental Protection Agency (EPA).

IV.4.2 Analyse des profils temporels de concentrations des réactifs

Expérience Benzene n°2

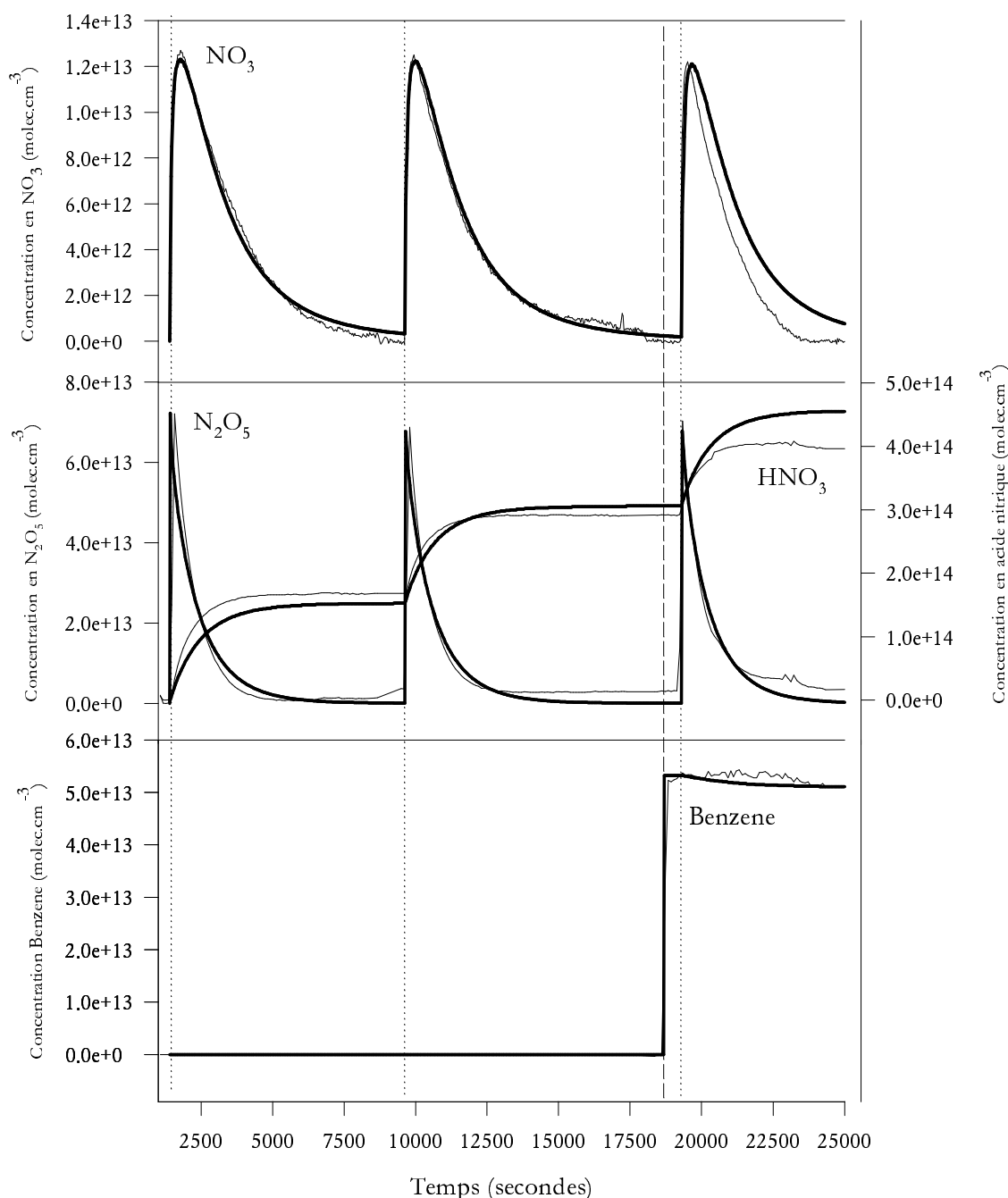


Figure IV.24 : Comparaison entre les profils temporels des espèces mesurées au cours d'une expérience d'oxydation du benzène induite par le radical NO_3 et les concentrations simulées par le mécanisme simpliste. Les courbes expérimentales sont tracées en traits fins et les courbes simulées sont en traits gras. (Les lignes verticales pointillées indiquent les temps correspondant aux injections du mélange précurseur de NO_3).

L'observation principale que l'on puisse faire concernant la chimie du benzène vis à vis du radical nitrate est sa très faible réactivité. Au cours des trois expériences que nous avons menées en présence de benzène et selon le monde opératoire « fort ozone », la

quantité totale de benzène consommée n'a jamais excédé 5% de la quantité initiale injectée.

La figure IV.24 présente l'une de ces expériences NO₃ est généré « à blanc » deux fois de suite, puis, en présence de 2 ppm de benzène.

Si la valeur de la constante $k_{\text{Benzène}+\text{NO}_3}$ avait été proche de la valeur limite publiée nous aurions vu une décroissance significative. La courbe du benzène ne montrant pas de décroissance significative, il a été possible de déterminer une nouvelle valeur limite supérieure de réactivité au moyen de la simulation. Pour cela, nous avons ajusté les paramètres propres aux conditions expérimentales qui influencent la génération de NO₃ afin de reproduire les blancs. Dans un second temps, nous avons considéré que la totalité du benzène consommé l'était par la réaction sur NO₃, négligeant ainsi la possibilité d'adsorption aux parois, de consommation par d'autres réaction chimiques ou même, le fait que les quantités disparues sont proches de notre limite de détection. C'est donc bien une limite supérieure.

Une réaction de la forme $C_6H_6 + NO_3 \rightarrow \text{produits}$ a donc été ajoutée au système réactionnel décrivant la production de NO₃ et sa constante de vitesse ajustée de façon à reproduire la consommation de l'aromatique. De cette façon, nous avons pu déterminer $k_{C_6H_6+NO_3} \leq 1,3 \times 10^{-18} \text{ molécules}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

On observe que la courbe des concentrations en radicaux nitrates est surestimée par le calcul et que l'impact de l'introduction d'un aromatique sur les concentrations en NO₃ mesurées est plus important que ne le détermine la simulation. Il est probable que cet écart soit dû à la chimie secondaire induite par le benzène ayant réagi même en faible quantité. Cette observation indique que la dégradation qui suit l'attaque initiale du benzène conduit à production de quantités importantes d'espèces réactives vis-à-vis de NO₃. Ces espèces peuvent être soit des radicaux peroxydes produits par la rupture de l'aromaticité et l'addition d'une molécule d'oxygène soit des composés insaturés produits lors de l'éclatement du cycle. Il a en effet été montré qu'une quantité importante d' α -dicarbonyles et de carbonylés insaturés était produite lors de l'oxydation d'un cycle aromatique initié par OH^[19].

IV.5 Etudes préliminaires de l'oxydation du toluène initiée par le radical nitrates.

Afin de poursuivre l'étude du rôle du cycle aromatique dans les processus d'oxydation en phase gazeuse, nous avons mené une série d'expériences portant sur la réactivité du radical nitrates en utilisant successivement la méthode « fort ozone » et « faible ozone » pour générer le radical nitrates.

IV.5.1 Mesure IRTF des composés organiques impliqués

IV.5.1.1 Mesure du toluène

Le toluène est mesuré simultanément par son pic d'absorption infrarouge à 694 cm^{-1} et par ses bandes de 2800 à 3150 cm^{-1} . Le spectre de référence utilisé est issu de la base de données spectrales publique^[139] de l'Environmental Protection Agency (EPA).

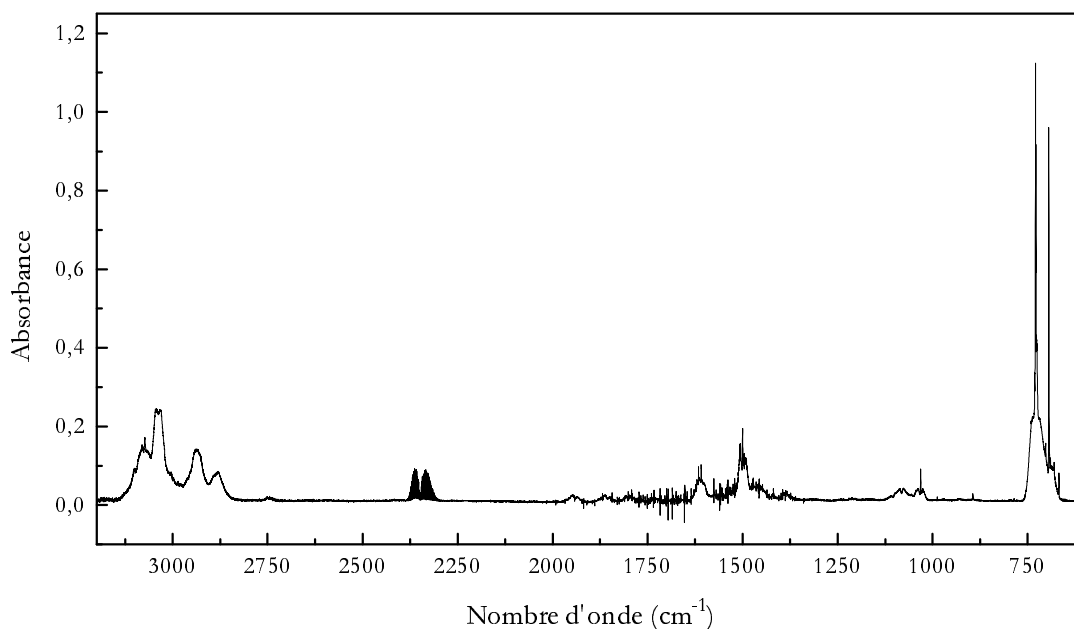


Figure IV.25 : Spectre de référence du toluène - résolution 0.25 cm^{-1} , concentration 499 ppm, trajet optique 3 mètres - (source EPA).

IV.5.1.2 Mesure de l'acide formique

L'acide formique est détecté au cours des expériences impliquant le Toluène par ses bandes d'absorption infrarouge vers 1104 cm^{-1} . On détermine ses concentration en utilisant les sections efficaces publiées par Jensen et al^[54] et les intensités de bandes intégrées publiées par Cantrell et al^[123].

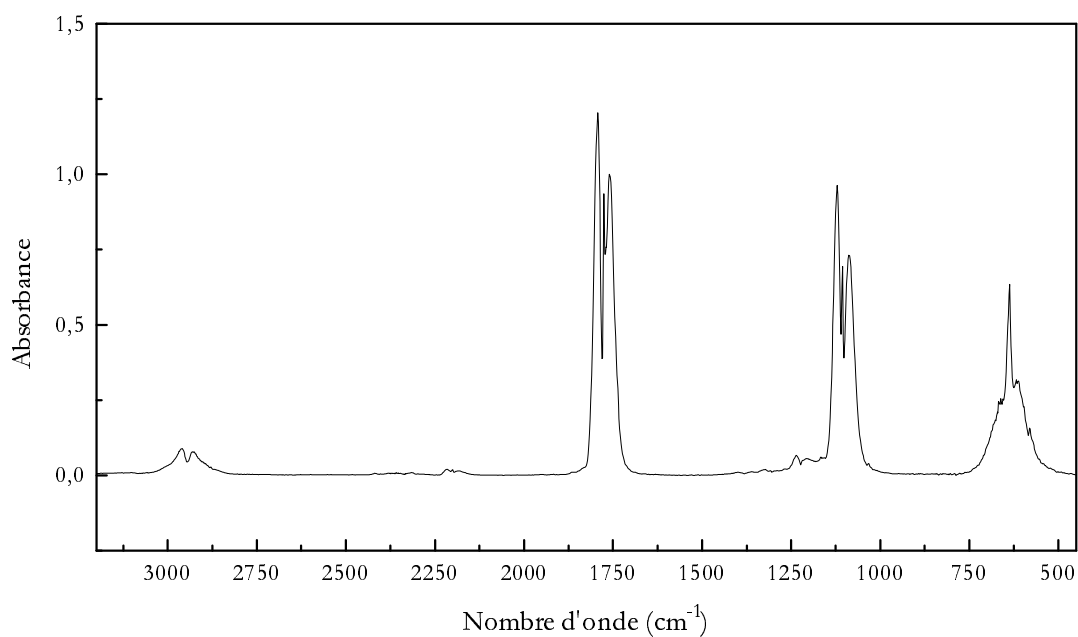


Figure IV.26 : Spectre de référence de l'acide formique - résolution 4 cm⁻¹, concentration inconnue - (source : EPA vapour phase library).

IV.5.2 Expérience d'oxydation du toluène initiée par NO₃ : méthode « fort ozone »

Une première phase de nos études concernant le toluène a consisté en une série d'expériences au cours desquels NO₃ était généré par la méthode « fort ozone ». Certaines de ces expériences ont été réalisées avec pour seul moyen analytique la spectrométrie UV-Visible (mesure de NO₃ seul) alors que d'autres ont bénéficié de l'apport de l'IRTF.

Expérience Toluène n°2B

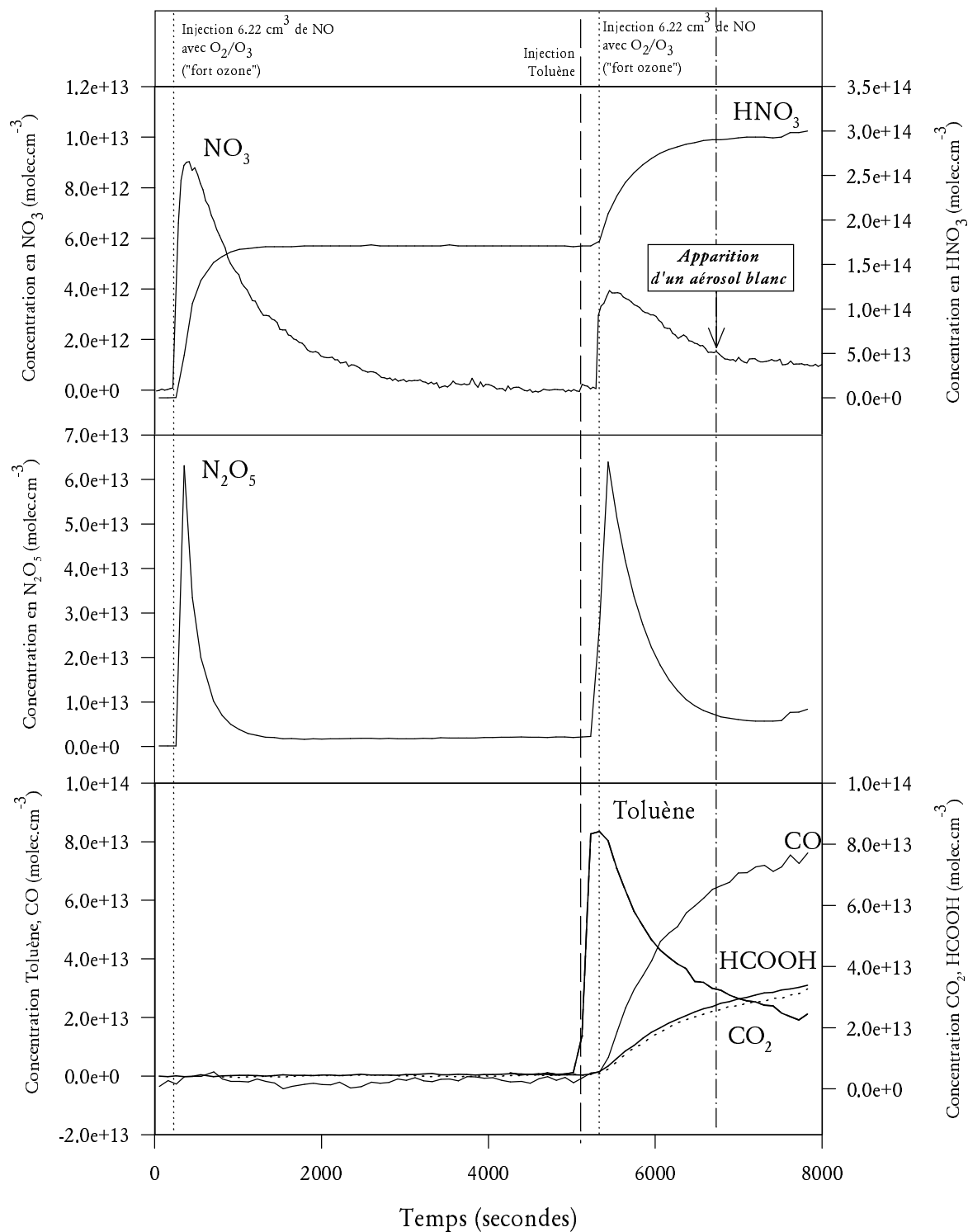


Figure IV.27 : Profils temporels des espèces mesurées au cours d'une expérience d'oxydation du toluène induite par le radical NO₃ généré par la méthode « fort ozone ».

IV.5.2.1 Analyse de l'évolution des concentrations en Toluène

On peut remarquer sur la figure IV.27 que la consommation du toluène dans le système réactionnel « fort ozone » est très rapide. En première approximation on peut approcher sa consommation par une courbe exponentielle décroissante. On détermine alors une durée de vie apparente de 656 secondes pour l'expérience « Toluène 2B » soit une fréquence apparente de pseudo-premier ordre égale à $1.52 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

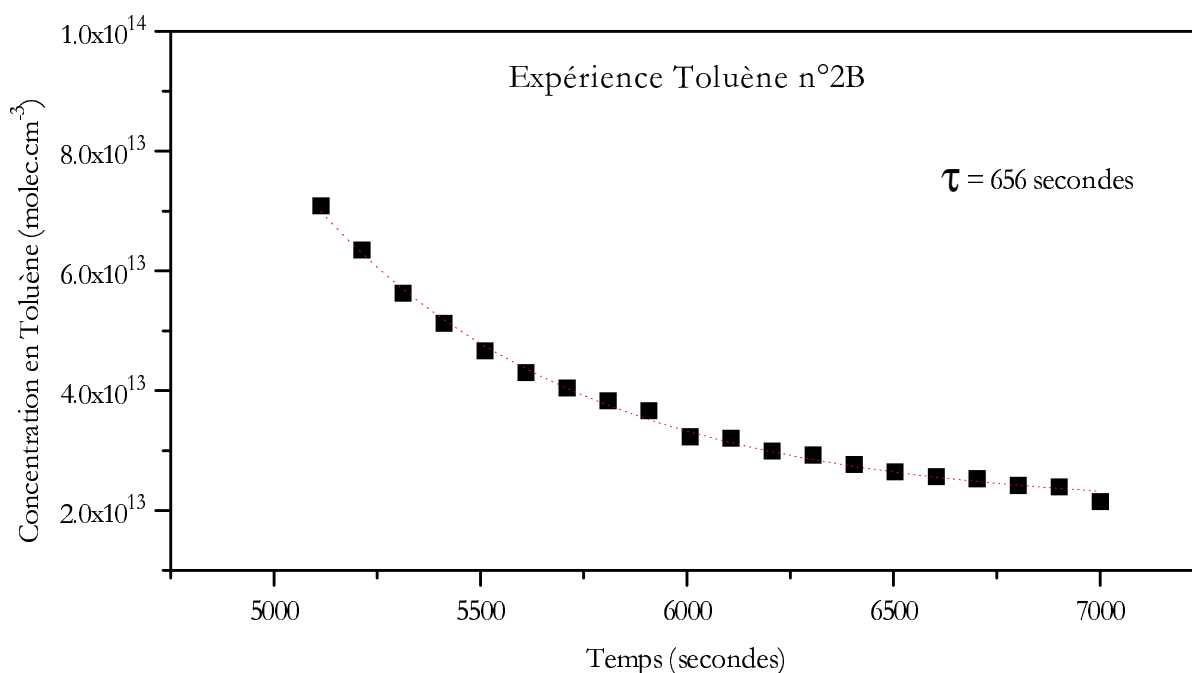


Figure IV.28 : Approximation de la consommation du toluène par une courbe exponentielle décroissante.

La réaction entre le toluène et le radical nitrate étant connue comme étant lente, il nous apparaît nécessaire de confronter ce résultat aux concentrations en NO_3 effectivement mesurées. Wayne et al^[23] recommandent la valeur de $6.9 \times 10^{-17} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour la constante cinétique de la réaction $\text{NO}_3 + \text{Toluène}$. Si on fait l'hypothèse que la réaction sur NO_3 est la voie prépondérante de disparition du toluène, alors on peut calculer un ordre de grandeur pour la concentration en radicaux nitrate nécessaire pour induire la vitesse de disparition observée par

$$[\text{NO}_3]_{\text{constant}} = \frac{1.5 \times 10^{-3}}{6.9 \times 10^{-17}} = 2.2 \times 10^{13} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Cette concentration calculée en faisant l'approximation de niveaux de NO_3 constants sur l'ensemble de la décroissance du toluène est plus de cinq fois supérieure au maximum du NO_3 effectivement mesuré. De plus, ce maximum est atteint pendant seulement quelques dizaines de secondes. Il apparaît donc évident que l'on ne puisse pas imputer la consommation du toluène à la seule réaction sur le radical nitrate.

L'hypothèse selon laquelle la consommation du toluène observée pourrait être attribuée à une éventuelle réaction avec l'ozone présent en très fortes concentrations dans

le système réactionnel du protocole « fort ozone » a été examinée. Ainsi, lors de l'expérience présentée par la figure IV. 27, la concentration en ozone était de 4.5×10^{16} molécule.cm⁻³. Duffy et al^[56] rapportent une constante cinétique pour la réaction $O_3 + \text{Toluène}$ variant de 1.2×10^{-20} à 1.5×10^{-22} molécule⁻¹.cm³.s⁻¹ correspondant à des fréquences de pseudo-premier ordre de disparition du toluène de 5×10^{-4} à 5×10^{-6} s⁻¹. Ces résultats sont nettement insuffisants pour expliquer la décroissance observée. Cette hypothèse doit donc être rejetée.

Des expériences réalisées en présence de plus faibles concentrations de toluène ont, elles aussi, donné lieu à une décroissance du toluène alors que la production d'aérosol n'a pu y être observée. On peut donc exclure la possibilité d'un phénomène de condensation hétérogène du toluène sur l'aérosol observé.

Seule reste la réaction entre le radical hydroxyle et le toluène pour expliquer nos mesures. Nous avons montré qu'au cours des expériences précédentes la chimie secondaire des processus d'oxydation des COV par NO₃ conduisait dans les conditions du protocole « faible ozone » à la production d'OH. Dans le protocole « fort ozone », cette production peut avoir lieu dans les mêmes conditions et même être amplifiée par les réactions d'ozonolyse des produits de l'oxydation du toluène. Comme nous l'avons déjà précisé, l'oxydation en phase gazeuse du cycle aromatique conduit en cas d'éclatement de sa structure chimique à la production de composés insaturés^[19,157]. Or, outre leur réactivité sur les radicaux nitrate, ces composés secondaires sont susceptibles de réagir rapidement sur l'ozone, conduisant ainsi à une production supplémentaire de radicaux peroxy puis alcoxy, radicaux qui sont au coeur des mécanismes de production d'OH (cf. IV.2.2.4). Par ailleurs, l'interconversion entre OH et HO₂ est facilitée par de plus fortes concentrations d'ozone (cf. IV.2.2.6).

Si on considère que c'est effectivement la réactivité du toluène vis à vis d'OH qui est responsable de l'accélération de sa décroissance, alors, on peut estimer les concentrations d'OH impliquées dans ce mécanisme. Atkinson et al^[51] proposent une constante cinétique égale à 5.96×10^{-12} molécule⁻¹.cm³.s⁻¹ pour la réaction OH + Toluène. En faisant l'hypothèse de concentration d'OH a peu près stationnaires, on peut déterminer à partir de la fréquence de disparition du toluène, la concentration d'OH maximale produit par ce mécanisme :

$$[\text{OH}]_{\text{constant}} = \frac{1.5 \times 10^{-3}}{5.9 \times 10^{-12}} = 2.5 \times 10^8 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$$

IV.5.2.2 Analyse de l'évolution des concentrations en radicaux nitrate, en hémipentoxyde d'azote et en acide nitrique

Les modifications qu'entraîne la présence de toluène au comportement temporel de NO₃ sont une des particularités majeures des processus réactionnels mis en jeu dans ces expériences. En effet, dans l'ensemble des expériences impliquant d'autres composés organiques que nous avons menées, la durée de vie de NO₃ et les maxima en radicaux nitrate étaient systématiquement diminués en présence de COV par rapport au « blanc ». Dans les expériences que nous discutons ici (cf. figure IV.27), la durée de vie apparente de NO₃ est augmentée par la présence de toluène. Les maxima atteints sont généralement plus

faibles en présence de toluène que dans le « blancs ». Néanmoins, quand on injecte des quantités en toluène plus faibles, la diminution du maximum de NO₃ s'affaiblit alors que l'augmentation de la durée de vie se maintient (cf. figure IV. 29).

Cet effet d'augmentation de la durée apparente de NO₃ est particulièrement visible si l'on s'intéresse à l'évolution temporelle des concentrations en N₂O₅ (cf. figure IV.27). En équilibre avec NO₃ par l'intermédiaire de NO₂, la durée de vie de l'hémipentoxyde d'azote dans la chambre de simulation est, elle aussi, considérablement augmentée en présence de Toluène par rapport au « blancs ». La fréquence d'échantillonnage du spectromètre IRTF ne nous permet cependant pas de commenter les maxima en N₂O₅.

La figure IV.27 montre que l'augmentation des concentrations d'acide nitrique après une injection de NO est sensiblement ralentie en présence de toluène par rapport à la situation du « blanc ». Cette observation est un des renseignements majeurs pour expliquer l'effet observé sur NO₃ et N₂O₅. En effet, lors du processus de génération de NO₃ (en absence de COV), l'acide nitrique est une espèce non-réactive. Elle peut ainsi s'accumuler et la totalité de l'azote réactif injecté finit sous forme d'HNO₃. En présence de composés organiques volatils la situation est différente du fait de la production de radicaux hydroxyle par la chimie secondaire. La réaction IV.31 permet de recycler partiellement l'azote de l'acide nitrique sous forme de radicaux nitrate.



L'ordre de grandeur des concentrations en radicaux hydroxyle, que nous avons déterminé ci-dessus par l'analyse de la décroissance du toluène, indique que ces concentrations sont au moins dix fois supérieures à celles déduites en présence d'autre COV (exemple : cas de l'acétaldéhyde cf. IV.2.4.1). Dans ces conditions, le recyclage de radicaux NO₃ par la réaction IV.31 est considérablement accéléré et peut venir compenser leur destruction.

Cette hypothèse permet d'expliquer l'ensemble de nos observations. Cependant, nous avons étudié la possibilité de la formation d'espèce réservoir au cours du schéma d'oxydation encore mal connu du toluène. Ces études^[158], qui ont constitué un stade préliminaire des résultats présentés ici, ont été menées alors que, seule, la voie d'analyse UV-visible était opérationnelle et, donc, que seules les concentrations des radicaux nitrate étaient mesurées. Elles ont montré que, si il était possible d'écrire un mécanisme hypothétique rendant compte de l'effet d'allongement de la durée de vie de NO₃, les constantes cinétiques ajustées ne permettraient pas de considérer ces calculs autrement que d'un point de vue phénoménologique puisque les constantes prenaient des valeurs tout à fait irréalistes^[158]. Les résultats étaient, par ailleurs, en contradiction avec ceux recueillis lors d'autres études concernant la réactivité du toluène sur NO₃ et notamment avec ceux de Kartoudis^[66].

L'étude de l'effet d'augmentation de la durée de vie apparente de NO₃ dans la chambre de simulation pour des concentrations différentes de toluène révèle un comportement complexe. La figure IV.29 montre que l'injection d'une quantité plus faible de Toluène peut conduire à un effet encore plus marqué sur le comportement de NO₃.

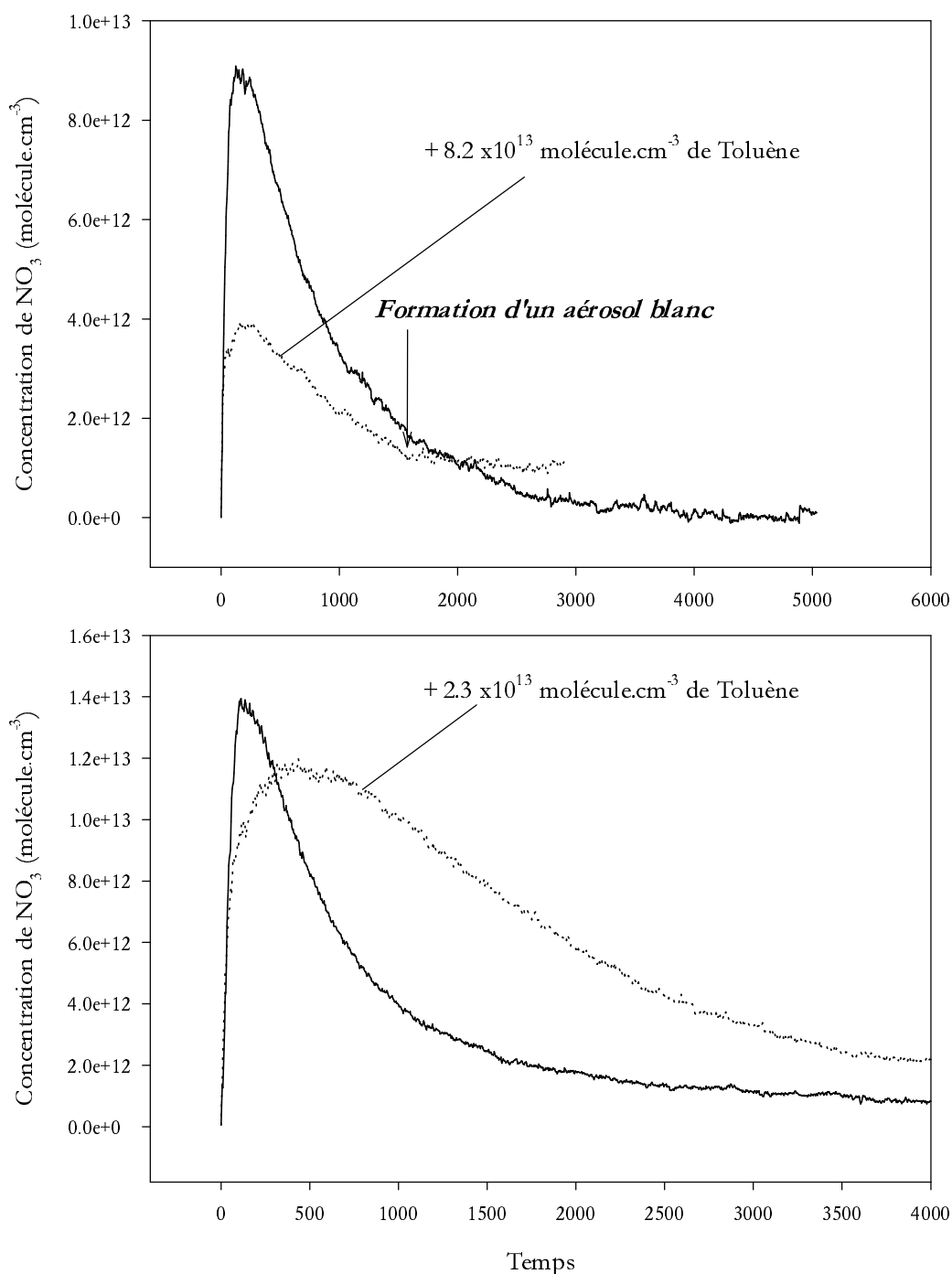


Figure IV.29 : Comparaison de l'effet d'augmentation de la durée de vie de NO₃ a deux concentrations de toluène. Chaque courbe en présence de toluène est associée à sa courbe de référence (« blanc »).

Encore une fois, cette observation est pleinement compatible avec l'explication basée sur la réaction IV.31. En effet, la présence du toluène est nécessaire pour permettre la génération d'OH grâce à la chimie secondaire qu'induit son oxydation. Néanmoins, quand OH est formé, il y a compétition entre la réaction IV.31 et la réaction IV.32.



Dans cette compétition le toluène joue, à fortes concentrations, un rôle limitant la production de NO_3 et donc l'effet observé. Il doit donc exister une concentration optimale de toluène pour provoquer l'effet le plus important sur le comportement temporel de NO_3 . En deçà de cet optimum de concentration en toluène pour produire l'effet d'allongement le plus important, la concentration en OH peut être insuffisante et, au delà de cet optimum, le toluène peut limiter la production d'OH - c'est ce que montre la figure IV.29.

IV.5.2.3 Analyse de l'évolution des concentrations des produits de réaction

Un nombre très limité de produits de réaction a pu être analysé au cours des expériences « fort ozone » sur le toluène. Seules les concentrations de CO_2 , CO et de l'acide formique ont été suivies au cours de ces expériences dont le bilan de carbone analysé ne dépasse pas 45%. Deux raisons principales expliquent les difficultés rencontrées lors de la mesure des produits de réaction : D'une part, l'oxydation du toluène conduit à de très nombreux produits^[19,157,159] et donc à un fractionnement de la phase gazeuse carbonée. D'autre part, l'observation répétitive d'un aérosol blanc très dense se formant en cours d'expérience dans l'enceinte réactionnelle indique qu'une part très importante de la matière carbonée s'est certainement condensée pour former cet aérosol et reste donc invisible en spectroscopie infrarouge. On peut en effet écarter l'hypothèse d'un aérosol d'acide nitrique pur car de nombreuses expériences ont été menées avec des concentrations d' HNO_3 bien supérieures sans provoquer la formation d'aérosol. On peut remarquer l'effet de l'apparition de cette aérosol sur la courbe d'analyse UV-visible à 662 nm (courbe de NO_3) sous la forme d'une absorbance additionnelle liée à la part du faisceau qui n'atteint pas le monochromateur car diffusé par les phénomènes de Mie (cf. figure IV.30).

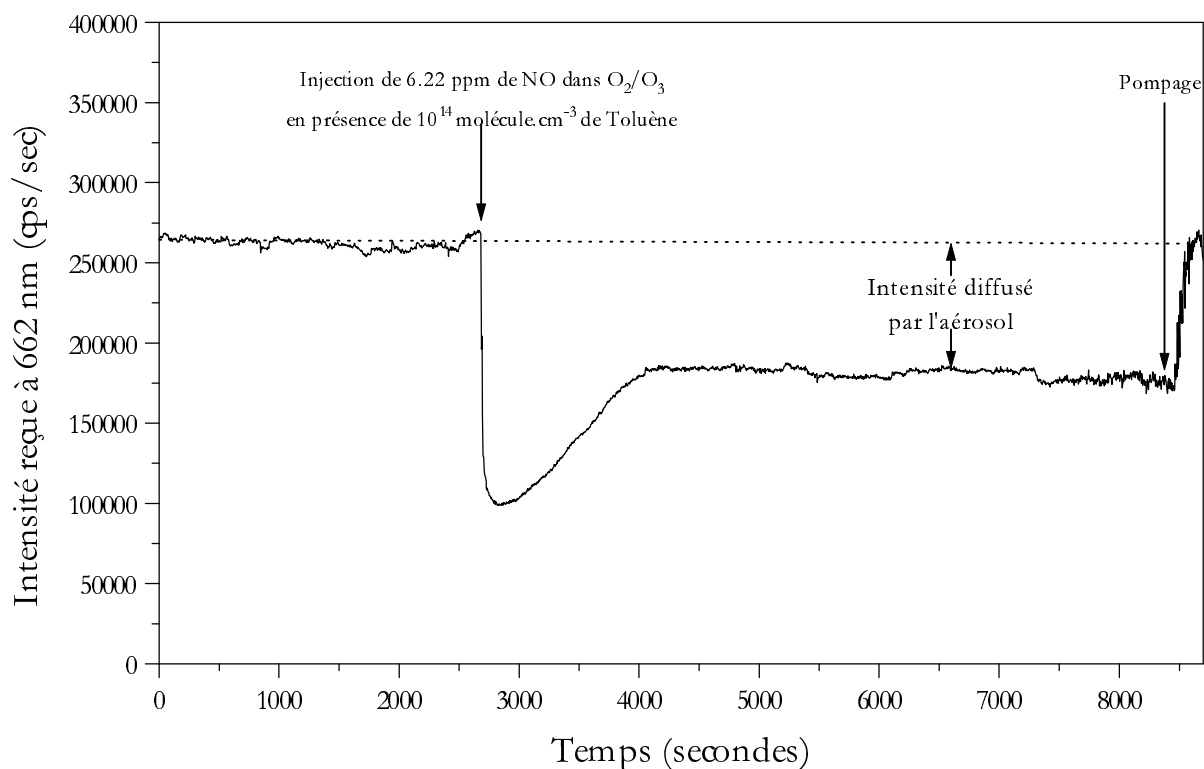


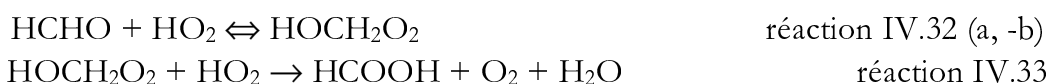
Figure IV.30 : Effet sur l'intensité transmise à 662 nm de l'apparition d'un aérosol au cours d'une expérience impliquant le toluène.

Les composés qui constituent la phase condensée sont certainement parmi ceux présentant la masse moléculaire la plus élevée et donc les plus intéressants du point de vue de l'analyse mécanistique. La présence de cet aérosol non-analysé constitue donc un handicap majeur à l'établissement d'un mécanisme réactionnel et, plus encore, à l'analyse quantitative par simulation. Ce handicap est encore renforcé par le peu d'informations dont nous disposons tant en ce qui concerne l'expérience que ce que révèle la littérature.

La formation d'un tel aérosol a d'ailleurs été observé lors d'autres expériences d'étude des processus d'oxydation en phase gazeuse des composés aromatiques [160,161].

Cependant, le fait que nous ayons détecté et suivi l'acide formique constitue un point intéressant. En effet, les schémas réactionnels hypothétiques développés dans la littérature ne proposent pas de voie de formation pour cette espèce [157,162,163]. Néanmoins, les expériences en chambre de simulation de Bierbach et al [159] portant sur les mécanismes d'oxydation des arènes initiés par OH ont permis de déterminer, en absence de NO_x, une production d'acide formique atteignant 12.9% du carbone total injecté. Ces auteurs n'ont cependant pas proposé une voie de production pour ce produit majoritaire dans leurs bilans.

Les sources homogènes de HCOOH en phase gazeuse sont assez réduites [164]. On relève^[144] la séquence d'oxydation du formaldéhyde par les radicaux hydroperoxyde :



Néanmoins, les constantes de vitesses relevées dans la littérature^[144] ($k_{\text{IV.32.a}}=7.9 \times 10^{-14} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{\text{IV.32.b}}=150 \text{ s}^{-1}$ et $k_{\text{IV.33}}=0.6 \times 10^{-11} \text{ molec}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) ne confèrent à cette voie qu'un rôle mineur dans la production d'acide formique.

Parmi les sources chimiques d'acide carboxylique, les réactions d'ozonolyse sont certainement un des processus prépondérants. Compte tenu des fortes concentrations d'ozone dans le milieu réactionnel et, si on excepte une accélération par voie hétérogène de la séquence IV.32, IV.33, on peut considérer les acides carboxyliques comme un traceur de l'ozonolyse de composés insaturés, compte tenu des fortes concentrations d'ozone. Ainsi, l'observation d'une production d'acide formique (d'autres acides organiques n'ont pu être détectés car leurs bandes d'absorptions infrarouge étaient superposées à celles de l'ozone) vient confirmer la production secondaire de composés insaturés lors des mécanismes d'oxydation en phase gazeuse des aromatiques. Enfin, ces réactions d'ozonolyse ont pu contribuer significativement à la production de radicaux peroxy puis alcoyle et donc à la production des fortes concentrations de radicaux OH que nous avons mise en évidence.

IV.5.3 Expérience d'oxydation du toluène initiée par NO₃ : méthode « faible ozone »

Afin de permettre la détection de composés secondaires produits lors de l'oxydation du toluène nous avons mené deux expériences d'étude de sa dégradation et initiée par NO₃ selon la méthode, « faible ozone ». L'objectif était double : d'une part ralentir les réactions d'ozonolyse et l'interconversion OH/HO₂ assurée par l'ozone (cf. IV.2.2.6) et, d'autre part, permettre le suivi fin des concentrations d'ozone au cours de l'expérience.

Expérience Toluène n°1B

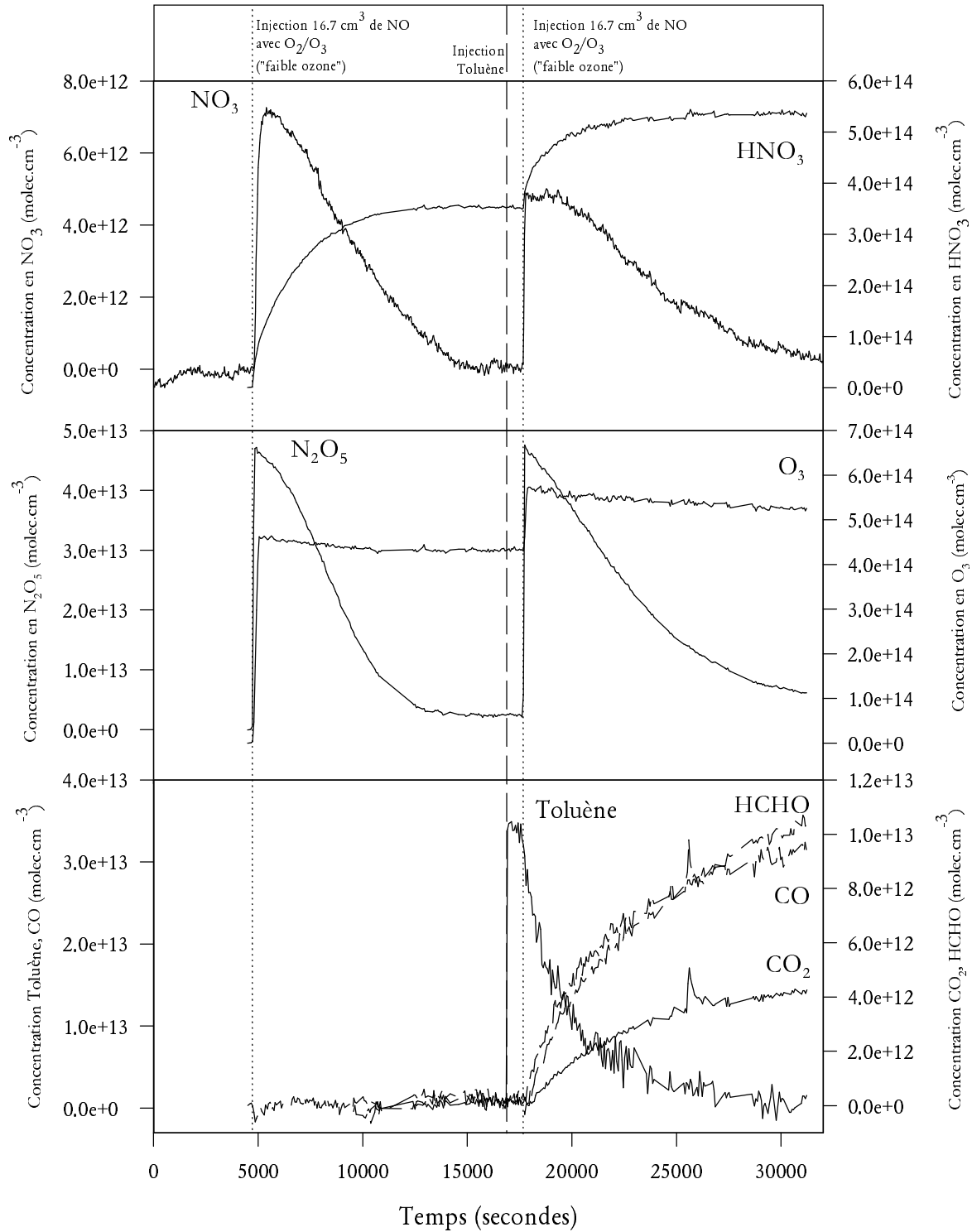


Figure IV.31 : Profils temporels des espèces mesurées au cours d'une expérience d'oxydation du toluène induite par le radical NO₃ généré par la méthode « faible ozone »

IV.5.3.1 Analyse de l'évolution des concentrations en radicaux nitrate et hémipentoxyde d'azote

De façon très similaire à ce qui à été discuté lors de l'analyse des expériences impliquant le toluène et NO_3 produit en présence de grande quantité d'ozone, on observe un allongement de la durée de vie apparente du radical nitrate et de N_2O_5 en présence de toluène. Bien que cet effet semble moins marqué ici, il n'en reste pas moins patent. Cette observation contribue à indiquer, que dans ce système, aussi de fortes concentrations de radicaux OH sont générées par l'oxydation du toluène.

IV.5.3.2 Analyse de l'évolution des concentrations du toluène

Afin de permettre la comparaison avec les expériences menées dans le cadre du protocole « fort ozone », nous avons appliqué à la courbe des concentrations en toluène la même analyse par approximation du pseudo-premier ordre de sa décroissance que celle exposé en IV.5.2.1. On observe ainsi (cf. IV.32) que l'ajustement d'une exponentielle décroissante est tout à fait satisfaisant et conduit à la détermination d'une durée de vie apparente de 2600 secondes.

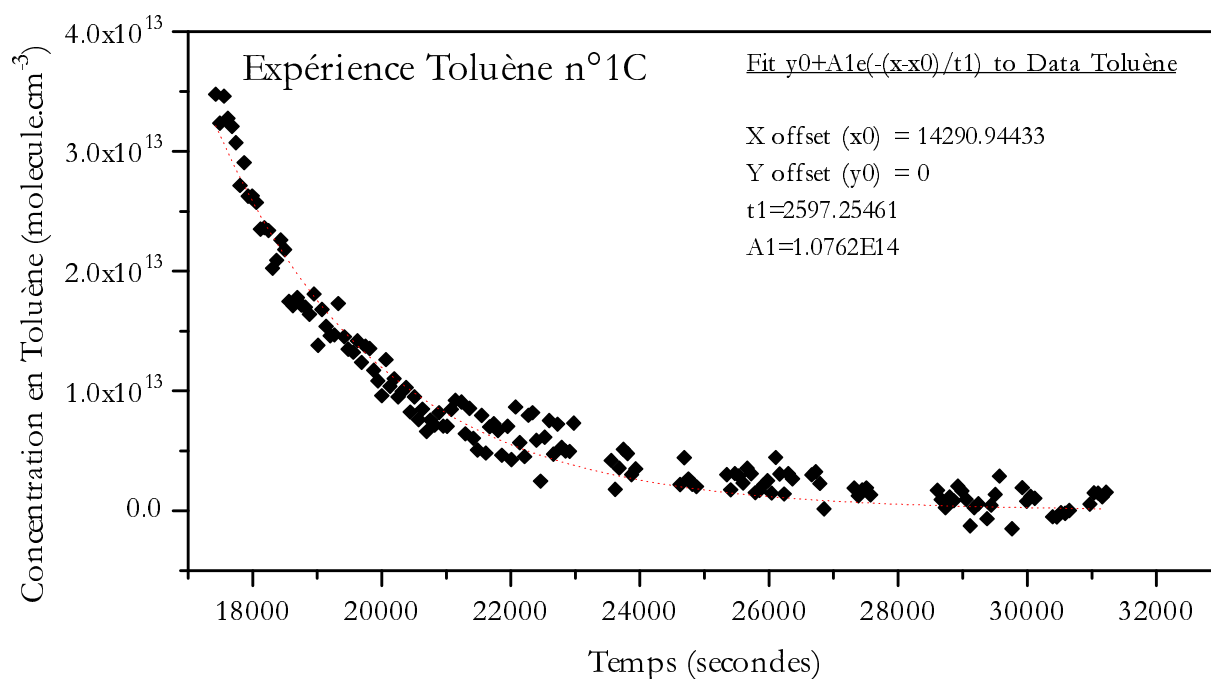


Figure IV. 32 : Approximation de la consommation du toluène par une courbe exponentielle décroissante.

Comme l'indique ce résultat, la décroissance du toluène est nettement plus lente dans les conditions expérimentales « faible ozone ». Si on utilise la valeur de constante de vitesse recommandée par Atkinson et al^[51] pour la réaction $\text{NO}_3 + \text{toluène}$ ($k_{\text{NO}_3 + \text{toluène}} = 6.9 \times 10^{-17} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), alors on peut calculer la concentration supposée constante en NO_3 nécessaire pour induire une telle décroissance :

$$[\text{NO}_3]_{\text{constant}} = \frac{3.8 \times 10^{-4}}{6.9 \times 10^{-17}} = 5.6 \times 10^{12} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

Cette valeur, bien que plus proche des concentrations de radicaux nitrate effectivement mesurées que celle déterminée en présence de forte concentration d'ozone, reste néanmoins trop élevée pour permettre d'imputer la totalité de la décroissance du toluène à sa réaction sur NO_3 . D'une part, le niveau maximum de 4.6×10^{12} molécules. cm^{-3} n'est atteint que pendant quelques minutes et, d'autre part, il est possible que la valeur recommandée par Atkinson et al^[51] surestime la réactivité de NO_3 sur le Toluène puisque Wayne et al^[23] rapportent des résultats s'étendant de 1.8×10^{-17} molécule⁻¹. cm^3 .s⁻¹ à 7.8×10^{-17} molécule⁻¹. cm^3 .s⁻¹.

Il semble ainsi probable qu'en diminuant les concentrations d'ozone d'un facteur 20 à 30, on ait considérablement abaissé la production de radicaux OH. Néanmoins, cette production reste importante et les mécanismes qui y conduisent restent à préciser. Cependant, la faiblesse du bilan de carbone et la complexité du mécanisme impliqué ne nous a pas encore permis de mener fiablement des simulation susceptibles d'expliquer quantitativement cette production et de confronter nos hypothèses concernant la production d'ozone aux concentrations d'OH qui aurait été calculées

Chapitre V : Discussion des résultats expérimentaux

V.1 Réactivité des aldéhydes vis à vis du radical nitrate

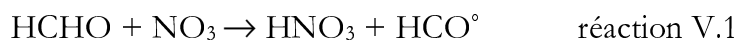
Les expériences de génération du radical nitrate par la méthode « faible ozone » (cf. III.3) en présence d'acétaldéhyde et de propionaldéhyde, nous ont permis de préciser la réactivité de ces deux espèces mais aussi du formaldéhyde tant du point de vue cinétique que mécanistique.

V.1.1 Réactivité du formaldéhyde vis à vis de NO₃

Très peu d'études de cinétique absolue de la réaction HCHO + NO₃ ont été menées sous conditions atmosphériques simulées. Seules les expériences de Cantrell et al [123] ont permis d'étudier la consommation de formaldéhyde et simultanément la mesure de NO₃ en chambre de simulation. Pour leur part, Hjorth et al [165] ont réalisé des expériences similaires mais NO₃ n'étant pas mesuré, la détermination de ses concentrations était relative à la constante d'équilibre avec N₂O₅ (cette espèce et NO₂ étant mesurés par IRTF).

Nos expériences nous ont permis d'étudier la consommation du formaldéhyde formé au cours de l'oxydation de l'acétaldéhyde.

D'un point de vue mécanistique, le système réactionnel qui a permis la reproduction numérique de nos courbes expérimentales, indique que la réaction entre HCHO et NO₃ conduit totalement à la formation d'une molécule d'acide nitrique et correspond donc, du point de vue macroscopique, à une réaction d'arrachement d'un des atomes d'hydrogène selon la réaction V.1.



L'étude de cet arrachement est proposée plus avant dans ce texte (cf. V.1.4).

D'un point de vue cinétique, nos résultats et ceux issus de la littérature sont compilés dans le tableau V.1.

Si on tient compte, d'une part, des réévaluations de la constante de l'équilibre $\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}_3$ (on utilise la valeur de $2,9 \times 10^{-11}$ molécule.cm³ proposée par De More et al [102]) et d'autre part que l'on corrige les constantes cinétiques relatives des réévaluations concernant le produit de référence (benzaldehyde+NO₃ : $2,54 \times 10^{-15}$ molécule⁻¹.cm³.s⁻¹, Wayne et al, 1991 [23]), on observe alors que la valeur déterminée lors de nos expériences et les valeurs précédemment publiées sont concordantes dans la limite des erreurs associées aux mesures. Néanmoins, la valeur proposée par Cantrell et al [123] diffère de 20% de cette valeur. On peut expliquer cette différence par le fait que ces auteurs ont utilisé des valeurs de sections efficaces d'absorption de NO₃ et d'intensités de bandes intégrées pour N₂O₅ significativement différentes de celles que nous utilisons (cf. II.V.2.1 et III.2.2.3) et que nous avons pu valider sur la base d'une bibliographie inexistante à l'époque.

T° (K)	Constante de vitesse NO ₃ + HCHO	Constante de vitesse corrigée	Source NO ₃	Méthode	Ref.
298±1	(3.23±0.26)x10⁻¹⁶	(5.00±0.40)x10⁻¹⁶ *	N₂O₅	décroissance N₂O₅	[104]
298	(6.9±1.4)x10 ⁻¹⁶	-	O ₃ + NO ₂	cons. HCHO	[123]
298	(14.2±2.3)x10 ⁻¹⁶	(26.1±2.3)x10 ⁻¹⁶ *	O ₃ + NO ₂	prod.CO	[123]
298	(6.25±1.0)x10 ⁻¹⁶	-	O ₃ + NO ₂	décroissance N ₂ O ₅	[123]
298	(6.3±1.1)x10⁻¹⁶	-	O₃ + NO₂	ensemble du	[123]
298	(8.0±1.5)x10⁻¹⁶	(5.4±1.0)x10⁻¹⁶ **	O₃ + NO₂	moyenne par	[166]
298	(4.3±1.8)x10 ⁻¹⁶ †	-	N ₂ O ₅	Pauteur	[165]
298	(6.36±2.4)x10 ⁻¹⁶ †	-	O ₃ + NO ₂	Cinétique relative	[165]
298	(4.93±2.9)x10 ⁻¹⁶ †	-	N ₂ O ₅	au benzaldéhyde	[165]
298	(4.57±2.2)x10 ⁻¹⁶ †	-	O ₃ + NO ₂	simulation ajustement	[165]
298	(5.4±1.1)x10⁻¹⁶	-		des constantes	[165]
298	(5.8±1.7)x10⁻¹⁶	-		Etude biblio-	[144]
298	(5.2±0.9)x10⁻¹⁶	-	O₃ + NO_x	graphique	
				ce travail	

Tableau V.1 : Comparaison des constantes cinétiques déterminées pour la réaction NO₃ + formaldéhyde. Les constantes indiquées en gras sont celles proposés par les auteurs des déterminations, celles indiquées par « † » ont été calculées par nos soins à partir des données publiées, les valeurs corrigées ont été recalculées sur la base de déterminations nouvelles de la constante d'équilibre de N₂O₅ (*) ou de la constante cinétique du benzaldéhyde(**) - voir texte.

A partir des valeurs rapportées dans le tableau V.1, on peut recalculer pour chaque détermination, la distribution statistique associée au résultat, en faisant l'hypothèse d'une dispersion gaussienne. Chacune de ces distributions est normée à 1. On fait la somme de ces distributions en excluant le résultat de Cantrell et al^[123]. Cette somme composée de trois résultats issus de la littérature et de la distribution associée aux résultats de notre travail est donc normée à 4. Cette méthode nous permet de visualiser (figure V.1) la dispersion de l'ensemble des résultats. En ajustant les paramètres d'une courbe de Gauss normée à 4, on peut approcher la courbe-somme et déterminer ainsi une valeur moyenne affectée d'un écart-type prenant en compte notre résultat et ceux des auteurs cités en référence. Pour faciliter d'un point de vue visuel la comparaison avec notre recommandation, celle de d'Atkinson et al^[144] est elle aussi normée à 4.

L'utilisation de cette méthode nous permet de recommander la valeur de $(5.14 \pm 0.37) \times 10^{-16}$ molécule⁻¹.cm³.s⁻¹ pour la constante cinétique de la réaction V.1.

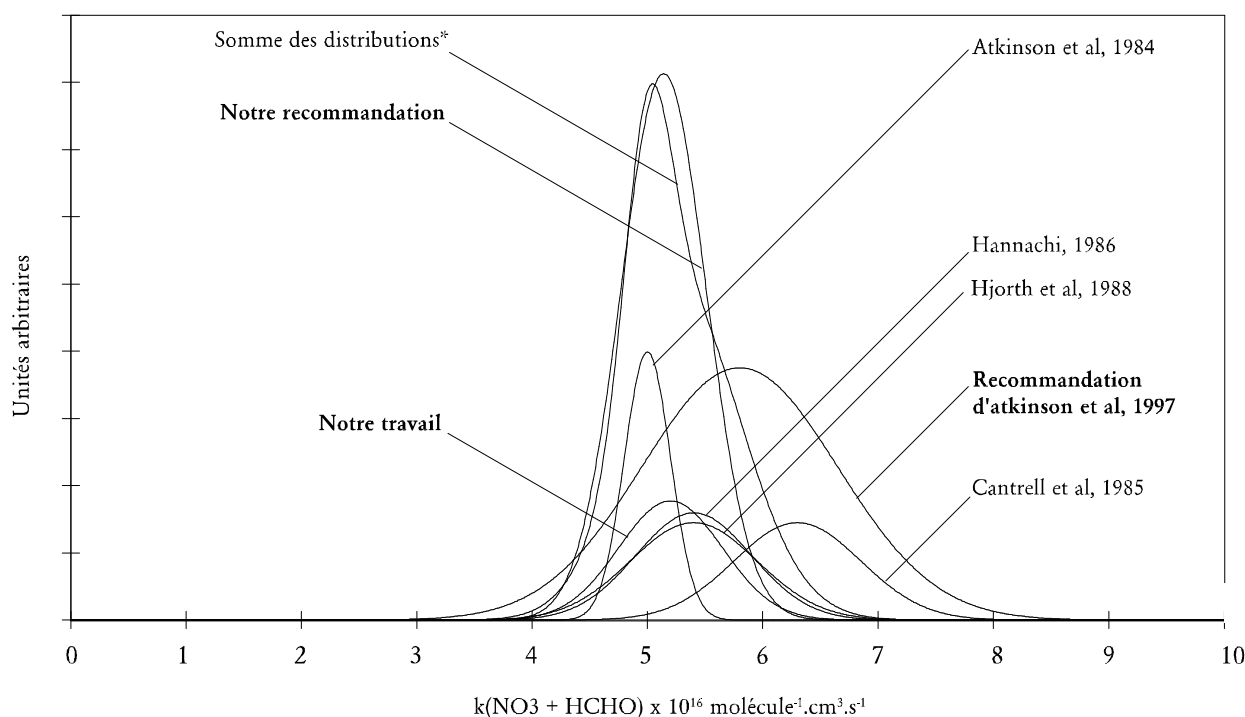


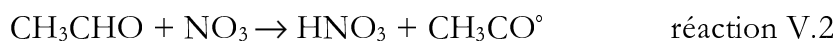
Figure V.1 : Comparaison des distributions associées aux résultats expérimentaux normées à 1 et aux valeurs recommandées normées à 4 pour la constante cinétique de la réaction entre l'acétaldéhyde et le radical nitrate. La somme des distributions est calculée après exclusion des données de Cantrell et al, 1985.

En se plaçant dans les conditions décrites en I.2.3.2, c'est à dire celles d'une atmosphère nocturne modérément polluée avec des concentrations en radicaux nitrate de 15 ppt (3.7×10^8 molécules. cm^{-3}), la constante cinétique recommandée ici conduit à une durée de vie du formaldéhyde en atmosphère nocturne de plus de deux mois (2 mois 1 jour et 8 heures). Il est clair qu'une telle durée de vie confère à ce processus une importance atmosphérique extrêmement mineure. Le formaldéhyde présente en effet une durée de vie de l'ordre de 15 heures vis à vis de sa réaction sur OH le jour (cf. tableau I.10), et de 7 heures vis à vis des processus de photolyse par temps ensoleillé et pour un angle zénithal de 50° ^[167].

La connaissance de la constante cinétique de cette réaction présente néanmoins un intérêt atmosphérique indirect. En effet, le formaldéhyde est un produit secondaire de la plupart des schéma réactionnels d'intérêt troposphérique. Sa réaction avec le radical nitrate constitue une source directe de HO_2 et donc une source indirecte de radicaux OH. Or, leur production est susceptible de constituer un artefact dans les résultats d'étude cinétique de laboratoire impliquant le radical nitrate. On a, en effet, pu montrer au cours de nos expériences combien les réactions du radical OH étaient, dans certains cas, non-négligeables devant celles de NO_3 . Dans ces situations, une quantification précise des concentrations de radicaux hydroxyyles est indispensable, ce qui nécessite une bonne connaissance de la vitesse de la réaction V.1.

V.1.2 Réactivité de l'acétaldéhyde vis à vis de NO_3

Du point de vue du mécanisme, nos observations d'une production importante de PAN et d'une accélération de la production d'acide nitrique confirment que la réaction entre l'acétaldéhyde et le radical nitrate procède, du point de vue phénoménologique, d'un arrachement de l'hydrogène aldéhydique.

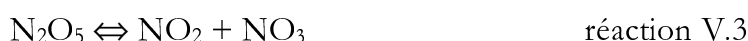


Nos expériences de génération du radical nitrate en présence d'acétaldéhyde nous ont permis de déterminer, par simulation, la constante cinétique de la réaction V.2, et ce de manière absolue puisque l'acétaldéhyde et NO_3 étaient mesurés simultanément. De plus, nos recherches ont bénéficié des développements récents concernant la connaissance des schéma réactionnels impliquant NO_3 , notamment en ce qui concerne les réactions entre radicaux peroxy (ou peroxyacyles) et NO_3 .

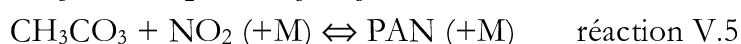
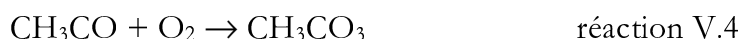
Dans la quasi-totalité des études précédentes, ces réactions n'ont pas été prises en compte bien qu'elles puissent être sources d'erreurs soit en constituant un puits additionnel direct de radicaux nitrate, soit en constituant un puits indirect de composés organiques volatils puisqu'elles contribuent à faire évoluer la chaîne réactionnelle jusqu'à la production de radicaux OH.

Les résultats que nous avons obtenus concordent de façon satisfaisante avec ceux rapportés dans la littérature (cf. tableau V.2). Les résultats issus des travaux antérieurs sont d'autant plus proches des nôtres que l'impact de la chimie secondaire, non prise en compte dans ces travaux, s'est trouvé réduit par les conditions opératoires.

Ainsi, on observe un très bon accord avec nos résultats quand la source de radicaux NO_3 est la dissociation de N_2O_5 ^[104,140]. Par contre quand la source de radicaux est un mélange $\text{NO}_x + \text{O}_3$ ^[168], la constante de vitesse de la réaction V.2 est surestimée. On peut expliquer ces observations de la façon suivante : quand la source de radicaux est N_2O_5 , toute consommation de NO_3 (par l'oxydation du COV par exemple) déplace l'équilibre V.3 et accélère la décomposition de N_2O_5 . Il y a donc production de NO_2 .



Dans le cas de l'acétaldéhyde, la première étape d'oxydation conduit à la production de radicaux peroxyacétyle (réaction V.4). Ces radicaux, étant en équilibre avec le PAN par l'intermédiaire de NO_2 (réaction V.5), de fortes concentrations en NO_2 vont contribuer à abaisser considérablement les concentrations des radicaux peroxyacétyle et donc ralentir considérablement la chaîne d'oxydation suivant la formation du PAN.



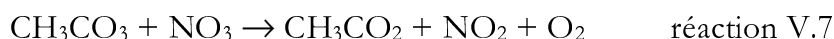
L'utilisation de N_2O_5 comme source de NO_3 permet donc de générer, simultanément et de façon stoechiométrique, les radicaux peroxyacétyle et le NO_2 nécessaire pour les « piège » sous forme de PAN.

Au contraire, la présence de concentrations conséquentes d’ozone contribue à abaisser les concentrations en NO₂ par la réaction



et donc à favoriser la décomposition du PAN et la poursuite du mécanisme d’oxydation. Par ailleurs, la présence d’ozone favorise l’interconversion HO₂/OH.

Les radicaux peroxyacétyle constituant un puits de radicaux nitrate (réaction V.7) et les radicaux OH un puits de COV, les auteurs qui, contrairement à nous, n’ont pu prendre en compte fiablement la chimie secondaire, ont été conduit à surestimer la constante COV + NO₃.



T° (K)	Constante de vitesse NO ₃ + CH ₃ CHO	Constante de vitesse corrigée	Source NO ₃	Méthode	Ref.
300	(1.2±0.3)x10 ⁻¹⁵	(2.8±0.7)x10 ⁻¹⁵ *	NO ₂ + O ₃	décroissance de N ₂ O ₅	[168]
298±1	(1.34±0.28)x10 ⁻¹⁵	(2.08±0.43)x10 ⁻¹⁵ *	N ₂ O ₅	décroissance de N ₂ O ₅	[104]
299±1	(2.1±0.4)x10 ⁻¹⁵	-	N ₂ O ₅	dérivée des concentrations et simulation	[140]
298	(2.7±0.4)x10 ⁻¹⁵	(6.0±0.9)x10 ⁻¹⁵ **	N ₂ O ₅	Cinétique relative au propène	[166]
298	(2.74±0.07)x10 ⁻¹⁵		N ₂ O ₅	Réacteur à écoulement (1.2torr) décroissance de NO ₃	[169]
298	(2.74±0.07)x10 ⁻¹⁵			Etude biblio- graphique	[144]
298	(2.1±0.7)x10 ⁻¹⁵		NO _x + O ₃	ce travail	

Tableau V.2 : Comparaison des constantes cinétiques déterminées pour la réaction NO₃ + acétaldéhyde. Les valeurs corrigées ont été recalculées sur la base de déterminations nouvelles de la constante d’équilibre de N₂O₅ (*) ou de la constante cinétique du propène(**) - voir texte.

La valeur proposée par Dlugokenski et al^[169] est, de loin, celle qui présente l’intervalle de confiance le plus réduit. C’est, d’ailleurs, ce qui fait de cette valeur l’unique valeur retenue par Atkinson et al^[144] à l’issue de leur étude bibliographique. Cette valeur présente, néanmoins, un désaccord significatif avec la valeurs que nous avons déterminées ainsi que celle proposée par Cantrell et al^[140] et Atkinson et al^[104].

Les expériences de Morris et Niki^[168] cumulent les risques de surestimation que nous avons mis en évidence précédemment. Ces auteurs ont utilisé N₂O₅ comme source de radicaux NO₃ ; leur analyse ne pouvait tenir compte des réactions, inconnues à l’époque, entre radicaux peroxy et NO₃ et le suivi cinétique de l’avancement de la réaction ne repose que sur la mesure de la décroissance N₂O₅. L’ensemble de ces raisons nous ont conduit à rejeter la valeur proposée par ces auteurs.

La constante publiée par Hannachi^[166] semble être en assez bon accord avec l'ensemble des autres déterminations. Cependant, les redéterminations récentes de la constante cinétique de la réaction $\text{NO}_3 + \text{propène}$ ($2.54 \times 10^{-15} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, Atkinson et al^[144]) nous conduisent à « corriger » ce résultat. On obtient, alors, une valeur tout à fait discordante. Bien que les raisons de cet écart n'ont pu être mis en évidence, nous avons été contraints d'éliminer cette détermination de notre analyse statistique.

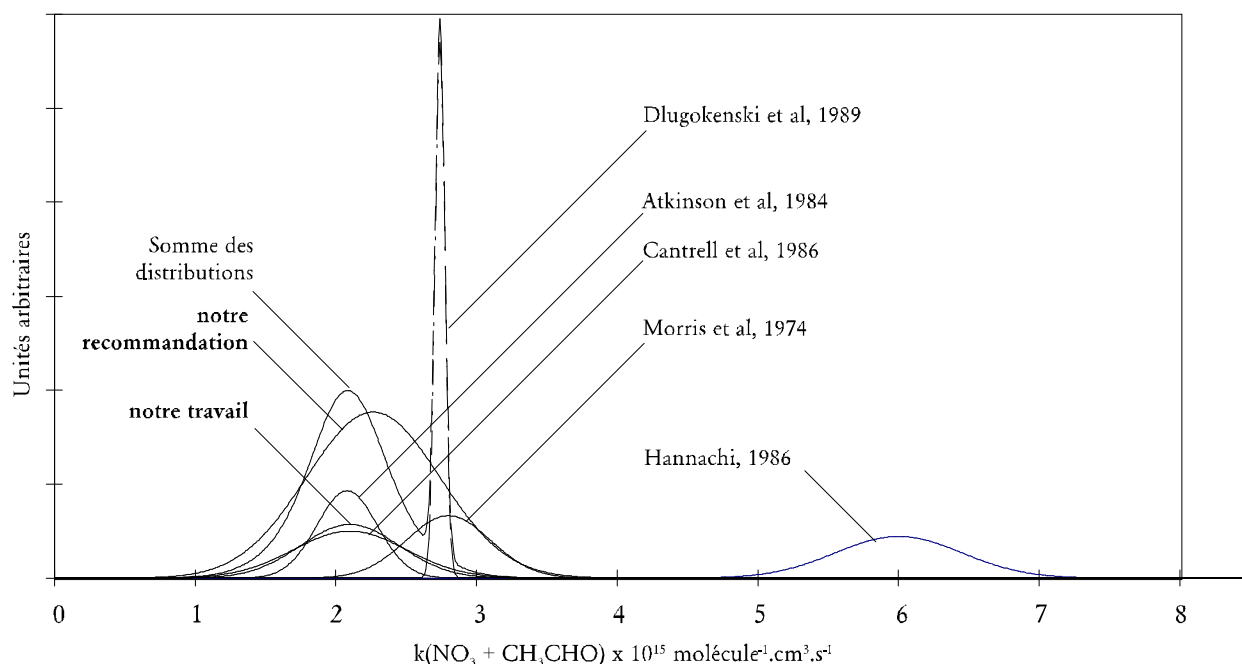


Figure V.2 : Comparaison des distributions associées aux résultats expérimentaux normés à 1 et aux valeurs recommandées normées à 4 pour la constante cinétique de la réaction entre l'acétaldéhyde et le radical nitrate. La somme des distributions est calculée après exclusion des données de Morris et Niki, 1974 et de Hannachi et al, 1986.

En procédant à une analyse statistique selon le même principe que celui présenté plus haut, on peut reconstruire les distributions présentées par la figure V.2. L'ajustement des paramètres d'une courbe gaussienne approchant la somme des distributions associées aux résultats retenus nous permet de recommander la valeur de $(2.26 \pm 0.94) \times 10^{-15} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour la constante cinétique de la réaction V.2.

V.1.3 Réactivité du propionaldéhyde vis à vis de NO_3

A ce jour, seule une étude de la cinétique de la réaction $\text{NO}_3 + \text{propionaldéhyde}$ avait été menée. Il s'agit des récents travaux de D'Anna et al^[170] par cinétique relative qui ont conduit à la constante rapportée dans le tableau V.3. Comme on peut le constater, notre détermination est en accord avec cette études dans la limite des incertitudes associées.

T° (K)	Constante de vitesse $\text{NO}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	Source NO_3	Méthode	Ref.
298	$(5.7 \pm 0.4) \times 10^{-15}$	N_2O_5	Cinétique relative au propène	[170]
298	$(4.5 \pm 0.9) \times 10^{-15}$	$\text{NO}_x + \text{O}_3$		ce travail

Tableau V.3 : Comparaison des constantes cinétiques déterminées pour la réaction $\text{NO}_3 + \text{propionaldéhyde}$.

Deux arguments expliquent le fait que nous ne puissions pas recommander ici de valeur précise pour la constante cinétique de la réaction $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} + \text{NO}_3$. D'une part les incertitudes que nous avons mis en évidence quant à la chimie secondaire du nitrate de peroxypropionyle (cf. IV.3.3) peuvent avoir rendue imprécise notre prise en compte de la production de radicaux OH.

D'autre part, le peu de valeurs publiées ne nous permet pas de trancher entre celle de notre étude et celle de D'Anna et al^[170].

V.1.4 Evolution de la réactivité des aldéhydes vis à vis de NO_3 - Mécanisme

En complétant nos déterminations des constantes cinétiques des réactions, vis à vis du radical nitrate, du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et du propionaldéhyde par celles du butanal, du pentanal et de l'hexanal récemment publiés par D'Anna et Nielsen^[170], on peut étudier l'évolution de la réactivité de NO_3 sur les aldéhydes au long d'une chaîne homologue d'aldéhyde.

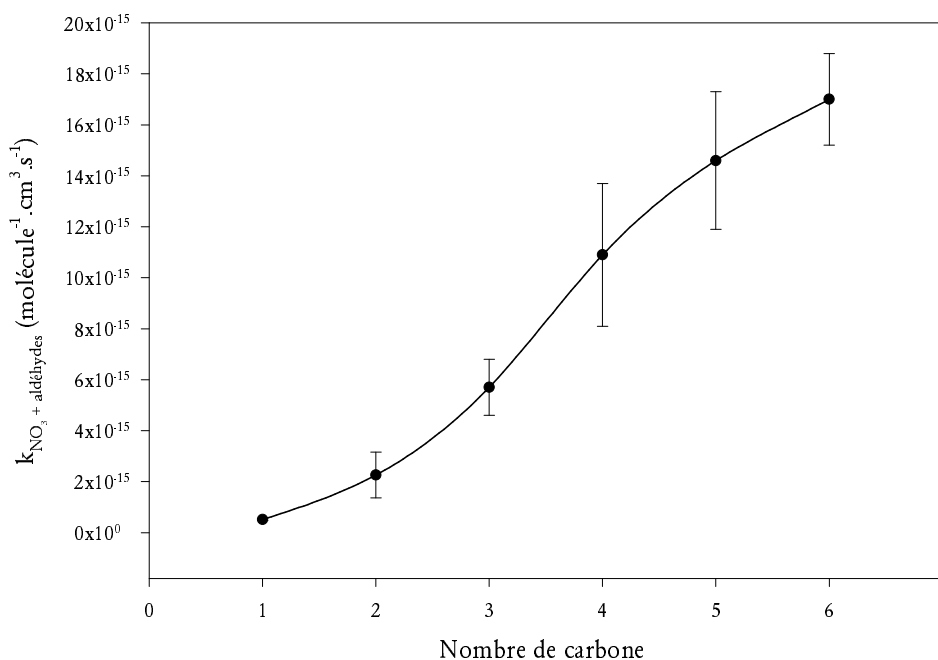


Figure IV.4 : Evolution de la réactivité de NO_3 vis à vis des aldéhydes avec l'allongement de la chaîne carbonée.

La vitesse de la réaction du radical nitrate s'accroît avec la longueur de la chaîne alkyle. Bien que cet accroissement semble ralentir pour les chaînes les plus longues, aucune extrapolation ne peut être faite concernant les constantes de vitesse des aldéhydes comportant plus de 6 atomes de carbone compte tenu des incertitudes affectant les données utilisées.

Par ailleurs, on ne peut absolument pas attribuer l'augmentation de réactivité aux réactions d'arrachement d'hydrogène par NO_3 sur la chaîne alkyle elle-même. D'une part, une telle hypothèse serait en contradiction avec le mécanisme réactionnel qui a permis la reproduction des résultats de nos expériences. D'autre part, si on approxime la réactivité propre de la chaîne alkyl comme étant la moitié de celle de l'alcane linéaire ayant le double de carbone (exemple : $k(\text{éthyl}+\text{NO}_3) \rightarrow k(\text{butane}+\text{NO}_3)/2$), alors, on obtient seulement une augmentation de la réactivité de l'ordre 6.0×10^{-17} molécule $^{-1}$.cm 3 .s $^{-1}$ entre l'homologue inférieur et l'homologue supérieur pour une chaîne linéaire.

Quelques auteurs ont étudié la corrélation entre les constantes cinétiques des réactions avec NO_3 et des mêmes réactions avec OH au long de séries d'alcane ou d'alcène. Ils ont, pour cela, distingué les réactions d'arrachement et de celles d'addition. Ces travaux ont permis d'établir des droites de corrélation reliant le logarithme de la constante avec NO_3 à celui de la constante avec OH. Cette approche semi-empirique repose sur l'hypothèse selon laquelle les constantes de vitesse des réactions avec OH et NO_3 peuvent satisfaire une relation linéaire avec l'énergie de la liaison C-H considéré^[23].

En ce qui concerne les réactions d'arrachement d'hydrogène, Atkinson et al^[47] proposent la relation suivante à partir d'une série d'alcane, de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde :

$$\ln(k_{\text{NO}_3}) \rightarrow 6.498 + 1.611 \times \ln(k_{\text{OH}})$$

Pour leur part, Wayne et al^[23] utilisent les données concernant 13 alcanes et CH_2Cl_2 pour caractériser l'arrachement en proposant la relation

$$\ln(k_{\text{NO}_3}) \rightarrow (5.62 \pm 0.6) + (.908 \pm 0.06) \times \ln(k_{\text{OH}})$$

et pour l'addition, à partir des données de 45 insaturés

$$\ln(k_{\text{NO}_3}) \rightarrow (21.6 \pm 2) + (3.32 \pm 0.2) \times \ln(k_{\text{OH}})$$

Enfin, effectuant le même travail, Sabljic et Güsten^[171] proposent, à partir de l'étude de 67 espèces la relation caractérisant l'addition

$$\ln(k_{\text{NO}_3}) \rightarrow (20 \pm 2) + (3.2 \pm 0.2) \times \ln(k_{\text{OH}}).$$

En reportant sur un graphe les constantes cinétiques des aldéhydes vis à vis de NO_3 dont nous avons discuté les valeurs et celles des aldéhydes linéaire (butanal et pentanal) publiées par D'Anna et Nielsen^[170] en fonction des valeurs vis à vis d'OH recommandées par Atkinson et al^[51], on peut observer (Figure V.5.) que les aldehydes se distribuent selon les droites d'addition. La droite proposée par Atkinson et al^[47] doit être rejetée dans le cas de notre étude puisque le formaldéhyde et l'acétaldéhyde figurent dans l'échantillon de composés utilisé pour décrire l'arrachement.

La tendance de réactivité des aldéhydes semble difficilement compatible avec un pur processus d'arrachement d'hydrogène. Cette observation est validée par le fait que le processus d'arrachement d'hydrogène par les radicaux hydroxyles procède d'abord par addition suivie d'une élimination d'une molécule d'eau comme l'indique une dépendance en température négative des réactions $\text{HCHO} + \text{OH}$ et $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{OH}$ ^[144]. En effet, les processus d'arrachement vrai, c'est à dire en une seule étape, sont caractérisés par de fortes énergies d'activation^[16] qui induisent des dépendances en température marquées et positives alors que les processus d'addition-élimination présentent des énergies d'activation apparente proche de zéro. La dépendance en température de leurs constantes

cinétiques est généralement nettement moins accentuée et peut être positive comme négative.

On peut ainsi faire l'hypothèse d'une réaction d'addition du radical nitrate sur la fonction carbonyle formant un adduit. Cet adduit peut alors se décomposer selon deux voies soit pour redonner les réactifs soit pour évoluer par rupture de la liaison C-H aldéhydique et élimination d'une molécule d'acide nitrique (réaction V.8).

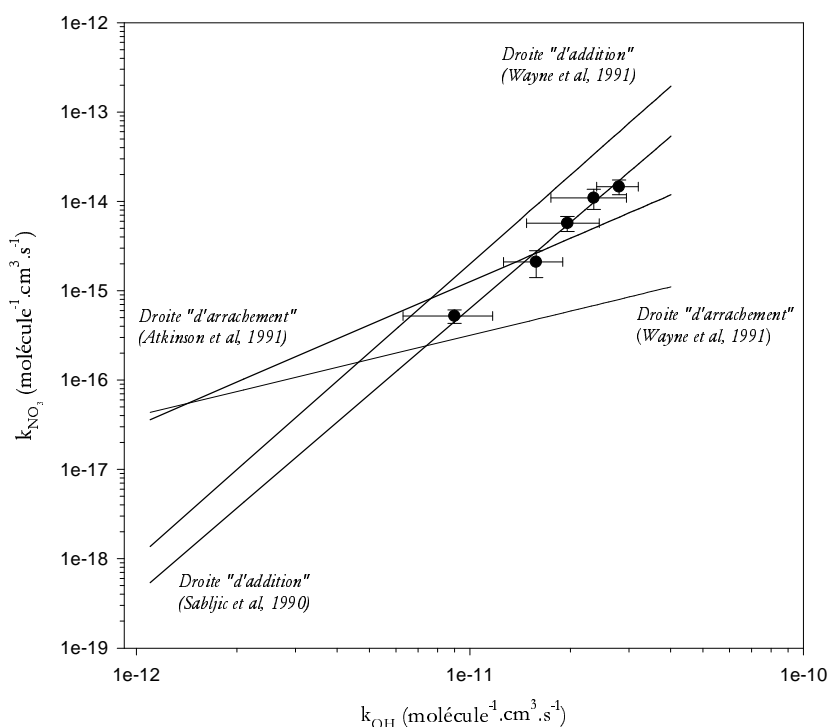
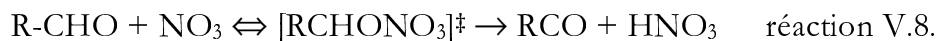


Figure V.5 : Logarithme des constantes de vitesse pour les réaction avec NO_3 en fonction du logarithme des constantes de vitesse pour les réaction avec OH - tracé des droites de corrélation rapporté dans la littérature et des points expérimentaux de la série d'aldéhyde

Une seule étude a porté sur la dépendance en température d'une réaction aldéhyde + NO_3 . Les travaux de Dlugokenski et al^[169] ont ainsi mis en évidence une dépendance en température positive à basse pression de la réaction acétaldéhyde + NO_3 ($E_a/R = -1860 \pm 300$ K). Afin de rendre compte de ce résultats, il est nécessaire de considérer un diagramme d'énergie potentielle de la forme de celui présenté par la figure V.6, c'est à dire présentant un « saut de potentiel » entre les réactif et l'adduit inférieur à celui entre l'adduit et les produits.

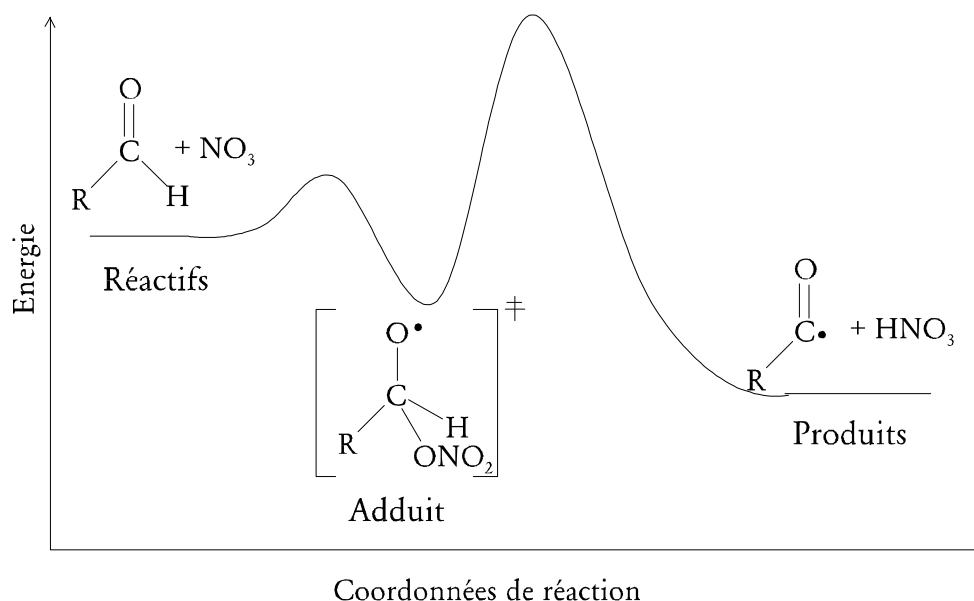


Figure V.6 : Diagramme hypothétique d'énergie potentielle pour les réaction entre les aldéhydes saturés et NO_3 .

Néanmoins, ces observations sur le mécanisme d'arrachement de l'hydrogène aldéhydique ne nous permettent pas d'expliquer la relative discordance entre les valeurs de constante cinétique $\text{NO}_3 + \text{CH}_3\text{CHO}$ mesurée à pression atmosphérique et celle publiée par Dlugokenski et al.^[169] (cf. V.1.2) à basse pression. Il pourrait être nécessaire de mener des investigations systématiques permettant de connaître l'effet de la pression sur les constantes cinétiques aldéhydes + NO_3 .

Des mesures supplémentaires de constantes cinétiques de réactions d'aldéhydes longs saturés avec NO_3 et avec OH sont, par ailleurs, nécessaires afin de confirmer la tendance de réactivité illustrée par la figure V.4.

V.2 Réactions entre les radicaux peroxyacyle et NO_3

Une seule équipe de recherche avait, à ce jour, étudié la réactivité des radicaux peroxyacyle vis à vis de NO_3 et seules deux études avait donc été menées^[60,61].

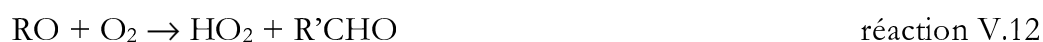
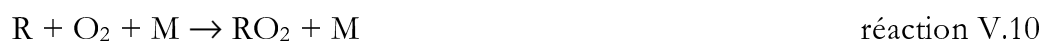
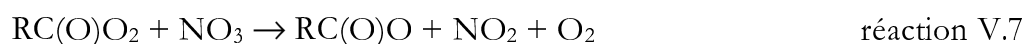
T° (K)	Constante de vitesse $\text{NO}_3 + \text{CH}_3\text{CO}_3$	Méthode	Ref.
300-403	20×10^{-12}	Réacteur à écoulement lent - études préliminaires	[60]
403-443	$(4 \pm 1) \times 10^{-12}$	Réacteur à écoulement	[61]
295 ± 2	$(3.2 \pm 1.4) \times 10^{-12}$		ce travail
T° (K)	Constante de vitesse $\text{NO}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_3$	Méthode	Ref.
298 ± 2	$(2.5 \pm 1.2) \times 10^{-15}$		ce travail

Tableau V.4 : Comparaison des constantes cinétiques déterminées pour les réactions $\text{NO}_3 +$ peroxyacyles.

Nos résultats concordent avec les résultats les plus récents et les plus fiables obtenus par Canosa-Mas et al. Cette concordance entre nos résultats obtenus vers 300 K et ceux de cette équipe obtenus vers 400 K confirme la faible dépendance avec la température de cette constante cinétique qu'avaient pu observé Canosa-Mas et al entre 403 et 453 K.

La constante cinétique de la réaction entre les radicaux peroxypropionyle et NO₃ n'avait jamais été déterminée. La valeur que nous avons obtenue semble indiquer que la longueur de la chaîne aliphatique a peu d'influence sur cette réactivité. Il faut cependant noter qu'elle a été déterminée avec plus d'imprécision à cause de la mauvaise maîtrise de la chimie secondaire intervenant dans les expériences que nous avons menées et du fait que nous n'avons pas réalisé d'expériences spécifiquement destinées à améliorer la sensibilité de ce paramètre dans les simulations, c'est à dire en injectant à nouveau un mélange précurseur de NO₃ quand il n'y plus d'aldehyde et que les concentration en PPN sont encore élevées.

L'impact atmosphérique des réactions entre les radicaux peroxyacycle et NO₃ concerne principalement les taux nocturnes de radicaux hydroxyle. La séquence d'équation suivante permet de dégager le mécanisme de cette production :



Deux autres réactions contribuent à renforcer l'effet de ce mécanisme :

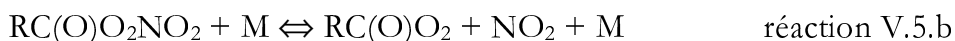


Plusieurs remarques peuvent être faites concernant l'efficacité de ce cycle. Tout d'abord, il est sans aucun doute plus efficace dans la couche limite atmosphérique que dans la troposphère libre. La raison principale est liée à la température qui est bien inférieure dans la troposphère libre à celle rencontrées dans les basses couches de la troposphère. En effet, d'une part, une élévation de la température accélère la décomposition des PANs et de N₂O₅ augmentant ainsi les taux de production des deux protagonistes de la réaction qui nous intéresse ici. D'autre part, les réactions V.6 et V.13 présentent des dépendances en températures positives fortement marquées.

Canosa-Mas et al^[61] ont effectué un certain nombre d'études de modélisation afin d'évaluer l'impact de cette réaction sur les niveaux d'OH nocturne. Leurs simulations ont été menées soit selon des scénarii « typique » soit, au contraire, en étroite corrélation avec les résultats de campagnes de terrain au cours desquelles des espèces chimiques clés avaient été mesurées. Leurs résultats suggèrent que des niveaux de 10^4 - 10^5 molécules.cm⁻³ représentant de 1% à 15% des niveaux diurnes pourraient être atteints.

Par ailleurs, ces calculs permettent d'expliquer, dans une certaine mesure, l'évolution temporelle des concentrations de radicaux NO₃ et RO₂, mesurés simultanément par Mihelcic et al^[172] au Schauinsland et révèlent ainsi un autre aspect de l'introduction de cette réaction dans les mécanismes de chimie de l'atmosphère : elle constitue une source supplémentaire de radicaux peroxy la nuit.

Par ailleurs, en dehors des phénomènes de déposition, les PANs, possèdent, en absence de NO, extrêmement peu de puits chimiques. Dans cette situation, on considèrerait, jusqu'à présent, le mécanisme principal de consommation des PANs comme constitué par les réactions de type RCO₃ + RO₂ ou RCO₃ + RCO₃ qui contribuent à l'abaissement des concentrations en radicaux peroxyacyle et déplacent ainsi l'équilibre V.5.



On mesure aujourd'hui que la réaction RCO₃ + NO₃ peut, en fonction des concentrations en radicaux nitrate, constituer un puits important de radicaux peroxyacyle et déplacer significativement l'équilibre établi avec les PANs. Dans des conditions de très fortes teneurs en NO₃ telles qu'il en a été mesuré par Platt et al^[29,34] (cf. I.2.1.2), cette réaction peut réduire très fortement la durée de vie chimique des PANs.

Un autre aspect de la physico-chimie des PANs et de N₂O₅ est à prendre en compte pour évaluer l'impact potentiel de la réaction V.7. Chacune de ces deux espèces est en équilibre avec l'un des réactifs de la réaction V.7.



Les deux équilibres impliqués présentent de fortes dépendances en température^[102] dont les variations relatives sont, en plus, très proches l'une de l'autre.

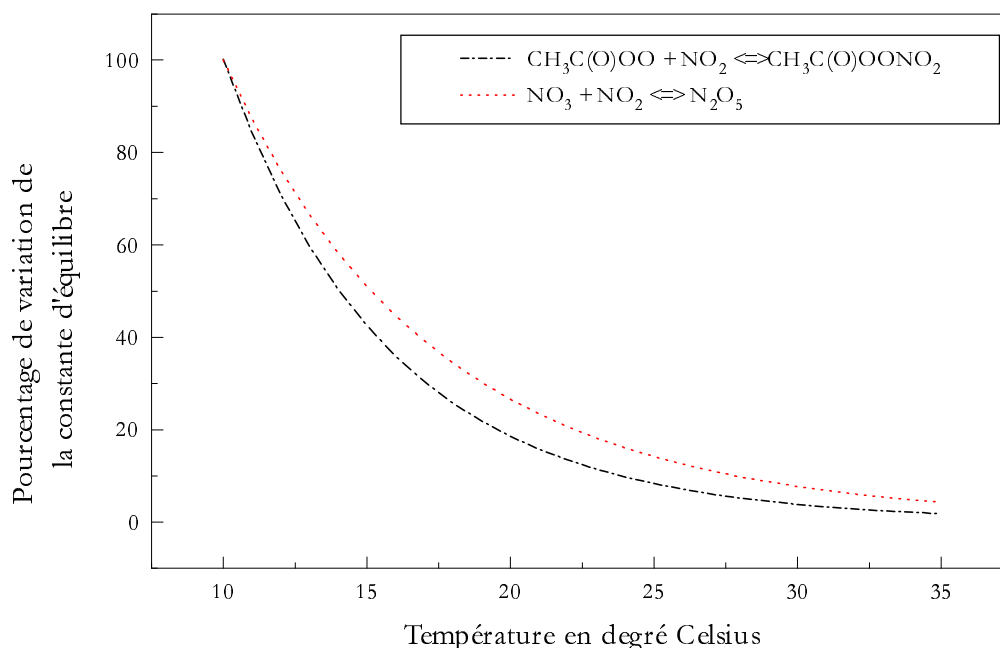
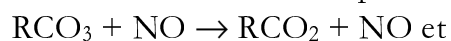


Figure V.7 : Evolution relative des constantes d'équilibre des réactions V.3 et V.5- le niveau 100% est fixé arbitrairement à 10°C. - données De More et al^[102]

Les productions de PANs et de N₂O₅ sont favorisées par les mêmes situations physico-chimiques de l'atmosphère : une composition présentant des concentrations en NO suffisamment faibles pour limiter les réactions du type :



et des concentrations en NO₂ élevées pour déplacer les équilibres V.3 et V.5. Dans les deux cas, des températures faibles constituent une situation favorable. Formés dans le même environnement, ils peuvent être transportés dans la même masse d'air et en cas de réchauffement se décomposer simultanément, produisant ainsi les réactifs de la réaction V.7. Ce scénario peut ainsi constituer un mécanisme de transport conjoint de réservoir de NO₃ et de radicaux organiques. Il peut donc y avoir extension à l'échelle régionale - la durée de vie de N₂O₅ est limitée à une nuit par la photolyse de NO₃ - une chimie initiée à l'échelle locale.

V.3 Réaction entre les radicaux hydroperoxyde et les radicaux nitrate

La réaction entre NO₃ et HO₂ a été suggérée dès 1985 par Cantrell et al^[123] afin d'expliquer les résultats obtenus lors d'expériences de réactivité des radicaux NO₃ sur le formaldéhyde en chambre de simulation. Deux voies de réactions sont en compétition au cours de ce processus :



La connaissance précise de la vitesse de ces processus et donc du rapport de branchement entre la voie a et la voie b présente un intérêt fondamental par le fait que chacune de ces deux voies joue un rôle opposé à l'autre.

La réaction V.16.a constitue une étape tout à fait importante de recyclage des radicaux HO₂ en OH et participe donc à la propagation du mécanisme alors que la réaction V.16.b constitue une étape de terminaison. De nombreuses études cinétiques ont donc été menées ces dernières années. Elles ont conduit à une connaissance assez précise de la vitesse globale du processus défini par :



Néanmoins, la valeur du rapport de branchement entre la voie a et la voie b est aujourd'hui encore l'objet d'incertitudes et de controverses.

	Constante globale (molécule ⁻¹ .cm ³ .s ⁻¹)	rapport k _{V.16.a} / k _{V.16.b}	Note	Référence
HO₂ + NO₃	(4.4±1.5)x10 ⁻¹²	1/0.76		[173]
	(3.0±0.7)x10 ⁻¹²	1/0		[58]
	-	0/1	non confirmé	[174]
	3.5x10 ⁻¹²		depuis	[175]
	(4.1±0.7)10 ⁻¹²	1/0.2	étude	[147]
	(4.0±1.0)x10 ⁻¹²	pas de	bibliographique	[144]
	4.0x10 ⁻¹²	recommandation	étude	
		1/1	bibliographique	
			ajustement manuel	ce travail

Tableau V.5 : Comparaison des constantes cinétiques déterminées pour les réactions NO₃ + HO₂ d'après Atkinson et al^[144] et Le Bras et al^[59].

Comme l'indique le tableau IV.1 (« mécanisme A »), nous avons utilisé lors de nos simulation la constante globale recommandée, pour ce processus, par Atkinson et al^[144]. Cependant la reproduction de nos courbes expérimentales par simulation s'est révélée être très sensible à la valeur du rapport de branchement, notamment en ce qui concerne la courbe d'évolution temporelle du formaldéhyde. Un ajustement indiscutablement meilleur a pu être obtenu en fixant les constantes de vitesses de chacune des deux voies à la même valeur (c'est à dire 2.0x10⁻¹² molécule⁻¹.cm³.s⁻¹) considérant ainsi un rapport de branchement de 1/1.

V.4 Expérience sur les aromatiques

Les expériences que nous avons menées sur le benzène et le toluène doivent être considérées comme les premières expériences d'une étude plus globale portant sur la réactivité en phase gazeuse du cycle aromatique et sur l'impact de ses substituants sur cette réactivité.

Nos expériences d'études de la réaction entre les radicaux nitrate et le benzène ont permis de déterminer une valeur limite supérieure à la constante cinétique associée à cette

réaction d'un ordre de grandeur plus faible que les limites précédemment obtenues (cf. tableau V.5).

	Constante (molécule ⁻¹ .cm ³ .s ⁻¹)	Technique	Référence
Benzène + NO₃	<4.1x10 ⁻¹⁷ *	C.R.	[176]
	<1.7x10 ⁻¹⁷ *	C.R	[104]
	<3.2x10 ⁻¹⁷	C.R	[63]
	<1.3x10 ⁻¹⁸	simulation	ce travail

Tableau V.6 : Comparaison des données cinétiques rapportées dans la littérature^[23] concernant la réaction Benzène + NO₃.

Ce résultat montre que le cycle benzénique constitue une structure très peu réactive vis à vis de NO₃ en phase gazeuse. Néanmoins, les résultats que nous avons obtenus sur le toluène et les valeurs de constantes cinétiques compilées par Atkinson et al^[47] et par Wayne et al^[23], montrent que la présence de substituants accroît considérablement la réactivité du cycle (cf. figure V.8). Bien que, d'un point de vue macroscopique, la réaction procède également par arrachement d'un hydrogène sur l'un des substituants^[23,47,103], l'évolution des constantes cinétiques avec la substitution montre qu'il s'agit certainement d'un mécanisme en plusieurs étapes et que le cycle aromatique a besoin d'être activé afin de conférer à la molécule une réactivité suffisante. Il est vraisemblable que ce mécanisme passe par une étape d'addition avant que l'adduit formé ne se décompose, les effets inductifs des groupements permettant de faciliter cette addition et donc d'accélérer la réaction.

Il est très difficile, à l'issue des expériences présentées ici, de distinguer quelle part de nos observations est liée aux réactions avec NO₃ et quelle part à celles avec OH. Néanmoins, dans les tout premiers instants de l'expérience, les mécanismes d'oxydation du toluène induits par NO₃ conduisent à la formation de quantités de radicaux OH très importantes - significativement plus importantes que celles que nous avons été à même d'évaluer lors des expériences avec l'acétaldéhyde par exemple. Ce fait semble indiquer qu'au cours de ce processus sont produits de grandes quantités de radicaux. Cette observation indique qu'une part du mécanisme, au moins, est constitué par un éclatement du cycle aromatique, processus qui semble être le seul à même de libérer suffisamment d'espèces réactives pour produire la quantité de radicaux peroxy puis alcoxy nécessaire. Par ailleurs, nous avons interprété la détection d'acide formique comme le signe de réaction d'ozonolyse de composés insaturés produits. Ces composés sont eux-mêmes le signe d'une rupture de l'aromaticité.

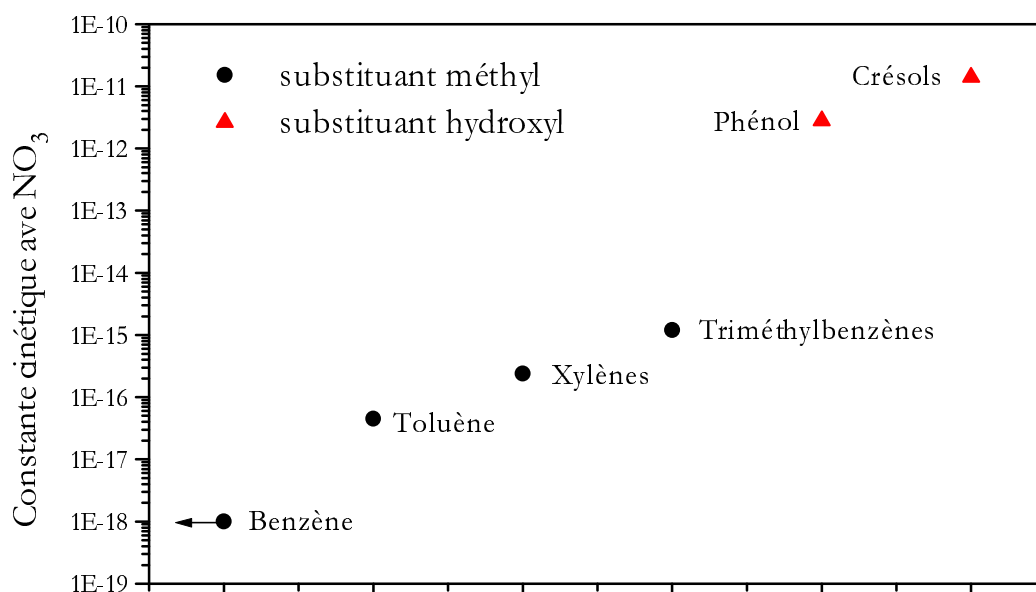


Figure V.8 : Evolution en fonction de la substitution de la réactivité des composés aromatiques vis à vis de NO_3 . Moyenne par famille de composés des constantes cinétiques rapportées par Wayne et al^[23] sauf pour le benzène (notre travail).

A contrario, l'observation d'un aérosol très dense apparaissant en cours d'expérience, nous semble être le signe, de la formation d'espèces très polaires ou de masse moléculaire importante. Si tel était le cas, cela serait compatible avec la formation de produits dans lesquels le cycle aromatique aurait été préservé.

Andino et al^[157] ont étudié la réactivité du cycle aromatique des alkylbenzènes en combinant des calculs *ab initio* avec la compilation de données expérimentales. Ils relèvent que les bilans de carbone lors des expériences de laboratoires sont très rarement supérieurs à 50% et concluent, de la confrontation de leurs travaux théoriques aux expériences, que les produits de réaction ayant conservé leur cycle aromatique représentent certainement une part importante du carbone manquant.

Nos travaux nous conduisent aux mêmes conclusions et il nous apparaît indispensable dans la suite des études portant sur les aromatiques de mettre les techniques susceptibles d'augmenter significativement la fraction de carbone analysé.

Deux aspects sous-tendent cette nécessité : D'une part, un aspect mécanistique - il s'agit de recueillir l'information permettant de bâtir les schéma d'oxydation qui permettront de décrire l'ensemble du processus et, d'autre part, un intérêt environnemental puisque les produits aromatiques de réactions observés^[159,177] ou prévus^[157] tels que les crésols, les nitrocrésols et les nitroarènes présentent de forte toxicité pour l'homme.

Ces expériences indiquent qu'il est nécessaire, afin de porter l'effort analytique sur la résolution de la composition de la phase particulaire en parallèle à l'analyse de la phase gazeuse, de maîtriser la chimie troposphérique des composés aromatiques.

V.5 Impact de la chimie secondaire dans les expériences impliquant NO₃ en chambre de simulation.

La base de données cinétiques concernant les réactions du radical nitrate avec les composés organiques volatils s'est développée dès le milieu des années soixante-dix. Les études menées en réacteurs statiques ou à écoulement lent constituent la majeure partie des expériences qui ont contribué à sa constitution. La quasi-totalité de ces expériences utilise comme méthode de détermination des constantes cinétiques soit la méthode de cinétique relative soit la mesure de la consommation additionnelle de N₂O₅.

Cependant, ces dix dernière années, des progrès conséquents ont été réalisés dans la connaissance des réactions radicalaires impliquant NO₃ et, en particulier, celles entre NO₃ et les radicaux HO₂ ou RO₂^[147,178-183]. Plus récemment les travaux de Canosa-Mas et al^[61] sont venus étendre ces données aux radicaux peroxyacyle.

La prise en compte de l'impact de ces processus sur la chimie de l'atmosphère en général et sur les niveaux de radicaux OH nocturnes en particulier a été entreprise^[6,8,61]. Cependant, la prise en compte de ces réactions en tant qu'artefact potentiel lors des études n'a été qu'à peine abordée. Seuls Hjorth et al^[127] ont identifié un tel artefact par une décroissance inattendue des produits de réaction peroxy-nitrés du 2,3-diméthyl-2-butène qu'ils ont pu attribuer à une réaction du type RO₂ + NO₃. Pourtant, chacune de ces deux méthodes se révèle particulièrement sensible à cette chimie secondaire.

V.5.1 Impact sur les résultats obtenus par la méthode par décroissance de N₂O₅.

La méthode par mesure de la décroissance additionnelle de l'hémipentoxyde d'azote, repose sur le seul suivi des concentrations de N₂O₅ en équilibre avec celle de NO₃ selon la réaction :



On détermine la décroissance de N₂O₅ dans l'enceinte en absence de composé organique puis celle en présence de diverses concentrations de l'espèce à étudier. La constante est enfin déduite de la décroissance en présence du produits, corrigée de la décroissance « N₂O₅ seul ». Cette approche peut conduire à des résultats erronés si un autre mécanisme consomme NO₃ à une vitesse non-négligeable devant celle du mécanisme étudié. Or on a pu voir qu'en absence de NO - c'est toujours le cas dans les expériences impliquant NO₃ - l'une des voies importantes de réduction des radicaux peroxy en radicaux alcoxy est leur réaction sur NO₃. Cette consommation additionnelle de radicaux nitrate induit inévitablement une consommation additionnelle de N₂O₅ dont la part sera très difficile à évaluer. La constante cinétique est alors surévaluée. Nos expériences nous ont fournis un certain nombre de preuves expérimentales de l'erreur potentielle que peut induire une telle approche.

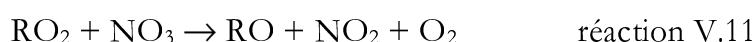
Les expériences d'étude de la réaction entre NO₃ et le benzène (cf. IV.4.2) nous ont permis de repousser la valeur limite par une approche très simpliste

(benzène + NO₃ → produit). On observe que c'est la mesure absolue du benzène qui nous permet de nous affranchir du risque d'erreurs induites par la chimie secondaire. La concentration du radical nitrate est alors légèrement surestimée ce qui montre que, même très affaiblie, la chimie secondaire peut affecter les valeurs de NO₃. Par cette méthode nous avons déterminé une valeur limite $k_{\text{C}_6\text{H}_6+\text{NO}_3} \leq 1.3 \times 10^{-18} \text{ molécules}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Une approche équivalente à la méthode par décroissance de N₂O₅ aurait consisté à n'ajuster que la courbe simulée de NO₃. Cette méthode conduit à une valeur limite de $k_{\text{C}_6\text{H}_6+\text{NO}_3} \leq 4.5 \times 10^{-17} \text{ molécules}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Une telle valeur provoquerait une consommation du benzène de plus de 50% entre le début et la fin de l'expérience alors que la disparition observé n'est au maximum que de 4%.

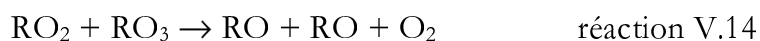
Dans le cas discuté ici, seule la mesure du composé organique nous permet d'éviter ce type d'erreur grâce notamment au fait que le benzène est très peu réactif, ce qui limite les risques que la chimie secondaire puissent affecter significativement ses concentrations. Cependant dans la plupart des autres situations, ce risque existe. Seules une prise en compte globale du processus et une approche par simulation peuvent alors permettre d'atteindre la constante cinétique au moyen d'un réacteur statique.

L'artefact que nous avons mis en évidence n'intervient pas seulement dans le cas de réactions de NO₃ lentes. En effet, si un processus d'attaque par NO₃ est rapide la quantité de radicaux produit par ce processus est grande et donc la chimie secondaire est plus active. Dans ce cas, les réaction NO₃ + COV sont plus rapides mais aussi, de façon corrélée, les concentrations en RO₂, par exemple, sont plus élevées et, donc, les réactions RO₂ + NO₃ sont, elles aussi, plus rapides.

La situation d'étude de réactions rapides est cependant plus favorable. En effet, il y a compétition entre les réactions de type



et



Les réactions entre radicaux peroxyde de RO₂ + RO₂ viennent donc limiter les effet de la réaction V.11. Or, à quantité de radicaux NO₃ égale, l'accroissement de la vitesse de la réaction V.14 est quadratique avec l'augmentation des concentrations de radicaux RO₂, alors qu'elle n'est que linéaire pour la réaction V.11. Une augmentation des niveaux de radicaux peroxyde défavorise donc les réactions entre ces radicaux et NO₃ et tend à diminuer l'ampleur de l'artefact.

D'une façon générale, l'approche par la seule mesure de N₂O₅ conduit à une surestimation des constantes cinétiques étudiées.

V.5.2 Impact sur les résultats obtenus par cinétiques relatives.

La méthode de détermination d'une constante cinétique par étude relative (ou compétitive) est l'une des méthodes les plus employées en cinétique chimique de la phase gazeuse pour les études de la réactivité de NO₃, d'OH ou même de l'ozone.

Cette méthode est basée sur la comparaison des vitesses de décroissance de deux composés organiques consommés par le même agresseur. La constante cinétique vis à vis de cet agresseur est connue pour le composé de référence et à déterminer pour le composé étudié.

L'application à la réactivité de NO₃ de cette méthode a été, et est toujours, très largement développée. Or, cette méthodologie est, elle aussi, affectée par l'importance de la chimie secondaire dans les processus impliquant le radical nitrate.

En effet, nos expériences nous ont permis de mettre en évidence la production de très fortes teneurs en radicaux OH dans les expériences impliquant le radical nitrate. Des concentrations comparables à celles qui sont obtenues dans les expériences où l'on produit spécifiquement OH - de l'ordre de 10⁶-10⁷ molécules.cm⁻³ - ont été déterminées. Ce fait constitue non seulement une difficulté dont il faut tenir compte dans l'établissement des mécanismes réactionnels et l'étude des produits de réaction, mais surtout, il constitue une source d'erreur potentiellement importante lors de la mise en place d'expérience compétitive. Les conditions opératoires du protocole « faible ozone » sont très proches de celles utilisées dans certaines expériences compétitives (voir, par exemple, Kartoudis et al^[66] ou D'Anna et al^[170]), il est donc probable que des concentrations en radicaux OH comparables aient été obtenues lors de ces études.

Dans ce cas, la consommation du produit étudié, comme celle du produit de référence, n'est plus seulement due à NO₃ mais aussi à OH. Le rapport des vitesses de disparition n'est, alors, plus fonction du seul rapport des constantes cinétiques des deux produits avec NO₃ mais comporte une composante reliée au rapport des constantes cinétiques des deux produits avec OH.

Si ces deux rapports sont relativement proches l'un de l'autre, alors l'ampleur de l'erreur va être relativement limitée. Cependant, si ces deux rapports ont des valeurs très différentes, alors l'erreur peut prendre des proportions très importantes.

Ainsi, si la référence réagit significativement plus rapidement avec OH que le produit étudié, alors que leurs constantes sont proches vis à vis de NO₃, la constante déterminée vis à vis de NO₃ sera sous-estimée. Au contraire, si c'est le produit étudié qui est consommé de façon plus importante par OH, la constante sera surestimée.

Bien que les gammes de concentrations d'OH que nous avons observées soient significativement plus faibles que celle de NO₃ (10⁵<[OH]<10⁷ contre 10¹⁰<[NO₃]<10¹² molécules.cm⁻³), ce risque d'erreur reste important puisque les constantes de vitesses des réactions avec OH sont, de plusieurs ordres de grandeur, supérieures à celle avec NO₃.

Afin de limiter l'impact de la chimie secondaire, certains auteurs^[63,170] expliquent rajouter du dioxyde d'azote au mélange réactionnel afin de favoriser^[63,170] la réaction V.15



ou, comme D'Anna et al^[170] dans le cas de l'étude de l'oxydation des aldéhydes, de bloquer un processus réactionnel



Ce procédé permet effectivement d'atténuer significativement la chimie secondaire. Cependant, il contribue à affaiblir considérablement les concentrations en radicaux nitrates en déplaçant l'équilibre V.3 vers la formation de N_2O_5 .



La consommation additionnelle par OH des composés organiques est donc ralentie mais celle initiée par NO_3 l'est aussi. Cette pratique ne permet donc pas de rendre plus fiable la méthode par cinétique relative.

V.6 Réactivité aux parois de radicaux peroxyacyle

L'un des artefacts majeurs de nos expériences, dont nous avons pu nous affranchir en l'identifiant, consiste en un processus de destruction aux parois des radicaux peroxyacyles. Bien que ce phénomène ait été identifié dès les prémices des études de la chimie des PANs (voir par exemple Tsalkani^[17] et références incluses), très peu de travaux ont porté sur la réactivité chimique de ce phénomène. On relève néanmoins, deux études^[151,152] menées dans le but de quantifier l'ampleur de tels mécanismes.

Langer et al^[152] ont pu assimiler cette destruction à un phénomène du premier ordre en s'appuyant sur leur résultats expérimentaux et ceux de Schurath et Wipprecht^[151]. Ils ont pu en faisant varier le rapport surface sur volume (S/V) d'un réacteur en pyrex, déterminer une relation entre la fréquence de destruction et ce rapport. Selon un schéma du type



, ils proposent la relation suivante : $k_{\text{V.17}} = \epsilon \cdot \frac{S}{V}$ avec $\epsilon \leq 7.3 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

Si on utilise cette relation et en considérant que le rapport S/V de la chambre de simulation est d'environ 0.09 cm^{-1} , la constante $k_{\text{V.17}}$ prend alors la valeur limite supérieure de 0.65 s^{-1} .

Les constantes, ajustées afin de permettre la reproduction numérique de nos données expérimentales, ont varié au sein de l'intervalle $0.1 \text{ s}^{-1} < k_{\text{V.17}} < 7 \text{ s}^{-1}$ avec une valeur moyenne de 0.7 s^{-1} . On observe que du point de vue de l'ordre de grandeur, nos résultats sont compatibles avec ceux de Langer et al, bien que légèrement trop grands. Par ailleurs, la grande variabilité des valeurs ajustées n'a pu être interpréter autrement que par la variabilité de l'état de surface des parois ce qui semble indiquer que ce processus est très sensible à la composition de la phase adsorbée. Le fait que les valeurs que nous avons utilisées soient plus élevées que celle proposée par Langer et al peut être dû soit au fait que lors de l'expérience de l'acide nitrique adsorbé aux parois a pu affecter le coefficient de collage (γ : « sticking coefficient » ^[144,151,152]) soit au fait que l'ensemble des surfaces à

l'intérieur du réacteur ne soit pas en Pyrex puisqu'une partie mineure est constitué de Dural, de Téflon, d'inox ou d'or.

Afin d'atténuer ce phénomène qui entre en compétition avec l'une des réactions importantes dans ces études - c'est à dire $\text{RCO}_3 + \text{NO}_3$ - la confrontation de ces expériences à des expériences réalisées au sein d'une chambre de simulation présentant un meilleur rapport S/V est prévue. Enfin, l'étude fine de la dégradation des PANs seuls dans notre enceinte devrait contribuer à apporter des réponses à ces questions.

Conclusion

Dès sa détection en atmosphère réelle par Noxon et al^[25] puis par Platt et al^[26], le radical nitrate a été considéré comme un agresseur potentiel des composés organiques volatils. Plus tard les prémices de l'élucidation de sa physico-chimie lui ont conféré un rôle particulièrement important d'initiateur nocturne de l'oxydation des composés organiques. On a alors pu comprendre que son existence empêchait la nuit d'être une période de répit chimique. Plus encore, sa chimie a permis de mettre en évidence le fait que certains composés tel que le DMS, l'isoprène ou les pinènes pouvaient être oxydés plus massivement la nuit que le jour.

Il s'est alors développé une base de données cinétiques couvrant une partie importante de la masse de composés organiques volatils. Le besoin de développement de cette base de données concernant l'oxydation nocturne des composés organiques volatils reste aujourd'hui encore d'actualité. Cependant, des étapes déterminantes restent à franchir dans le domaine de l'élucidation des mécanismes chimiques pour une maîtrise des phénomènes de pollutions.

Dans ce cadre, on commence à entrevoir le rôle déterminant des réactions entre les radicaux eux-mêmes depuis les travaux qui ont permis la mise en évidence des réactions des radicaux peroxy entre eux et plus récemment entre les radicaux peroxy et le radical nitrate. Ces étapes fondamentales des processus d'oxydation prennent d'autant plus d'importance que les concentrations en NO sont faibles - ce dernier ne peut, alors, plus assurer la conversion des radicaux peroxy en alcoxy. Il s'agit donc de réactions critiques la nuit quand l'annulation de la photolyse du NO₂ ne vient plus recycler NO.

L'actualité et le futur des recherches sur le radical nitrate comporte donc trois aspects intimement liés.

- Il est nécessaire de poursuivre le développement et la certification des données cinétiques des réactions d'agression des COV par NO₃ en fonction des besoins, de la dispersion des résultats et des évolutions des flux d'émissions anthropiques.
- Les mécanismes précis des réactions d'intérêt atmosphérique restent, pour certains tels que ceux des insaturés biogéniques ou des aromatiques, très mal maîtrisés. La quantité de radicaux que leur dégradation peut engendrer, comme la nature des produits de leur oxydation, sont des inconnues qu'il convient de lever pour une meilleure prise en compte des effets de la « photochimie nocturne » sur la situation diurne et pour des questions de santé publique.
- Les réactions entre les radicaux nitrate et les autres espèces radicalaires sont des phénomènes tout à fait déterminant pour le déroulement du mécanisme d'oxydation nocturne. La base de données les concernant qui se développe aujourd'hui nous permet de mieux entrevoir leur impact atmosphérique. De façon plus indirecte, ces réactions présentent un autre intérêt. Leur connaissance, nous donne aujourd'hui des outils supplémentaires pour une relecture critique des données cinétiques COV + NO₃ qui ont été acquises.

Afin de contribuer à répondre à ces objectifs, il est nécessaire de mener, complémentairement aux autres approches adoptées par la communauté de chimistes de l'atmosphère, l'étude des mécanismes chimiques d'intérêt troposphérique dans des conditions permettant la maîtrise et la reproductibilité des conditions opératoires - ce que n'assurent pas les expériences de terrain - tout en permettant l'extrapolation fiable aux conditions de l'atmosphère - ce que ne permettent pas les expériences de cinétiques classiques.

Le travail présenté ici s'est attaché à contribuer à répondre partiellement à chacun des trois points que nous avons évoqués.

Un travail préliminaire d'un tout autre ordre a dû être mené afin de se doter de dispositifs expérimentaux, nécessaires à ces recherches, qui n'existaient pas en France : une chambre de simulation atmosphérique^[74]. Il est évident que le spectre des recherches que permet de réaliser cet outil dépasse largement les études du radical nitrate. Des expériences intéressantes la chimie de l'atmosphère diurne, supportées par les programmes de recherche nationaux Primequal et PNCA, sont d'ores et déjà en cours.

A l'issue de ce travail de conception et de mise au point technologique, nous nous sommes attachés à maîtriser le plus précisément possible les mécanismes de production du radical nitrate. Cette recherche nous a amenés à réviser le mécanisme réactionnel couramment admis, de façon à expliquer nos résultats expérimentaux mais aussi de lever des incompréhensions qui étaient rapportées par la littérature.

Un des atouts déterminants dont nous nous sommes dotés, tant en ce qui concerne l'étude de la chimie « inorganique » de NO_3 que de sa réactivité en présence de COV, est constitué par l'analyse en parallèle par spectrométrie UV-visible et par IRTF. La mesure de chacun des réactifs nous a donc permis d'adopter une approche absolue de la réactivité et de développer une méthodologie d'interprétation de nos résultats basée sur la simulation numérique des résultats expérimentaux.

Cette approche a été appliquée à l'étude de divers composés organiques parmi lesquels : l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le benzène, le toluène et indirectement le formaldéhyde.

Les expériences qui ont porté sur l'acétaldéhyde sont les plus représentatives de la puissance potentielle de l'outil et de l'efficacité de l'approche que nous avons adoptée. Elles ont permis de décrire complètement le schéma d'oxydation de cette espèce et ce jusqu'à l'étape d'oxydation ultime du COV : la production de CO_2 . Ces travaux ont montré que, dans ces conditions et grâce à la mesure presque exhaustive des espèces stables impliquées, on avait pu étudier leur réactivité vis à vis de NO_3 mais aussi les réactions entre les radicaux peroxyacétyl et NO_3 . D'un point de vue atmosphérique, ces résultats indiquent que si la réaction de NO_3 sur l'acétaldéhyde est indiscutablement un phénomène mineur d'oxydation de ce COV, les rendements en PAN sont, néanmoins, élevés. L'étude de la réaction $\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{NO}_3$ a confirmé les résultats de l'unique étude précédente^[61] et, par la même, l'importance atmosphérique de cette réaction.

Nos expériences sur le propionaldéhyde nous ont permis de mesurer la constante cinétique entre ce COV et NO_3 . Cette seconde détermination a aussi montré que l'état des

connaissances de la chimie du PPN ne permettait pas d'expliquer l'ensemble des observations liées à la chimie secondaire.

D'une façon plus générale, l'étude de la chimie des PANs, et des radicaux qui y sont associés, vis à vis de NO_3 est un domaine tout à fait important. Elle sera poursuivie en exploitant l'opportunité que représente le savoir faire de leur synthèse directe réalisée au LISA. Il s'agira alors de mettre directement en présence les PANs et NO_3 et parallèlement d'étudier le comportement des PANs seuls dans la chambre de simulation atmosphérique.

L'étude de la réactivité des aromatiques vis à vis de NO_3 a confirmé la quasi non réactivité du cycle benzénique non-activé par des substituants. Elle a révélé une chimie secondaire extrêmement active dans nos conditions expérimentales que nous avons attribuée à la présence d'ozone. La formation importante d'aérosol et la faiblesse des bilans de carbone analysé nous ont conduit à envisager la poursuite de ces recherches, avant tout, sous l'angle analytique.

De part la nature des produits secondaires attendus (insaturés, polyinsaturés...) et devant la nécessité de les préserver de l'ozonolyse, la mise au point d'une voie de production de NO_3 « zero-ozone » est programmée.

Ce travail de recherche a été l'occasion d'étudier un certain nombre de phénomènes liés au dispositif et dont la maîtrise est indispensable à l'interprétation des expériences à venir et même à l'établissement des programmes d'expériences destinées à s'affranchir des artefacts suspectés. Au premier rang de ceux-ci se trouve évidemment les réactions aux parois qui constituent un handicap expérimental bien connu mais généralement mal maîtrisé. La combinaison d'expériences préliminaires mais aussi de connaissances théoriques et expérimentales des processus hétérogènes doit, dans l'avenir, nous aider à mieux maîtriser ces facteurs se sont révélés importants.

La thèse de doctorat dont ce document constitue le mémoire est le premier travail d'envergure qui ait été mené *au moyen* de la chambre de simulation du LISA.

Pendant des années on a pu considérer que les chambres de simulation atmosphérique permettaient uniquement l'étude des processus radicaux-molécules ou même de façon macroscopique permettaient de relier composition de la phase gazeuse et production d'ozone, par exemple. Parallèlement, l'étude des processus radicaux-radicaux était considérée comme le domaine exclusif des expériences en réacteur à écoulement ou par photolyse éclair.

Notre travail montre qu'une analyse fine de la composition de la phase gazeuse associée à des méthodes d'interprétation par simulation et à la programmation d'expériences spécifiques permet aujourd'hui d'atteindre la réactivité des radicaux secondaires sous conditions atmosphériques simulées. Il est indiscutable cependant que ces travaux ne viennent qu'en complément des résultats obtenus grâce aux dispositifs plus spécifiques à l'étude des processus rapides mais aussi que la prise en compte des phénomènes radicaux-radicaux est une étape incontournable dans l'établissement des mécanismes réactionnels. L'études des mécanismes des processus d'oxydation en phase gazeuse ne peut être dissocié des études cinétiques tant les compétitions entre chemins réactionnels affectent les distributions *instantanées* des produits. Nos outils permettent de

connaître ces distributions instantanées, l'interprétation de leurs résultats passe donc par l'analyse de ces réactions intermédiaires.

Bibliographie

- [1] Goodhill, V. ; Maimonides-modern medical relevance In *XXVI Wherry memorial lecture* ; pp 463, 1971.
- [2] Finlayson-Pitts, B. J., Pitts, J. N. J. *Atmospheric chemistry : Fundamentals and experimental techniques* ; John Wiley and Sons : New-York, 1986.
- [3] Lodge, J. P. An anecdotal history of air pollution. ; Pitts, J. N., Metcalf, R. L., Grosjean, D., Ed. ; John Wiley & sons : New-York ; Vol. 10 ; 1-37., 1980.
- [4] Marenco, A., Gouget, H., Nédélec, P., Pagès, J. P., Karcher, F. ; Evidence of a long-term increase in tropospheric ozone from Pic du Midi data series : consequences : positive radiative forcing. ; *Journal of geophysical research*, 99, 16617-16632, 1994.
- [5] CEE ; Directive 92/72/CEE du Conseil des Communautés Economiques Européennes concernant la pollution de l'air par l'ozone. ; *Journal officiel des communautés européennes*, 13/10/1992, 1992.
- [6] Platt, U., LeBras, G., Poulet, G., Burrows, J. P., Moortgat, G. ; Peroxy Radicals from night-time Reaction of NO₃ with organic Compounds ; *Nature*, 348, 147-149, 1990.
- [7] Bey, I., Aumont, B., Toupance, G. ; The nighttime production of OH radicals in the continental troposphere. ; *Geophysical research letters*, 24, 1067-1070, 1997.
- [8] Kirchner, F., Stockwell, W. R. ; Effect of peroxy radical reactions on the predicted concentrations of ozone, nitrogenous compounds, and radicals. ; *Journal of geophysical research*, 101, 21007-21022, 1996.
- [9] Kirchner, F., Stockwell, W. R. ; Evaluation of operator approaches for peroxy radical-peroxy radical reactions. In *88 th meeting and exhibition of the air and waste management association.*,: San Antonio, Texas ; pp 95-TA5.02, 1995.
- [10] Monod, A., Doussin, J. F., Chebbi, A., Carlier, P. Transformations chimiques des composés organiques volatils dans la troposphère ; impact sur la qualité de l'air. ; Le Cloarec, P., Ed. ; Tecdoc-Lavoiser : Paris, 1997.
- [11] Harris, G. W., Carter, W. P. L., Winer, A. M., Pitts, J. N., Platt, U., Perner, D. ; Observations of nitrous oxide in the Los Angeles atmosphere and implication for prediction of ozone - precursor relationship. ; *Environmental Science and Technology*, 16, 414, 1982.
- [12] Penkett, S. A. Atmospheric photochemistry and its role in the generation of acidity in rain. ; Calvert, J. G., Ed. ; Blackwell Scientific Publication : Oxford ; Vol. 1 ; 327-343., 1994.
- [13] Calvert, J. G., Stockwell, W. R. ; Deviation from the O₃-NO-NO₂ photostationary state in tropospheric chemistry. ; *Canadian journal of chemistry*, 61, 983, 1983.
- [14] Ehhalt, D. H., Dorn, H. P., Hofzumahaus, A. The measurement of OH radicals in the troposphere. ; Calvert, J. G., Ed. ; Blackwell Scientific Publication : Oxford ; Vol. 1 ; 157-173., 1994.

- [15] Atlas, E. L., Li, S. M., Standley, L. J., Hites, R. A. Natural and anthropogenic organic compounds in the global atmosphere ; C.N., H., W.T., S., Ed. ; Chapman and Hall : London ; Vol. 1, 1996.
- [16] Atkinson, R. ; Gas-phase tropospheric of volatile organic compounds : 1. alkanes and alkenes. ; *Journal of physical chemistry and refence data.*, 26, 2158-290, 1997.
- [17] Tsalkani, C., Paris - Val de Marne, 1987.
- [18] Derwent, R. G., Jenkins, M. E. ; Hydrocarbons and the long-range transport of ozone and PAN across Europe ; *Atmospheric environment*, 25 A, 1661-1678, 1990.
- [19] Yu, J., Jeffries, H. E., Sexton, K. G. ; Atmospheric photooxidation of alkylbenzenes - I. Carbonyl product analyses. ; *Atmospheric environment*, 31, 2261-2280, 1997.
- [20] Le Bras, G., group, L. s. Scientific results - Oxydation of aromatic compounds ; Le Bras, G., Ed. ; Springer-Verlag : Berlin ; Vol. 3 ; 313., 1997.
- [21] Barnes, I., Becker, K. H., Klotz, B. ; A new mechanism for the gas-phase photo-oxidation of aromatic hydrocarbons involving the formation of benzene-oxide/oxepine In *Eurotrac '96* ; Borrell, P. M., Borrell, P., Cvitas, T., Kelly, K., Seiler, W. ; Computational mechanics publications. : Garmish partenkirchen ; Vol. 2, 1996.
- [22] Leighton, P. A. *Photochemistry of air pollution* ; Academic Press : New-York, 1961.
- [23] Wayne, R. P., Barnes, I., Biggs, P., Burrows, J. P., Canosas-Mas, C. E., Hjorth, J., Le, B., G., Moortgat, G. K., Perner, D., Poulet, G., Restelli, G., Sidebottom, H. ; The Nitrate radical : Physics, chemistry and the atmosphere. ; *Atmospheric Environment*, 25 A, 1-206, 1991.
- [24] Hautefeuille, P., Chappuis, J. ; De la recherche des composés gazeux et de l'étude des quelques-unes de leurs propriétés à l'aide du spectroscopie. ; *Compte rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 92, 80-83, 1881.
- [25] Noxon, J. F., Norton, R. B., Henderson, W. R. ; Observation of atmospheric NO₃ ; *Geophysical Research Letters*, 5, 675-678, 1978.
- [26] Platt, U., Perner, D., Winer, A. M., Geoffrey, W., Pitts, J. N. J. ; Detection of NO₃ in the polluted troposphere by differential optical absorption ; *Geophysical Research Letter*, 07, p 89, 1980.
- [27] Heintz, F., Platt, U., Flentje, H., Dubois, R. ; Long term observation of nitrate radicals at the Tor Station, Kap Arkona (Rügen) ; *Journal of Geophysical Research*, 101, 22891-22910, 1996.
- [28] Camy-Peyret, C., Bergqvist, B., Galle, B., Carleer, M., Clerbaux, C., Colin, R., Fayt, C., Goutail, F., Nunes-Pinharanda, M., Pommereau, J. P., Hausmann, M., Platt, U., Pundt, I., Rudolph, T., Hermans, C., Simon, P. C., Vandaele, A. C., Plane, J. M. C., Smith, N. ; Intercomparison of instrument for tropospheric measurements using differential optical absorption spectroscopy. ; *Journal of atmospheric chemistry*, 23, 51-80, 1996.
- [29] Platt, U., Perner, D., Schröder, J., Kessler, C., A., T. ; The diurnal variation of NO₃ ; *Journal of Geophysical Research*, 86, 11965-11970, 1981.

- [30] Atkinson, R., Winer, A. M., Pitts, J. N. J. ; Estimation of Night-time N₂O₅ Concentrations from ambient NO₂ and NO₃ Radical Concentrations and the Role of N₂O₅ in Night-time Chemistry ; *Atmospheric Environment*, 20, 331-339, 1986.
- [31] Plane, J. M. C., Chia-Fu, N. ; A Study of Nighttime NO₃ Chemistry by Differential Optical Absorption Spectroscopy In *Measurement of atmospheric gases* ; Schiff, H. I. ; SPIE ; Vol. 1433 ; pp 8-20, 1991.
- [32] Brauers, T., Dorn, H. P., Platt, U. ; Spectroscopic measurements of NO₂, O₃, SO₂, IO and NO₃ in maritime air In *5th European symposium on physico-chemical behaviour of atmospheric pollution* ; Restelli, G., Angeletti, G. ; Kluwer Norwell : Varese (Italy) ; pp 237-242, 1990.
- [33] Gölz, C., Janssen, C., Platt, U. ; NO₃ Initiated Nighttime Radical Chemistry : Observations and 1 D Model Calculations ; *private communication*, 1996.
- [34] Platt, U., Winer, A. M., Biermann, H. W., Atkinson, R., Pitts, J. N. ; Measurement of nitrate radical concentrations in continental air ; *Environmental Science and Technology*, 18, 365-369, 1984.
- [35] Biermann, H. W., Tuazon, E. C., Winer, A. M., Wallington, T. J., Pitts, J. N. ; Simultaneous absolute measurements of gaseous nitrogen species in urban ambient air by long path length infra-red and ultraviolet-visible spectroscopy. ; *Atmospheric Environment*, 22, 1545-1554, 1988.
- [36] Noxon, J. F., Norton, R. B., Marovich, E. ; NO₃ in the troposphere ; *Geophysical research letters*, 7, 125-128, 1980.
- [37] Dubois, R., H., F., Karbach, H. J., Platt, U. ; Nitrate radicals and particle surface area at Cape Arkona (Rügen Island) In *Seventh European symposium on physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants. The oxidizing capacity of the troposphere.* ; Larsen, B., Versino, B., Angeletti, G. ; European commission : Venice ; Vol. 1 ; pp 123-128, 1996.
- [38] De More, W., Sander, S. P., Golden, D. M., Hampson, R. F., Kurylo, M. J., Howard, C., Ravishankara, A. R., Kolb, A. R., Molina, M. J. "Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling," 1994.
- [39] Magnotta, F., Johnston, H. S. ; Photodissociation quantum yield for the NO₃ radical. ; *Geophysical Research Letters*, 7, 769-772, 1980.
- [40] Mentel, T. F., Bleilbens, D., Wahner, A. ; A study of nighttime nitrogen oxide oxidation in a large reaction chamber-The fate of NO₂, N₂O₅, HNO₃ and O₃ at different humidities. ; *Atmospheric Environment*, 30, 4007-4020, 1996.
- [41] Dentener, F. J., Crutzen, P. J. ; Reaction of N₂O₅ on tropospheric aerosols : impact on the global distributions of NO_x, O₃ and OH. ; *Journal of Geophysical Research*, 98, 7149-7163, 1993.
- [42] Li, S. M., Anlauf, K. G., Wiebe, H. A. ; Heterogeneous night-time production and deposition of particle nitrate at rural site in north America during summer 1988. ; *Journal of Geophysical Research*, 98, 5139-5157, 1993.
- [43] Bey, I. Doctorat en Sciences, Université Paris 12 - Val de Marne, 1997.
- [44] Johnston, H. S., Cantrell, C. A., Calvert, J. G. ; Unimolecular decomposition of NO₃ to form NO et O₂ and a review of N₂O₅/NO kinetics ; *Journal of geophysical research*, 91, 1986.

- [45] Hjorth, J., Notholt, J., Restelli, G. ; A spectroscopic study of the equilibrium $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$ and the kinetics of the $\text{O}_3/\text{N}_2\text{O}_5/\text{NO}_3/\text{NO}_2/\text{Air}$ system ; *International Journal of Chemical Kinetics*, 24, 51-65, 1992.
- [46] Russel, A. G., Cass, G. R., Seinfeld, J. H. ; On some aspects of nighttime atmospheric chemistry ; *Environmental Science and Technology*, 20, 1986.
- [47] Atkinson, R. ; Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the NO_3 Radical with Organic Compounds ; *Journal of Physical Chemistry Reference data*, 20, 1991.
- [48] Aschmann, S. M., Atkinson, R. ; Rate constants for the reactions of the NO_3 radical with alkanes at 296 ± 2 K ; *Atmospheric Environment*, 29, 2311, 1995.
- [49] Langer, S., Ljungstrom ; *Journal of the chemical society - Faraday Transaction*, 91, 405, 1995.
- [50] Atkinson, R., Baulch, Cox, R. A., Andson, R. S., Kerr, J. A., Troe, J. ; Evaluated kinetics and photochemical data for atmospheric chemistry, Supp IV. IUPAC submit committee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry ; *Journal of Physical Chemistry and Reference Data*, 21, 1125, 1992.
- [51] Atkinson, R. ; Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds ; *Journal of Physical Chemistry Reference data, monograph 2*, 1992.
- [52] Andreae, M. O., Ferek, R. J., Bermond, F., Byrd, K. P., Engstrom, R. T., Hardin, S., Houmère, P. D., Le Marrec, F., Raemdonk, H., Chatfield, R. B. ; Dimethyl sulfide in the marine atmosphere ; *Journal of geophysical research*, 90, 12981-12900, 1985.
- [53] Butkovskaya, N. I., Lebras, G. ; Mechanism of the $\text{DMS} + \text{NO}_3$ reaction by discharge flow mass spectrometry ; *Journal of physical chemistry*, 98, 2582-2591, 1994.
- [54] Jensen, N. R., Hjorth, J., Lohse, C., Skov, H., Restelli, G. ; Products and Mechanism of the Reaction between NO_3 and Dimethylsulphide in Air ; *Atmospheric Environment*, 25 A, 1897-1904, 1991.
- [55] Jensen, N. R., Hjorth, J., Lohse, C., Skov, H., Restelli, G. ; Reactions of the Nitrate Radical with a Series of Reduced Organic Sulphur Compounds in Air ; *International Journal of Chemical Kinetics*, 24, 839-850, 1992.
- [56] Atkinson, R., Aschmann, S. M., Winer, A. M., Pitts, J. N. J. ; Kinetics and Atmospheric Implications of the Gas-Phase Reactions of NO_3 Radicals with a Series of Monoterpenes and Related Organics at 294-2K ; *Environmental Science and Technology*, 19, 159-163, 1985.
- [57] Wayne, R. P., Smith, S. J., Cox, R. A., Hall, I. W. ; Laboratory study of the nitrate radical In *Fourth European symposium on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants* ; Angelletti, G., Restelli, G. ; D.Reidel publishing company : Stresa (Italy), 1986.
- [58] Mellouki, A., Talukdar, R. K., Bopegedera, A. M. R. P., Howard, C. J. ; ???????? ; *International Journal of Chemical Kinetics*, 25, 1993., 1993.
- [59] Le Bras, G., Becker, K. H., Cox, R. A., Moortgat, G. K., Sidebottom, H. W., Zellner, R., Barnes, I., Wayne, R. P., group), L. s. *Chemical Processes in atmospheric oxidation*.

Laboratory studies of Chemistry related to tropospheric Ozone. ; Springer-Verlag : Berlin ; Vol. 3, 1997.

[60] Biggs, P., Canosa-Mas, C. E., Hansen, K. J., Owen, P. S., Wayne, R. P. ; The thermal decomposition of peroxyacetyl nitrate in the presence of NO₃ In *Eurotrac '94* ; Borrell, P. M., Borrell, P., Cvitas, T., Kelly, K., Seiler, W. ; SPB academic publishing : Garmish partenkirchen ; pp 139-143, 1994.

[61] Canosa-Mas, C. E., King, M. D., Lopez, R., Percival, C. J., Wayne, R. P., Shallcross, D. E., Pyle, J. A., Daële, V. ; Is the reaction between CH₃C(O)O₂ and NO₃ important in the night-time troposphere ? ; *Journal of the chemical society - Faraday Transaction*, 92, 2211-2222, 1996.

[62] Gupta, P., Harger, W. P., Arey, J. ; The contribution of nitro- and methylnitro-naphthalenes to the vapor phase mutagenicity of ambient air samples. ; *Atmospheric environment*, 30, 3157-3166, 1996.

[63] Atkinson, R., Aschmann, S. M., Pitts, J. N. J. ; Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of the NO₃ Radical with a Series of Organic Compounds at 296 ± 2 K ; *Journal of Physical Chemistry*, 92, 3454-3457, 1988.

[64] Atkinson, R., Aschmann, S. M., Arey, J., Zielinska, B., Schuetzle, D. ; Gas-Phase Atmospheric Chemistry of 1- and 2- Nitronaphthalene and 1,4- Naphthoquinone ; *Atmospheric Environment*, 23, 2679-2690, 1989.

[65] Finlayson-Pitts, B. J., Hernandez, S. K., Berko, H. N. ; A new dark source of the Hydroxyl radical for relative rate measurements ; *Journal of Physical Chemistry*, 97, 1172-1177, 1993.

[66] Kartoudis, A., Université de Paris VII-rené Descartes, 1990.

[67] Hjorth, J., Lohse, C., Skov, H., Restelli, G. ; Products and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of NO₃ with CH₃SCH₃, CD₃SCD₃, CH₃SH and CH₃SSCH₃ ; *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14, 95-108, 1992.

[68] Barnes, I., Becker, K. H., Carlier, P., Mouvier, G. ; FTIR study of the DMS/NO₂/I₂/N₂ photolysis system : The reaction of IO radicals with DMS ; *International Journal of Chemical Kinetics*, 19, 489-501, 1987.

[69] Akimoto, H., Hoshimo, M., Inoue, G., Sakamaki, F., Washida, N., Okuda, M. ; Design and characterization of the evacuatable and bakable photochemical smog chamber. ; *Environmental Science and Technology*, 13, 471-475, 1979.

[70] Barnes, I., Becker, K. H., Fink, E. H., Kriesche, V., Wildt, J., Zabel, F. ; Studies of atmospheric reaction systems in a temperature controlled reaction chamber using Fourier-Transform-spectroscopy In *First European symposium on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants* ; Angelletti, G., Restelli, G., : JRC - Ispra (Italy) ; pp 110-121, 1979.

[71] Winer, A. M., Graham, R. A., Doyle, J. G., Bekowies, P. J., Mac Affee, J. M., Pitts, J. N. An evacuatable environmental chamber and solar simulator facility for the study of atmospheric photochemistry. ; Pitts, J. N., Metcalf, R. L., Grosjean, D., Ed. ; John Wiley & sons : New-York ; Vol. 10 ; 461-511., 1980.

[72] Becker, K. H. "EUPHORE, The European Photoreactor. The construction and operation of an outdoor smog chamber in valencia for studying mechanisms of photochemical processes

and their modelling in the polluted air of different European regions. Design and technical development of the European photoreactor and first experimental results. Final report," European Community, 1996.

[73] Cox, R. A., Derwent, R. G., William, M. R. ; Atmospheric photooxidation reaction. Rates, reactivity, and mechanisms for reaction of organic compounds with hydroxyl radicals. ; *Environmental science and technology*, 14, 57-61, 1980.

[74] Doussin, J. F., Ritz, D., Durand-Jolibois, R., Monod, A., Carlier, P. ; Design of an environmental chamber for the study of atmospheric chemistry : new developments in the analytical device. ; *Analisis*, 2, 236-242, 1997.

[75] Barchevitz, P. *Spectroscopie atomique et moléculaire* ; Masson : Paris ; Vol. 2, 1970.

[76] Calvert, J. G., Pitts, J. N. J. *Photochemistry* ; John Wiley and Sons, Inc. : New-York ; Vol. 1, 1966.

[77] White, J. U. ; Long optical path of large aperture ; *Journal of Optical Society of America*, 32, 285, 1942.

[78] Ritz, D. Thèse de Doctorat, Université de Paris VII - Denis Diderot, 1992.

[79] Ritz, D., Hausmann, M., Platt, U. ; Improved open multi-reflexion cell for the measurement of NO₂ and NO₃. In *Optical methods in atmospheric chemistry* ; Schiff, H. I., Platt, U.. ; SPIE : Berlin ; Vol. 1715 ; pp 200-211, 1992.

[80] Platt, U., Perner, D. ; Direct measurements of atmospheric CH₂O, HNO₂, O₃, NO₂ and SO₂ by Differential Optical Absorption in the near UV ; *Journal of Geophysical Research*, 85, 7453-7458, 1980.

[81] Mérienne, M. F., Jenouvrier, A., Coquart, B. ; The NO₂ absorption spectrum. I : Absorption cross-section at ambient temperature in the 300-500 nm region ; *Journal of Atmospheric Chemistry*, 20, 281-297, 1995.

[82] Malicet, J., Daumont, D., Charbonnier, J., Parisse, C., Chakir, A., Brion, J. ; Ozone UV spectroscopy II : absorption cross section and Temperature dependence ; *Journal of Atmospheric Chemistry*, 21, 263-273, 1995.

[83] Smith, A. L. *Applied Infrared Analysis* ; Wiley-Interscience : New-York ; Vol. 54, 1979.

[84] Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure* ; First Edition ed. ; Van Nostrand Reinhold Company : New-York ; Vol. II. : Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules, 1945.

[85] Griffiths, P. R. *Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy* ; Wiley-interscience : New-York ; Vol. 43, 1975.

[86] Griffiths, P. R., De Haseth, J. A. *Fourier transform infrared spectrometry* ; Wiley-Interscience : New-York ; Vol. 83, 1986.

[87] White, J. ; Very long optical path in air ; *Journal of Optical Society of America*, 66, 411-416, 1976.

- [88] Johnston, H. S.,Graham, R. ; Photochemistry of NO_x and HNO_x compounds. ; *Canadian Journal of Chemistry*, 52, 1974.
- [89] Graham, R. A.,Johnston, H. S. ; The photochemistry of NO₃ and the kinetics of the N₂O₅-O₃ system. ; *Journal of Physical Chemistry*, 82, 254-268, 1978.
- [90] Mitchell, D. N.,Wayne, R. P.,Allen, P. J.,Harrison, R. P.,Twin, R. J. ; Kinetics and photochemistry of NO₃ ; *Journal of the chemical society - Faraday Transaction II*, 76, 785-793, 1980.
- [91] Marinelli, W. J.,Swanson, D. M.,Johnston, H. S. ; Absorption cross-section and line shape for the NO₃ (0-0) band ; *Journal of chemical physics*, 76, 2864-2870, 1982.
- [92] Ravishankara, A. R.,Wine, P. H. ; Absorption cross section for NO₃ between 565 and 673 nm ; *Chemical Physics Letters*, 101, 73-78, 1983.
- [93] Burrows, J. P.,Tyndall, G. S.,Moortgart, G. K. ; Absorption Spectrum of NO₃ and Kinetics of the Reactions of NO₃ with NO₂, Cl, and Several Stable Atmospheric Species at 298 K ; *Journal of Physical Chemistry*, 089, 4848-4856, 1985.
- [94] Ravishankara, A. R., Mauldin,R.L. ; Temperature dependance of the NO₃ cross section in the 662 nm region ; *Journal of Geophysical Research*, 091, 8709-8712, 1986.
- [95] Sander, S. P. ; Temperature dependence of the NO₃ absorption spectrum ; *Journal of Physical Chemistry*, 090, 4135-4142, 1986.
- [96] Cantrell, C. A.,Davidson, J. A.,Shetter, R. A.,Anderson, B. A.,Calvert, J. G. ; The temperature invariance of the NO₃ absorption cross section in the 662 nm region ; *Journal of Physical Chemistry*, 091, 5859, 1987.
- [97] Canosa-Mas, C. E.,Fowles, M.,Houghton, P. J.,Wayne, R. P. ; Absolute absorption cross-section measurements on NO₃. ; *Journal of the Chemical Society - Faraday Transaction*, 2, 1465-1474, 1987.
- [98] Daumont, D.,Brion, J.,Chakir, A.,Charbonnier, J.,Malicet, J. J., N.R. ; Ozone UV-Spectroscopy I : Absorption cross sections at room température ; *Journal of Atmospheric Chemistry*, 15, 145-155, 1992.
- [99] Curtis, A. R. "The FACSIMILE numerical integrator for stiff initial value problems," Computer science and systems division AERE Harwell, 1979.
- [100] Ishiwata, T.,Fujiwara, I.,Naruge, Y.,Obi, K.,Tanaka, I. ; Study of NO₃ by laser-induced Fluorescence ; *Journal of physical Chemistry*, 87, 1349-1352, 1983.
- [101] Wassel, P. T.,Wayne, R. P.,Ballard, J.,Johnston, W. B. ; Laboratory spectroscopic studies of atmospherically important radicals using Fourier transform spectroscopy. ; *Journal of atmospheric chemistry*, 8, 63-85, 1989.
- [102] De More, W.,Sander, S. P.,Golden, D. M.,Hampson, R. F.,Kurylo, M. J.,Howard, C.,Ravishankara, A. R.,Kolb, A. R.,Molina, M. J. "Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling," 1997.

- [103] Atkinson, R.,Aschmann, S. M.,Arey, J. ; Reactions of OH and NO₃ Radicals with Phenol, Cresols, and 2-Nitrophenol at 296 # 2K ; *Environmental Science and Technology*, 26, 1397-1403, 1992.
- [104] Atkinson, R.,Plum, C. N.,Carter, W. P. L.,Winer, A. M.,Pitts, J. N. J. ; Rate Constants for the Gas-Phase Reactions of Nitrate Radicals with a Series of Organics in Air at 298 # 1K ; *Journal of Physical Chemistry*, 88, 1210-1215, 1984.
- [105] Schott, G.,Davidson, N. ; The decomposition of N₂O₅ at high temperatures ; *Journal of American Chemical Society*, 80, 1851-1853, 1958.
- [106] Tuazon, E. C.,Sanhueza, E.,Atkinson, R.,Carter, W. P. L.,Winer, A. M.,Pitts, J. N. ; Direct determination of the equilibrium constant at 298K for the NO₂ + NO₃ <=> N₂O₅ reaction. ; *Journal of Physical Chemistry*, 88, 3095-3098, 1984.
- [107] Davidson, J. A.,Viggiano, A. A.,Howard, C. J.,Dotan, I.,Fehsenfeld, F. C.,Albritton, D. L.,Ferguson, E. E. ; Rate constants for the reaction of O₂⁺, NO₂⁺, NO⁺, H₃O⁺, CO₃⁻,NO₂⁻, and halide ions with N₂O₅ at 300 K. ; *Journal of Chemical Physics*, 68, 2085-2087, 1978.
- [108] Mellouki, A.,Le Bras, G.,Poulet, G. ; Discharge flow kinetic study of NO₃ reactions with free radicals : The reaction of NO₃ with Cl ; *Journal of Physical Chemistry*, 91, 1987.
- [109] Husain, D.,Norrish, R. G. W. ; The production of NO₃ in the photolysis of nitrogen dioxide and nitric acid vapour under isothermal condition. ; *Proceedings of the Royal Chemical Society - serie A*, 273, 165-179, 1963.
- [110] Daugherty, T. L.,Phillips, W. J.,Brown, D. G.,Lay, L. T. ; High temperature database and spectral database In *Optical Sensing for Environmental and Process Monitoring* ; Association, A. W. M. : Mac Lean, Virginia , 1994.
- [111] Daugherty, T. L.,Davis, A. G.,Phillips, W. J.,Lay, L. T. ; Infrared Spectral Database on the World Wide Web In *Optical Sensing for Environmental and Process Monitoring* ; Association, A. W. M. ; Air & Waste Management Association , 1995.
- [112] Rothman, L. S. ; The HITRAN molecular database : Editions of 1991 and 1992 ; *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 48, 469-507, 1992.
- [113] Smith, H. J.,Dube, D. J.,Gardner, M. E.,Clough, S. A.,Kneysis, F. X.,Rothman, L. S. "FASCODE, Fast Atmospheric signature code (spectral transmittance and radiance)," Air force geophysics laboratory, 1978.
- [114] Snell, H. E.,Anderson, G. P.,Chetwynd, J. H.,Miller, S. ; FASCODE for the environment (FASE). In *Battlespace Atmospheric Conference* ; Technical Document 2938 ed. ; Richter, J. H., Anderson, K. D. ; NCCOSC RDTE DIV : San Diego, CA , 1996.
- [115] Hanst, P. L.,Hanst, S. T. *Infrared spectra for quantitative analysis of gases* ; Potomac , 1992.
- [116] Pugh,Rao Intensities from infrared spectra ; Rao, Ed. ; Academic Press : New-York ; Vol. 2 ; 165-227., 1976.
- [117] Barnes, I. ; Private communication ; , 1997.

- [118] Camy-Peyret, C.,Flaud, J. M.,Lechuga-Fossat, L.,Laverdet, G.,Le Bras, G. ; The absorption cross-section of gaseous dinitrogen pentoxide in the 8.1 and 5.7 μm spectral regions. ; *Chemical Physics Letters*, 139, 345-349, 1987.
- [119] Cantrell, C. A.,Davidson, J. A.,Mac Daniel, A. H.,Shetter, R. E.,Calvert, J. G. ; Infra-Red absorption cross-sections for N_2O_5 ; *Chemical Physics Letters*, 148, 358-363, 1988.
- [120] Lovejoy, R. W.,Chackerian, C.,Boese, R. W. ; Integrated Band Intensities of gaseous N_2O_5 . ; *Applied Optics*, 19, 744-748, 1980.
- [121] Massie ; Approximate absorption cross section of F_2 , F_1 , ClONO_2 , N_2O_5 , HNO_3 , CCl_4 , CF_4 , F_2 , F_1 , F_1 and HNO_4 . ; *Applied Optics*, 24, 3426-3427, 1985.
- [122] Newham, D.,Ballard, J.,Page, M. ; Infrared absorbance for dinitrogen pentoxide vapour ; *Journal of quantitative Spectroscopy and radiative transfert*, 50, 571-577, 1993.
- [123] Cantrell, C. A.,Stockwell, W. R.,Anderson, L. G.,Busarow, K. L.,Perner, D.,Schmeltekopf, A.,Calvert, J. G.,Johnston, H. S. ; Kinetik study of the $\text{NO}_3\text{-CH}_2\text{O}$ reaction and its possible role in nighttime tropospheric chemistry ; *Journal of Physical Chemistry*, 89, 139-146, 1985.
- [124] Hjorth, J.,Ottobrini, G.,Cappelanni, F.,Restelli, G. ; A Fourier transform infrared study of the rate constant of the homogeneous gas-phase reaction $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ and determination of absolute infrared band intensities of N_2O_5 and HNO_3 . ; *Journal of Physical Chemistry*, 91, 1565-1568, 1987.
- [125] Goldman ; Statistical band model parameters and integrated intensities for the 5.9 μ , 7.5 μ and 11.3 μ bands of HNO_3 vapour. ; *Applied Optics*, 10, 65-73, 1971.
- [126] Giver ; Nitric acid band intensities and band model parameters from 610-760 cm^{-1} . ; *Journal of the Optical Society of America*, B5, 715-722, 1984.
- [127] Hjorth, J.,Lohse, C.,Nielsen, C. J.,Skov, H.,Restelli, G. ; Products and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions between NO_3 and a Series of Alkenes ; *Journal of Physical Chemistry*, 094, 7494-7500, 1990.
- [128] Haar, N.,Hjorth, J.,Ottobrini, G. ; An FTIR study of the gas-phase réactions between NO_3 and some HCFs and HCFCs and of the dégradation of halogenated PAN-type species in air. In *STEP-HALOCSIDE/AFEAS Workshop* ; Siddebottom, H. ; University College Dublin : Dublin ; pp 27-30, 1991.
- [129] Rossi, M. ; Etude de la cinétique de réaction hétérogène au laboratoire : application aux processus atmosphériques In *Réunion annuelle du Groupe de Cinétique et Photochimie en Phase Gazeuse*. : Ecole Supérieure de Chimie et Physique Industrielle - Paris , 1995.
- [130] Rossi, M. J. ; Atmospheric pollution ; the role of hétérogeneous chemical reactions. ; *Chimia*, 50, 199-208, 1996.
- [131] Cox, R. A.,Coker, G. B. ; Kinetics of the reaction of nitrogen dioxide with ozone ; *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1, 53-63, 1983.

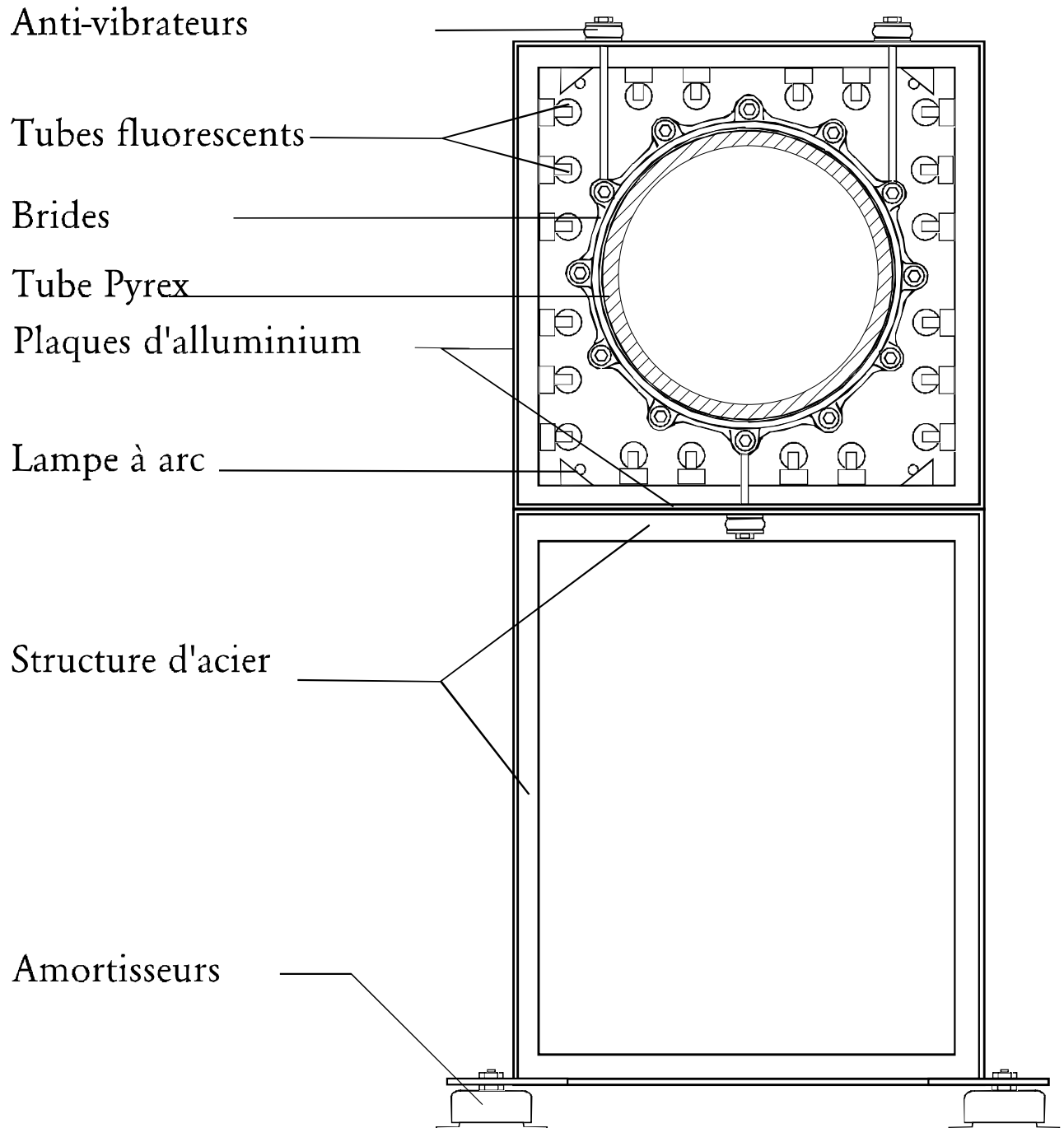
- [132] Wu, C. H., Morris, E. D., Niki, H. ; The reaction of nitrogen dioxide with ozone ; *The journal of Physical Chemistry*, 77, 2507-2511, 1973.
- [133] Ogg, R. A. J., Richardson, W. S., Wilson, M. K. ; Experimental evidence for the quasi-unimolecular dissociation of nitrogen pentoxide. ; *Journal of Chemical Physics*, 18, 576, 1950.
- [134] Ogg, R. A. ; Isotopic exchange between nitrogen pentoxide and dioxide ; *Journal of Chemical Physics*, 15, 337-338, 1947.
- [135] Ogg, R. A. ; Kinetic evidence for the gas phase existence of the peroxy radicals NO₄ et NO₃ ; *Journal of Chemical Physics*, 21, 2079, 1953.
- [136] Guillory, W. A., Johnston, H. S. ; Infrared absorption by peroxy-nitrogen trioxide free radical in the gas phase. ; *Journal of Chemical Physics*, 42, 2457-2461, 1965.
- [137] Guillory, W., Johnston, H. S. ; Infrared absorption by peroxy nitrogen trioxide free radical in the gas phase. ; *Chemical Physics letters*, 85, 1695-1696, 1963.
- [138] Burkholder, J. B., Talukdar, R. K. ; temperature dependence of the ozone absorption spectrum over the wavelength range 410 to 760 nm. ; *Geophysical Research Letters*, 21, 581-584, 1994.
- [139] Geyer, T. J., Plummer, G. M., Dunder, T. A. "FTIR Technology development," U.S. Environmental Protection Agency - Emission measurement Branch
Entropy Environmentalists, Inc., 1992.
- [140] Cantrell, C. A., Davidson, J. A., Busarow, K. L., Calvert, J. G. ; The CH₃CHO - NO₃ reaction and possible nighttime PAN generation ; *Journal of the geophysical research*, 91, 5347-5353, 1986.
- [141] Pfeffer, J. Conservatoire National des Arts et métiers, 1998.
- [142] Tsalkani, N., Toupance, G. ; Infrared absorptivities and integrated band intensities for gaseous peroxyacetyl nitrate. ; *Atmospheric Environment*, 25, 1849-1854, 1989.
- [143] Rodgers, J. D. ; Infrared absorptivities and integrated band intensities for gaseous peroxyacetyl nitrate (PAN) - discussion - ; *Atmospheric environment*, 2891-2892, 1989.
- [144] Atkinson, R., Baulch, Cox, R. A., Hampson, R. F. J., Kerr, J. A., Rossi, M. J., Troe, J. ; Evaluated kinetics and photochemical data for atmospheric chemistry, Supp V.
- IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry ; *Journal of Physical Chemistry and Reference Data*, 26, 521-1011, 1997.
- [145] Lightfoot, P. D., Cox, R. A., Crowley, J. N., Destriau, M., Hayman, G. D., Jenkin, M. E., Moortgat, G. K., Zabel, F. ; Organic peroxy radicals : kinetics, spectroscopy and tropospheric chemistry ; *Atmospheric environment*, 26A, 1805-1961, 1992.
- [146] Moortgat, G. K., Cox, R. A., Schuster, G., Burrows, J. P., Tyndall, G. S. ; Peroxy radical reactions in the photo-oxidation of CH₃CHO ; *Journal of the chemical society - Faraday Transaction*, 85, 809-829, 1989.

- [147] Moortgat, G. K. ; Radical Reactions of NO₃ with HO₂ and RO₂. A Review In *The sixth european symposium on the physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants* ; Report EUR 15609/& EN ed. ; Angeletti, G., Restelli, G. ; European Commission : Varese (Italy) ; Vol. 66-76. , 1993.
- [148] Orlando, J. J., Tyndall, G. S., Calvert, J. G. ; Thermal decomposition pathway for peroxyacetyl nitrate (PAN) : implication for atmospheric methyl nitrate levels. ; *Atmospheric Environment*, 26A, 3111-3118, 1992.
- [149] Mineshos, G., Glavas, S., Schurath, U. ; Reaction of peroxyacetyl radicals with sulfur compounds In *5th European symposium on physico-chemical behaviour of atmospheric pollution* ; Restelli, G., Angeletti, G. ; Kluwer Norwell : Varese (Italy) ; pp 184-189, 1990.
- [150] Roumelis, N., Glavas, S. ; Thermal decomposition of peroxyacetyl nitrate in the presence of O₂, NO₂ and NO. ; *Monatshefte fur Chemie*, 123, 63-72, 1992.
- [151] Schurath, U., Wipprecht, V. ; Reaction of peroxyacyl radicals In *The first European symposium on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants* ; Restelli, G., Angeletti, G., : JRC - Ispra (Italy) ; pp 157-166, 1979.
- [152] Langer, S., Wanberg, I., Ljungstrom, E. ; Heterogeneous transformation of peroxyacetylnitrate ; *Atmospheric Environment*, 26A, 3089-3098, 1992.
- [153] Bakhchadjyan, R. H., Vardanyan, I. A. ; Interaction between the peroxy radicals and solid substances. In *14th International Symposium on Gas Kinetics.* : Leeds (United.Kingdom) , 1996.
- [154] Bakhchadjyan, R. H., Vardanyan, I. A. ; The heterogeneous propagation of the chains in the reaction of aliphatic aldehydes oxidation ; *International journal of chemical kinetics*, 26, 595-603, 1994.
- [155] Gaffney, J. S., Fajer, S., Senum, G. I. ; An improved procedure for high purity gaseous peroxyacyl nitrate production : use of heavy lipid solvents. ; *Atmospheric environment*, 18, 215-218, 1984.
- [156] Duffy, B., Treacy, J., Sidebottom, H. ; Mechanistic studies on the reactions of ozone with aromatic compounds In *Eurotrac '96* ; Borrell, P. M., Borrell, P., Cvitas, T., Kelly, K., Seiler, W., ; Computational mechanics publications. : Garmish partenkirchen ; Vol. 2 , 1996.
- [157] Andino, J. M., Smith, J. N., Flagan, R. C., Goddard, W. A., Seinfeld, J. H. ; Mechanism of atmospheric photo-oxidation of aromatics : a theoretical study ; *Journal of Physical Chemistry*, 100, 10967-10980, 1996.
- [158] Doussin, J. F., Monod, A., Durand-Jolibois, R., Carlier, P. ; Study of nitrate radical behaviour towards various hydrocarbons under simulated atmospheric conditions in the O₂/O₃/NO/HC system. In *Seventh European symposium on physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants. The oxidizing capacity of the troposphere.* ; Larsen, B., Versino, B., Angeletti, G., Ed. ; European commission : Venice ; Vol. 1 ; pp 118-122, 1996.
- [159] Bierbach, A., Barnes, I., Becker, K. H., Klotz, B., Wiesen, E. ; OH-Radical initiated degradation of aromatic hydrocarbons In *Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric pollutant* ; Varese Symposium , 1993.

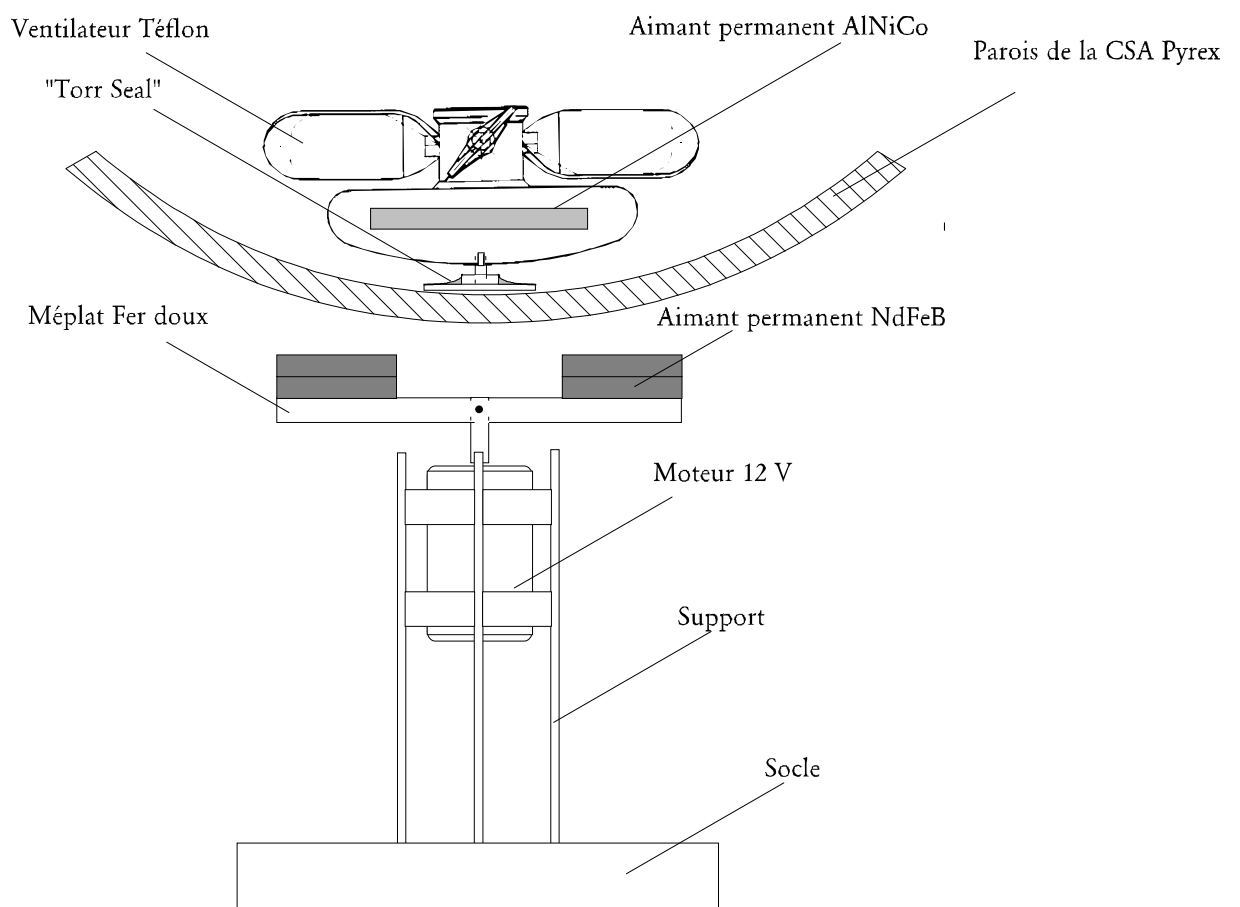
- [160] Forstner, H. J. L., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H. ; Secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons : molecular composition. ; *Environmental Science Technology*, 31, 1345-1358, 1997.
- [161] Hoffmann, T., Klockow, D., Odum, J., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H. ; Secondary organic aerosol formation from aromatic and biogenic hydrocarbons. In *Eurotrac '96* ; Borrell, P. M., Borrell, P., Cvitas, T., Kelly, K., Seiler, W. ; Computational mechanics publications. : Garmisch partenkirchen ; Vol. 1 , 1996.
- [162] Bierbach, A., Barnes, I., Becker, K. H., Klotz, B., Wiesen, E. ; OH-Radical Initiated Degradation of Aromatic Hydrocarbons ; *Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric pollutants, Varese Symp.*, 9141-9148, 1993.
- [163] Klotz, B., Barnes, I., Becker, K. H., Golding, B. T. ; Atmospheric chemistry of benzene oxide/oxepin ; *Journal of the chemical society, Faraday Transaction*, 93, 1507-1516, 1997.
- [164] Chebbi, A., Carlier, P. ; Carboxylic acids in the troposphere, occurrences, sources and sinks : A review. ; *Atmospheric Environment*, 30, 4233-4249, 1996.
- [165] Hjorth, J., Ottobriani, G., Restelli, G. ; Reaction between NO₃ and CH₂O in air : a determination of the rate constant at 295 ~ 2K ; *Journal of physical chemistry*, 92, 2669-2672, 1988.
- [166] Hannachi, H. Doctorat en science, Université Paris 7, 1986.
- [167] Demerjian, K. L., Schere, K. L., Peterson, J. T. Theoretical Estimates of actinic flux and photolytic rate constants of atmospheric species in the lower troposphere. ; Pitts, J. N., Metcalf, R. L., Grosjean, D., Ed. ; John Wiley & sons : New-York ; Vol. 10 ; 369-441., 1980.
- [168] Morris, E. D. J., Niki, H. ; Reaction of the nitrate radical with acetaldehyde and propylene ; *Journal of physical chemistry*, 78, 1337-1338, 1974.
- [169] Dlugokenski, E. J., Howard, C. J. ; Study of the NO₃ radical reactions with some atmospheric organic compounds at low pressures ; *Journal of physical chemistry*, 93, 1091-1096, 1989.
- [170] D'Anna, B., Nielsen, C. J. ; Kinetics study of the vapour-phase reaction between aliphatic aldehydes and the nitrate radical. ; *Journal of the chemical society, Faraday transaction*, 93, 3479-3483, 1997.
- [171] Sabljic, A., Güsten, H. ; Predicting the Night-Time NO₃ Radical Reactivity in the Troposphere ; *Atmospheric Environment*, 24 A, 73-78, 1990.
- [172] Mihelcic, D., Klemp, D., Müsgen, P., Patz, H. W., Voltz-Thomas, A. ; Simultaneous measurement of peroxy and nitrate radicals at Schauinsland. ; *Journal of atmospheric Chemistry*, 16, 313-335, 1993.
- [173] Becker, E., Rahman, M., Schindler, R. N. ; *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, 96, 1992.
- [174] Hjorth, J. "Eurotrac annual report," 1992.
- [175] Wayne, R. "Eurotrac annual report," 1988.

- [176] Japar, S. M., Niki, H. ; Gas-Phase Reactions of the Nitrate Radical with Olefins ; *Journal of Physical Chemistry*, 079, 1629-1632, 1975.
- [177] Atkinson, R., Aschmann, S., Arey, J., Carter, W. ; *International Journal of Chemical Kinetics*, 21, 801, 1989.
- [178] Crowley, J. N., Burrows, J. P., Moortgat, G. K., Poulet, G., Lebras, G. ; Room Temperature Rate Coefficient for the Reaction between CH₃O₂ and NO₃ ; *International Journal of Chemical Kinetics*, 22, 673- 681, 1990.
- [179] Jenkin, M. E., Cox, R. A., Hayman, G. D., Whyte, L. J. ; Kinetic study of the reaction CH₃O₂ + CH₂O₂ and CH₃O₂ + HO₂ using molecular modulation spectroscopy ; *Journal of the chemical society - Faraday transactions II*, 84, 913-930, 1988.
- [180] Horie, O., Moortgat, G. K. ; Reaction of CH₃C(O)O₂ radicals with CH₃O₂ and HO₂ between 263 and 333 K - a product study. ; *Journal of the chemical society - Faraday transaction.*, 88, 3305-3312, 1992.
- [181] Daele, V., Laverdet, G., Le bras, G., Poulet, G. ; Kinetics of the reactions CH₃O + NO, CH₃O + NO₃ and CH₃O₂ + NO₃. ; *Journal of physical chemistry*, 99, 1470-1477, 1995.
- [182] Biggs, P., Canosa-Mas, C. E., Fracheboud, J. M., Shallcross, D. E., Wayne, R. P. ; Investigation into the kinetics and mechanism of the reaction of NO₃ with CH₃O₂ at 298 K and 2.5 torr : a potential source of OH in the night-time troposphere. ; *Journal of the chemical society - Faraday Transaction.*, 90, 1205-1210, 1994.
- [183] Mellouki, A., Le Bras, G., Poulet, G. ; Kinetics of the reactions of NO₃ with OH and HO₂. ; *Journal of physical chemistry*, 92, 2229-2234, 1988.

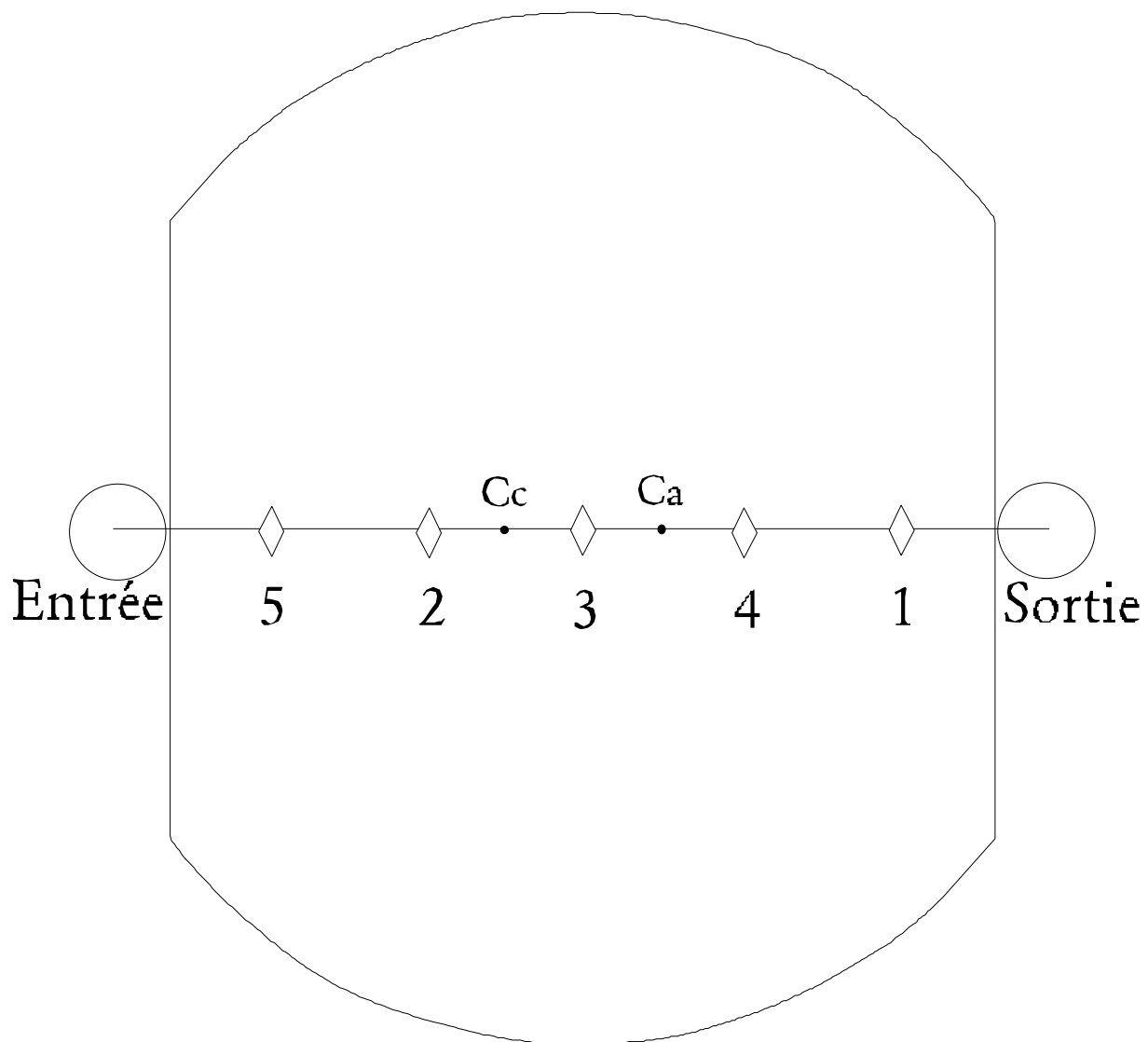
Annexes



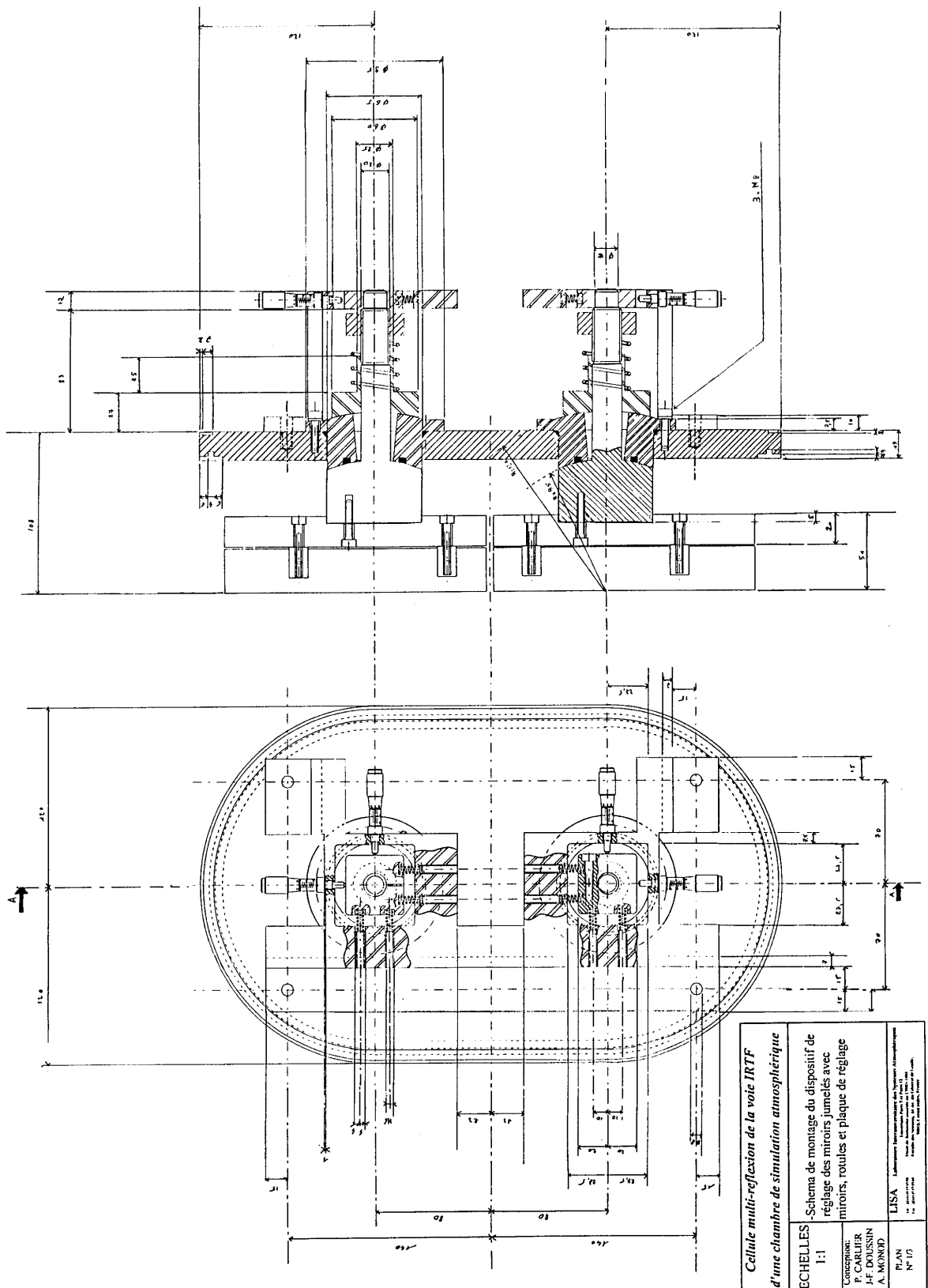
Annexe 1 : Schéma en coupe de l'enceinte réactionnelle



Annexe 2 : Schéma du système d'agitation du mélange réactionnel



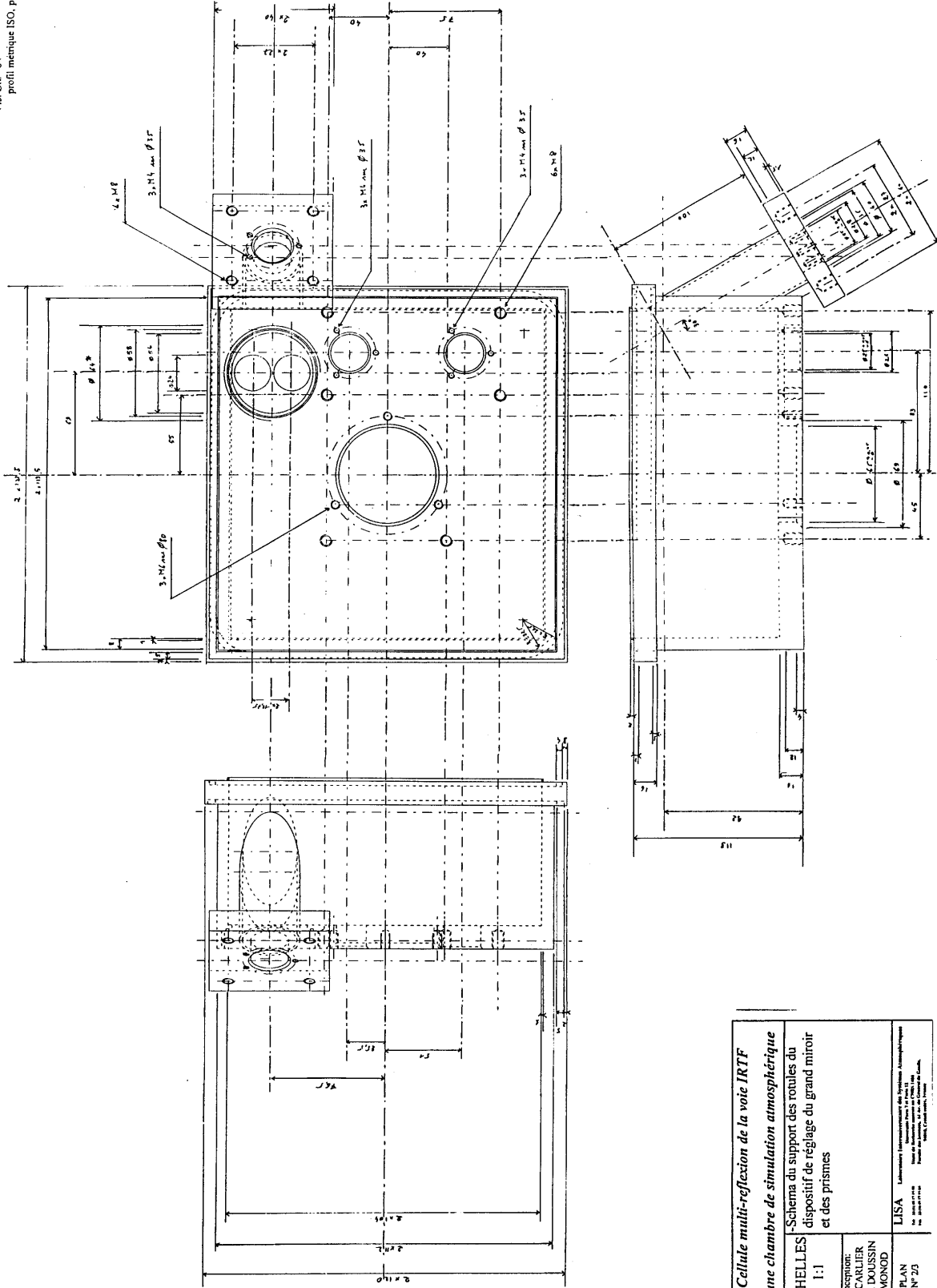
Annexe 3 : Répartition des points focaux sur le miroir de front de la cellule multiréflexion de la voie d'analyse UV-visible - Cellule de White type 1942. Les losanges représentent les point focaux.



Cellule multi-reflexion de la voie IRTF <i>d'une chambre de simulation atmosphérique</i>	
ECHELLES	1:1
CONSTRUCTEURS	P. CARLIER P-F. DOUSSIN A. MONOD
PLAN	LISA - Laboratoire International de Simulation Atmosphérique N° 175

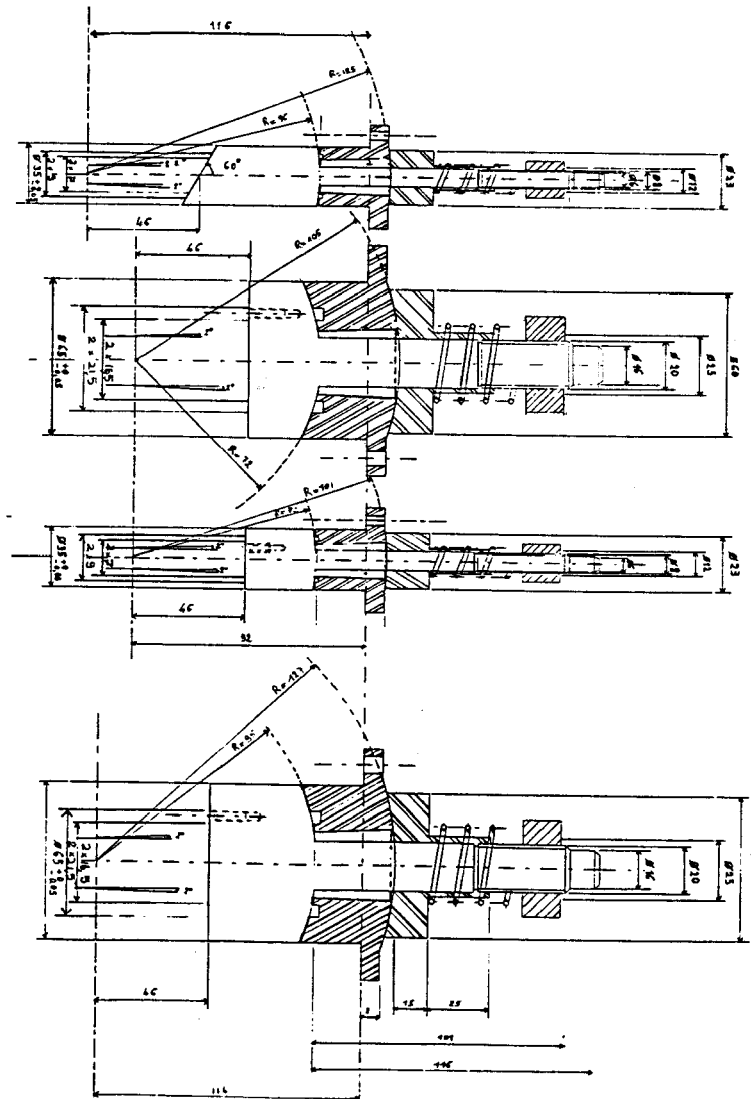
Annexe 4.a : Plan de conception des supports et rotules des miroirs jumeaux de la cellule multiréflexion infrarouge.

• Vis: Ø=64
profil métrique ISO, pas = 2



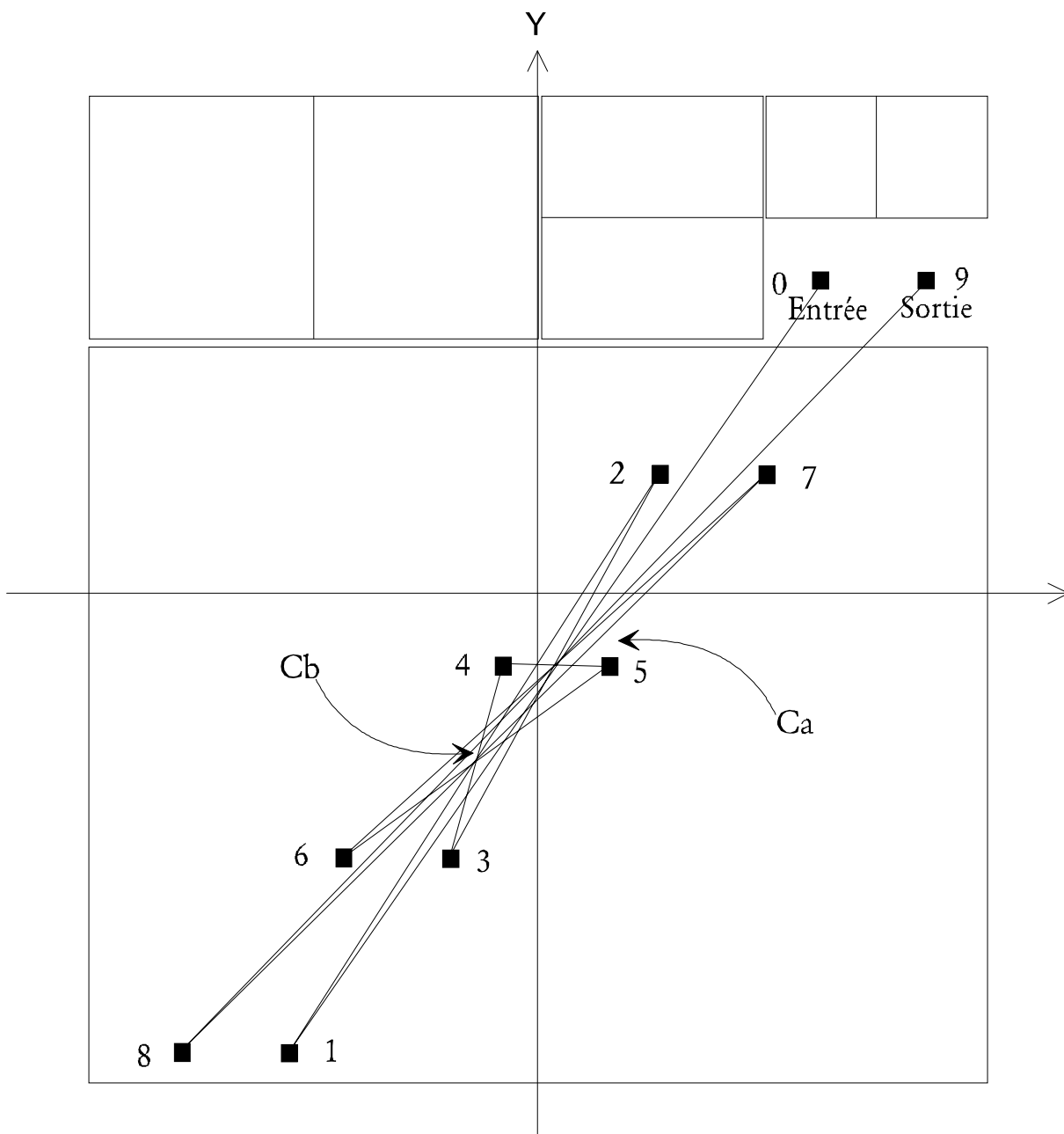
Cellule multi-reflexion de la voie IRTF	
<i>d'une chambre de simulation atmosphérique</i>	
-Schema du support des rotules du	
dispositif de réglage du grand miroir	
et des prismes	
ECHELLES	1:1
Conceuteur:	P. CARLIER J-F DOUSSIN A. MONOD
PLAN	N° 25
LISA	Laboratoire d'Instrumentation des Milieux Atmosphériques Bâtiment 701 - 91190 Brunoy Téléphone: 01 69 11 11 11 Fax: 01 69 11 11 12 E-mail: lisa@cea.fr

Annexe 4.b : Plan de conception des supports des rotules du miroir de front et des prismes de la cellule multiréflexion infrarouge.



Cellule multi-reflexion de la voie IRTF d'une chambre de simulation atmosphérique	
ECHELLES 1:1	-Plaque de réglage du grand miroir et de deux prismes. -Plaque de réglage du troisième prisme -Coupe des quatre types de rotule intervenant dans la cellule multi-reflexions
Conception: P. CARLIER J-F. DOUSSIN A. MONOD	
PLAN N° 3/3	LISA Laboratoire Interne et-Extérieur des Systèmes Atmosphériques L'Institut Français de l'Environnement Bâtiment de Recherche aérospatiale au 70000 Le Bourget Parc des Ateliers, 10, rue de l'Industrie de l'Air 93370 Le Bourget, France

Annexe 4.d : Plan de conception des rotules du miroir et des prismes



Annexe 5 : Fonctionnement de la cellule de White stabilisée en mode non-stabilisé. Vue du miroir de front. Les points indiquent la position des points focaux. L'intersection des segments permet de repérer la position des centre de courbure des miroirs jumeaux (Ca, Cb).