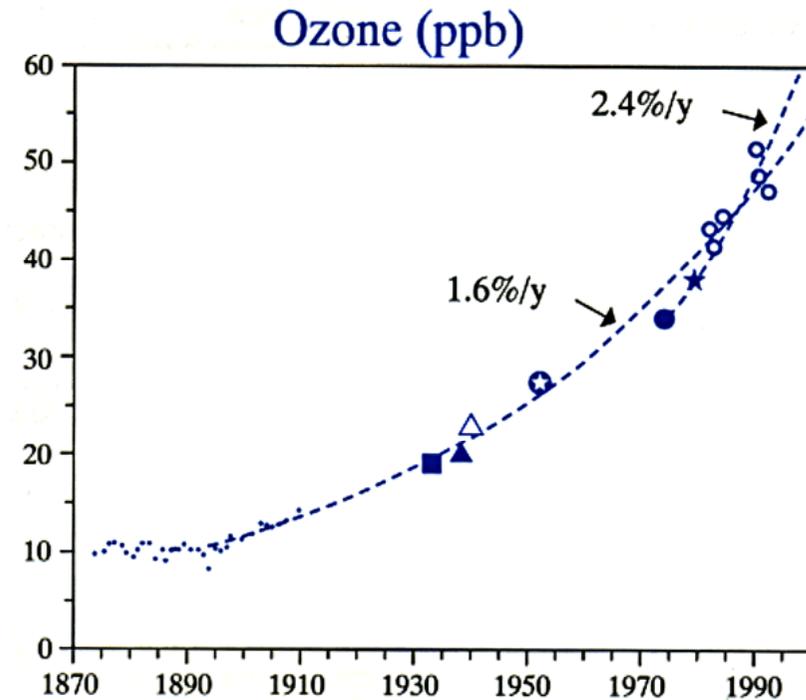
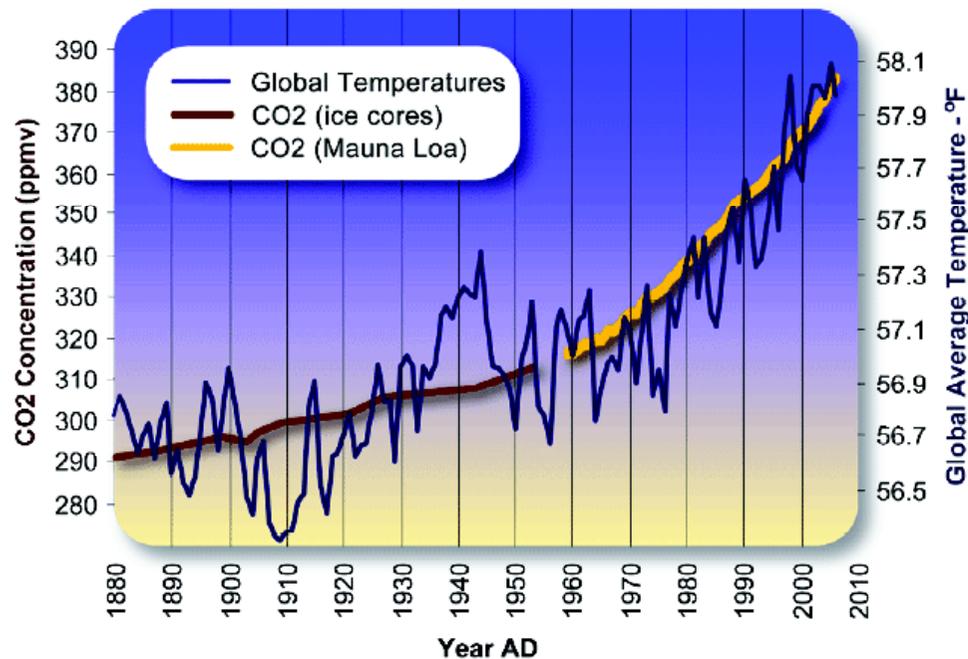


Comment reproduire et étudier les phénomènes atmosphériques au laboratoire ?

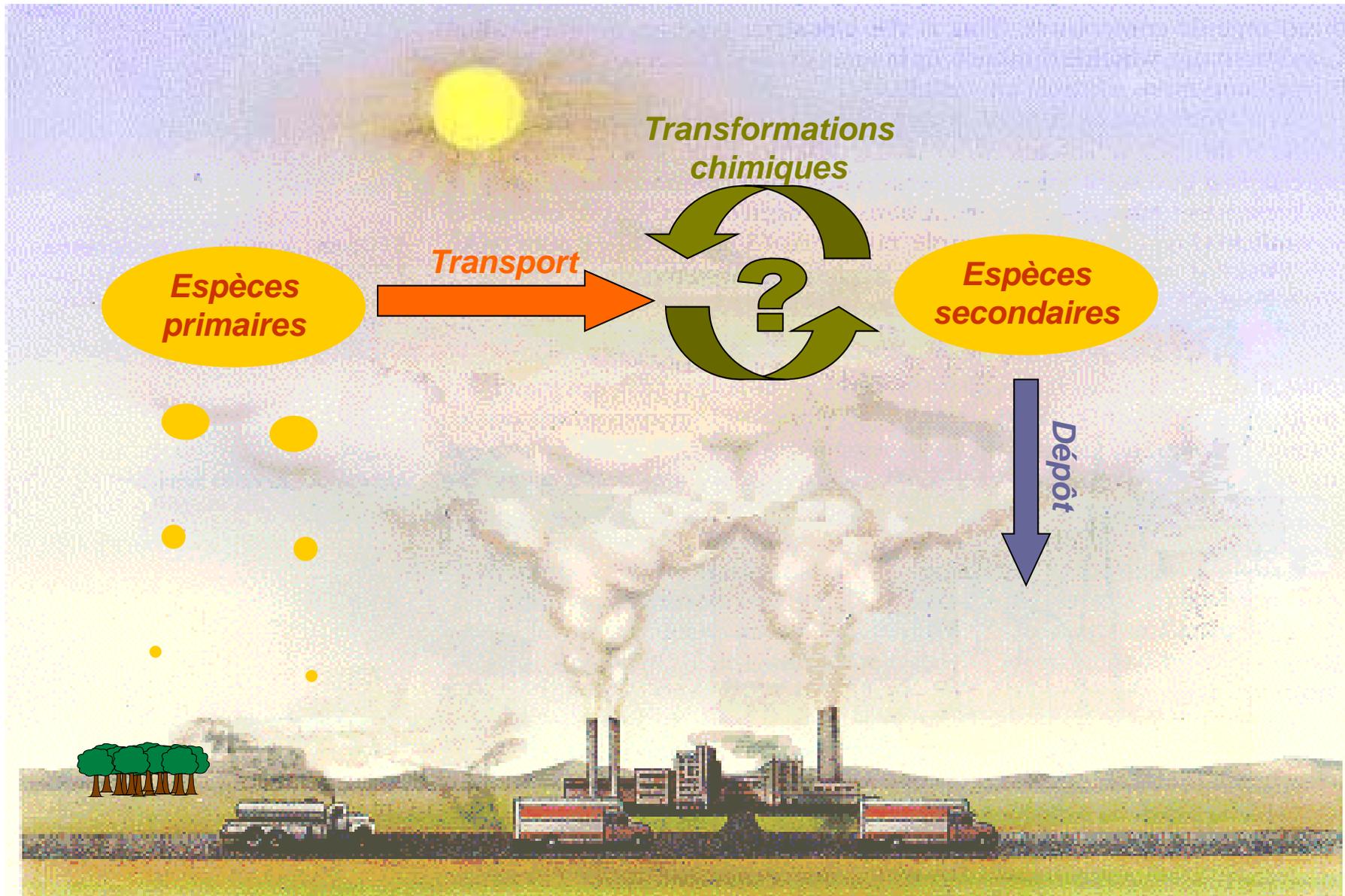
Par Bénédicte Picquet-Varrault
Professeur à l'Université Paris-Est Créteil

La pollution atmosphérique

- Résulte de l'émission par les activités anthropiques d'espèces qui ont un effet néfaste sur les écosystèmes, l'homme, la faune et la flore.
- Apparition des grands problèmes environnementaux actuels :
 - ❖ réchauffement climatique
 - ❖ problèmes de qualité de l'air : « smogs » photochimiques ...



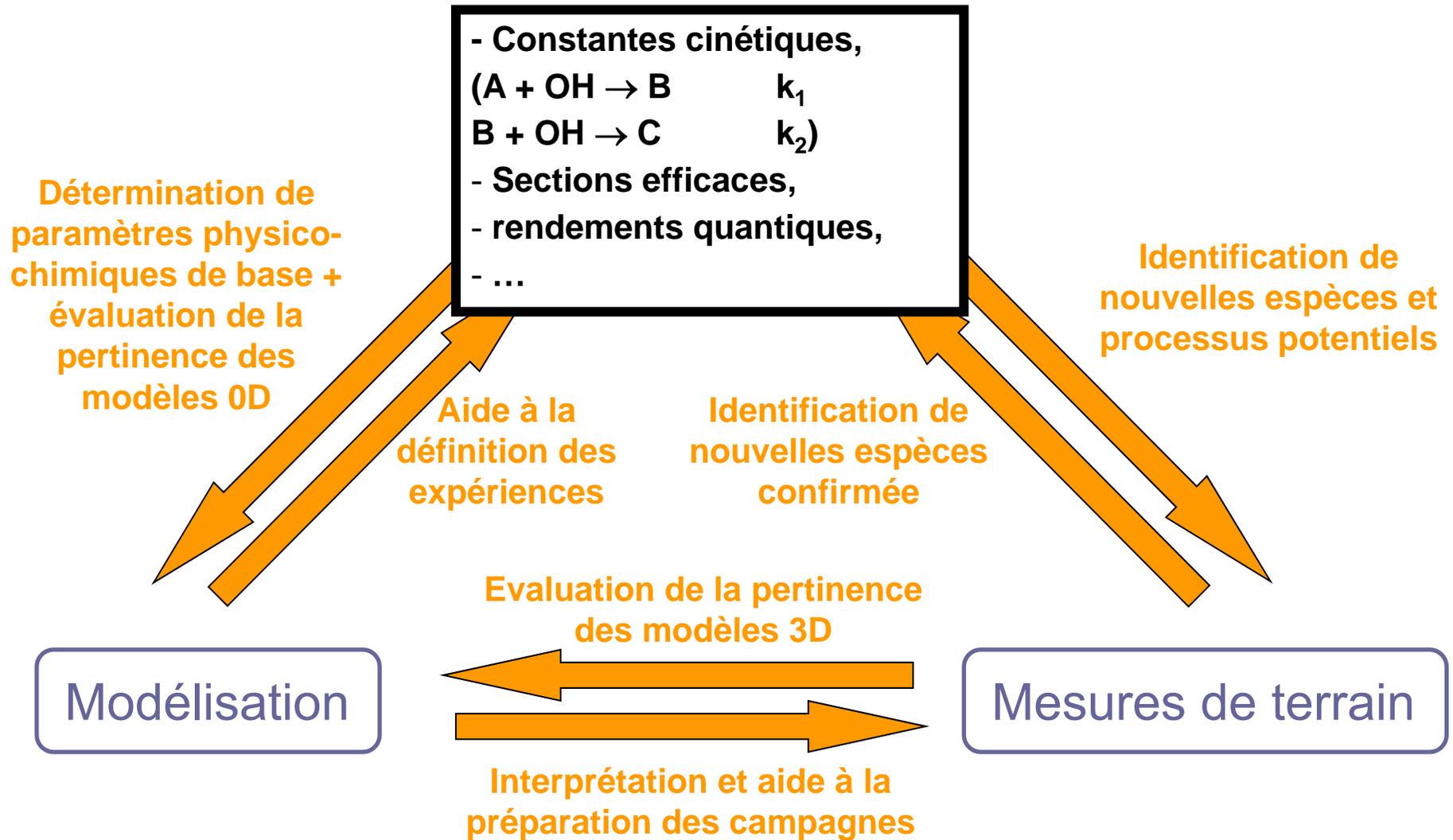
Le réacteur atmosphérique



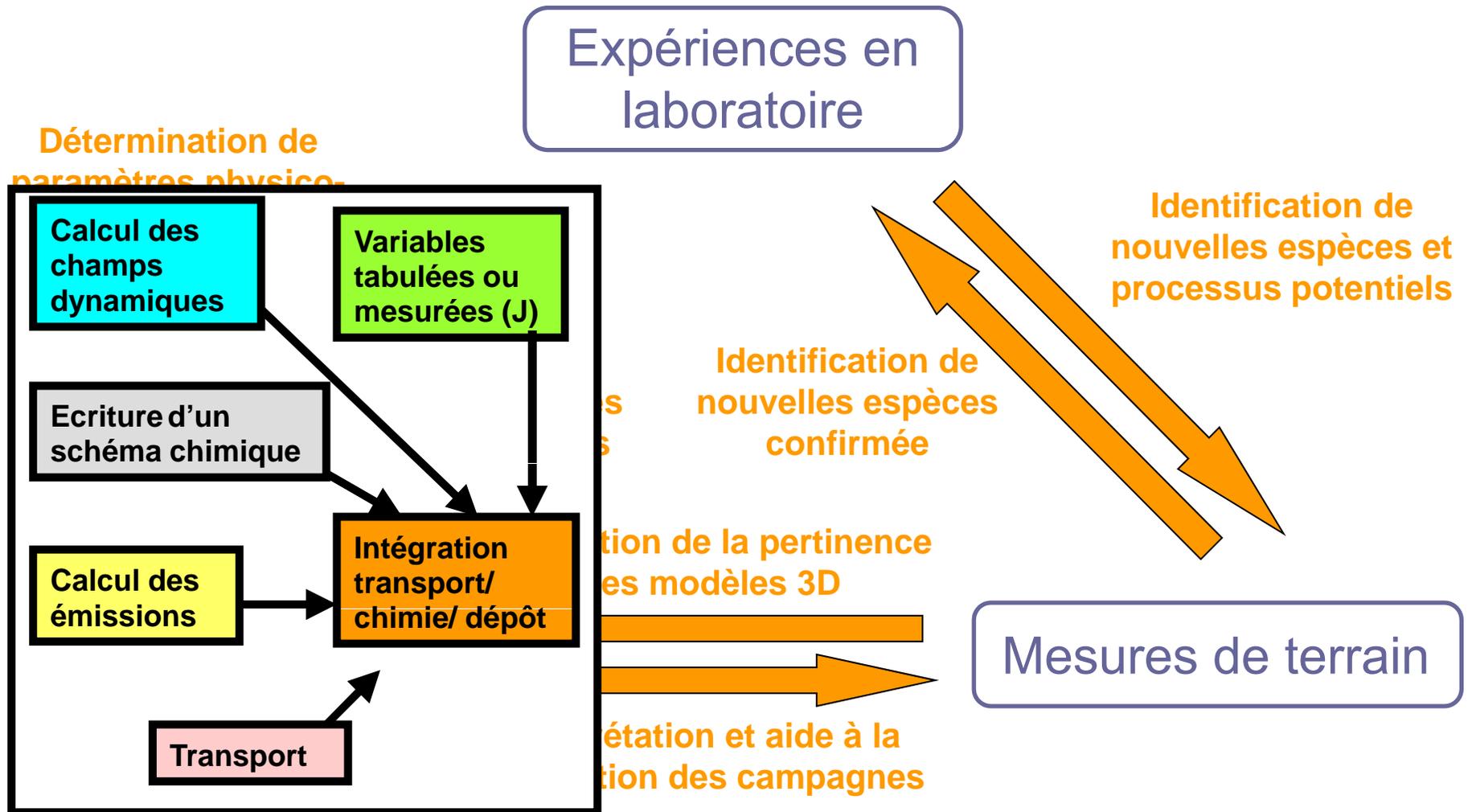
Le réacteur atmosphérique

- Nombreuses réactions impliquant les espèces traces dans les différentes phases (gazeuse, solide, liquide) + transferts entre les phases.
⇒ Phénomènes à l'origine des problèmes environnementaux (pollution photooxydante, trou d'ozone, effet de serre additionnel, ...)
- Processus radicalaires initiés par le rayonnement solaire impliquant des espèces à très courtes durées de vie
- Pour comprendre processus physico-chimiques dans lesquels les espèces traces sont impliquées...
⇒ Besoin de données quantitatives (cinétiques, thermodynamiques, ...) produites en laboratoire

Quels apports des scientifiques ?



Quels apports des scientifiques ?



Quels apports des scientifiques ?

Expériences en laboratoire

Détermination de paramètres physico-chimiques de base + évaluation de la pertinence des modèles 0D

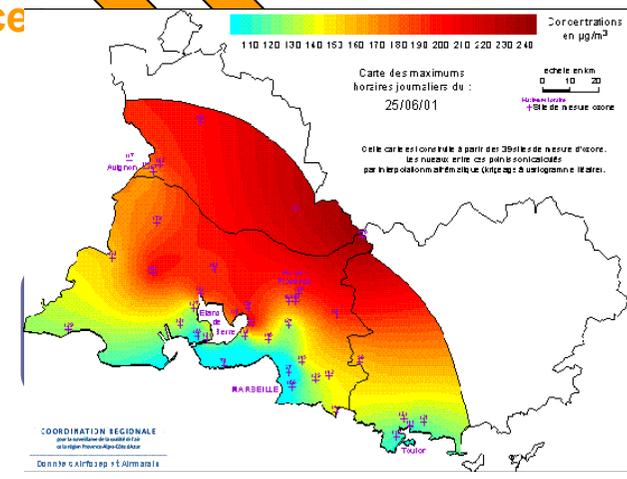
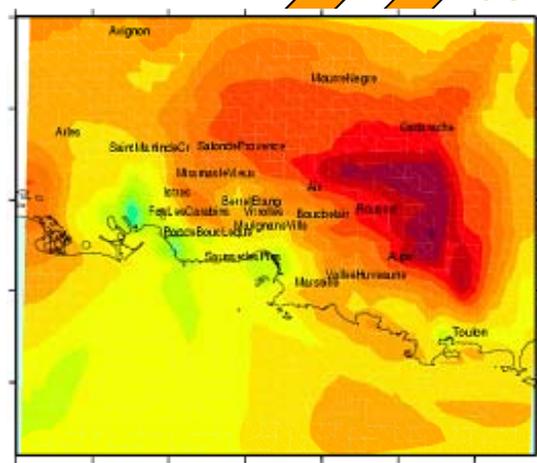
Aide à la définition des sciences

Identification de nouvelles espèces confirmée

Identification de nouvelles espèces et processus potentiels

Évaluation de la pertinence des modèles 3D

Interprétation et aide à la réparation des campagnes



1. Etude des processus en phase gazeuse

Quels besoins ?

1. Besoin de connaître les vitesses des réactions chimiques pour :

- Identifier les réactions majeures
- Estimer les durées de vie des espèces atmosphériques
- Décrire les transformations des espèces traces dans les modèles atmosphériques

2. Besoin de connaître les mécanismes réactionnels

- Décrire les transformations des espèces traces dans les modèles atmosphériques
- Évaluer l'impact environnemental des émissions de composés dans l'atmosphère

Diversité des processus

- Processus de photolyse



- Réactions molécule-radical



- Réactions radical-radical



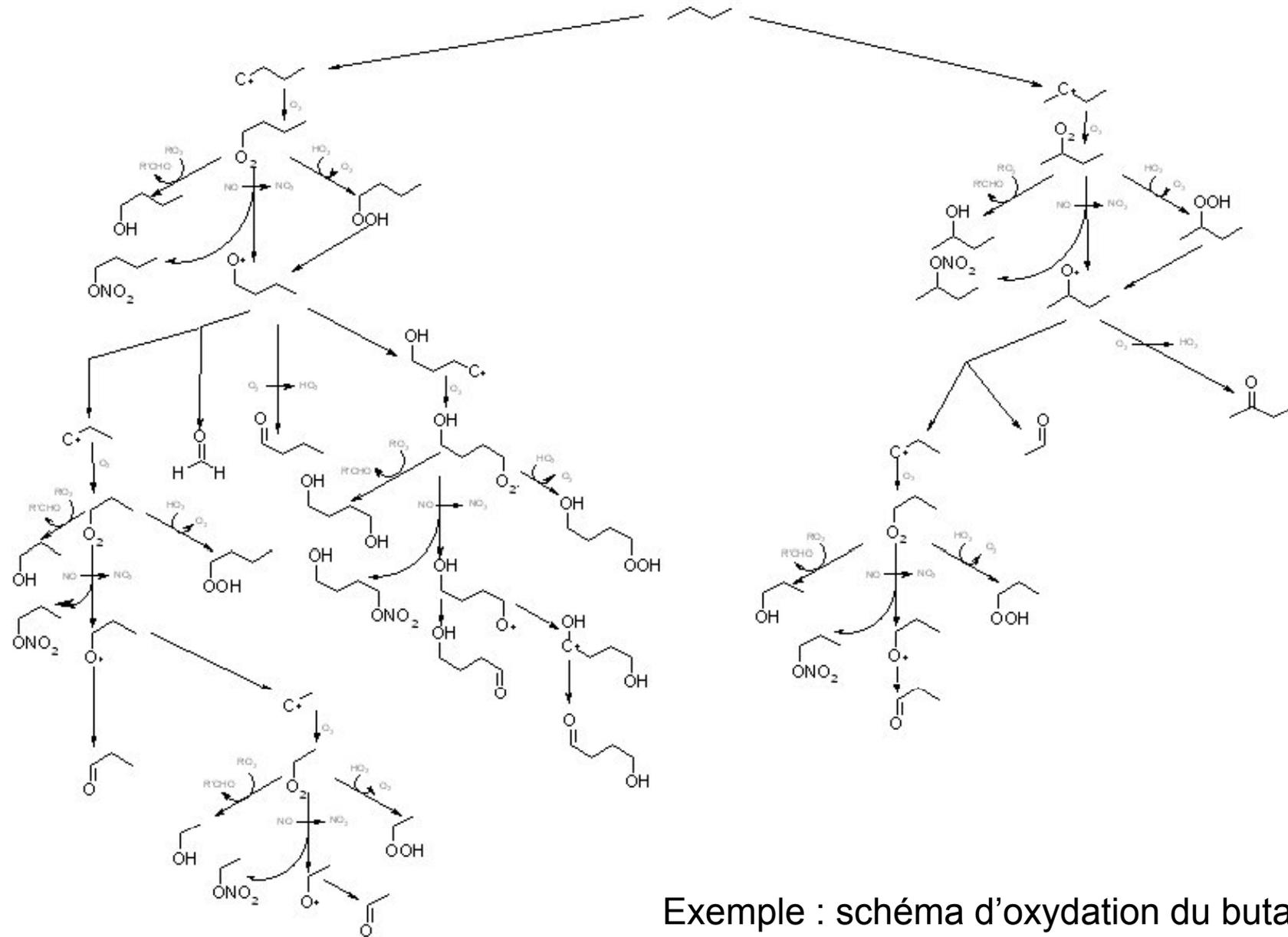
- Réactions trimoléculaires (dépendance en pression)



- Equilibres



Complexité des processus



Quelles approches ?

L'atmosphère est un réacteur très complexe,

- Dans lequel interagissent des milliers d'espèces à des niveaux de concentrations extrêmement bas,
- Dans lequel interviennent des phénomènes dynamiques (transport, dilution des masses d'air)
- Dans lequel les « conditions expérimentales » varient en permanence (pression, t° , ensoleillement, HR, ...)

⇒ d'où difficulté à produire les données de base à partir des mesures en atmosphère réelle

⇒ Besoin de reproduire en labo les processus atmosphériques dans des conditions contrôlées et simplifiées

Quelles approches ?

Deux approches très complémentaires sont utilisées en laboratoire pour produire des données cinétiques et mécanistiques :

- **Les techniques de cinétique « classique » :**
 - ✓ Réacteurs à écoulement
 - ✓ Photolyse laser

- **La simulation expérimentale en chambre de simulation :**
 - ✓ Utilisation de réacteurs de grand volume (de quelques litres à plusieurs centaines de m³)
 - ✓ Équipés d'un puissant parc analytique pour un suivi complet et résolu dans le temps du mélange réactionnel

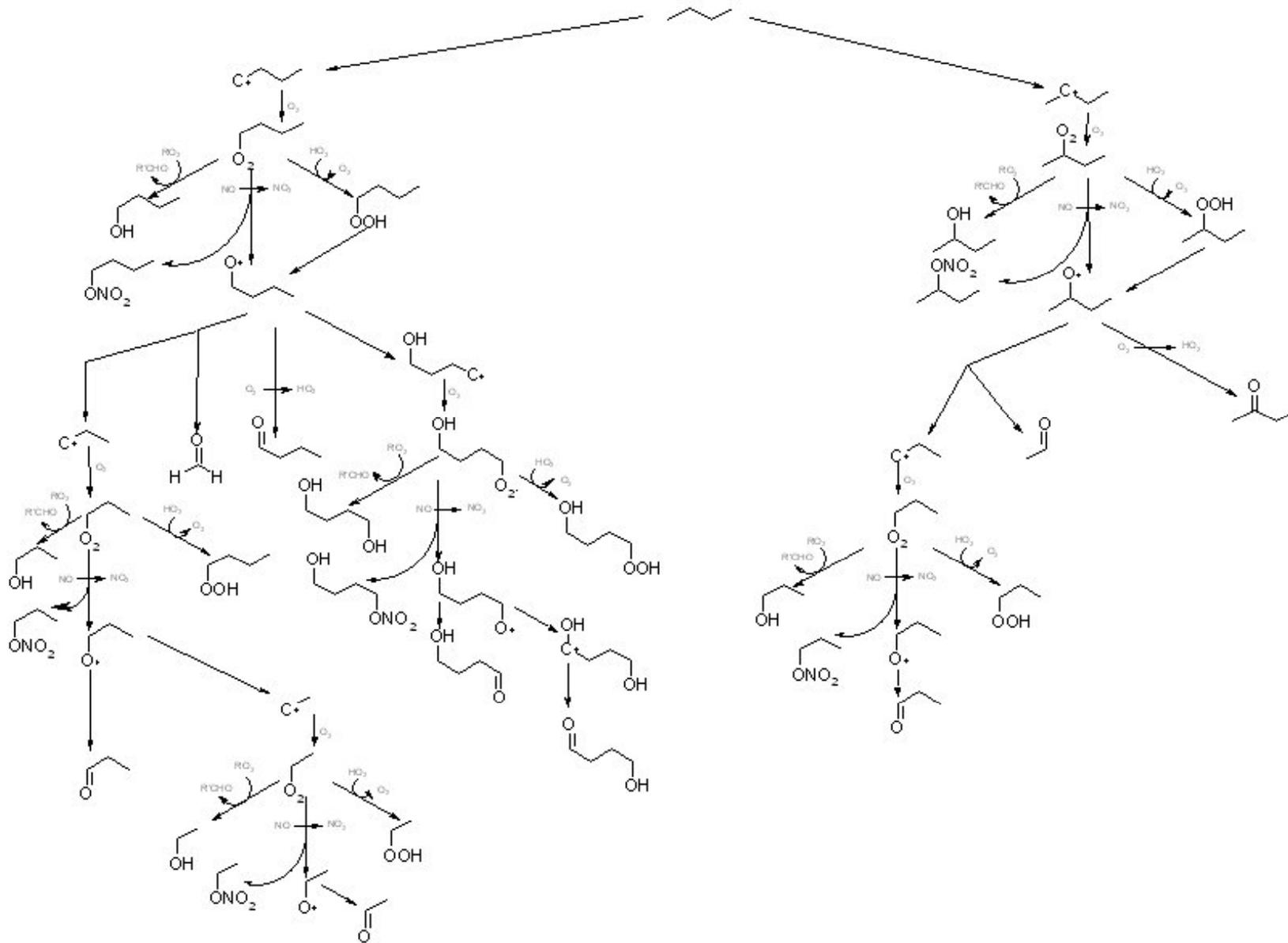
Les techniques de cinétique « classiques »

- Elles permettent principalement l'étude de petits fragments de schémas réactionnels voire de réactions élémentaires.
- Elles sont donc généralement :
 - **très précises** en terme d'informations cinétiques *mais*
 - relativement **pauvres** en terme de
 - + mécanismes réactionnels,
 - + de détermination de rapports de branchements
 - + d'études de réactions compétitives.

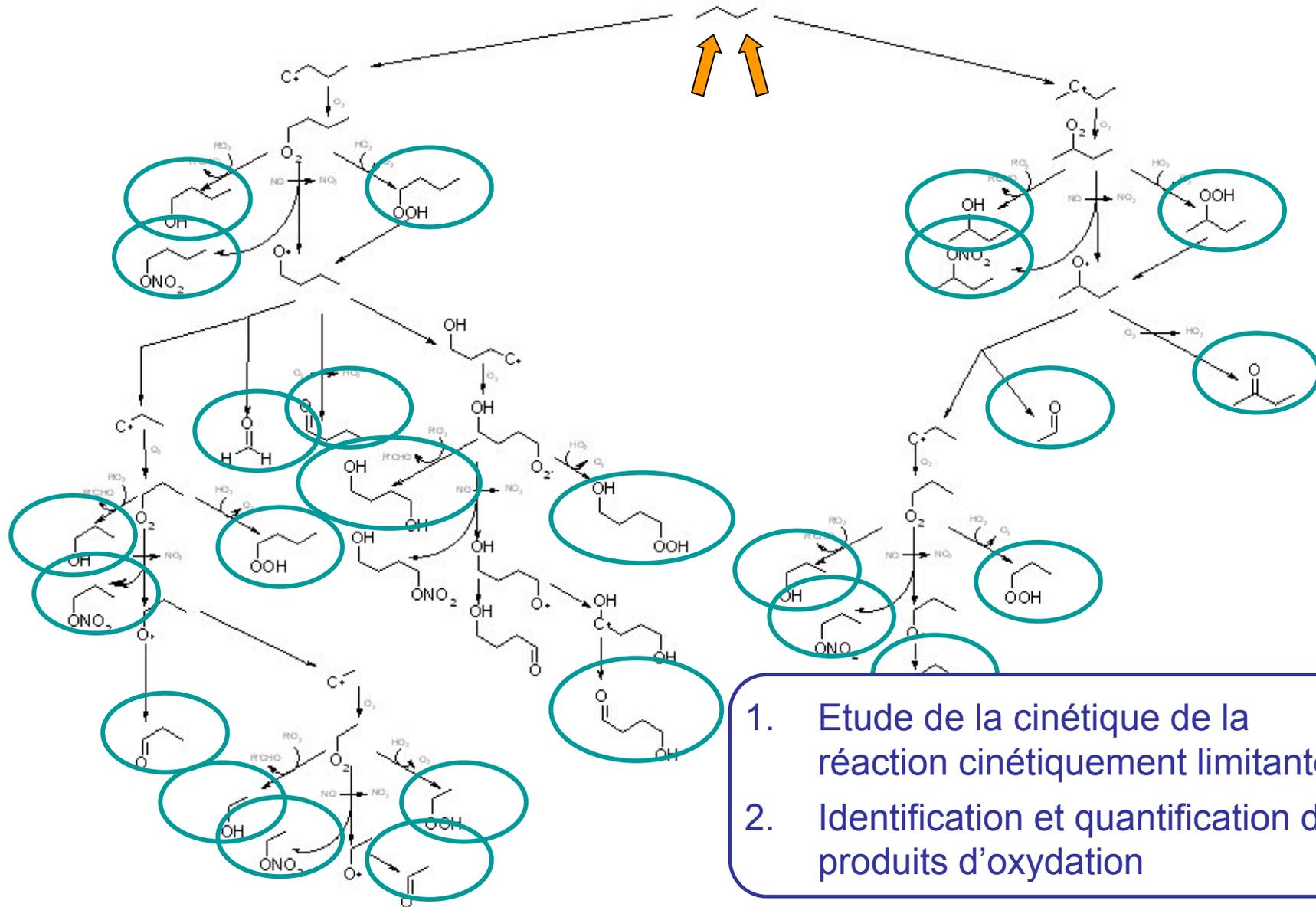
La simulation expérimentale

- Dans les années 70, développement de nouveaux outils, **les chambres de simulation atmosphériques**, pour étudier les systèmes réactifs atmosphériques
- Etude d'un système chimique simplifié,
- Conditions expérimentales reproductibles et maîtrisées
Contrôle de la composition, température, pression, irradiation, ...
- Conditions extrapolables aux conditions atmosphériques réelles
Faibles concentrations des espèces, limitation des effets de parois, ...
- Outils intégrateurs qui permettent d'étudier une réaction dans sa « globalité »

Complémentarité des approches

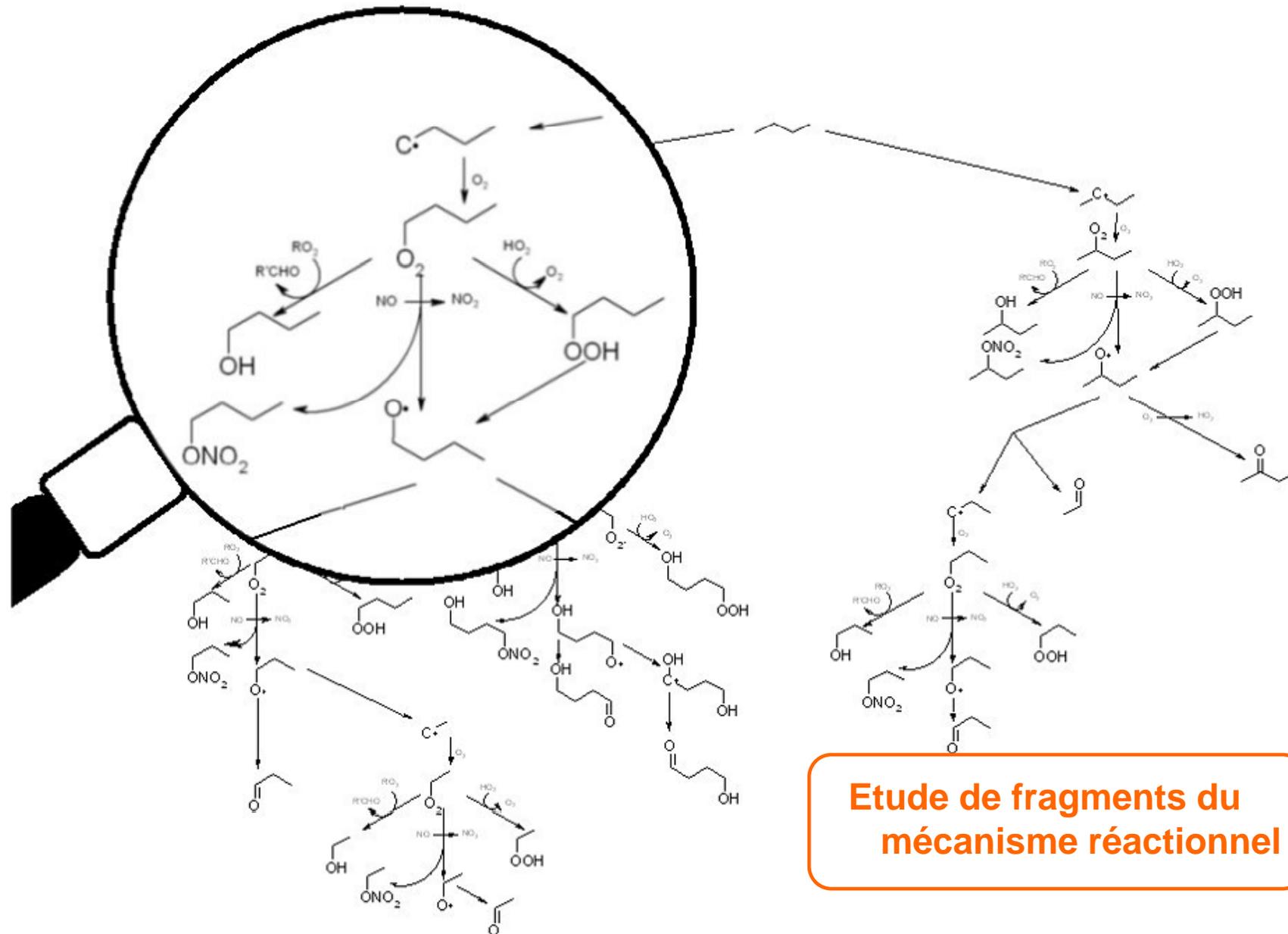


La simulation expérimentale



1. Etude de la cinétique de la réaction cinétiquement limitante
2. Identification et quantification des produits d'oxydation

Les méthodes de cinétique « classiques »



Les méthodes de cinétique « classiques »

1- Le réacteur à écoulement

Le réacteur à écoulement : principe

Exemple : étude de la réaction $\text{HO}_2 + \text{NO}$ (Butkovskaya et al, 2005)

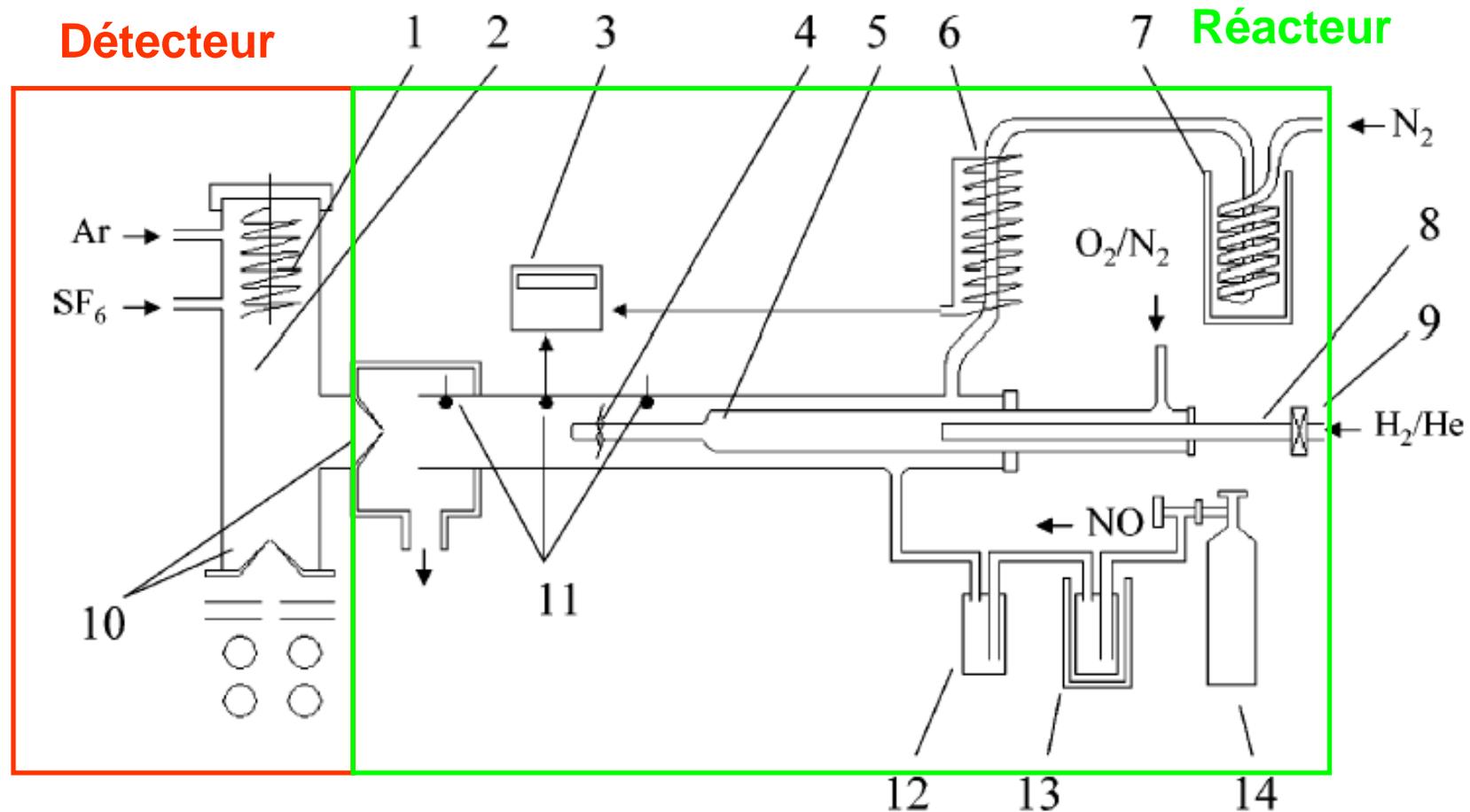
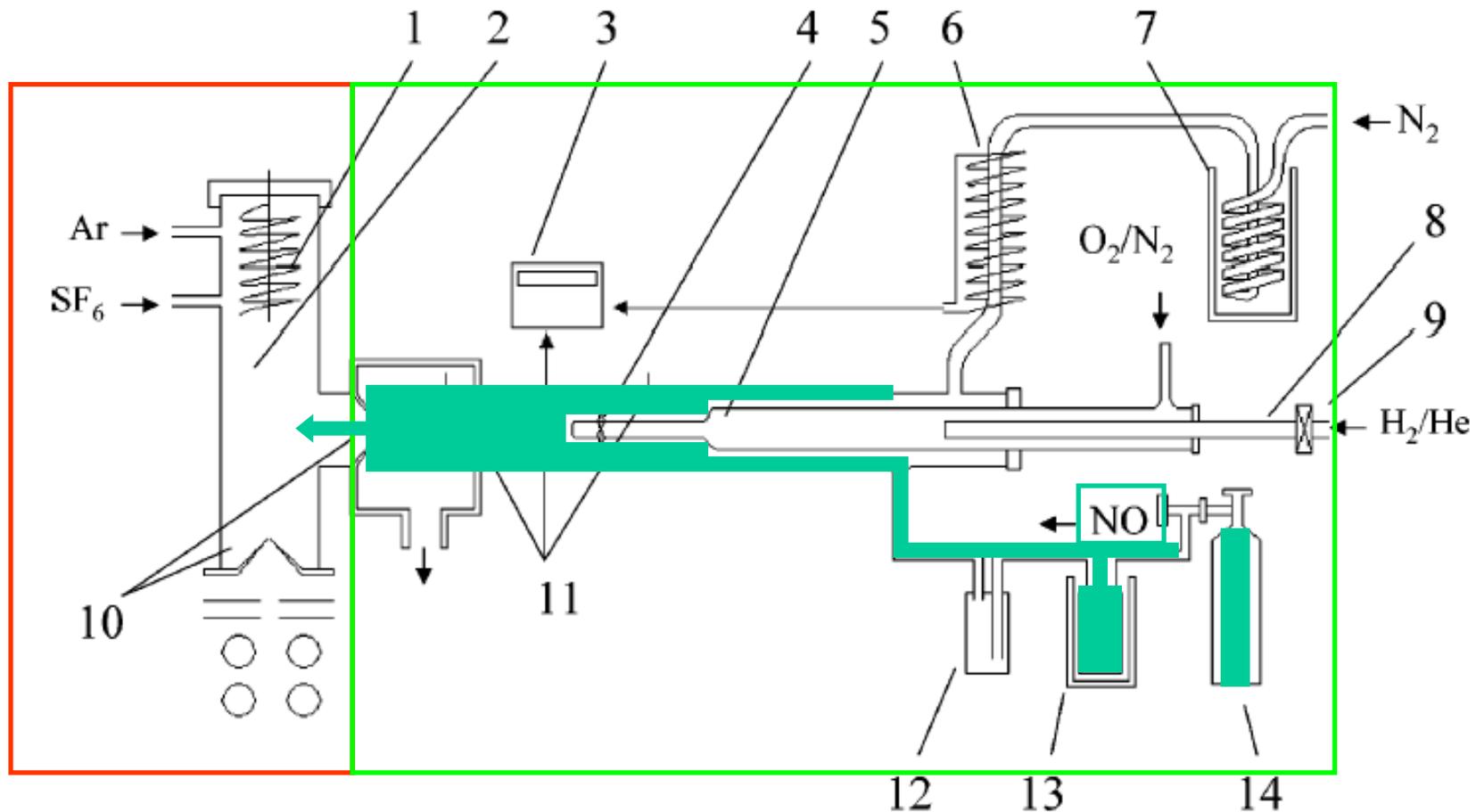


Figure 1. Experimental setup: (1) ion source; (2) ion molecule reactor (IMR); (3) temperature controller; (4) "turbulizer"; (5) injector; (6) resistance; (7) liquid N_2 cooling bath; (8) discharge tube; (9) microwave discharge; (10) sampling cones; (11) temperature sensors; (12) $\text{Fe}^{\text{II}}-(\text{SO}_4)$ sieves; (13) liquid N_2 /ethanol cooling bath; (14) NO cylinder.

Le réacteur à écoulement : principe

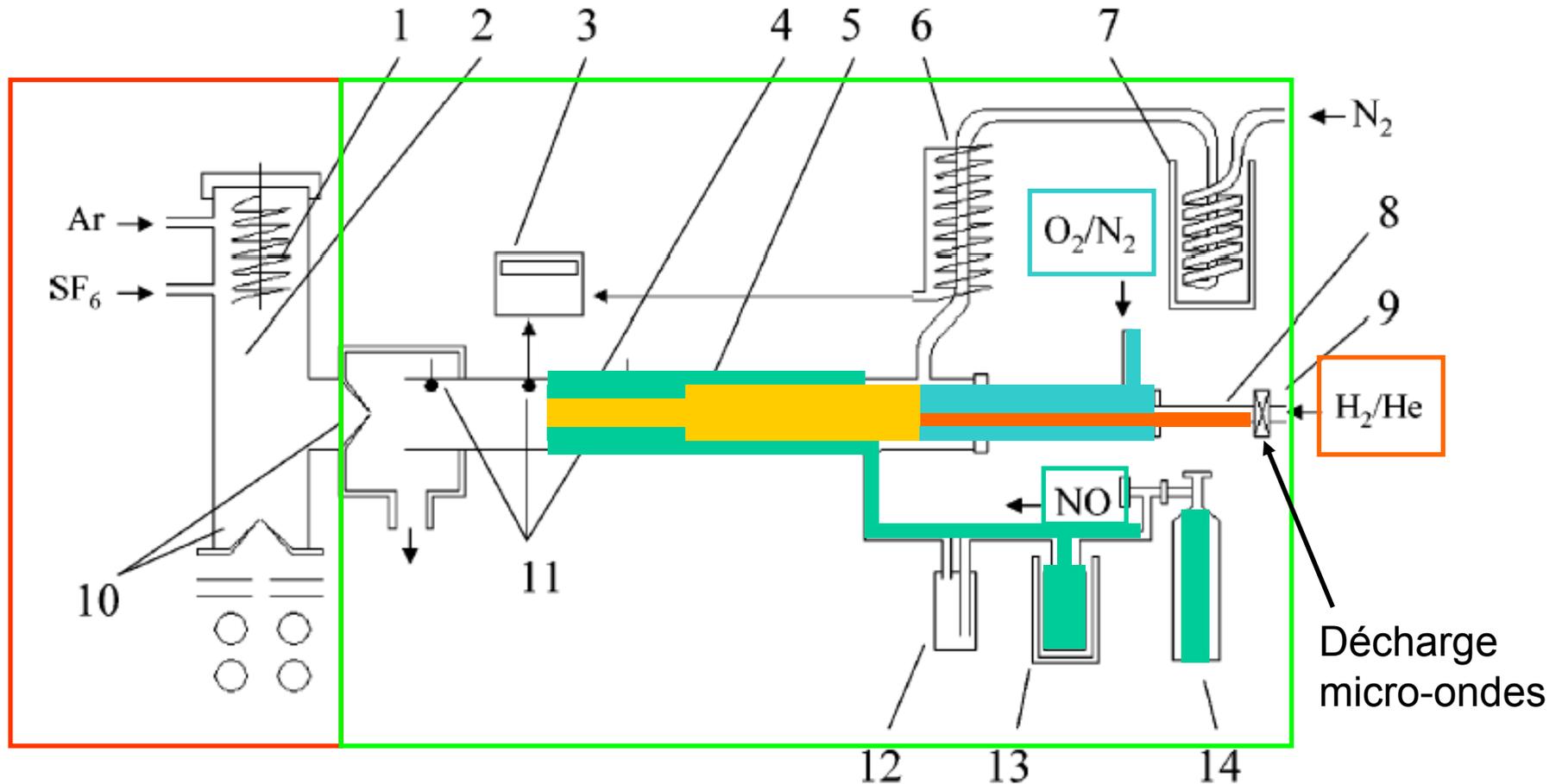
Exemple : étude de la réaction $\text{HO}_2 + \text{NO}$ (Butkovskaya et al, 2005)



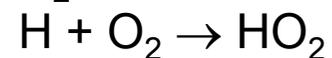
Introduction de NO dans le réacteur entraîné par un gaz vecteur (N_2)

Le réacteur à écoulement : principe

Exemple : étude de la réaction $\text{HO}_2 + \text{NO}$ (Butkovskaya et al, 2005)

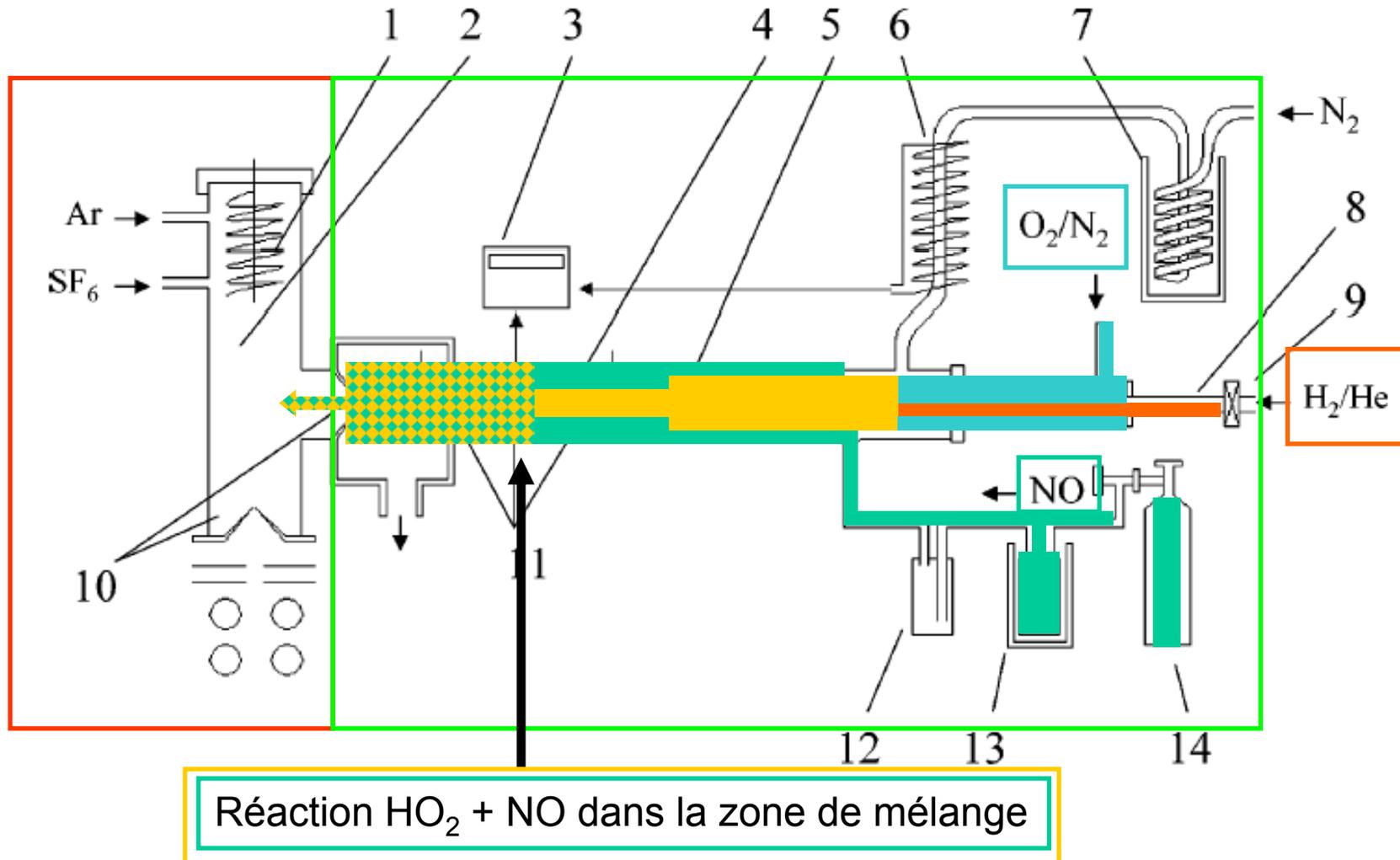


Formation des radicaux HO_2 dans l'injecteur mobile :



Le réacteur à écoulement : principe

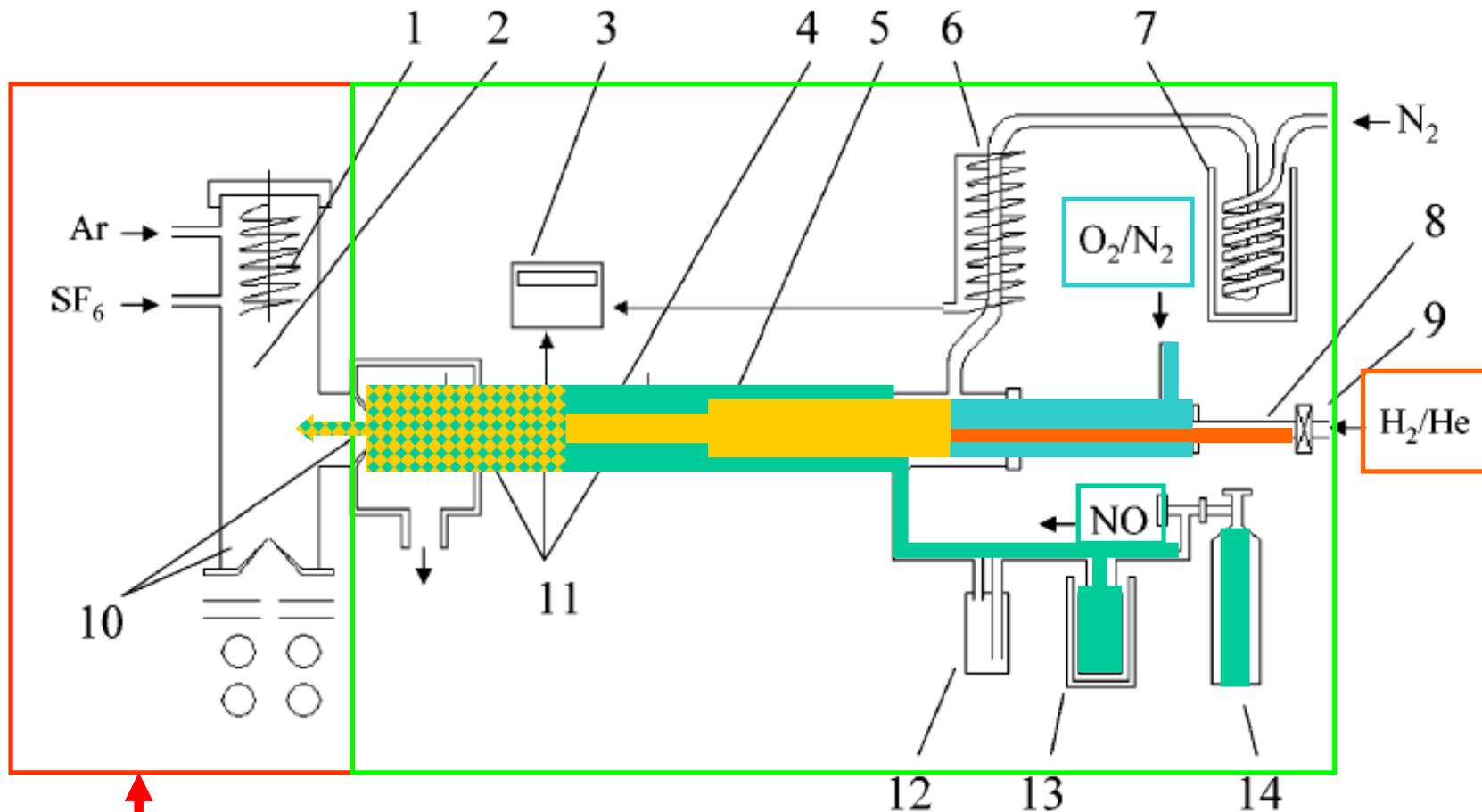
Exemple : étude de la réaction $\text{HO}_2 + \text{NO}$ (Butkovskaya et al, 2005)



Déplacement de l'injecteur mobile pour faire varier le temps de contact entre les réactifs

Le réacteur à écoulement : principe

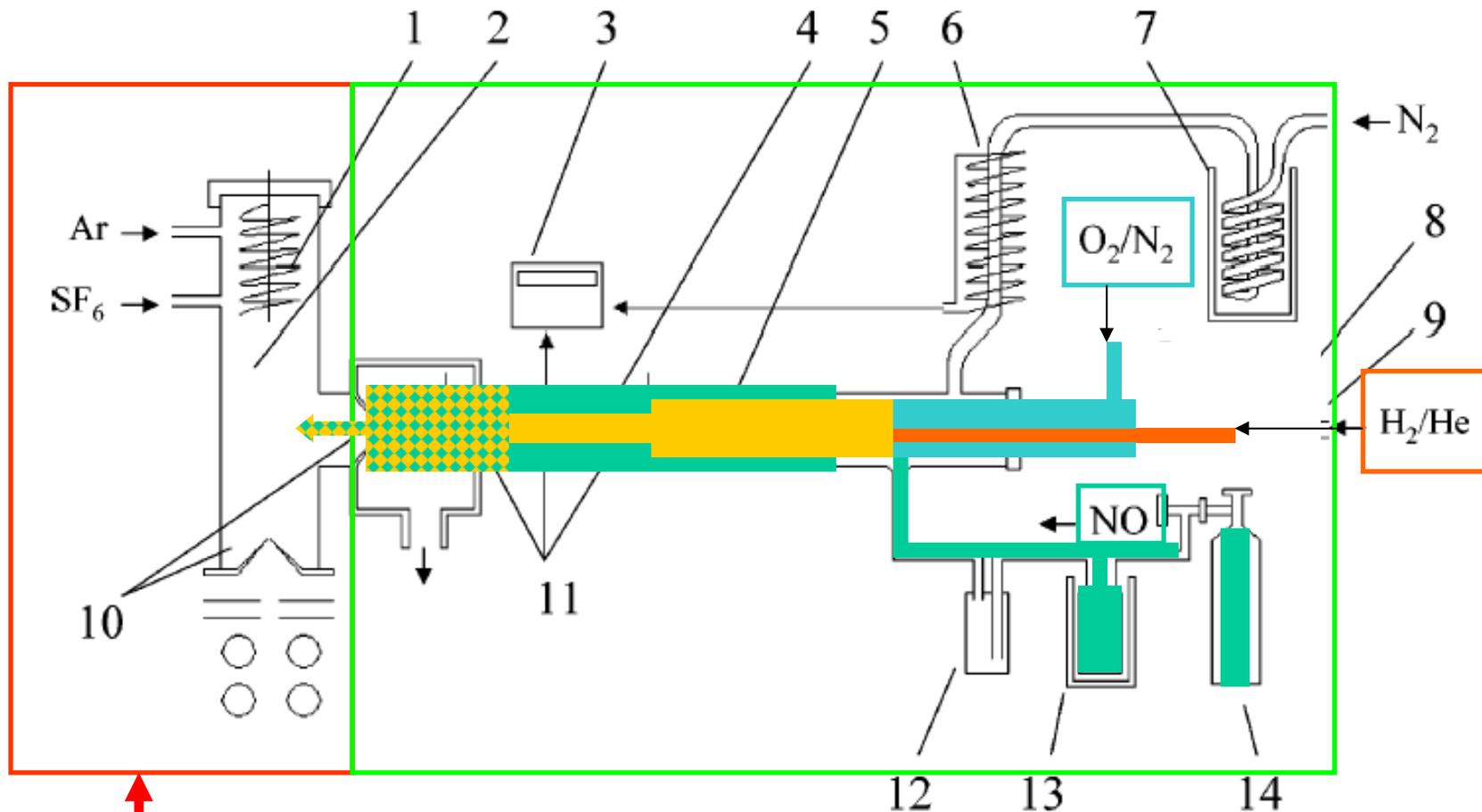
Exemple : étude de la réaction $\text{HO}_2 + \text{NO}$ (Butkovskaya et al, 2005)



Détection des réactifs et produits par SM

Le réacteur à écoulement : principe

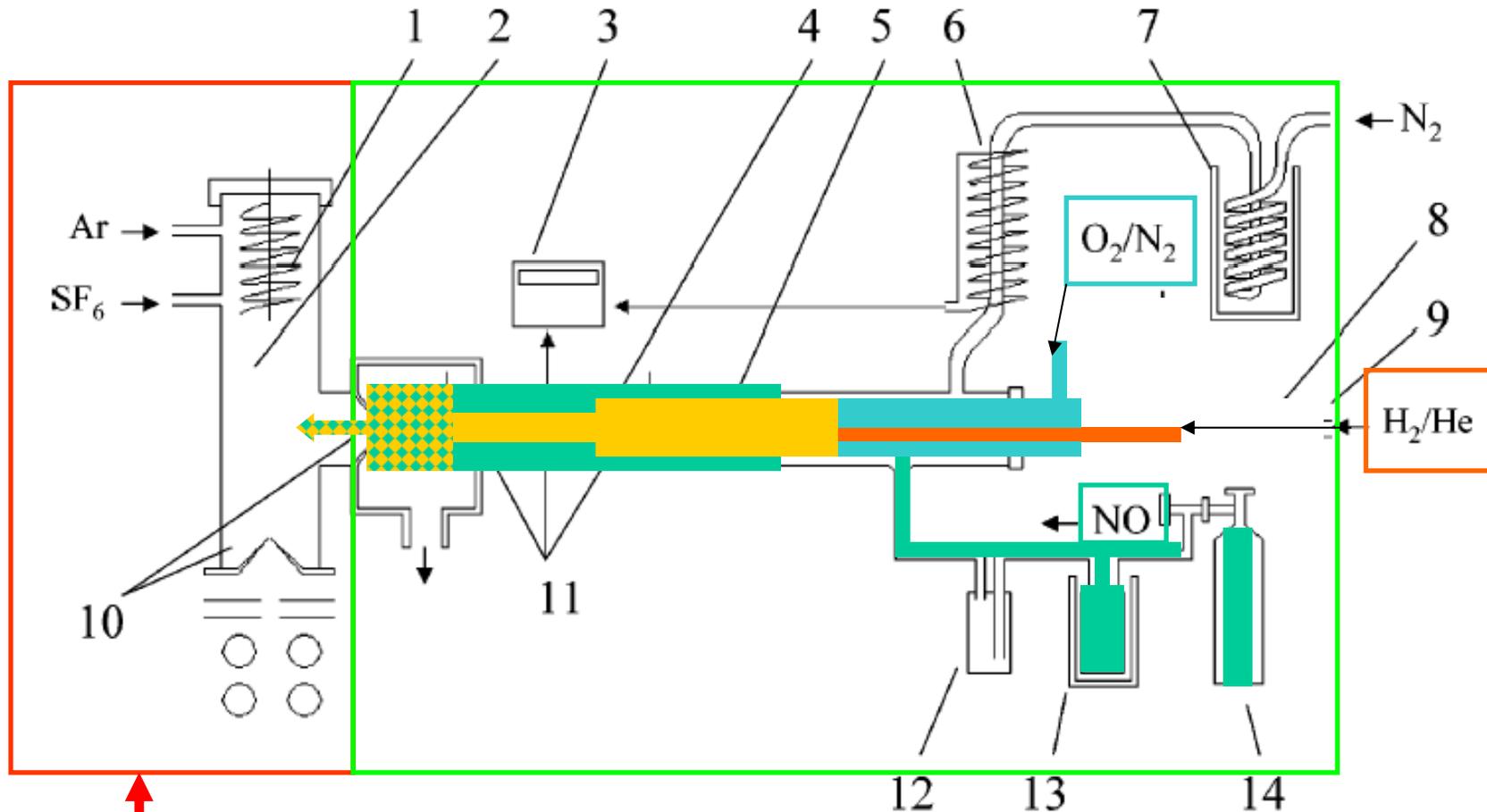
Exemple : étude de la réaction $\text{HO}_2 + \text{NO}$ (Butkovskaya et al, 2005)



Détection des réactifs et produits par SM

Le réacteur à écoulement : principe

Exemple : étude de la réaction $\text{HO}_2 + \text{NO}$ (Butkovskaya et al, 2005)



Détection des réactifs et produits par SM

Le réacteur à écoulement : principe

- Hypothèse : si on considère que les gradients de concentration sont négligeables, alors la vitesse linéaire du GV est la même que celle des réactifs.
- Le temps nécessaire pour que les réactifs parcourent une distance d dans le réacteur est :

$$t = d/v$$

avec v la vitesse linéaire du gaz vecteur

- Pour les espèces très réactives (OH , HO_2), perte aux parois même en absence de réactif (ici NO) - *La cinétique de perte aux parois peut-être considérée du premier ordre*

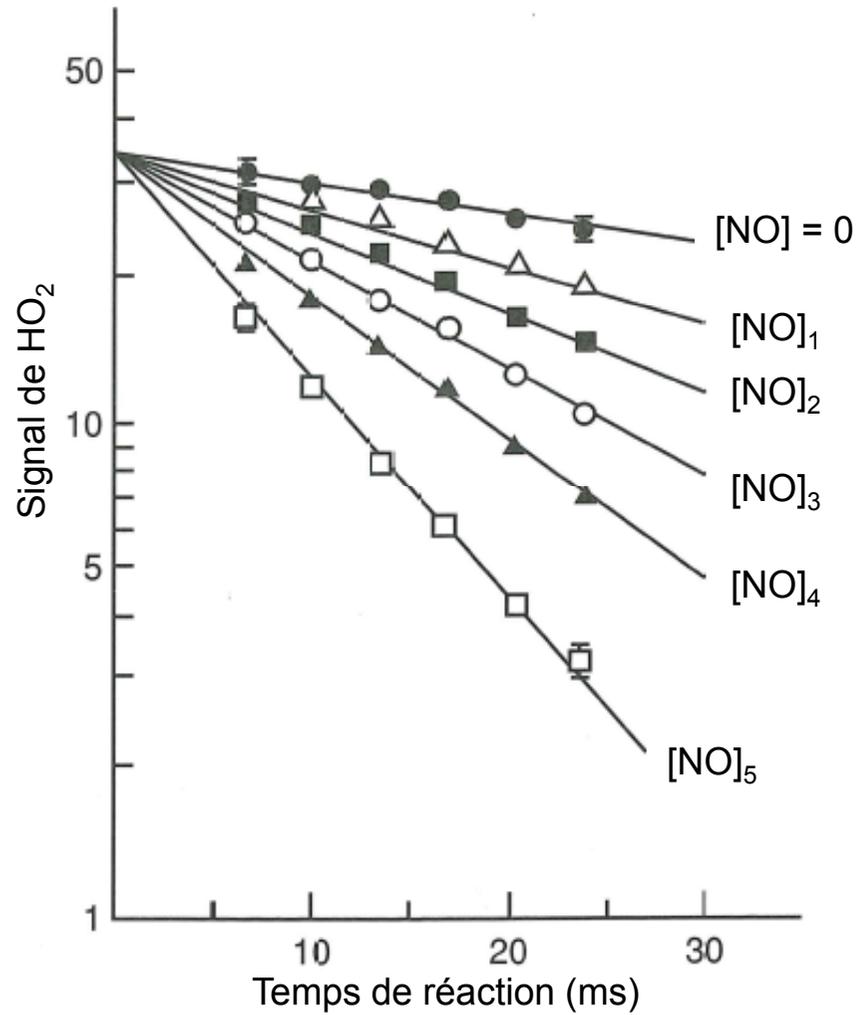
$$\Rightarrow \ln \frac{[\text{HO}_2]}{[\text{HO}_2]_0} = -(k[\text{NO}] + k_w)t$$

k : constante de vitesse de la réaction $\text{HO}_2 + \text{NO}$

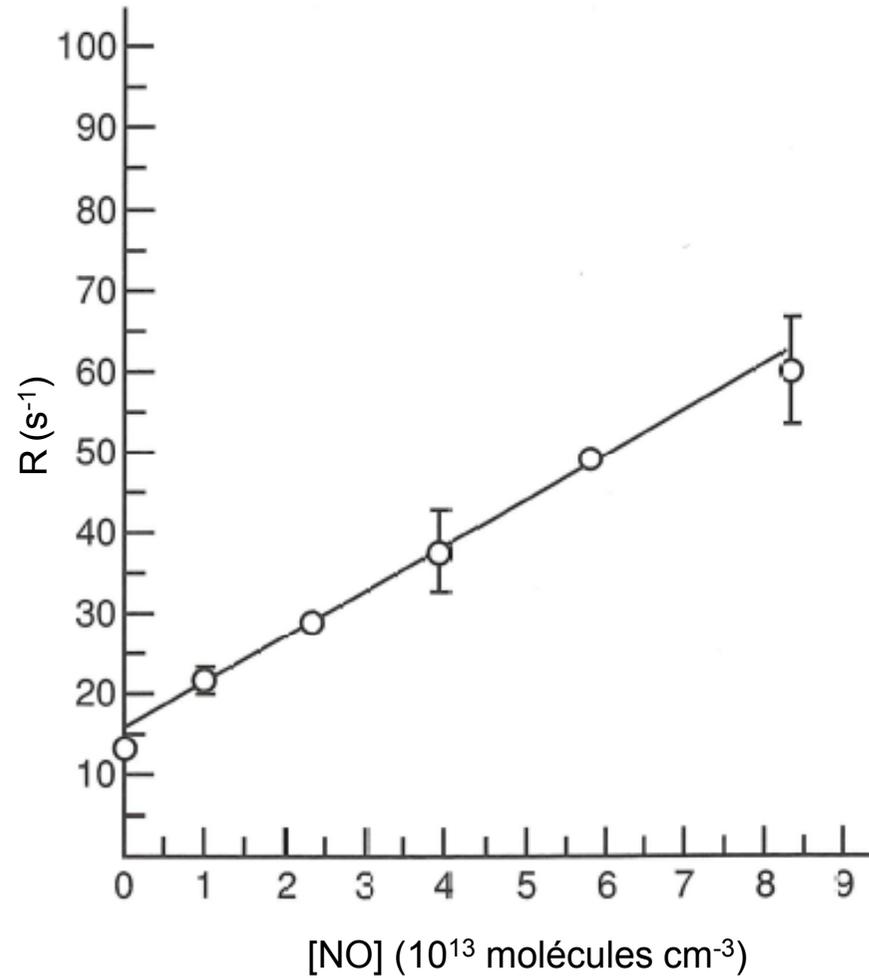
k_w : constante de vitesse de la perte aux parois de HO_2

- conditions de pseudo-premier ordre par rapport au réactif (NO en très large excès)

Le réacteur à écoulement : principe



$$\ln[\text{HO}_2] = \ln[\text{HO}_2]_0 - (k[\text{NO}] + k_w)t$$



$$R = k[\text{NO}] + k_w$$

Le réacteur à écoulement : dispositifs expérimentaux

Sources typiques des espèces réactives utilisées pour les réacteurs à écoulement

Reactive species	Source
OH	$\text{H}_2 \xrightarrow{\text{MWD}} 2\text{H}$ $\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$
	$\text{F}_2 \xrightarrow{\text{MWD}} 2\text{F}$ $\text{F} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{HF}$
Cl	$\text{F}_2 \xrightarrow{\text{MWD}} 2\text{F}$ $\text{F} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl} + \text{HF}$
NO ₃	$\text{F}_2 \xrightarrow{\text{MWD}} 2\text{F}$ $\text{F} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{HF}$
HO ₂	$\text{F}_2 \xrightarrow{\text{MWD}} 2\text{F}$ $\text{F} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HF}$
O(³ P)	$\text{N}_2 \xrightarrow{\text{MWD}} 2\text{N}$ $\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{N}_2$

Le réacteur à écoulement : dispositifs expérimentaux

Détecteurs couramment utilisés pour la détection des espèces réactives dans les réacteurs à écoulement

Technique	Typical application
Resonance fluorescence or light absorption	OH, 308 nm Cl, 135 nm O(³ P), 130.5 nm H(² S), 121.6 nm CH ₃ O, 303.9 nm NO ₃ , 662.9 nm
Chemiluminescence	O(³ P): $O + NO \xrightarrow{M} NO_2^* + M$ H(² S): $H + NO \xrightarrow{M} HNO^* + M$
Mass spectrometry	OH R HO ₂ Stable products
Electron paramagnetic resonance (EPR)	OH
Laser magnetic resonance (LMR)	OH, HO ₂

Le réacteur à écoulement : applications

- **Étude des vitesses de réactions très rapides :**

Dans un réacteur à écoulement classique, vitesse linéaire des gaz $\sim 1000 \text{ cm s}^{-1}$

\Rightarrow Un tube de 1m permet d'étudier des réactions à des échelles de temps de la ms !

- **Etude de la dépendance en t° des vitesses de réaction**

Domaine de t° couramment étudié : 220-298 K

- **Etude de la dépendance en pression des vitesses de réaction :**

Réacteurs à écoulement classique : 0.5-10 Torr

Réacteurs à écoulement turbulent : plusieurs centaines de Torr

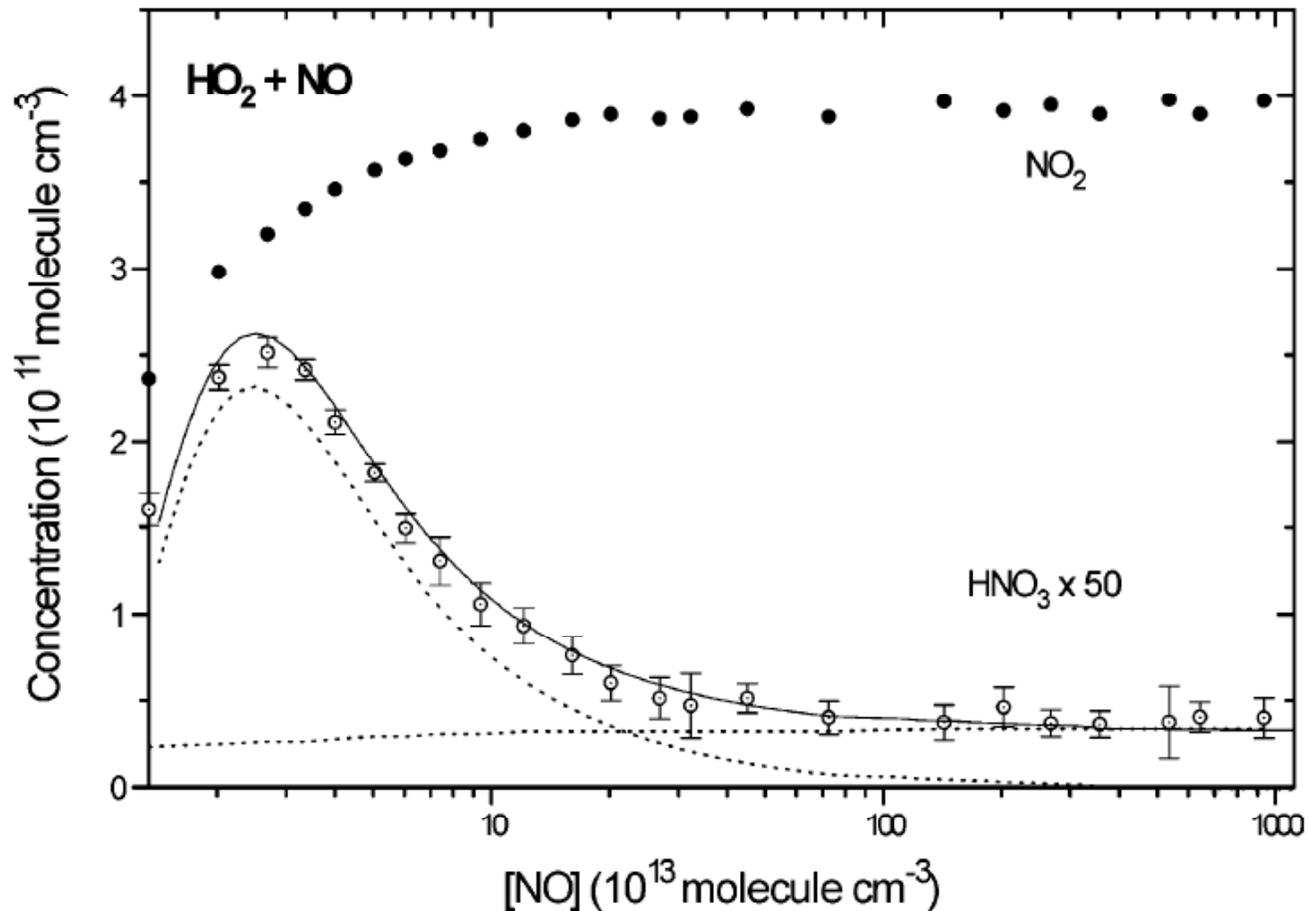
- **Détermination de rapports de branchements**

Exemple : $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$ (voie a)

$\rightarrow \text{HNO}_3$ (voie b)

Le réacteur à écoulement : applications

Mesure des rapports de branchement dans la réaction $\text{HO}_2 + \text{NO}$

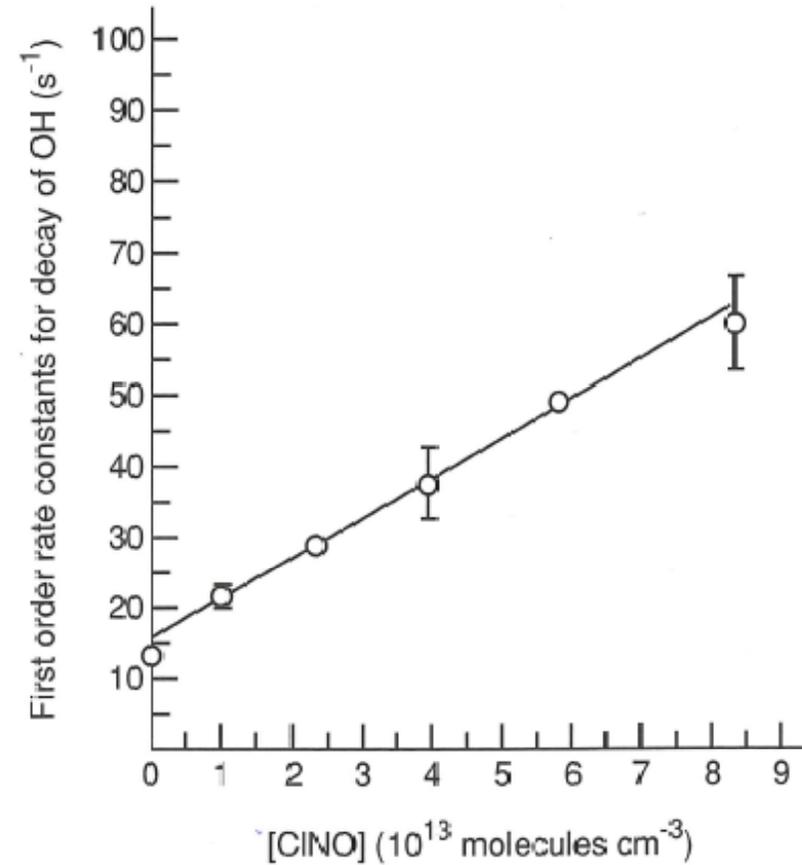
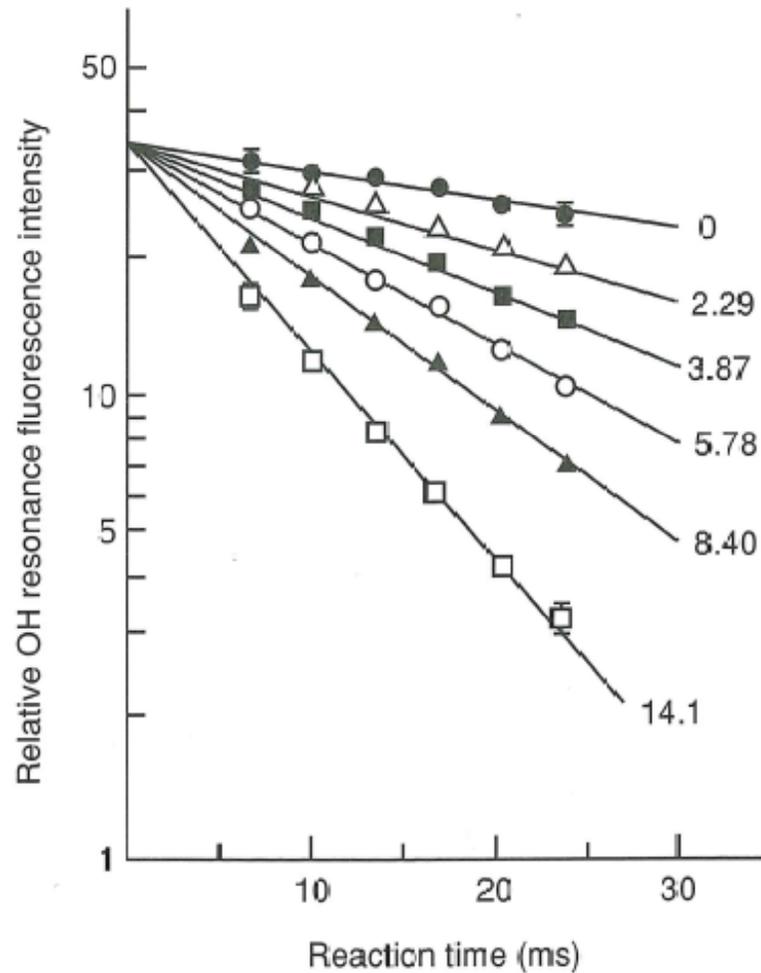


$k_b / k_a = 0.87$ à 223K \Rightarrow impact sur la chimie des HOx dans la haute troposphère

(Butkovskaya et al, 2005)

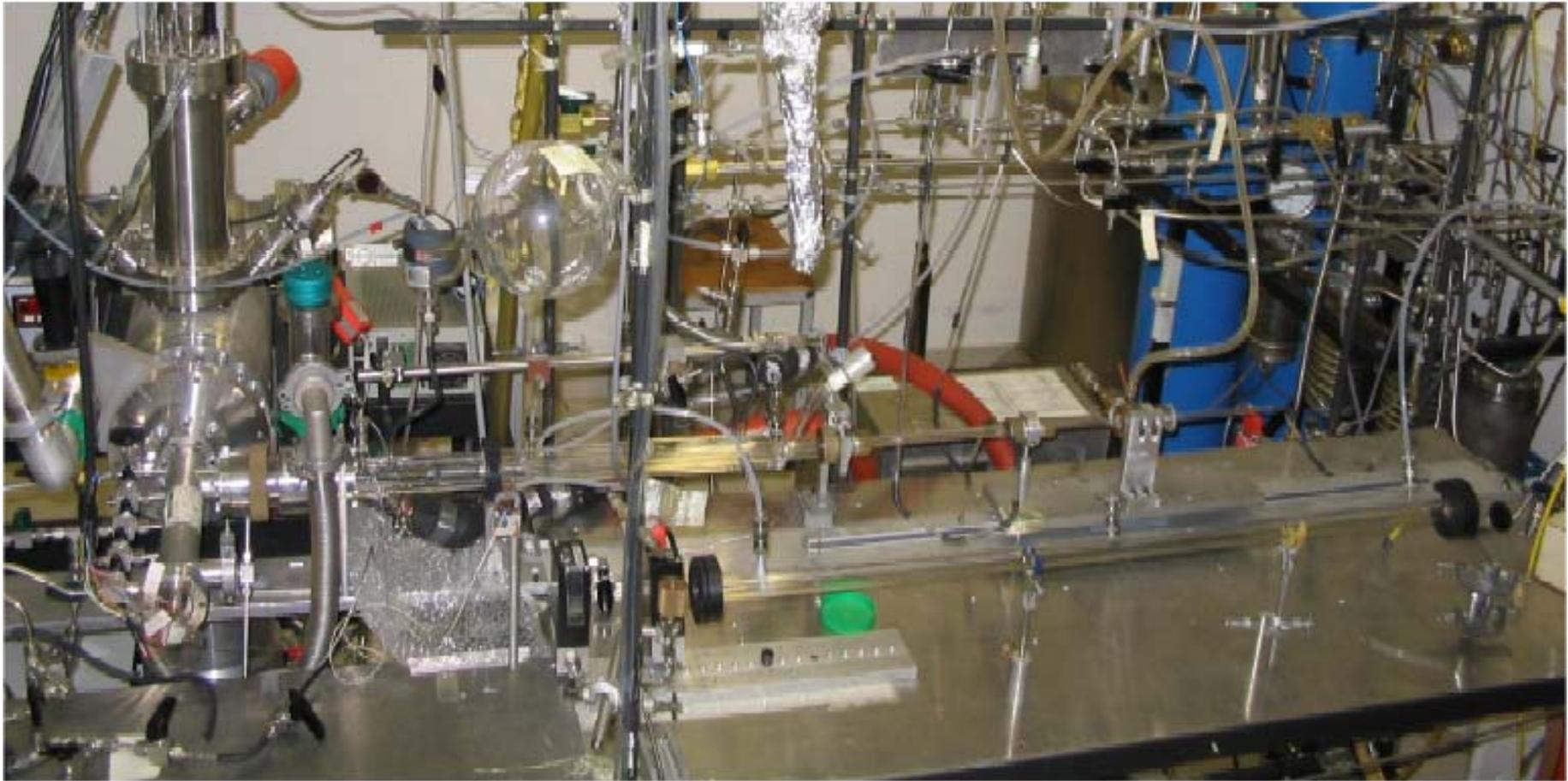
Le réacteur à écoulement : applications

Mesure de la constante de vitesse de la réaction OH + ClNO



$$k(\text{OH} + \text{ClNO}) = 5.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Photographie du réacteur à écoulement à ICARE



Les méthodes de cinétique « classiques »

2- La photolyse laser

La photolyse laser

- Pour l'étude de réactions impliquant des radicaux, besoin de les faire réagir aussitôt formés ...
- **Utilisation de la photolyse laser pour générer les radicaux**
- Couplée à différentes techniques de détection :
 - ✓ Fluorescence induite par laser (LIF),
 - ✓ Absorption UV
 - ✓ Spectrométrie de masse,
 - ✓ Technique CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy)
 - ✓ ...

Photolyse laser pulsée / LIF

Exemple : étude des cinétiques des réactions de type OH + A

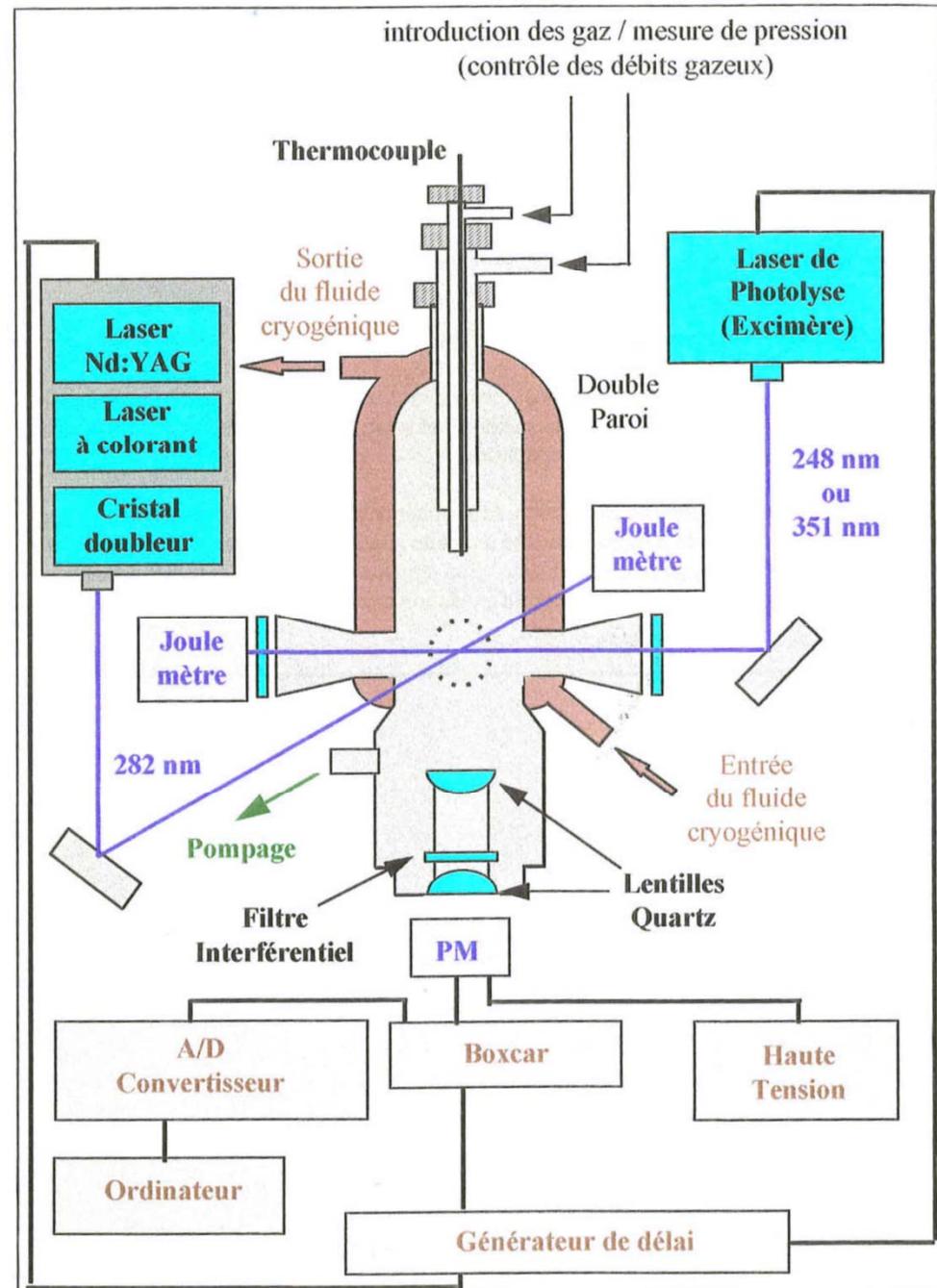
- Génération des radicaux par photolyse laser (photolyse de H_2O_2 ou HONO pour OH)
- Détection des radicaux par Fluorescence Induite par Laser (LIF) :

✓ Excitation des radicaux à 282 nm par un laser à colorant pompé par un laser Nd-YAG

✓ Fluorescence recueillie par un PM

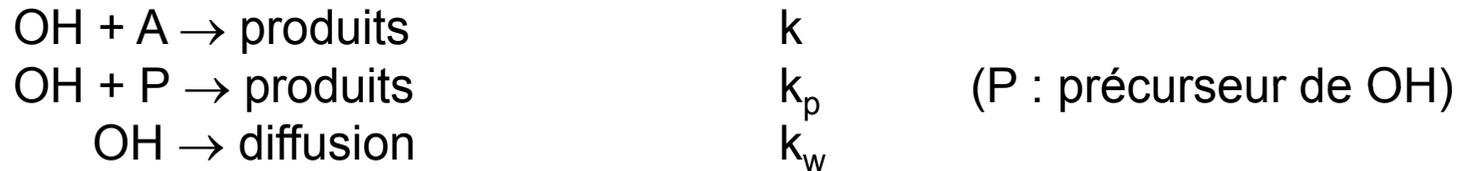
- Température : 230-370 K
- Pression ~100 Torr

(Le Calvé, 1998)



Photolyse laser pulsée / LIF

Dans la cellule, on a les réactions suivantes :



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

Dans des conditions de pseudo-premier ordre (A en très large excès par rapport à OH), k' est une constante :

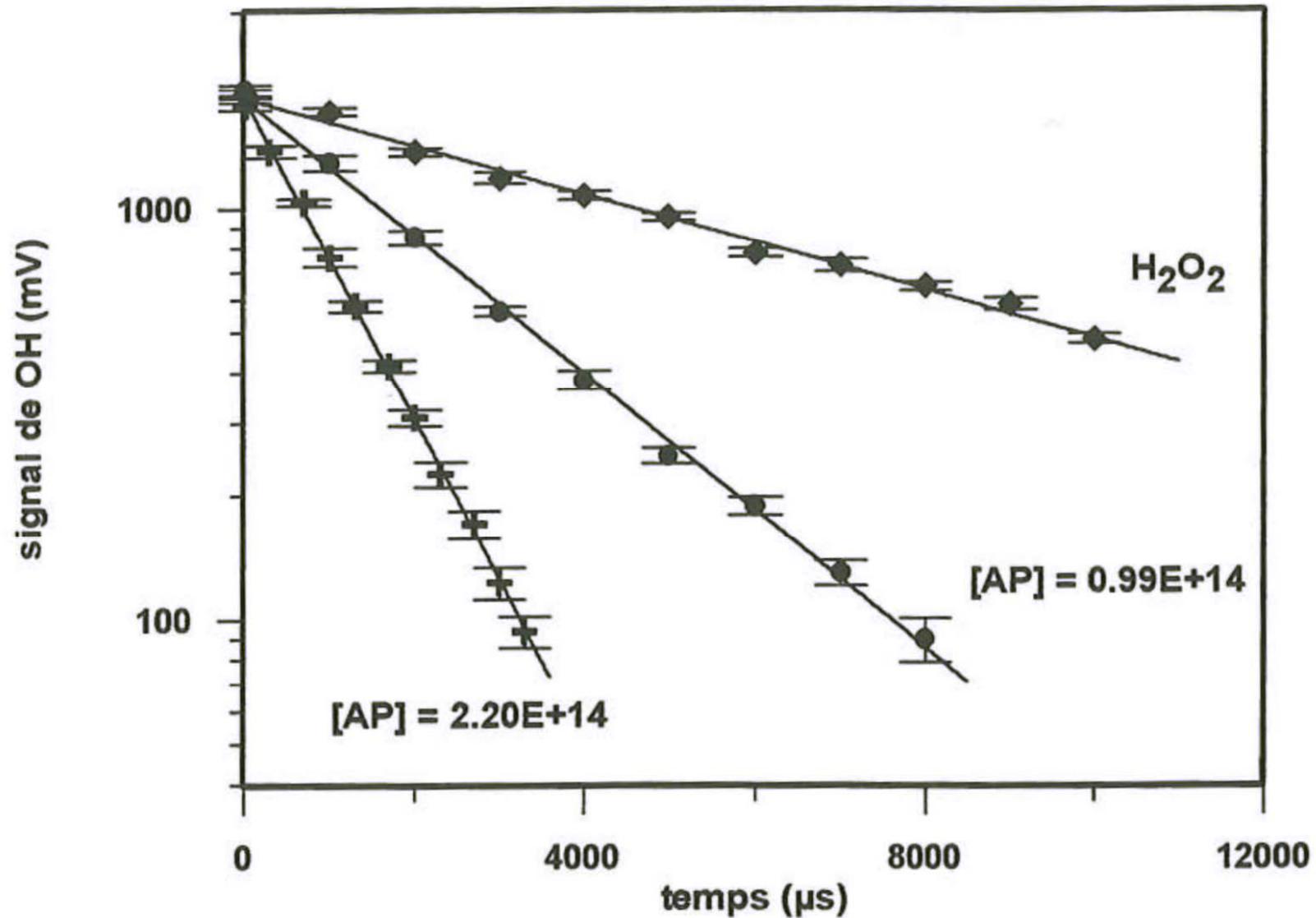
$$[\text{OH}] = [\text{OH}]_0 \times e^{-k't} \quad \text{ou} \quad \ln[\text{OH}] = \ln[\text{OH}]_0 - k'.t$$

$$\text{avec } k' = k[\text{A}] + k'_0$$

k'_0 est la vitesse de disparition de OH en absence de COV (elle représente la vitesse de la réaction avec P et la vitesse de diffusion de OH en dehors de la zone de détection)

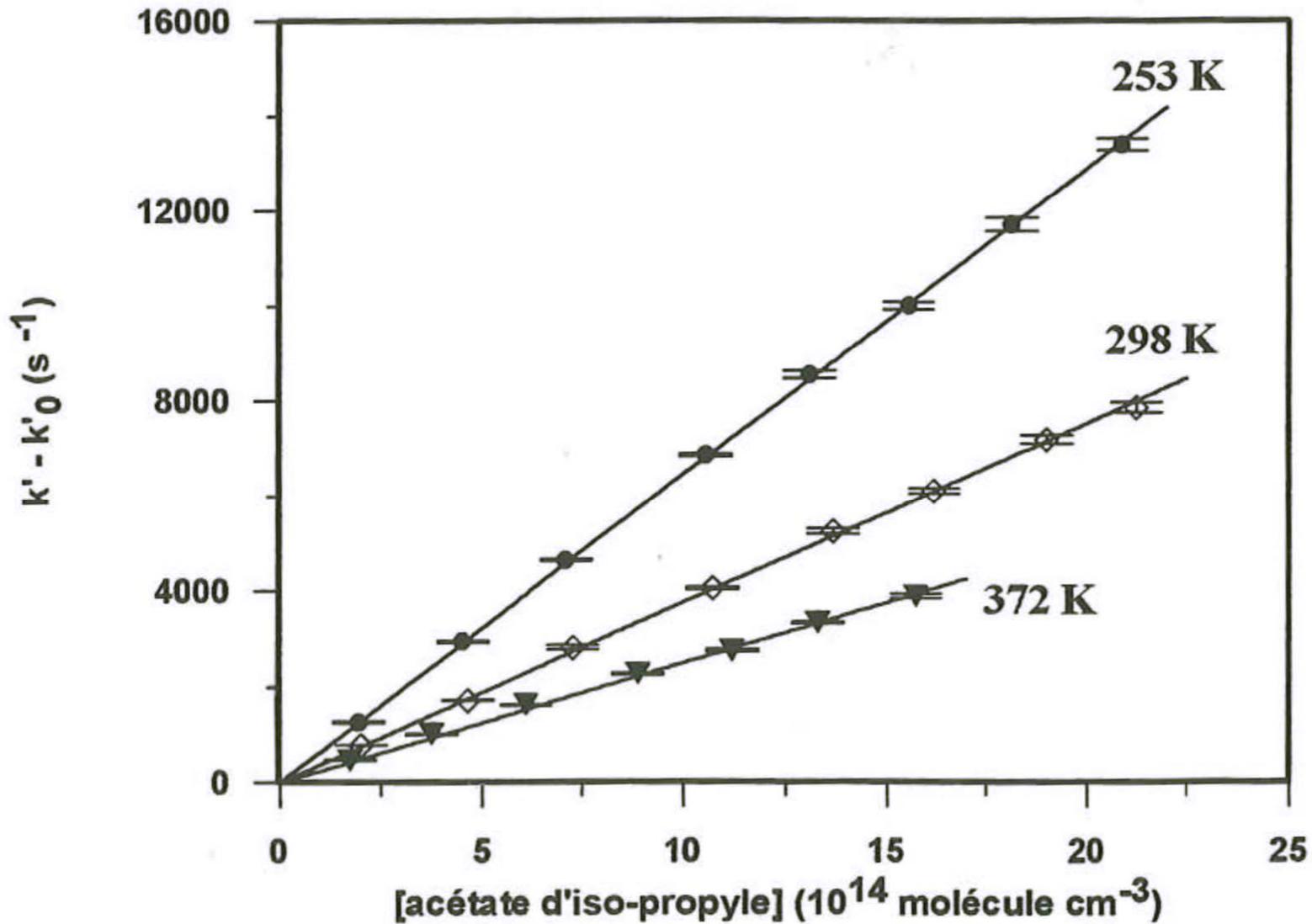
Photolyse laser pulsée / LIF

Exemple : oxydation de l'acétate d'isopropyle (AP) par OH



Photolyse laser pulsée / LIF

⇒ Obtention de la constante cinétique k à partir du tracé $(k' - k'_0) = f([AP])$



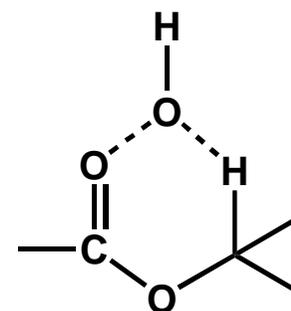
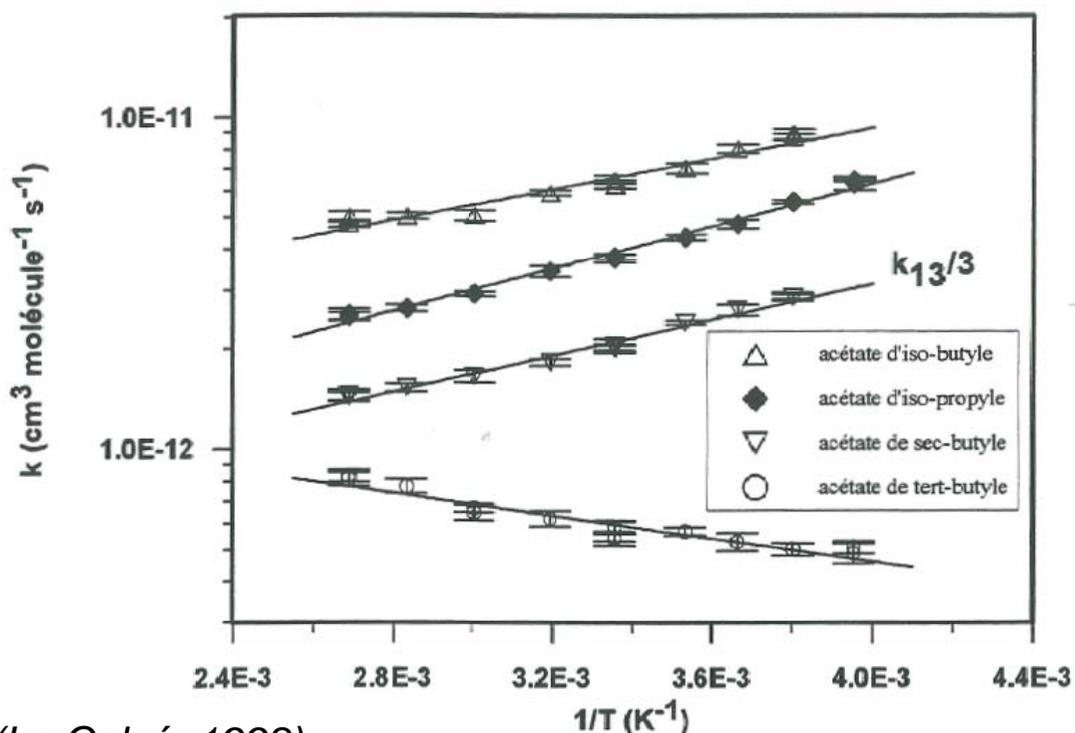
Photolyse laser pulsée / LIF : applications

Etude de la dépendance en température des constantes de vitesse d'oxydation par OH

⇒ calcul de l'énergie d'activation

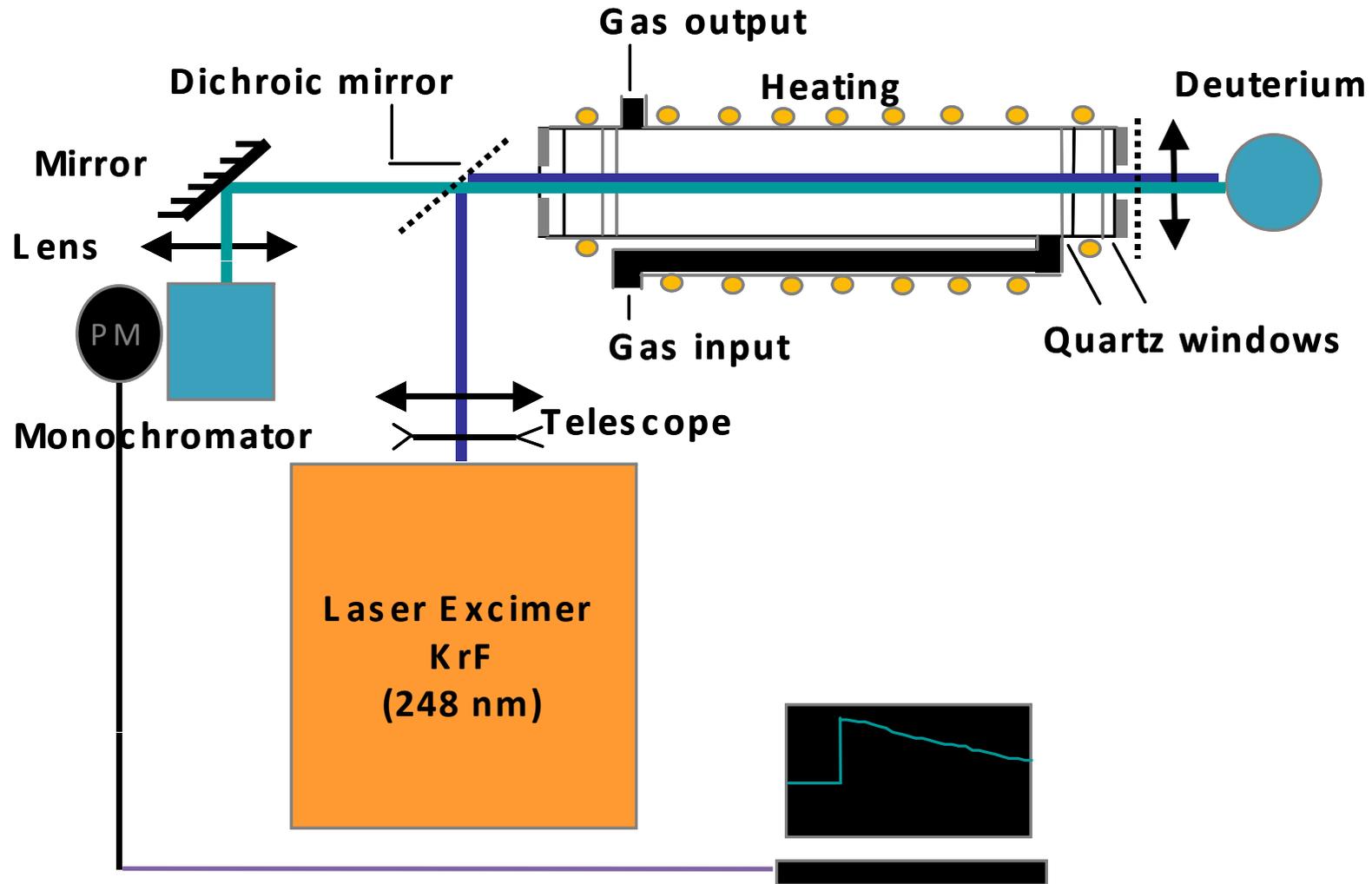
⇒ obtention d'informations sur le mécanisme réactionnel d'attaque de OH sur le COV (dépendance en t° positive ou négative)

Exemple : dépendance en t° négative pour $k(\text{ester}+\text{OH})$ qui met en évidence l'existence d'un complexe intermédiaire



(Le Calvé, 1998)

Photolyse laser pulsée / absorption UV

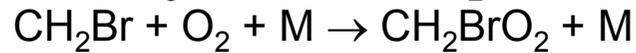
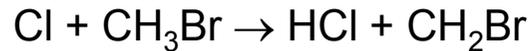
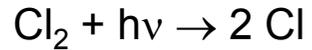


(Lightfoot et al, 1990; Villenave et Lesclaux, 1995)

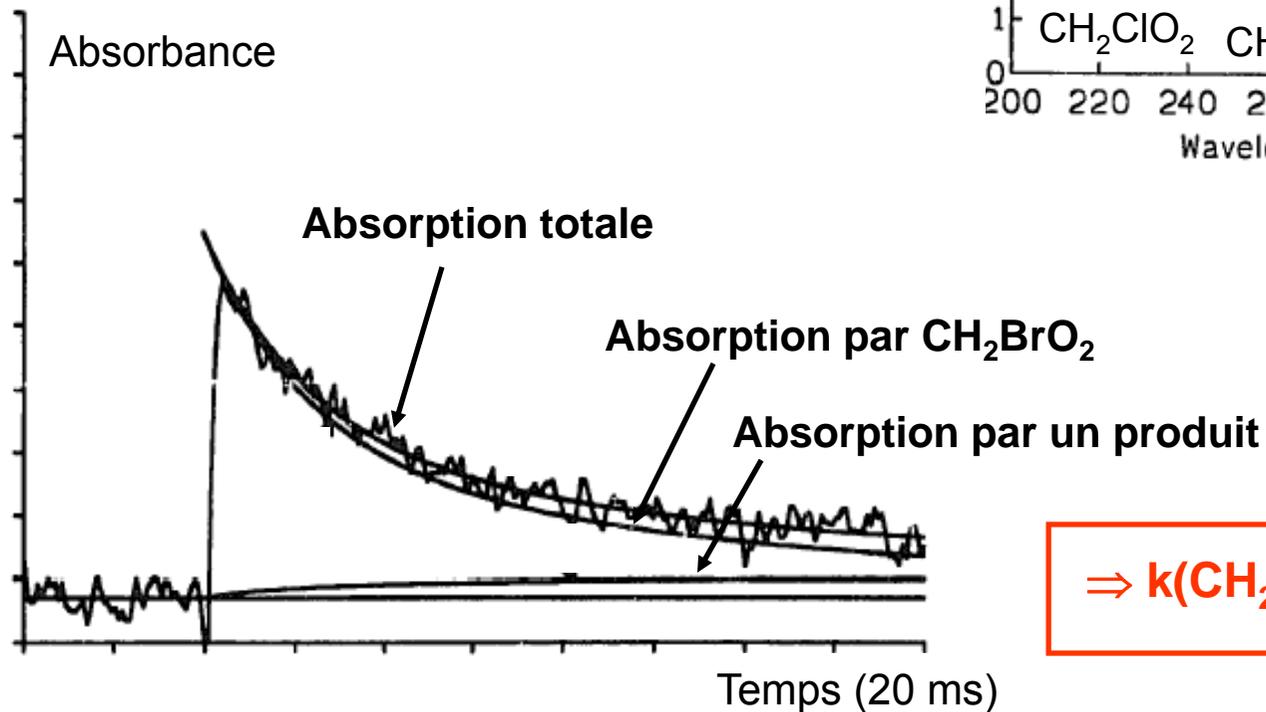
Photolyse laser pulsée / absorption UV

Application à l'étude des réactions $\text{CH}_2\text{BrO}_2 + \text{CH}_2\text{BrO}_2$

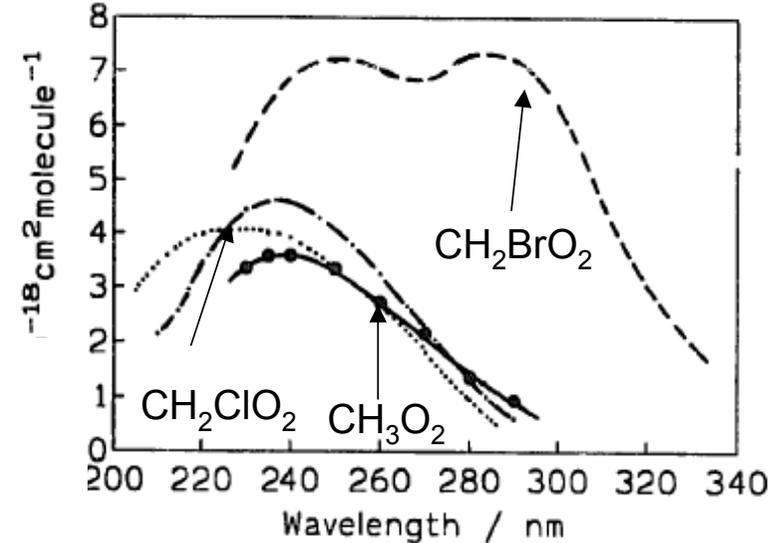
- **Génération des radicaux CH_2BrO_2 :**



- **Détection des radicaux CH_2BrO_2 par absorption UV**



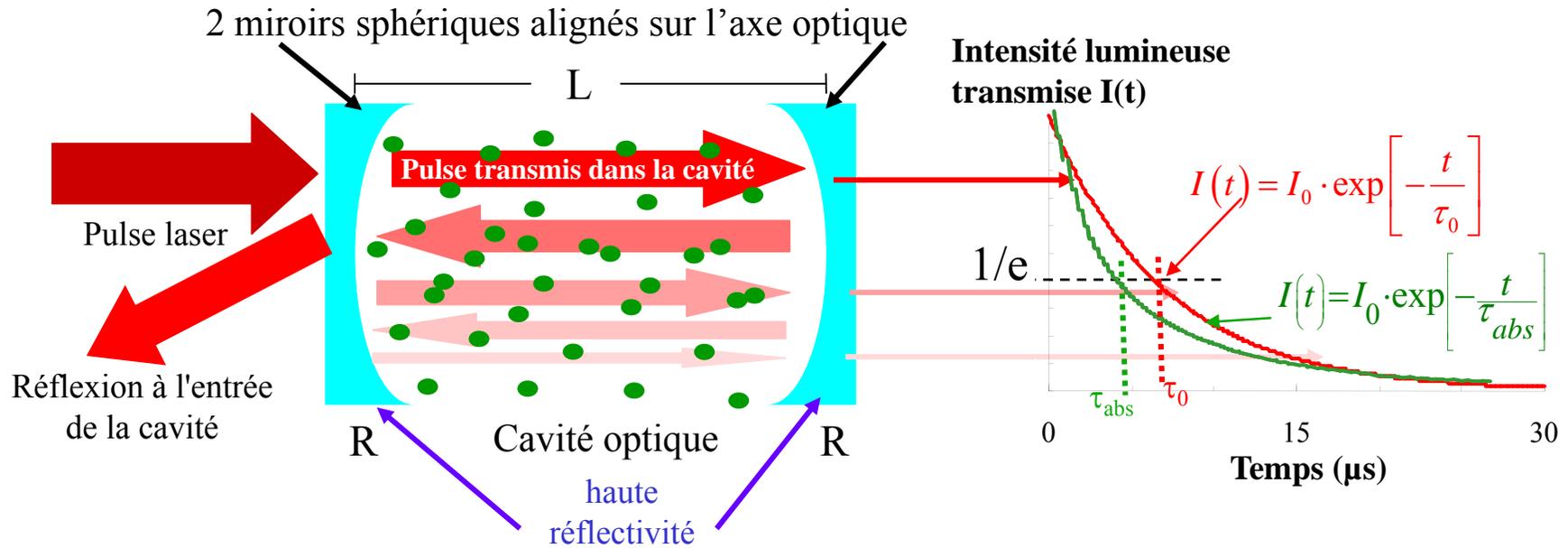
Spectres UV de différents radicaux RO_2



Photolyse laser pulsée / cw-CRDS

Qu'est-ce que la technique CRDS ?

CRDS : Cavity Ring down Spectroscopy



$$\tau_0 = \frac{L}{c(1-R)}$$

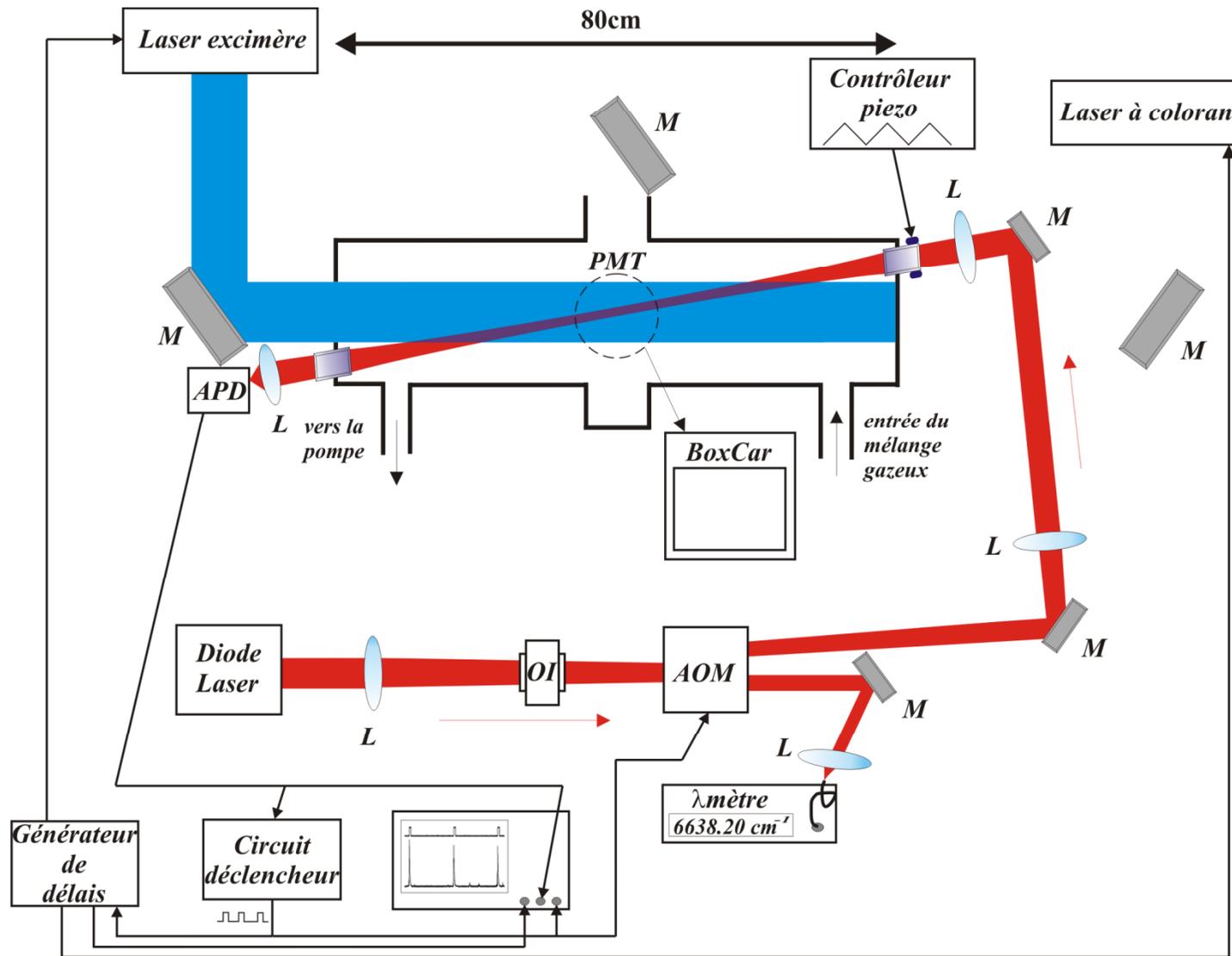
$$\tau_{abs} = \frac{L}{c\{(1-R) + [abs]\sigma_{abs}L\}}$$

$$[abs]\sigma_{abs} = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau_{abs}} - \frac{1}{\tau_0} \right)$$

(Crunaire, 2008)

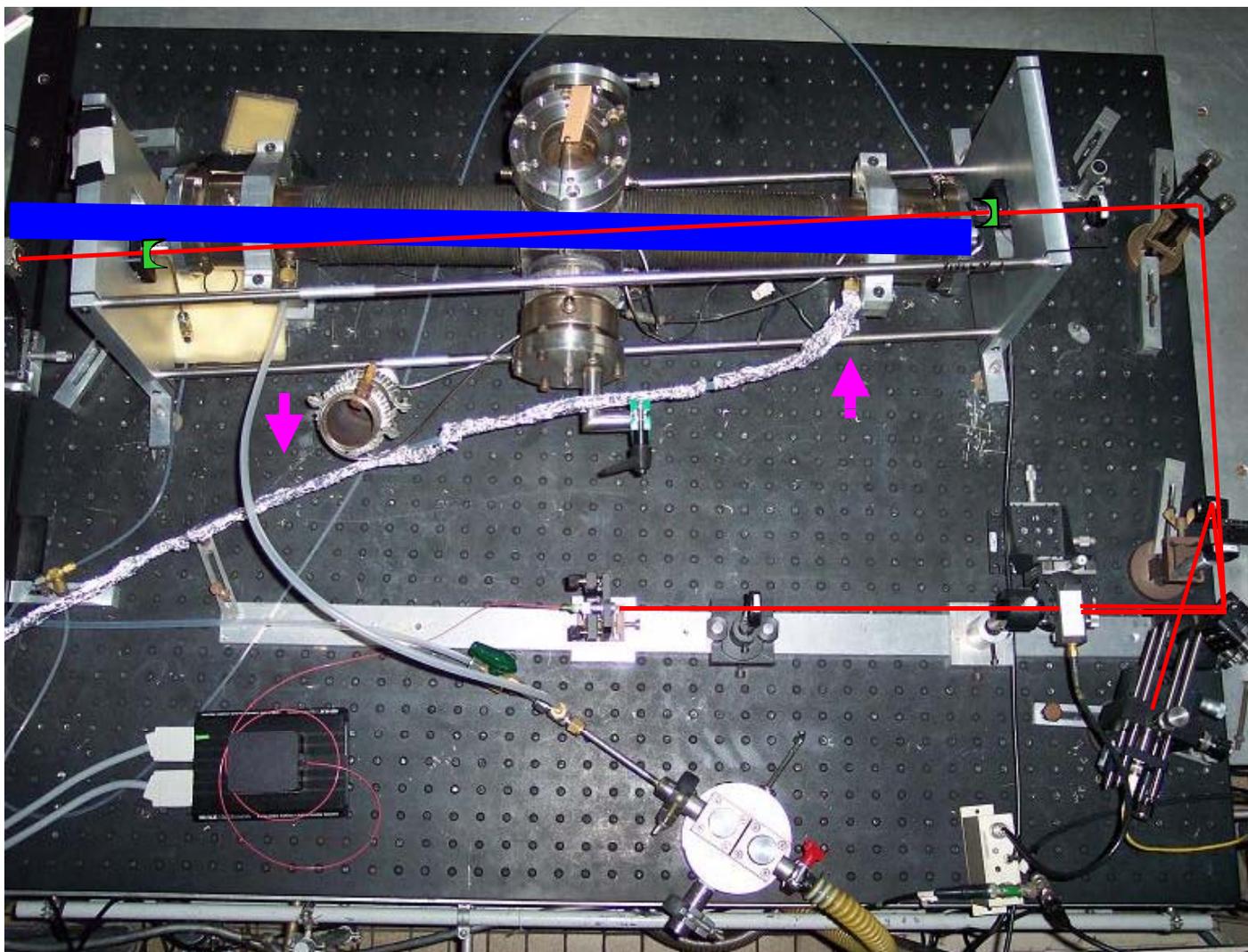
Photolyse laser / cw-CRDS

Exemple de couplage photolyse laser/cw-CRDS



Photolyse laser / cw-CRDS

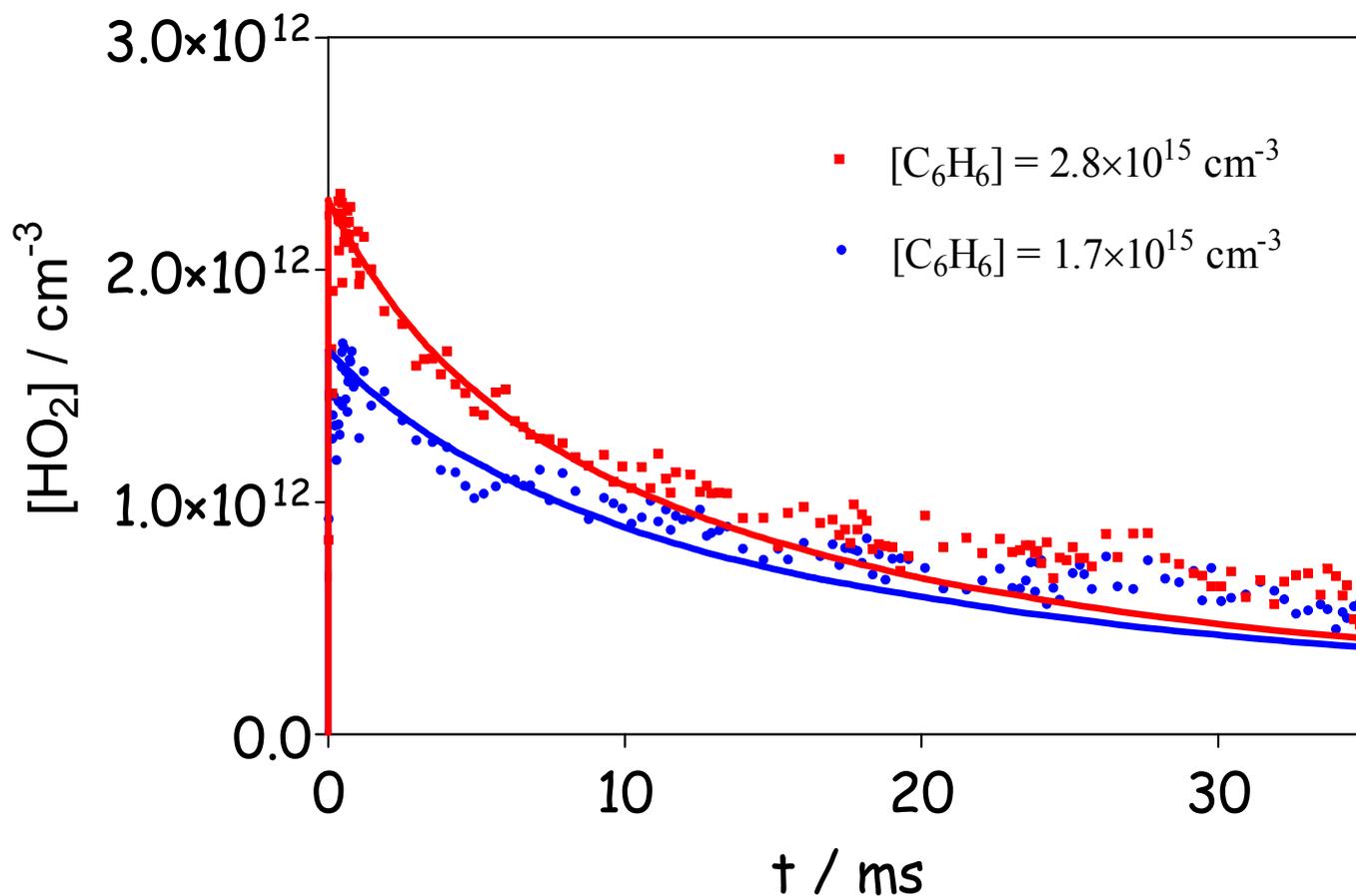
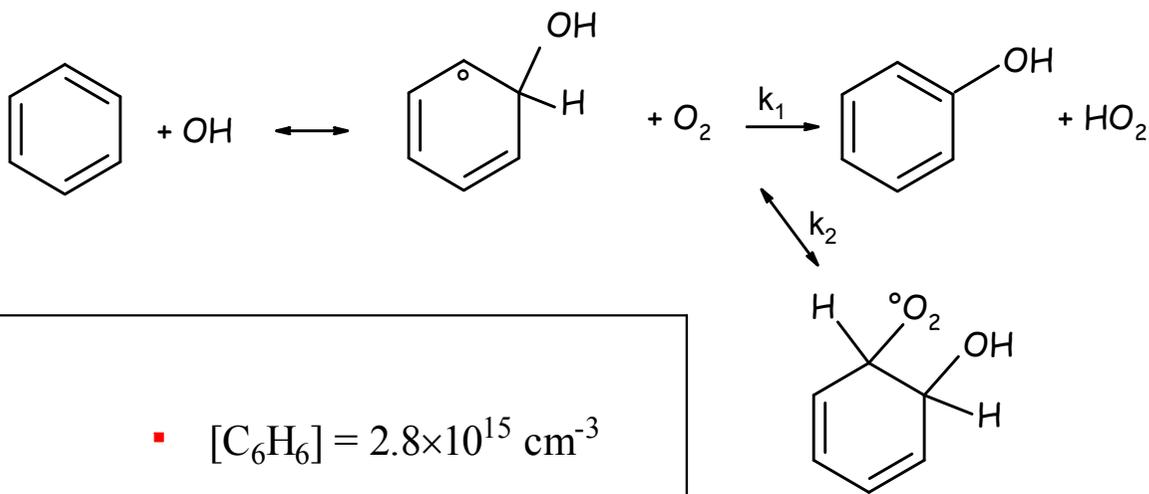
Exemple de couplage photolyse laser/cw-CRDS



Dispositif du PC2A (Lille)

Photolyse laser / cw-CRDS

Application à la détection des radicaux HO₂ dans la réaction benzène + OH



$$\Phi_{\text{HO}_2} = 0.2$$

La simulation expérimentale en chambre de simulation atmosphérique

La simulation expérimentale

- **Etude d'un système chimique simplifié** (par rapport à l'atmosphère réelle) :
on isole une réaction chimique dans le réacteur
- tout en assurant la **maîtrise et la reproductibilité des paramètres opératoires**
- ce que n'assurent les expériences de terrain
- et tout en permettant **l'extrapolation fiable aux conditions de l'atmosphère** -
ce que ne permettent pas toujours les expériences de cinétiques classiques

⇒ **Les chambres de simulation atmosphériques**

Contraintes communes aux chambres de simulation

Pouvoir extrapoler les résultats aux conditions atmosphériques

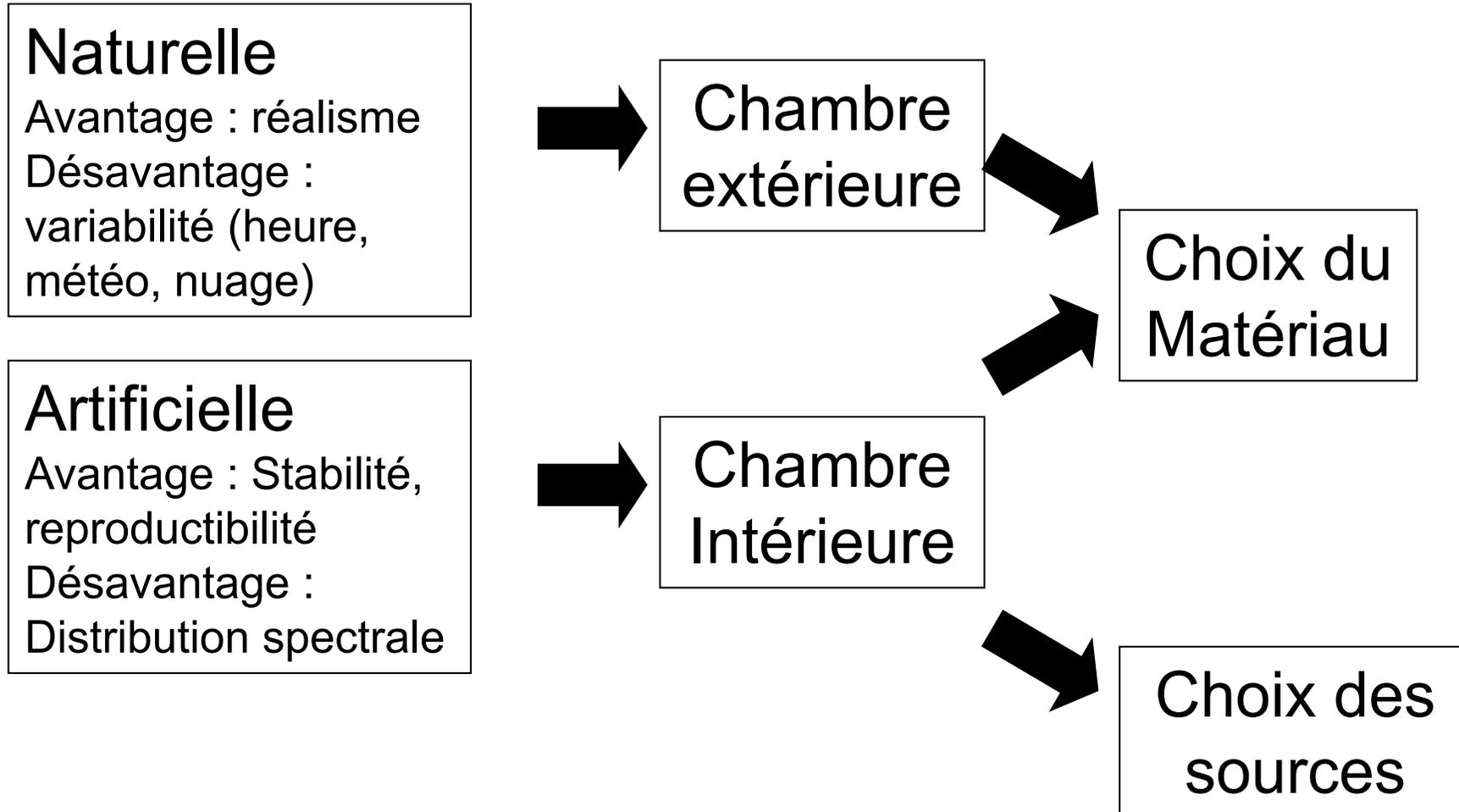
- **Faibles concentrations - Propreté** : Travailler dans des gammes de concentrations du ppm au ppt
- **Réalisme énergétique** : Ne pas induire une *photochimie* différente de celle rencontrée dans l'atmosphère
- **Inertie chimique – Faibles artéfacts** : Ne pas induire une *chimie* différente de celle rencontrée dans l'atmosphère
- **Environnement analytique** : Pouvoir précisément décrire à chaque instant le mélange réactionnel

Diversité des chambres de simulation

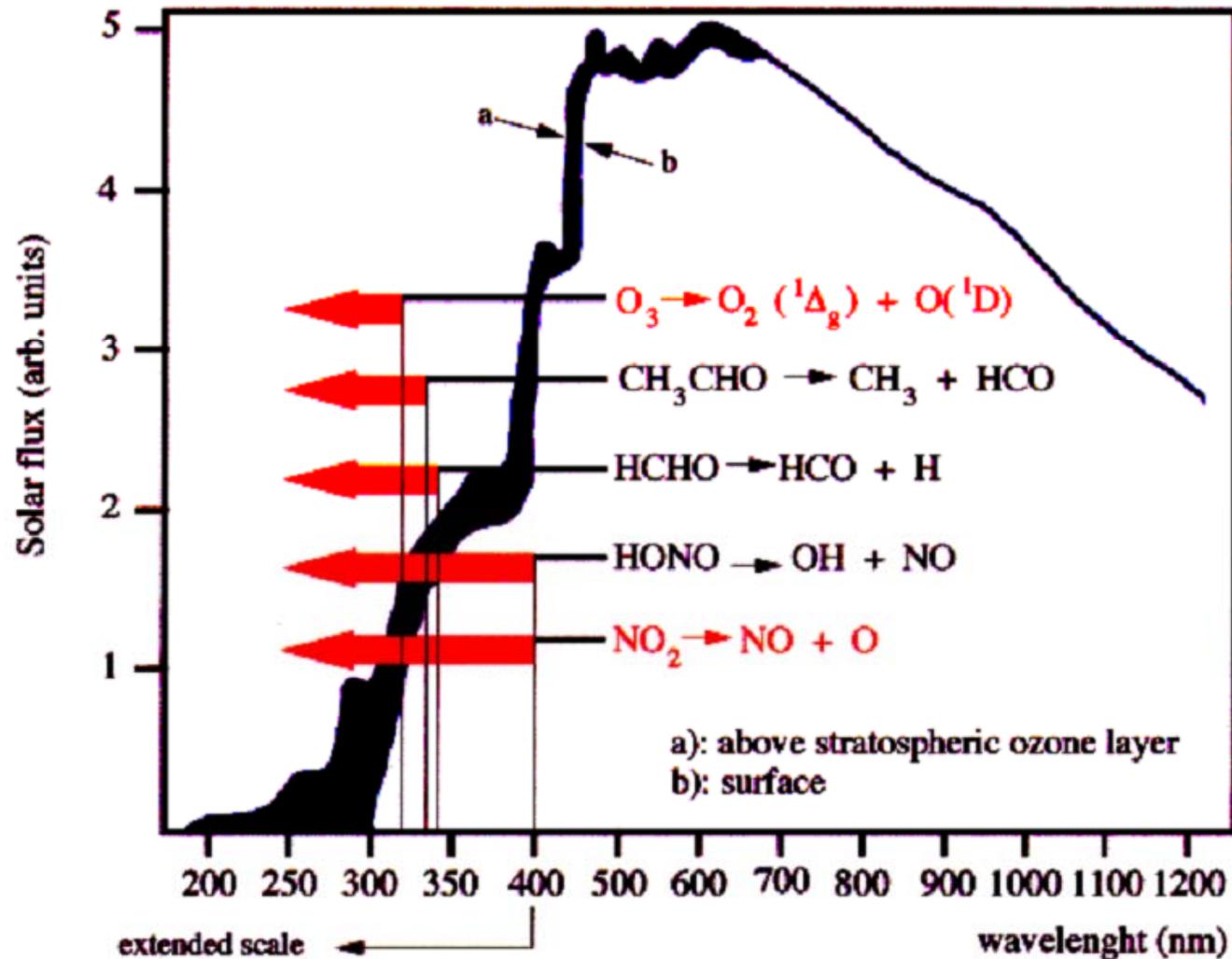
Des options diverses

1. Irradiation
2. Matériaux
3. Taille

Irradiation



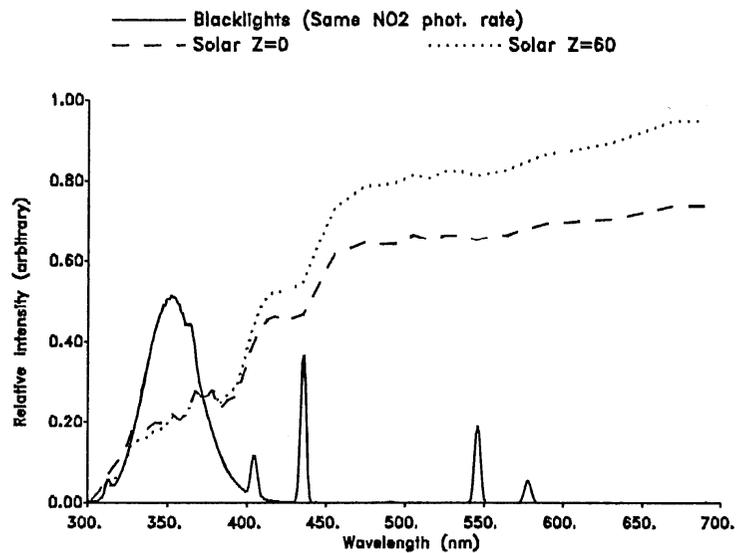
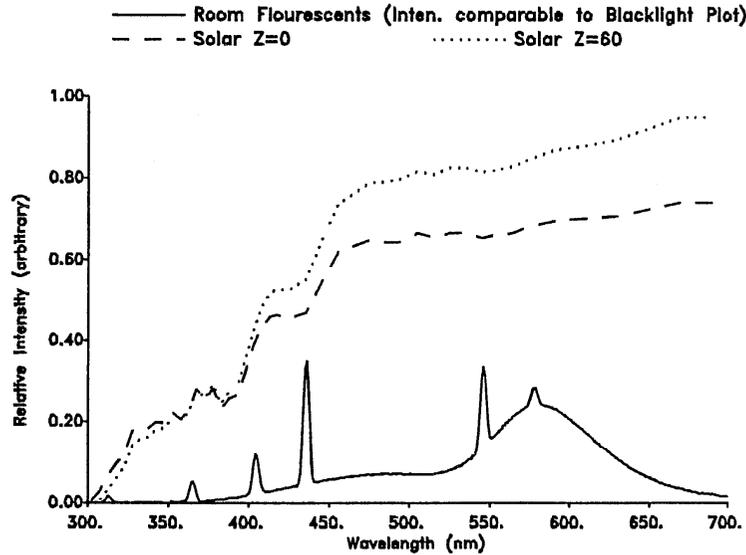
Irradiation



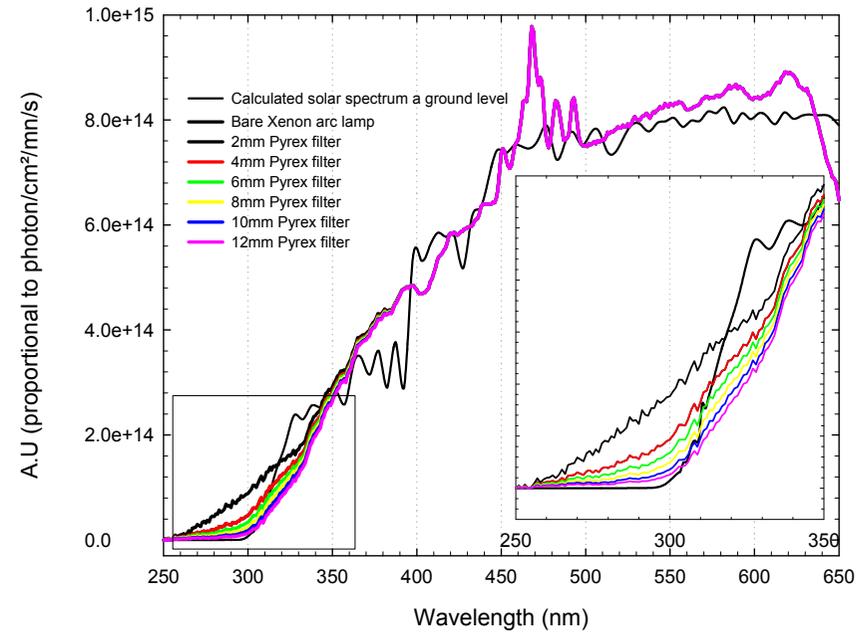
Spectral distribution of sunlight and wavelength thresholds for some photochemical reactions

Irradiation

Comparaison du spectre solaire avec les spectres d'émission des tubes fluorescents et des "blacklights"



Comparaison du spectre solaire avec les spectres d'émission des lampes à haute pression de Xenon installées sur CESAM couplées à des filtres en Pyrex de différentes épaisseurs



Matériau du réacteur

Il existe différents types de matériaux :

- Le Téflon
- Le Pyrex
- Le quartz
- L'acier inoxydable

Le choix du matériau a des impacts sur :

- **l'irradiation** : *le téflon absorbe très peu le rayonnement UV-visible alors que le Pyrex filtre les $\lambda < 300 \text{ nm}$*
- **le domaine de pression dans lequel on peut travailler** : *pression atmosphérique pour les chambres « souples » (en Teflon) – pression de quelques dizaines de mbar à la pression atmosphérique pour les chambres « évacuables »*
- **le protocole de nettoyage** : *balayage avec de l'air purifié pour les chambres « souples » - mise sous vide pour les chambres « évacuables »*
- **l'inertie chimique des parois** : *effets électrostatiques sur le Teflon – réactions avec les groupements $-\text{OH}$ de la silice pour le Pyrex – réactions redox sur l'acier inoxydable ?*

Taille du réacteur

Avantages des « grandes » chambres :

- Maîtrise des faibles concentrations facilitée
- Probabilité de réactions aux parois diminue avec la taille

Rapport S/V (S en R^2 et V en R^3)

- Moins de limite pour la prise d'échantillons (application des techniques de terrain)
- Sensibilité des techniques spectroscopiques (loi de Beer-Lambert)

Désavantages :

- Coûts de construction
- Coûts d'installation
- Coûts d'utilisation (remplissage en gaz propres, climatisation...)

Environnement analytique

L'environnement analytique est au moins aussi important que la structure du réacteur lui-même.

Les chambres sont mises en œuvre dans la gamme des traces; elles nécessitent l'utilisation de techniques analytiques souvent issues des expériences de terrain

- Prélèvements : Analyses chromatographiques (GC, GC-MS, HPLC) , utilisation d'adsorbants, d'agents de dérivatisation ...
- Analyseurs : Ozone, NO_x, SO₂ ... (cf. techniques utilisées par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air)
- Méthodes Optiques in situ : spectroscopie IRTF à long trajet optique, technique DOAS (UV-Visible), techniques spectroscopiques à cavité, ...

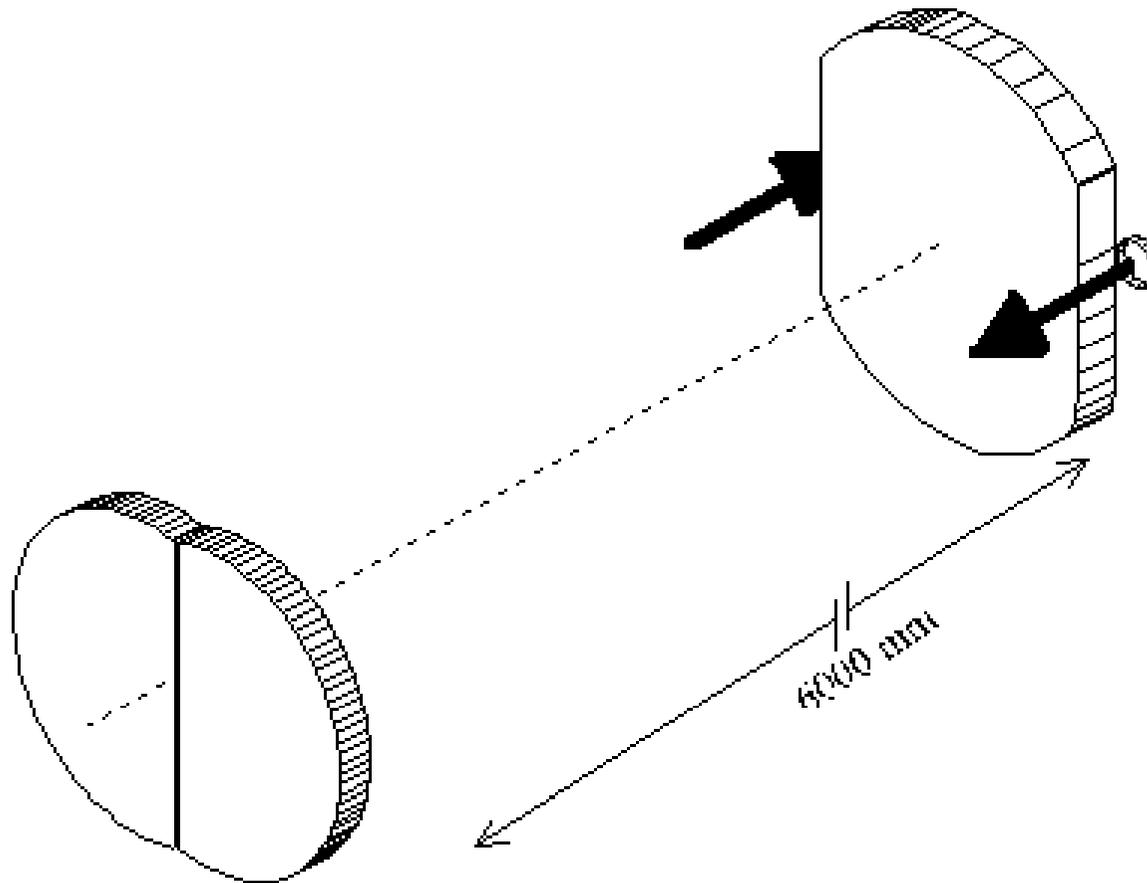
Les techniques spectrométriques

Les méthodes spectrométriques sont les **outils analytiques de base** des chambres de simulation

- Rapidité des réactions chimiques
 - ⇒ **besoin de techniques résolues dans le temps**
 - Faibles niveaux de concentrations des espèces réactives
 - ⇒ **Techniques d'analyse sensibles**
 - Systèmes évolutifs (espèces radicalaires)
 - ⇒ **rechercher des techniques *in situ* afin d'éviter les mesures par prélèvement**
-
- ✓ Les méthodes par spectrométrie d'absorption sont les plus répandues
 - ✓ essentiellement IRTF (IR moyen), DOAS
 - ✓ couplées à des **cellules multiréflexions** pour abaisser les limites de détection
 - ✓ Utilisation de la méthode LIF (Laser Induced Fluorescence) pour la mesure des radicaux OH/HO₂
 - ✓ Techniques spectrométriques à cavité (ex : CRDS)

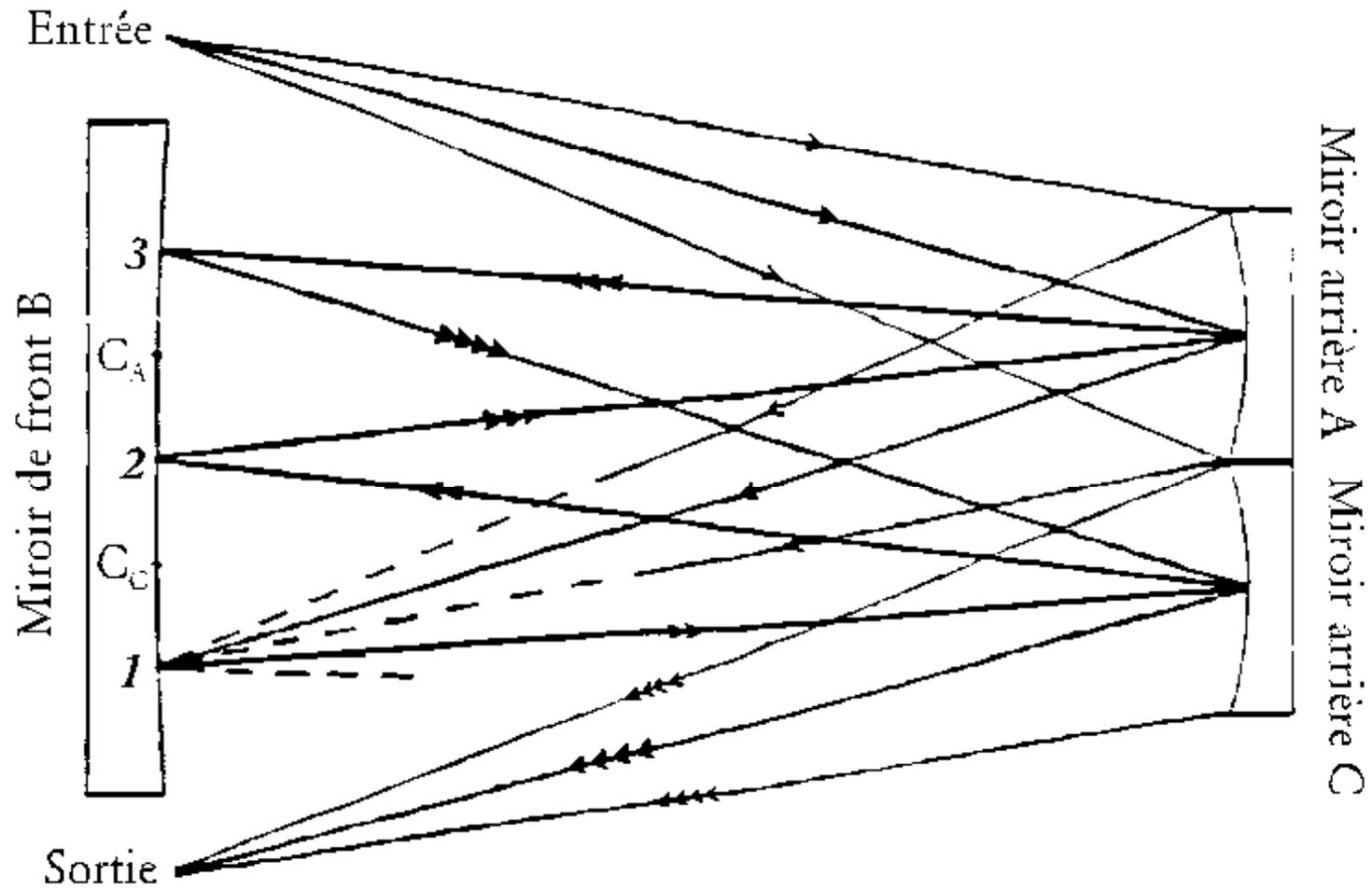
Couplage avec des cellules multiréflexions

Schéma de la cellule de White (1942)



Couplage avec des cellules multiréflexions

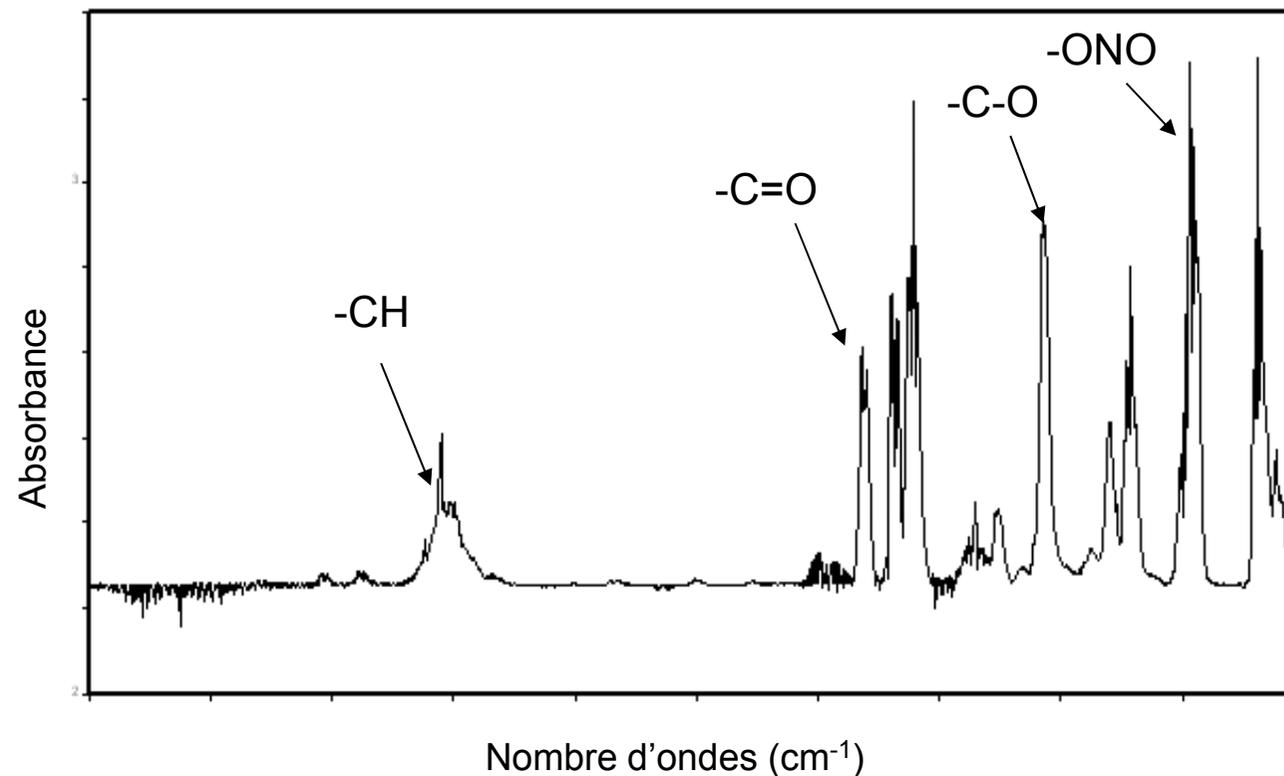
Schéma de la cellule de White (1942)



Spectrométrie IRTF à long trajet optique

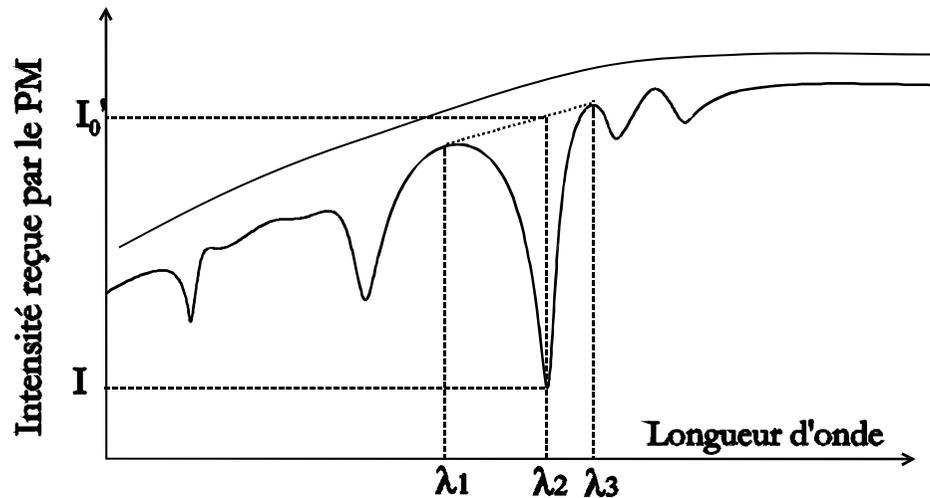
- **Technique quantitative (loi de Beer-Lambert), sensible et riche en informations** sur la composition des mélanges réactionnels : absorption caractéristique de chaque groupement fonctionnel

Exemple de spectre IR d'un mélange acétate d'éthyle + CH_3ONO (concentrations de l'ordre du ppm)



La technique DOAS

= Differential Optical Absorption Spectroscopy



$$\Rightarrow A' = \varepsilon' \cdot L \cdot C$$

Distinction entre :

- l'absorbance dite « non résolue en longueur d'onde » qui comprend des absorptions moléculaires + extinction du signal par la diffusion de la lumière
- L'absorbance très variable avec longueur d'onde (absorbance différentielle)

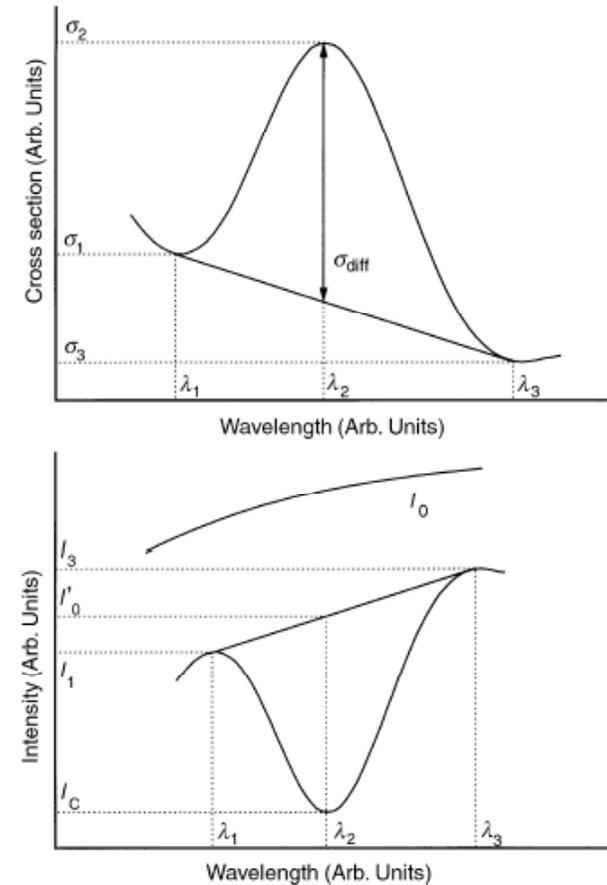
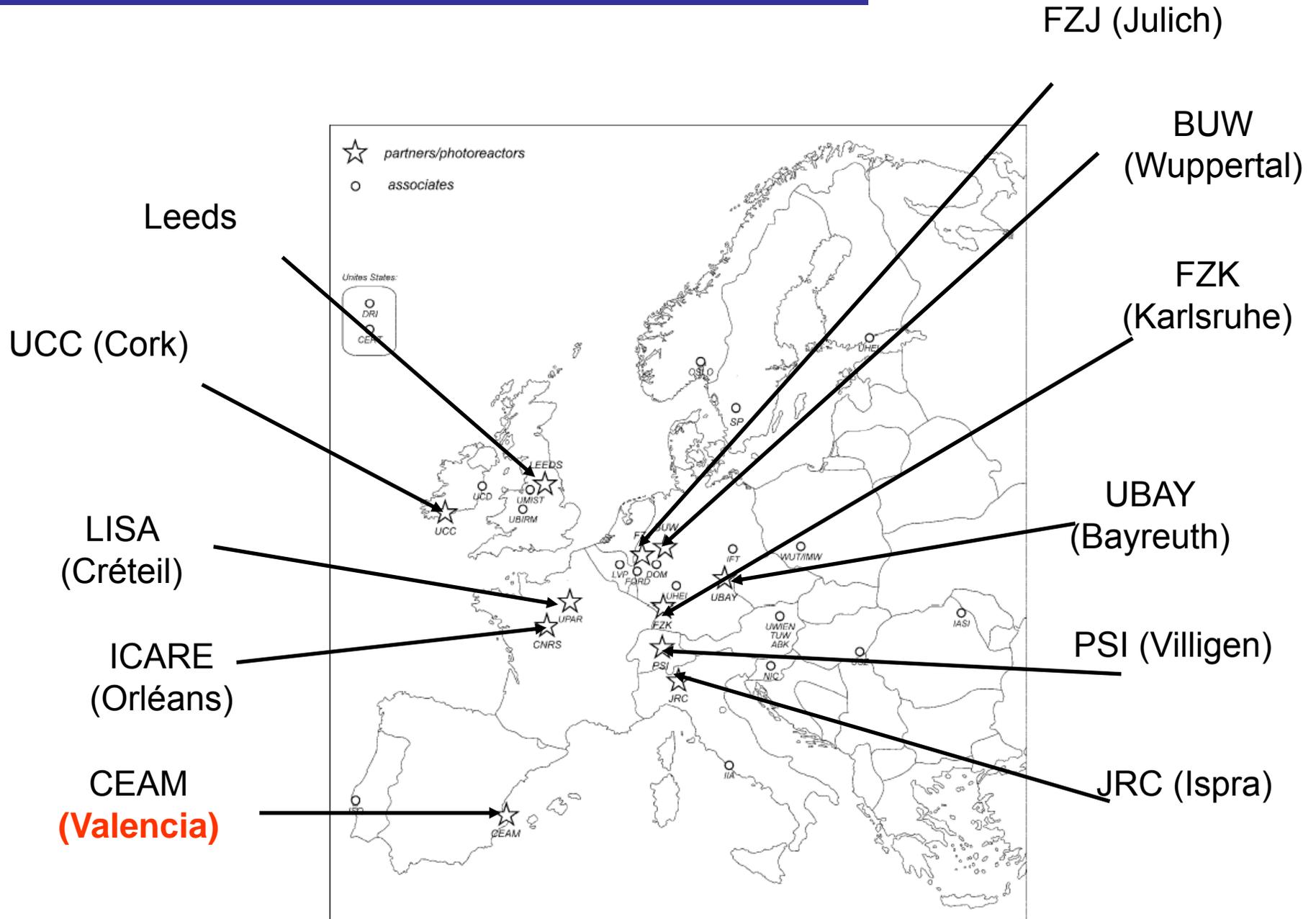


Fig. 2 The DOAS principle: The trace gas concentrations are calculated⁴⁵ from the amplitude of absorption structures, e.g. from differences of the absorption in the centre of an absorption band (or line) and the spectral range between bands.

Le réseau EUROCHAMP



La CSA de Bergische Universität Wuppertal

Réacteur en Quartz de 1000 L

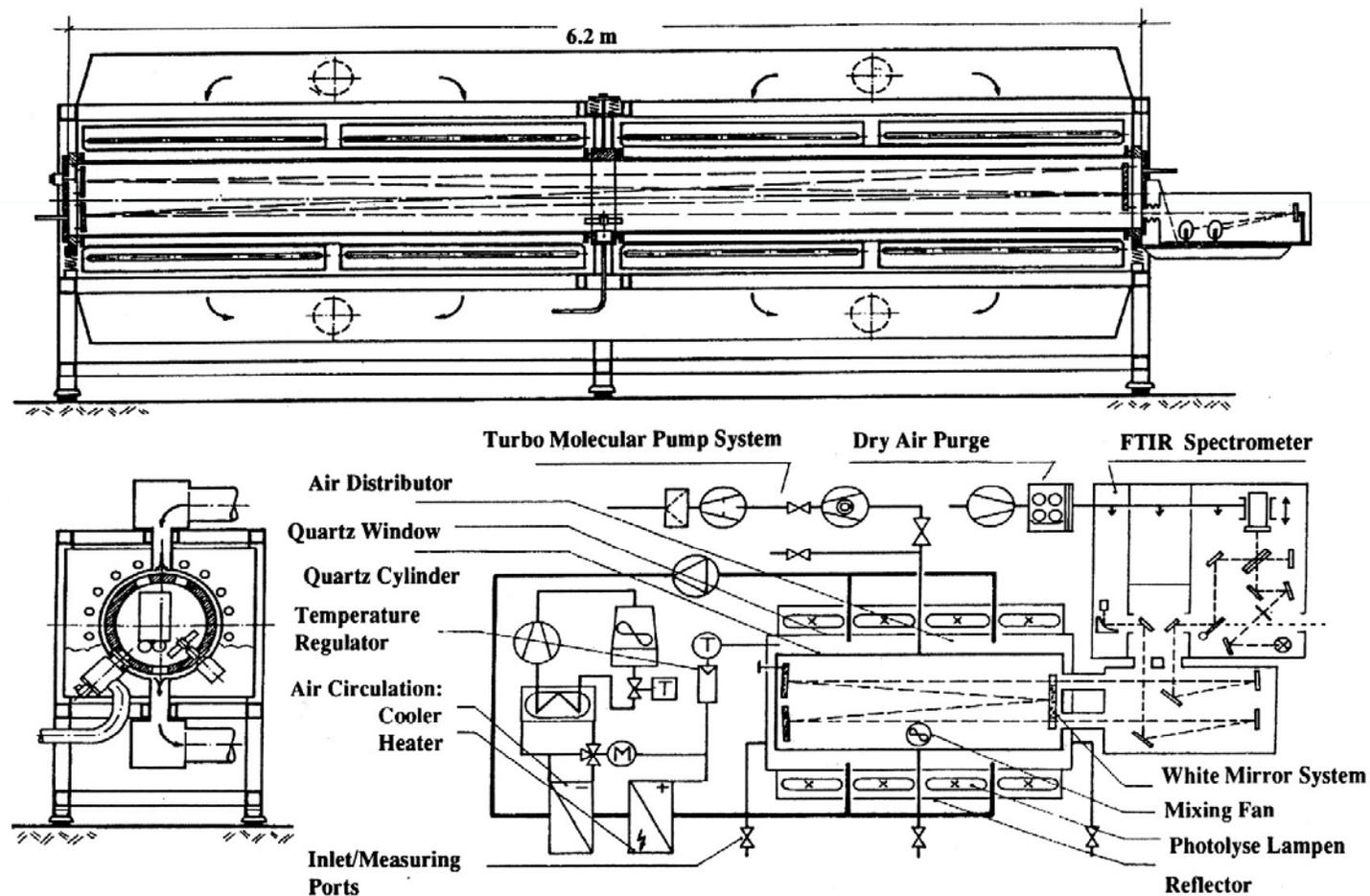


Figure 1. Schematic diagram of the 1080 l reaction chamber with FT-IR analytical facility.

Bergische Universität Wuppertal



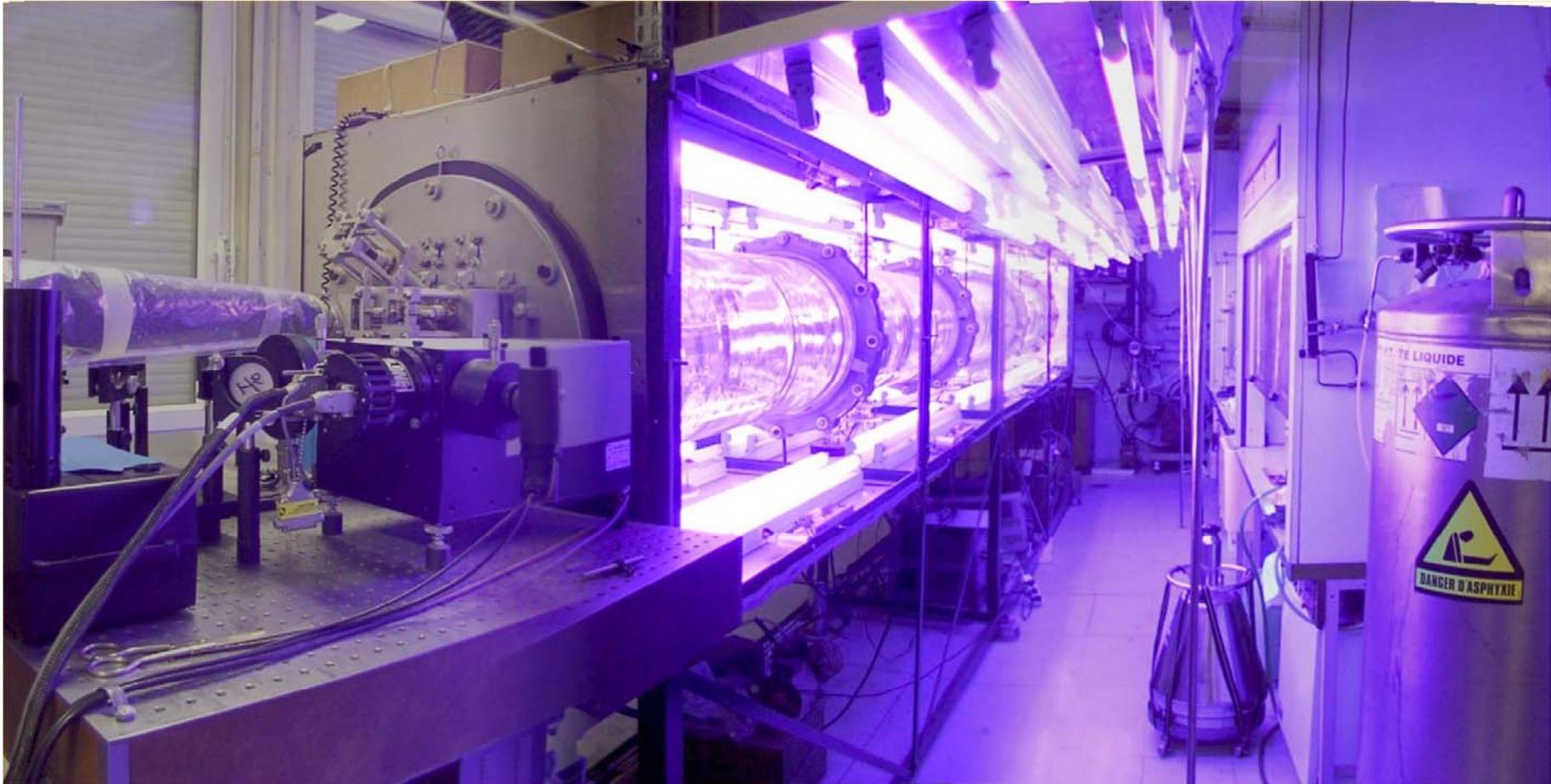
University college of cork

Réacteur en Téflon – 4 m³



LISA, Créteil – CSA 1

Réacteur en Pyrex – 977 L



LISA, Créteil – CSA 2

Réacteur en Acier inoxydable – 4 m³

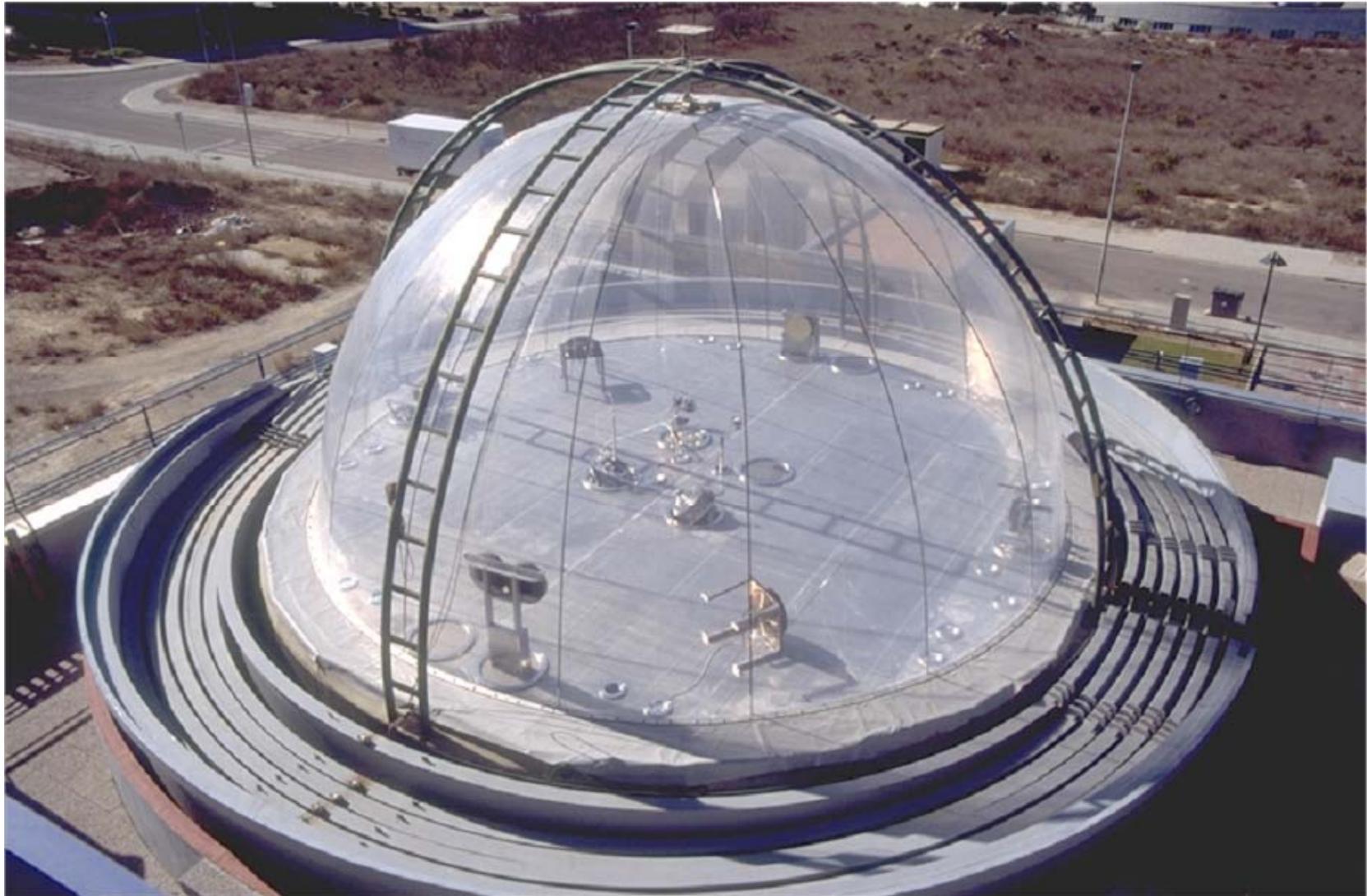


University North carolina



EUPHORE, Valencia

Réacteur extérieur en Téflon de 200 m³



EUPHORE, Valencia



EUPHORE, Valencia



SAPHIR, Julich



Diversité des objectifs

Schématiquement deux types d'études :

- **Expériences d'oxydation vis-à-vis d'un agresseur :**

Objectif : Mener des expériences très détaillées en séparant les agresseurs pour construire des mécanismes chimiques quantitatifs (cinétique, rendement, rapport de branchements) – Alimenter les modèles.

- **Expériences de type « Photosmog » :**

Objectif : Mener des expériences très réalistes pour étudier l'impact environnemental d'un composé (production d'ozone, d'aérosols, de photo-oxydants) ou bien accumuler des données pour comparer aux sorties de modèles.

Interférence de plusieurs oxydants (comme dans l'atmosphère)

La simulation expérimentale en chambre de simulation atmosphérique

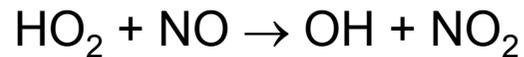
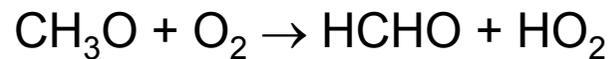
1- Expériences d'oxydation vis-à-vis d'un agresseur

Sources de radicaux OH

- Photolyse de H₂O₂ :



- Photolyse du nitrite de méthyle (CH₃ONO) :

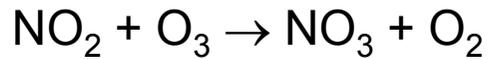


- Photolyse de HONO :



Sources de radicaux NO_3

- Réaction $\text{NO}_2 + \text{O}_3$ dans le réacteur

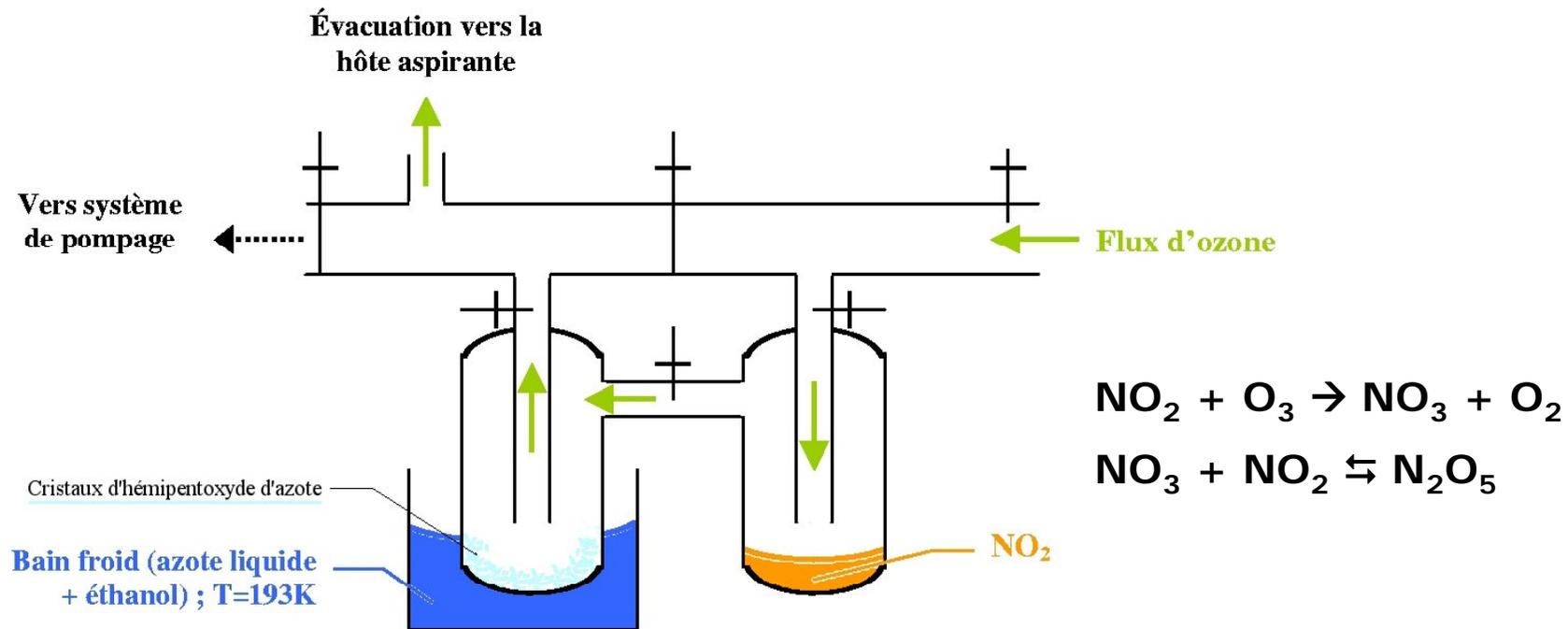


(Source en présence d'ozone – oxydants non séparés)

- Décomposition de l'hémipentoxyde de diazote

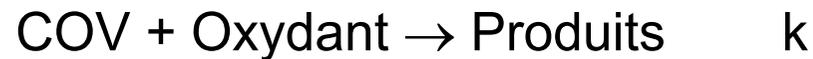


(Source en présence de forts taux de NO_x)



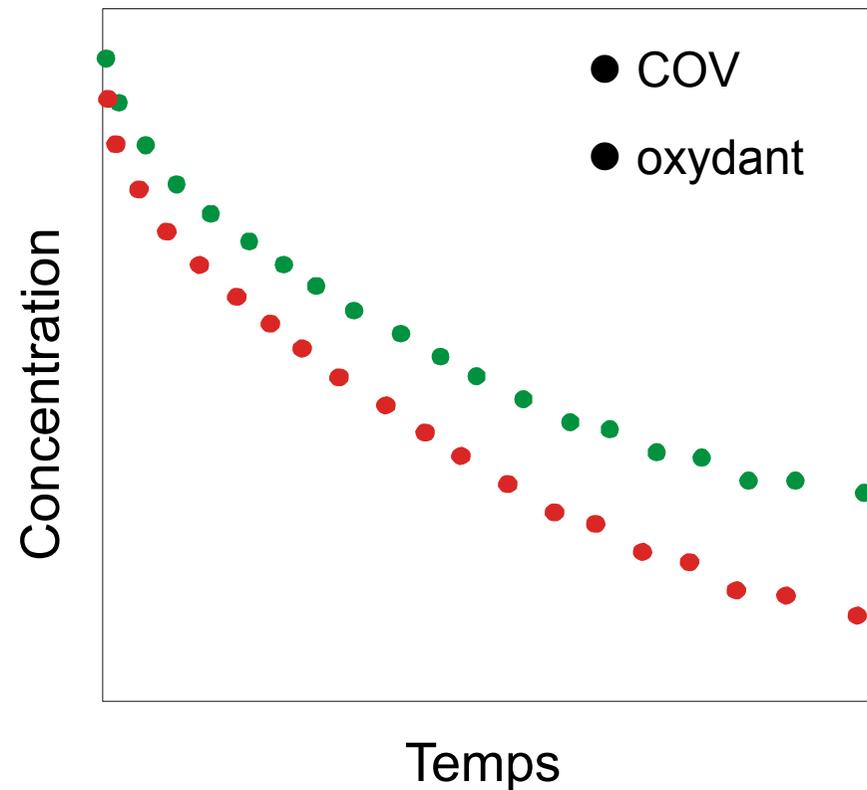
Méthode de cinétique absolue

- si la réaction avec l'agresseur est le puits unique du COV
- Si l'on sait mesurer simultanément les 2 réactifs (par ex, réactions avec O₃ et NO₃)



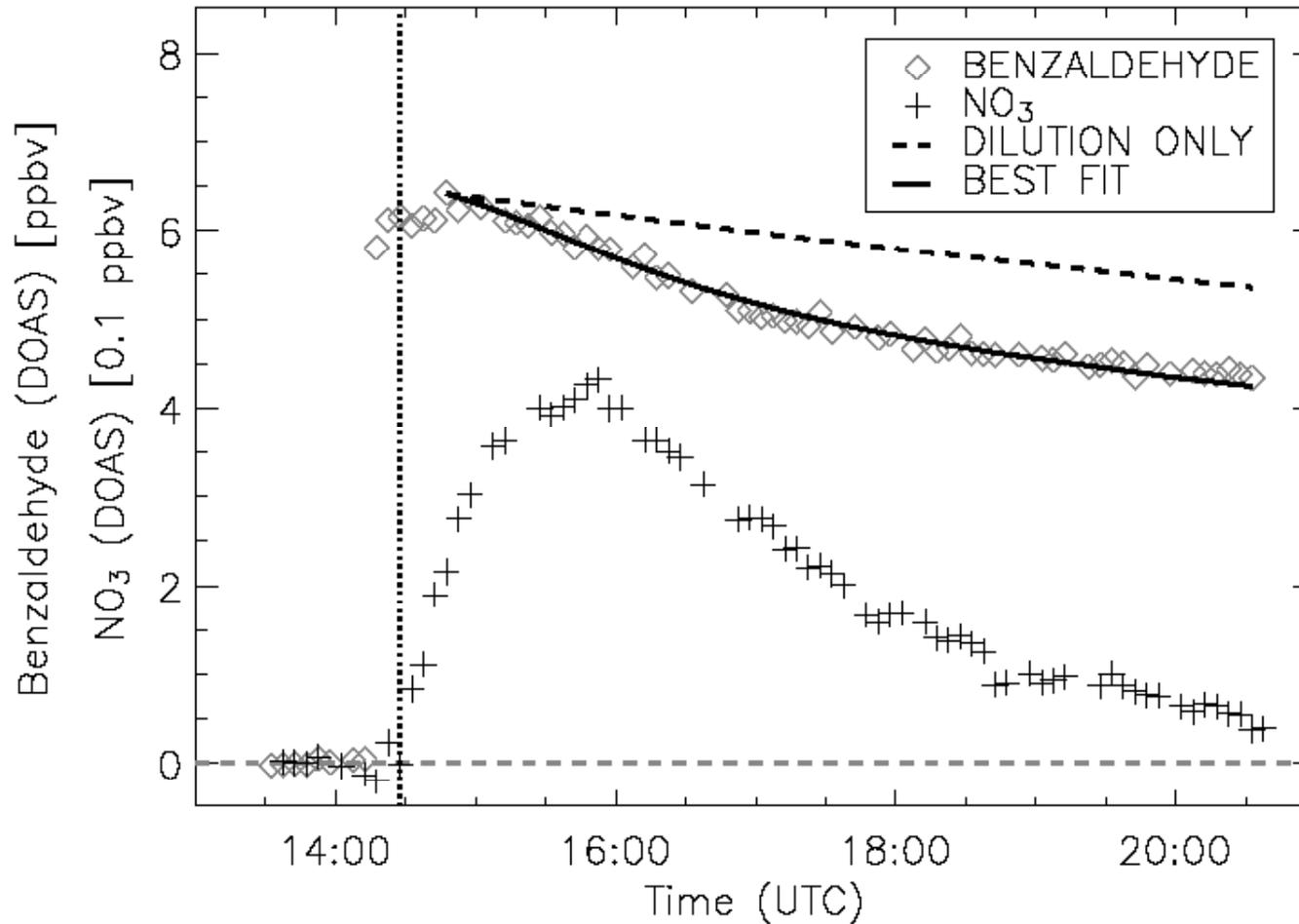
$$\frac{-d[\text{COV}]}{dt} = k[\text{COV}][\text{Ox.}]$$

$$k \approx \frac{-\Delta[\text{COV}]}{[\text{COV}][\text{Ox.}]\Delta t}$$



Méthode de cinétique absolue

Application à l'étude des cinétiques d'oxydation par NO₃



$$k(\text{benzaldéhyde} + \text{NO}_3) = (2.2 \pm 0.6) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(Bossmeier et al, 2006)

Méthode de cinétique relative

- Si la réaction avec l'agresseur est le puits unique du COV
- Si l'on ne sait pas mesurer l'oxydant (par ex, réactions avec OH)
- Si l'un des COV n'est pas le produit de l'autre,

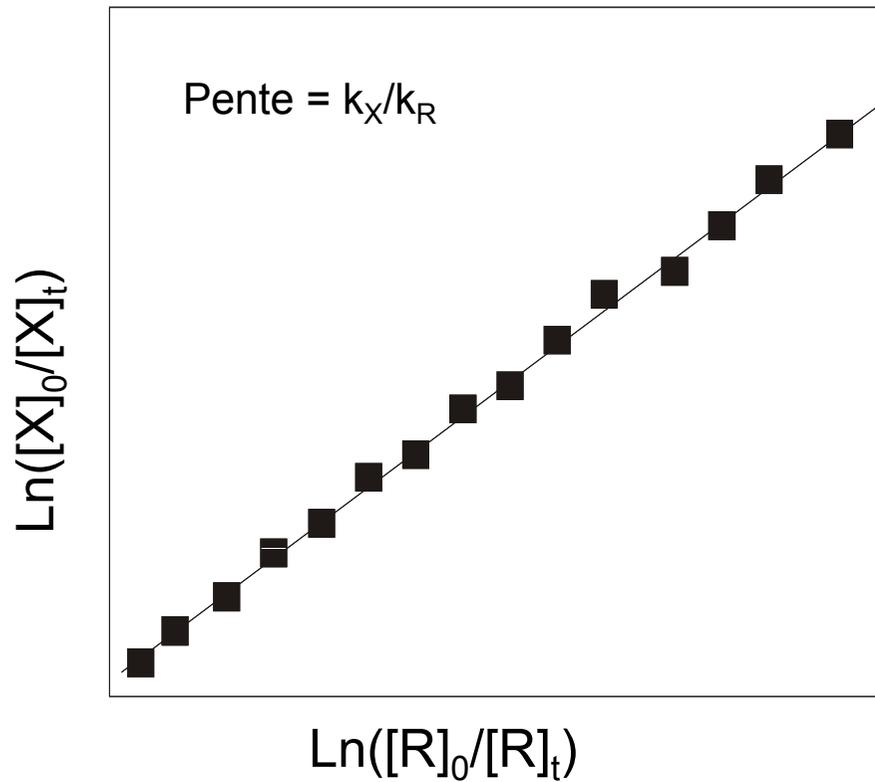


$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{d[X]}{dt} = k_x [X][OH] \\ -\frac{d[R]}{dt} = k_r [R][OH] \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} -\frac{d[X]}{[X]} = k_x [OH]dt \\ -\frac{d[R]}{[R]} = k_r [OH]dt \end{array} \right. \Rightarrow \frac{d[X] / [X]}{d[R] / [R]} = \frac{k_x}{k_r}$$

\Downarrow

$$\ln\left(\frac{[X]_0}{[X]_t}\right) = \frac{k_x}{k_r} \times \ln\left(\frac{[R]_0}{[R]_t}\right)$$

Méthode de cinétique relative

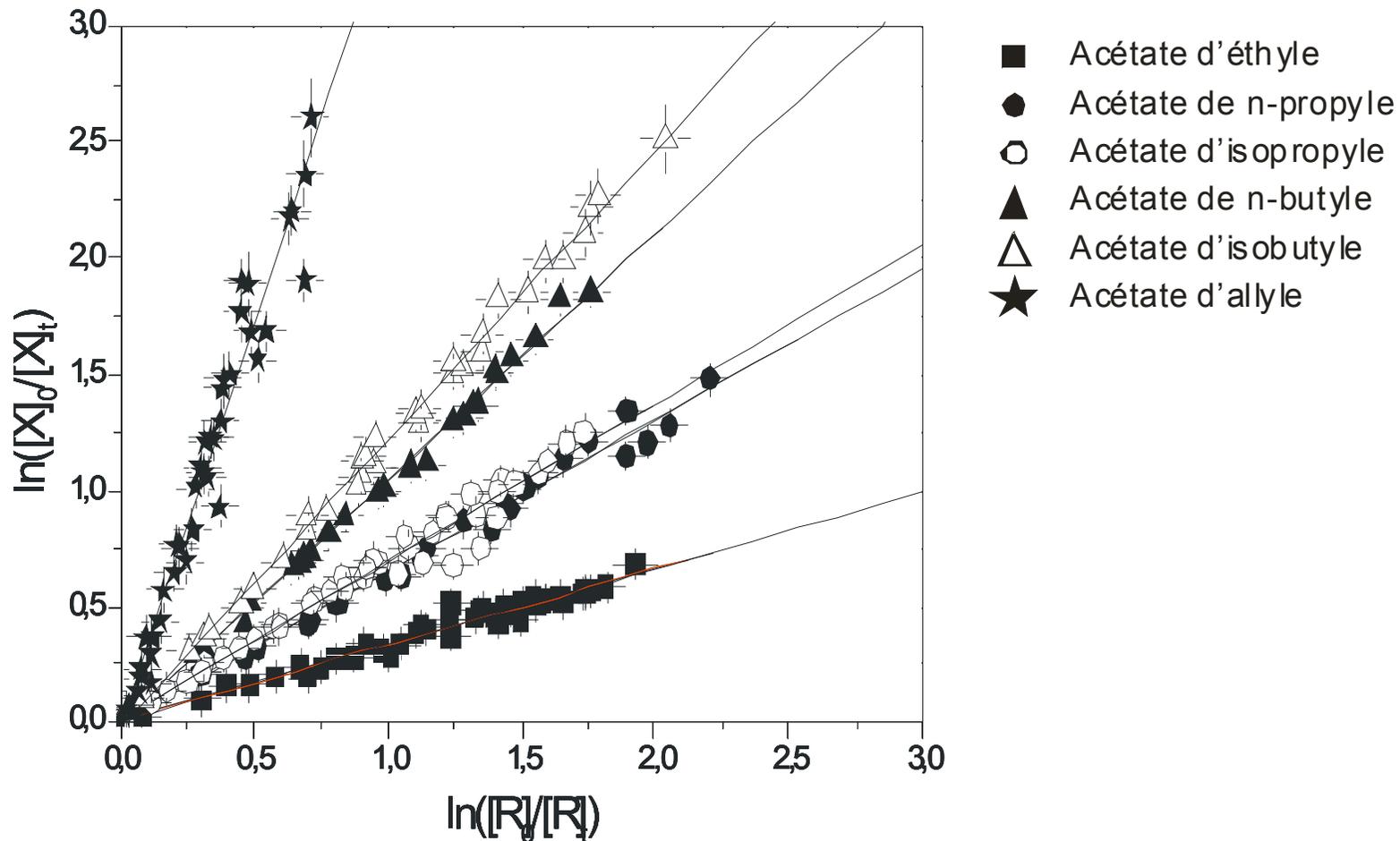


Choix du composé de référence

- constante de vitesse bien connue
- constante de vitesse proche de celle du COV (attendue)

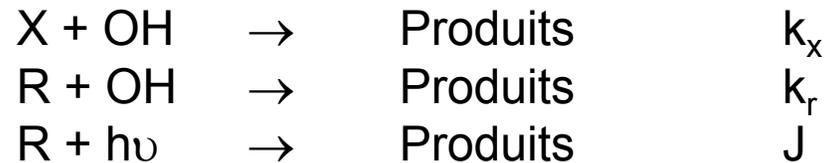
Méthode de cinétique relative

Exemple : Courbes de cinétique relative de divers acétates, avec le n-hexane comme référence



Méthode de cinétique relative

S'il y a photolyse d'un seul composé :



$$\left\{ \begin{array}{l}
 -\frac{d[X]}{dt} = k_x [X][OH] + J \cdot [X] \\
 -\frac{d[R]}{dt} = k_r [R][OH]
 \end{array} \right. \Rightarrow [OH] = -\frac{1}{k_r} \frac{d[R]}{dt} \Rightarrow \frac{d[X]}{[X]} = \frac{k_x}{k_r} \frac{d[R]}{[R]} - J \cdot dt$$

$$\frac{1}{t} \ln\left(\frac{[X]_0}{[X]_t}\right) = \frac{k_x}{k_r} \times \frac{1}{t} \ln\left(\frac{[R]_0}{[R]_t}\right) + J \quad \Leftrightarrow \quad \ln\left(\frac{[X]_0}{[X]_t}\right) = \frac{k_x}{k_r} \ln\left(\frac{[R]_0}{[R]_t}\right) + J \cdot t$$

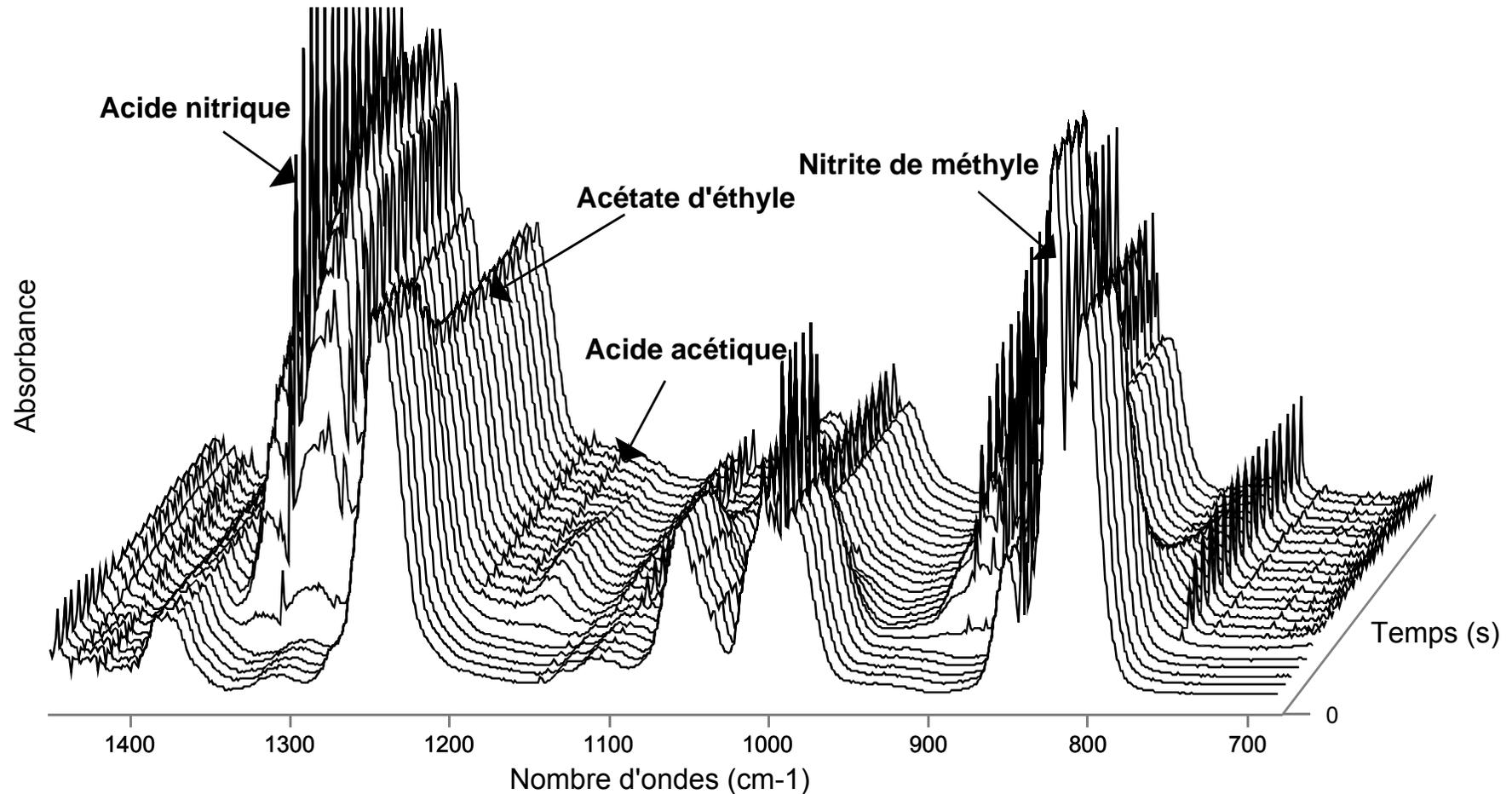
En traçant $1/t \cdot \ln [X]_0 / \ln [X] = f(1/t \cdot \ln [R]_0 / \ln [R])$ on doit obtenir une droite de pente k_x / k_r et d'ordonnée à l'origine J

Etude des mécanismes réactionnels

Objectif : élucider le devenir de la matière organique dans son intégralité

Exemple : Acétate d'éthyle + OH

Spectres IR acquis au cours d'une expérience



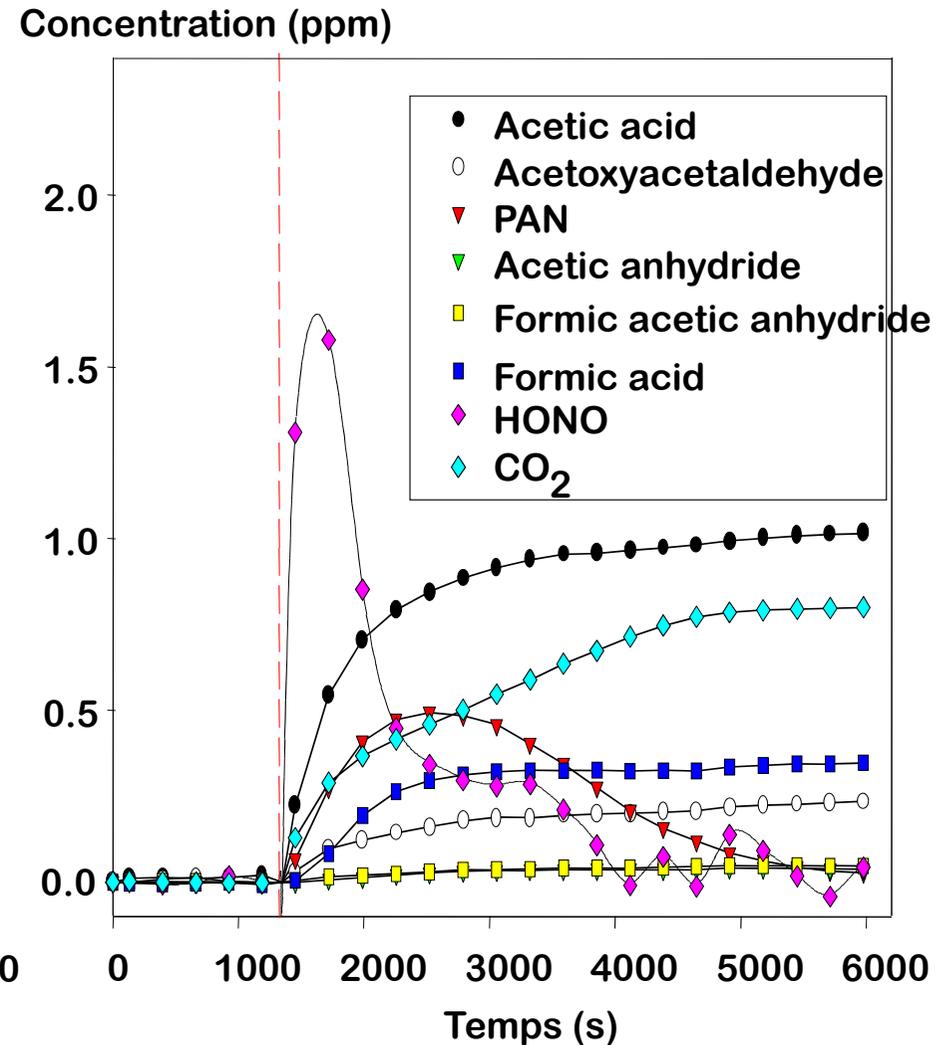
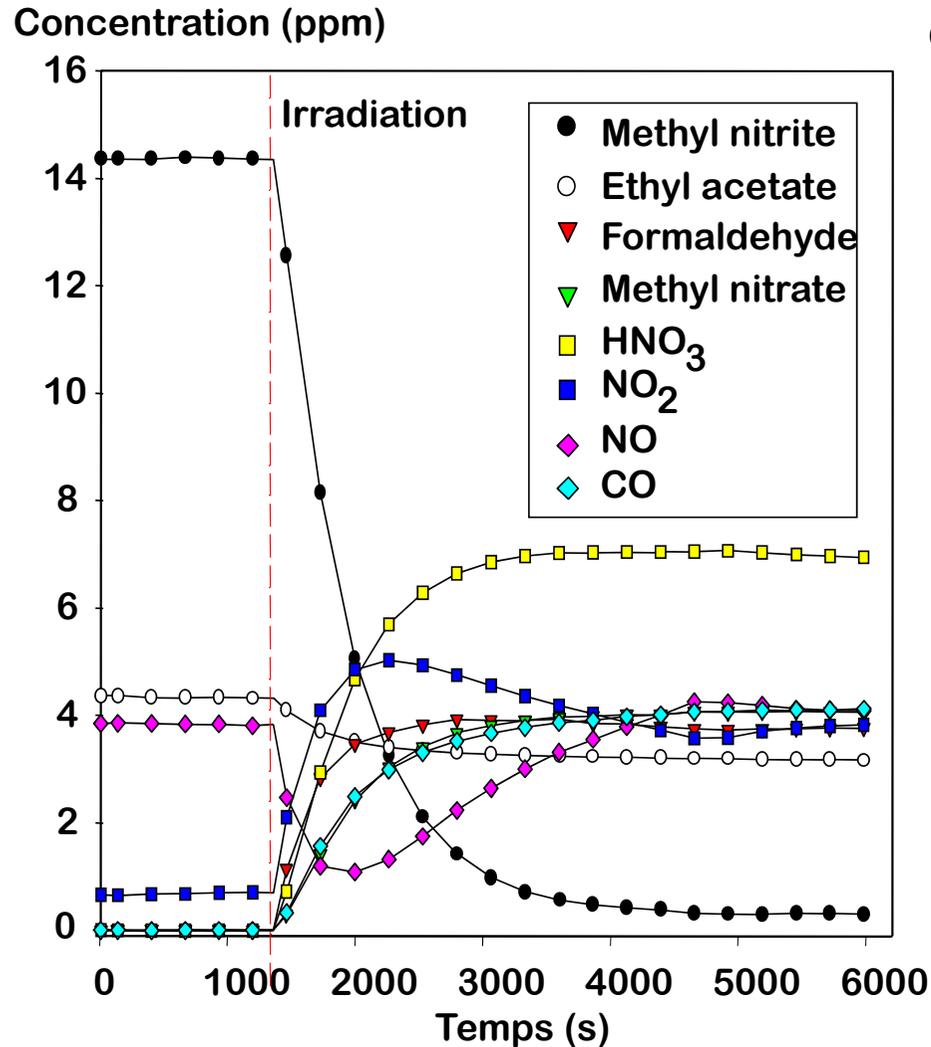
Analyse des spectres IR « mélanges »

- Identification des produits par les bandes d'absorption par comparaison aux spectres des composés purs
 - d'où nécessité d'acquérir les spectres des composés purs (synthèse des composés si nécessaire)
 - développement d'une base de données spectrales
 - Décomposition des spectres mélanges en composantes élémentaires
- ⇒ Obtention de courbes $c = f(t)$ pour les réactifs et produits

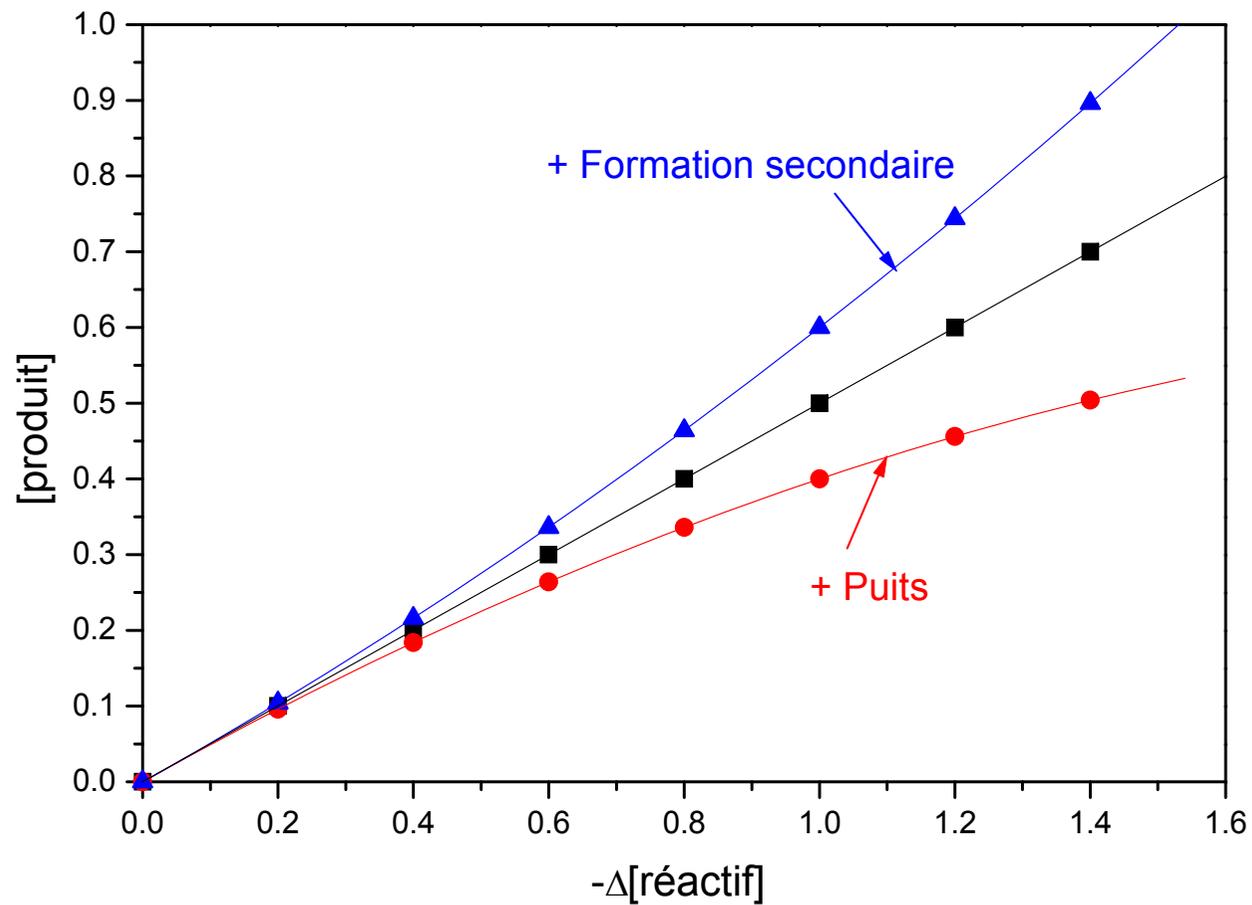
Etude des mécanismes réactionnels

Objectif : élucider le devenir de la matière organique dans son intégralité

Exemple : Acétate d'éthyle + OH

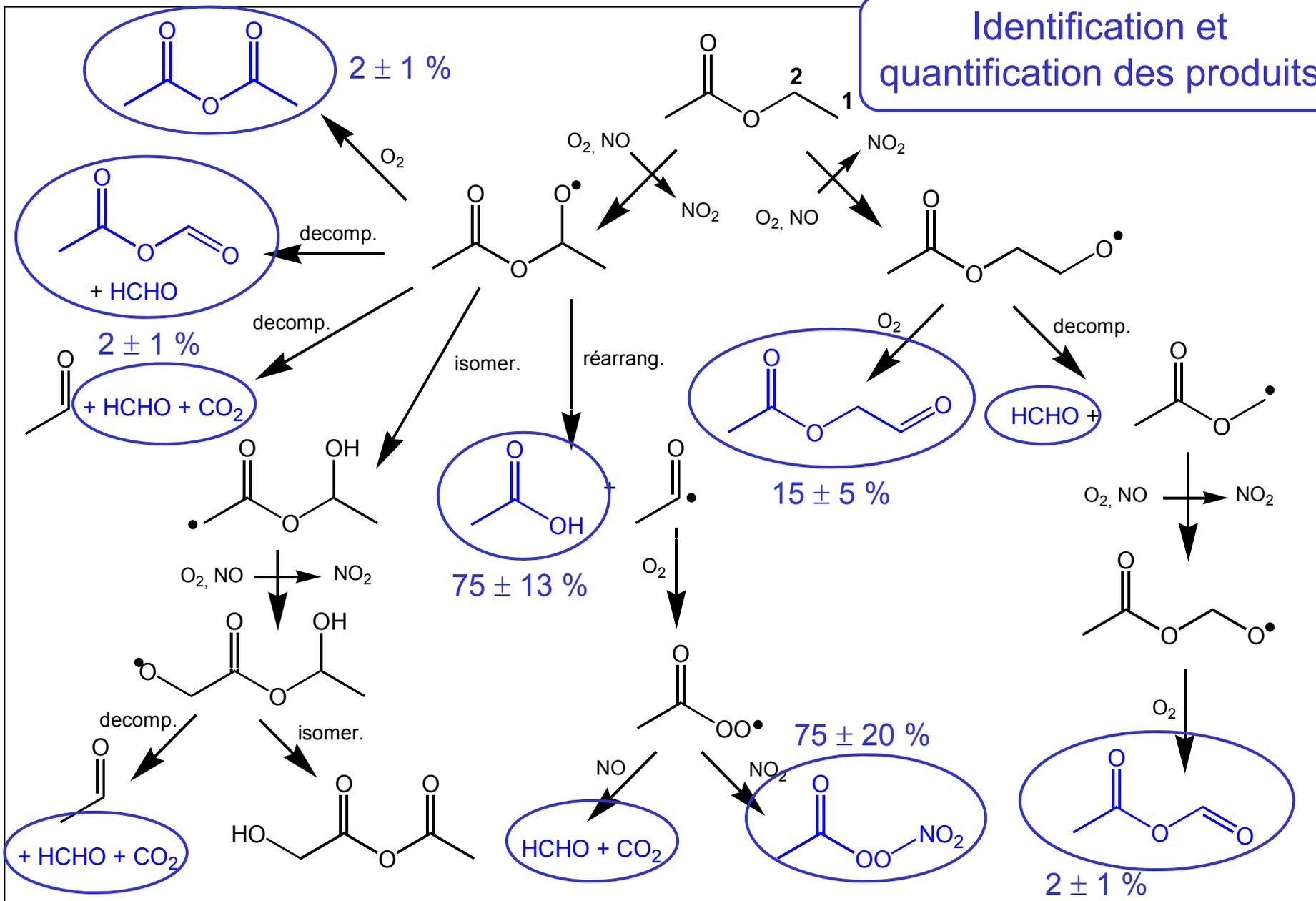


Calcul des rendements de formation



Etude des mécanismes réactionnels

Identification et quantification des produits



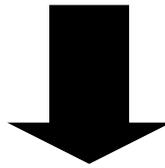
La simulation expérimentale en chambre de simulation atmosphérique

2- Expériences de type « photosmogs »

Expériences « photosmog »

Il s'agit de reproduire le plus fidèlement possible ce qu'il se passe dans l'atmosphère.

Les concentrations utilisées sont très faibles, l'irradiation doit-être très réaliste...



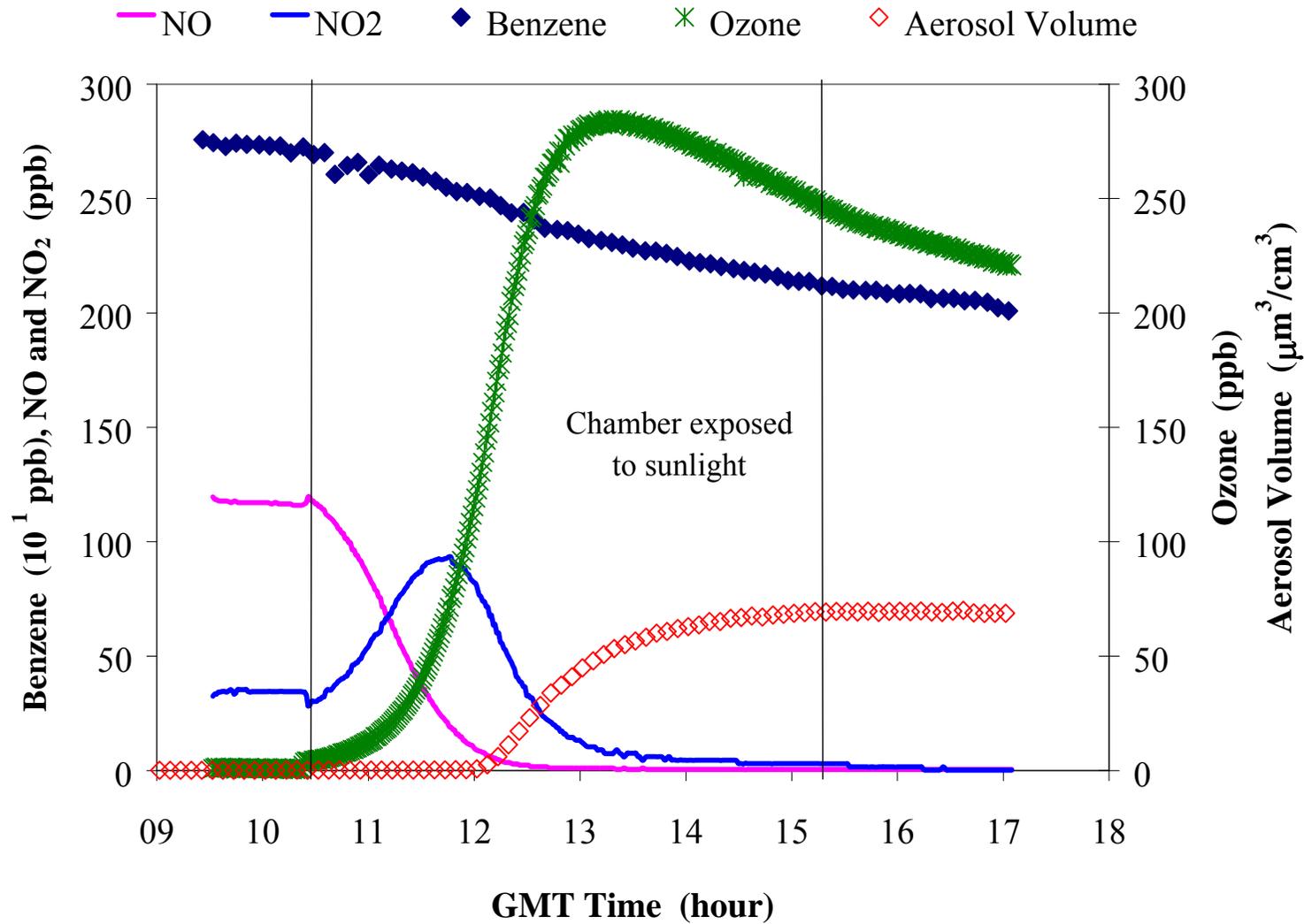
Travail en chambre extérieure ou bien en chambre intérieure munie d'éclairage à arc haute pression de gaz rares

Différents types d'expériences « photosmog »

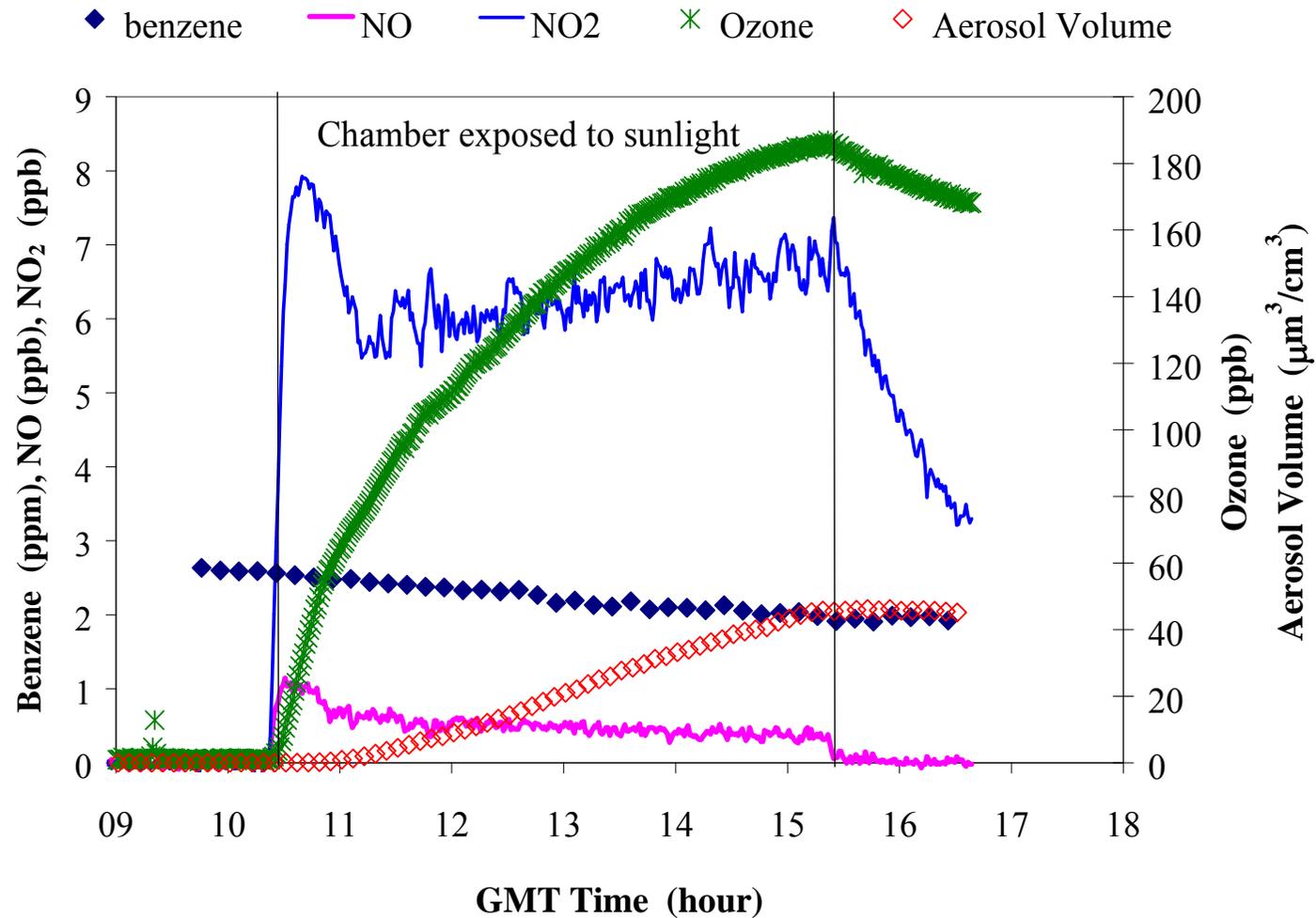
- **Photosmog Classique (Initial COV + NOx)**
 - Fortes variations des NOx, NOy, O₃, COV, OH
- **Photosmog avec contrôle des NOx (Initial COV + NOx fixés)**
 - Fortes variations en COV, NOy, O₃ mais pas en OH et NOx
 - Possibilité de travailler à plus faible taux de NOx
- **Photosmog avec contrôle des NOx et des COV (NOx Fixés + émission COV)**
 - Fortes variations en NOy, O₃ mais pas en VOC, OH et NOx

⇒ Des résultats très différents

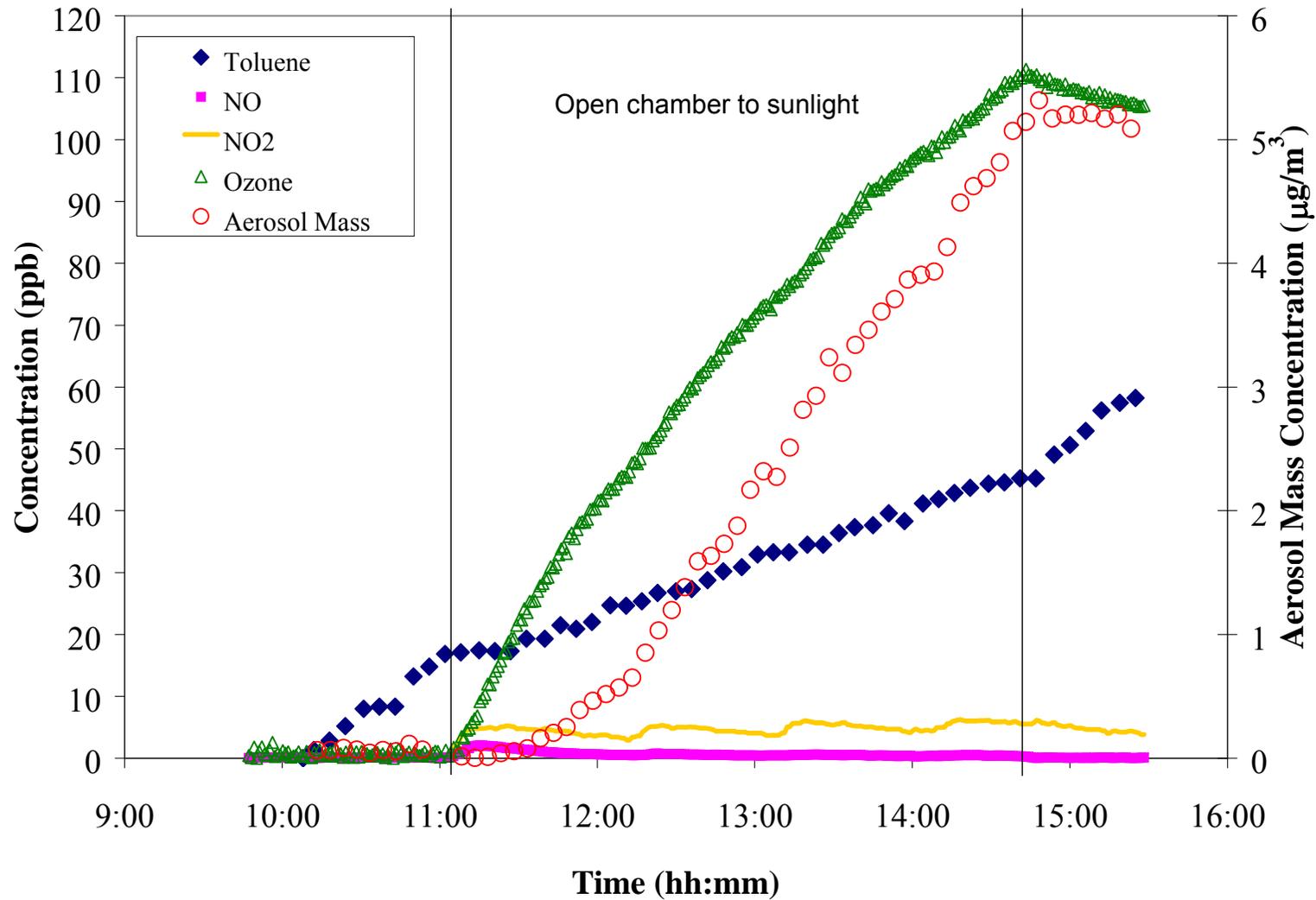
Expériences « photosmog » classiques



Expériences « photosmog » avec contrôle des NOx



Expériences « photosmog » avec contrôle des NOx et COV



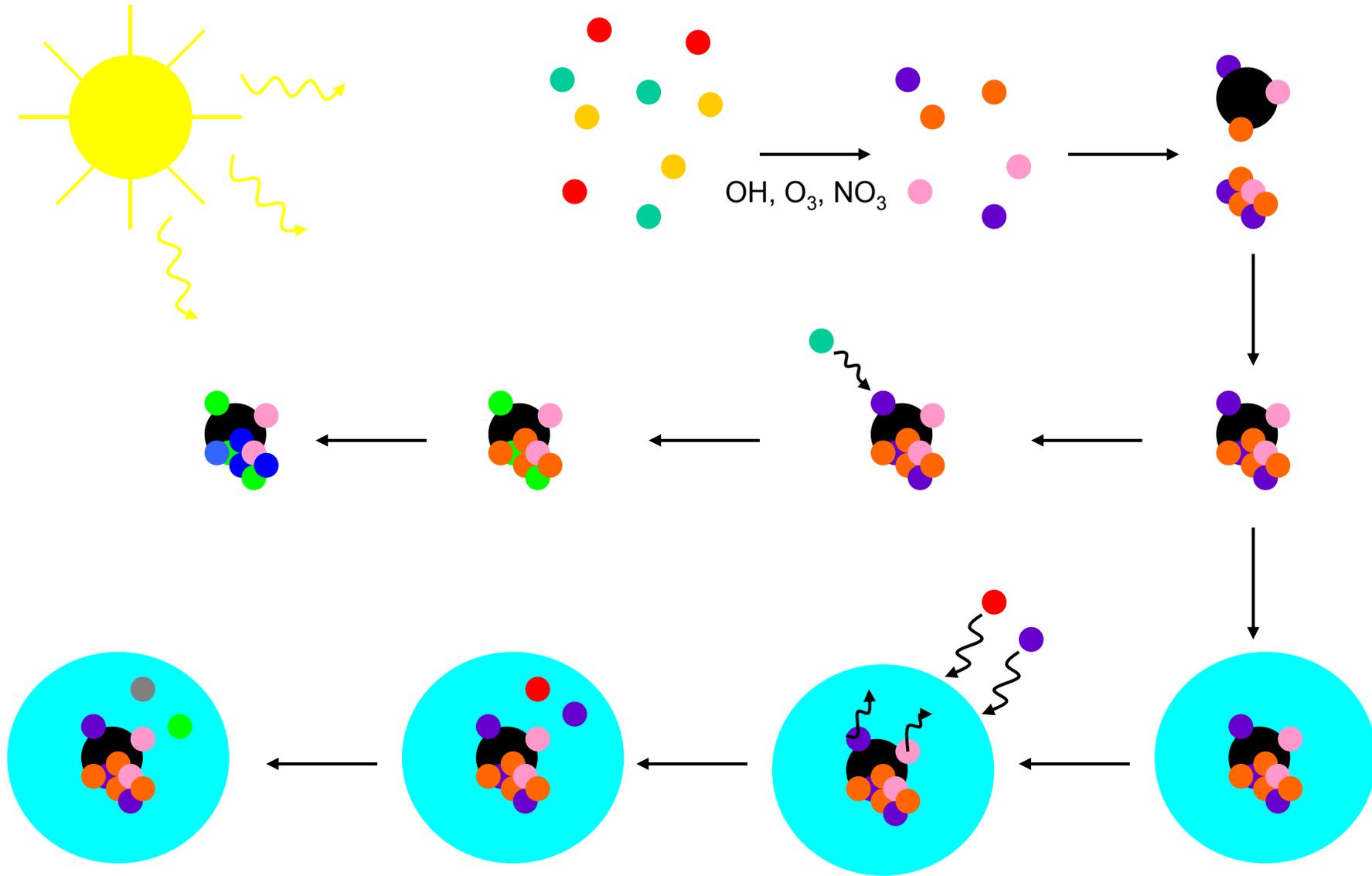
Expériences « photosmog »

En conclusion, ces expériences apportent des informations précieuses en terme de production d'ozone, d'aérosols.

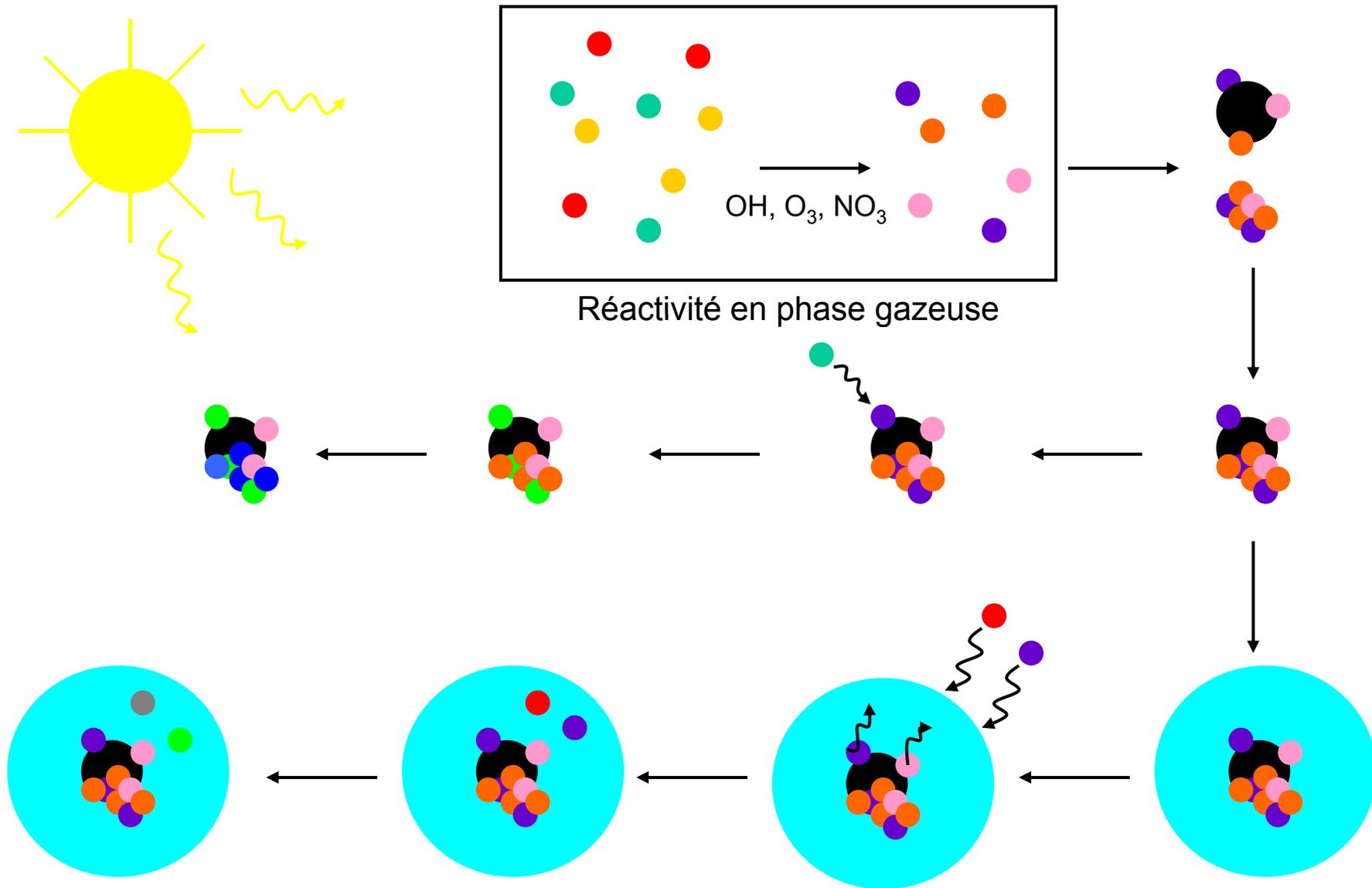
Mais sont-elles si réalistes que cela ?

2. Etude des processus multiphasiques

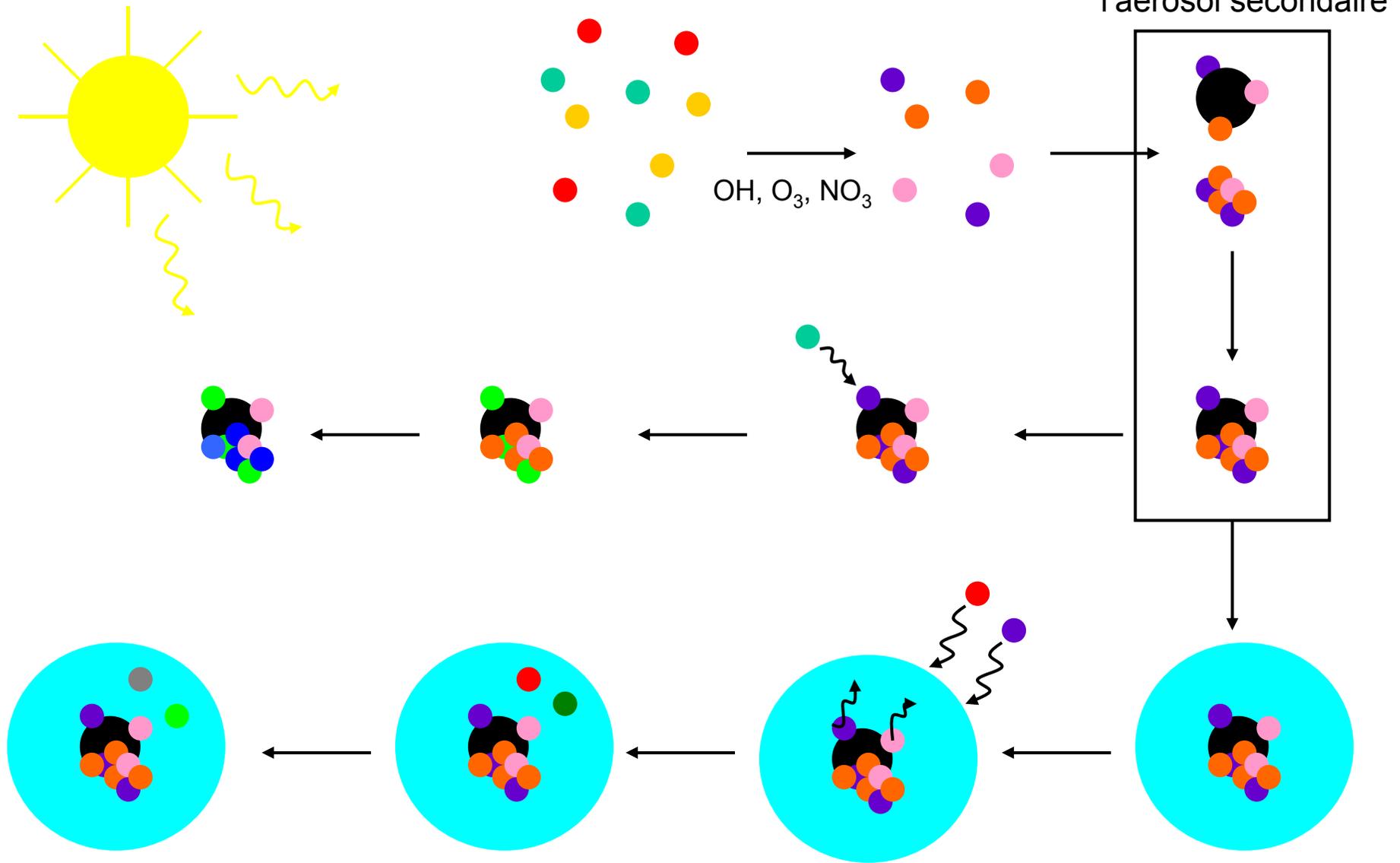
Dans l'atmosphère, co-existence de 3 phases



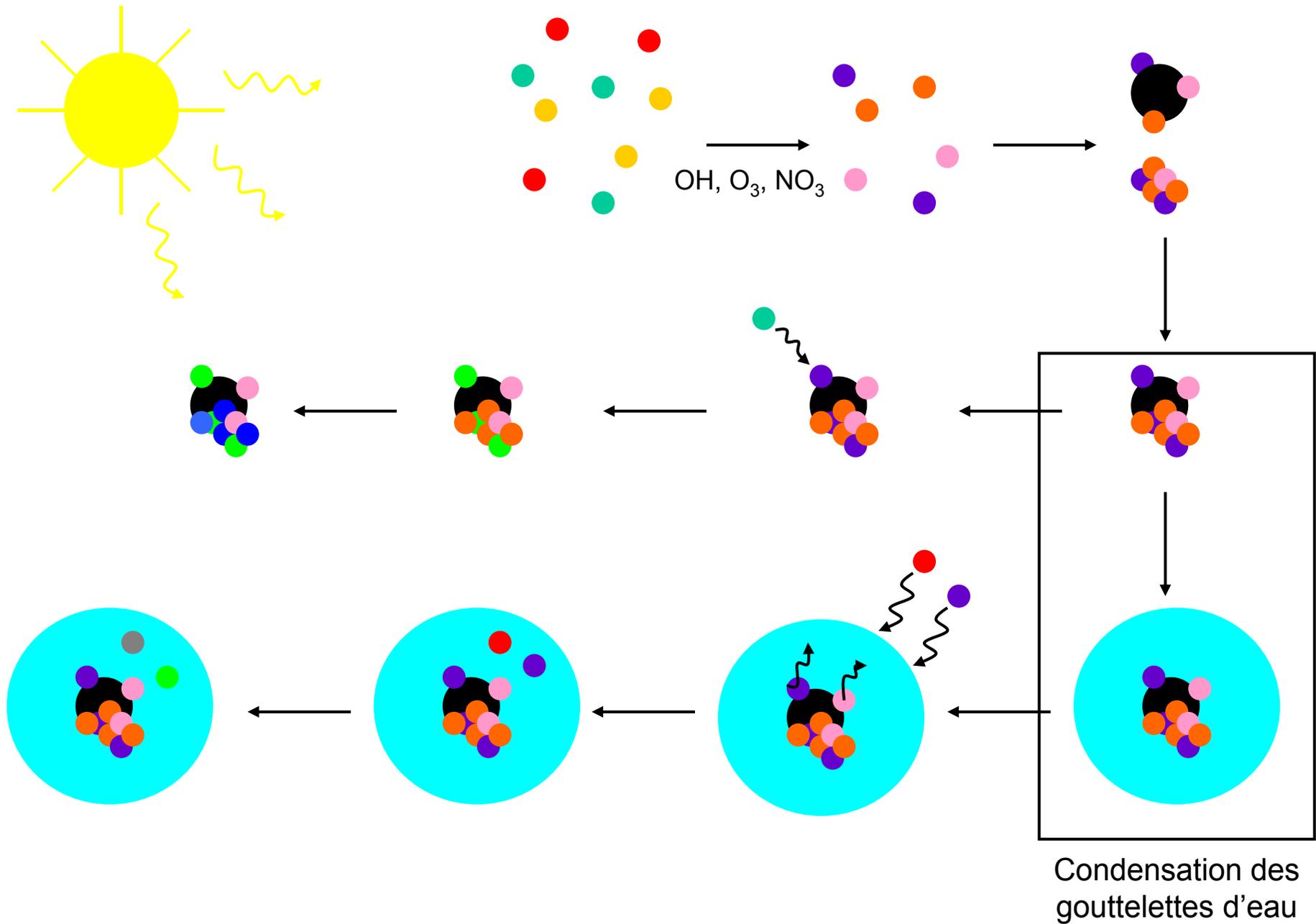
Dans l'atmosphère, co-existence de 3 phases



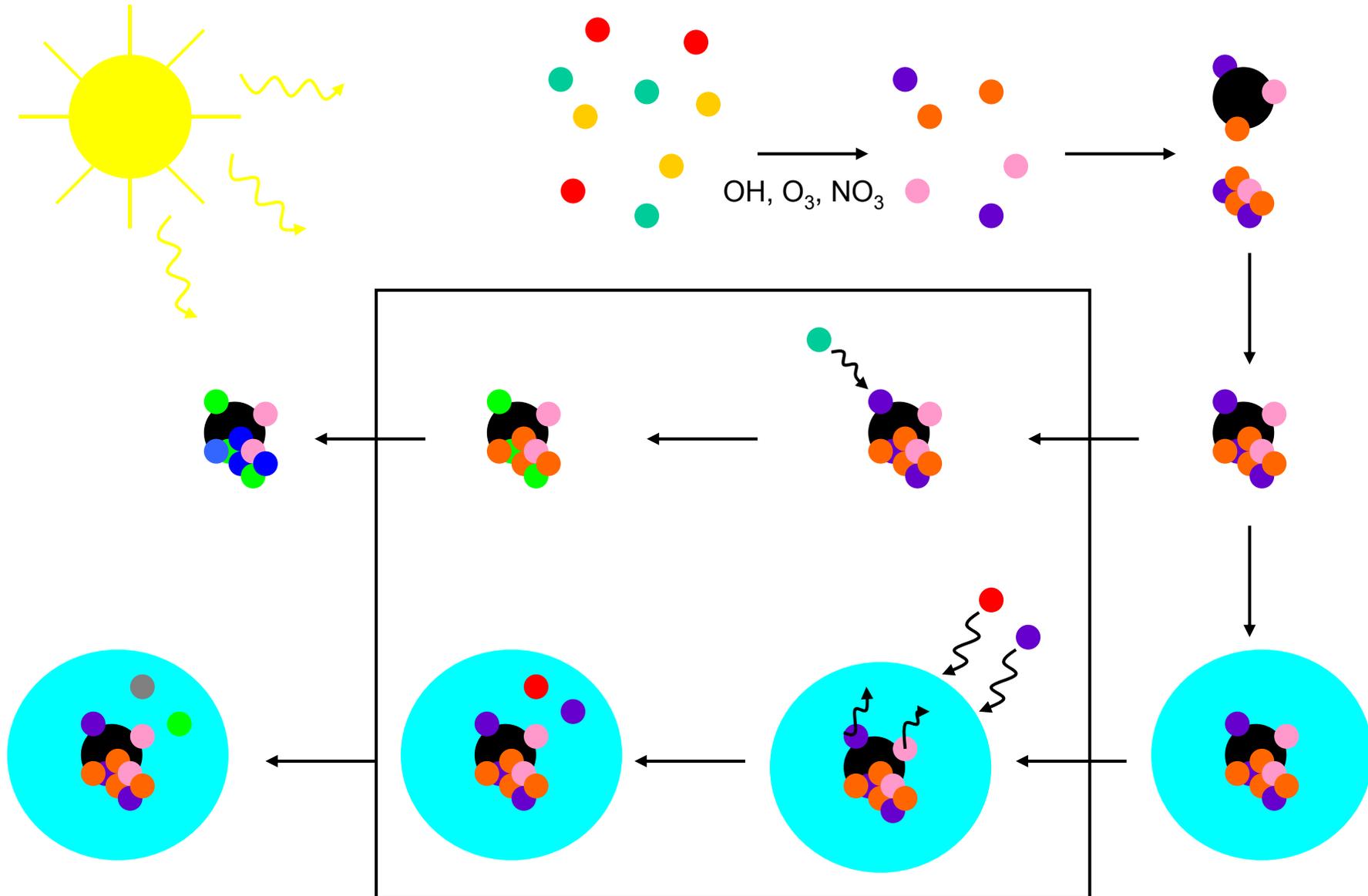
Dans l'atmosphère, co-existence de 3 phases



Dans l'atmosphère, co-existence de 3 phases

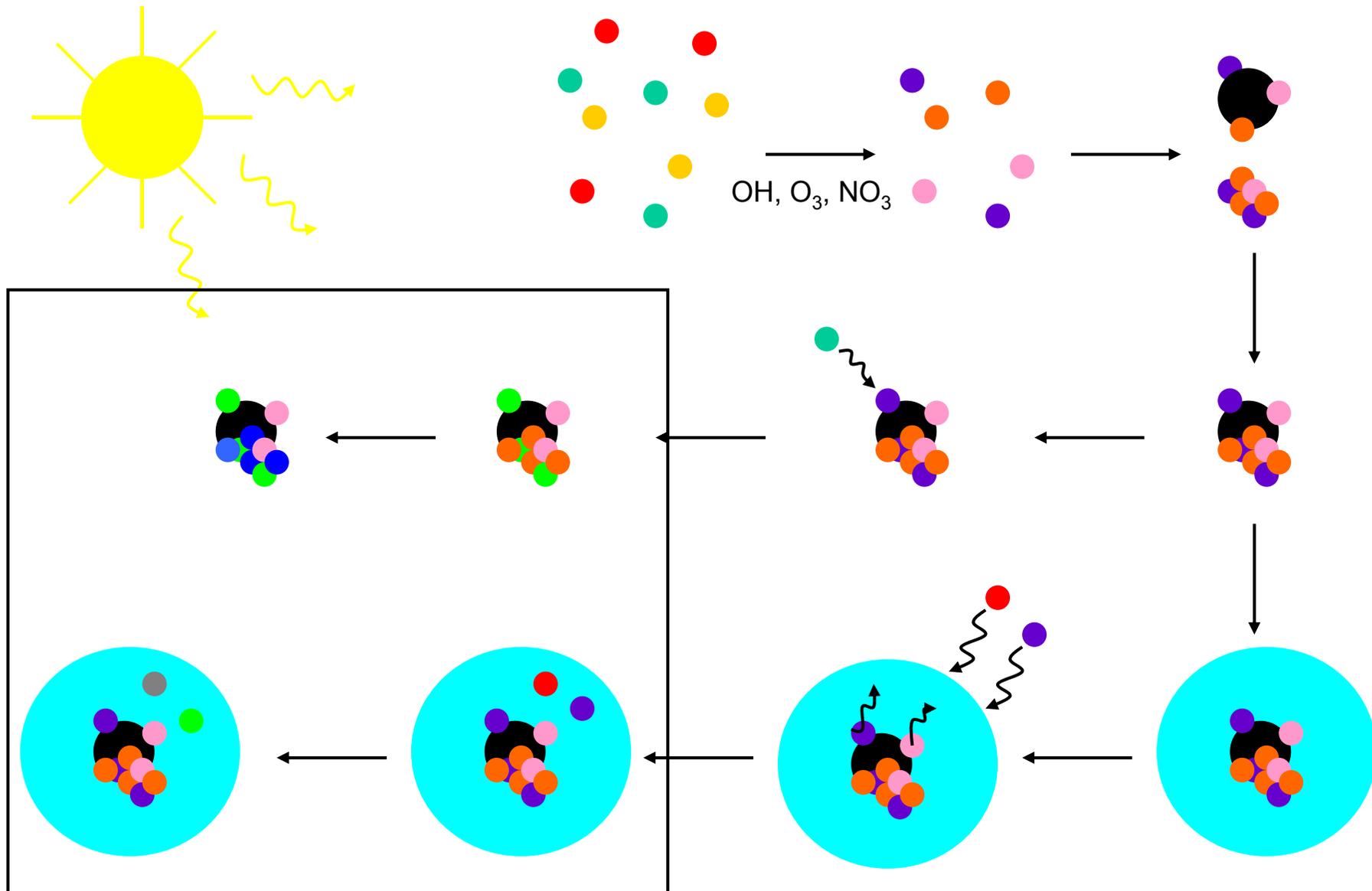


Dans l'atmosphère, co-existence de 3 phases



Transferts de phase et réactivité hétérogène

Dans l'atmosphère, co-existence de 3 phases



Réactivité au sein des phases condensées

Impact sur l'environnement des phases condensées

Santé

Visibilité

Climat

Noyaux de Condensation
pour les Nuages CCN
(Impact Indirect)

Absorption et
Diffusion Optique
(Impact Direct)



Sources Biogéniques

Sources Anthropogéniques

Impact indirect sur le climat

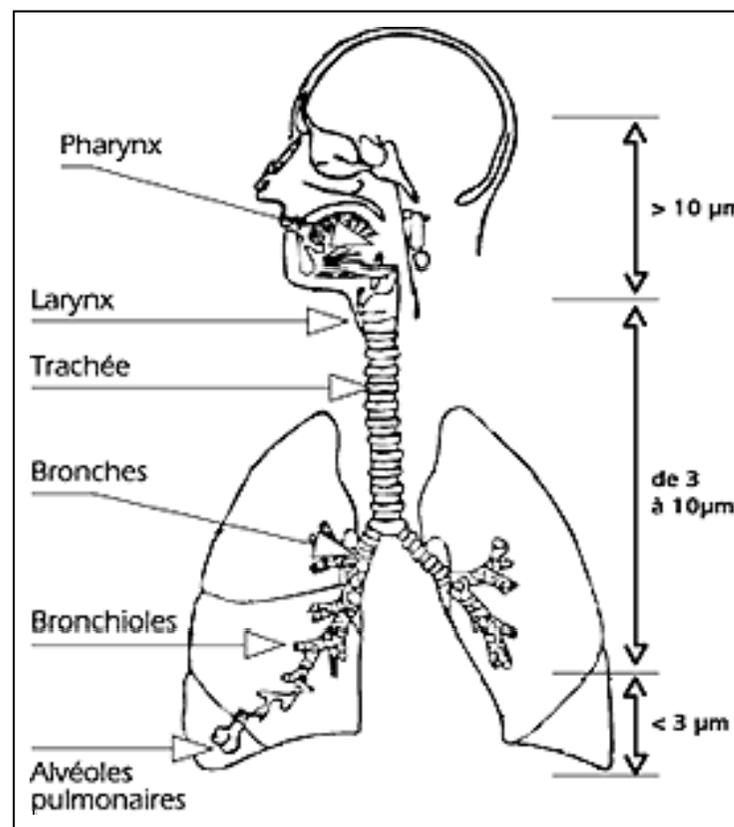
Exemple: modification des propriétés des nuages au dessus de l'Amazonie lors des feux de forêt



Impact sanitaire

aérosols de petite taille pénètrent dans le système respiratoire.

- effets à court terme : asthme, bronchiolite,
- Effets à long terme : exposition à des contaminants (métaux, ...)



d'après Déchenaux et al., 1998

Quels besoins ?

Etudier au laboratoire les processus impliquant les phases condensées afin de mieux connaître les propriétés physico-chimiques des aérosols et de la phase aqueuse :

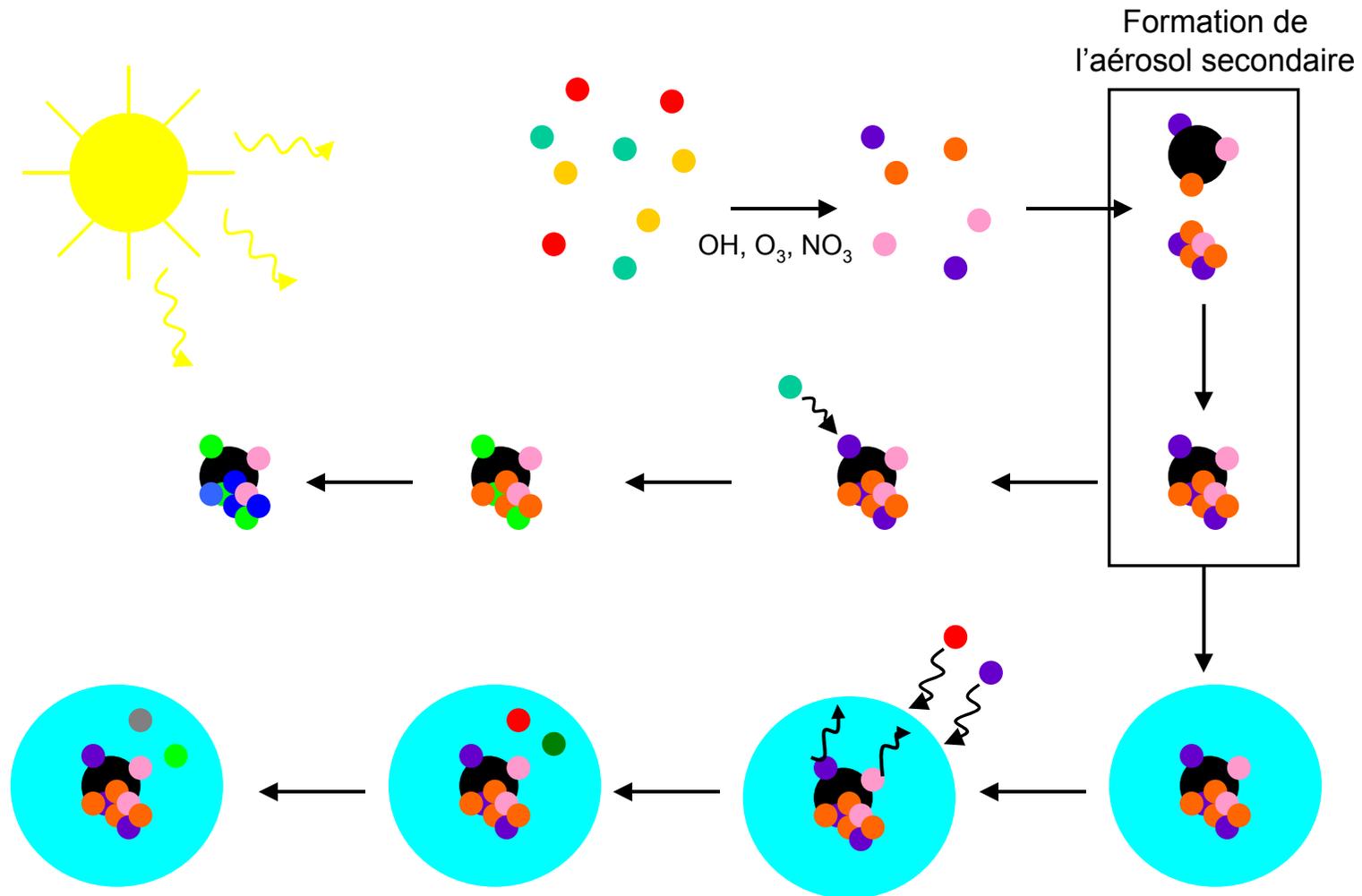
- Composition chimique,
- Hygroscopicité,
- Propriétés optiques,
- Solubilité,
- ...

... et étudier l'évolution de ces propriétés au cours des transformations au sein du réacteur atmosphérique.

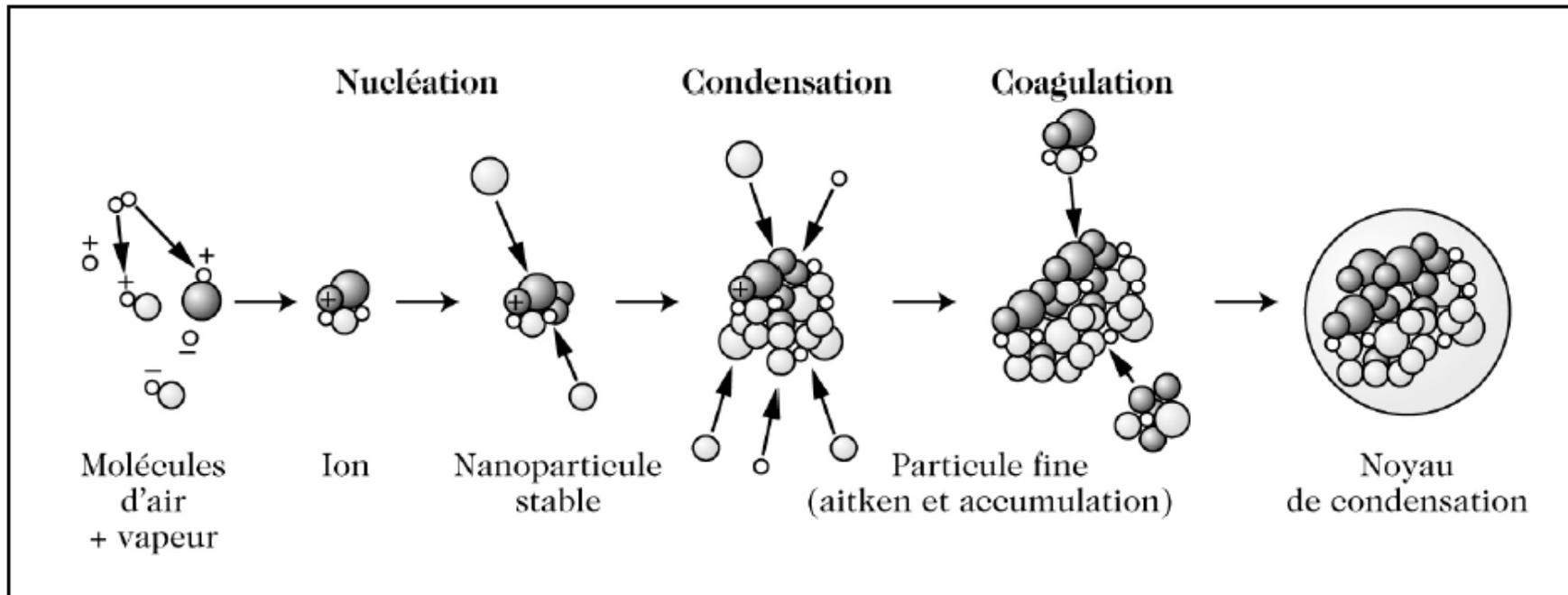
Pour cela, besoin de fournir des données quantitatives :

- Constantes de vitesse,
- Constantes de Henry,
- Coefficients de capture,
- Facteur de grossissement (propriétés hygroscopiques) ,
- ...

Etude de la formation des aérosols secondaires



Formation et grossissement des aérosols secondaires



(Delmas et al, 2005)

Comprendre la formation des AOS au laboratoire

Deux types d'expériences couramment utilisées :

- Expériences en réacteur à écoulement (temps de réaction très courts)
- Expériences en CSA dans des conditions expérimentales plus réalistes

Expériences en chambres de simulation :

- Oxydation d'un COV précurseur d'AOS (O_3 , OH, NO_3)
- Contrôle des paramètres expérimentaux (HR, t° , pression)
- Présence ou non d'un aérosol d' « ensemencement »

- Suivi de la composition chimique des phases gazeuse et particulaire
- Mesure du nombre de particules formées et de leur granulométrie (SMPS)

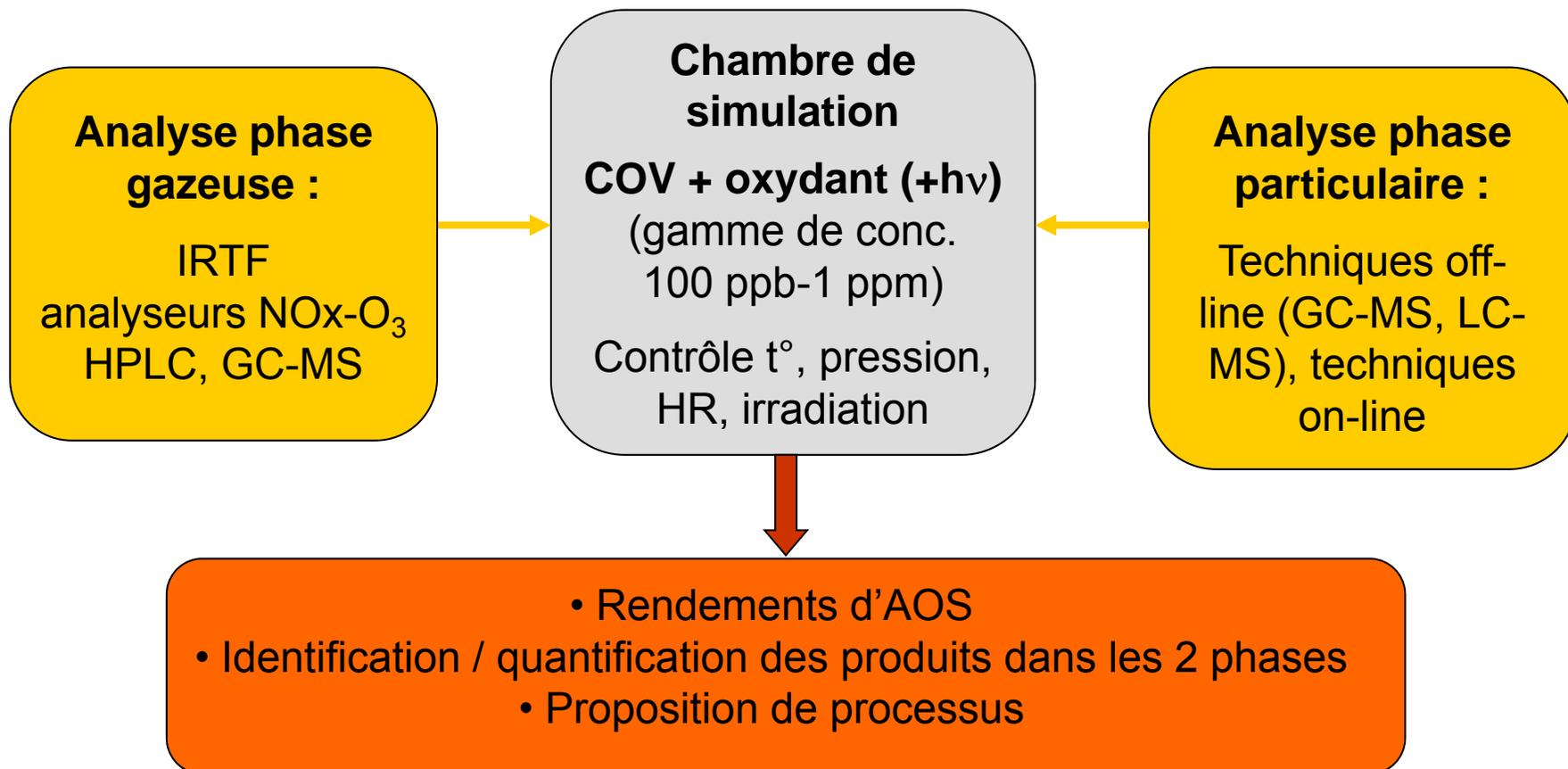
Objectif : compréhension des processus à l'origine de la formation des AOS

⇒ Élucidation des mécanismes réactionnels à partir de la composition chimique des phases gazeuse et particulaire

⇒ Calcul des rendements de formation d'AOS

Expériences en chambres de simulation

Objectif : étudier dans des conditions reproductibles et maîtrisées la production d'AOS par oxydation d'un COV



Campagnes d'expériences en CSA : formation des AOS

**Collaboration LISA /
ICARE / LCE**

ICARE - Décembre 2005

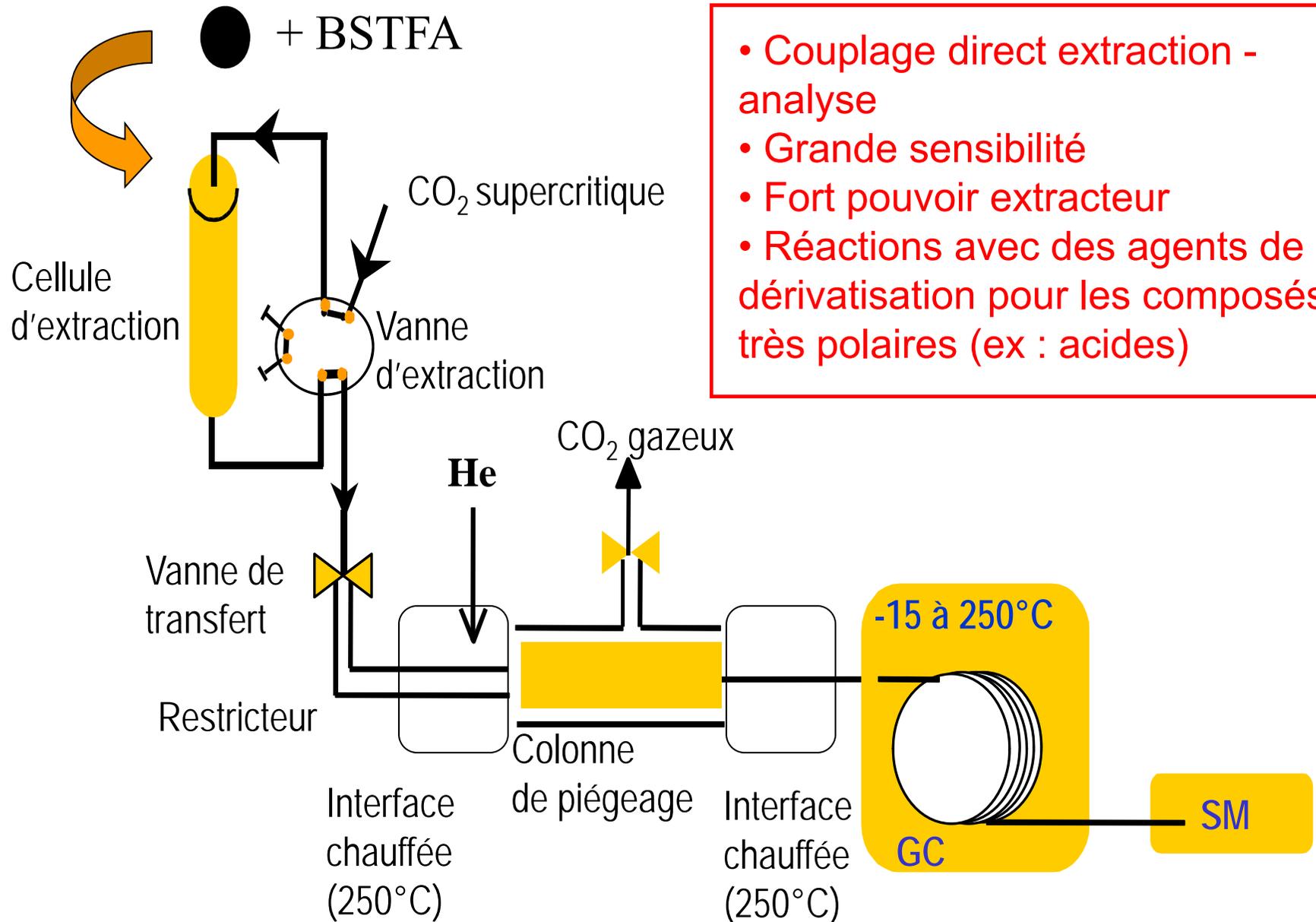


EUPHORE - Mai 2007

Pendant la campagne ...

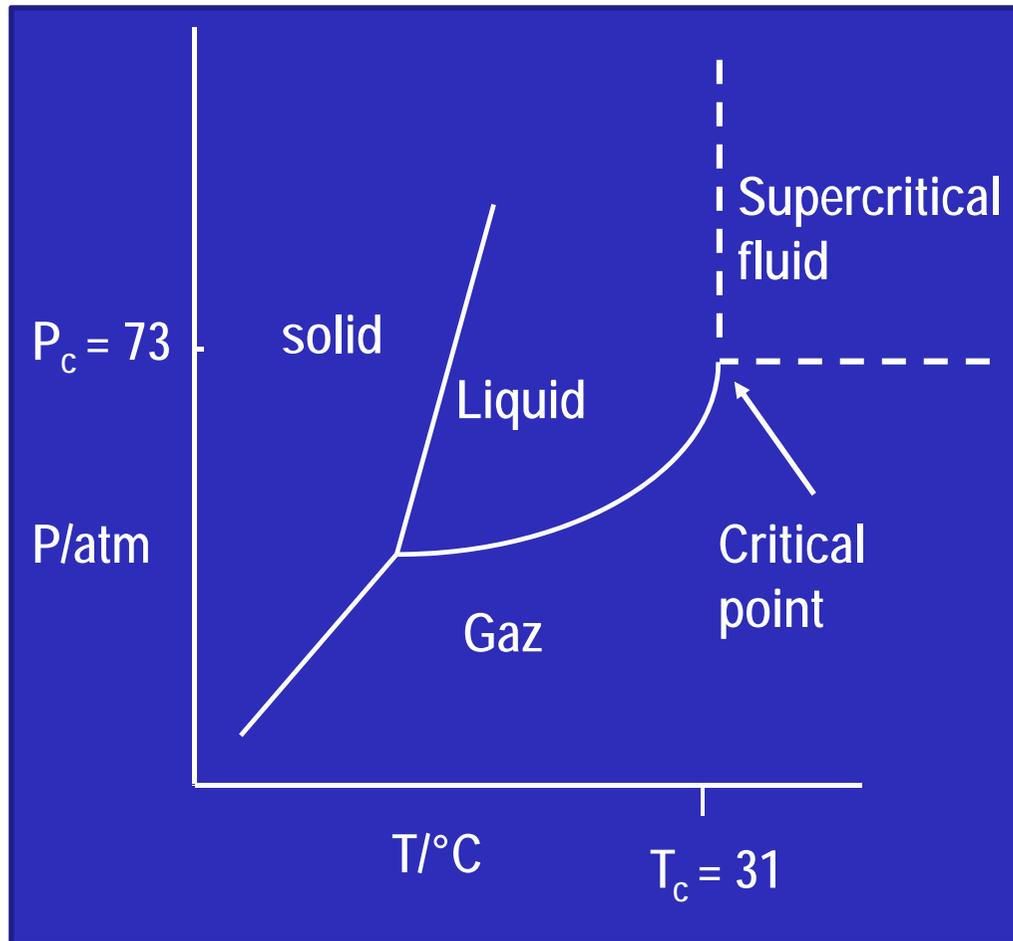


Analyse off-line des AOS par SFE-GC-MS



- Couplage direct extraction - analyse
- Grande sensibilité
- Fort pouvoir extracteur
- Réactions avec des agents de dérivation pour les composés très polaires (ex : acides)

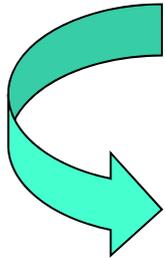
Qu'est-ce qu'un fluide supercritique ?



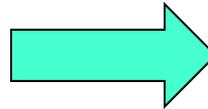
- Diffusion coefficient \Leftrightarrow gas
➡ enhances the mass transfer
- Surface tension \Leftrightarrow gas
➡ improve penetration in porous material
- Solvent strength \Leftrightarrow liquid
➡ dissolves easily many different types of solutes.

Utilisation de la dérivation

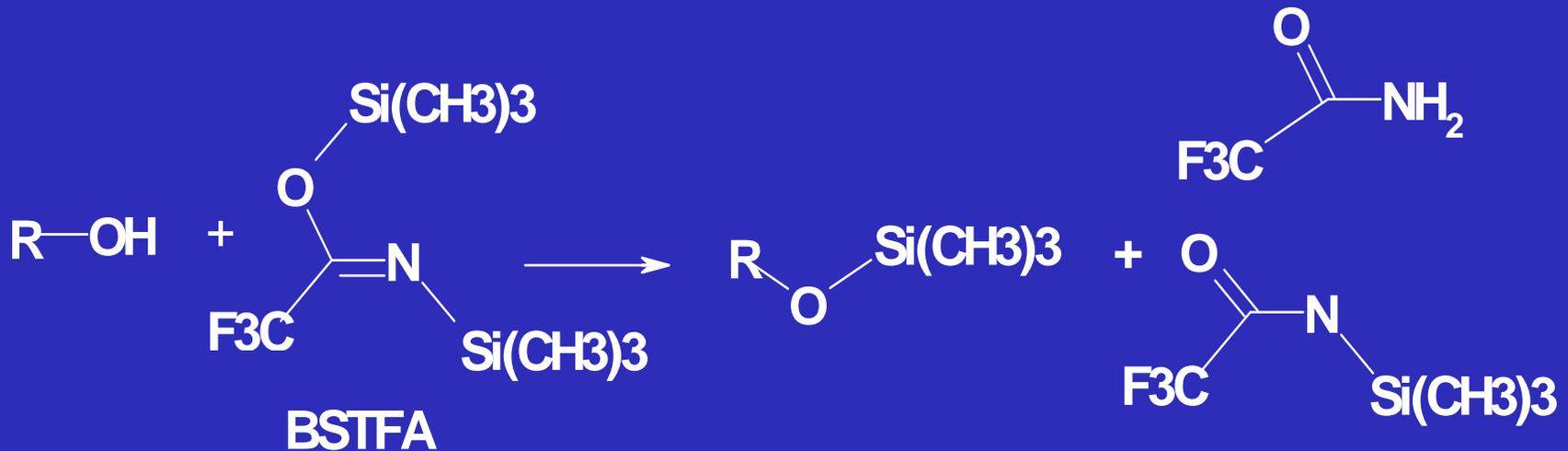
Difficulté à extraire les composés polaires avec du CO_2 supercritique
+ Difficulté à les analyser en GC



Rendre les molécules moins polaires

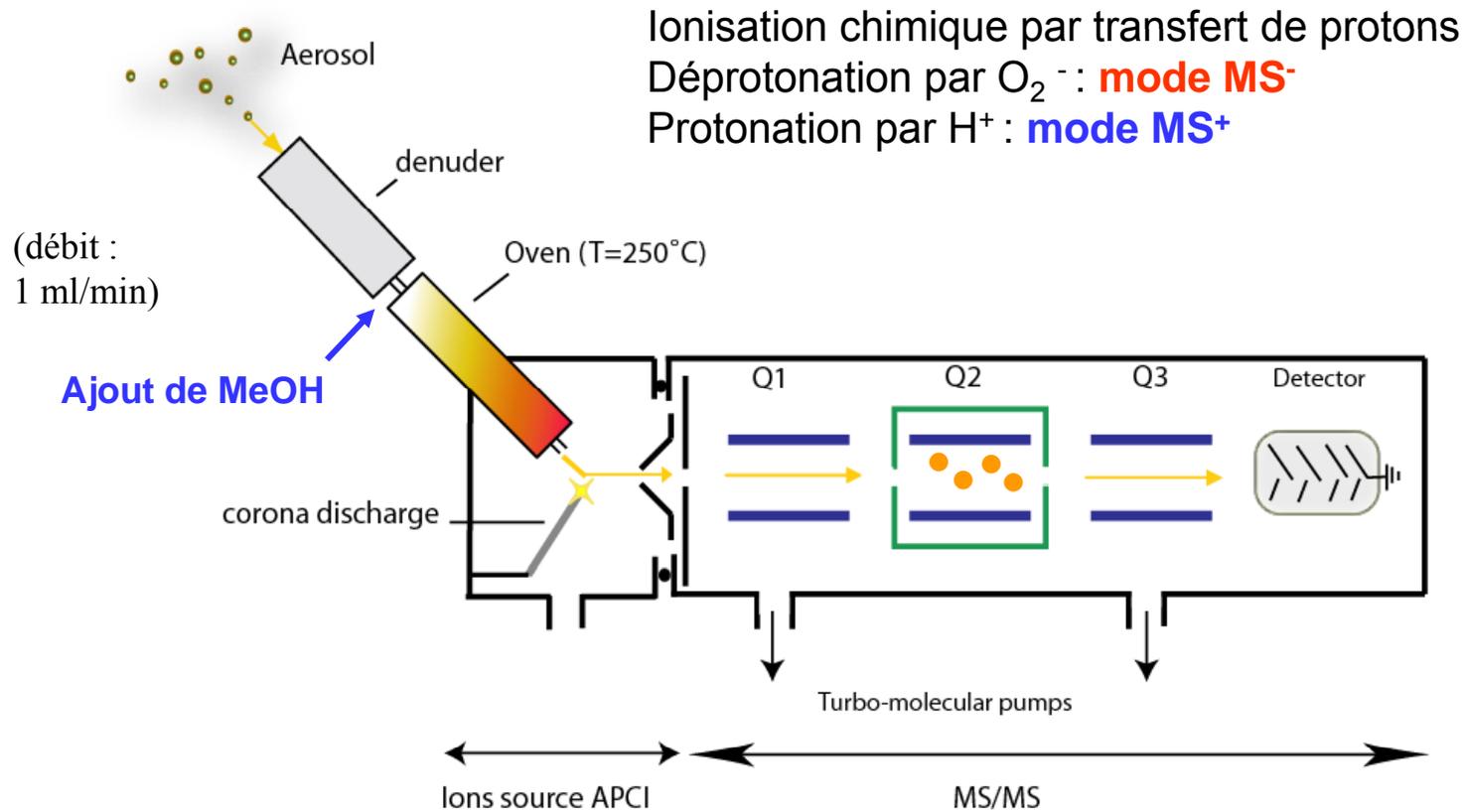


Dérivation à la BSTFA



Analyse on-line des AOS par TD-API-AMS

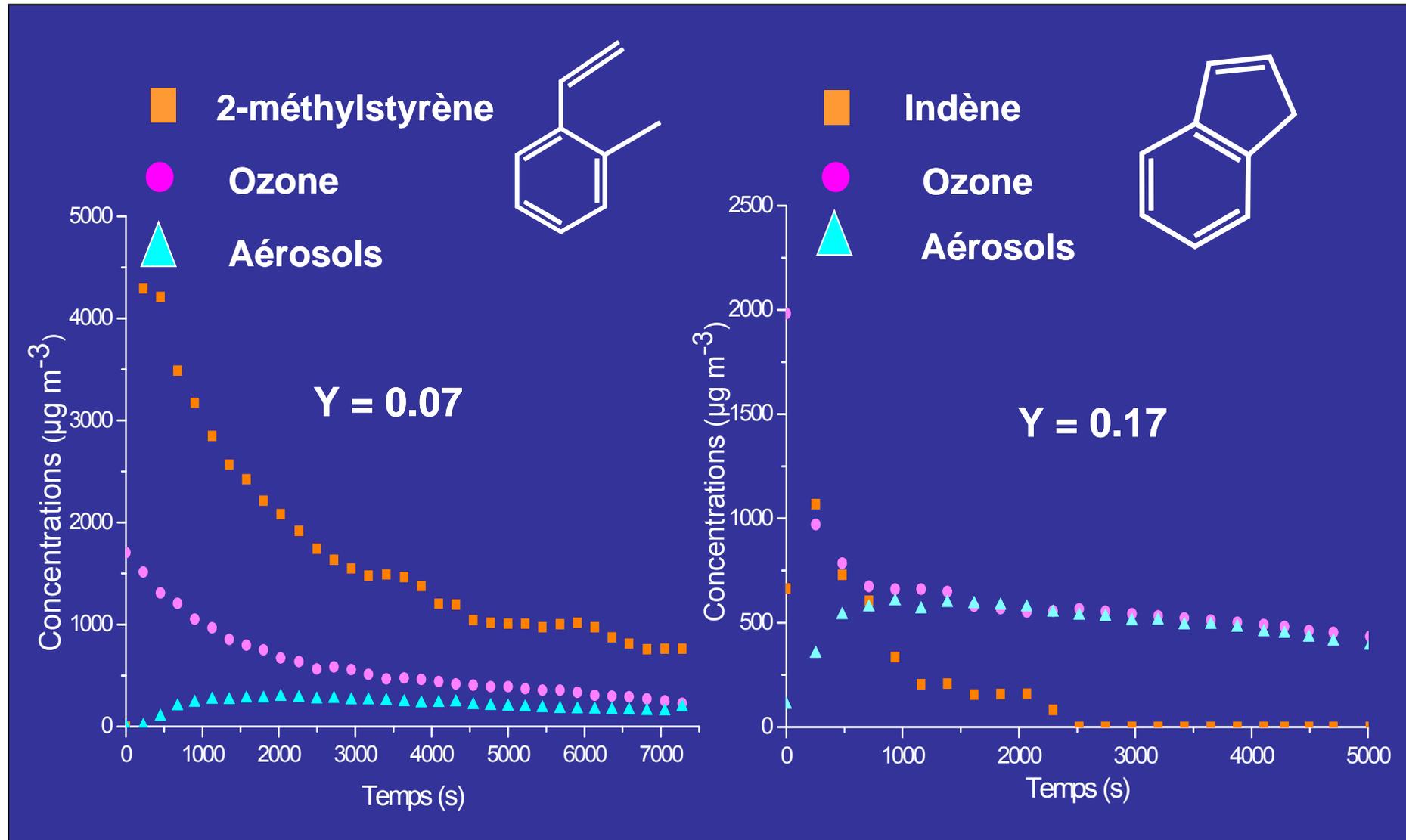
(= Thermal Desorption-Chemical Ionization-Mass Spectrometer)



MS mode : Séparation des ions par Q1

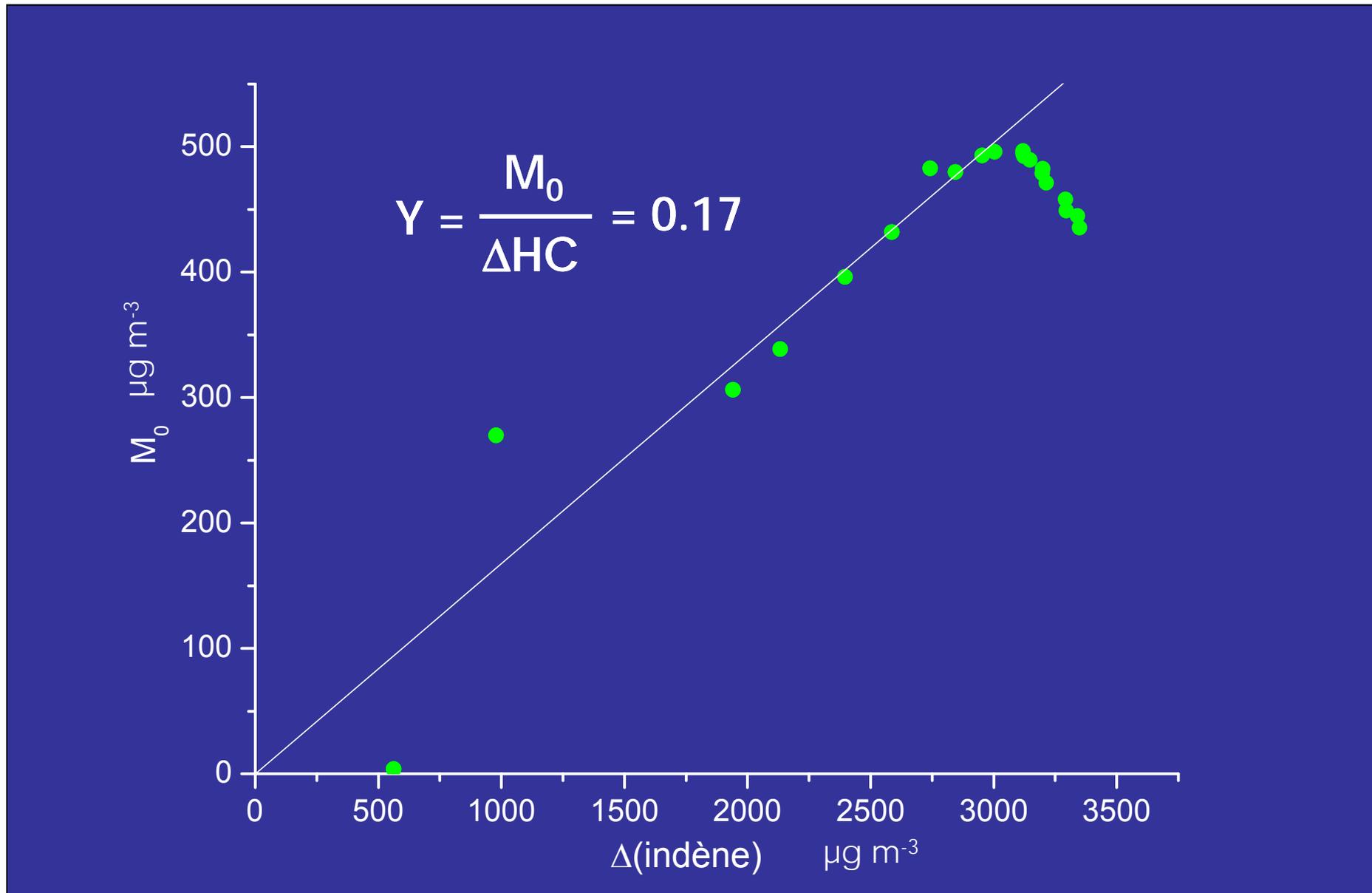
MS² mode : Filtration des ions par Q1 + collision (Ar) dans Q2 + séparation par Q3

Application à l'étude de 2 précurseurs aromatiques



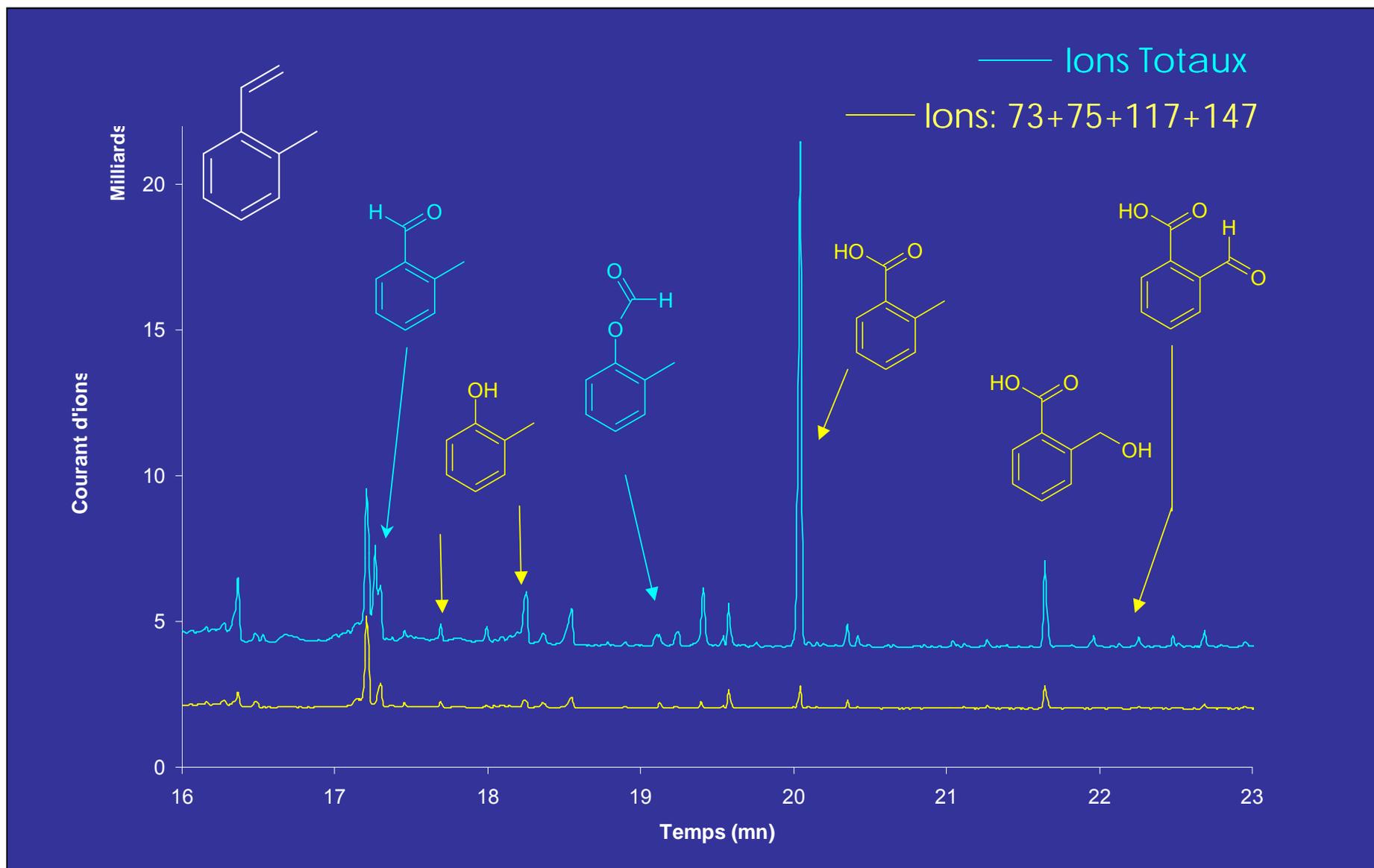
(Chiappini, 2006)

Calcul des rendements d'AOS



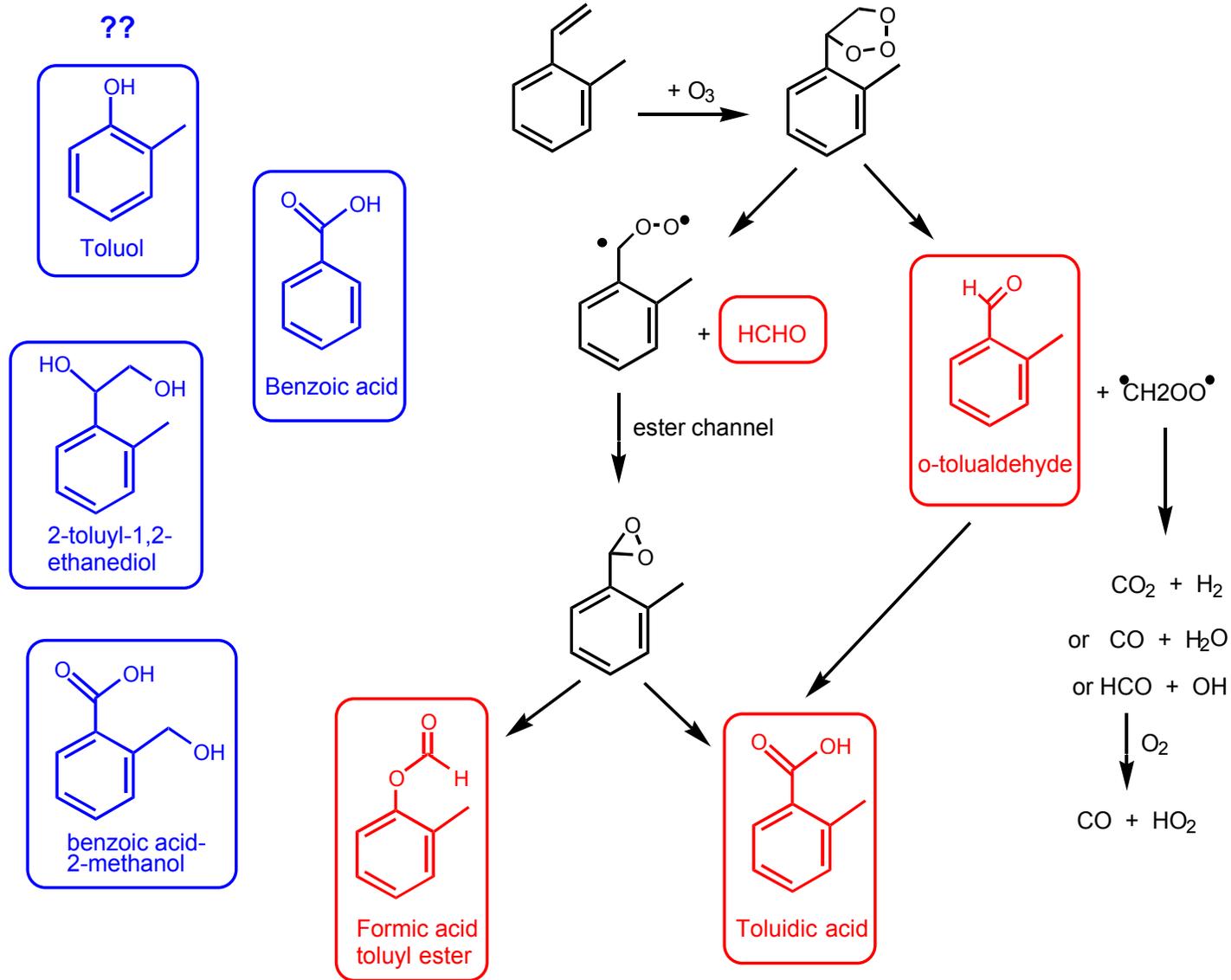
(Chiappini, 2006)

Composition chimique des AOS issus du 2-méthylstyrène

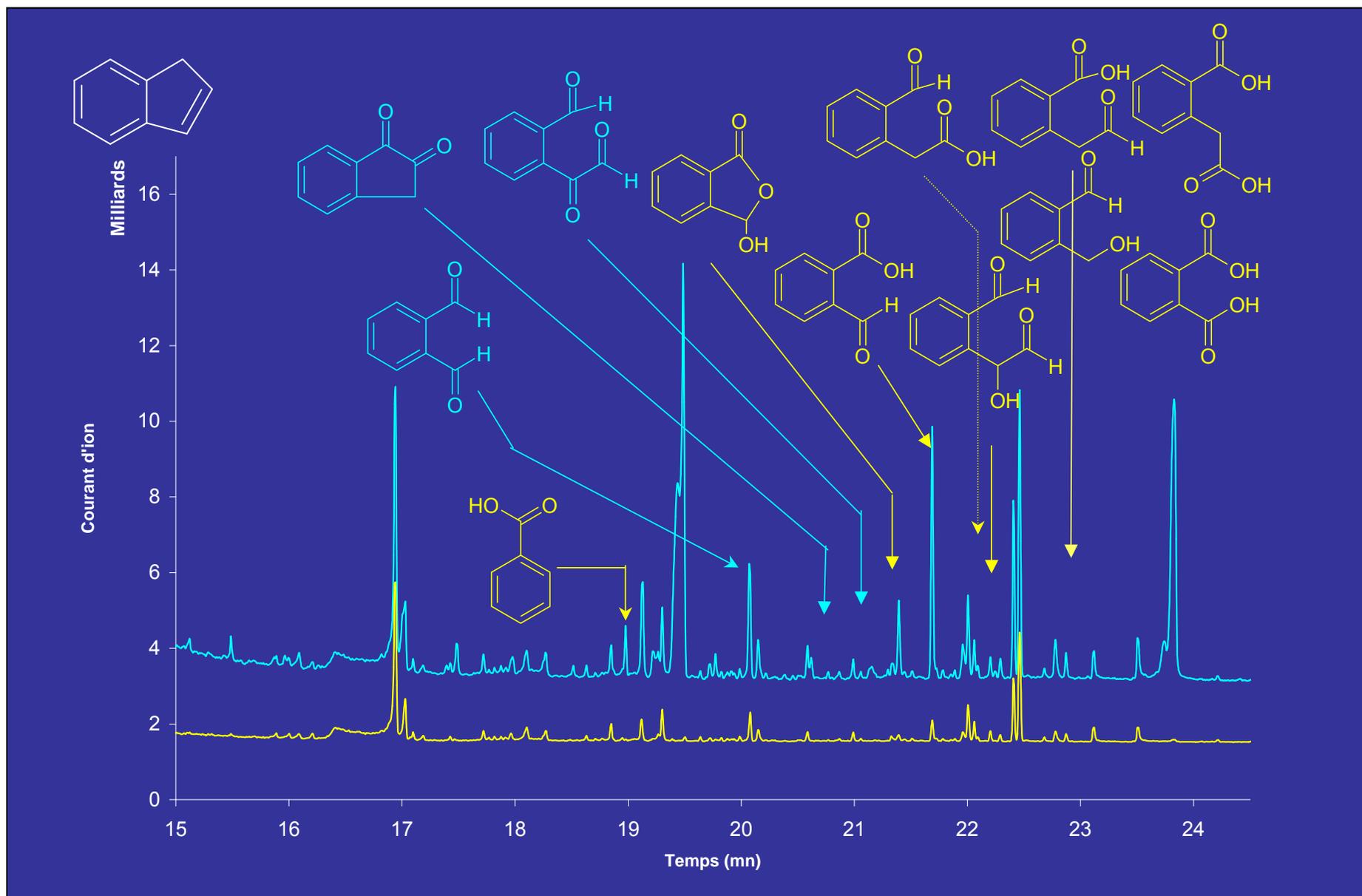


(Chiappini, 2006)

Mécanisme d'ozonolyse du 2-méthylstyrène



Composition chimique des AOS issus de l'indène

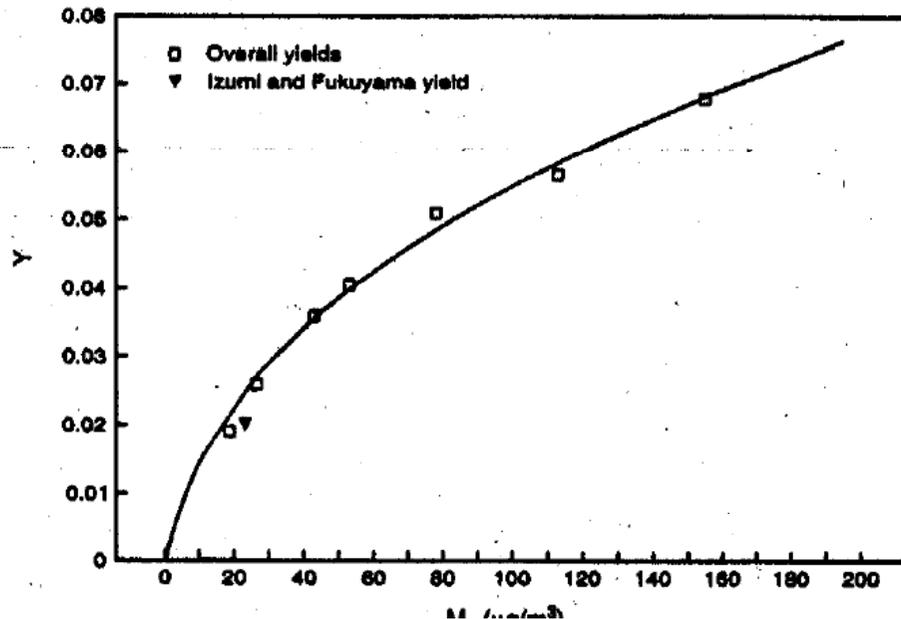


(Chiappini, 2006)

Le modèle d'Odum

Rendements des AOS dépendent des niveaux de concentrations des précurseurs gazeux

- Rendements des AOS dépendent également de la masse totale d'aérosols



Modélisation d'Odum : méthode des deux produits utilisée pour analyser les résultats obtenus en CSA :

$$Y = M_0 \times \sum \left(\frac{\alpha_i K_{om,i}}{1 + K_{om,i} M_0} \right)$$

M_0 : masse totale d'aérosols

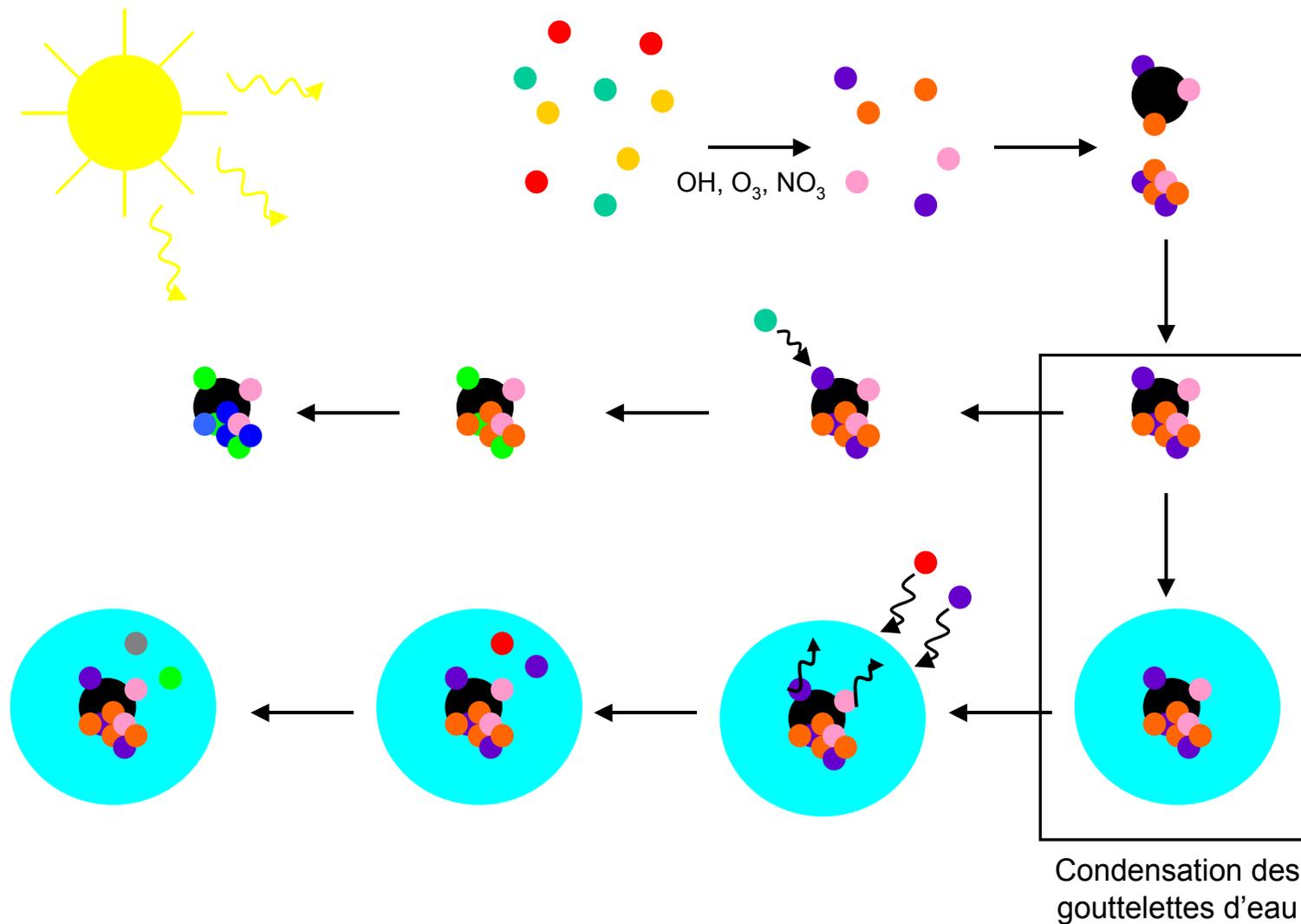
α_i : coefficient stochiométrique des produits

K_i : coefficient de partage des produits

Les conditions expérimentales en CSA sont-elles suffisamment proches des conditions atmosphériques réelles ?

- Influence de la nature de l'aérosol pré-existant ?
- Extrapolation aux faibles concentrations ?
- Processus dépendants des niveaux de concentration des précurseurs ?

Etude des phénomènes de condensation



Etude des propriétés hygroscopiques des aérosols

Etude des propriétés hygroscopiques des AOS en fonction du degré de vieillissement – corrélation avec la composition chimique ?

Génération d'AOS modèles définis par la matrice phase-condensée complexe choisie (ensemencement)

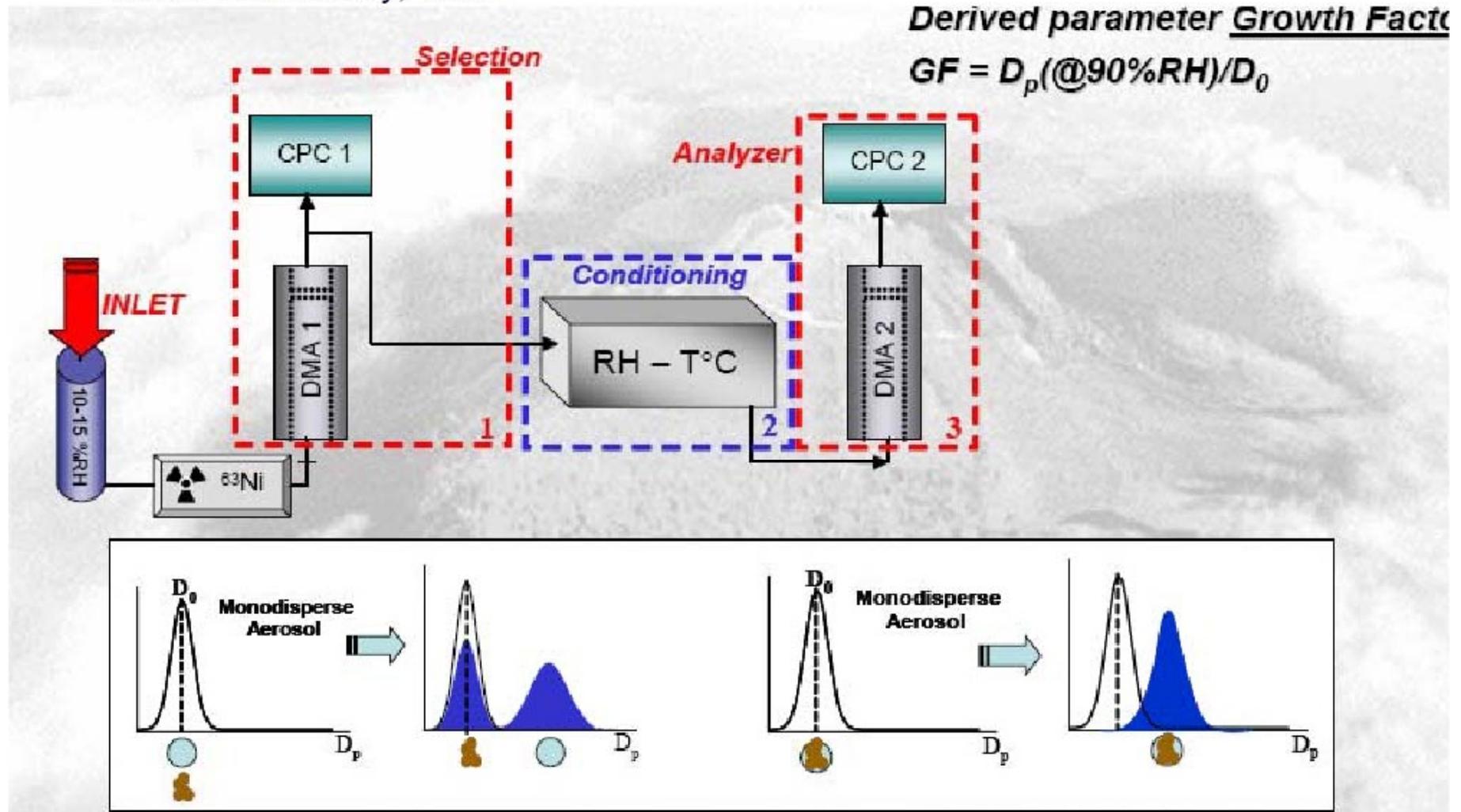
- AOS seul
- AOS en présence de particules d'ensemencement (aérosol marin (NaCl, particules de carbone suie, ...))

Hygroscopicité ? Quel est l'impact climatique indirect de ces aérosols ?

Etude des propriétés hygroscopiques des aérosols

- Principe du « Hygroscopicity Tandem Differential Mobility Analyser »

Rader et Mc Murry, 1986

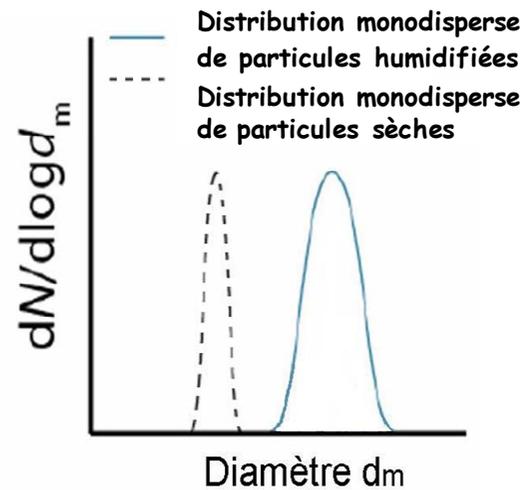
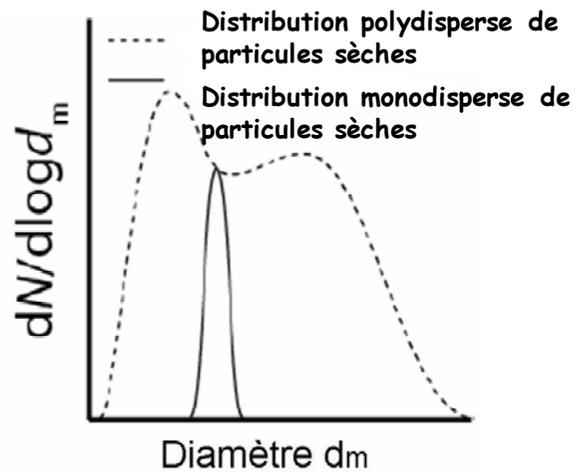


Etude des propriétés hygroscopiques des aérosols



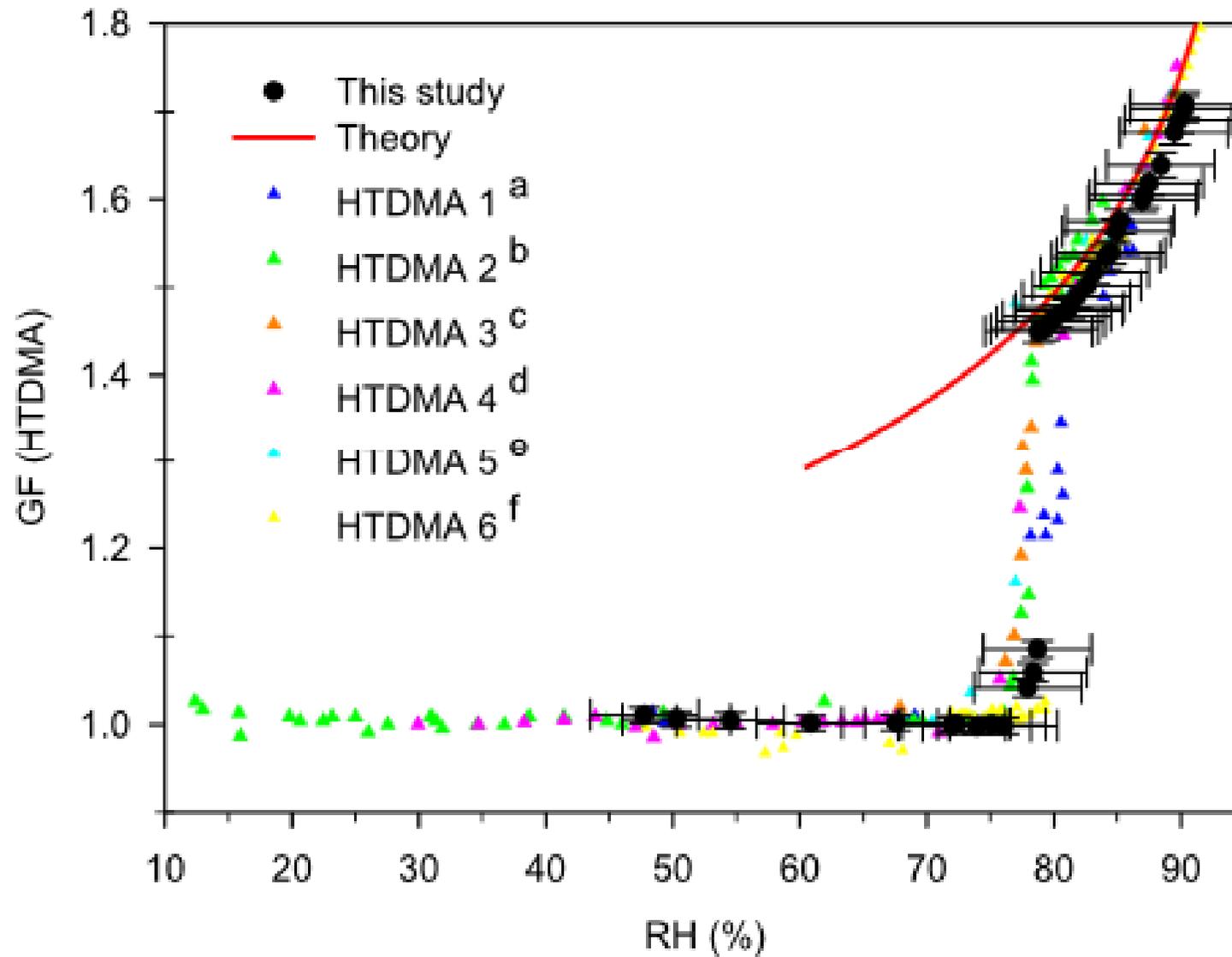
Sélection du diamètre sec $d(\text{sec})$

Mesure du diamètre humide $d(\text{HR})$



$$GF = \frac{d(\text{HR})}{d(\text{HR}_{\text{min}})}$$

Application au sulfate d'ammonium



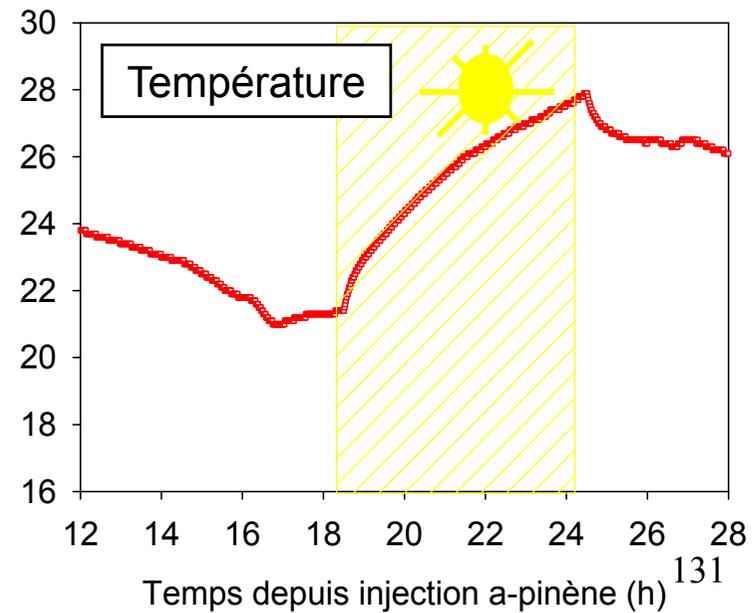
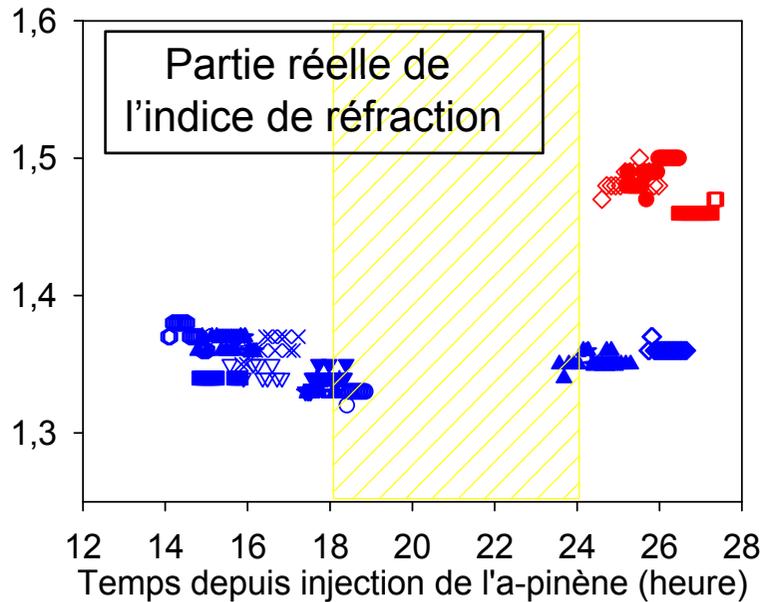
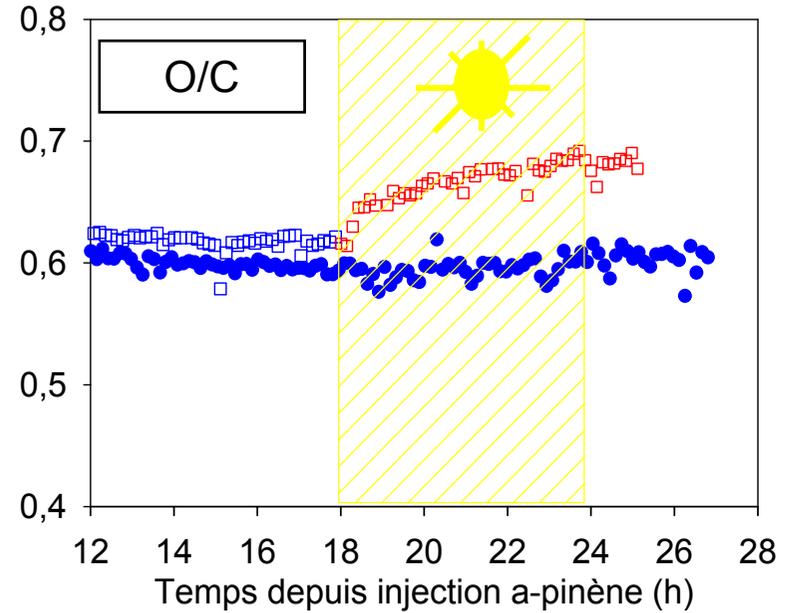
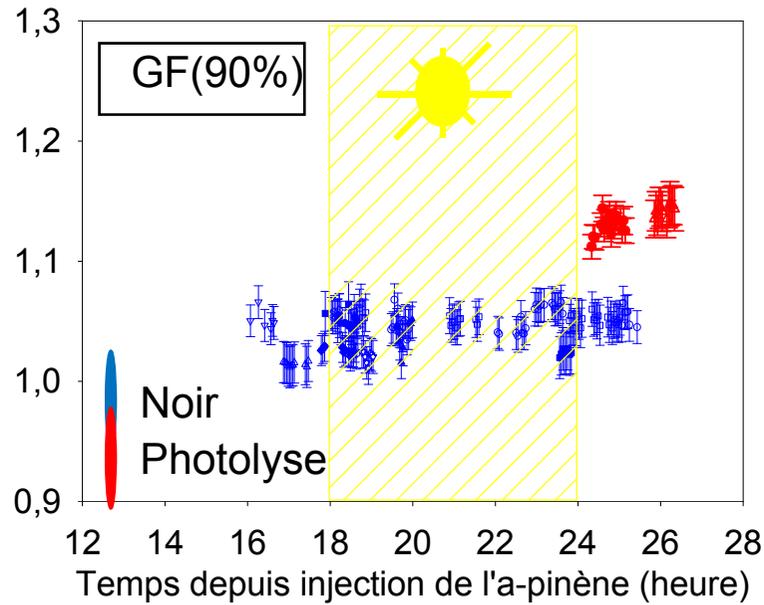
(Denjean et al, 2013)

Application à un AOS issu de l'ozonolyse de l' α -pinène

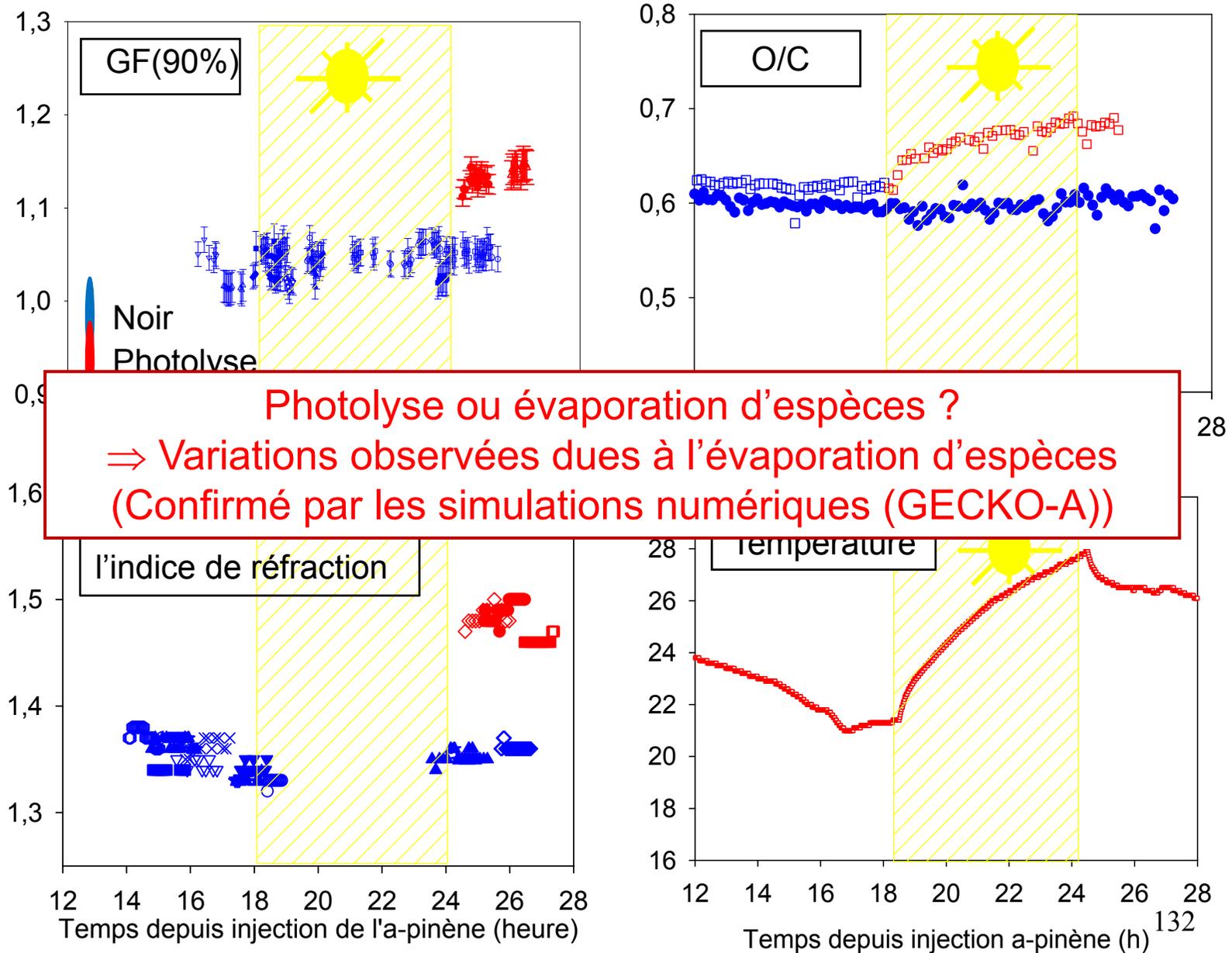
Reference	Growth factor (90%RH)
Denjean (2012)	1.02 - 1.07 (± 0.02)
Cocker <i>et al.</i> (2001)	1.06 - 1.15
Prenni <i>et al.</i> (2007)	1.01 - 1.07 (± 0.02)
Qi <i>et al.</i> (2010)	1.09
Saathoff <i>et al.</i> (2003)	1.08 - 1.11 (± 0.01)
Virkkula <i>et al.</i> (1999)	1.07 (± 0.01)
Warren <i>et al.</i> (2009)	1.02 - 1.16 (± 0.02)

\Rightarrow AOS issu de l'ozonolyse de α -pinène peu hygroscopique

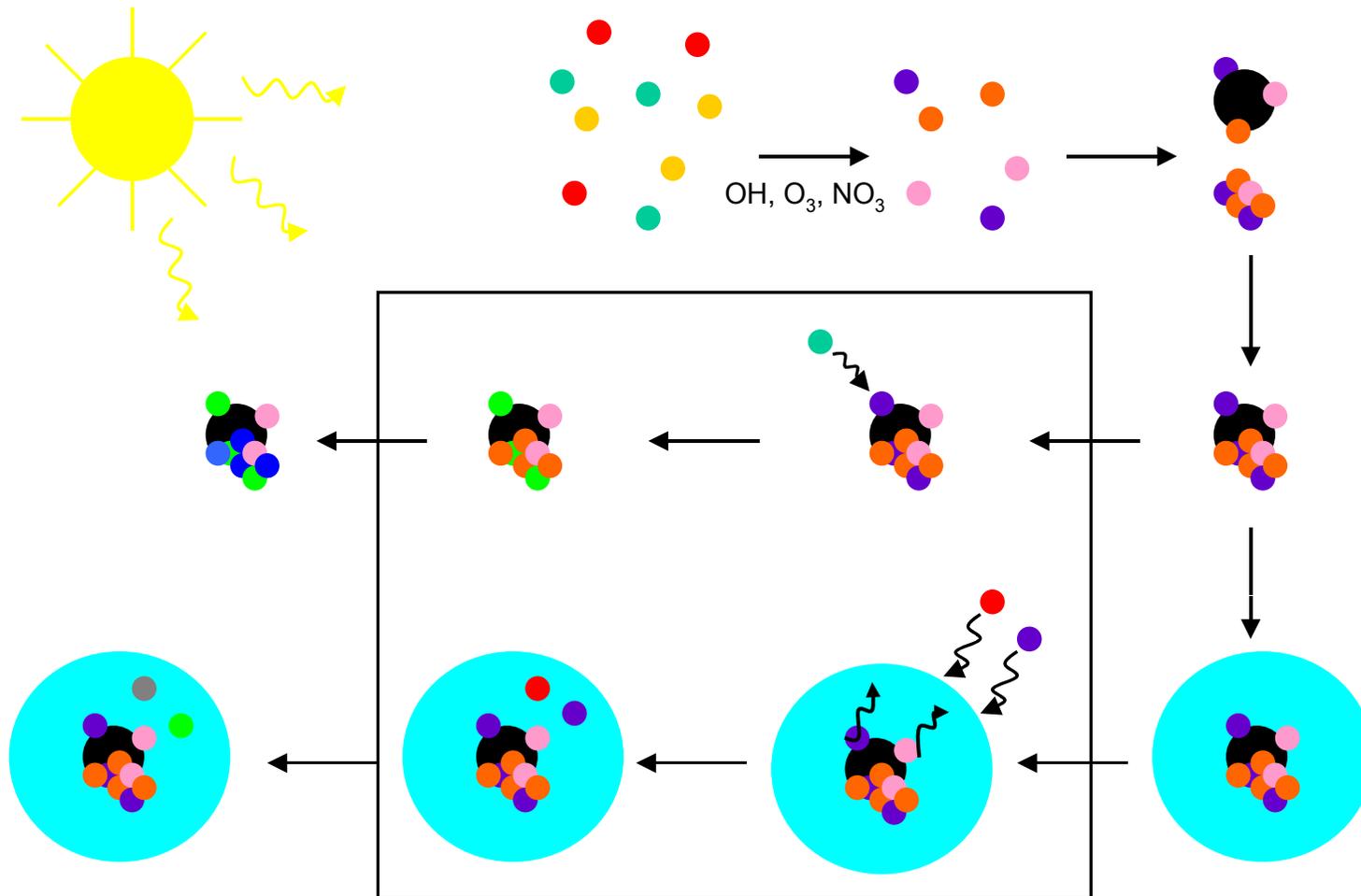
Evolution au cours de son vieillissement ?



Evolution au cours de son vieillissement ?

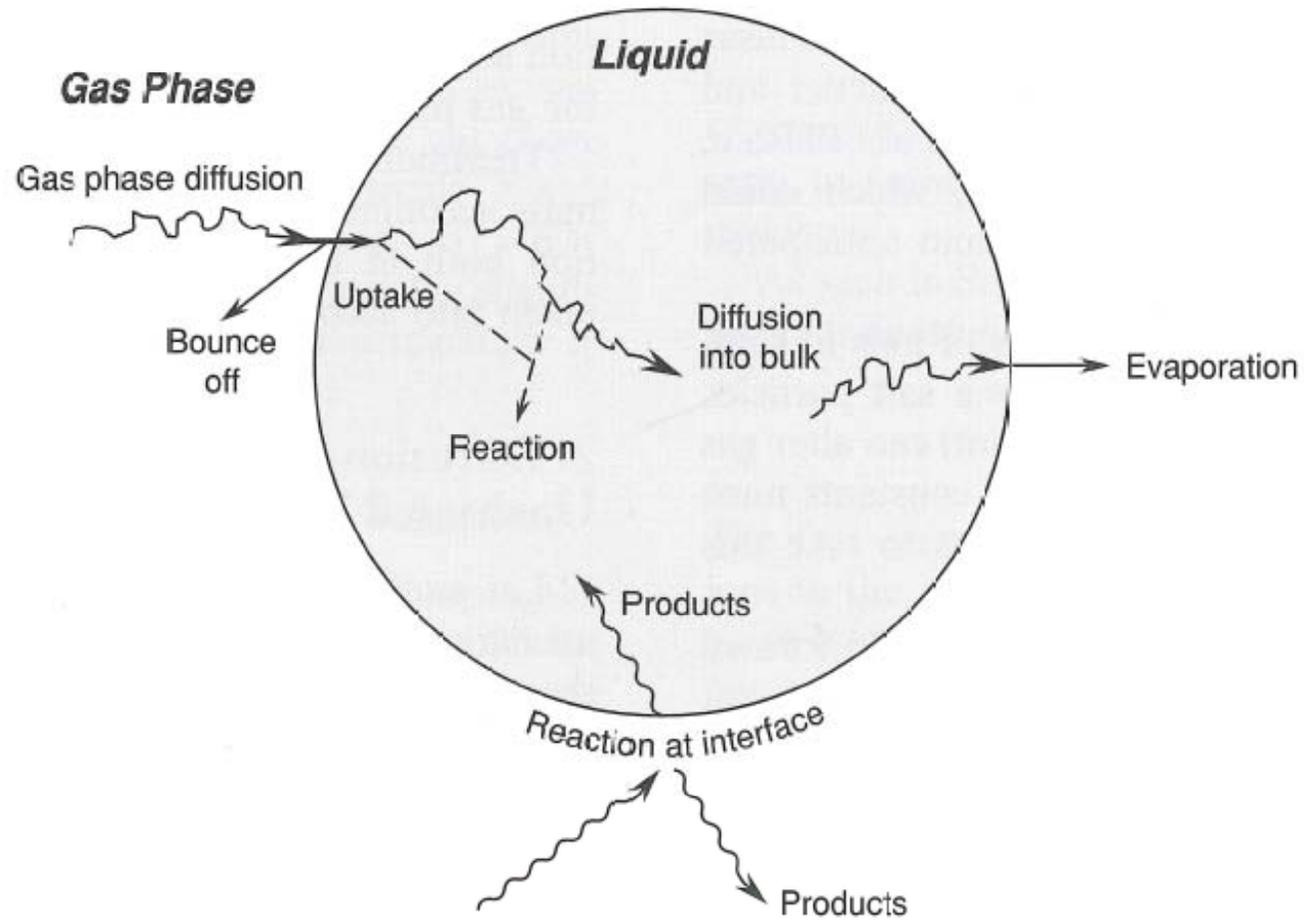


Transferts de phase et réactivité hétérogène

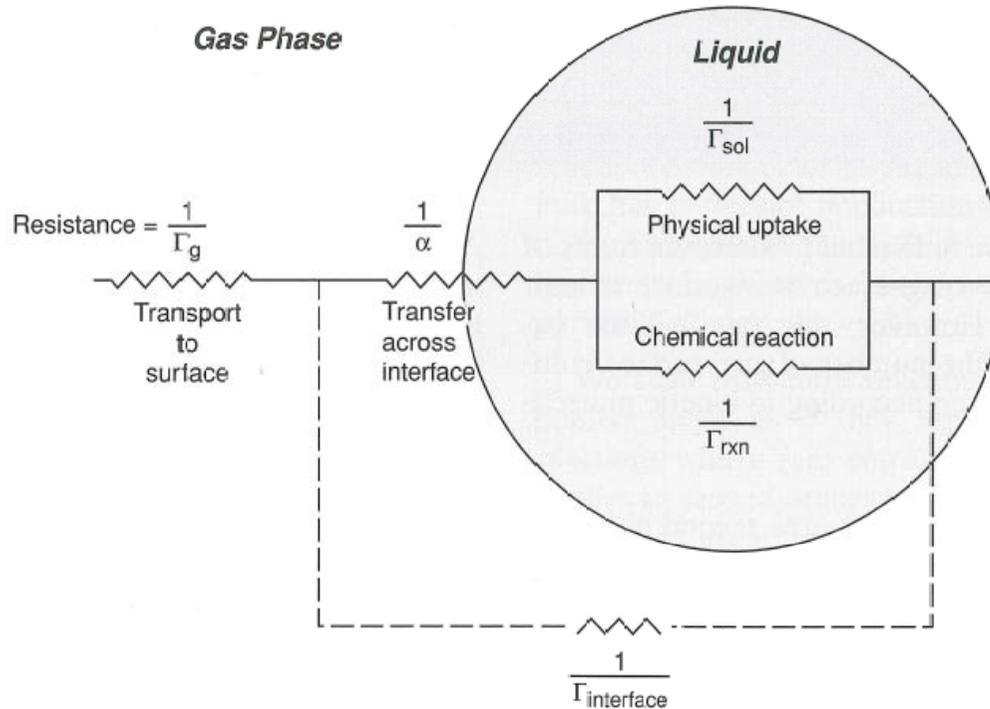


Transferts de phase et réactivité hétérogène

Transfert de phase



Transfert de phase : modèle des résistances



$$\frac{1}{\gamma_{net}} = \frac{1}{\Gamma_g} + \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\Gamma_{rxn} + \Gamma_{sol}}$$

γ_{net} représente la probabilité d'un gaz d'être incorporé dans la phase condensée après une collision gaz-surface
 = vitesse d'incorporation d'un gaz / vitesse des collisions gaz-surface

γ_{net} : coefficient de capture ou probabilité de capture

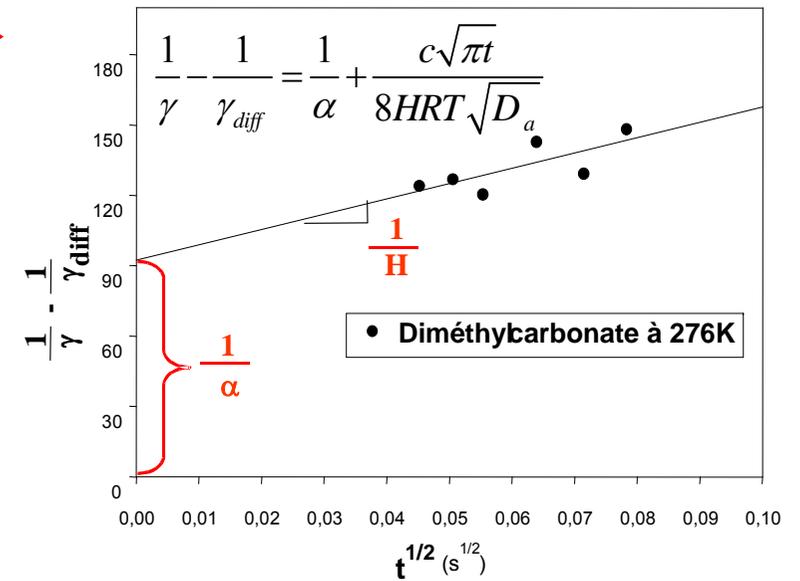
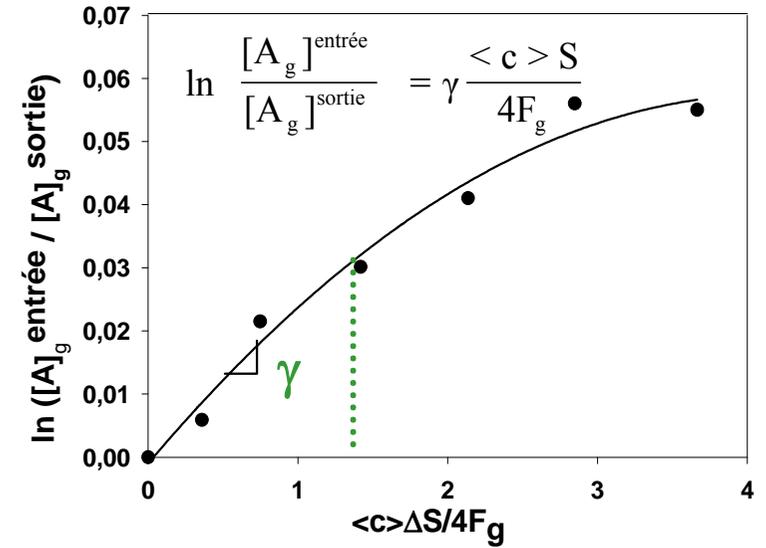
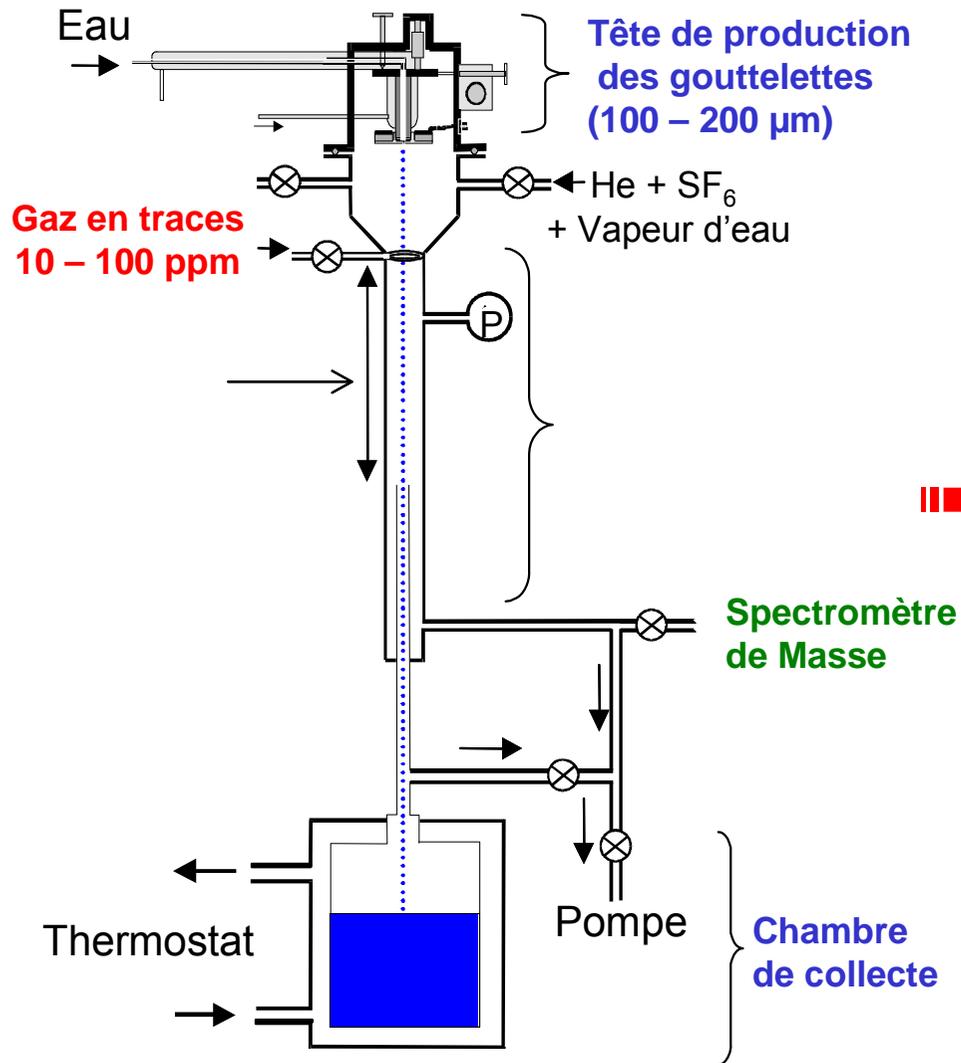
Γ_g : coefficient de diffusion en phase gazeuse

α : coefficient d'accomodation

Γ_{rxn} : réaction dans la phase condensée

Γ_{sol} : solubilité

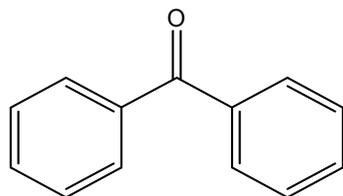
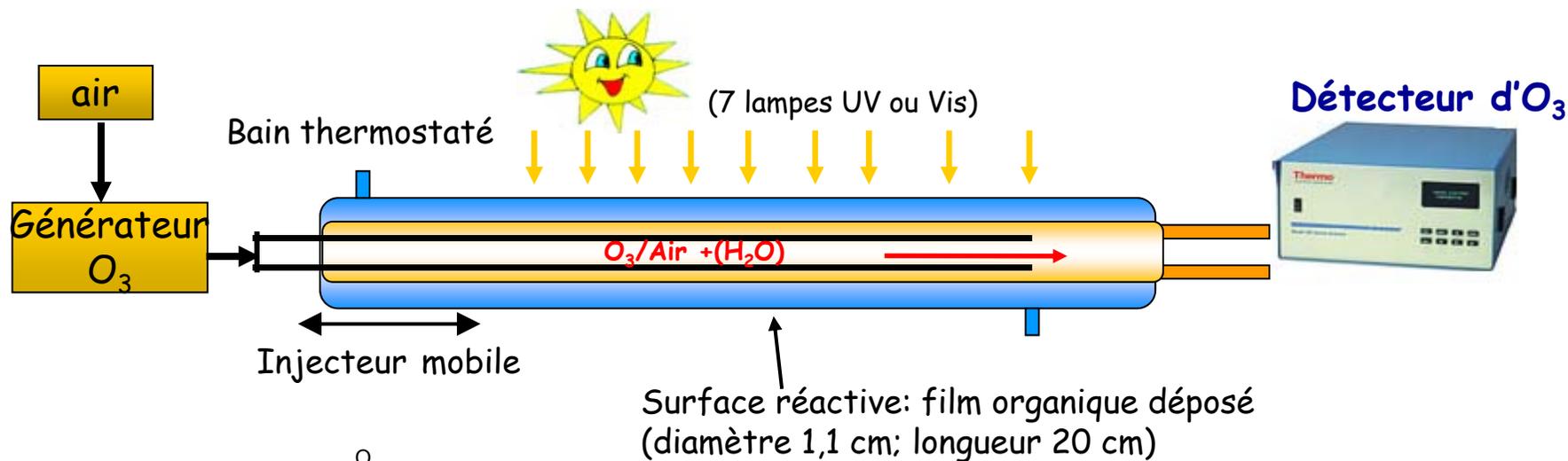
Technique du train de gouttelette



(Katrib et al., 2002)

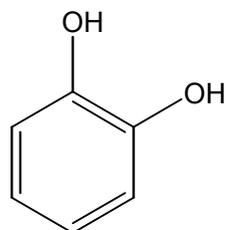
Réacteur à écoulement hétérogène

Application : mesure des coefficients de capture de l'ozone par une surface organique modèle



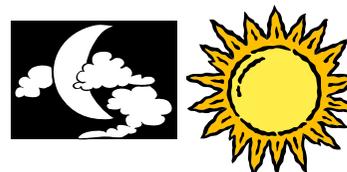
(benzophénone)

OU

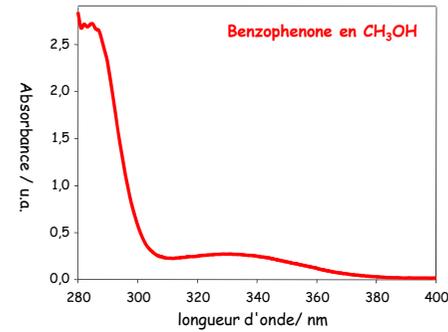
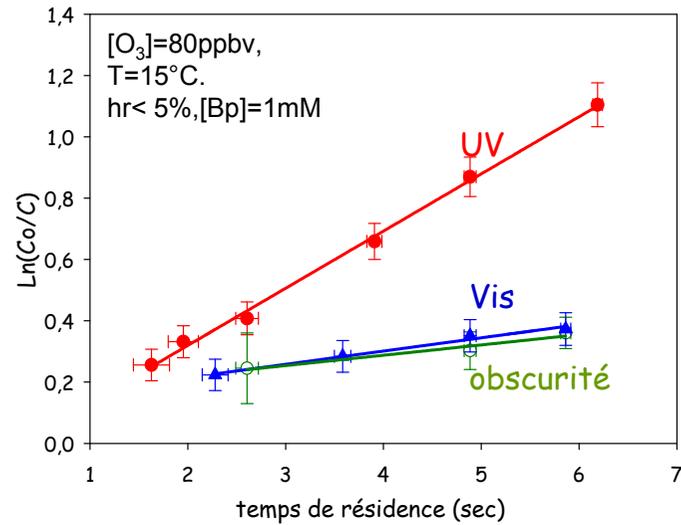


(catéchol)

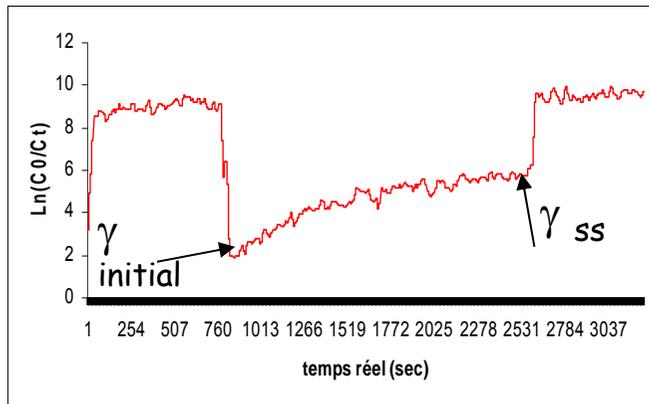
+ O_3



(Jammoul, 2008)



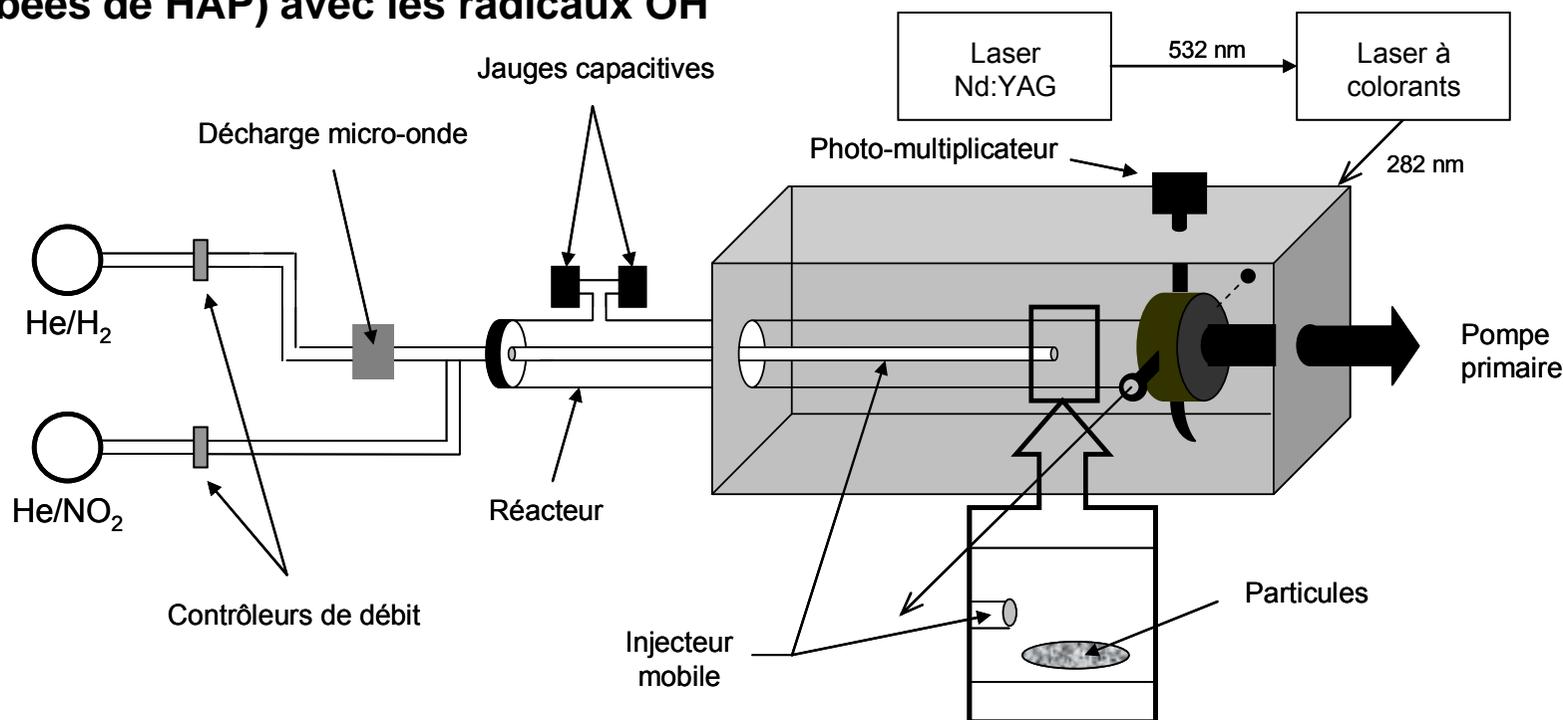
➤ Augmentation de la capture d'ozone dans la région spectrale d'absorption de la benzophénone



$[O_3] / \text{ppbv}$	k_i / s^{-1}	$\gamma_i \times 10^{-6}$	k_s / s^{-1}	$\gamma_{ss} \times 10^{-6}$
28	0.190	7.1	0.124	4.3
66	0.170	5.5	0.106	3.5
90	0.107	3.6	0.063	2.1
200	0.055	1.7	0.042	1.3
320	0.043	1.4	0.032	1.1

Réacteur à écoulement hétérogène

Application : étude de la réactivité de surfaces organiques modèles (particules diesel enrobées de HAP) avec les radicaux OH



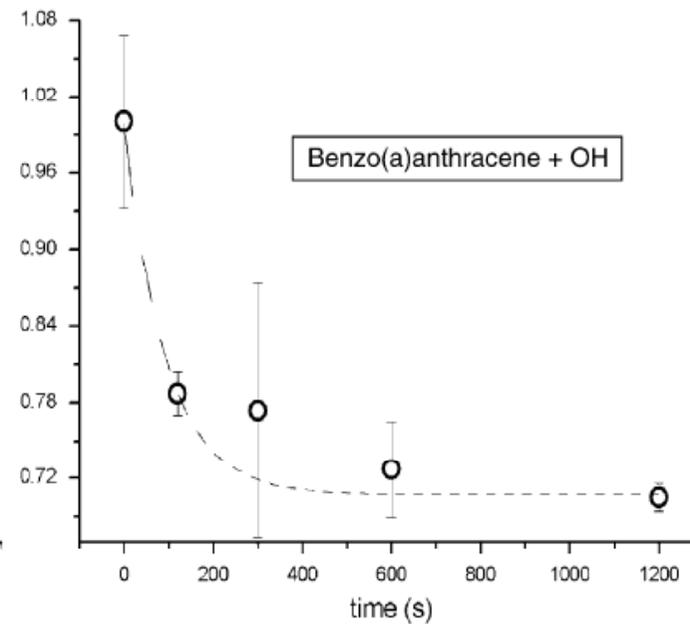
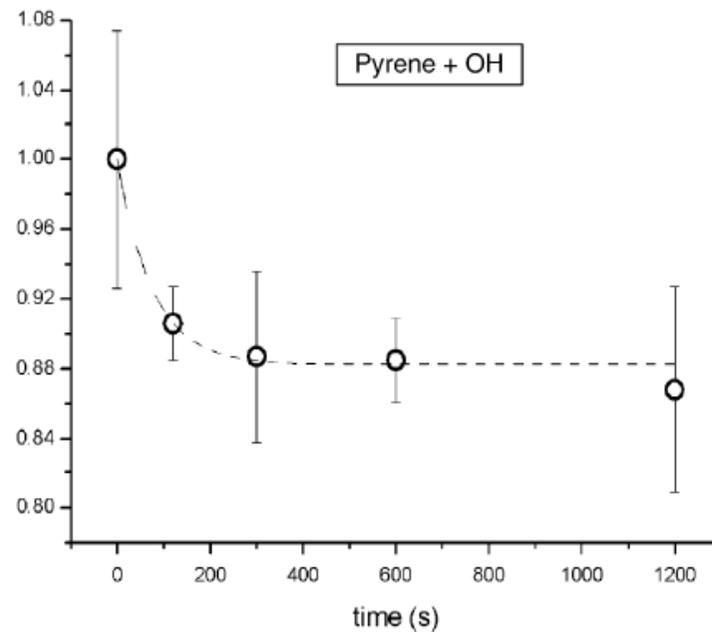
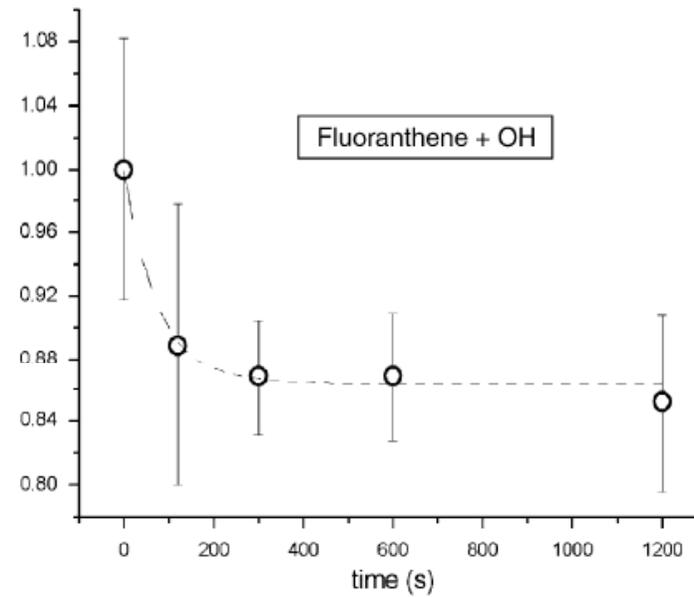
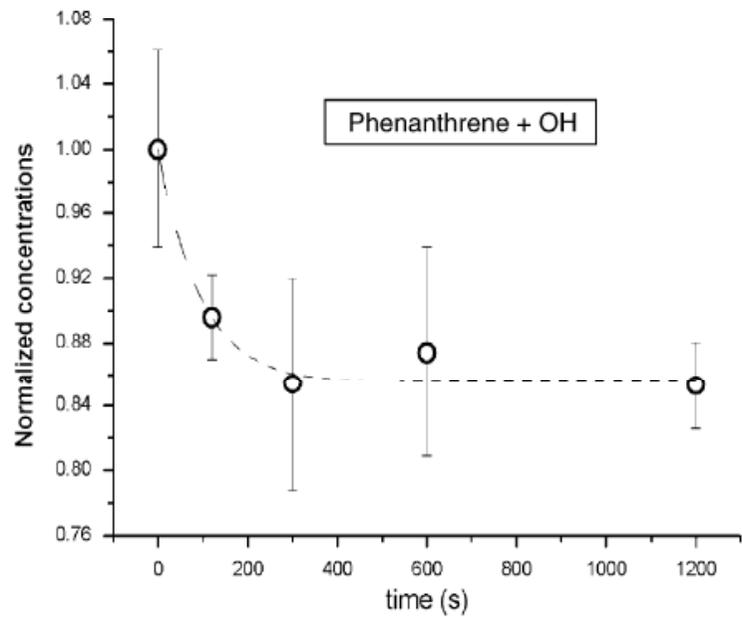
Conditions expérimentales :

- Obscurité
- Flux total = 1 L.min⁻¹
- Température = 293 K
- Pression totale = 1,8 Torr

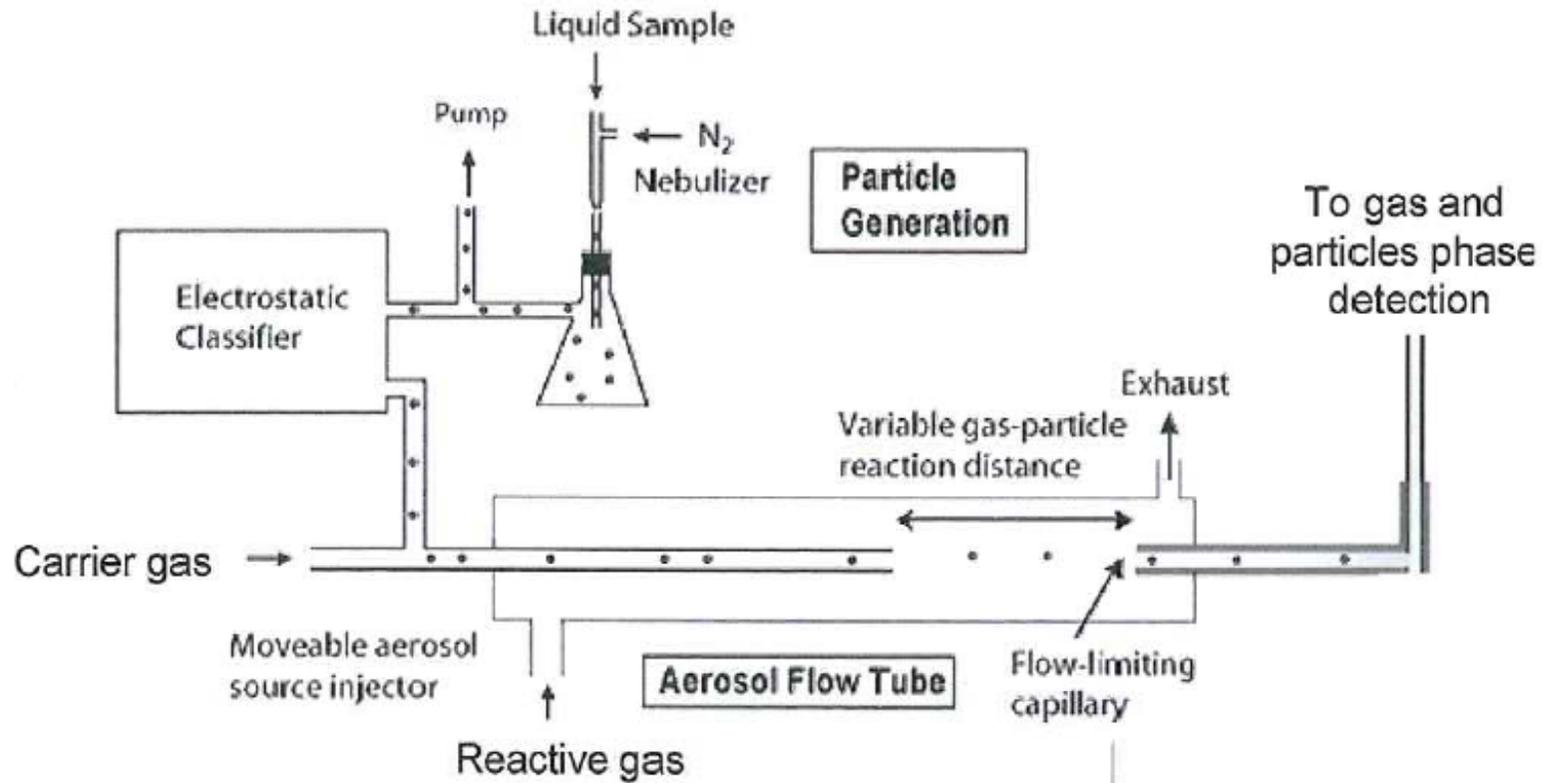
- **Génération de OH :** $\text{H} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$
H produit *in situ* à l'aide d'un mélange H₂/He qui passe dans une décharge micro-onde de 80 W (2450 MHz)
- **Détection de OH :** Fluorescence Induite par Laser (LIF)
 $\lambda_{\text{excitation}} = 282 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{fluorescence}} = 309 \text{ et } 314 \text{ nm}$
- **Analyse off-line des particules par GC-MS**

(Esteve et al, 2003)

Réacteur à écoulement hétérogène



Réacteur à écoulement aérosol (ou chambre aérosols)



⇒ Permet étude de la réactivité gaz-particules dans des conditions plus réalistes

(Hearn et al, 2005)

Transfert phase particulaire → phase aqueuse

Objectif : Simuler la dissolution d'un aérosol dans une goutte d'eau nuageuse condensée

Contraintes :

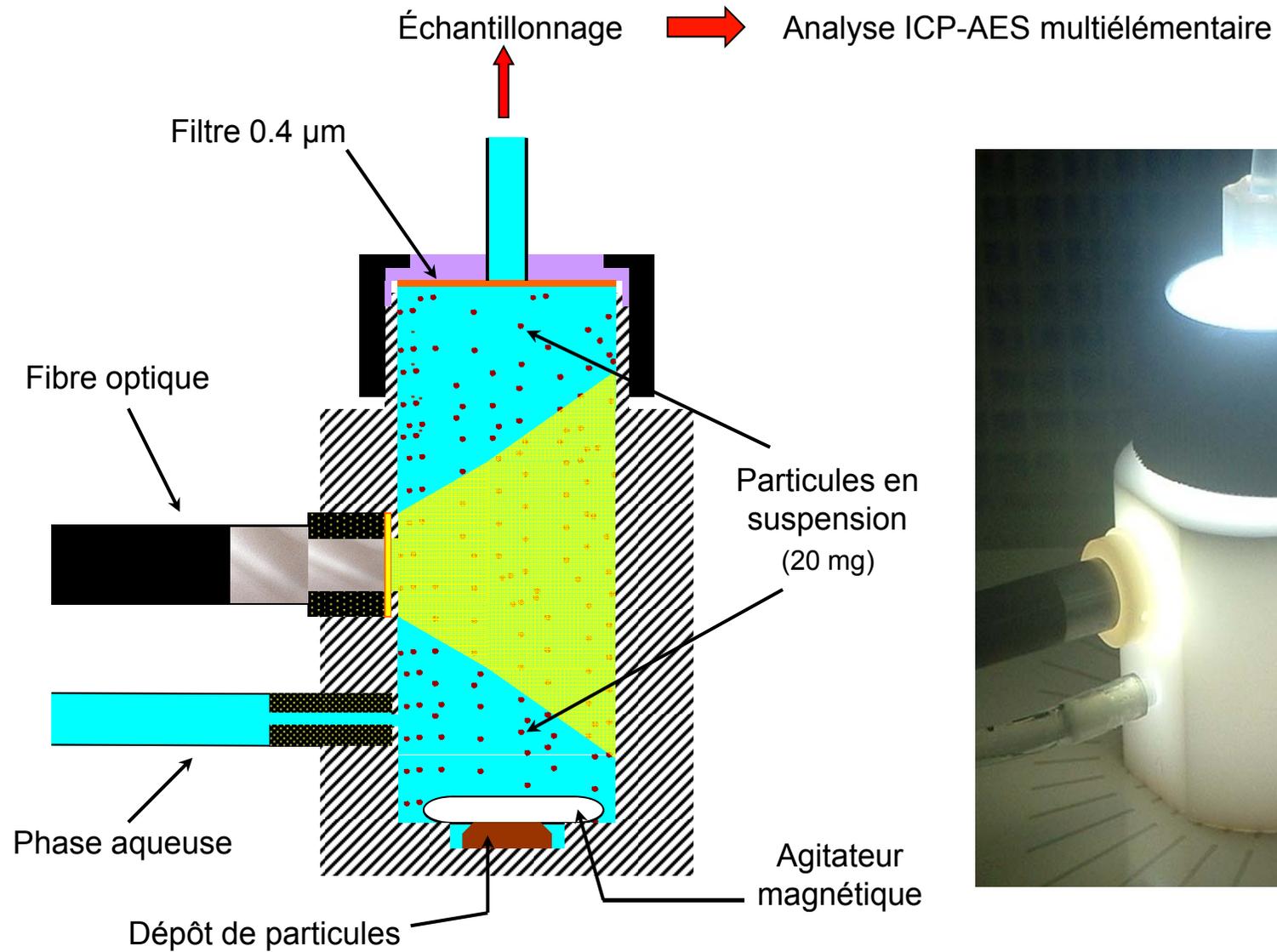
- Avoir un rapport volume d'eau / volume de phase particulaire de l'ordre du mg/L, représentatif d'une goutte nuageuse
- Travailler hors équilibre dissolution/précipitation, c.a.d être en conditions de sous-saturation en phase aqueuse afin de limiter les phénomènes de précipitation

⇒ **Utilisation d'un réacteur à circuit ouvert**

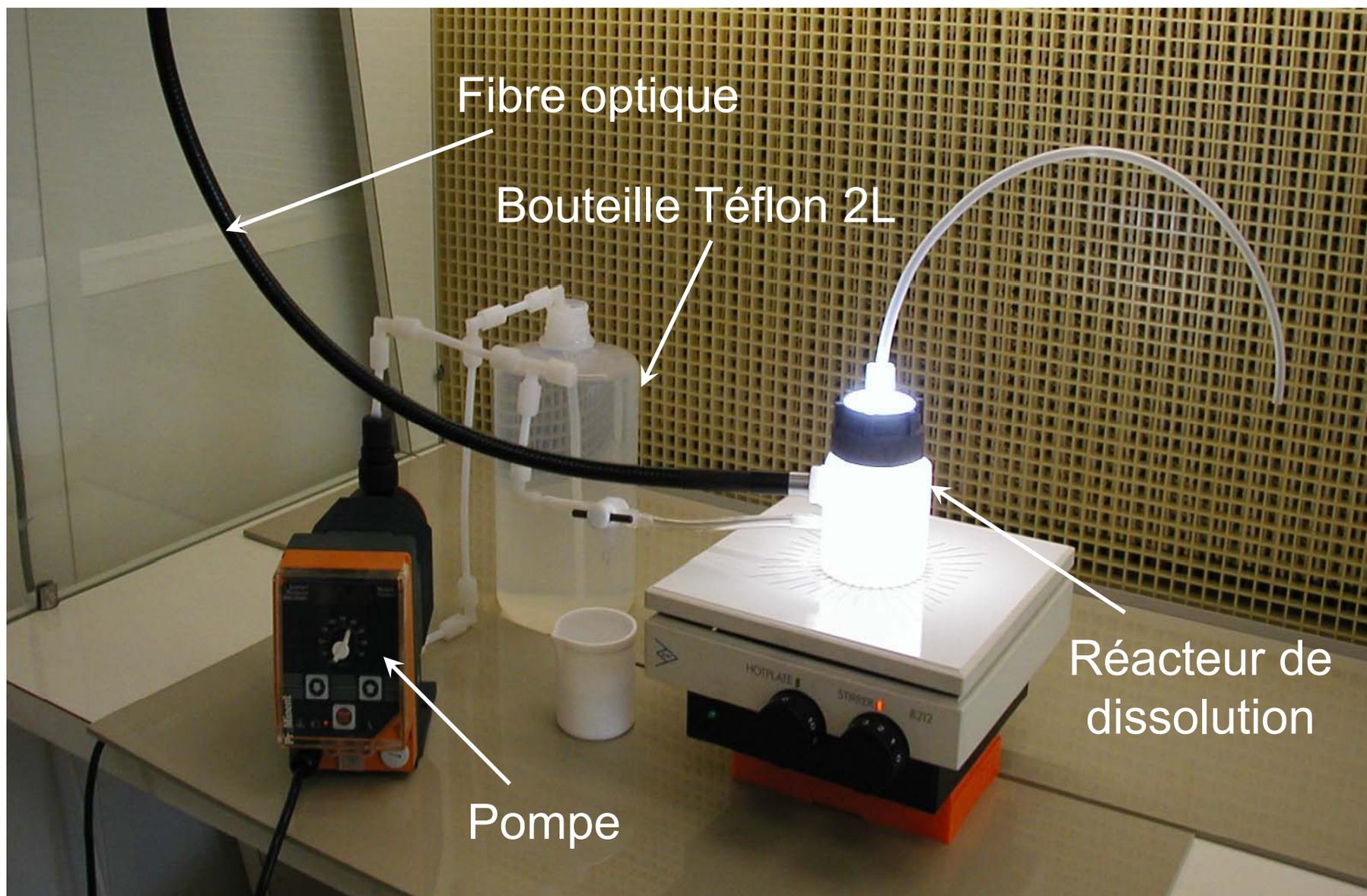
Protocole expérimental :

- analyse de la composition chimique de la phase aqueuse
- expériences en présence ou absence de lumière
- aérosols réels ou analogues d'aérosols

Le réacteur de dissolution

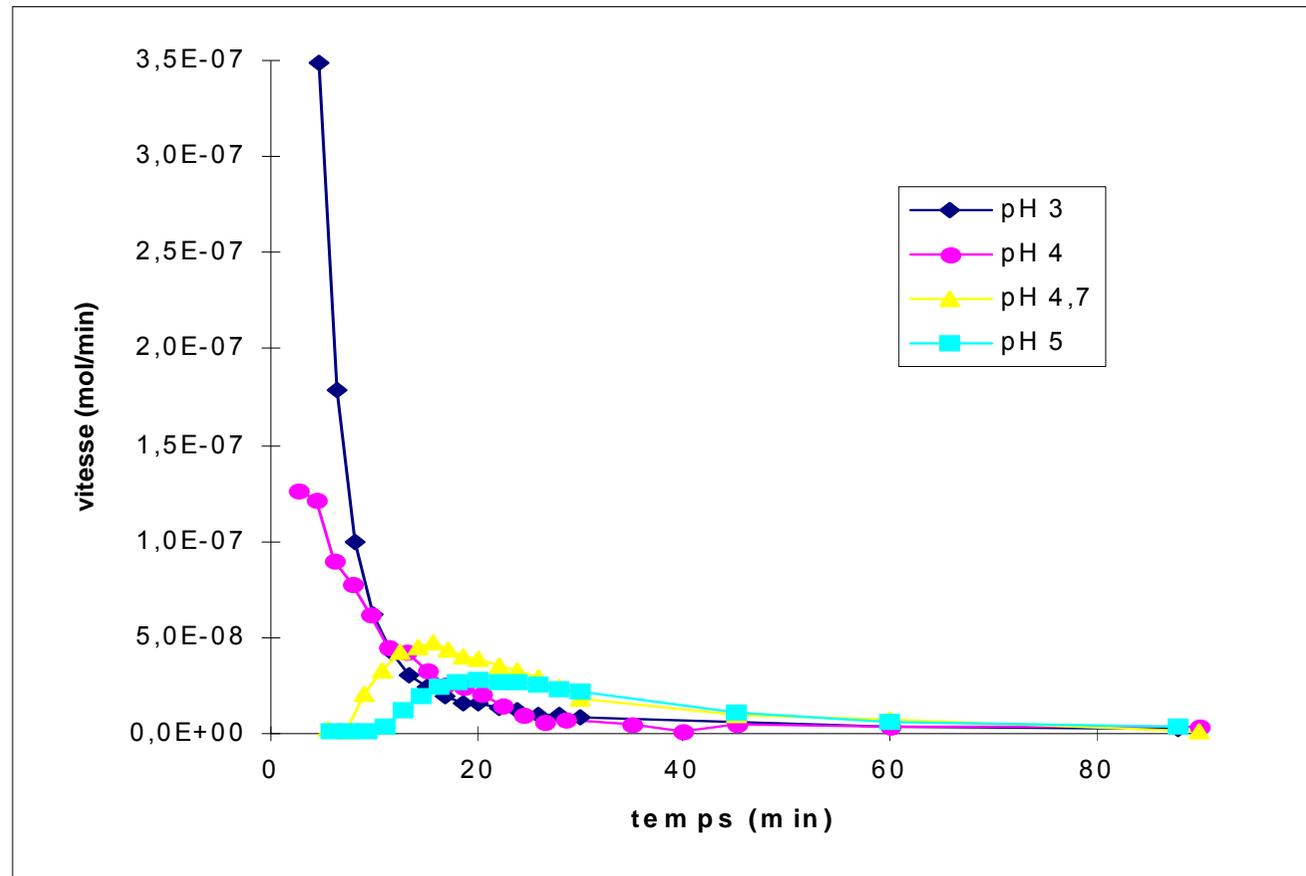


Le réacteur de dissolution



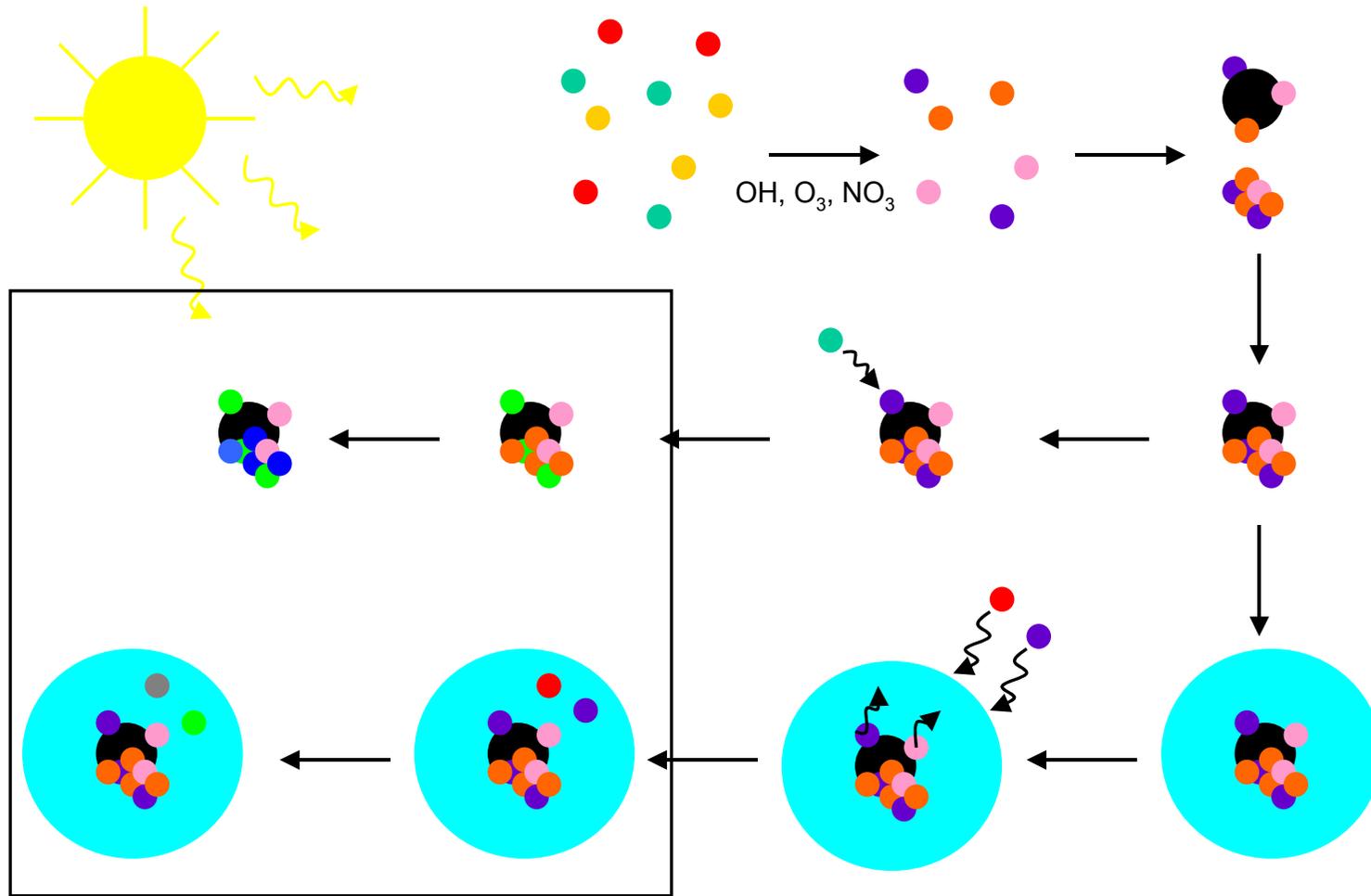
Application à la dissolution d'aérosols désertiques

Vitesses de dissolution de Ca à partir d'analogue d'aérosols sahariens en fonction du temps et du pH de la solution altérante.



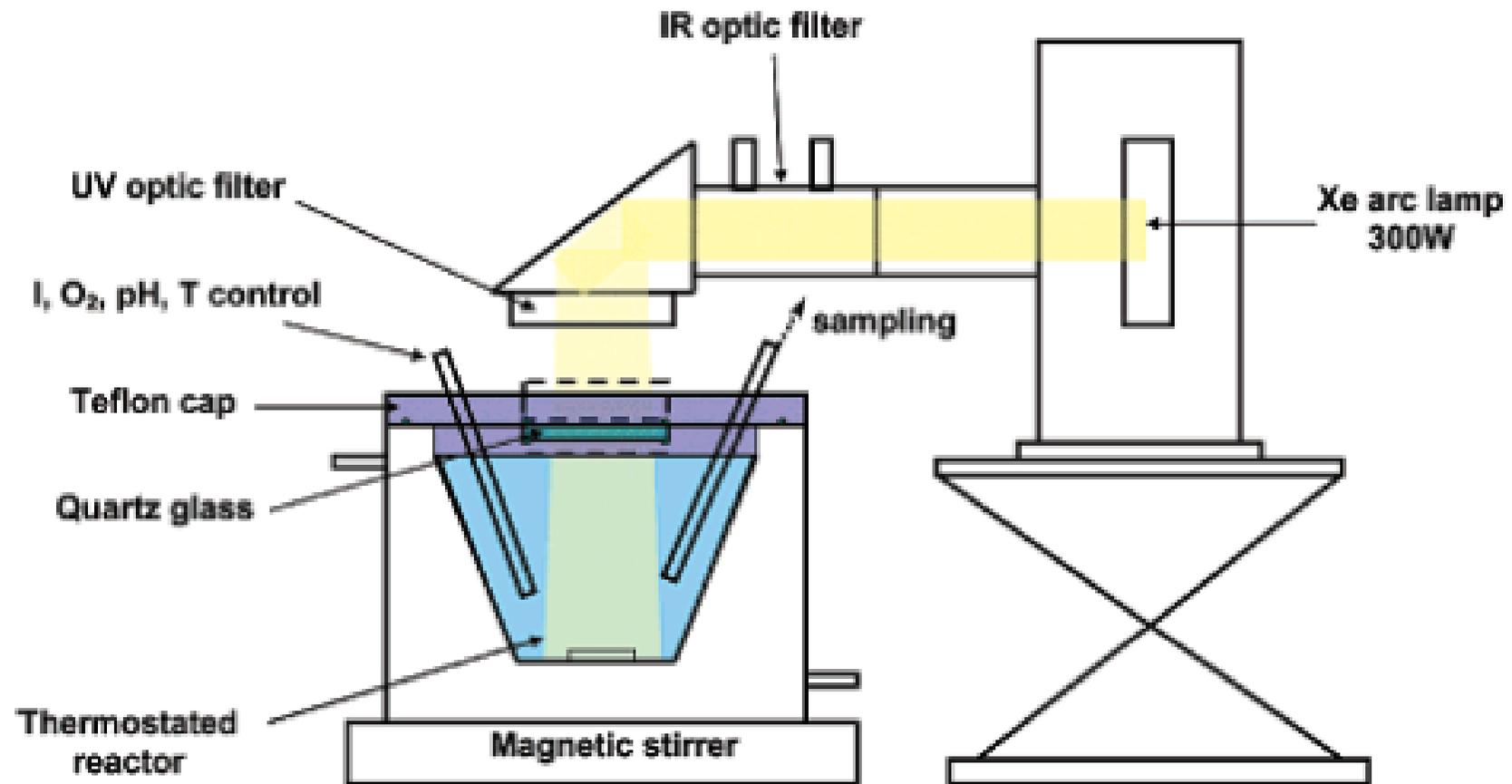
Mise en évidence de l'effet du pH à la fois sur la vitesse de dissolution et sur la forme de la cinétique

Etude de la réactivité en phase aqueuse



Réactivité au sein des phases condensées

Les photoréacteurs statiques



Les photoréacteurs statiques

Couvercle Téflon

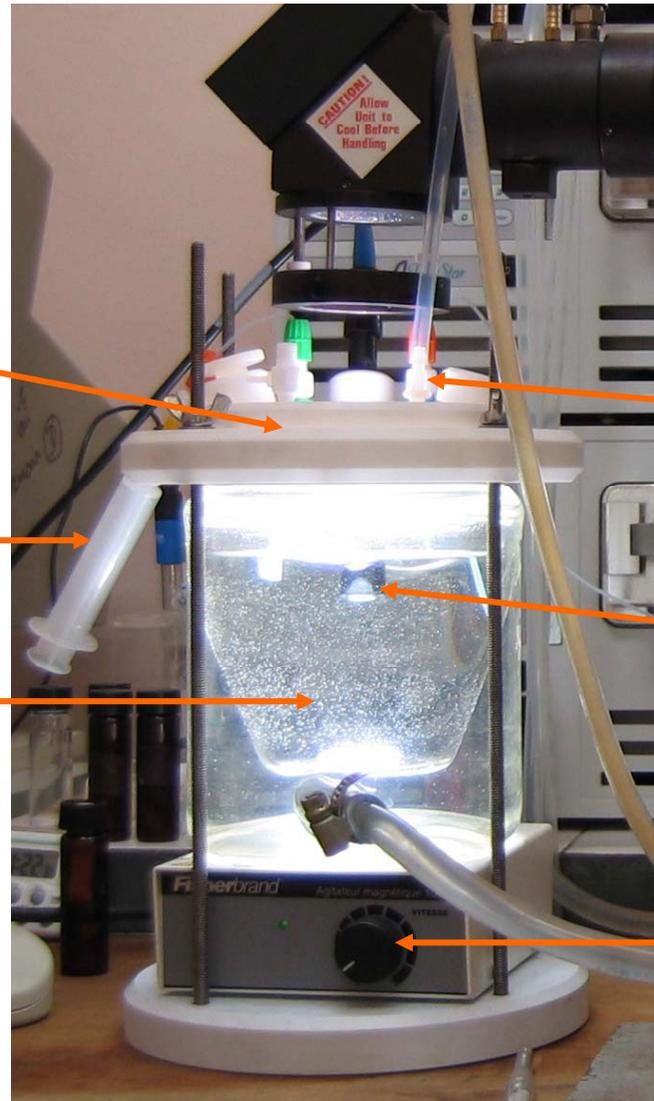
Injection
des réactifs

Milieu réactif

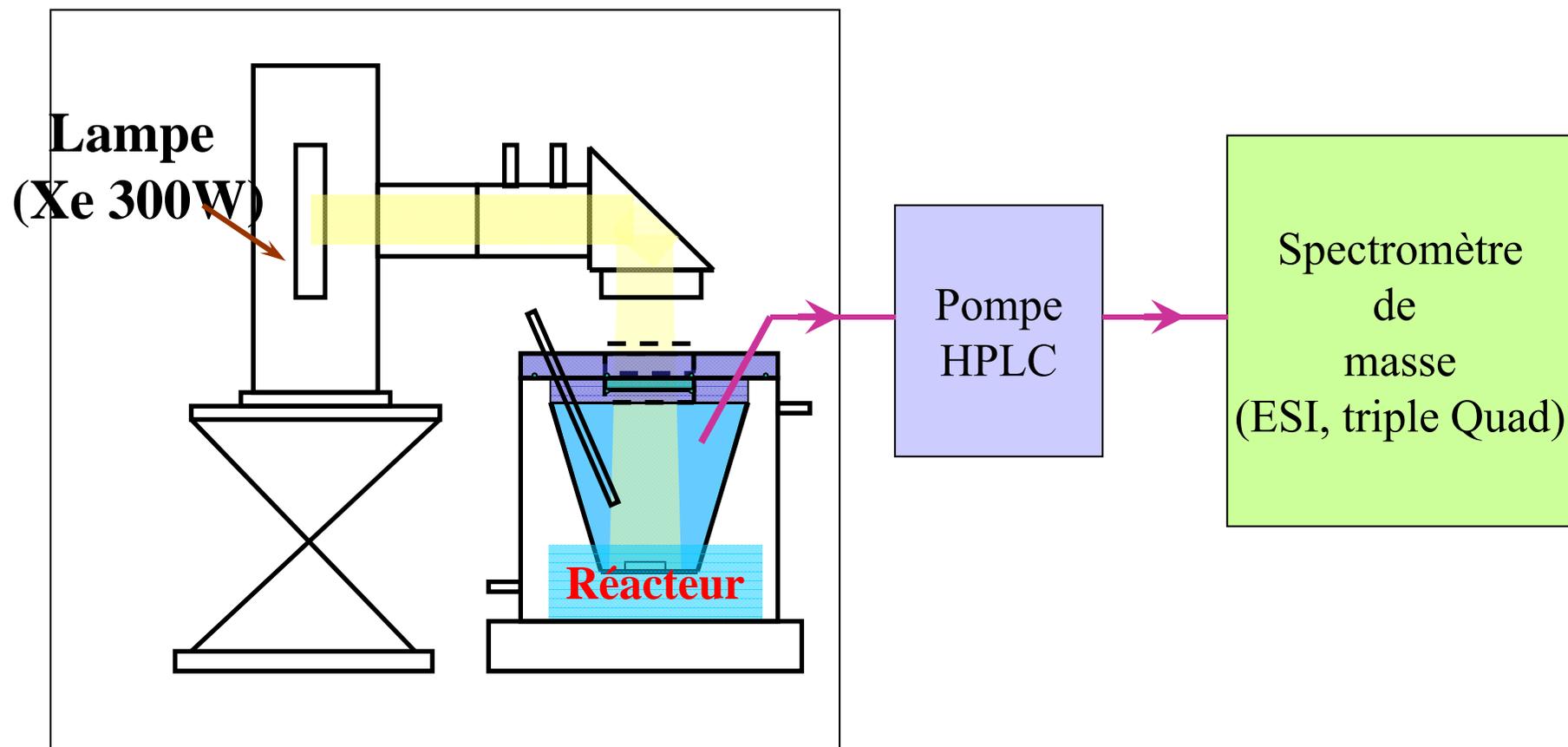
N_2

Sonde O_2 , T

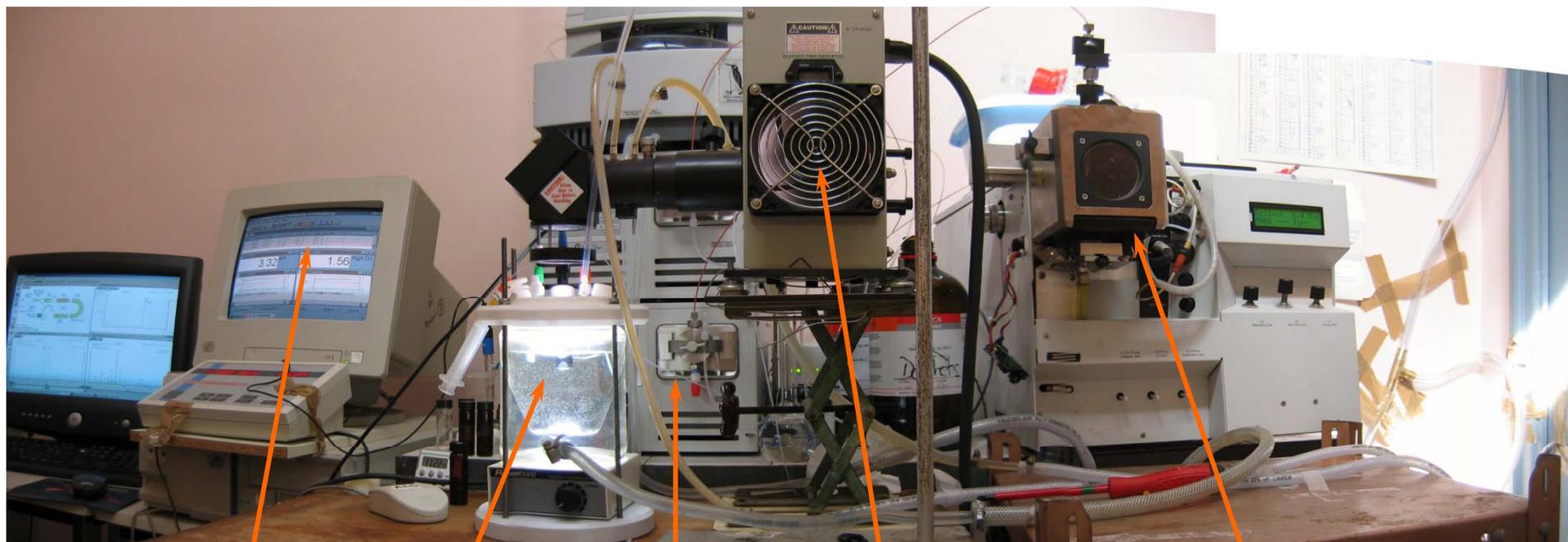
Agitateur magnétique



Couplage réacteur photochimique / SM (LCE, Marseille)



Couplage réacteur photochimique / SM (LCE, Marseille)



Suivi T° , O_2 , pH
réacteur

pompe

Spectromètre
lampe masse (Esi, triple quad)

Intérêt du couplage

- **Analyses en temps réel**
- **Pas de stockage d'échantillons**
- **Sources de contaminations limitées**
- **Identification des produits de réaction**

Conditions opératoires

Débit de la phase mobile : optimum entre

- **une sensibilité maximale**
- **ne pas consommer trop de réactif**

Débit : 0,1 ml.min⁻¹

Concentrations en réactifs

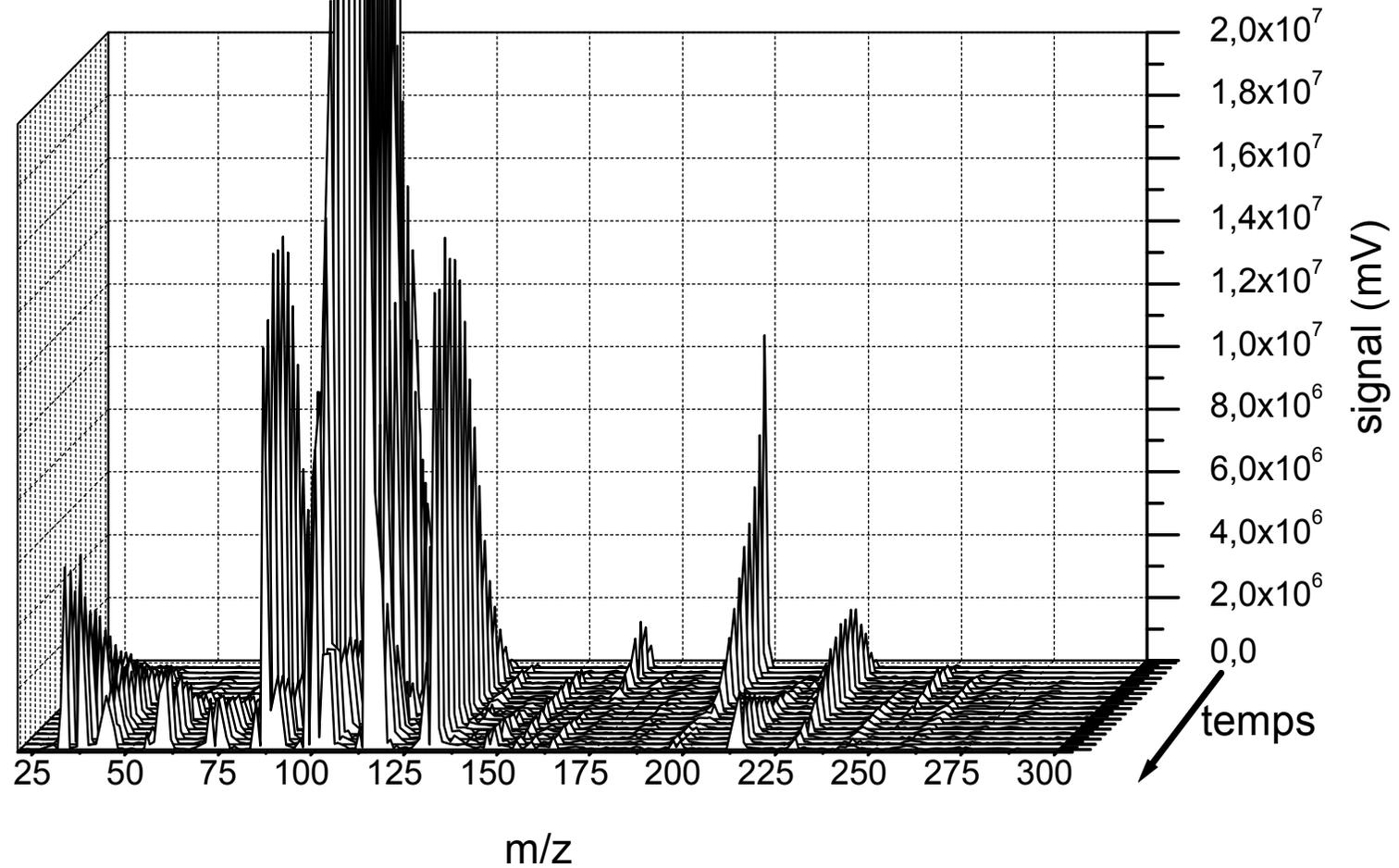
Durée de l'irradiation >> réponse analytique

(20h)

9 min

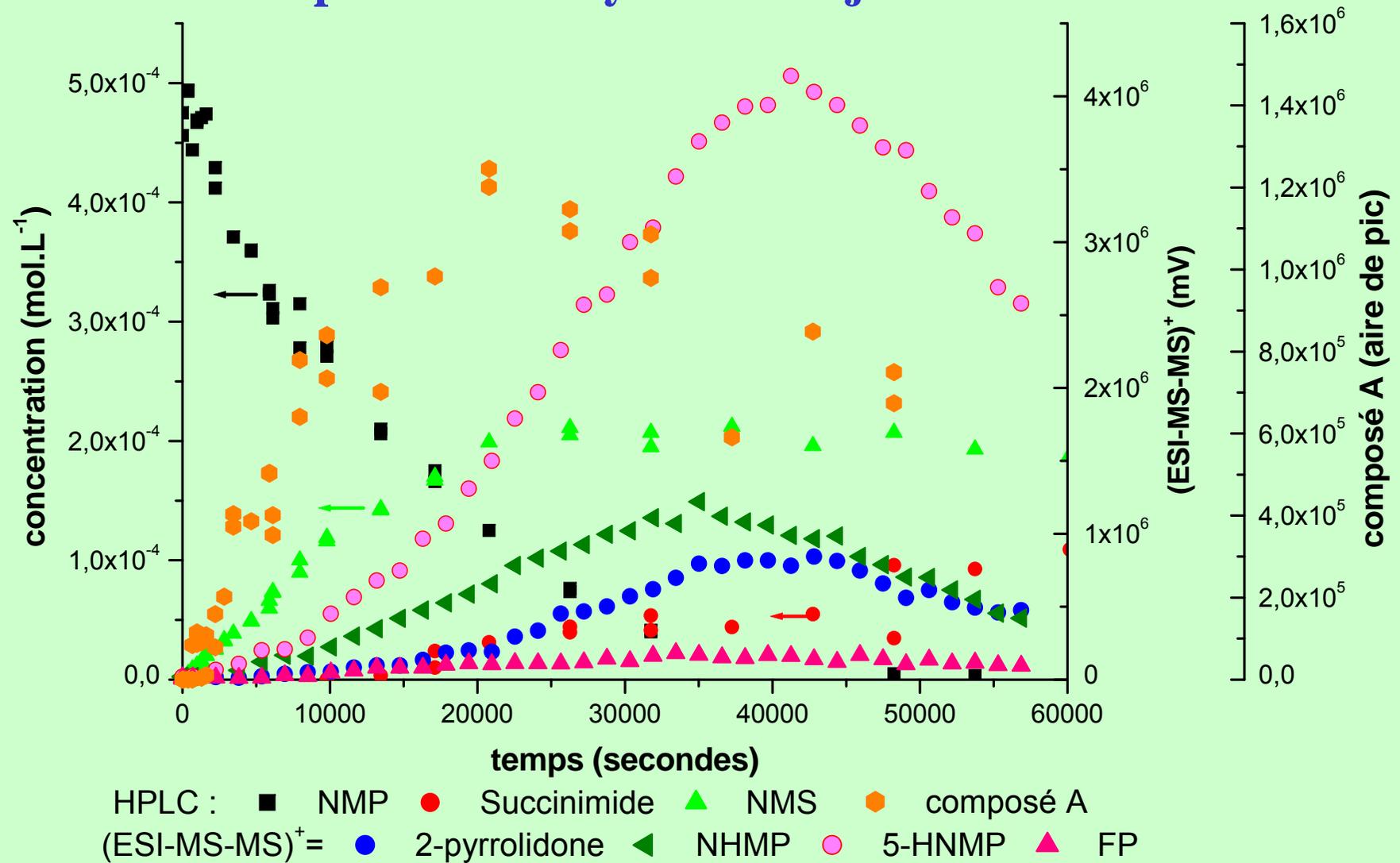
Suivi du mélange par SM

Oxydation du NMP par OH (N-méthyl-2-pyrrolidone)

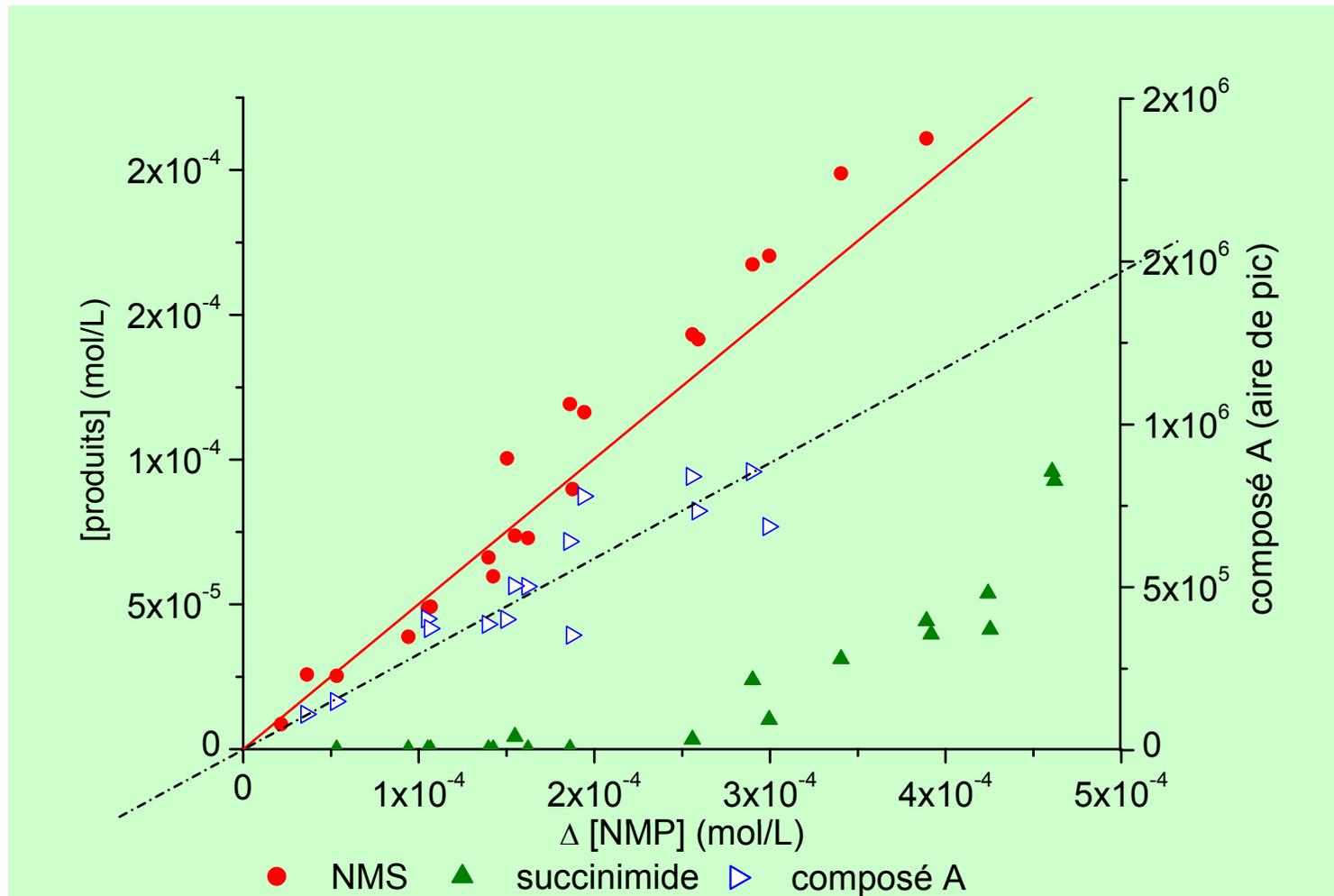


Suivi du mélange par SM

Suivi des produits d'oxydation majoritaires du NMP



Calcul des rendements et bilan de matière



Composés *primaires* :

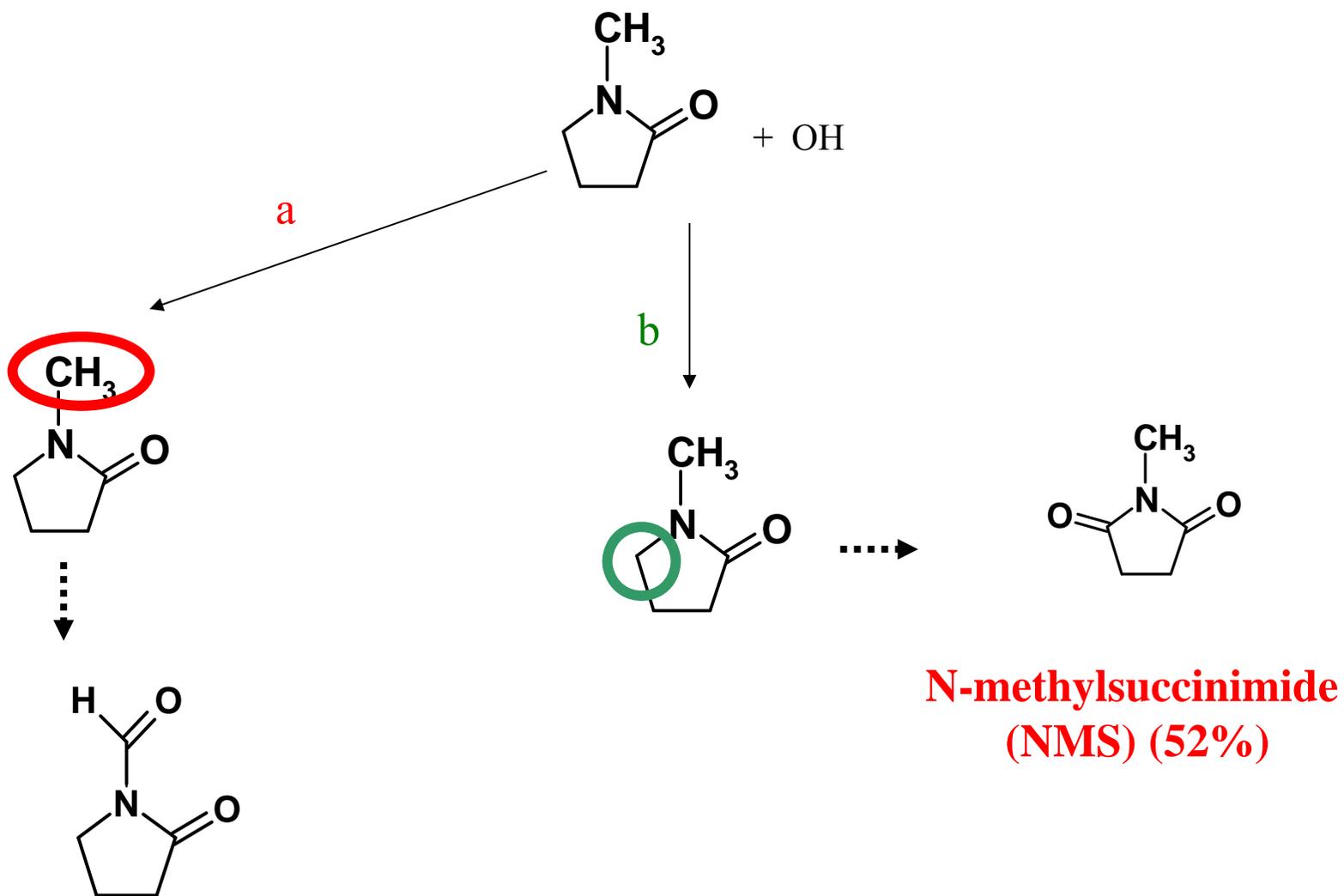
NMS = (52±8)% du carbone

Composé A : 1-Formyl-2-pyrrolidone

Composé *secondaire*:

succinimide

Etablissement du mécanisme chimique

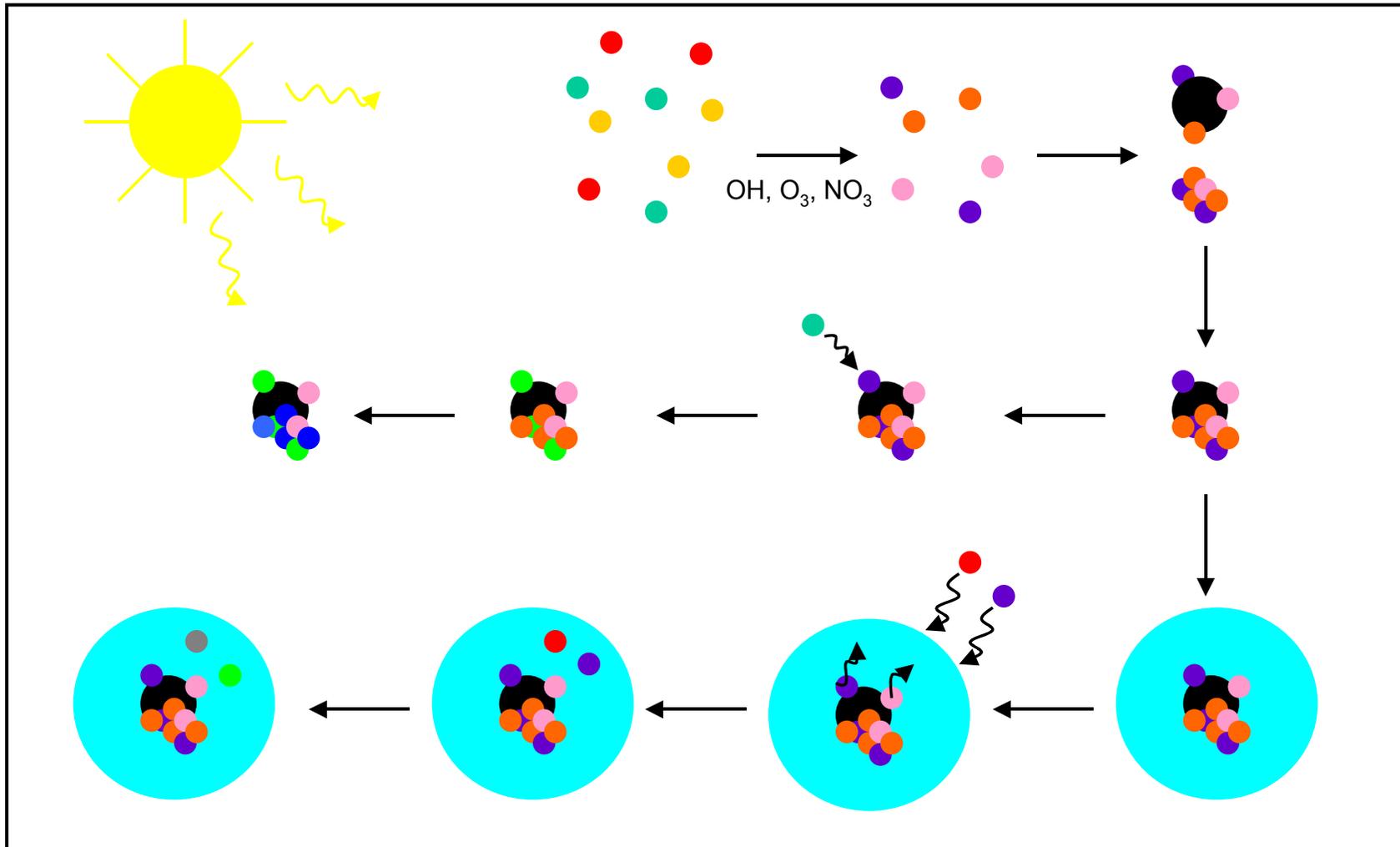


1-formyl-2-pyrrolidone

**N-methylsuccinimide
(NMS) (52%)**

Etude de la réactivité multiphasique en chambres de simulation

Approche globale



Chambres de simulation multiphasiques

Photoréacteur CESAM LISA



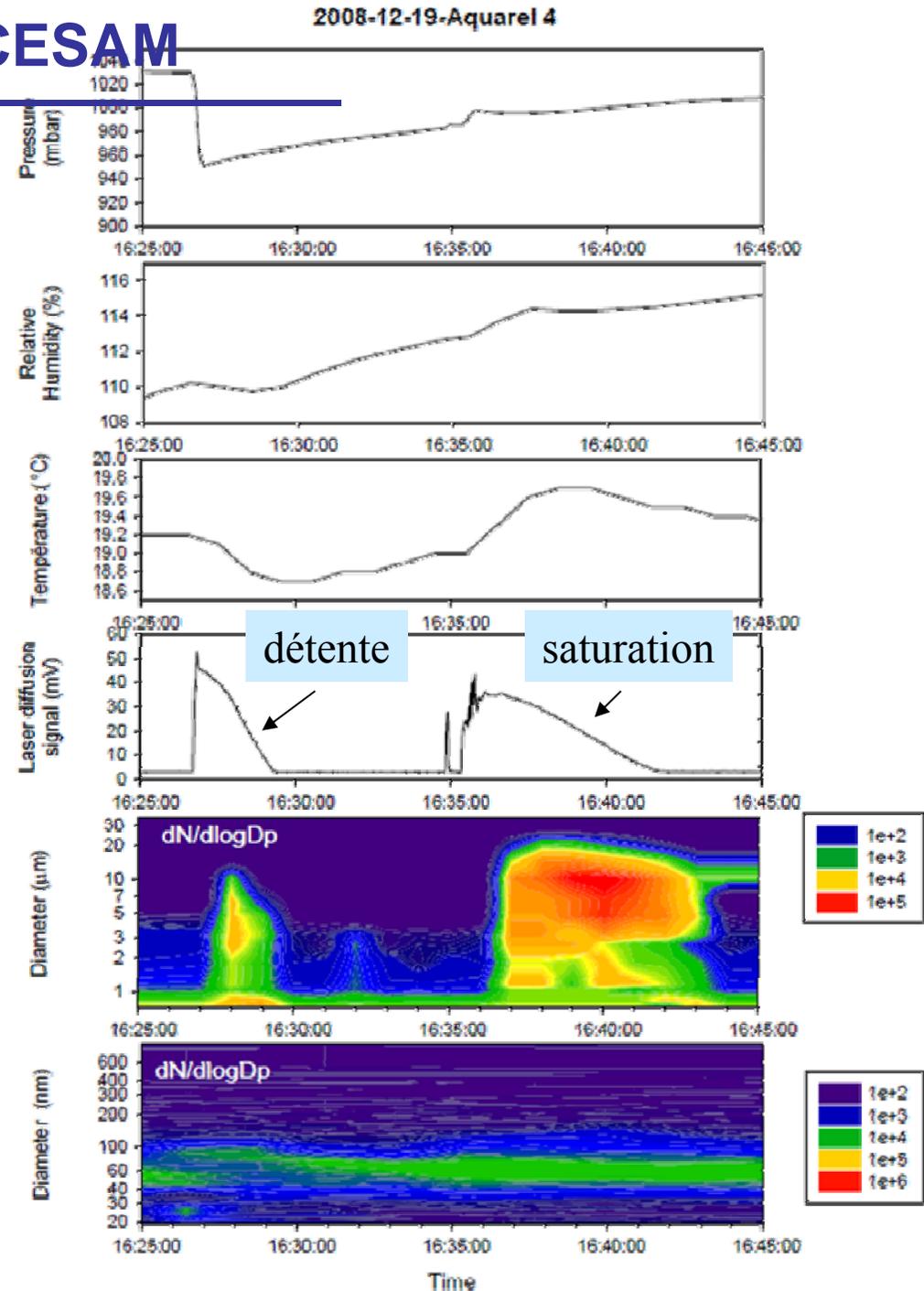
- Réacteur évacuable en acier inoxydable – 4 m³
- Réacteur double paroi : contrôle de la t° grâce à l'utilisation d'un fluide cryogénique
- Variation de la pression – possibilité de détente adiabatique pour générer un nuage
- Grande durée de vie des aérosols (plusieurs dizaines d'heures) : permet d'étudier vieillissement des aérosols
- Couplage à des techniques pour l'analyse physico-chimique de la phase particulaire

Génération de nuage dans CESAM

➤ 2 types de nuages générés:

- *par détente adiabatique*

- RH = 110 %, T = 19 °C
- évacuation 100 mbar d'air
- temps de vie: 2 min



Génération de nuage dans CESAM

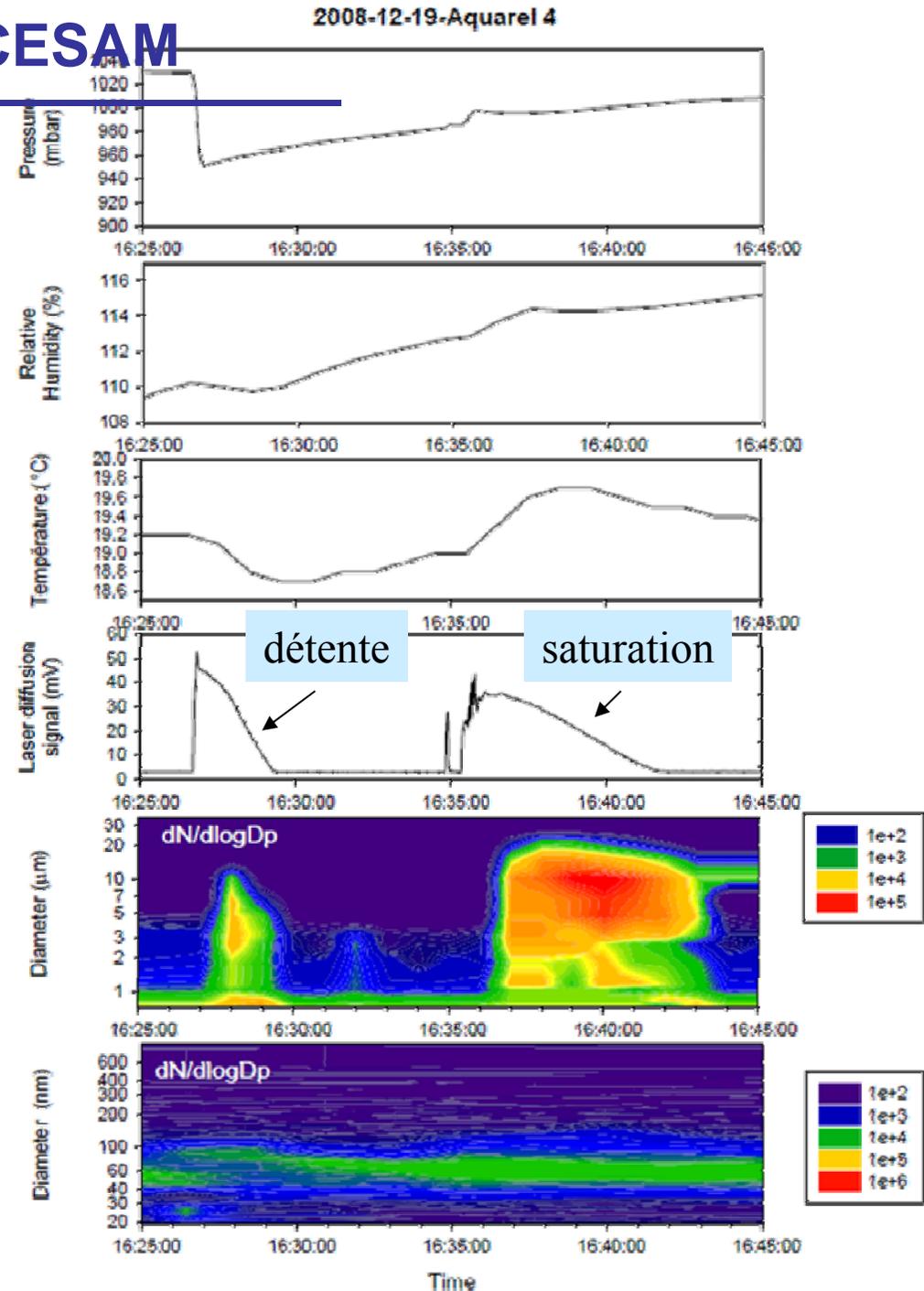
➤ 2 types de nuages générés:

- *par détente adiabatique*

- RH = 110 %, T = 19 °C
- Evacuation de 100 mbar d'air
- Temps de vie: 2 min

- *par saturation*

- Injection de la vapeur en continu
- RH = 112 → 115%, T = 19 → 20 °C
- Temps de vie: 6 à 7 min



Merci !



