

Chimie des systèmes réactifs gazeux

Oxydation des composés organiques dans la troposphère

Par Bénédicte Picquet-Varrault

Professeur au LISA

Université Paris-Est Créteil

Plan du cours

- I. Introduction et définition
- II. Schémas généraux d'oxydation des COV en phase gazeuse
- III. Application aux différentes familles de COV

I. Introduction et définition

Qu'est-ce qu'un COV ?

Il existe différentes définitions basées sur leurs caractéristiques physiques et/ou leurs réactivités chimiques.

Définition par rapport à leurs propriétés physicochimiques :

- *Est considéré comme COV tout composé, qui à l'exclusion de CH_4 contient du Carbone et de l'Hydrogène lequel peut être substitué par d'autres atomes (O, S, N, P, halogènes). Ces composés se trouvent à l'état de gaz ou de vapeur dans des conditions normales de t° et de pression (Arrêté ministériel de mars 1993)*
- *Est considéré comme COV tout composé organique ayant une pression de vapeur supérieure à 10 Pa à 20°C et 10^5 Pa (Projet de directive européenne).*

Définition par rapport à leurs effets :

- *Moretti et Mukhopadhyay (1993) ont proposé un critère supplémentaire basé sur la longévité des COV dans le milieu naturel et une réactivité suffisante lors de réactions photochimiques atmosphériques.*
- *D'après l'US EPA, est considéré comme COV tout composé carboné (exceptés CO, CO_2 , acides carboxyliques, carbonates et carbures métalliques) qui participe aux réactions photochimiques atmosphériques.*

Qu'est-ce qu'un COV ?

Restriction aux définitions :

- On considère généralement les COV non méthaniques car CH_4 diffère des autres COV de part :
 - Ses sources d'émission
 - Ses flux importants émis dans l'atmosphère
 - Son impact sur l'environnement : impact sur l'effet de serre tandis que les autres COV jouent également un rôle sur la pollution photochimique

Les composés organiques volatils dans l'atmosphère

Ces définitions conduisent au recensement d'une multitude de composés :

Plusieurs milliers de COV émis ou détectés dans l'atmosphère !

- Alcanes
- Alcènes/alcynes
- Hydrocarbures monocycliques
- Terpènes et hydrocarbures polycycliques
- Aromatiques mono et polycycliques
- Ethers
- Alcools
- Cétones
- Aldéhydes
- Dérivés d'acides (esters, anhydrides)
- Acides
- Composés oxygénés hétérocycliques
- Composés azotés (nitriles, amines, amides, nitrates)
- Composés soufrés
- Composés halogénés
- Composés organo-métalliques



Au total environ 2400 COV recensés

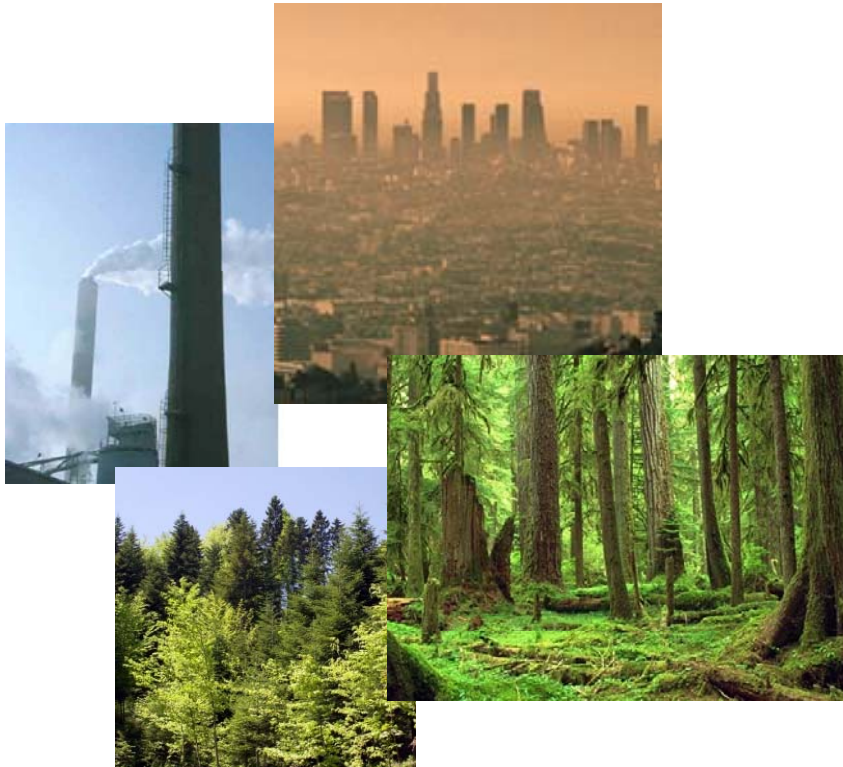
- 700 COV non fonctionnalisés

-1700 COV fonctionnalisés

**Mais on estime à 10 000-100 000 le nombre total de
COV dans l'atmosphère**

(Graedel et al, 1986)

Sources des COV dans l'atmosphère



- composés primaires / secondaires
- d'origines très diverses : anthropique, biogénique, marine

A l'échelle mondiale :

~90 % d'origine naturelle

~10 % d'origine anthropique

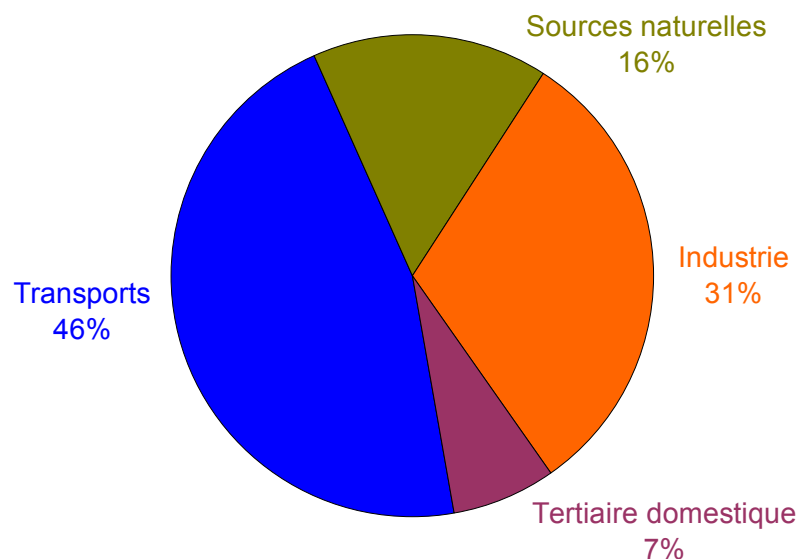
En France :

~15 % d'origine naturelle,

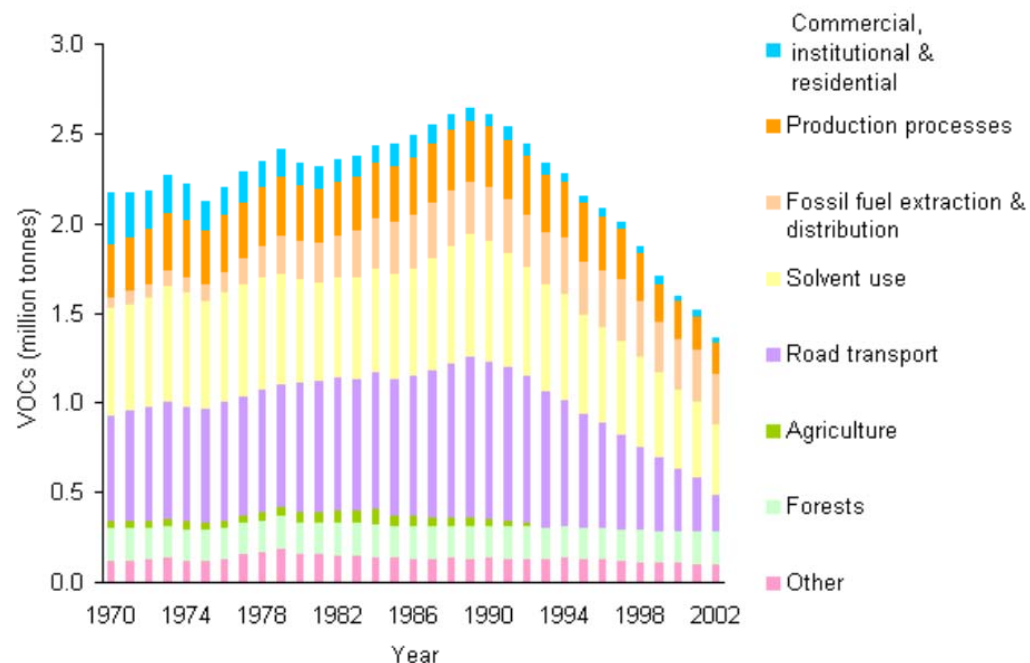
~85 % d'origine anthropique

Sources des COV dans l'atmosphère

Typologie d'émission des COV en France (sauf agriculture) (*Inventaire Corinair, Ademe 1997*)



Emission des COV en Angleterre entre 1970 et 2002 (source NAEI)



Emissions globales des
COV biogéniques
(en Tg/an)

Source	Isoprene	Terpenes	ORVOC	Total VOC
Woods	372	95	177	821
Crops	24	6	45	120
Shrub	103	25	33	194
Ocean	0	0	2.5	5
Other	4	1	2	9
Total	503	127	260	1150

ORVOC : other reactive VOC

(Guenther et al, 1995)

Diversité des COV dans l'atmosphère

Les différents COV présentent :

- **des propriétés physico-chimiques** très différentes (pression de vapeur saturantes, solubilité, ...)
- **des réactivités** dans les différentes phases atmosphériques très variables

	Temps de vie, du à la réaction avec		
	OH	O ₃	NO ₃
n-butane	4,7 j		2,8 an
Propène	5,3 h	1,6 j	4,9 j
Benzène	9,4 j		
Toluène	1,9 j		1,9 an
Formaldéhyde	1,2 j		80 j
Acétaldéhyde	8,8 h		17 j
Acétone	53 j		
Isoprène	1,4 h	1,3 j	50 mn
α-pinène	2,6 h	4,6 h	5 mn

- **des niveaux de concentrations** très différents qui dépendent de l'intensité de leurs sources et de leurs puits ... (de < ppt jusqu'à quelques ppb)

Impacts des COV

- **Les effets directs**

Essentiellement des effets sur la santé, étudiés par les épidémiologistes

Ex : effets cancérigènes du benzène (utilisé dans les essences), de l'acrylonitrile ou du chlorure de vinyle (utilisés dans la fabrication des polymères)

- **Les effets indirects**

- Les COV participent à des réactions photochimiques complexes dans l'atmosphère qui participent à :

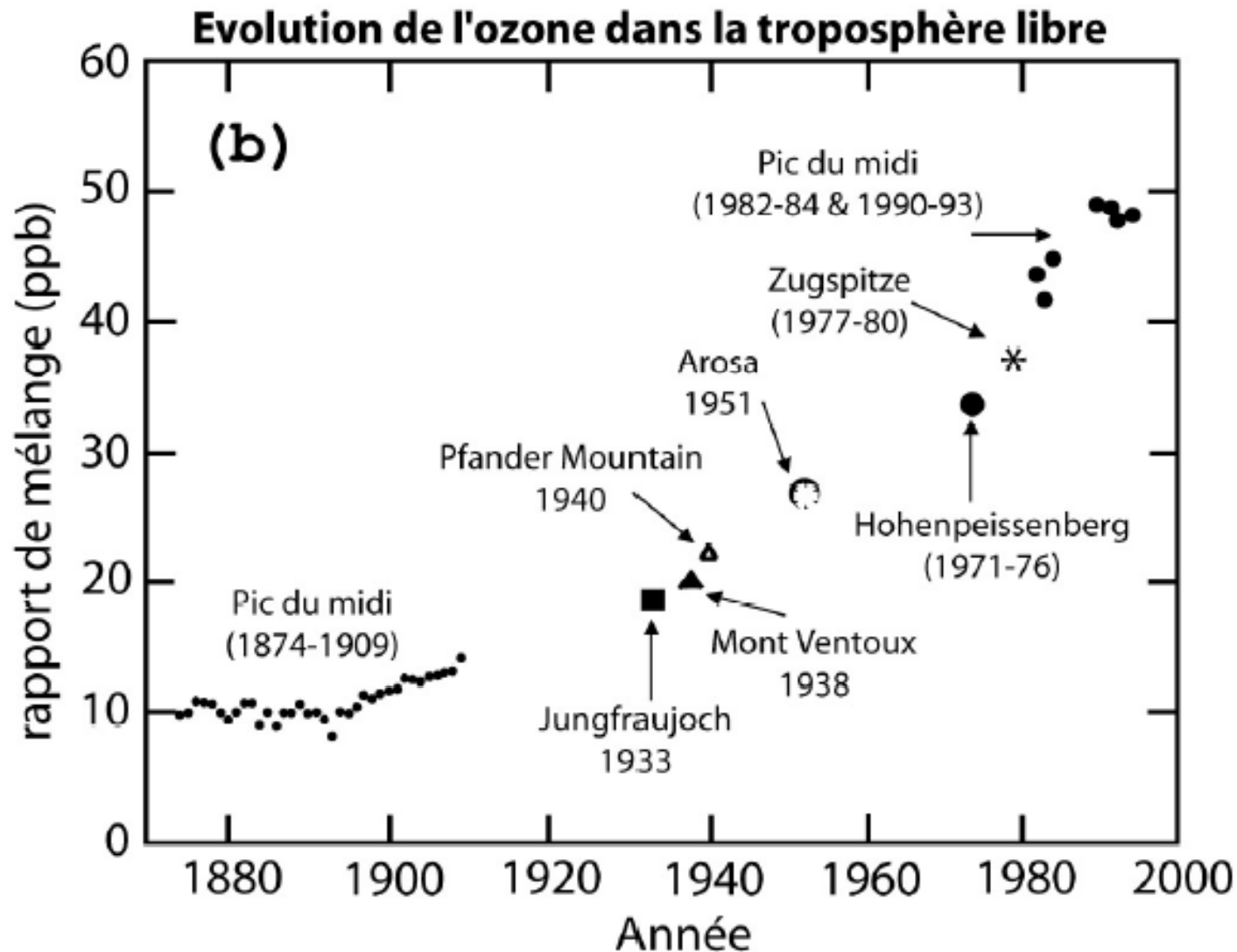
- la formation d'ozone et d'autres photooxydants
- la formation d'Aérosols Organiques Secondaires
- la formation de CO₂ (gaz à effet de serre)

⇒ d'où un fort impact indirect sur la santé et l'environnement ...

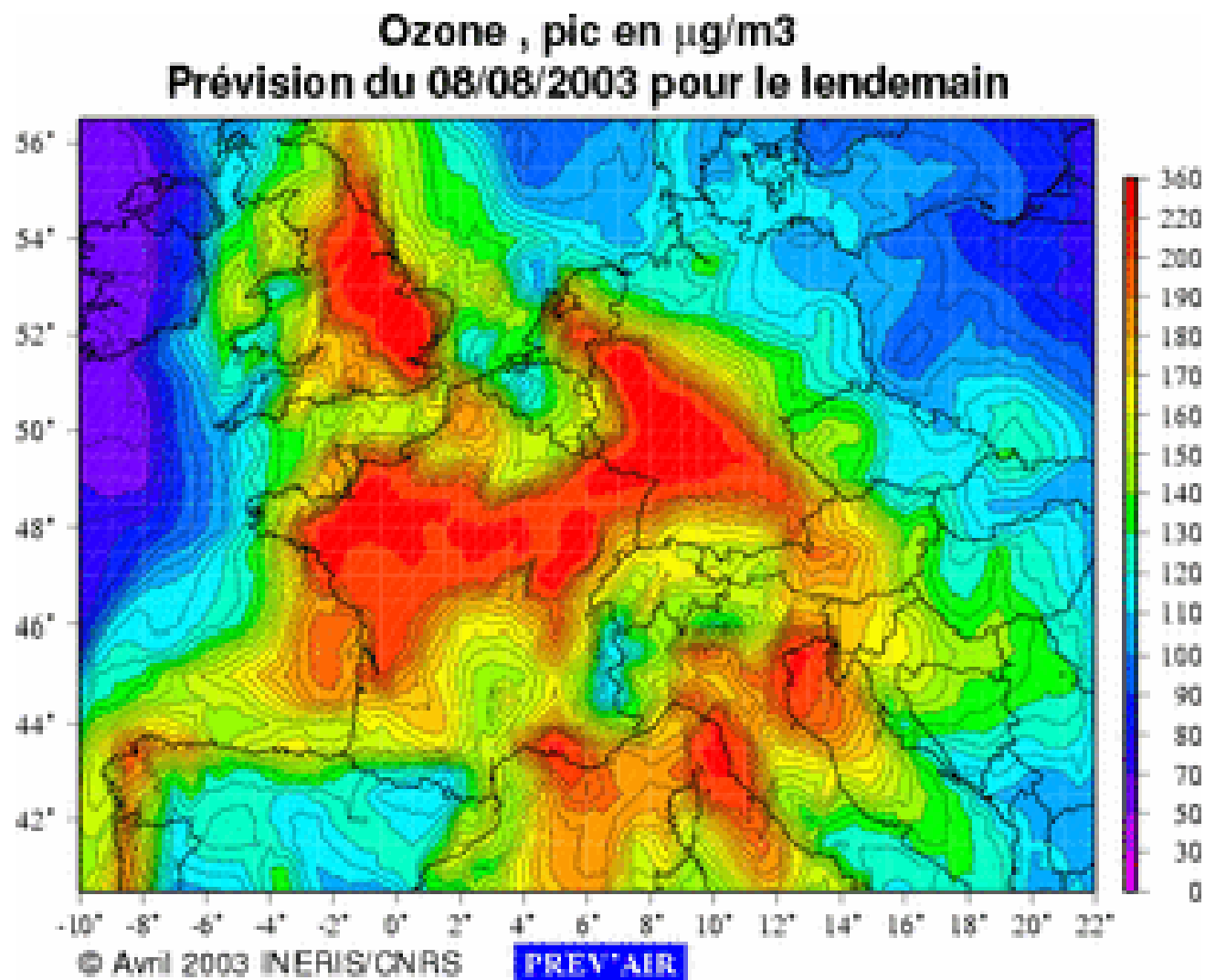
- Transfert des COV de l'atmosphère vers les milieux aquatiques

Impacts des COV : ozone troposphérique

Augmentation de la concentration d'ozone dans la troposphère libre d'un facteur 5 environ durant XX^e siècle due à l'émission conjointe des COV et des NO_x



Impacts des COV : ozone troposphérique



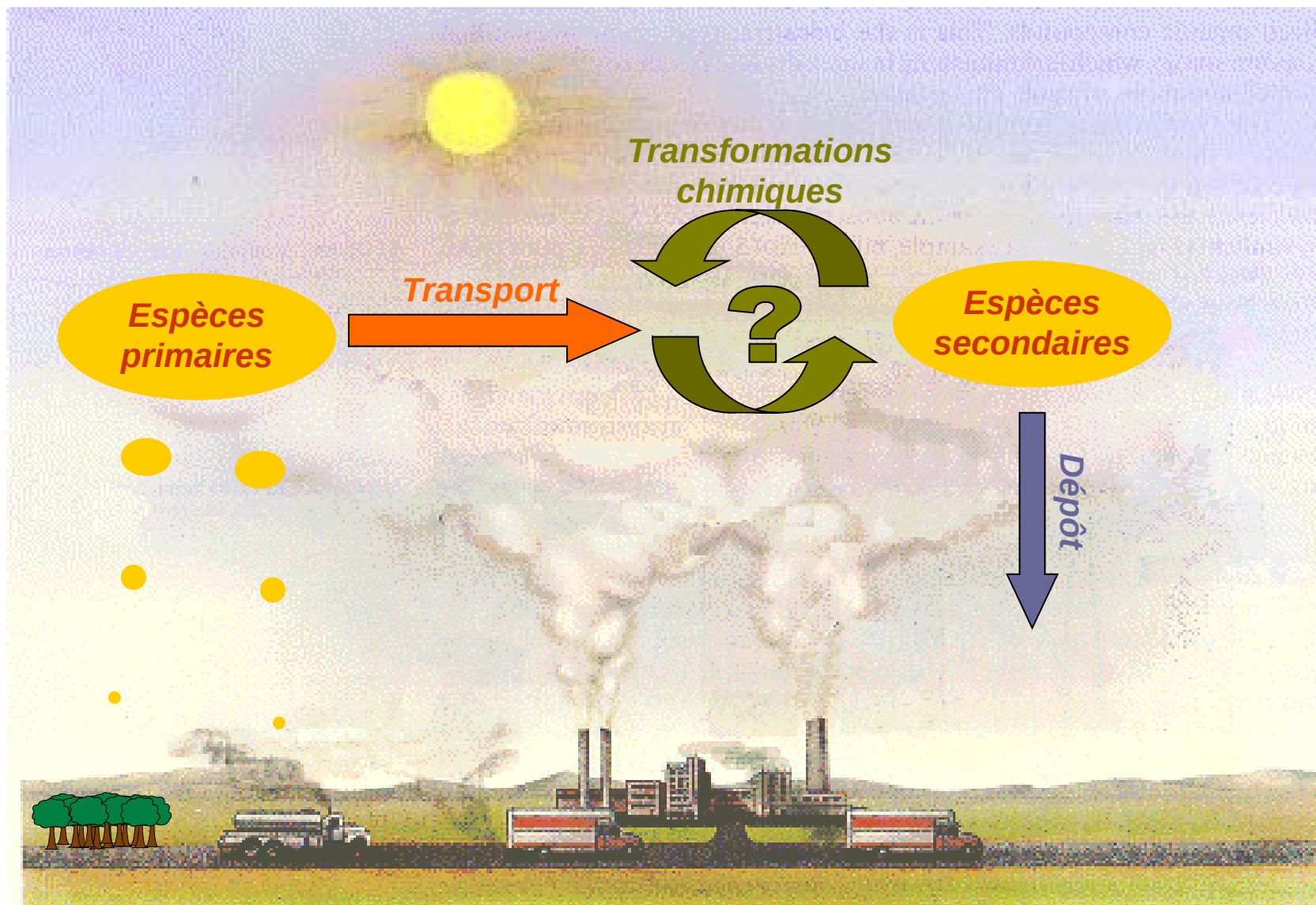
Impacts des COV : aérosols organiques secondaires



« **Blue Haze** » au dessus d'une forêt : l'ozonolyse des terpènes produit des AOS, particules organiques de petite taille qui diffusent la lumière dans le domaine du bleu.

Le devenir de la matière organique ...

... au cœur des problèmes environnementaux et sanitaires !

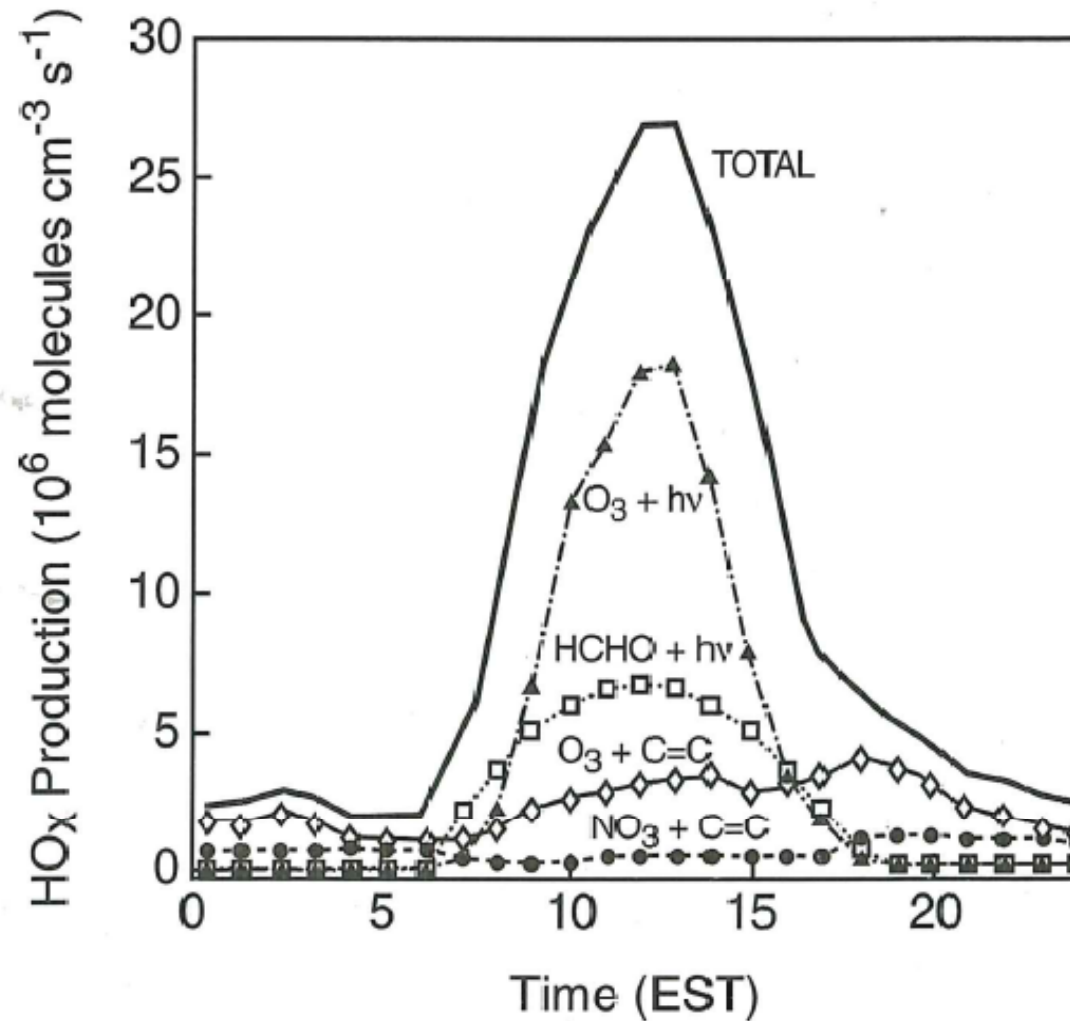


Transformation de la matière organique en phase gazeuse

- Oxydation par le radical OH – *principalement le jour*
- Oxydation par le radical NO₃ – *principalement la nuit*
- Oxydation par l'ozone – *de jour comme de nuit*
- Oxydation par Cl – *processus négligeable sauf en zone marine*
- Photolyse aux longueurs d'ondes disponibles dans la troposphère > 300 nm
(essentiellement les aldéhydes, les hydroperoxydes et les nitrates organiques)

Le radical hydroxyle, OH

Vitesse de formation des radicaux HOx dans une région rurale aux E.U (*Paulson et Orlando, 1996*)

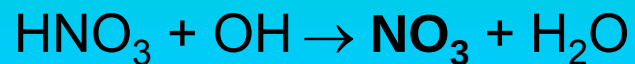


(Attention, en zone urbaine, contribution également de la photolyse de HONO)

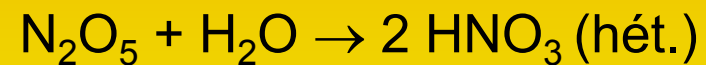
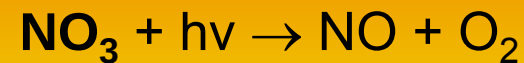
Gamme de concentrations dans l'atmosphère : 10^6 - 10^7 molécule/ cm^3

Le radical nitrate, NO_3

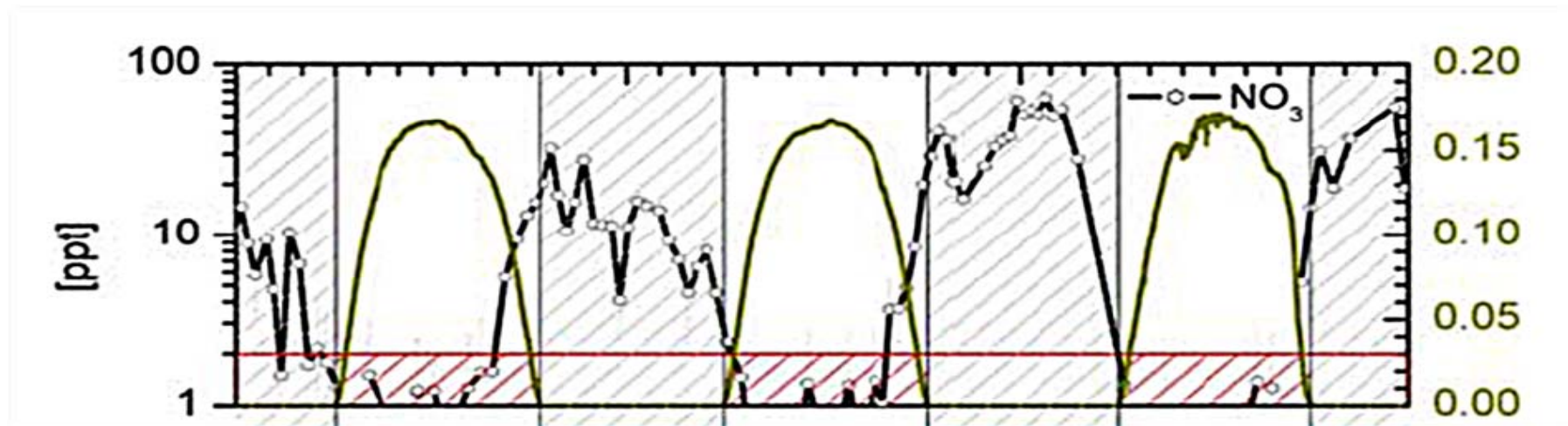
Sources de NO_3 :



Puits de NO_3 :



⇒ Durée de vie diurne : quelques secondes seulement



Geyer et al, 2003 (Houston, Texas), ground measurement

Notions de durées de vie

$$s \longrightarrow \tau = \frac{1}{k \times [\text{Ox}]}$$

$\text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ molécule cm^{-3}

	Temps de vie, du à la réaction avec		
	OH	O ₃	NO ₃
n-butane	4,7 j		2,8 an
Propène	5,3 h	1,6 j	4,9 j
Benzène	9,4 j		
Toluène	1,9 j		1,9 an
Formaldéhyde	1,2 j		80 j
Acétaldéhyde	8,8 h		17 j
Acétone	53 j		
Isoprène	1,4 h	1,3 j	50 mn
α-pinène	2,6 h	4,6 h	5 mn

[OH] = 10⁶ molécule/cm³

[NO₃] = 10 ppt

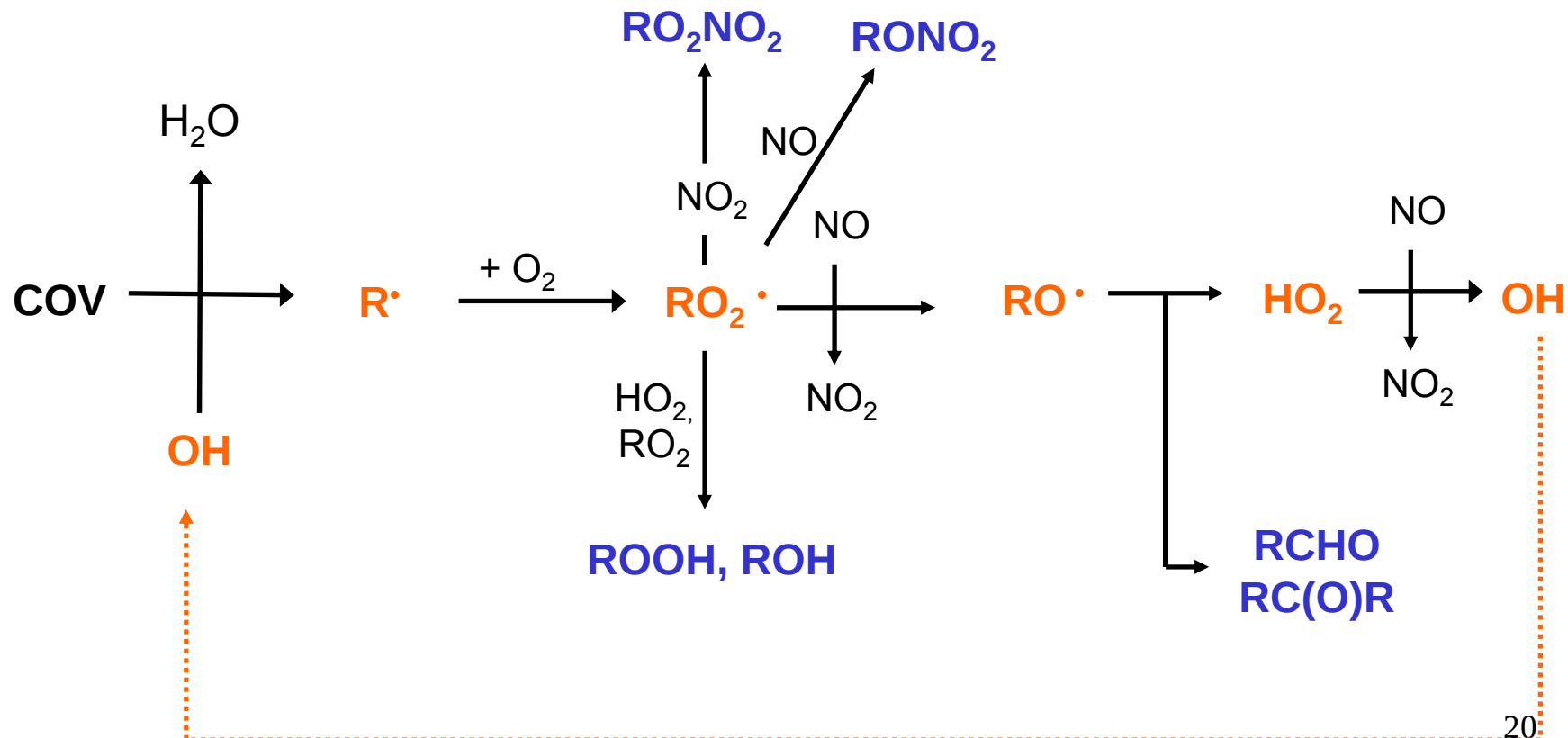
[O₃] = 30 ppb

II. Schémas généraux d'oxydation des COV en phase gazeuse

Schéma général d'oxydation des COV par OH

Mécanisme général d'oxydation en 4 étapes :

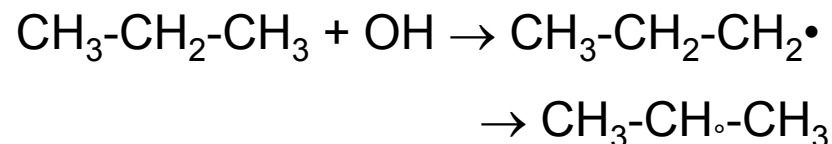
1. Formation de radicaux alkyle ($R^\bullet$) par arrachement d'H ou addition sur double liaison
2. Formation d'un radical peroxy ($RO_2^\bullet$) par addition d' O_2
3. Réduction du radical peroxy en radical alcoyle ($RO^\bullet$)
4. Evolution du radical alcoyle



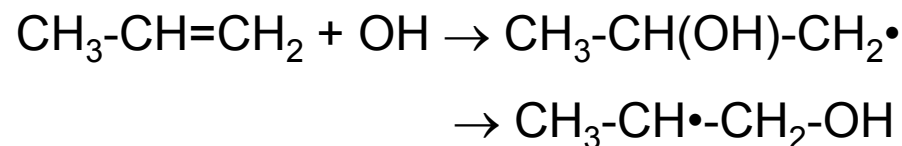
Etape 1 : formation du radical alkyle

Etape 1: étape cinétiquement limitante

- **Composés saturés : arrachement d'H**



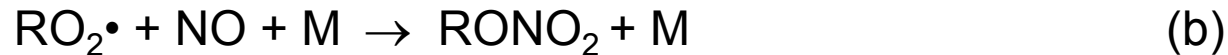
- **Composés insaturés : addition sur la double liaison (arrachement minoritaire, mais pas toujours négligeable)**



Il existe de nombreuses études cinétiques dans la littérature – k bien connue pour la plupart des COV mais rapports de branchement souvent mal connus !

Etape 3 : réduction du radical peroxy

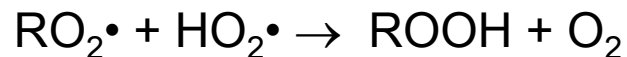
En présence de NOx :



Rapport de branchement de la voie (b) augmente avec la longueur de la chaîne alkyle ($b/(a+b) \leq 1\%$ pour éthoxyle, $\approx 33\%$ pour un peroxy en C8)



A faibles niveaux de NOx :

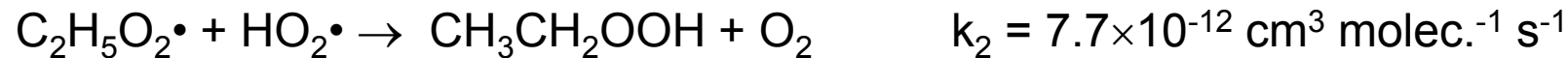


Voie (b) impossible pour les RO₂ tertiaires - Voie (c) généralement négligeable ²²

Etape 3 : réduction du radical peroxy

Importances relatives des différentes voies ?

Exemple : le radical $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^\bullet$



- En atmosphère polluée, concentrations typiques :

$[\text{NO}] = 20 \text{ ppb}$, $[\text{HO}_2] = 40 \text{ ppt}$, $[\text{RO}_2] = 40 \text{ ppt}$

$\Rightarrow v_1 \gg v_2 \text{ et } v_1 \gg v_3$

- Dans quelles conditions, $v_1 \approx v_2$??

$k_1 \approx k_2$ d'où $[\text{NO}] \approx [\text{HO}_2]$

$[\text{HO}_2]_{\text{moyen}} \approx (1-2) \times 10^8 \text{ molécule cm}^{-3}$

$[\text{NO}] \approx (1-2) \times 10^8 \text{ molécule cm}^{-3}$ dans les zones éloignées ...

Le régime chimique a un fort impact sur les bilans d'ozone !!

Etape 4 : évolution du radical alcoxyle

Etape clé du processus d'oxydation car elle détermine la nature et la distribution des produits d'oxydation ...

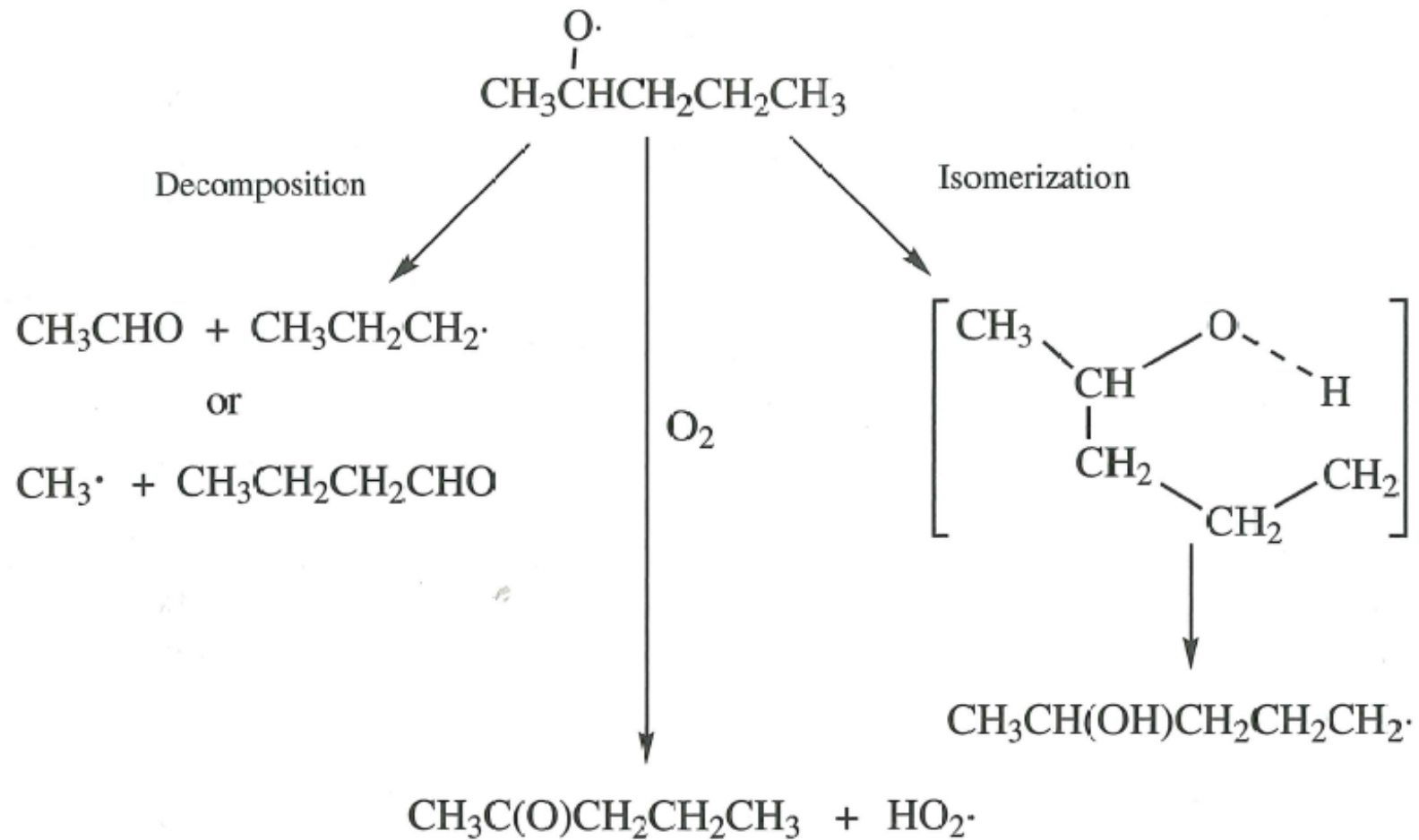
... mais malheureusement étape la moins bien connue !

3 processus possibles en compétition :

- décomposition unimoléculaire,
- isomérisation unimoléculaire (molécules $\geq$ C5),
- réaction avec O₂

Etape 4 : évolution du radical alcoxyle

Exemple : le radical 2-pentoxy



Etape 4 : évolution du radical alcoxyle

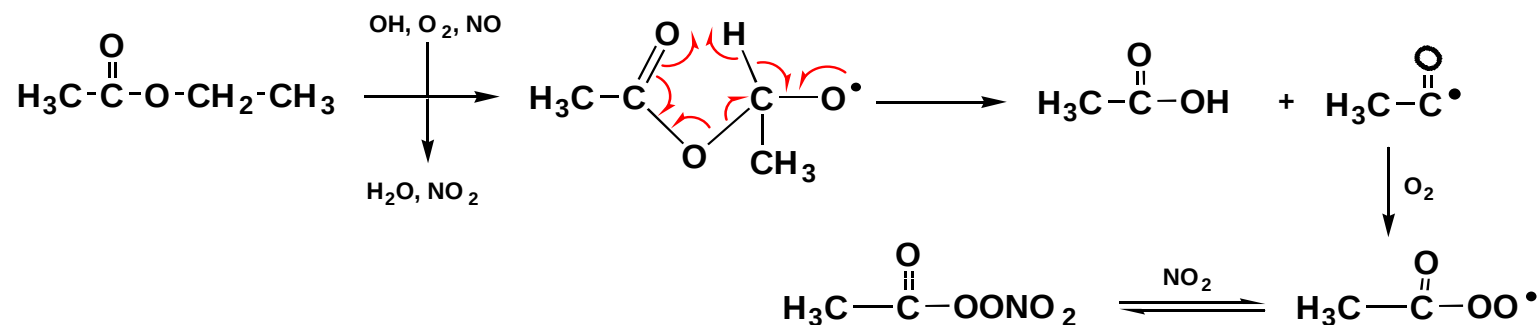
Rapports de branchement des différentes voies

- Lorsque l'isomérisation est possible, elle prédomine souvent à température ambiante
- Pour les petits radicaux et radicaux ramifiés, la réaction avec O_2 prédomine généralement devant la décomposition

Exception pour certains radicaux alcoxyles fonctionnalisés

- Mais existence de processus « atypiques » ...

Exemple : réarrangement de radicaux issus des esters (α -ester réarrangement):



Etape 4 : évolution du radical alcoxyle

(Atkinson et al, 1994; 1997)

RO	Decomposition	Reaction with O ₂ ^b	Isomerization
CH ₃ O•	5.3 × 10 ⁻²	1 × 10 ⁴	
C ₂ H ₅ O•	0.3	5 × 10 ⁴	
n-C ₄ H ₉ O•	5.8 × 10 ²	5 × 10 ⁴	2.0 × 10 ⁵
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \cdot \end{array}$	2.3 × 10 ⁴	4 × 10 ⁴	
(CH ₃) ₃ CO•	1 × 10 ³		
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \cdot \end{array}$	1.7 × 10 ⁴	4 × 10 ⁴	2 × 10 ⁵
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \cdot \end{array}$	1.6 × 10 ⁴	4 × 10 ⁴	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \cdot \end{array}$	2.8 × 10 ⁴	4 × 10 ⁴	2 × 10 ⁶
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{C} - (\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \cdot \end{array}$	3.4 × 10 ⁴	4 × 10 ⁴	2 × 10 ⁵
(CH ₃) ₃ COCH ₂ O•	1.1 × 10 ⁻³	3.8 × 10 ⁶	2.0 × 10 ⁵
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2\text{O} \cdot \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	9.8 × 10 ³	2.4 × 10 ⁴	≥ 7 × 10 ⁴

Etape 4 : évolution du radical alcoxyle

Etat actuel des connaissances :

- rapports de branchement assez bien connus pour les radicaux issus d'alcane (alcoxydes simples),
- moins bien connus pour les radicaux issus d'alcènes (δ -hydroxy-alcoxydes $R_1\text{-CH(OH)-CH(O}\cdot\text{)-R}_2$)
- très mal connus pour les autres radicaux fonctionnalisés issus par exemple de l'oxydation des COV oxygénés ...

D'où difficulté à prévoir la nature et les rendements des produits d'oxydation !

⇒ Besoin de nouvelles études au laboratoire ...

Chaque étape du processus joue un rôle clé ...

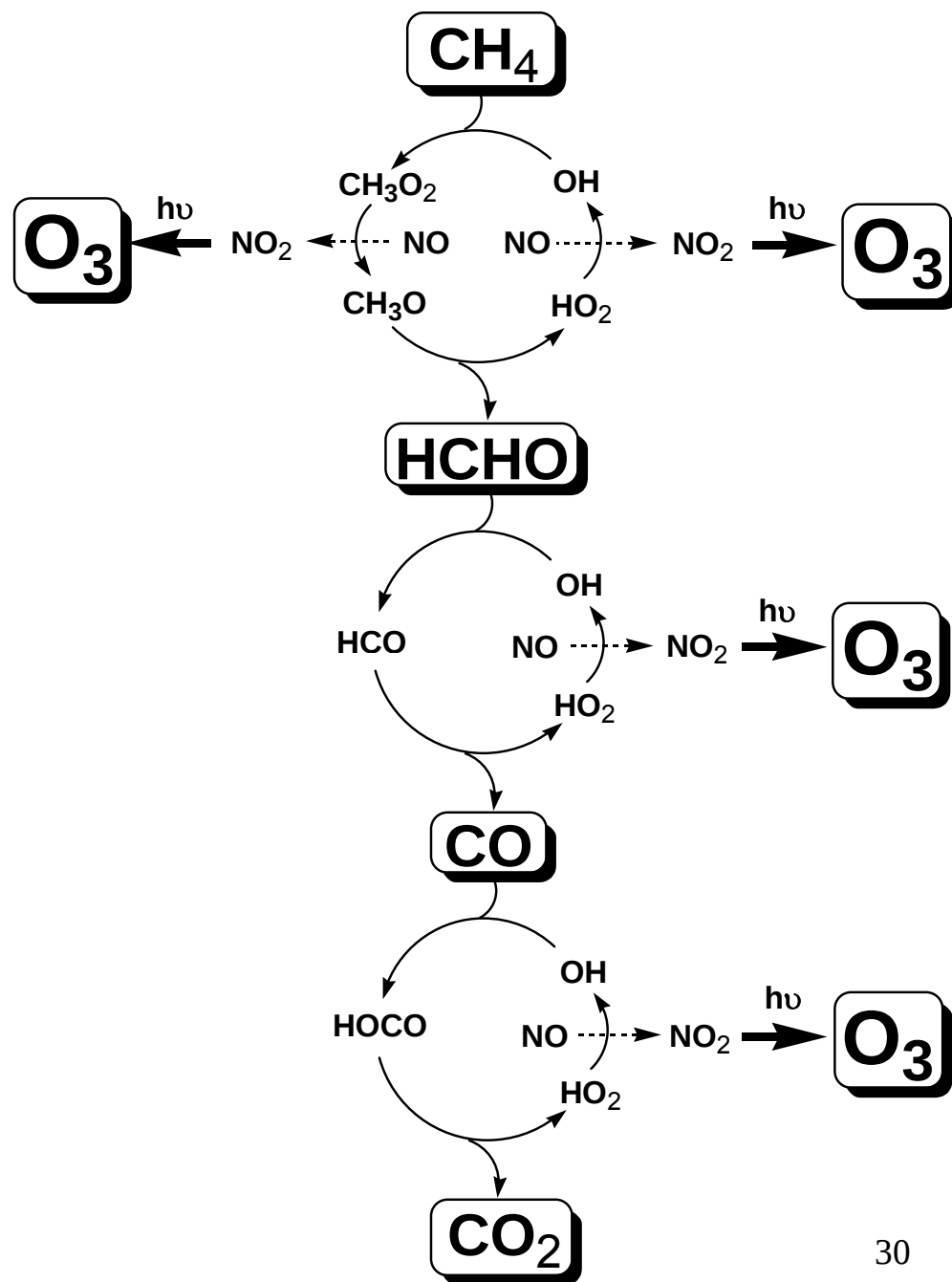
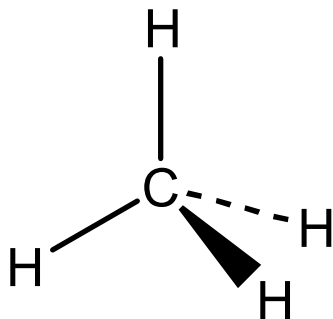
Étape 1 $\Rightarrow$ étape cinétiquement limitante

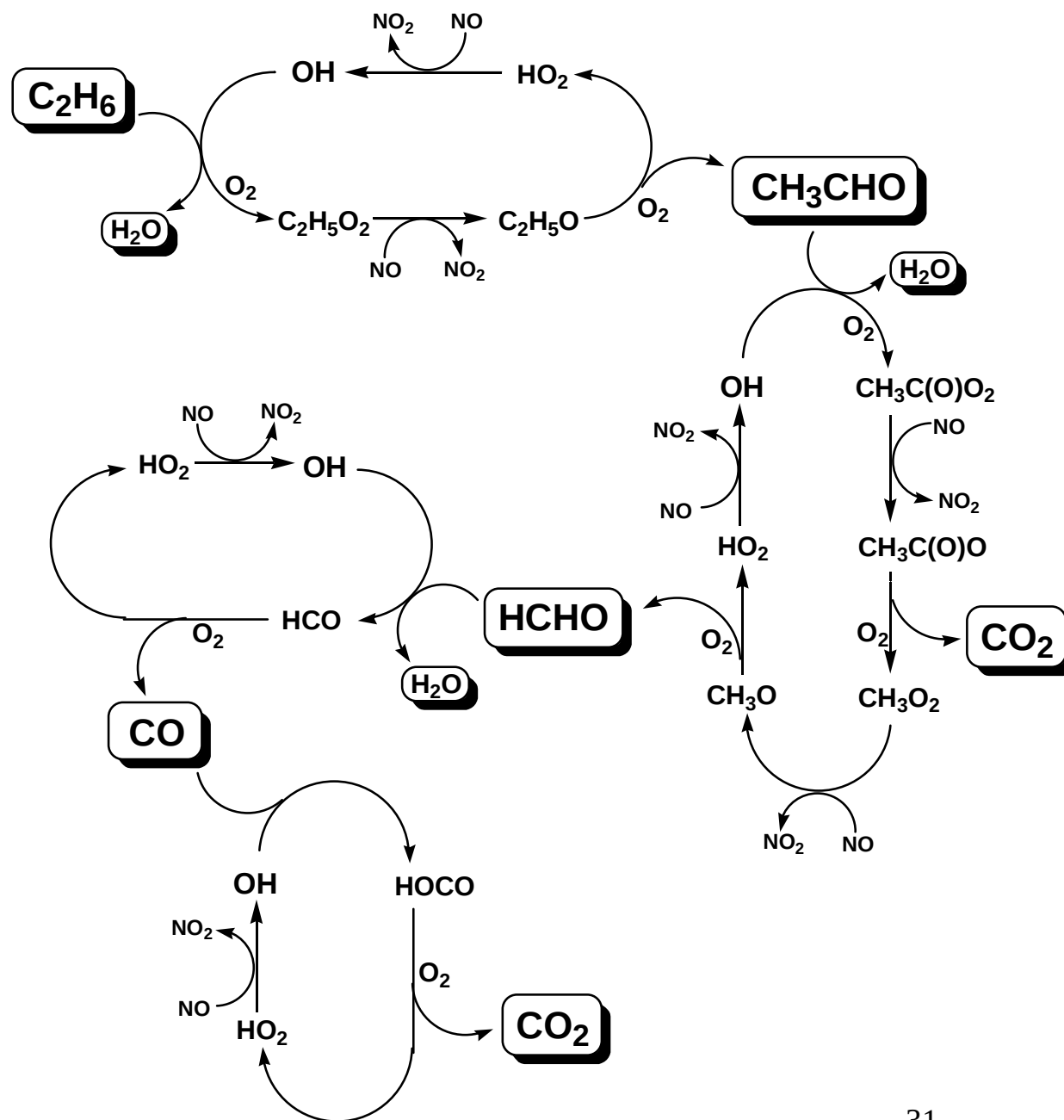
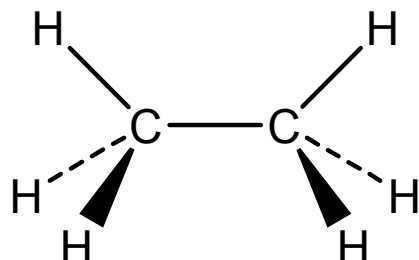
- *k conditionne la durée de vie du COV $\Rightarrow$ Impact du processus à quelle échelle spatio-temporelle ?*
- *Les rapports de branchements entre les différents sites d'attaque jouent sur la distribution des produits*

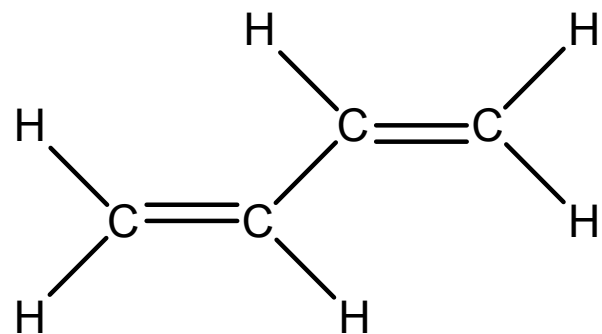
Etape 3 $\Rightarrow$ responsable de la formation ou de la consommation d'ozone (régime chimique fort/bas NOx)

- + *formation de nitrates organiques qui permettent le transport des NOx sur de longues distances*

Etape 4 $\Rightarrow$ définit la nature et les rendements des produits d'oxydation et donc l'impact environnemental du COV







1,3-butadiène

Schémas très complexes !

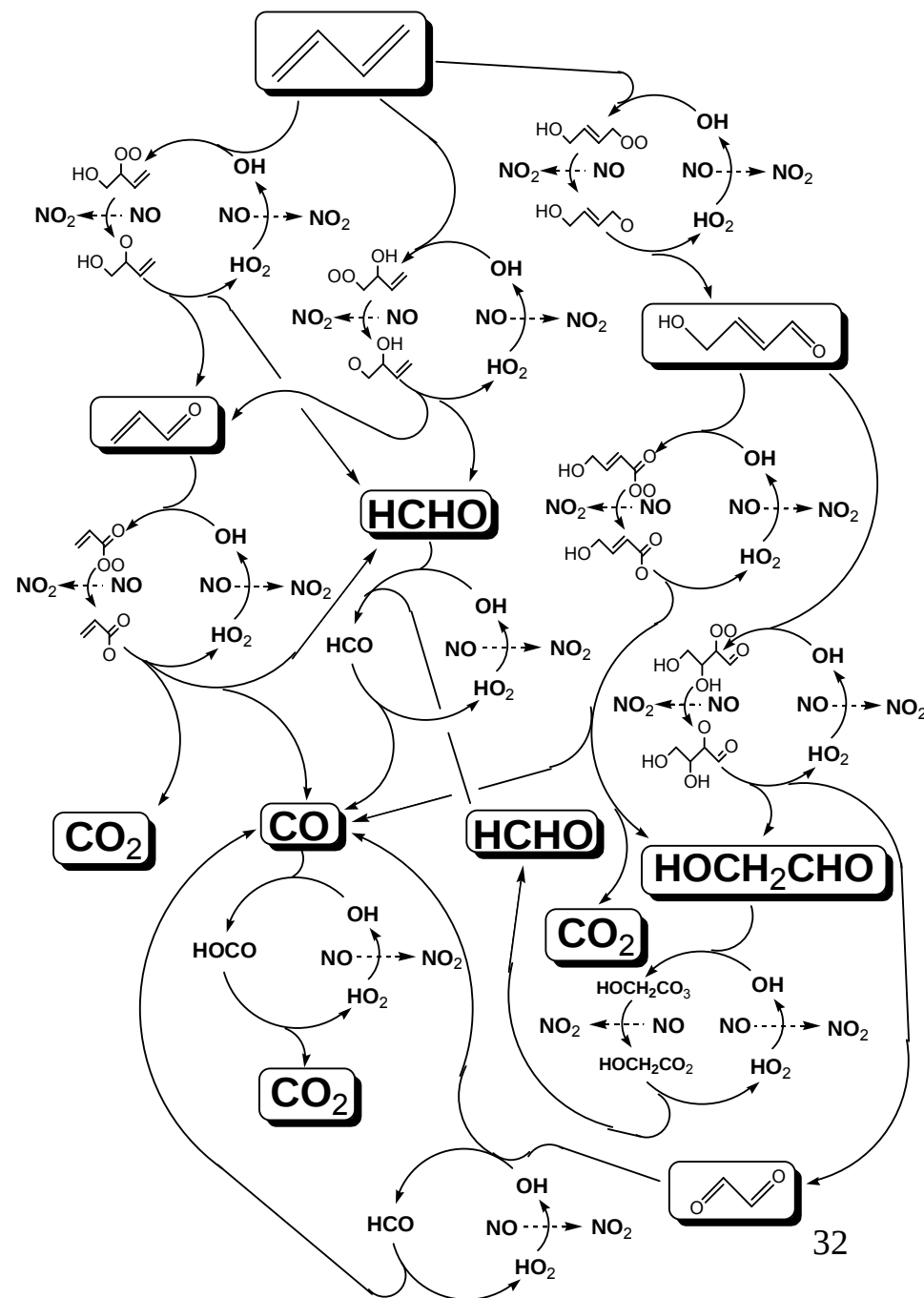
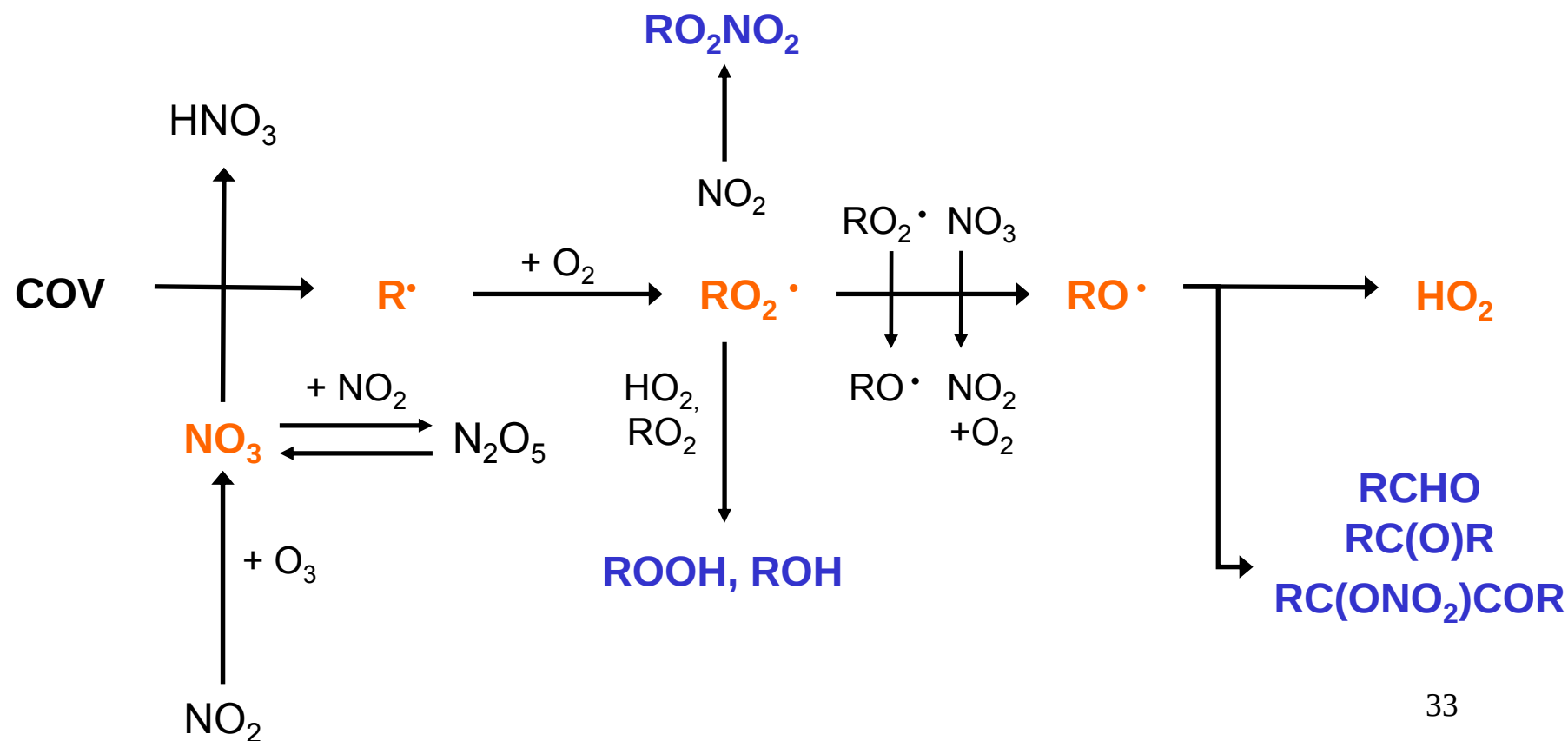


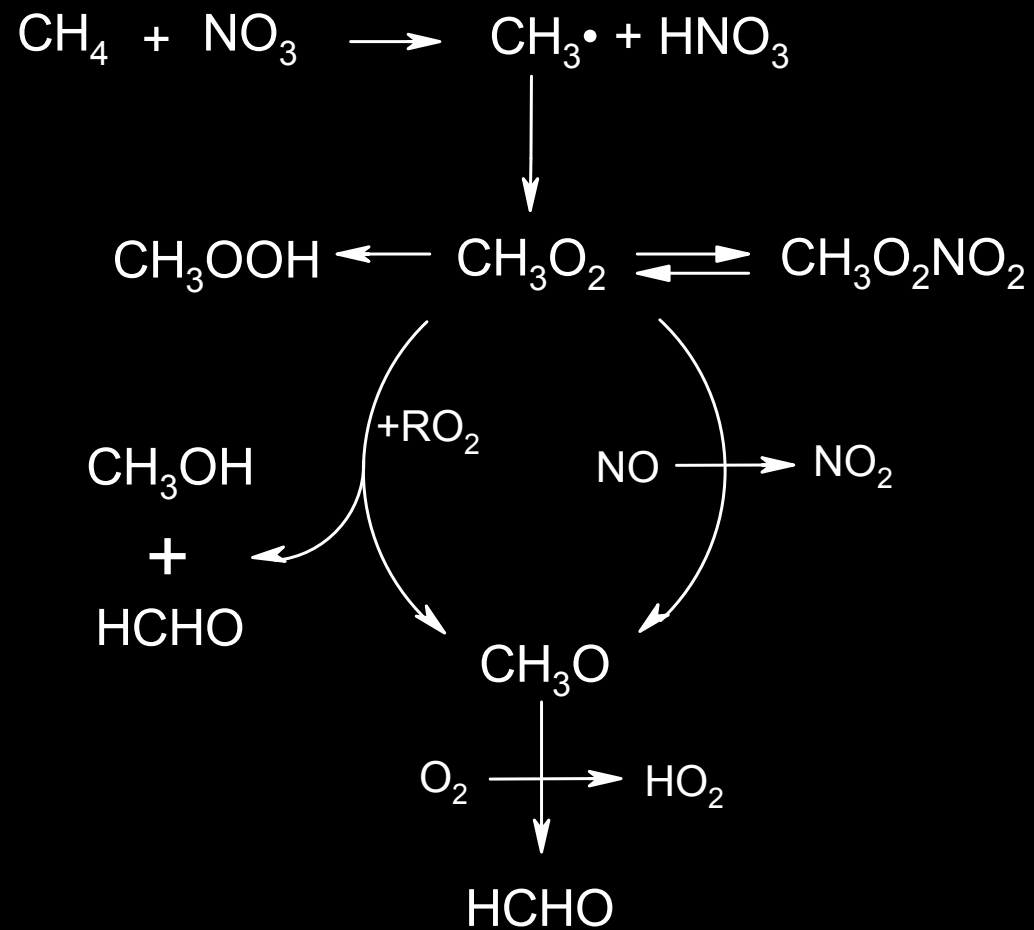
Schéma général d'oxydation des COV par NO_3

Mécanisme général d'oxydation en 4 étapes :

1. Formation de radicaux alkyle ($\text{R}^\bullet$) par arrachement d'H ou addition sur double liaison
2. Formation d'un radical peroxyde ($\text{RO}_2^\bullet$) par addition d' O_2
3. Réduction du radical peroxyde en radical alcoyle ($\text{RO}^\bullet$)
4. Evolution du radical alcoyle



Arrachement d'un H par NO_3 - exemple : CH_4



Addition sur une double liaison - exemple : propène

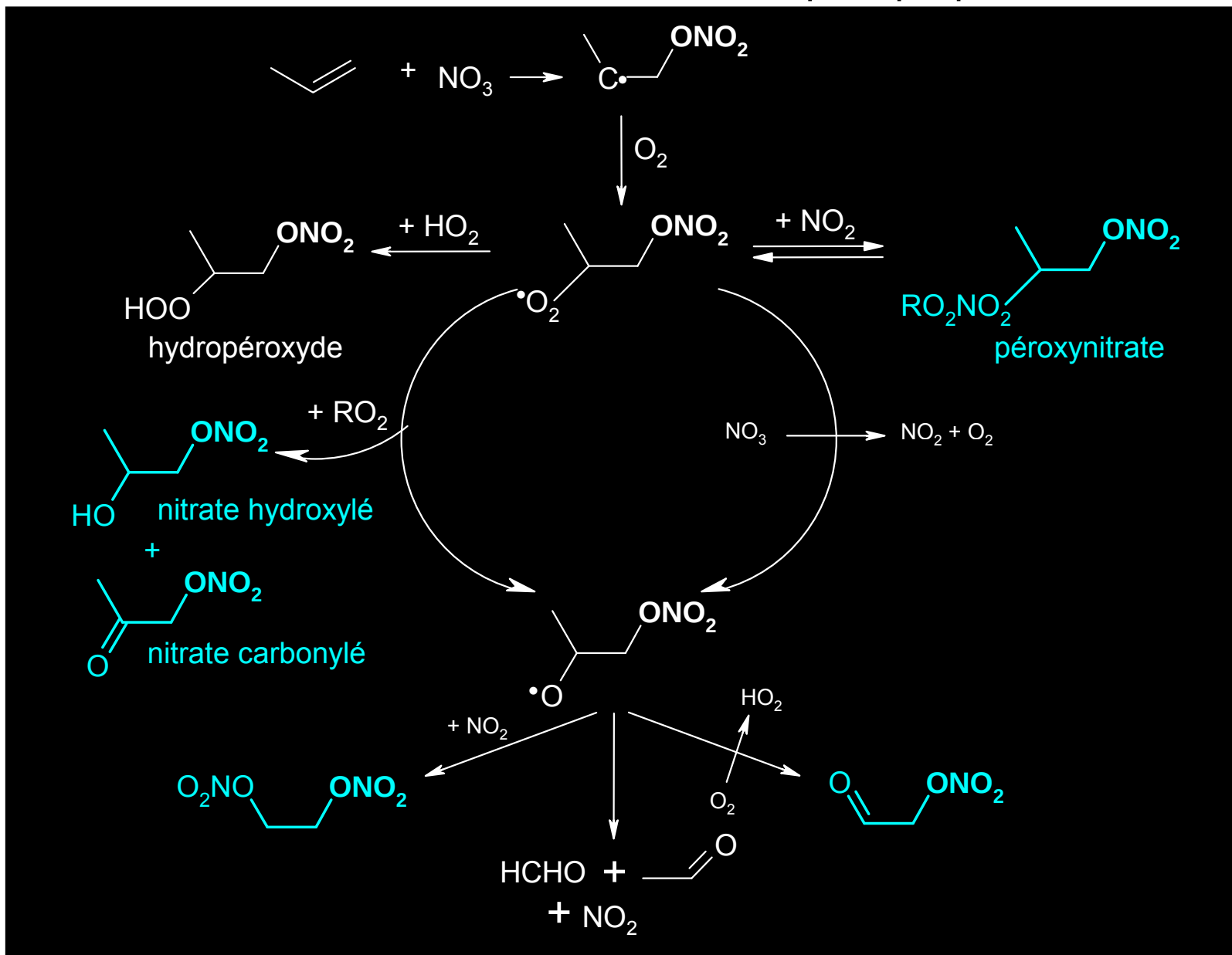


Schéma général d'ozonolyse des COV insaturés

Mécanisme général d'ozonolyse en 3 étapes :

1. Addition de l'ozone sur la double liaison pour former un isoozonide
2. Décomposition de l'ozonide en un composé carbonylé et un biradical de Criegee
3. Évolution du biradical de Criegee

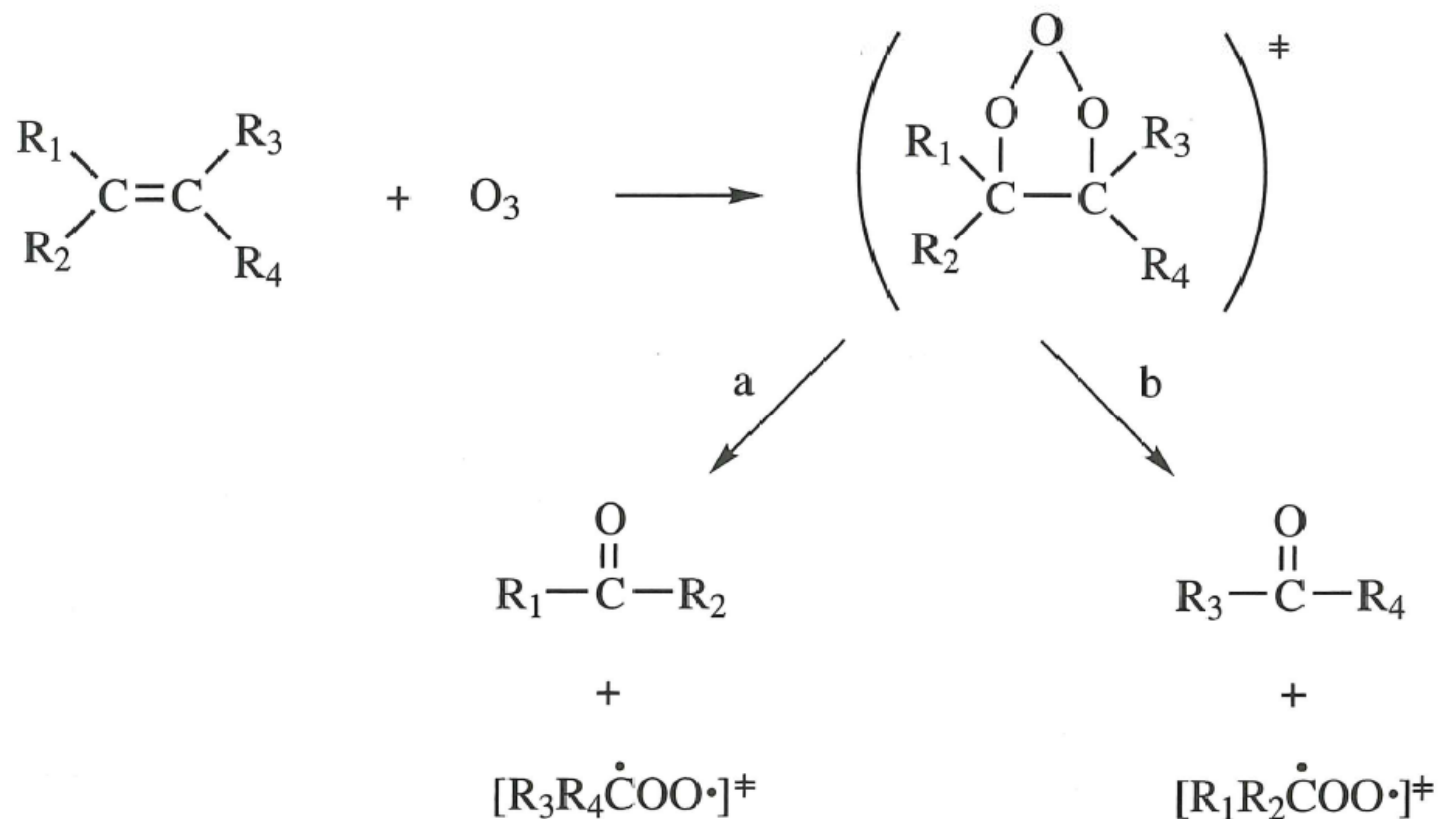


Schéma général d'ozonolyse des COV insaturés

Évolution du biradical de Criegee : mécanismes complexes très mal connus. Seuls les mécanismes pour le plus petit biradical sont actuellement bien quantifiés :

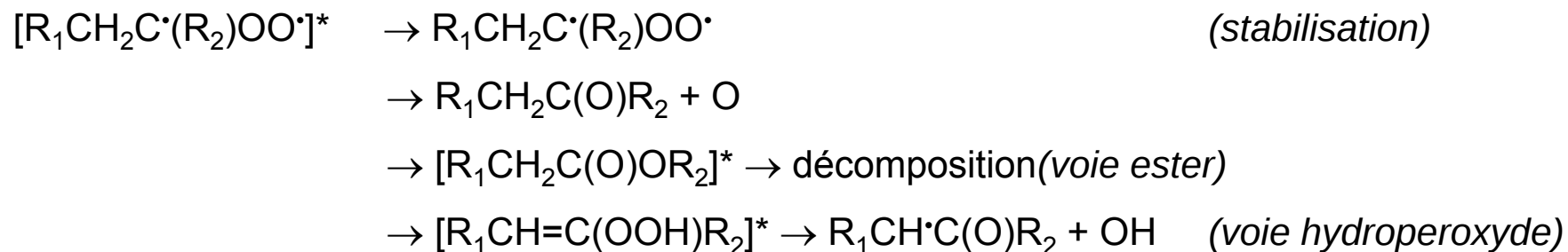
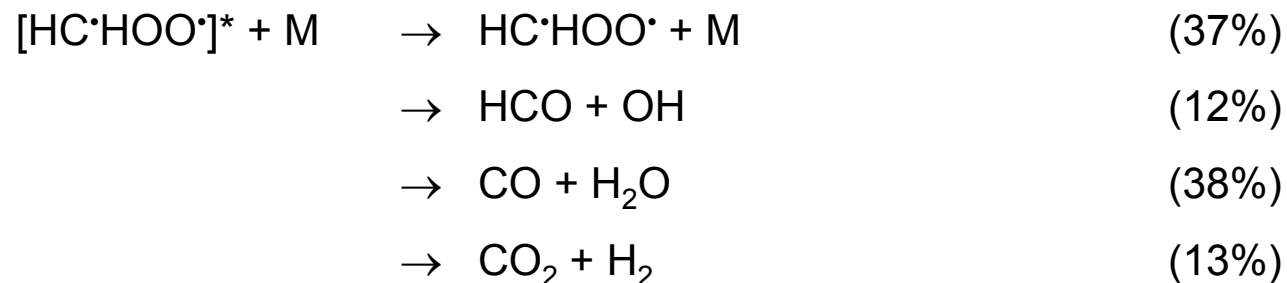


Schéma général d'ozonolyse des COV insaturés

Evolution du biradical de Criegee en phases gazeuse et condensée

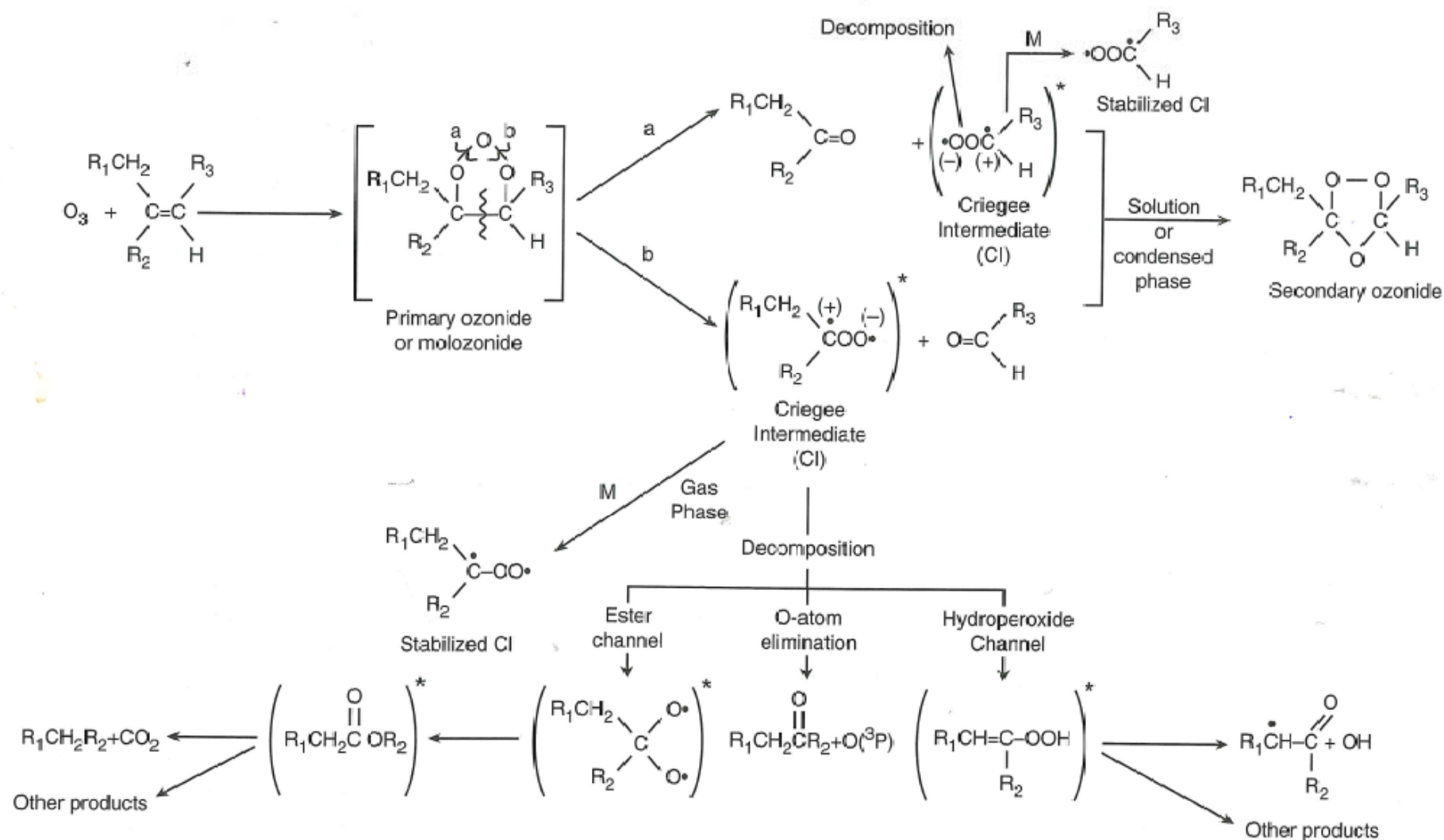
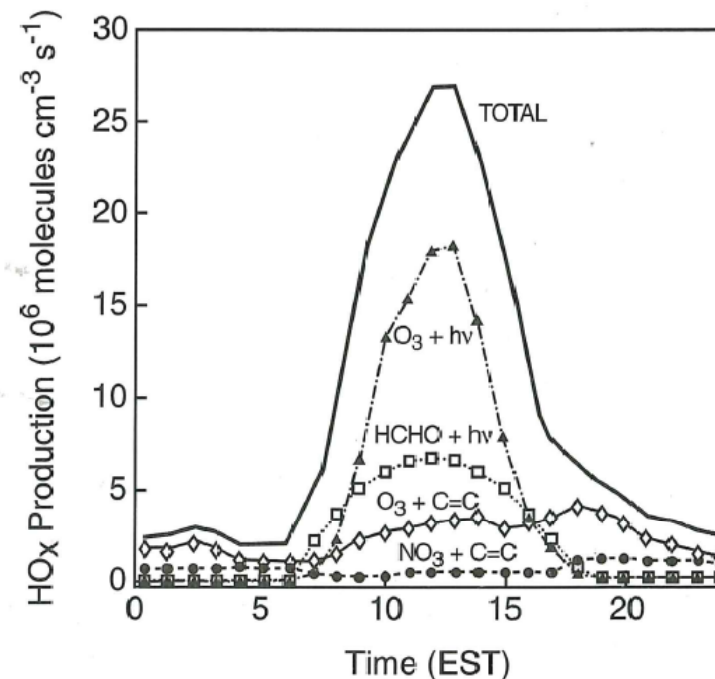


Schéma général d'ozonolyse des COV insaturés

- **Complexité des mécanismes** qui sont actuellement encore très mal connus (voies d'évolution du biradical de Criegee)

Processus dépendants des conditions expérimentales (taux d'humidité, présence d'acides organiques, ...)

- **formation de composés polyfonctionnels** qui présentent des faibles pressions de vapeur $\Rightarrow$ **formation d'Aérosols Organiques Secondaires**
- **Evolution du biradical de Criegee suivant les voies « hydroperoxydes » et « esters » produit des radicaux OH $\Rightarrow$ processus particulièrement important durant la nuit où la photolyse est nulle !**



III. Application aux différentes familles de COV

Les alcanes

- Environ **130 alcanes recensés dans l'atmosphère** (phases gazeuse et phases condensées) - Du méthane à des composés en C40 !
- émis essentiellement par les phénomènes de combustion de fuels fossiles et autres matériaux organiques (diesel et autres carburants, biomasse, ...)
- Présentent des durées de vie atmosphériques très variables
- Principal puits en phase gazeuse : **oxydation par OH** (NO₃ est un puits très minoritaire)

Composé	k(OH)	k(NO ₃)	$\tau(\text{OH})$ rural	$\tau(\text{OH})$ urbain	$\tau(\text{NO}_3)$ rural	$\tau(\text{NO}_3)$ urbain
Méthane	6.3×10^{-15}	4.0×10^{-19}	920 j	122 j	289000 j	145000 j
Ethane	2.4×10^{-13}	8.0×10^{-18}	24 j	3.2 j	14400 j	7230 j
Hexane	5.6×10^{-12}	1.0×10^{-16}	1 j	3.3 h	1100 j	551 j
Cyclohexane	7.5×10^{-12}	1.3×10^{-16}	18 j	2.5 h	864 j	432 j
Octane	8.7×10^{-12}	1.8×10^{-16}	2 j	2 h	639 j	320 j

[OH] rural = 2×10^6 moléc/cm³; [OH] urbain = 1.5×10^7 moléc/cm³

[NO₃] rural = 20 ppt; [NO₃] urbain = 40 ppt

(k en cm³ molécule⁻¹ s⁻¹)

Les alcènes et alcynes

- Environ 150 composés insaturés aliphatiques recensés dans l'atmosphère (phases gazeuse et phases condensées)
- émis essentiellement par les phénomènes de combustion de fuels fossiles et autres matériaux organiques (diesel et autres carburants, biomasse, ...)
- flux d'émission des alcynes beaucoup plus faible que celui des alcènes.
- composés beaucoup plus réactifs que les alcanes du fait de l'insaturation
- oxydés rapidement par les 3 oxydants : **OH**, **NO₃** et **O₃**
- **attaque des oxydants très localisée sur l'insaturation**

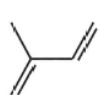
Composé	k(OH)	k(NO ₃)	k(O ₃)	τ(OH) urbain	τ(NO ₃) urbain	τ(O ₃) urbain
Ethène	8.5×10 ⁻¹²	2.0×10 ⁻¹⁶	1.8×10 ⁻¹⁸	2.8 h	289 j	62 h
Propène	2.6×10 ⁻¹¹	9.5×10 ⁻¹⁵	1.0×10 ⁻¹⁷	0.7 h	6 j	11 h
Trans-2-butène	6.4×10 ⁻¹¹	3.8×10 ⁻¹³	2.0×10 ⁻¹⁶	20 min	3.6 h	34 min
2-méthyl-2-butène	8.7×10 ⁻¹¹	8.9×10 ⁻¹²	4.0×10 ⁻¹⁶	12 min	9 min	17 min
2,3-diméthylbutène	1.1×10 ⁻¹⁰	4.5×10 ⁻¹¹	1.1×10 ⁻¹⁵	10 min	2 min	7 min

k en cm³ molécule⁻¹ s⁻¹

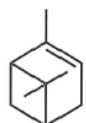
[O₃] = 100 ppb

Les diènes et polyènes

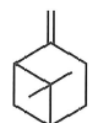
- présentent des sources naturelles (essentiellement) et anthropiques : très abondamment émis par les sources naturelles (forêts) + utilisés dans l'industrie des élastomères
- principaux COV biogéniques :



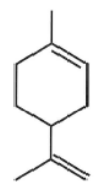
Isoprene



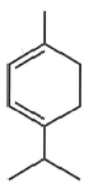
α -Pinene



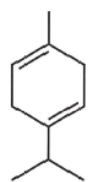
β -Pinene



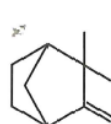
Limonene



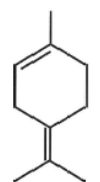
α -Terpinene



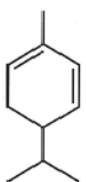
γ -Terpinene



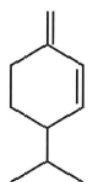
Camphene



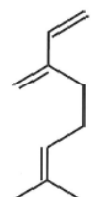
Terpinolene



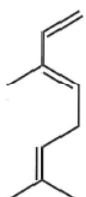
α -Phellandrene



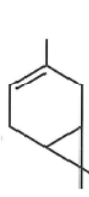
β -Phellandrene



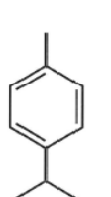
Myrcene



Ocimene



Δ^3 -Carene



p-Cymene

Hémiterpènes : 5 C

Monoterpènes : 10 C

Sesquiterpènes : 15 C

Emission des principaux COVB en Amérique du Nord

Isoprène : 29.3 Mt/an

MBO : 3.2 Mt/an

α -pinène : 4.5 Mt/an

β -pinène : 3.2 Mt/an

Δ^3 -carène : 2.0 Mt/an

(Guenther et al,⁴³2000)

Les diènes et polyènes

- les COVB sont des composés extrêmement réactifs avec **OH**, **NO₃** et **O₃** (présence de plusieurs insaturations)

Composé	k(OH)	k(NO ₃)	k(O ₃)	$\tau(\text{OH})$ rural	$\tau(\text{NO}_3)$ rural	$\tau(\text{O}_3)$ rural
isoprène	1.0×10^{-10}	1.0×10^{-12}	1.2×10^{-17}	1.4 h	2.8 h	19 h
α -pinène	5.4×10^{-11}	6.2×10^{-12}	8.4×10^{-17}	2.6 h	0.4 h	3 h
β -pinène	7.9×10^{-11}	2.3×10^{-12}	2.1×10^{-17}	1.8 h	1.2 h	11 h

[OH] rural = 2×10^6 moléc/cm³; [NO₃] rural = 20 ppt; [O₃] rural = 40 ppb

- les COVB sont de « grosses » molécules et présentent des pressions de vapeur assez faibles
⇒ **leurs produits d'oxydation polaires (parfois polyfonctionnels) sont encore moins volatils** d'où :

- **difficulté à identifier tous les produits** et donc à élucider les mécanismes réactionnels
- **contribution à la formation d'AOS (ozonolyse des COVB)**

Exemple : + de 30 produits d'ozonolyse de α -pinène (hydroxy-oxoacides, hydroxy-dicarbonylés, dicarbonylés, ...)

Exemple : schéma d'ozonolyse partiel du squalène



Les diènes et polyènes

L'ozonolyse des COV biogéniques est une source majeure d'AOS !

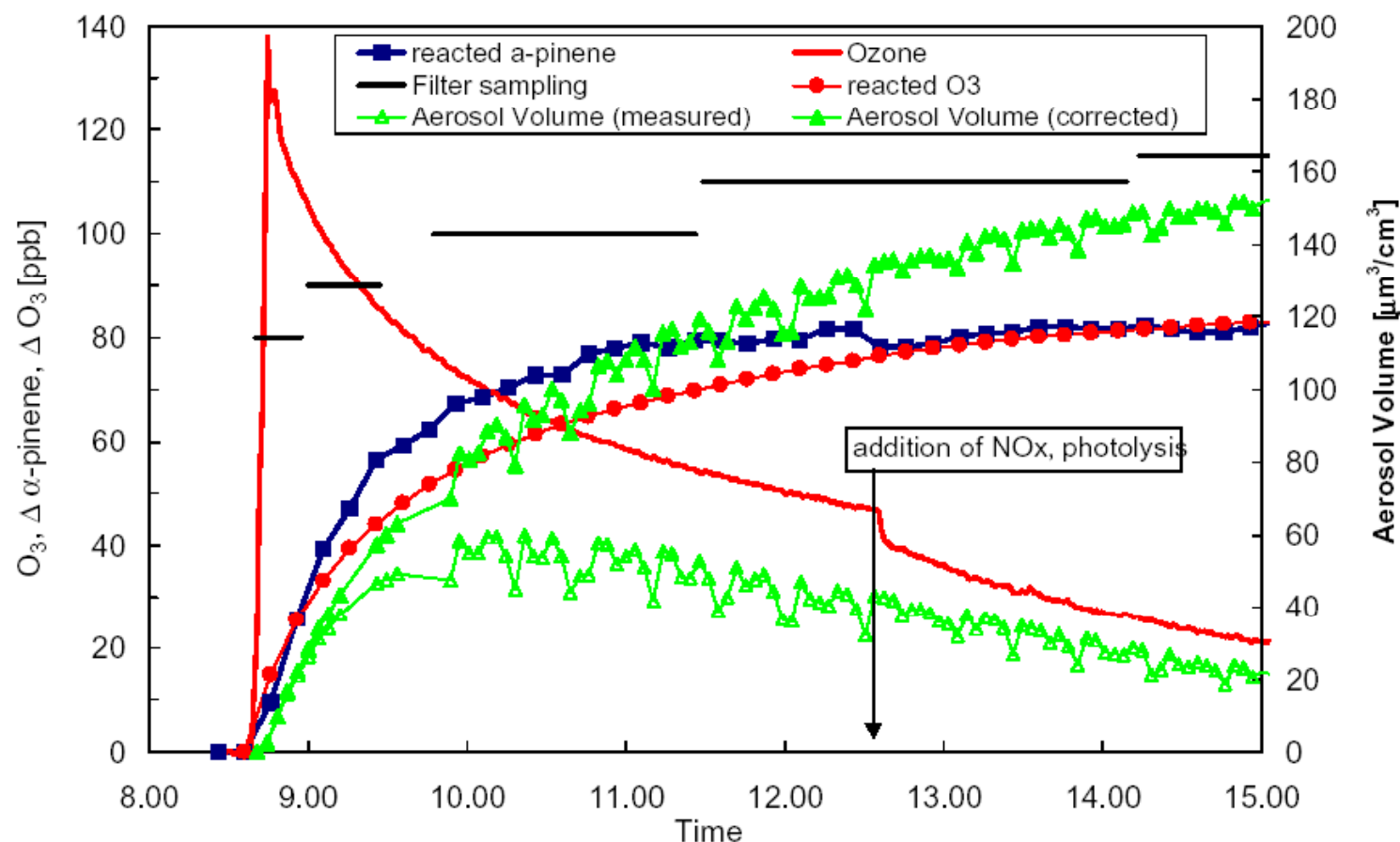


Fig. 4. (a) Ozonolysis of α -pinene (Experiment 0210A). Time profile of ozone, reacted α -pinene and reacted ozone, measured and corrected aerosol volume and duration of filter sampling.

(Winterhalter et al, 2003)

Les diènes et polyènes

Rendement en aérosol :

$$Y = \Delta M_0 / \Delta HC$$

(ΔM_0 et ΔHC en $\mu g/m^3$)

	Yu et al. 1999	Glasius et al. 2000	Koch et al. 2000	This study (3 experiments)
OH-scavenger	2-butanol	cyclohexane	cyclohexane	-
seed aerosol	(NH ₄) ₂ SO ₄	-	-	-
[α -pinene] ₀ [ppb]	50 - 110	1800	5000	100
pinic acid	1.8 - 3.9	1.4	3.2	1.55 ± 0.28
pinonic acid	1.3 - 1.7	1.5	1.2	0.71 ± 0.24
OH-pinonic acid ^a	1.3 - 2.1	0.86		0.51 ± 0.18
keto-pinonic acid ^a	0.48 - 0.80			0.16 ± 0.03
M _w 170 ^b	2.1 - 4.8	0.19		0.37 ± 0.13
norpinic acid	0.05 - 0.09	0.04		0.06 ± 0.02
M _w 172				0.99 ± 0.22
M _w 186 ^a				0.13 ± 0.07
M _w 188 ^a				0.16 ± 0.02
pinonaldehyde	0.3 - 0.9	1.9		0.29 ± 0.09
OH-pinonaldehyde ^a	1.1 - 2.4	0.32		0.10 ± 0.03
keto-pinonaldehyde ^a				0.07 ± 0.05
M _w 200				0.07 ± 0.06
sum of other compounds	0.18 - 0.32		<2.0	0.18 ± 0.05
carbon mass balance (%)	11.3 - 12.9	6.15	5.88	5.03 ± 0.72
sum of yields (%)	11.7 - 13.9	6.21	4.4	5.35 ± 0.74
aerosol mass yield (%)	15.9 - 17.6	-	-	15.72 ± 2.13

Pour l' α -pinène, Y = 15%

^a sum of isomers

^b norpinonic acid, pinalic acid isomers

(Winterhalter et al, 2003)

Les diènes et polyènes



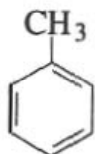
« **Blue Haze** » au dessus des Vosges : l'ozonolyse des terpènes produit des AOS, particules organiques de petite taille (< 200 nm) qui diffusent la lumière dans le domaine du bleu.

Les composés aromatiques

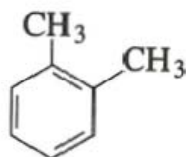
Principaux composés aromatiques d'intérêt atmosphérique



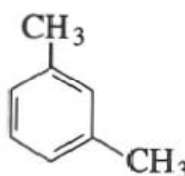
Benzene



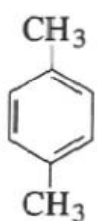
Toluene



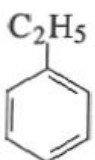
o - Xylene



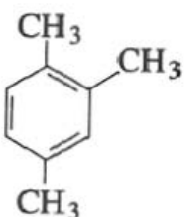
m - Xylene



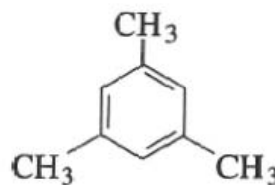
p - Xylene



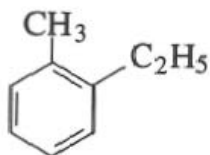
Ethyl benzene



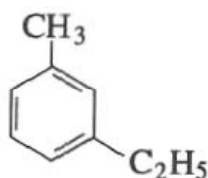
1,2,4 Trimethyl benzene



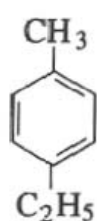
1,3,5 Trimethyl benzene



o - Ethyl toluene



m - Ethyl toluene



p - Ethyl toluene

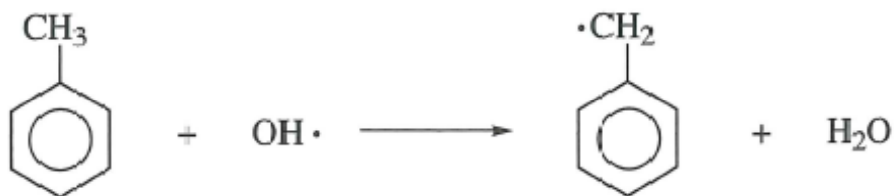
Sources

- Composés très abondants dans les imbrûlés de combustion + émission par les procédés pétrochimiques
- le toluène est le 3^{ème} COV anthropique le plus émis
- en Europe, émission par les véhicules essence : 400-500 kT/an

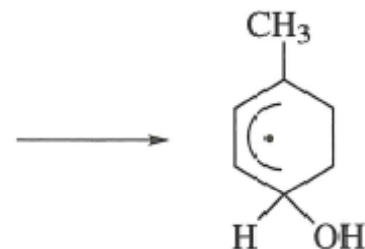
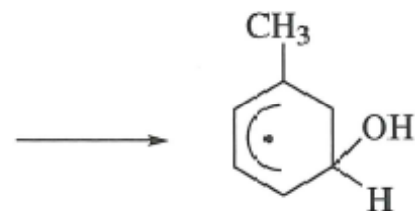
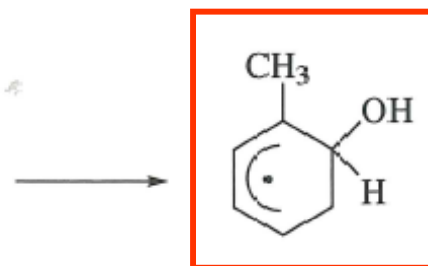
Composés toxiques !

Les composés aromatiques

Réactivité avec le radical OH



Arrachement H
(en général <10%)

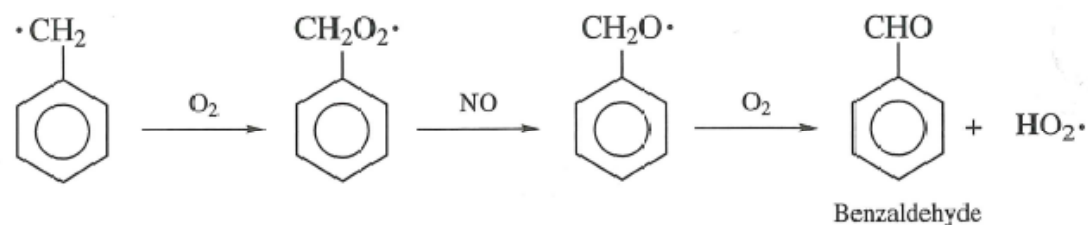


Addition sur noyau aromatique
majoritaire (> 90%)

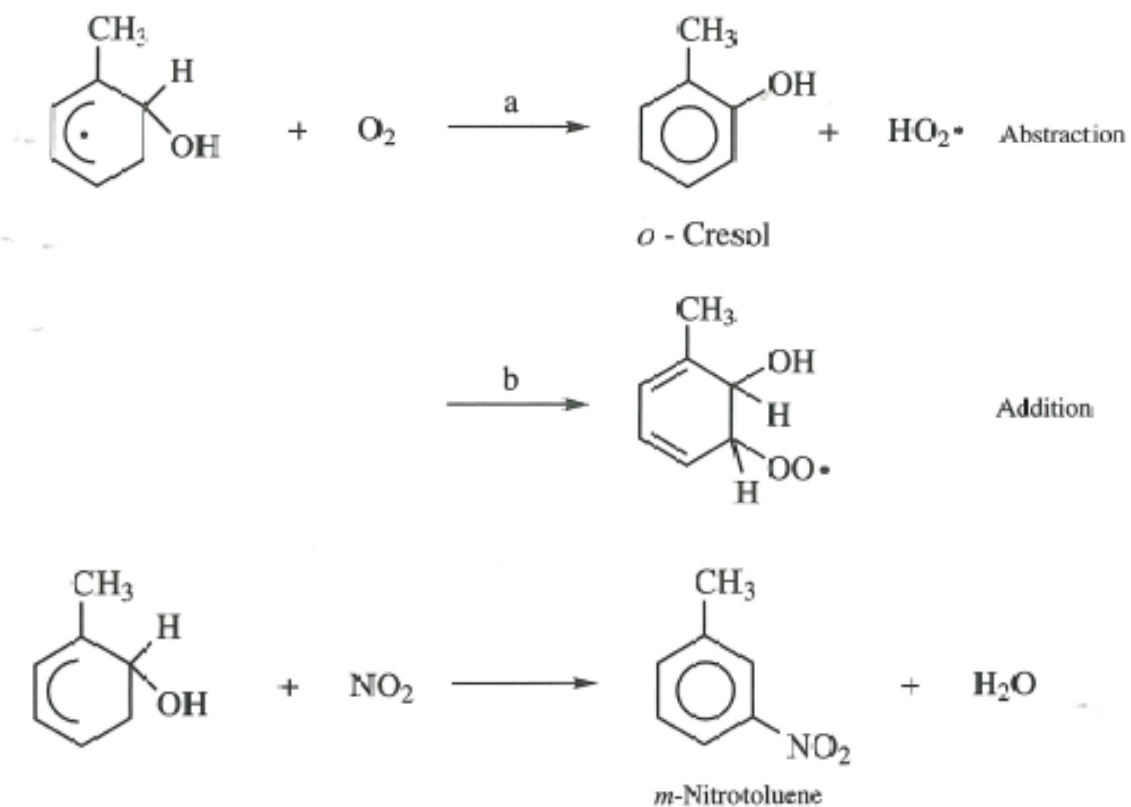
*Attaque en position ortho
généralement plus favorable*

Les composés aromatiques

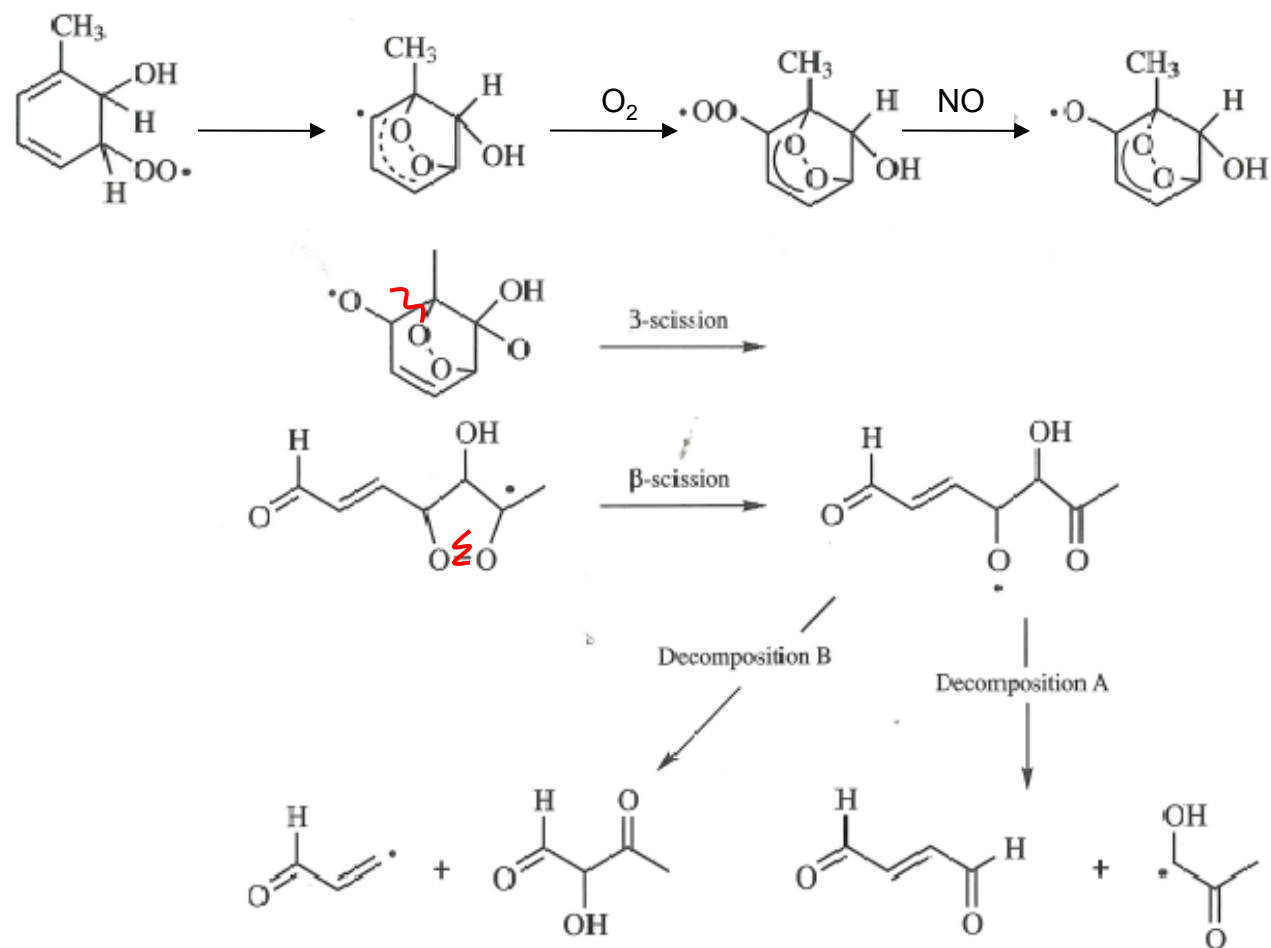
- Voie d'arrachement d'hydrogène



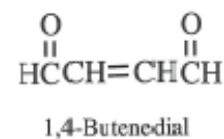
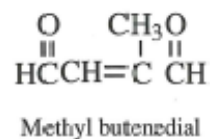
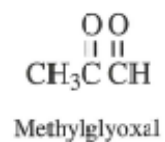
- Voie d'addition sur le noyau aromatique



Les composés aromatiques



Observed ring fragmentation products of the toluene-OH reaction include the following:



Les composés aromatiques

- composés aromatiques non fonctionnalisés oxydés essentiellement par le radical OH :
Ex : benzène $\tau_{OH} = 15 \text{ h}$; $\tau_{NO_3} = 1800 \text{ j}$ (zone urbaine)

- composés aromatiques oxygénés réagissent rapidement avec OH et NO_3
Ex : phénol $\tau_{OH} = 0.7 \text{ h}$; $\tau_{NO_3} = 0.4$ (zone urbaine)

- Processus difficiles à élucider du fait du grand nombre de voies réactionnelles et du grand nombre de produits formés lors de l'ouverture du cycle**

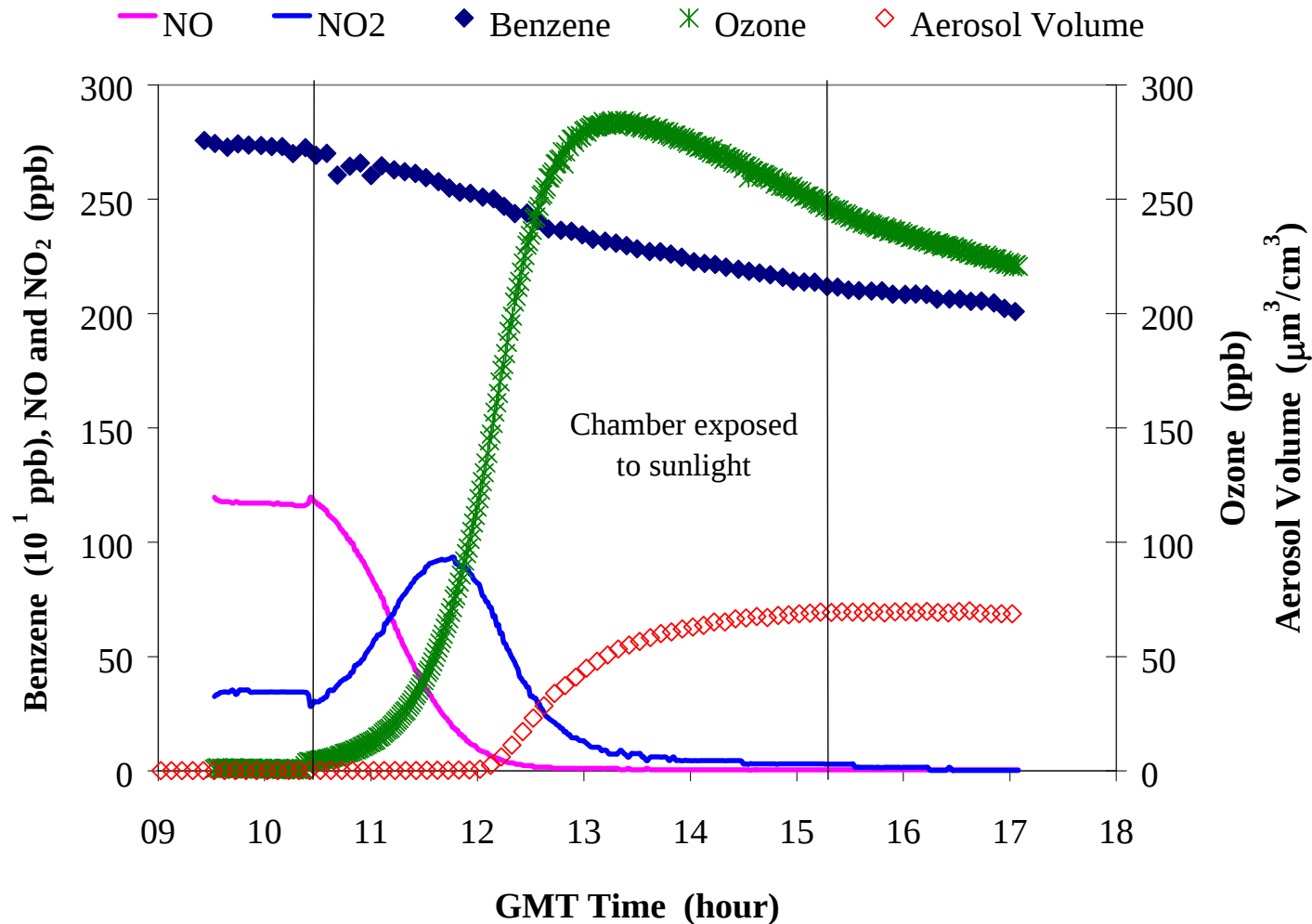
⇒ **Multitude de produits à détecter** (à des faibles niveaux de concentrations) d'où des bilans de C déficitaires – ex : pour benzène et toluène, bilans de C $\approx 50\%$

Rendements de produits dicarbonylés issus de la fragmentation du noyau aromatique après oxydation par OH (Atkinson et al, 1989)

Aromatic	Glyoxal (CHO) ₂	Methylglyoxal CH ₃ COCHO	Biacetyl (CH ₃ CO) ₂
Benzene	0.21		
Toluene	0.08–0.15	0.08–0.15	
<i>o</i> -Xylene	0.03–0.09	0.12–0.25	0.09–0.26
<i>m</i> -Xylene	0.09–0.13	0.27–0.42	
<i>p</i> -Xylene	0.12–0.24	0.11	
1,2,3-Trimethylbenzene	0.06–0.07	0.15–0.18	0.32–0.45
1,2,4-Trimethylbenzene	0.05–0.08	0.36	0.05–0.11
1,3,5-Trimethylbenzene		0.60–0.64	

Les composés aromatiques

- Oxydation par OH des composés aromatiques produit des molécules polyfonctionnelles qui présentent des faibles pressions de vapeur $\Rightarrow$ production d'AOS
- Figure parmi les deux principales sources d'AOS dans l'atmosphère (avec l'ozonolyse des composés biogéniques)



Les COV oxygénés – 1. Les composés carbonylés

= aldéhydes + cétones

- **Les aldéhydes et cétones sont des composés clés de la photochimie atmosphérique :**

- ✓ **Composés primaires et secondaires** (principaux produits de première génération de l'oxydation des COV)
- ✓ **Source de radicaux HOx**
- ✓ **Précurseurs de photooxydants** (O₃, PAN)

- **Le formaldéhyde : le plus abondant des composés carbonylés**

*Ses concentrations peuvent atteindre plusieurs ppb en zone polluée
Il constitue une des 3 principales sources de radicaux OH*

- **Principaux puits atmosphériques : réaction avec OH et photolyse**

Composé	k(OH)	k(NO ₃)	τ_{OH} rural	τ_{OH} urbain	τ_{NO_3} rural	τ_{NO_3} urbain	$\tau_{photolyse}^*$
HCHO	1.0e-11	5.8e-16	14h	1.8h	200j	100j	9h
CH ₃ CHO	1.4e-11	2.4e-15	10h	1.3h	48j	24j	5h

* : fréquence de photolyse calculée pour un ensoleillement caractéristique de la France par temps clair

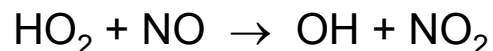
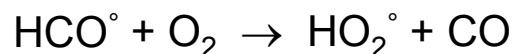
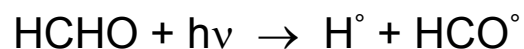
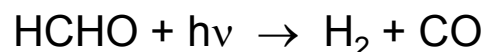
Les COV oxygénés – 1. Les composés carbonylés

- Les composés carbonylés sont facilement photolysables par les rayonnements ultraviolets et leur photolyse peut s'effectuer suivant quatre voies :



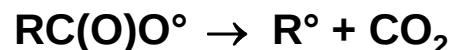
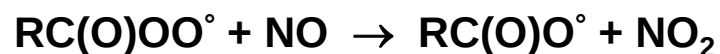
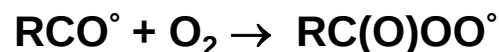
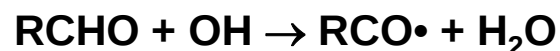
Voie (1) généralement majoritaire - très importante pour la photochimie troposphérique car produit des radicaux HOx et des PAN !

Exemple : photolyse du formaldéhyde



Les COV oxygénés – 1. Les composés carbonylés

- Oxydation des aldéhydes par OH :

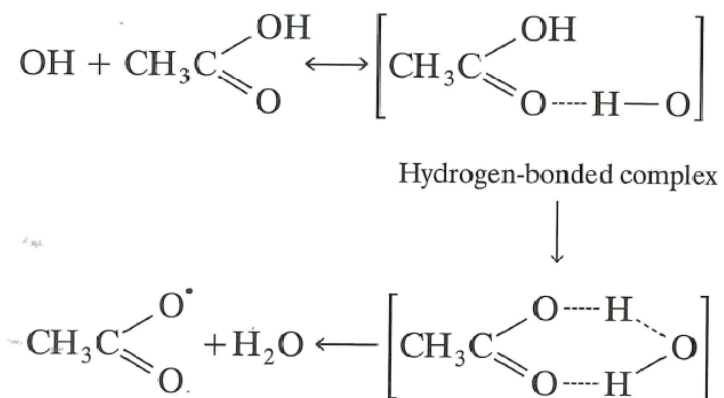


⇒ Formation de PAN (nitrates de peroxyacyle), composés cancérigènes + espèces réservoirs d'oxydes d'azote

- Oxydation des cétones par OH : procède comme l'oxydation des alcanes

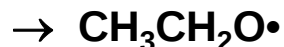
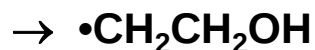
Les COV oxygénés – 2. Les acides organiques

- Composés de fin de chaîne d'oxydation peu réactifs en phase gazeuse
Durées de vie en phase gazeuse de l'ordre de plusieurs semaines
- Transfert et oxydation en phase aqueuse beaucoup plus rapides
- En phase gazeuse, arrachement de l'H de la fonction acide via la formation d'un complexe intermédiaire :



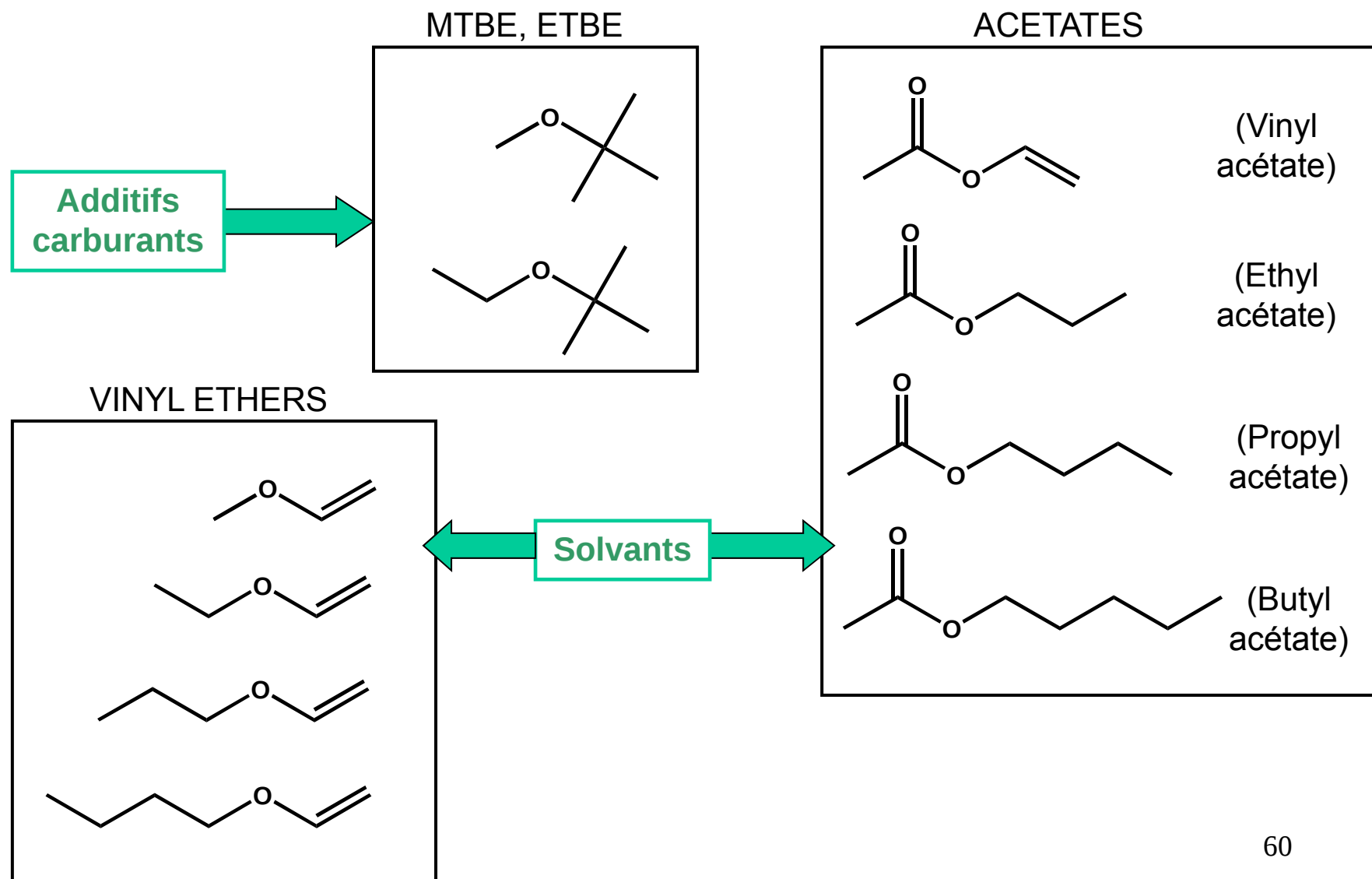
Les COV oxygénés – 3. Les alcools

- Composés qui ont suscité peu d'intérêt pendant longtemps
- depuis les années 90, **flux d'émission en pleine croissance dans les atmosphères urbaines du fait du développement des essences de substitution** (méthanol et éthanol)
- certains alcools intensément émis par la végétation - exemple : 2-méthyl –3-butèn-2-ol (MBO) (~3 Mt/an en Amérique du Nord)
- **Réaction avec OH prédomine pour les alcools saturés** – durées de vie de quelques heures voire de quelques dizaines d'heures
- pour les alcools insaturés tels que MBO, réactions avec O₃ et NO₃ sont significatives.
- Pour les alcools saturés, la réaction avec OH procède principalement par arrachement de l'H sur le C portant la fonction alcool :



Les COV oxygénés – 4. Les éthers et esters

- Utilisation croissante dans de nombreux secteurs industriels (formulation des solvants, carburants de substitution)



Les COV oxygénés – 4. Les éthers et esters

- Pas d'attaque possible sur la fonction oxygénée $\Rightarrow$ oxydants réagissent par arrachement ou addition sur la chaîne carbonée (comme pour les alcanes ou alcènes) ...
- ... mais **fonction oxygénée a un effet activant/désactivant sur la réactivité**
- *Exemple : fonction éther (-O-) active la réactivité des éthers vinyliques avec NO_3 (par rapport aux alcènes correspondants)*

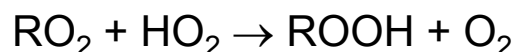
Groupe alkyle	$k(\text{alcènes} + \text{NO}_3)^{(*)}$ (R-CH=CH_2)	$k(\text{éthers} + \text{NO}_3)^{(*)}$ (R-O-CH=CH_2)
CH_3-	$(6.4 \pm 0.8) \cdot 10^{-15}$	$(7.2 \pm 1.5) \cdot 10^{-13}$
C_2H_5-	$(13.5 \pm 4.1) \cdot 10^{-15}$	$(13.1 \pm 2.7) \cdot 10^{-13}$
C_3H_7-	$(15 \pm 5) \cdot 10^{-15}$	$(13.3 \pm 3.0) \cdot 10^{-13}$
C_4H_9-	$(18 \pm 7) \cdot 10^{-15}$	$(17.0 \pm 3.7) \cdot 10^{-13}$

X 100

- En général, composés oxygénés saturés réagissent principalement avec OH – composés insaturés réagissent avec OH, NO_3 et O_3

Les COV oxygénés – 5. Les hydroperoxydes

- **Les hydroperoxydes sont des composés essentiellement secondaires** formés par l'oxydation des COV dans des zones très reculées où les concentrations de NO_x n'excèdent pas quelques dizaines de ppt



- principaux hydroperoxydes détectés dans l'atmosphère :



Méthyl hydroperoxyde
(MHP)

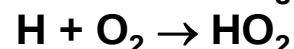
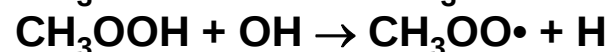
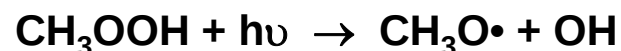


hydroxy-méthyl hydroperoxyde
(HMHP)



Ethyl hydroperoxyde
(EHP)

- **Principaux puits : photolyse, réaction avec OH et lessivage par les pluies**
- Réactivité avec OH et photolyse des hydroperoxydes assez mal connues même pour les plus petits (grandes incertitudes sur les rapports de branchements des différentes voies)



⇒ **Espèces réservoirs de HO_x**

⇒ **Composés clés de la chimie atmosphérique dans les zones reculées et dans la haute troposphère**

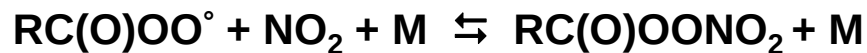
Les nitrates et peroxy nitrates organiques

- ✓ Nitrates : RONO_2
- ✓ Peroxynitrates : ROONO_2
- ✓ Peroxyacyl nitrates : RC(O)OONO_2

Présentent des réactivités et des durées de vie très différentes

- **Peroxyacyl nitrates (PANs)** : découverts en 1956 par Stephens et al, lors d'un smog photochimique

Formés par l'oxydation des aldéhydes en présence de NO_x ,



les PANs sont thermiquement instables : durée de vie du PAN à 298 K < 1h - à 215 K ~ 1 an

S'ils sont formés à basse t° ou transportés dans des régions froides, les PANs peuvent être transportés loin de leur zone de formation et se décomposer dans des régions plus chaudes = réservoirs de NO_x

- **Nitrates organiques :**

Formés par les réactions $\text{COV} + \text{NO}_3$ et $\text{RO}_2 + \text{NO}$

Composés stables thermiquement, les nitrates organiques réagissent avec les oxydants atmosphériques et sont photolysables

Durées de vie de l'ordre de quelques jours à un mois (nitrate de méthyle)

Espèces clés pour le transport de NO_x sur de longues distances

Principales références bibliographiques

- *Upper and lower atmosphere*, Finlayson-Pitts and Pitts, édition Academic Press
- *Les composés organiques volatils dans l'environnement*, Le Cloirec, édition Lavoisier
- *Atmospheric chemistry and Physics*, Seinfeld and Pandis, édition Wiley