



UNIVERSITE DE REIMS



UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE – ARDENNE

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Discipline: Physique – Chimie

Présentée à

L'UNIVERSITE DE REIMS

Par

Gisèle EL DIB

**DEGRADATION ATMOSPHERIQUE DES COMPOSES ORGANIQUES
VOLATILS CARBONYLES (AMIDES, ALDEHYDES AROMATIQUES) PAR
LE RADICAL NITRATE ET L'ATOME DE CHLORE ET REACTIVITE
ATMOSPHERIQUE DU RADICAL BENZYLPEROXYLE**

Thèse Soutenue publiquement le 4 décembre 2006 devant le jury:

LE BRAS G.	Directeur de recherche au CNRS à Orléans	Rapporteur
ORPHAL J.	Professeur à l'Université de Paris 12	Rapporteur
LE CALVE S.	Chargé de recherche au CNRS à Strasbourg	Rapporteur
MOORTGAT G. K.	Directeur de recherche au MPI (Mayence-Allemagne)	Examineur
TROUVE G.	Professeur à l'Université de Mulhouse	Examineur
DAUMONT D.	Professeur à l'Université de Reims	Examineur
CHAKIR A	Maître de conférences à l'Université de Reims	Directeur de thèse

à ma mère,

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au laboratoire GSMA de Reims dirigé par Mr. Alain Barbe. Je le remercie vivement pour son accueil et pour la confiance qu'il m'a témoignée.

Je tiens à remercier tout d'abord les différentes personnes qui composent le jury. Je suis reconnaissante envers Mr. Georges Le Bras, Mr. Johannes Orphal et Mr. Stéphane Le Calvé d'avoir accepté d'être rapporteurs. Je remercie également Mme Gwénaëlle Trouvé et Mr. Geert K. Moortgat qui me font le plaisir d'examiner ce travail et de participer à ma soutenance de thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à mon directeur de thèse Mr. Abdelkhalq Chakir qui a assuré l'essentiel de mon encadrement et m'a initié à la recherche. Merci pour sa très grande disponibilité et son aide qui m'ont permis de progresser dans les meilleures conditions pendant cette thèse ainsi que pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je souhaite adresser mes remerciements aux membres de notre équipe du GSMA: Mr. Jean Brion qui a bien voulu prendre quelques heures de sa retraite pour m'initier à l'analyse factorielle et pour l'intérêt permanent qu'il a manifesté pour mon travail, Mr. Dominique Daumont pour tous ses conseils et pour sa coopération durant la rédaction de ce mémoire. Je remercie également Mme Estelle Roth de son attention délicate et de son concours durant la rédaction. Je ne voudrais pas oublier Mme Barbara Poty pour tous ses « coups de mains » durant les manips.

J'adresse toute ma reconnaissance à Mr. Wahid Mellouki, directeur de recherche au CNRS à Orléans, pour m'avoir accueillie au LCSR - Orléans où j'ai réalisé une partie de ce travail; je le remercie pour son aide et ses conseils précieux, une pensée toute particulière pour Mme Véronique Daële pour sa présence et son aide efficace.

J'exprime aussi mes remerciements à tous les membres du GSMA avec lesquelles j'ai pu travailler.

J'aimerais exprimer ma gratitude envers la Région de Champagne Ardenne pour avoir financé cette étude de recherche doctorale.

Je terminerai enfin par une pensée très particulière pour ma mère, mon père, Jihad et Pascale qui, même dans leurs contrées lointaines libanaises, m'encourageaient fortement et m'écoutaient dans les moments difficiles. Je remercie Youssef de m'avoir soutenue et d'avoir eu les petites phrases qu'il fallait au bon moment. Je vous embrasse tous et je vous dédie ce travail !

Gisèle

Table des matières

Table des matières	1
Liste des figures	5
Liste des tableaux	11
INTRODUCTION	13
CHAPITRE I CONTEXTE ATMOSPHERIQUE	
I. Chimie troposphérique et problématique générale de la qualité de l'air	18
II. Les Composés Organiques Volatils (COV)	20
III. Les principales voies de dégradation des COV dans l'atmosphère	22
III.1 La photolyse directe	23
III.2 Réaction avec les oxydants atmosphériques	23
III.2.1 Réaction avec le radical OH	23
III.2.2 Le radical NO ₃	24
III.2.3 L'atome de chlore	25
III.2.4 L'ozone troposphérique	26
IV. Problématique des COV dans l'atmosphère	26
CHAPITRE II TECHNIQUES EXPERIMENTALES	
I. Etudes spectroscopiques	31
I.1. Détermination des sections efficaces d'absorption	31
I.2. Dispositifs expérimentaux	31
I.2.1. Dispositif à Reims: Monochromateur couplé à un photomultiplicateur	32
I.2.2. Dispositif à Orléans: Monochromateur couplé à des barrettes de diodes	33
I.2.3. Procédure expérimentale	34
II. Etude cinétique	35
II.1. Photolyse Laser couplée à un système de détection UV visible	35
II.1.1. Principe	35
II.1.2. Dispositif expérimental	36
II.1.3. Procédure expérimentale	39
II.1.4. Conditions expérimentales	39
II.2. Chambre de simulation atmosphérique (CSA)	40
II.2.1. Principe	40
II.2.2. Dispositif expérimental	41
II.2.3. Procédure expérimentale	44
CHAPITRE III LE RADICAL BENZYLPEROXYLE	
I. Généralités sur les radicaux peroxytes	46
I.1. Les principales voies réactionnelles des radicaux RO ₂	48
I.1.1. RO ₂ + NO _x	48
I.1.2. RO ₂ + HO ₂	49
I.1.3. Réactions mutuelles RO ₂ + RO ₂ ou entre radicaux peroxytes différents RO ₂ + R'O ₂	50
I.1.4. RO ₂ + NO ₃	51
I.2. Techniques expérimentales utilisées pour étudier les radicaux peroxytes	51
I.3. Méthode de détection de RO ₂	52
II. Importance atmosphérique des radicaux peroxytes aromatiques	53
III. Conditions expérimentales	55
IV. Analyses des signaux	57
IV.1. Méthode classique	60

IV.2.	Analyse factorielle (AF).....	61
IV.2.1.	Intérêt de l'analyse factorielle.....	62
IV.2.2.	Description de l'analyse factorielle.....	62
IV.3.	Déterminations cinétiques de la réaction mutuelle du radical benzylperoxy et de sa réaction avec le radical HO ₂	69
V.	Résultats.....	71
V.1.	Exploitation des données.....	71
V.1.1.	Méthode classique de détermination des sections efficaces, σ_{λ,RO_2}	71
V.1.2.	Analyse factorielle.....	72
V.2.	Simulation.....	74
V.2.1.	Réaction C ₆ H ₅ CH ₂ O ₂ + C ₆ H ₅ CH ₂ O ₂	74
V.2.2.	Réaction C ₆ H ₅ CH ₂ O ₂ + HO ₂	78
VI.	Discussion.....	83
VI.1.	Mécanisme réactionnel.....	83
VI.2.	Evaluation des erreurs.....	84
VI.2.1.	Erreurs aléatoires.....	85
VI.2.2.	Les erreurs systématiques.....	85
VI.3.	Comparaison avec la littérature.....	88
VI.3.1.	Sections efficaces.....	88
VI.3.2.	Les valeurs des constantes de vitesse k _I et k _{II}	89
VI.4.	Effets du groupement aromatique dans la structure du radical peroxy.....	91
VI.4.1.	Spectre UV.....	91
VI.4.2.	Paramètres cinétiques.....	92
VII.	Conclusion.....	95
CHAPITRE IV LES AMIDES		
I.	Généralités sur les amides.....	98
II.	Conditions expérimentales.....	101
III.	Résultats.....	104
IV.	Validation des paramètres cinétiques par simulation.....	111
V.	Discussion.....	115
V.1.	Evaluation des erreurs.....	115
V.2.	Comparaison avec la littérature.....	115
V.3.	Mécanisme.....	116
V.4.	Effet de la structure.....	117
V.5.	Comparaison avec les aldéhydes et les cétones correspondants.....	118
VI.	Implications atmosphériques.....	118
VII.	Conclusion.....	124
CHAPITRE V LES DIMETHYLBENZALDEHYDES		
I.	Généralités sur les aldéhydes.....	126
II.	Spectres d'absorption UV-Visible.....	129
II.1	Etude au GSMA.....	130
II.2	Etude au LCSR.....	132
II.3	Discussion.....	133
II.3.1	Caractéristiques générales des spectres.....	134
II.3.2	Comparaison avec d'autres aldéhydes aromatiques.....	134
II.3.3	Comparaison des spectres obtenus au GSMA et au LCSR.....	136
II.3.4	Sources d'erreurs:.....	137
II.4	Calcul des constantes de photolyse et implication atmosphérique.....	138
III.	Etude cinétique.....	139

III.1	Génération des atomes Cl.....	139
III.2	Principe de la méthode	139
III.3	Conditions expérimentales	140
III.4	Résultats	144
III.5	Discussion	147
III.5.1	Evaluation des erreurs	147
III.5.2	Comparaison avec la littérature	148
III.5.3	Mécanisme	148
III.5.4	Effet de la structure	149
III.5.5	Comparaison avec d'autres aldéhydes aromatiques.....	149
IV.	Implications atmosphériques.....	150
V.	Conclusion.....	151
CONCLUSION		
BIBLIOGRAPHIE		157
ANNEXE I: Provenance et pureté des composés utilisés et étudiés.....		171
ANNEXE II: Spectres des différentes espèces absorbantes utilisées dans nos expériences.....		173
ANNEXE III: Spectres d'émission des lampes dans la Chambre de simulation atmosphérique .		175
ANNEXE IV: Simulation des données expérimentales:.....		177
ANNEXE V: Analyse factorielle		179
ANNEXE VI: Sections efficaces des diméthyl benzaldéhydes par intervalles de 1 nm (cm ² molécule ⁻¹).....		199
ANNEXE VII: Conditions de la chromatographie en phase gazeuse.....		207
ANNEXE VIII: Choix des conditions expérimentales lors de l'enregistrement d'un spectre UV d'un composé:		209
ANNEXE IX: Calcul des débits gazeux		211
ANNEXE X: Publications et présentations relatives à cette thèse.....		215

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Emission de COVNM en France métropolitaine de 1998 à 2005.....	21
Figure I.2: Dégradation des COV.....	22
Figure I.3: Spectre solaire.....	23
Figure I.4: Spectre d'absorption du radical nitrate à température ambiante.....	25

Chapitre II

Figure II.1: Schéma du dispositif expérimental de Spectrométrie UV-Visible au GSMA.....	32
Figure II.2: Schéma du dispositif expérimental de Spectrométrie UV-Visible au LCSR.....	33
Figure II.3: Schéma du dispositif expérimental de photolyse laser.....	38
Figure II.4: La Chambre de Simulation Atmosphérique au LCSR.....	41
Figure II.5: Schéma du dispositif expérimental de la Chambre de Simulation Atmosphérique.....	42

Chapitre III

Figure III.1: Mécanisme de dégradation atmosphérique des composés organiques.....	47
Figure III.2: Comparaison entre la Densité Optique expérimentale en fonction du temps (points gris) et la Densité optique en fonction du temps obtenue par AF (points bleus. Les conditions expérimentales sont: T = 298 K, P = 102 Torr, $[\text{Cl}_2]_0 = 3,10 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} et $[\text{toluène}]_0 = 3,64 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3}	59
Figure III.3: Les spectres de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2$ (spectre de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2$ déterminé par AF et spectre de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2$ déterminé par la méthode classique).....	73
Figure III.4: Les spectres de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ (spectre de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ déterminé par AF et spectre de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ déterminé par Thiault et al. (2004)).....	73
Figure III.5: Profils des concentrations de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2$ obtenus par analyse factorielle et par la simulation. Conditions expérimentales: T = 298 K, P = 101 Torr, $[\text{Cl}_2]_0 = 3,90 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[\text{toluène}]_0 = 2,90 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3}	74
Figure III.6: Densité Optique en fonction du temps: accord modèle - expérience pour T = 298 K, P = 101 Torr, $[\text{Cl}_2]_0 = 3,90 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[\text{toluène}]_0 = 2,90 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3}	76

Figure III.7: Densité Optique en fonction du temps: accord modèle-expérience pour T = 323K Figure 7a: P = 100 Torr, $[\text{Cl}_2]_0 = 9,11 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[\text{toluène}]_0 = 3,41 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} . Figure 7b: P = 99,3 Torr, $[\text{Cl}_2]_0 = 4,90 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[\text{toluène}]_0 = 1,61 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3}	77
Figure III.8: Densité Optique en fonction du temps: accord modèle-expérience pour T = 353K Figure 8a: P = 100 Torr, $[\text{Cl}_2]_0 = 3,05 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[\text{toluène}]_0 = 3,41 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} . Figure 8b: P = 101 Torr, $[\text{Cl}_2]_0 = 3,02 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[\text{toluène}]_0 = 3,45 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3}	77
Figure III.9: Tracé de la densité optique en fonction du temps à 225 nm et T = 298 K pour $\tau = 0 - 0,5 - 1 - 2$	78
Figure III.10: Densité Optique en fonction du temps: accord modèle- expérience pour T = 298 K, P = 102 Torr, $[\text{Cl}_2]_0 = 3,00 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[\text{toluène}]_0 = 3,30 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[\text{CH}_3\text{OH}] = 6,60 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} ($\tau = 2$).....	80
Figure III.11: Densité Optique en fonction du temps: accord modèle-expérience pour T = 298 K, P = 100 Torr, $[\text{Cl}_2]_0 = 5,00 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[\text{toluène}]_0 = 2,40 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1,15 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} ($\tau \sim 0,5$).....	80
Figure III.12: Densité Optique en fonction du temps: accord modèle-expérience pour T = 323 K ($\tau \sim 1$) Figure 12a: P = 100 Torr, $[\text{Cl}_2]_0 = 6,34 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[\text{toluène}]_0 = 2,53 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[\text{CH}_3\text{OH}] = 2,53 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} . Figure 12b: P = 100 Torr, $[\text{Cl}_2]_0 = 5,33 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[\text{toluène}]_0 = 2,32 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[\text{CH}_3\text{OH}] = 2,29 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3}	81
Figure III.13: Densité Optique en fonction du temps: accord modèle-expérience pour T = 323 K ($\tau \sim 0,5$) Figure 13a: P = 101 Torr, $[\text{Cl}_2]_0 = 7,21 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[\text{toluène}]_0 = 2,53 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1,15 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} . Figure 13b: P = 101 Torr, $[\text{Cl}_2]_0 = 7,46 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[\text{toluène}]_0 = 2,36 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1,15 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3}	81

Figure III.14: Densité Optique en fonction du temps: accord modèle-expérience pour $T = 343 \text{ K}$, ($\tau \sim 1$) Figure 14a: $P = 100,5 \text{ Torr}$, $[\text{Cl}_2]_0 = 5,18 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3}$, $[\text{toluène}]_0 = 2,18 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3}$, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 2,15 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3}$. Figure 14b: $P = 97,5 \text{ Torr}$, $[\text{Cl}_2]_0 = 6,00 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3}$, $[\text{toluène}]_0 = 2,50 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3}$, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 2,55 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3}$.	82
Figure III.15: Densité Optique en fonction du temps: accord modèle-expérience pour $T = 343 \text{ K}$, ($\tau \sim 0,5$) Figure 15a: $P = 98 \text{ Torr}$, $[\text{Cl}_2]_0 = 5,88 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3}$, $[\text{toluène}]_0 = 2,77 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3}$, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1,30 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3}$ Figure 15b: $P = 97,5 \text{ Torr}$, $[\text{Cl}_2]_0 = 6,00 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3}$, $[\text{toluène}]_0 = 2,50 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3}$, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1,20 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3}$.	82
Figure III.16: Spectre de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2$ obtenu dans ce travail comparé à celui trouvé dans la littérature: (spectre de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2$ déterminé dans ce travail utilisant la méthode AF et spectre de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2$ déterminé par Nozière et al. (1994))	88
Figure III.17: Droites d'Arrhenius (k_I (Ce travail), k_I déterminée par Nozière et al. (1994), k_{II} (Ce travail), k_{II} déterminée par Nozière et al. (1994))	89
Figure III.18: Simulation de la densité optique en fonction du temps à 250 nm montrant l'effet du décalage entre la constante de vitesse k_I et la section efficace du benzaldéhyde déterminées dans ce travail et celles déterminées par Nozière et al. (1994). $P = 98 \text{ Torr}$, $[\text{Cl}_2]_0 = 5,88 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3}$, $[\text{toluène}]_0 = 2,77 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3}$.	90
Figure III.19: Spectres UV de différents radicaux peroxyles $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2$	92
Figure III.20: Droites d'Arrhenius des constantes de vitesse de la réaction mutuelle des radicaux peroxyles ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2$)	94
Figure III.21: Droites d'Arrhenius des constantes de vitesse de la réaction croisée des radicaux peroxyles ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2$) avec HO_2	94

Chapitre IV

<p>Figure IV.1: Décroissance de la densité optique (D.O) de NMP à 662 nm en fonction du temps (ligne continue: simulation - points: expérience) Les conditions expérimentales sont: $T = 280 \text{ K}$, $P = 132 \text{ Torr}$, $[F_2]_0 = 1,40 \times 10^{16} \text{ molécule cm}^{-3}$, $[HNO_3]_0 = 1,04 \times 10^{16} \text{ molécule cm}^{-3}$ et $[NMP]_0 = 4,97 \times 10^{14} \text{ molécule cm}^{-3}$</p>	105
<p>Figure IV.2: Logarithme de la densité optique (D.O) de NMP à 662 nm en fonction du temps (ligne continue: simulation -points: expérience). Les conditions expérimentales sont: $T = 280 \text{ K}$, $P = 132 \text{ Torr}$, $[F_2]_0 = 1,40 \times 10^{16} \text{ molécule cm}^{-3}$, $[HNO_3]_0 = 1,04 \times 10^{16} \text{ molécule cm}^{-3}$ et $[NMP]_0 = 4,97 \times 10^{14} \text{ molécule cm}^{-3}$</p>	105
<p>Figure IV.3a: Variation de la constante de vitesse de pseudo premier ordre, k_{ap}, en fonction de la concentration du DMF à différentes températures montrant l'effet de la température sur la réactivité</p>	106
<p>Figure IV.3b: Variation de la constante de vitesse de pseudo premier ordre, k_{ap}, en fonction de la concentration du DMA à différentes températures montrant l'effet de la température sur la réactivité</p>	106
<p>Figure IV.3c: Variation de la constante de vitesse de pseudo premier ordre, k_{ap}, en fonction de la concentration du DMP à différentes températures montrant l'effet de la température sur la réactivité</p>	107
<p>Figure IV.3d: Variation de la constante de vitesse de pseudo premier ordre, k_{ap}, en fonction de la concentration du NMP à différentes températures montrant l'effet de la température sur la réactivité</p>	107
<p>Figure IV.4a: Variation de la constante de vitesse de pseudo premier ordre, k_{ap}, en fonction de la concentration de l'amide à température ambiante montrant l'effet de la structure sur la réactivité</p>	108
<p>Figure IV.4b: Variation de la constante de vitesse de pseudo premier ordre, k_{ap}, en fonction de la concentration de l'amide à $T = 333 \text{ K}$ montrant l'effet de la structure sur la réactivité</p>	108
<p>Figure IV.5: Droites d'Arrhenius pour la réaction de NO_3 avec le DMF, le NMP, le DMP et le DMA</p>	110
<p>Figure IV.6a: Expérience – Simulation (points: expérience – ligne continue: simulation) $[HNO_3] = 1,95 \times 10^{16} \text{ molécule cm}^{-3}$, $[F_2] = 1,32 \times 10^{16} \text{ molécule cm}^{-3}$, $[DMF] = 8,60 \times 10^{14} \text{ molécule cm}^{-3}$, $P = 119 \text{ Torr}$, $T = 298 \text{ K}$</p>	113

Figure IV.6b: Expérience – Simulation (points: expérience – ligne continue: simulation) $[\text{HNO}_3] = 1,98 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} , $[\text{F}_2] = 1,05 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} , $[\text{DMF}] = 4,66 \times 10^{14}$ molécule cm^{-3} , $P = 117$ Torr, $T = 333$ K.....	113
Figure IV.6c: Expérience – Simulation (points: expérience – ligne continue: simulation) $[\text{HNO}_3] = 1,38 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} , $[\text{F}_2] = 1,55 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} , $[\text{DMA}] = 4,10 \times 10^{14}$ molécule cm^{-3} , $P = 116$ Torr, $T = 298$ K.....	113
Figure IV.6d: Expérience – Simulation (points: expérience, ligne continue: simulation) $[\text{HNO}_3] = 1,51 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} , $[\text{F}_2] = 1,10 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} , $[\text{DMA}] = 4,10 \times 10^{14}$ molécule cm^{-3} , $P = 123$ Torr, $T = 333$ K.....	113
Figure IV.6e: Expérience – Simulation (points: expérience – ligne continue: simulation) $[\text{HNO}_3] = 1,59 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} , $[\text{F}_2] = 1,63 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} , $[\text{NMP}] = 3,10 \times 10^{14}$ molécule cm^{-3} , $P = 152$ Torr, $T = 298$ K.....	114
Figure IV.6f: Accord Expérience – Simulation (points: expérience – ligne continue: simulation) $[\text{HNO}_3] = 1,36 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} , $[\text{F}_2] = 1,41 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} , $[\text{NMP}] = 3,40 \times 10^{14}$ molécule cm^{-3} , $P = 163$ Torr, $T = 333$ K.....	114
Figure IV.6g: Expérience – Simulation (points: expérience – ligne continue: simulation) $[\text{HNO}_3] = 1,50 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} , $[\text{F}_2] = 1,05 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} , $[\text{DMP}] = 3,54 \times 10^{14}$ molécule cm^{-3} , $P = 105$ Torr, $T = 298$ K.....	114
Figure IV.6h: Expérience – Simulation (points: expérience – ligne continue: simulation) $[\text{HNO}_3] = 6,30 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[\text{F}_2] = 1,03 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} , $[\text{DMP}] = 3,72 \times 10^{14}$ molécule cm^{-3} , $P = 113$ Torr, $T = 333$ K.....	114
Figure IV.7: Mécanisme d'oxydation du DMF initiée par le radical NO_3 et les produits secondaires stables attendus.....	120
Figure IV.8: Mécanisme d'oxydation du DMA initiée par le radical NO_3 et les produits secondaires stables attendus.....	121
Figure IV.9: Mécanisme d'oxydation du DMP initiée par le radical NO_3 et les produits secondaires stables attendus.....	122
Figure IV.10: Mécanisme d'oxydation du NMP initiée par le radical NO_3 et les produits secondaires stables attendus.....	123

Chapitre V

Figure V.1: Spectres d'absorption dans l'UV-visible du 2,4-DMB, du 2,5-DMB, du 2,6-DMB, du 3,4-DMB et du 3,5-DMB mesurés au GSMA-Reims.....	131
Figure V.2: Comparaison entre les spectres d'absorption UV-visible du 2,4-DMB, du 2,5-DMB, du 2,6-DMB, du 3,4-DMB et du 3,5-DMB mesurés au GSMA-Reims.....	132
Figure V.3: Comparaison entre les spectres d'absorption UV-visible du 2,4-DMB, du 2,5-DMB et du 3,5-DMB mesurés à Reims avec ceux mesurés à Orléans.....	133
Figure V.4: Comparaison entre les spectres d'absorption UV-visible des DMB mesurés au GSMA-Reims avec ceux des tolualdéhydes et benzaldéhyde mesurés au GSMA-Reims par Thiault et al. (2004)	135
Figure V.5: Comparaison entre les spectres d'absorption UV-visible de 2,5-DMB mesurés au GSMA-Reims à deux températures différentes: 323 et 354 K.....	137
Figure V.6: Test de pertes aux parois et de photolyse à 365 nm des DMB en présence des références (les lampes étaient allumées au bout de 60 minutes).....	143
Figure V.7: Test de pertes aux parois et de photolyse à 365 nm des composés références en présence des DMB (les lampes étaient allumées au bout de 60 minutes).....	143
Figure V.8: Réaction Cl + 2,4-DMB: cinétiques relatives à 298 K.....	146
Figure V.9: Réaction Cl + 2,5-DMB: cinétiques relatives à 298 K.....	146
Figure V.10: Réaction Cl + 3,5-DMB: cinétiques relatives à 298 K.....	147

Liste des tableaux

Chapitre III

Tableau III.1:	Conditions expérimentales	57
Tableau III.2:	Schéma Réactionnel utilisé dans la simulation	70
Tableau III.3:	Sections efficaces du radical benzylperoxy et des autres composés absorbants utilisées dans nos analyses.....	72
Tableau III.4:	k_I , k_{Ic} et les rapports de branchement en fonction de la température.....	74
Tableau III.5:	k_{II} en fonction de la température.....	79

Chapitre IV

Tableau IV.1:	Conditions expérimentales.....	102
Tableau IV.2:	Constantes de vitesse (k en 10^{14} ($\text{molécule}^{-1}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$)) obtenues dans ce travail pour les réactions de NO_3 avec le NMP, le DMA, le DMF et le DMP à différentes températures.....	109
Tableau IV.3:	Schéma Réactionnel utilisé dans la simulation	112
Tableau IV.4:	Durées de vie des amides étudiés vis à vis des différents oxydants	119

Chapitre V

Tableau V.1:	Conditions expérimentales utilisées dans la mesure des spectres des DMB.....	129
Tableau V.2:	Constantes de photolyse (J_p) et les durées de vie (τ_j) du 2,4-DMB, du 2,5-DMB, du 2,6-DMB, du 3,4-DMB et du 3,5-DMB	138
Tableau V.3:	Conditions expérimentales utilisées dans l'étude cinétique des DMB avec l'atome de chlore.....	141
Tableau V.4:	Réaction $\text{Cl} + \text{DMB}$: concentrations initiales, rapports $k_{\text{DMB}}/k_{\text{Réf}}$ et constantes de vitesse à 298 ± 3 K	145
Tableau V.5:	Durées de vie des DMB étudiés vis à vis de leur photolyse et leurs réactions avec OH et avec Cl	150

INTRODUCTION

Selon la définition officielle et légale (Loi sur l'air du 30 décembre 1997), la pollution atmosphérique est "l'introduction par l'Homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives". Si la Loi précise que la source de pollution est l'activité humaine, il ne faut pas négliger des phénomènes naturels, tels que le volcanisme, cause de gigantesques émissions.

Les principaux phénomènes dus à la pollution atmosphérique sont les pluies acides, le réchauffement de la planète, la destruction de la couche d'ozone stratosphérique, la pollution photochimique et l'eutrophisation. Certains polluants sont émis directement, d'autres sont produits par des réactions chimiques entre différents polluants dans l'atmosphère.

Les composés organiques volatils (COV), une catégorie de polluants, peuvent avoir des impacts directs (cancérogènes, tératogènes) ou indirects (contribution à la pollution photochimique et production de polluants secondaires) sur l'Homme et sur l'environnement.

L'étape d'initiation de la dégradation des COV dans l'atmosphère fait intervenir:

- Soit des radicaux libres tels que les radicaux OH, NO₃ et les atomes Cl.
- Soit des molécules principalement l'ozone.
- Soit par réactions photolytiques sous l'action du rayonnement solaire et conduit à la formation d'autres molécules, elles mêmes « polluantes ».

Il est donc nécessaire de réaliser des études de réactivité des COV dans l'atmosphère afin de connaître leur durée de vie et leur contribution dans la formation de l'ozone troposphérique et d'autres polluants secondaires. Les études au laboratoire qui portent sur la cinétique et sur la réactivité de ces composés tiennent une place importante dans la modélisation physico-chimique de l'atmosphère. En effet ces études servent principalement à fournir des paramètres cinétiques et mécanistiques pour alimenter les modèles atmosphériques. C'est dans ce domaine de recherche que se situe le présent travail, qui a pour

objectif l'étude des processus de dégradation de quelques COV dans l'atmosphère afin de définir leur devenir et d'estimer leur durée de vie atmosphérique.

Dans la première partie, nous avons présenté le contexte atmosphérique en décrivant d'une façon générale l'origine de la pollution dans la troposphère et ensuite les différentes sources de polluants et plus particulièrement les COV.

Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit les techniques expérimentales et les méthodologies employées pour réaliser nos études.

Le troisième chapitre présente l'étude faite sur le radical benzylperoxy $C_6H_5CH_2O_2$. Ce radical joue un rôle important dans l'oxydation atmosphérique du toluène, un des composés aromatiques majoritairement émis dans l'atmosphère. Dans ce chapitre, après une étude bibliographique générale sur les radicaux peroxy, nous rapportons les résultats des déterminations:

- du spectre d'absorption UV du radical benzylperoxy.
- des constantes de vitesse de sa réaction mutuelle et de sa réaction avec HO_2 en fonction de la température.

Le but de notre étude était, d'une part, d'enrichir les bases de données spectroscopiques et de diminuer les incertitudes cinétiques concernant le radical benzylperoxy, d'autre part, d'observer l'effet du substituant aromatique sur la réactivité du radical peroxy et de le comparer avec d'autres radicaux peroxy déjà étudiés. La technique expérimentale utilisée est la photolyse laser couplée à une détection par spectroscopie UV-visible résolue dans le temps. Pour compléter l'exploitation de nos résultats expérimentaux, nous avons utilisé une méthode numérique basée sur la technique de l'Analyse Factorielle (AF). A notre connaissance, c'est la première étude cinétique qui utilise l'AF dans l'exploitation des résultats obtenus par Photolyse Laser dans le domaine de la chimie atmosphérique.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons l'étude d'une deuxième catégorie de COV. Il s'agit de l'étude cinétique d'une série d'amides (*N,N*-diméthyl formamide, *N,N*-diméthyl acétamide, *N*-méthylpyrrolidinone, *N,N*-diméthyl proprionamide) avec le radical nitrate en fonction de la température (277-353 K). Le choix de ces composés a été guidé par le fait qu'ils sont susceptibles d'être présents dans l'atmosphère (polluants primaires et secondaires) et en raison de leur structure chimique. L'étude de leur réactivité a ainsi des applications à l'atmosphère et au développement de relations structure-réactivité. Ce travail présente la première étude cinétique des amides avec le radical nitrate en utilisant une

méthode absolue, la photolyse laser couplée à une détection par spectroscopie UV-visible résolue dans le temps. L'objectif principal de ce travail était de contribuer à améliorer la connaissance de la réactivité des amides dans l'atmosphère en évaluant d'une part l'importance de leur dégradation par le radical nitrate et d'une autre part en déterminant l'effet de la structure et de la température sur la réactivité. Ces résultats nous permettent de calculer les durées de vie des amides dans la troposphère.

Enfin, dans le cinquième chapitre, consacré à l'étude d'une troisième catégorie de COV, nous rapportons les résultats concernant:

- Les spectres d'absorption UV-visible de 5 isomères du benzaldéhyde: 2,4-diméthyl benzaldéhyde, 2,5-diméthyl benzaldéhyde, 2,6-diméthyl benzaldéhyde, 3,4-diméthyl benzaldéhyde et 3,5-diméthyl benzaldéhyde obtenus par deux techniques à systèmes de détection différents. L'objectif de ces études est de compléter les bases de données spectroscopiques, utilisables pour mesurer d'une part la concentration de ces composés sur le terrain et d'autre part, couplées aux mesures de rendement quantique, elles permettent de calculer la constante de photolyse atmosphérique de ces espèces. De plus, ces travaux constituent une étape préliminaire indispensable à l'étude cinétique.
- Les paramètres cinétiques de réactions de 3 isomères de diméthyl benzaldéhyde (2,4-diméthyl benzaldéhyde, 2,5-diméthyl benzaldéhyde et 3,5-diméthyl benzaldéhyde), avec l'atome Cl et d'en déduire l'effet de la structure de l'aldéhyde sur sa réactivité avec l'atome Cl. La technique expérimentale utilisée est la Chambre de Simulation Atmosphérique (CSA) du LCSR- Orléans.

Ces résultats nous permettent d'estimer les durées de vie des aldéhydes dans la troposphère via leur dégradation photolytique et leurs réactions avec l'atome Cl.

Ce travail présente la première étude en lien avec la photolyse atmosphérique et l'oxydation des diméthyl benzaldéhydes initiée par l'atome Cl.

CHAPITRE I

CONTEXTE ATMOSPHERIQUE

L'atmosphère se divise en trois grandes zones: l'homosphère (0 - 80 km), l'hétérosphère (80-300 km) et l'exosphère (>300 km). Nous distinguons diverses régions dans l'homosphère (0-80 km): la troposphère, la stratosphère, et la mésosphère, la troposphère étant la région la plus proche de la surface de la Terre.

L'atmosphère est composée principalement d'azote (78 %) et d'oxygène (21 %), ainsi que de petites quantités d'argon, de vapeur d'eau, de dioxyde de carbone, auxquels s'ajoutent de très petites quantités d'autres gaz, ainsi que des aérosols et des poussières. La plus grande part de cette atmosphère, soit 90 %, se trouve concentrée dans la troposphère. La troposphère s'étend de la surface jusqu'à environ 10 -15 km d'altitude. C'est dans cette couche qu'on trouve la plus grande partie des phénomènes météorologiques. Au fur et à mesure qu'on s'élève dans la troposphère, la température décroît de façon régulière d'environ 6 °C tous les 1000 mètres.

Les composés chimiques contenus dans cette partie de l'atmosphère sont en interaction directe ou indirecte avec les différents compartiments de l'environnement (biosphère, géosphère et hydrosphère). La chimie troposphérique décrit les interactions des composés présents dans l'atmosphère, qui résultent principalement des émissions provenant de la surface.

Ce chapitre présente une vue brève et générale de la chimie troposphérique et de la problématique générale de la qualité de l'air, des polluants les plus courants en particulier les composés organiques volatils et leurs impacts sur l'environnement et sur la santé humaine.

Finalement nous présentons les divers oxydants présents dans la troposphère et les différentes voies de dégradation des COV dans la troposphère.

I. Chimie troposphérique et problématique générale de la qualité de l'air

Les travaux de recherche en chimie atmosphérique ont été véritablement initiés par l'apparition de brouillards photochimiques toxiques dans les années 1960-1970 (dans les zones urbaines et péri-urbaines des grandes métropoles). Depuis, la chimie atmosphérique a connue des avancées très importantes pour comprendre l'évolution chimique de la composition de l'atmosphère. Des références décrivent en détails les progrès réalisés dans le domaine de la chimie atmosphérique (Finlayson-Pitts et al., 2000; Wayne, 1991a).

L'atmosphère évolue naturellement, mais à un rythme extrêmement lent. Cependant, depuis la révolution industrielle et l'énorme croissance démographique, les activités

humaines ont commencé à jouer un rôle non négligeable dans cette évolution. Ces activités produisent en effet de très grandes quantités de gaz et de poussières qui sont rejetées dans l'atmosphère, entraînant ainsi le déséquilibre des écosystèmes. Il est à noter que la quantité de ces rejets ou polluants est à l'état de trace par rapport à la composition totale de l'atmosphère. Cependant leur réactivité est très élevée, par conséquent leur impact atmosphérique est très important. Certains polluants sont émis directement (polluants primaires), d'autres dites secondaires sont produits par des réactions chimiques de polluants dans l'atmosphère. Selon leur nature, ces polluants peuvent avoir diverses conséquences sur notre environnement. Suivant leur rémanence, c'est à dire leur durée de vie dans l'atmosphère, et leur mode de propagation, les polluants émis dans l'atmosphère peuvent exercer différentes perturbations:

- Une pollution de proximité: elle est locale et immédiate; c'est la pollution dans les villes, aux abords des zones industrialisées ou fortement peuplées, ou des zones d'agriculture intensive. On peut citer l'apparition de brouillards photochimiques dus à de fortes productions d'espèces photooxydantes telles que l'ozone.

- Une pollution à distance: certains polluants sont transportés loin de leur source d'émission, parfois à des milliers de km; les manifestations les plus connues de cette pollution déplacée et différée sont les pluies acides et l'eutrophisation qui accélère, entre autres, la croissance des algues au détriment d'autres espèces.

- Une pollution planétaire: d'autres polluants n'ont pas d'action directe sur notre santé, mais ils interfèrent avec les mécanismes de régulation de notre planète, ce qui peut, à terme, entraîner de graves perturbations de nos modes de vie et des problèmes sanitaires d'une ampleur sans précédent; dans ce cadre on place le problème de la couche d'ozone dans la stratosphère et l'effet de serre.

Les polluants à effets chimiques regroupent les polluants acides, tels que CO, SO₂, les NO_x (NO, NO₂), NH₃, les gaz oxydants, principalement l'ozone troposphérique, et les COV. La plupart de ces polluants ont des effets sur la santé et notamment sur les systèmes respiratoires et cardio-vasculaires, à des degrés divers suivant l'importance de l'exposition et la résistance du sujet. Ils contribuent également à diverses perturbations de l'environnement, comme l'acidification, l'eutrophisation, les phénomènes de smog photochimique, les changements climatiques.

Mon travail de thèse portant sur l'évolution de certains COV dans la troposphère, leurs sources et leurs effets sont détaillés dans la suite.

II. Les Composés Organiques Volatils (COV)

Sources: Le terme COV est défini par l'arrêté ministériel du 1^{er} mars 1993 comme tout composé contenant du carbone et de l'hydrogène, à l'exclusion du méthane, et qui peut être substitué par d'autres atomes comme les halogènes, l'oxygène, le soufre, l'azote ou le phosphore. La directive européenne du 11 mars 1999 (Journal Officiel, (1999)) complète cette définition en considérant comme COV « *tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières* ». Aux Etats-Unis, le seuil de tension de vapeur retenu est bien plus faible puisqu'il est de 0,13 Pa. Cette définition est relative aux propriétés physico-chimiques des COV, mais certains auteurs relient la définition des COV à leurs effets sur l'environnement ou à leurs utilisations dans l'industrie. Les COV sont caractérisés par leur grande diversité, tant en ce qui concerne la nature des sources, leur abondance, leur réactivité et les chaînes d'oxydation qu'engendre leur dégradation.

L'origine des COV présents dans l'atmosphère est multiple (Figure I.1). En effet, ce sont des composés émis:

- Par des sources naturelles: les processus géologiques ou biologiques tant animal que végétal (Dumergues, 2003).
- Par des sources anthropiques liées aux activités humaines: du fait de leur utilisation directe dans les procédés industriels, majoritairement sous la forme de solvants mais aussi de façon indirecte lors des processus de combustion (Ils sont émis par l'évaporation des bacs de stockage pétroliers, le remplissage des réservoirs automobiles, les procédés industriels, l'application des peintures et des encres, le nettoyage des surfaces métalliques et des vêtements,...).

On distingue aussi les COV « polluants primaires » (directement émis dans l'atmosphère) des COV « polluants secondaires » (issus de l'oxydation des COV primaires).

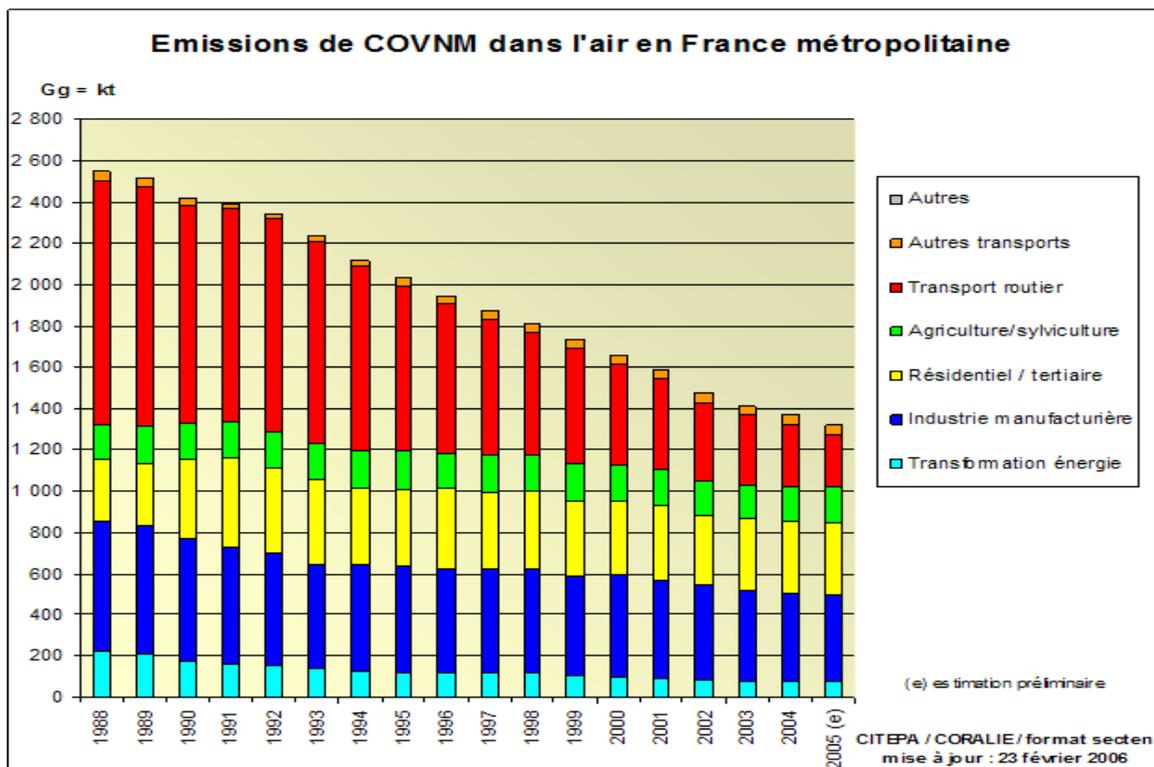


Figure I.1: Emission de COVNM en France métropolitaine de 1998 à 2005 (site internet CITEPA)

Les COV émis dans l'atmosphère vont participer à des réactions chimiques conduisant à la formation de polluants photochimiques comme l'ozone, et de photooxydants nocifs comme le PAN et à la formation in fine de CO₂. Ces différents polluants ont un certain nombre d'effets sur l'environnement.

- **Effets sur le bâti:** l'ozone agit sur les matériaux en provoquant un vieillissement prématuré des caoutchoucs et des plastiques (Le Cloirec, 1998).
- **Effets sur la flore:** Le PAN formé par la dégradation de quelques COV se dépose sur les feuilles des plantes et empêche la plante de respirer. Il provoque aussi la réduction de l'activité de la photosynthèse et de la durée du cycle végétatif.
- **Effets sur le climat:** La dégradation des COV conduit à la formation des gaz à effet de serre (CO₂, O₃) qui favorisent l'augmentation de la température globale de la Terre et conduit à la formation des CFCs qui agissent directement sur l'effet de serre.

secondaire comme les aldéhydes, l'ozone et le PAN.

III.1 La photolyse directe

La Figure I.3 présente le rayonnement solaire qui atteint la troposphère. Ce rayonnement est situé dans le visible et le proche UV (290-800) nm. La photolyse directe est une voie d'élimination atmosphérique des COV qui absorbent le rayonnement dans le domaine spectral visible et le proche UV. Le taux de photodissociation est fonction de la section efficace d'absorption $\sigma(\lambda)$ du rendement quantique primaire de photolyse $\Phi(\lambda)$ et du flux actinique solaire $I(\lambda)$.

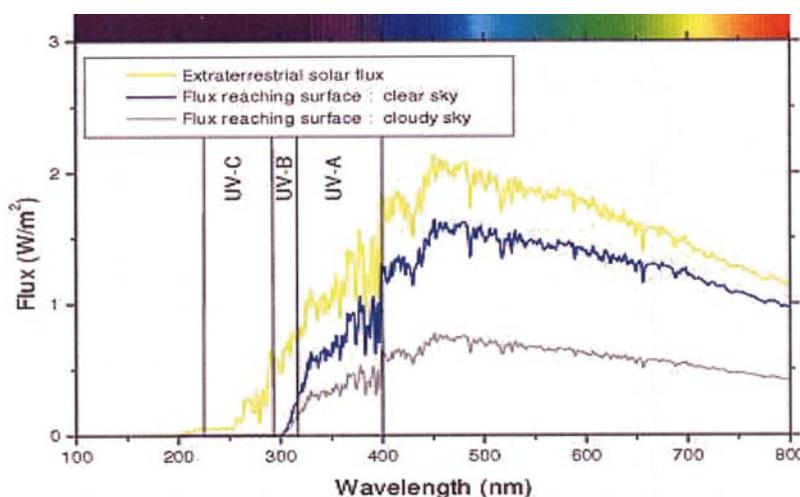


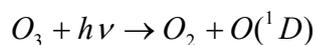
Figure I.3: Spectre solaire (Turpin, 2004)

III.2 Réaction avec les oxydants atmosphériques

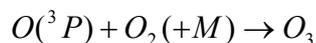
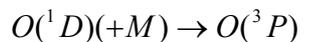
III.2.1 Réaction avec le radical OH

Le radical OH est le principal oxydant troposphérique. Il contrôle la durée de vie d'une grande partie des composés émis dans l'atmosphère. Sa concentration troposphérique moyenne est estimée à 1×10^6 sur 24 heures ou 2×10^6 radicaux cm^{-3} sur 12 heures (Hein et al., 1997).

Le radical OH provient en partie de la photodissociation de O_3 ($\lambda > 340$ nm):

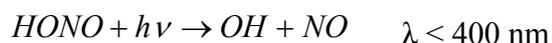


Seule une petite fraction des atomes $O(^1D)$ réagit avec H_2O pour produire OH , l'autre fraction donnant l'oxygène atomique dans son état fondamental $O(^3P)$:

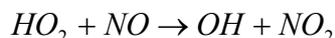
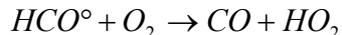
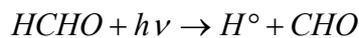


Le radical OH peut aussi être formé dans les zones polluées par les processus suivants:

- La photolyse de $HONO$ et de H_2O_2



La photooxydation des COV conduit à la formation des radicaux OH en particulier la photolyse du formaldéhyde suivie de la production de radicaux hydroperoxydes HO_2 à partir de l'oxydation de H° et HCO° :



III.2.2 Le radical NO_3

L'existence du radical nitrate a été prouvée dès 1881 par Hautefeuille et al., (1881). Il n'a depuis cessé d'être l'objet de nombreuses études spectroscopiques et cinétiques. Ce radical est l'un des principaux photooxydants atmosphériques nocturnes. Le jour il se photolyse rapidement en raison de son absorption intense dans le visible (Figure I.4).

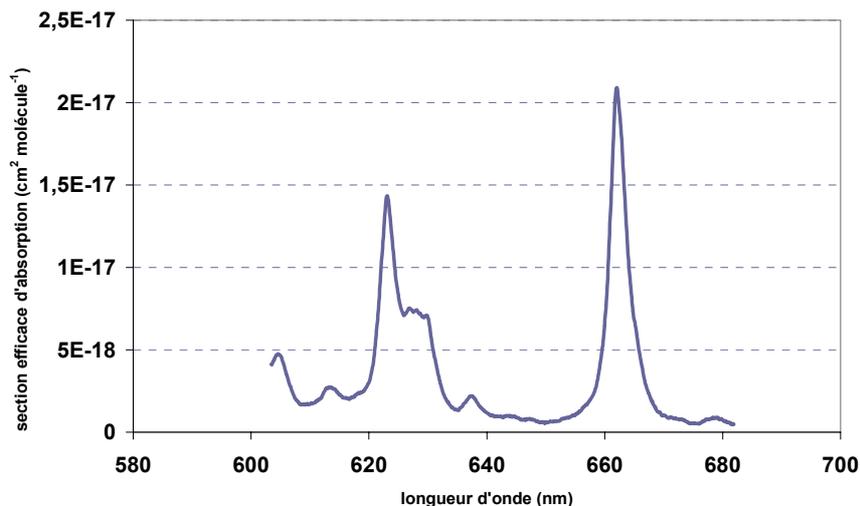
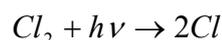
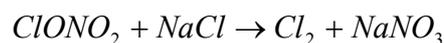
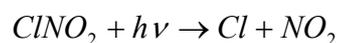
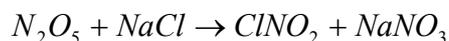


Figure 1.4: Spectre d'absorption du radical nitrate à température ambiante (Wängberg et al., 1997)

La réaction du dioxyde d'azote et de l'ozone $NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$ est la nuit la principale source de NO_3 qui initie l'oxydation de COV notamment les COV insaturés. La teneur troposphérique en NO_3 en milieu modérément pollué peut atteindre quelques centaines de pptv (Wayne et al., 1991b).

III.2.3 L'atome de chlore

Sa présence est principalement observée dans les atmosphères marines ou côtières car il se forme par réaction faisant intervenir des aérosols de sel marin:

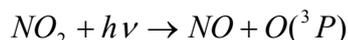


Comparés à OH et NO_3 , le chlore atomique a une concentration atmosphérique faible ($\leq 10^5 \text{ cm}^{-3}$ (Spicer et al., 1998)). Mais sa réactivité étant importante, les processus d'oxydation des COV initiés par Cl peuvent être compétitifs dans les atmosphères marines ou sa concentration est suffisamment élevée.

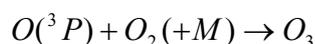
III.2.4 L'ozone troposphérique

La présence d'une double liaison sur un COV peut rendre l'oxydation par l'ozone possible.

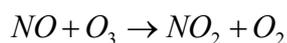
L'ozone est produit par la photolyse de NO_2 à des longueurs d'onde comprises entre 300 et 400 nm:



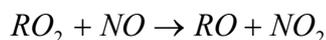
suivie de la réaction de l'atome d'oxygène $\text{O}({}^3\text{P})$ avec une molécule O_2 pour former l'ozone:



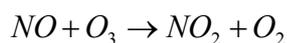
NO , à son tour, peut réagir avec O_3 pour former NO_2 ce qui établit un état quasi-stationnaire entre O_3 , NO et NO_2 .



La présence des COV perturbe cet équilibre par l'intermédiaire des radicaux peroxydes RO_2 car ces derniers réagissent principalement avec NO pour l'oxyder en NO_2 :



Cette réaction entre en concurrence avec la réaction:



ce qui entraîne une accumulation de O_3 dans la troposphère.

IV. Problématique des COV dans l'atmosphère

Comme on vient de le voir, les COV subissent des transformations chimiques initiées par les photooxydants atmosphériques. Ces réactions chimiques conduisant à la formation des polluants photochimiques secondaires tels que l'ozone et de nouveaux COV tels que les aldéhydes, et les composés organiques nitrés, réservoirs d'oxydes d'azote. Ces mécanismes sont responsables des pointes estivales de pollution par l'ozone sur de vastes superficies qui peuvent toucher des zones éloignées des agglomérations ou des zones industrielles. Cette pollution atmosphérique induite et les oxydes d'azote par les COV est un problème qui

préoccupe les pouvoirs publics et la population en raison des effets néfastes qu'elle engendre sur la santé de l'homme et de son environnement. Plusieurs rapports ont été demandés par les ministères concernés pour faire le point sur les risques sanitaires liés à la pollution atmosphérique:

- rapport du Haut Comité de la Santé Publique (juin 2000): "Politiques publiques, pollution atmosphérique et santé".
- rapport de l'Agence française de sécurité sanitaire environnementale (AFSSE, en décembre 2004): "Impact sanitaire de la pollution atmosphérique urbaine".

Par ailleurs des protocoles ont été élaborés pour limiter l'utilisation des COV (protocole de Genève 1991). Les pays signataires de ce protocole s'engagent à prendre des mesures pour réduire l'émission des COV et leurs flux transfrontaliers. Pour respecter ces engagements il est important de développer de techniques qui nous permettent de détecter et de quantifier la présence des COV et de trouver des procédés possibles de réduction de leurs émissions dans la troposphère en offrant un meilleur compromis coût/efficacité. Pour atteindre ces objectifs, il est essentiel aussi d'évaluer et suivre avec précision la transformation chimique de ces composés dans l'atmosphère.

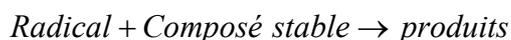
Ce travail s'inscrit dans ce contexte. Il porte sur l'étude cinétique des:

- Réactions initiales d'oxydation de composés carbonylés (amides, aldéhydes aromatiques).
- Réactions de radicaux intermédiaires jouant un rôle déterminant dans la photooxydation de ces composés (radical benzylperoxy).

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce travail, deux types de réactions sont étudiés:



Ces études ont été réalisées soit par une méthode relative soit par une méthode absolue.

Dans la méthode relative, l'évolution du réactif (composé stable) par réaction avec un radical est suivie en se référant à un composé dont la cinétique de réaction avec ce même radical est bien connue.

Dans la méthode absolue, l'évolution du réactif (radical) est suivie en fonction du temps par détection optique. Des études spectroscopiques sont nécessaires pour, d'une part quantifier le milieu réactionnel et pour, d'autre part connaître les propriétés optiques des composés étudiés.

Au cours de ce travail, nous avons utilisé plusieurs dispositifs expérimentaux afin de réaliser des études spectroscopiques et cinétiques.

Sur le plan spectroscopique, deux détections différentes ont été mises en oeuvre afin de déterminer les paramètres spectroscopiques avec une bonne précision:

- Un monochromateur couplé à un Photomultiplicateur (GSMA-Reims)
- Un monochromateur couplé à une barrette de diodes (LCSR-Orléans)

Sur le plan cinétique, deux techniques expérimentales ont été utilisées:

- Un dispositif de photolyse laser couplé à un système de détection UV-visible (GSMA-Reims) qui permet d'obtenir la constante de vitesse des réactions par une méthode absolue.

- Une chambre de Simulation Atmosphérique (CSA) (LCSR-Orléans) qui permet de déterminer des constantes de vitesse par une méthode relative.

Le principe de ces différentes techniques ainsi que les procédures expérimentales sont décrits dans ce chapitre. Les conditions expérimentales seront précisées lors de l'étude de chaque composé.

I. Etudes spectroscopiques

L'objectif de ces études était de déterminer les spectres d'absorption UV-visible des composés étudiés.

Comme nous l'avons déjà mentionné, ces études sont importantes puisqu'elles doivent compléter les bases de données spectroscopiques utilisées pour mesurer d'une part la concentration de ces composés sur le terrain et d'autre part, couplées aux mesures de rendement quantique, elles permettent de calculer la constante de photodissociation atmosphérique de ces espèces.

De plus, ces travaux constituent une étape préliminaire indispensable à l'étude cinétique proprement dite, car ils permettent de déterminer le domaine spectral adapté à nos études cinétiques et de quantifier la concentration de ces composés dans le milieu réactionnel.

I.1. Détermination des sections efficaces d'absorption

La détermination des sections efficaces d'absorption est réalisée en phase gazeuse à l'aide de la relation de Beer-Lambert dont le principe est le suivant: un rayon lumineux traverse une cellule contenant un composé gazeux à la concentration C (molécule cm^{-3}) le long d'un trajet optique égal à L cm. Si $I_{0\lambda}$ est l'intensité du rayon lumineux incident et I_λ son intensité à la sortie pour une longueur d'onde λ donnée, alors l'absorbance A_λ égale à la densité optique ($D.O_\lambda$) s'écrit:

$$A_\lambda = D.O_\lambda = \ln(I_{0\lambda} / I_\lambda) = \sigma_\lambda . L . C$$

où σ_λ représente la section efficace d'absorption du composé à la longueur d'onde λ . La concentration C de l'échantillon est déduite de l'équation des gaz parfaits: $PV = n RT$ où R est la constante des gaz parfaits et n le nombre de moles du composé dans les conditions de pression (P) et de température (T) considérées.

I.2. Dispositifs expérimentaux

Les spectres d'absorption UV- visible ont été mesurés à Reims et à Orléans par deux techniques différentes.

I.2.1. Dispositif à Reims: Monochromateur couplé à un photomultiplicateur

Le dispositif expérimental est représenté sur la Figure II.1. Le faisceau émis par une lampe à deutérium (200 – 400) nm est focalisé à l'entrée d'un spectrophotomètre (Jobin-Yvon HR 640). Ce spectrophotomètre est équipé d'un monochromateur de type Czerny-Turner (2400 traits/mm, dispersion $0,26 \text{ nm mm}^{-1}$). Dans le dispositif retenu, le monochromateur est placé avant la cellule d'absorption, ce qui présente l'avantage de n'envoyer dans celle-ci que le rayonnement monochromatique mesuré, limitant ainsi la photolyse éventuelle des gaz étudiés. A la sortie du monochromateur, le faisceau est divisé en deux: un faisceau de référence (contrôle de la stabilité de la lampe: $I_{0,\text{réf}}(\lambda)$) et un faisceau de travail qui passe dans une cellule d'absorption en pyrex ($I_0(\lambda)$ et $I(\lambda)$). La détection de ces faisceaux est faite par deux photomultiplicateurs (Hamamatsu R955). Le contrôle des paramètres du spectromètre, l'acquisition des données ainsi que leur traitement se font par ordinateur. L'ouverture de la fente du monochromateur peut varier de 80 à 180 μm , ce qui donne une résolution spectrale variant de 0,05 à 0,2 nm. Le calibrage en longueur d'onde est réalisé à l'aide d'une lampe spectrale à mercure sous basse pression. La précision du spectrophotomètre est estimée à $\pm 0,02 \text{ nm}$. La pression dans la cellule est mesurée par un capteur MKS Baratron (0–10) Torr et la température est régulée entre 25 et 100 $^{\circ}\text{C}$ à l'aide de résistances chauffantes.

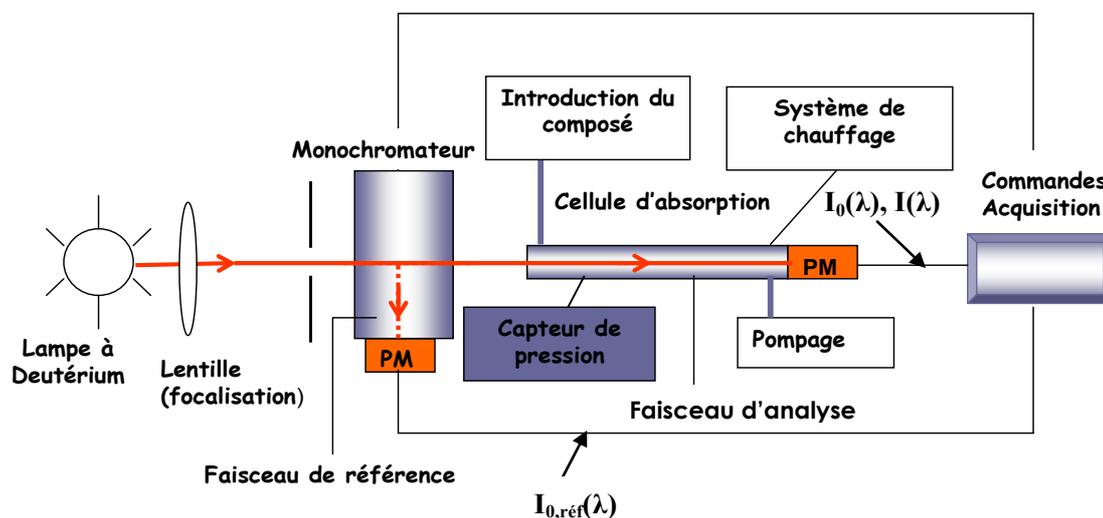


Figure II.1: Schéma du dispositif expérimental de Spectrométrie UV-Visible au GSMA

Nous avons fait varier le trajet optique en utilisant différentes cellules en pyrex de longueurs différentes (49,6 cm et 180 cm). A noter que ce montage à double faisceau permet

de corriger les éventuelles fluctuations de la source. Soient $I_{0,\text{réf}}(\lambda)$ et $I_0(\lambda)$ les intensités des faisceaux de référence et d'analyse respectivement à vide et $I_{\text{réf}}(\lambda)$ et $I(\lambda)$ les intensités transmises correspondantes à une concentration connue du composé à étudier. Le bruit de fond est soustrait des intensités incidentes et transmises. La transmittance est $(I_{0,\text{réf}}(\lambda)/I_0(\lambda))/(I_{\text{réf}}(\lambda)/I(\lambda))$. Cela nous permet de corriger la fluctuation de la source et de minimiser les effets de décalage de la ligne de base.

1.2.2. Dispositif à Orléans: Monochromateur couplé à des barrettes de diodes

Les mesures des sections efficaces sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre couplé à des barrettes de diodes.

Une lampe à deutérium (30W) émet au travers d'une cellule d'absorption en pyrex, à double paroi, de longueur $L=100$ cm et de diamètre intérieur = 2,5 cm (les fenêtres étant en quartz). Le faisceau est focalisé en sortie sur la fente d'entrée d'un spectromètre d'absorption Chromex équipé d'un réseau (1800 traits/mm) qui disperse la lumière sur un détecteur composé de 1024 diodes (Princeton Instrument, Inc). Des informations spectroscopiques simultanées sur un large domaine de longueurs d'onde sont ainsi recueillies. L'emploi d'une barrette de diodes permet une mesure simultanée sur toute l'étendue du spectre. Le dispositif est représenté sur la Figure II.2.

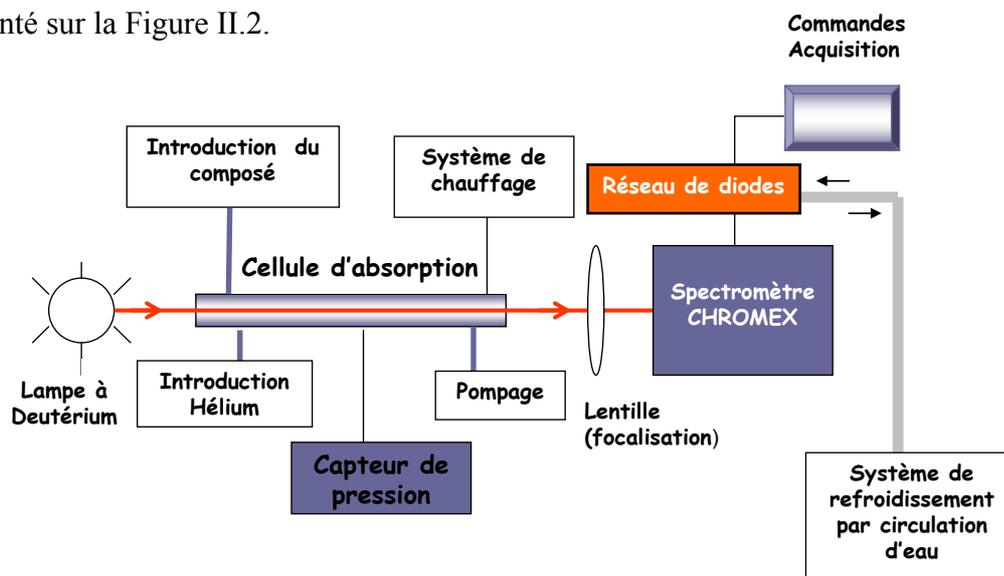


Figure II.2: Schéma du dispositif expérimental de Spectrométrie UV-Visible au LCSR

La régulation de la température est assurée par la circulation d'un fluide (eau) entre les deux parois de la cellule ce qui permet de maintenir l'ensemble du montage à la température

retenue pendant toute la durée de la manipulation (variation $\pm 1^\circ\text{C}$). La pression est mesurée par un capteur de pression MKS Baratron opérant dans le domaine (0-10) Torr. Le contrôle des paramètres du spectromètre, l'acquisition des données ainsi que leur traitement se font par ordinateur. L'ouverture de la fente d'entrée du spectromètre est choisie entre 40 et 80 μm et la résolution spectrale est de 0,1 nm. Le spectromètre est calibré dans la région spectrale de travail (200-400) nm à l'aide des raies émises par des lampes à Zinc (213,8 nm) et à mercure (253,7; 296,7; 313,2; 365,0) nm. Le domaine spectral étudié est décomposé en sections d'environ 40 nm en tenant compte d'un recouvrement de l'ordre de 10 nm entre les différentes zones pour obtenir un bon ajustement. L'accumulation d'une moyenne de 45 balayages de chaque section est réalisée de façon à minimiser les bruits aléatoires.

Ce système permet l'acquisition du spectre du composé en temps réel, une représentation en 3 dimensions (temps, absorbance, longueur d'onde) et une caractérisation des composés par leur spectre.

I.2.3. Procédure expérimentale

Avant chaque manipulation, deux opérations sont effectuées:

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

On enregistre ensuite l'intensité émise par la lampe à deutérium (cuve vide), de laquelle on soustrait le bruit de fond, d'où l'obtention de $I_0(\lambda)$. Le composé à étudier est alors introduit dans la cellule et sa concentration est déterminée par la mesure de la pression en appliquant la relation des gaz parfaits: $C = 3,24 \times 10^{16} \times (298/T) \times P$ où C est la concentration du composé (molécule cm^{-3}), P la pression mesurée en Torr et T la température en K. On enregistre l'intensité transmise $I(\lambda)$ après la traversée de la cellule contenant le composé. La section efficace du composé ainsi que sa tension de vapeur influent sur le domaine de pression choisi.

Par ailleurs, un certain nombre de précautions s'imposent pour minimiser les sources d'erreur sur la détermination des spectres d'absorption:

- Vérification de la stabilité de la lampe à deutérium (cette stabilisation demande environ 2 heures).

- Avant chaque enregistrement: calibration en λ du monochromateur à l'aide des raies atomiques de référence (Hg, Cd, Cs, Zn) choisies en fonction du domaine spectral étudié.
- Elimination par distillation sous vide des impuretés éventuellement présentes dans les produits. Dans l'annexe 1 sont cités les différents réactifs utilisés dans nos expériences ainsi que leur provenance et leur taux de pureté.
- Recherche des conditions expérimentales optimales (pression de vapeur et longueur du trajet optique) afin d'obtenir une densité optique comprise entre 0,5 et 2, domaine où l'erreur sur la section efficace est minimum.
- Pour un même domaine spectral, plusieurs expériences indépendantes sont réalisées au cours desquelles l'intensité transmise $I(\lambda)$ est mesurée pour différentes concentrations du composé. La valeur moyenne de ces différentes déterminations fournit alors la valeur de la section efficace pour la longueur d'onde considérée.
- A la fin de l'expérience, la stabilité de $I_0(\lambda)$ est vérifiée.
- Les expériences sont réalisées en statique et en écoulement dynamique afin d'évaluer les phénomènes d'adsorption éventuels aux parois de la cellule et de pouvoir les prendre en compte lors du traitement des résultats.

II. Etude cinétique

Comme il a été signalé précédemment, deux dispositifs expérimentaux ont été mis en oeuvre.

II.1. Photolyse Laser couplée à un système de détection UV visible (Mesure en absolu des constantes de vitesse de réaction des COV)

Nous avons utilisé cette technique dans deux études différentes, la dégradation du radical benzylperoxyl par ses réactions avec lui même et le radical HO_2 (chapitre III) et la réaction d'une série d'amides avec le radical NO_3 (chapitre IV).

Le dispositif expérimental est décrit en détails ci-dessous et l'appareillage est représenté sur la Figure II.3.

II.1.1. Principe

La technique de Photolyse Laser consiste à générer les radicaux dont nous voulons étudier la cinétique en photolysant de manière périodique un précurseur présent dans le

milieu réactionnel. La longueur d'onde de photolyse du laser est choisie en fonction du précurseur.

La connaissance préalable des spectres d'absorption des réactifs et toutes les espèces susceptibles d'être présentes dans le milieu réactionnel est nécessaire. Elle nous permet de déterminer le domaine spectral adapté à nos études cinétiques afin d'éviter d'une part toute autre photolyse que celle du précurseur et d'autre part une éventuelle interférence entre les spectres des espèces absorbant dans le même domaine. Dans l'annexe 2, sont représentés les spectres des différentes espèces absorbantes que nous avons utilisées. Il s'agit donc de suivre en temps réel l'évolution des espèces absorbantes dans le milieu réactionnel, la technique d'analyse étant l'absorption optique. Les données sont transformées en signal représentant la variation de la densité optique de l'espèce absorbante en fonction du temps. Le traitement de ce signal nous permet d'extraire les paramètres cinétiques recherchés.

Cette technique offre plusieurs avantages. En effet elle permet de:

- Travailler dans un large domaine de conditions expérimentales: la température peut varier de -40 à $+90^{\circ}\text{C}$, la pression de quelques Torr à la pression atmosphérique, le temps de séjour du mélange gazeux de 1 seconde à une dizaine de secondes; l'énergie du laser peut être modifiée pour contrôler la concentration initiale des radicaux.
- Générer des radicaux en un temps très court devant le temps de leur consommation.
- Suivre en temps réel l'évolution du milieu réactionnel.
- Étudier des réactions très rapides permettant de s'affranchir des réactions hétérogènes, le temps de la réaction étant court devant le temps de transfert des espèces aux parois.
- Réaliser des expériences répétitives afin de minimiser l'effet du bruit sur le signal.
- Enregistrer les données au voisinage de $t = 0$ même dans le cas des réactions rapides minimisant ainsi la perte d'informations au voisinage de $t = 0$.
- Travailler dans un régime pseudo-statique ou dynamique évitant l'accumulation des produits et des impuretés dans le milieu réactionnel.

II.1.2. Dispositif expérimental

Les radicaux nécessaires pour amorcer les réactions à étudier sont générés en un temps très court par le faisceau laser qui traverse le milieu réactionnel. Les concentrations des

espèces absorbantes (domaine UV-Visible) dans le milieu réactionnel sont suivies en temps réel par mesure de la variation de leur densité optique en fonction du temps. De ce signal, on extrait les paramètres cinétiques recherchés.

L'appareillage utilisé est composé des éléments suivants:

Le réacteur de photolyse:

Le réacteur est une cellule en pyrex à double paroi dont les fenêtres sont en quartz. La cellule est d'une longueur de 56 cm et d'un diamètre intérieur de 2,5 cm. Elle est traversée par deux faisceaux décrits dans la partie suivante: un faisceau laser de photolyse et un faisceau d'analyse. La circulation d'un fluide (éthanol, eau) entre les deux parois de la cellule permet de réguler la température du milieu réactionnel. Cette régulation est obtenue grâce à un thermostat LAUDA Ultras RUK dont l'amplitude en température varie de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$, avec une variation de température ne dépassant pas $\pm 0,05\text{ }^{\circ}\text{C}$ et un débit du fluide régulé à environ 15 L/min. La température dans la cellule est donnée par deux sondes Platine (Pt 100-DIN 43760) positionnées aux deux extrémités de la cellule (à l'entrée et à la sortie des gaz). Ces sondes peuvent mesurer des températures variant de $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le gradient de température ne dépasse pas $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ durant nos expériences.

Système d'introduction des réactifs:

Il est composé de débitmètres massiques préalablement calibrés en mesurant la variation de la pression dans un volume donné. Ils servent à contrôler les débits des différents réactifs gazeux introduits dans le milieu réactionnel. Pour les réactifs en phase liquide, nous avons introduit le composé liquide dans un bulleur dans lequel nous avons fait circuler une faible fraction du flux du gaz vecteur (N_2), dont le débit est contrôlé par un débitmètre, qui traverse le composé liquide et entraîne sa vapeur dans le milieu réactionnel. La pression dans la cellule est régulée à l'aide d'une vanne située sur le circuit de pompage. La pression est lue sur un capteur 0-1000 mbar MKS Baratron.

Le Laser de photolyse:

Le laser de photolyse utilisé est un laser à excimère (Lambda-Physik COMPex 201). Le laser émet des pulses à des longueurs d'onde différentes selon le mélange gazeux présent dans sa cavité (157nm, 193nm, 248nm, 308 nm, 351nm pour F_2 , Ar-F_2 , Kr-F_2 , Xe-HCl , Xe-F_2 respectivement). Au cours de nos expériences, nous avons utilisé un rayonnement à 351 nm (le mélange du laser étant Xe-F_2) permettant la photolyse des molécules de chlore et de fluor, précurseurs des radicaux étudiés dans ce travail. Le pulse a une durée de 40 ns, une énergie pouvant varier de 80 à 300 mJ avec une fréquence de tir limitée à 10 Hz. Le faisceau a une

section rectangulaire de dimensions 2,5 cm x 1 cm et passe longitudinalement dans la cellule (parallèlement à l'écoulement du mélange réactionnel). Un premier miroir dichroïque dirige le faisceau vers la cellule et un second oriente ce dernier vers un piège de lumière (Melles Griot Ltd). Ces miroirs sont opaques pour toutes les longueurs d'onde de 310 à 380 nm, cela permet de protéger le monochromateur et le photomultiplicateur du rayonnement laser très puissant.

La détection UV-visible:

Le faisceau d'analyse est émis par une lampe à deutérium ou par une lampe à tungstène selon le domaine d'absorption UV ou visible des espèces dont on veut suivre l'évolution. La lampe à deutérium (30W) émet dans l'UV entre 200 et 400 nm alors que la lampe à tungstène (70W) émet dans le visible entre 400 et 700 nm. Le calibrage de la longueur d'onde est réalisé à l'aide d'une lampe spectrale à mercure sous basse pression. Le faisceau, focalisé par des lentilles, passe longitudinalement dans la cellule et est focalisé à la sortie sur la fente d'entrée du monochromateur Jobin-Yvon (HR 250, distance focale: 245,76 mm; ouverture de la fente: F/4,1; 1200 traits/mm; dispersion: 3nm/mm; résolution: 0,1 nm). Le signal est détecté par un photomultiplicateur (R928 Hamamatsu) puis amplifié et reçu par un oscilloscope digital de stockage (PICO ADC-212).

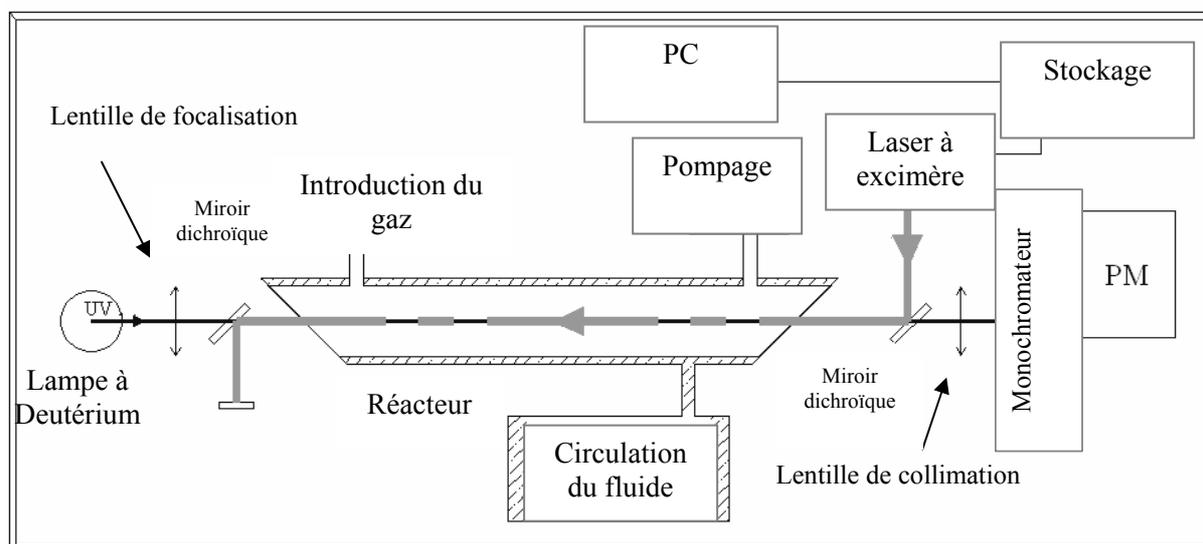


Figure II.3: Schéma du dispositif expérimental de photolyse laser

Un ordinateur muni d'un logiciel stocke et traite les données reçues. Il permet également de fixer certaines conditions expérimentales et de visualiser graphiquement l'évolution du milieu réactionnel pour différentes longueurs d'onde. Le délai entre 2 tirs

laser, le nombre de tirs du laser, le choix de la longueur d'onde et l'acquisition des signaux sont également commandés par l'ordinateur.

II.1.3. Procédure expérimentale

Une expérience type se déroule de la façon suivante:

- Vérification de la stabilité des lampes à deutérium et tungstène, cette stabilisation demandant environ 2 heures.
- Nettoyage de la cellule de photolyse avec l'azote pur afin d'éliminer toute trace d'impuretés.
- Fixation des conditions expérimentales: pression, température, débits gazeux, énergie du laser.
- Mesure de $I_{0\lambda}$ (intensité du faisceau d'analyse en absence du réactif).
- Introduction des réactifs dans le milieu réactionnel. La concentration des réactifs est déterminée *in situ* par voie optique suivant la loi de Beer - Lambert:

$$A = D.O(\lambda) = Ln(I_0 / I) = \sigma(\lambda).l.C$$

Il est à noter que ces concentrations sont en accord avec celles calculées à partir des débits massiques, de la température et de la pression dans la cellule suivant la relation:

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

avec T_{amb} : Température ambiante en K,

T_{cell} : Température de la cellule en K,

$D_{Réactif}$: Débit du réactif pur à l'entrée de la cellule en L/h,

D_{total} : Débit total de tous les réactifs et du gaz vecteur (N_2) en L/h,

P: Pression dans la cellule en Torr.

- Photolyse périodique du milieu réactionnel et acquisition de plusieurs signaux.

Avant et après chaque expérience, nous vérifions que la concentration en réactif est constante (variation inférieure à 10%) en la mesurant par notre méthode optique.

II.1.4. Conditions expérimentales

L'utilisation de cette technique demande de respecter certaines contraintes:

- L'écoulement du flux gazeux doit se faire en régime pseudo statique où le temps de la réaction est largement inférieur au temps de séjour.
- Le délai entre 2 tirs laser doit être plus long que le temps de résidence des gaz dans la cellule. Ceci permet l'écoulement lent à travers la cellule et évite l'accumulation des produits de photolyse ou de réaction.
- Pour minimiser l'effet du bruit sur le signal, nous avons cumulé en moyenne entre 300 et 1000 signaux lors des expériences au cours desquelles nous avons observé la variation de la Densité Optique (D.O) en fonction du temps.
- Afin de pouvoir enregistrer la formation rapide du radical, dont la durée de vie est très courte du fait de sa grande réactivité, ainsi que l'apparition des autres espèces absorbantes, nous avons réduit au maximum le temps postflash (temps entre le pulse du laser et l'enregistrement).

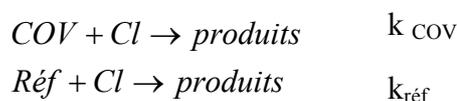
II.2. Chambre de simulation atmosphérique (CSA)

(Mesure en relatif des constantes de vitesse de réaction des COV)

La chambre de simulation atmosphérique (CSA) au LCSR - Orléans permet d'étudier les réactions d'intérêt atmosphérique dans des conditions proches des conditions atmosphériques. Cette technique nous a permis d'étudier la cinétique de réaction des aldéhydes avec les atomes Cl[•] en *relatif*. Une description très détaillée du dispositif et de la méthode est présentée dans les thèses de Le Calvé (1998), Magneron (2001) et Thiault (2002).

II.2.1. Principe

Il s'agit de mesurer la constante de vitesse de la réaction du composé à étudier avec un radical (Cl, OH..) par rapport à une constante de vitesse connue d'une réaction d'un composé référence avec ce même radical, les deux réactions se déroulant dans les mêmes conditions et simultanément.



La longueur d'onde de photolyse choisie permet de photodissocier le précurseur du radical qui est produit de manière continue dans le milieu réactionnel. La connaissance préalable des spectres d'absorption des réactifs et de toutes les espèces susceptibles de se produire dans le milieu réactionnel nous permet de déterminer le domaine spectral de photolyse et de choisir le précurseur le mieux adapté à notre étude cinétique. Tout autre processus de photolyse doit être absent en particulier celui du réactif afin que l'évolution de ce dernier ne soit perturbée. Dans l'annexe 2, sont représentés les spectres des différents réactifs introduits. La cinétique du milieu réactionnel est suivie par Chromatographie en phase gazeuse après prélèvement. Cette technique nous permet de travailler à la pression atmosphérique (conditions de la basse troposphère). De plus, le domaine spectral de photolyse et l'intensité de l'irradiation peuvent être contrôlés.

II.2.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est constitué d'un caisson en bois dans lequel est suspendu un sac en Téflon matériau inerte, ce qui réduit l'effet des parois (Figure II.4). Ce sac dont l'épaisseur est de 0,05 mm a un volume qui peut varier de 150 à 200 litres. Il a un rapport surface/volume moyen de 17 m^{-1} et il permet la transmission du rayonnement entre 240 et 800 nm. Dans le sac est introduit le mélange gazeux formé du précurseur, du composé à étudier et du composé référence. Les parois internes de l'enceinte sont recouvertes d'aluminium pour uniformiser le rayonnement.



Figure II.4: La Chambre de Simulation Atmosphérique au LCSR

Afin de générer par photolyse dans le milieu réactionnel les radicaux, une série de 12 lampes fluorescentes est disposée verticalement autour du sac:

- 6 lampes (Philips, TL 20W/05) à lumière noire émettant entre 300 et 460 nm ($\lambda_{\text{max}} = 365\text{nm}$) de longueur 60 cm.
- 6 lampes (Sylviana, G 30W) émettant à $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ de longueur 90 cm.

Chaque lampe est commandée individuellement par un interrupteur ce qui permet de fixer la quantité de lumière émise et de choisir le type de lampes le mieux adapté à nos études

cinétiques. Dans l'annexe 3, les spectres d'émission des lampes sont représentés. Le dispositif expérimental est schématisé en Figure II.5.

L'enceinte autour du sac est également balayée par une circulation d'air afin d'évacuer la chaleur dégagée par les lampes et de stabiliser la température du sac durant les expériences à 2 ou 3 degrés au dessus de la température ambiante.

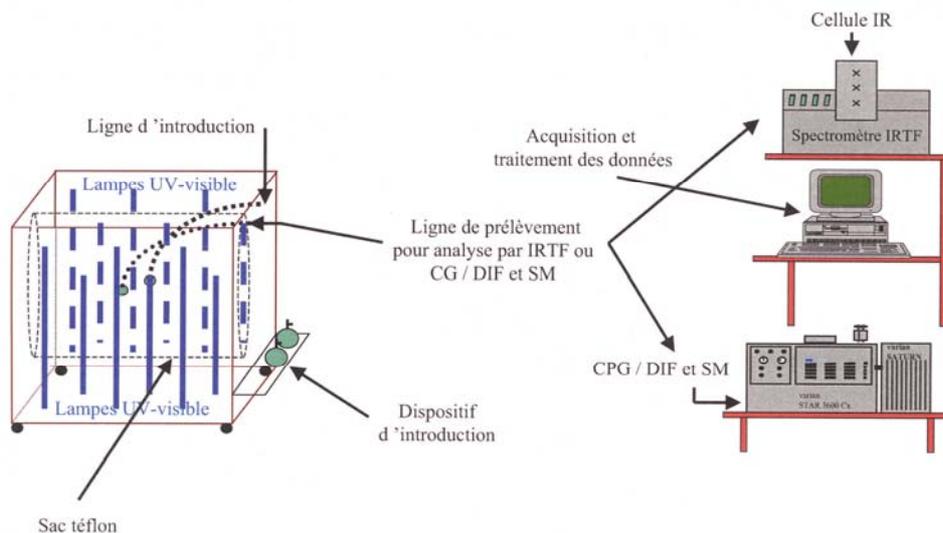


Figure II.5: Schéma du dispositif expérimental de la chambre de simulation atmosphérique

Système d'introduction des réactifs:

Deux lignes en tube téflon sont placées, au centre du sac, permettant l'introduction et le prélèvement des gaz dans le sac. Nous avons travaillé avec des réactifs en phase gazeuse et d'autres en phase liquide. Les réactifs, dont la pression de vapeur est relativement élevée, sont introduits, dans un premier temps, dans un ballon en verre de volume connu (579 ml) connecté à deux manomètres capacitifs Tylan 0-10 Torr et 0-100 Torr. Ensuite, le réactif est transféré du ballon vers le sac grâce à un balayage d'air purifié dont le débit est contrôlé par un débitmètre Tylan 0-20 L/min. La quantité de réactif en ppm dans le sac est calculée d'après la loi de Boyle Mariotte:

$$[\text{réactif}]_{(ppm)} = \frac{P(\text{ballon}) \cdot V(\text{ballon}) \cdot 10^6}{P(\text{sac}) \cdot V(\text{sac})} = \frac{P(\text{ballon}) \cdot 579 \cdot 10^{-3} \cdot 10^6}{P(\text{sac}) \cdot V(\text{sac})}$$

Où P(ballon): pression du composé dans le ballon

P(sac): pression totale dans le sac (= 760 Torr)

V(sac): volume total (air + réactifs) introduit dans le sac.

Pour les réactifs à faible tension de vapeur (≤ 1 Torr à température ambiante), l'introduction dans le sac étant plus délicate, nous avons utilisé un dispositif adapté pour les composés en phase liquide. Le composé, dont une quantité connue est placée dans un barboteur à l'aide d'une seringue ou bien déposée sur un verre fritté, est entraîné totalement dans le sac grâce à un flux d'air purifié dont le débit est contrôlé par un débitmètre Tylan 0-20L/min. La quantité du réactif est alors:

$$[\text{réactif}]_{(ppm)} = \frac{V(\text{composé}) \cdot D(\text{composé}) \cdot V_m \cdot T_{\text{ambiante}} \cdot 10^6}{M(\text{composé}) \cdot V(\text{sac}) \cdot 273}$$

où $V(\text{composé})$: volume du réactif injecté.

V_m : volume molaire ($24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 273 K et 760 Torr)

$M(\text{composé})$: masse molaire du composé

$V(\text{sac})$: volume total (air + réactifs) introduit dans le sac.

Les expériences ont été réalisées dans de l'air purifié fourni par un compresseur qui le filtre et le dessèche à un point de rosée de 2°C . Il passe ensuite sur un tamis moléculaire qui abaisse son point de rosée autour de -60°C et élimine une grande partie de l'ozone et des NO_x (concentrations inférieures au ppbv mesurées par chimiluminescence du luminol).

Techniques d'analyse:

Les analyses sont réalisées à l'aide d'un Chromatographe à Phase Gazeuse (CPG). Le sac est connecté au spectromètre IRTF et au CPG par des lignes de prélèvement en téflon. Dans ce travail, nous n'avons utilisé que la CPG comme technique d'analyse. Le CPG utilisé est de type Varian Star 3600 CK. Deux détecteurs: l'un à Ionisation de Flamme (DIF) et l'autre étant un Spectromètre de Masse (SM, Varian Star 2000) permettent de suivre l'évolution des concentrations des réactifs et des produits présents dans le milieu réactionnel. Au cours de l'étude cinétique, des échantillons sont prélevés dans le milieu réactionnel et sont injectés dans deux colonnes capillaires D-B 1 (JW, 30m/0,32mm/5 μm) reliées aux deux détecteurs du GPC. La température des colonnes est fixée en fonction des composés étudiés. L'injection se fait grâce à des vannes pneumatiques (Varian 1078). Ce sont des systèmes de robinets à voies multiples qui permettent, par un simple mouvement de rotation, de faire passer un échantillon de gaz, à partir d'un circuit parallèle, dans le circuit gazeux du chromatographe. L'injection se fait à pression atmosphérique et à des températures comprises entre 35 et 150°C . Les colonnes sont balayées continuellement par de l'hélium purifié (Air liquide $> 99.99\%$) servant de gaz vecteur. Il nous permet ainsi d'obtenir une meilleure

sensibilité dans l'analyse des espèces moléculaires présentes dans l'échantillon. Dans ce travail, l'échantillon est analysé par le détecteur à Ionisation de Flamme (DIF). Ce détecteur est le plus usuel en analyse organique. Il permet de quantifier les espèces présentes dans le milieu réactionnel. L'éluat pénètre dans une flamme obtenue par combustion d'hydrogène et d'air. Les composés organiques forment alors des ions collectés par deux électrodes, entre lesquelles on applique une différence de potentiel. Il en résulte un courant électrique recueilli par un électromètre qui le transforme en courant que l'on peut enregistrer.

II.2.3. Procédure expérimentale

Une expérience se déroule selon les étapes suivantes:

- Nettoyage du sac de photolyse avec de l'air afin d'éliminer toute trace d'impuretés.
- Purification des réactifs avant leur introduction. Dans l'annexe 1, sont cités les composés utilisés dans cette étude ainsi que leur provenance et leur degré de pureté.
- Tests préalables de photolyse du composé étudié: Afin de choisir les conditions de photolyse convenables nous avons fait des tests préalables de photolyse des composés à étudier. Il s'agit d'introduire le COV en présence d'air dans le sac et de suivre son comportement en absence de lumière puis avec irradiation en utilisant la longueur d'onde et le nombre de lampes qui seront utilisés pour l'étude cinétique et ceci grâce à des analyses des prélèvements effectués.
- Choix des conditions expérimentales: longueur d'onde de photolyse, nombre de lampes de photolyse, concentration des réactifs.
- Introduction des réactifs dans le sac. Pour réaliser l'étude cinétique, nous introduisons successivement le composé à étudier, un composé référence et le précurseur de radicaux. Le composé référence est un composé dont la constante de vitesse avec le radical est connue et du même ordre de grandeur que celle à déterminer.
- Suivi du comportement du mélange en absence de lumière (perte sur les parois...) et de son homogénéité pendant environ deux heures.
- Irradiation du mélange réactionnel et étude cinétique proprement dite (suivi de la consommation des réactifs et de la formation des produits en fonction du temps).

CHAPITRE III

LE RADICAL BENZYLPEROXYLE

ETUDE DU RADICAL BENZYLPEROXYLE PAR LA TECHNIQUE PHOTOLYSE LASER: SON SPECTRE UV, SA REACTION MUTUELLE ET SA REACTION AVEC HO₂

I. Généralités sur les radicaux peroxyes

Les radicaux peroxyes RO₂ jouent un rôle important à la fois dans la photooxydation atmosphérique des composés organiques volatils (COV) et dans les processus de combustion des hydrocarbures. Ils ont donc fait l'objet de nombreux travaux depuis plusieurs décennies. Les revues de Lightfoot et al. (1992); Wallington et al. (1992); Atkinson (1994); Lesclaux (1997) et Tyndall et al. (2001) compilent les principaux travaux effectués sur les radicaux peroxyes dans des conditions atmosphériques.

Dans l'atmosphère la formation d'un radical RO₂ se fait de la manière suivante (Figure III.1): un composé organique RH se dégrade par réaction avec OH pendant le jour, et avec NO₃ pendant la nuit. Ces réactions procèdent soit par arrachement d'un atome d'hydrogène de la molécule soit par addition sur les éventuelles liaisons insaturées de RH. On a ainsi formation d'un radical alcoyle. Le radical RO₂ est formé par combinaison du radical alcoyle avec O₂. RO₂ réagit à son tour, dans les conditions troposphériques, avec NO, NO₂, HO₂, (voir Figure III.1) avec lui-même ou avec un autre radical R'O₂. Ces réactions conduisent à la formation d'autres produits qui influent sur la chimie de la troposphère comme par exemple les aldéhydes, les PAN.

Dans la chaîne d'oxydation présentée en Figure III.1, les radicaux RO₂ sont parmi les principaux porteurs de chaîne.

Dans la suite de ce chapitre nous examinons les principales voies réactionnelles des radicaux RO₂.

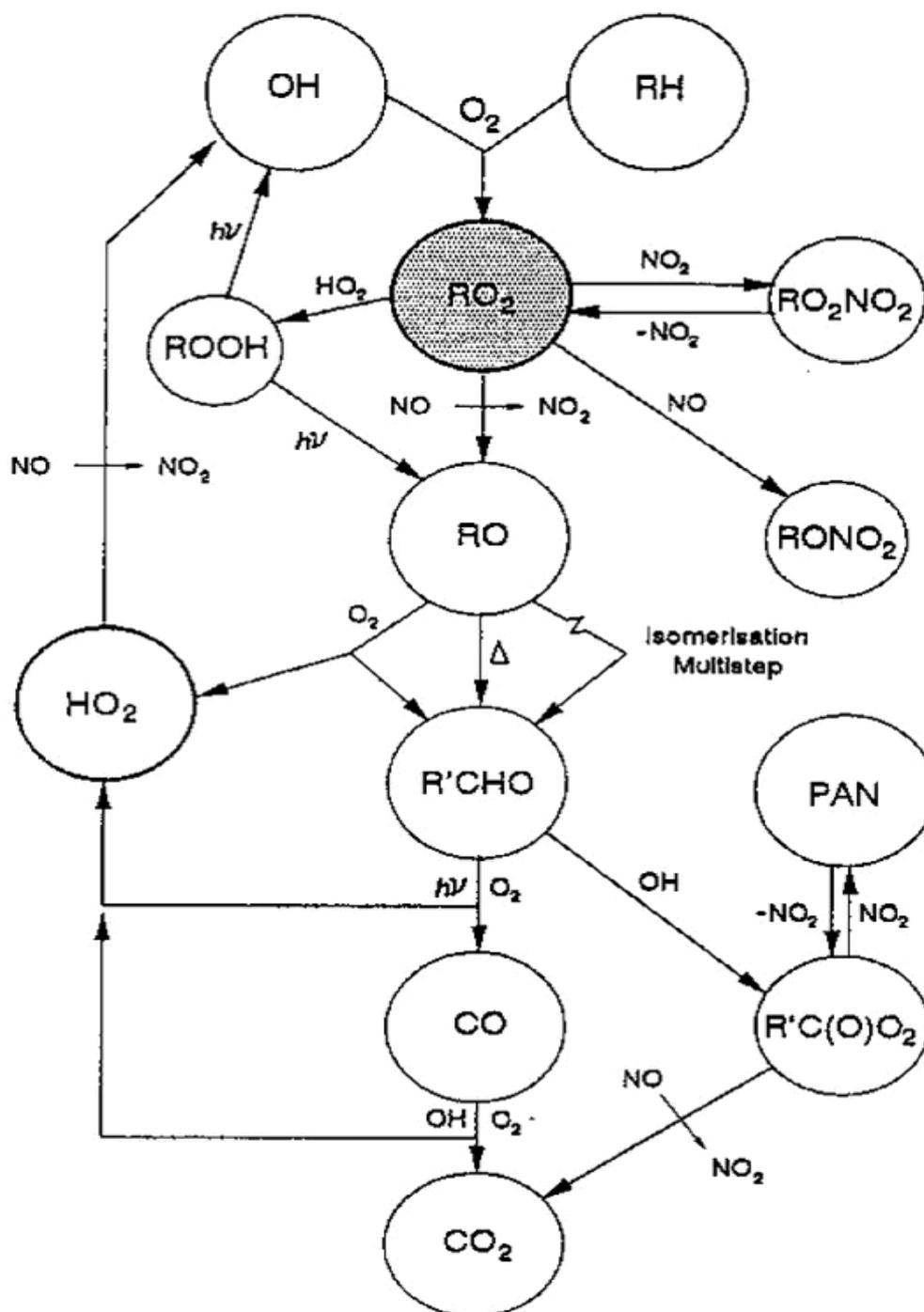
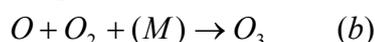
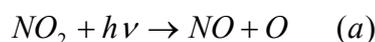


Figure III.1: Mécanisme de dégradation atmosphérique des composés organiques (Lightfoot et al., 1992)

I.1. Les principales voies réactionnelles des radicaux RO₂

I.1.1. RO₂ + NO_x

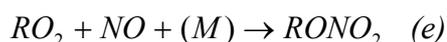
Dans les atmosphères polluées, RO₂ réagit principalement avec le monoxyde d'azote (NO) pour former et/ou conduire à l'accumulation des polluants secondaires comme l'ozone troposphérique. En effet, il est connu maintenant que l'oxydation de NO en NO₂ par le radical peroxy est un processus atmosphérique important qui perturbe l'équilibre photochimique de l'ozone troposphérique. En effet, comme déjà mentionné, le cycle de photooxydation stationnaire de O₃ dans une troposphère non polluée est le suivant:



La présence des radicaux peroxy perturbe cet équilibre en oxydant NO en NO₂ selon la voie réactionnelle :

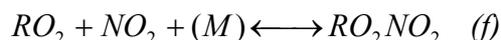


ce qui entraîne une accumulation de O₃ dans la troposphère. Toutefois il existe une autre voie réactionnelle:



Cette dernière n'aboutit pas à la formation de NO₂. Cette voie est minoritaire par rapport à la voie (d) mais son importance croît avec la complexité du radical RO₂.

A noter que le radical RO₂ peut aussi réagir aussi avec NO₂ pour produire un peroxy nitrates suivant la réaction:

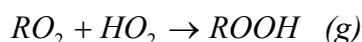


A température ambiante les RO₂NO₂ ont une durée de vie très faible car ils se décomposent rapidement en RO₂ et NO₂ à l'exception des peroxy acyl nitrates dont le peroxy

acétyl nitrate (PAN). Ce dernier constitue un réservoir de NO_x dans les régions froides telles que la haute troposphère (Lightfoot et al., 1992).

I.1.2. RO₂ + HO₂

Dans les atmosphères pauvres en NO_x, peu polluées, telles que les atmosphères marines et celles des forêts tropicales riches en hydrocarbures d'origine naturelle, les réactions des RO₂ avec les NO_x sont moins probables et les réactions RO₂ + HO₂ deviennent très importantes:



Les constantes de vitesse de ces réactions sont en général élevées variant de 10⁻¹¹ à 10⁻¹² cm³ molécule⁻¹ s⁻¹) (Lesclaux et al., 1997).

Aux températures atmosphériques, le produit le plus probable est ROOH (hydroperoxyde) qui est un produit stable, et constitue généralement une réaction de terminaison de chaîne. Par contre à haute température (>700K), dans les combustions l'hydroperoxyde se dissocie en deux radicaux RO + OH et par conséquent la réaction en chaîne peut se poursuivre (Lesclaux et al., 1997).

La constante de vitesse de la réaction croisée de RO₂ avec HO₂ dépend faiblement de la structure du radical (primaire, secondaire, tertiaire...), de la présence et de la nature de substituants à l'exception du fluor qui diminue la constante de vitesse. Par contre, la taille de RO₂ (nombre de carbones) influe sur sa réactivité avec HO₂. Par exemple, pour les radicaux alkyles peroxy, la constante de vitesse augmente avec la taille du radical de 5,8 × 10⁻¹² cm³ molécule⁻¹s⁻¹ pour CH₃O₂ à 1,5-1,8 × 10⁻¹¹ cm³molécule⁻¹s⁻¹ pour des radicaux de grande taille (≥ C₄). (Wallington et al., 1992 ; Lightfoot et al., 1992).

Dans l'atmosphère, la réaction de terminaison RO₂ + HO₂ et la réaction de propagation RO₂ + NO sont en compétition et ont des tendances opposées concernant la relation structure – réactivité (Lightfoot et al., 1992).. Pour cela, le rapport de leur constante de vitesse est un paramètre critique dans la modélisation d'une atmosphère polluée particulière car il peut varier de plusieurs ordres de grandeurs avec les différentes structures. De ce fait, des déterminations précises sur chaque type de structure sont nécessaires.

I.1.3. Réactions mutuelles $RO_2 + RO_2$ ou entre radicaux peroxyes différents $RO_2 + R'O_2$

Dans les zones pauvres en NO_x , la réaction de RO_2 avec lui-même ou avec d'autres radicaux $R'O_2$ peut devenir compétitive de la réaction $RO_2 + HO_2$. De nombreux travaux (Lightfoot et al., 1992) ont été effectués pour étudier ces réactions et ont abouti à proposer trois voies réactionnelles:



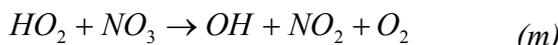
La voie réactionnelle (h) est une voie de propagation tandis que les voies (i) et (j) sont des étapes de terminaison. Ces réactions conduisent alors à la formation de composés carbonylés oxygénés (cétone, aldéhyde, alcool...), considérés comme des polluants atmosphériques. Ces réactions dépendent de plusieurs facteurs: la structure, le groupement fonctionnel ainsi que de la taille du radical mais elles sont indépendantes de la pression. De plus, ces réactions sont plus sensibles à la structure du radical que la réaction $RO_2 + HO_2 \rightarrow \text{produits}$.

- La variation de la constante de vitesse avec la température présente un coefficient de température négatif pour les radicaux peroxyes primaires et positif pour les autres (Lesclaux, 1997).
- La sensibilité de la réactivité vis-à-vis de la structure est observée surtout dans le cas des radicaux alkyles peroxyes primaires, secondaires et tertiaires (2 ordres de grandeurs entre chaque type de radicaux) à température ambiante.

De ces résultats, on peut conclure que la constante de vitesse de ces réactions peut varier de plusieurs ordres de grandeur d'un radical à un autre et aussi selon le groupement fonctionnel. Jusqu'à présent, ce changement de la réactivité n'est pas encore bien compris et corrélé. C'est notamment pour cette raison que les réactions mutuelles des radicaux peroxyes sont intéressantes à étudier afin de mieux comprendre le mécanisme de ces réactions pour en déduire des corrélations structure – réactivité.

I.1.4. RO₂ + NO₃

Le radical nitrate est reconnu comme étant l'oxydant clef des COV dans la chimie atmosphérique nocturne. Le bilan de HO_X pendant la nuit dépend en partie de la réaction entre les radicaux nitrates et les radicaux peroxydes (Platt et al., 1990), ces derniers étant aussi produits la nuit. Ce processus est une source nocturne du radical OH.



R_HO étant un composé carbonylé.

Les réactions entre les radicaux méthyl peroxyde (Daële, 1994 ; Moortgat et al., 1994), éthyl peroxyde (Biggs et al., 1995) et méthyl acyl peroxyde (Doussin, 1998) et les radicaux nitrates ont été étudiés à 298 K. Ces études ont montré que la réactivité de RO₂ avec NO₃ augmente avec la taille de RO₂ et que la constante de vitesse est de l'ordre de 10⁻¹² cm³molécule⁻¹s⁻¹.

I.2. Techniques expérimentales utilisées pour étudier les radicaux peroxydes

Plusieurs techniques sont utilisées pour suivre la cinétique de RO₂. Pour les études des réactions entre RO₂ et un autre radical (RO₂, HO₂, NO₃, ClO...) les techniques de photolyse éclair, photolyse laser, photolyse modulée, radiolyse pulsée et réacteur à écoulement sont les mieux adaptées. Les chambres de simulation ont été principalement utilisées pour les études mécanistiques de ces réactions.

Plusieurs méthodes chimiques ont été utilisées pour générer le radical RO₂:

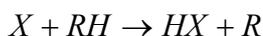
a) Génération de RO₂ en présence de O₂:



A haute pression (quelques centaines de mbar) pour les alkyles et les alkyles substitués, ces réactions ont une constante de vitesse $k \geq 10^{-12}$ cm³ molécule⁻¹s⁻¹ à température ambiante (Atkinson, 1990).

Le radical alkyl peut être produit soit:

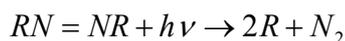
- par arrachement d'un atome H d'un COV saturé, RH, selon le processus:



En général, on utilise comme réactif X l'atome de chlore, car celui-ci est plus réactif que le radical OH (Lightfoot et al., 1992).

- par addition d'un atome ou d'un radical sur le composé organique qui contient une double liaison carbone - carbone (ex: éthène). Pour éviter la formation de deux ou plusieurs isomères du radical RO₂ les sites d'attaque doivent être identiques (Lightfoot et al., 1992).

- par photolyse d'un azoalcane RN = NR à 350 nm (Anastasi, 1983 ; Lightfoot et al., 1992) selon le mécanisme:



L'avantage de ce procédé chimique est la non utilisation du chlore moléculaire qui risque de détériorer l'appareillage. Cependant, peu d'azoalcanes sont commercialisés.

b) Génération de RO₂ en absence de O₂:

Dans ce cas, la production de RO₂ se fait soit par décomposition du peroxy-nitrate RO₂NO₂



soit par arrachement de l'atome d'hydrogène terminal de la fonction hydroperoxyde selon le processus:



(Lightfoot et al., 1992)

I.3. Méthode de détection de RO₂

Plusieurs méthodes d'analyse sont utilisées pour détecter et suivre les radicaux RO₂. Comme ceux-ci absorbent fortement dans le domaine spectral 200-300 nm, la spectroscopie UV est largement utilisée pour des études proprement cinétiques. Plus récemment, la spectroscopie IR résolue dans le temps a aussi été utilisée (Atkinson, 1990).

Pour étudier les réactions de RO₂ dans des réacteurs à écoulement, il a été fait appel aux techniques analytiques comme la spectrométrie de masse (Plumb et al., 1981) et la résonance paramagnétique électronique (après piégeage des radicaux RO₂ en matrice solide).

II. Importance atmosphérique des radicaux peroxyes aromatiques

Au début de ce chapitre, nous avons rappelé l'importance des radicaux peroxyes dans les réactions atmosphériques. Dans ce paragraphe nous nous intéresserons plus particulièrement aux radicaux aromatiques.

Si les cinétiques et les mécanismes des réactions de RO₂ avec les oxydes d'azote et NO₂ sont bien décrits, il subsiste encore des incertitudes sur les réactions mutuelles et croisées avec HO₂. La diversité des hydrocarbures rencontrés dans l'atmosphère conduit à la formation d'une grande variété de radicaux peroxyes. Les réactions de ces espèces constituent un exemple typique de famille de réactions pour laquelle il est nécessaire d'établir des relations entre structure et réactivité pour attribuer des paramètres de réactivité spécifiques à chaque classe de radicaux. Il est nécessaire et important de proposer des bases de données cinétiques des réactions des radicaux peroxyes de chaque classe (primaire, secondaire et tertiaire) ou substitués par des groupements fonctionnels (fonctions carbonyle, aromatique, hydroxyle, allyle ou atome d'halogène). C'est le cas en particulier pour les radicaux RO₂ aromatiques car les mesures des hydrocarbures dans l'air indiquent une très forte proportion de composés aromatiques en atmosphère urbaine notamment ces composés sont principalement émis par des sources anthropiques (gaz d'échappement, peintures, évaporation de solvants, etc.) (Sweet et Vermette, 1992). Des émissions de composés aromatiques par les sols et les plantes ont également été identifiées (Zimmermann et al., 1998). Ces composés forment donc une proportion notable des hydrocarbures présents dans l'air. La majeure partie de ces composés est constituée de toluène, de benzène et d'éthylbenzène (Singh et al., 1985). Ils ont un impact sur les processus troposphériques en particulier la formation d'ozone principalement aux échelles locale et régionale. Pour cela il est important de bien comprendre le mécanisme de dégradation atmosphérique de ces composés et de pouvoir estimer leur potentiel de formation d'ozone troposphérique.

C'est dans ce cadre que se situe cette partie de notre travail dans laquelle nous avons choisi d'étudier un radical modèle des radicaux peroxyes aromatiques: le radical

benzylperoxy $C_6H_5CH_2O_2$. Ce radical joue en outre un rôle important dans l'oxydation atmosphérique du toluène, un des composés aromatiques majoritaires.

Nombre d'études ont été effectuées sur la cinétique des radicaux peroxyes (Lightfoot et al., 1992 ; Wallington et al., 1992 ; Lesclaux et al., 1997 ; Tyndall et al., 2001) mais peu d'entre elles concernent les radicaux peroxyes aromatiques. Par exemple, à l'heure actuelle, une seule étude sur le radical benzylperoxy est à relever (Nozière et al., 1994).

Dans ce chapitre, nous rapportons les résultats des études suivantes concernant:

- Le spectre d'absorption UV du radical benzylperoxy.
- Les constantes de vitesse des deux réactions suivantes en fonction de la température:



Le but de notre étude est, d'une part, d'enrichir les données spectrales et de diminuer les incertitudes cinétiques (constantes de vitesse en particulier) concernant le radical benzylperoxy. Celui-ci peut être considéré comme un modèle de radicaux aromatiques provenant de la dégradation de composés aromatiques abondants dans les zones urbaines. D'autre part, cette étude permet d'observer l'effet du substituant aromatique sur la réactivité du radical méthyl peroxy et de le comparer à ceux observés avec d'autres radicaux peroxyes dans des travaux précédents.

En effet, ce travail se situe dans la continuité des études réalisées dans notre laboratoire sur d'autres radicaux peroxyes substitués comme le radical chloroethylperoxy $ClCH_2CH_2O_2$ (Chakir et al., 2003), le radical β -hydroxy isobutyl peroxy $(CH_3)_2C(OH)CH_2O_2$ (Chakir et al., 2004) et le radical ethylperoxy $CH_3CH_2O_2$ (Fauvet et al., 1997).

La technique expérimentale utilisée est la photolyse laser couplée à une détection spectroscopie UV-visible résolue dans le temps. Pour l'exploitation de nos résultats, nous avons utilisé une méthode numérique: l'Analyse Factorielle (AF) qui nous a permis de répondre aux exigences que nous nous étions fixées, à savoir rendre compte le plus

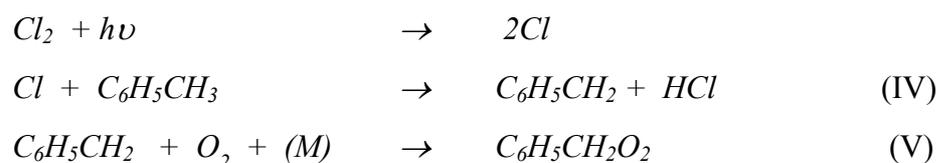
parfaitement possible de l'ensemble de nos données expérimentales dans la phase de simulation. A notre connaissance, c'est la première étude cinétique qui utilise l'AF dans l'exploitation des résultats obtenus par Photolyse Laser.

III. Conditions expérimentales

Nos expériences ont été réalisées dans un large domaine de conditions expérimentales résumées dans le Tableau III.1.

Dans la cellule, est introduit un mélange gazeux constitué d'un précurseur Cl_2 et du composé parent de RO_2 (toluène pour le benzylperoxy, méthanol pour HO_2 et l'éthane pour $C_2H_5O_2$). Le débit des gaz est contrôlé par des débitmètres massiques. De l'azote étant utilisé comme gaz vecteur, la pression totale est fixée entre 50 et 200 Torr. Dans ce domaine, la pression n'influe pas sur les valeurs des constantes de vitesse (la constante de vitesse est hors domaine de fall off). Une fois le mélange gazeux introduit dans le réacteur, une impulsion laser est émise. Elle photolyse le précurseur menant à la formation des radicaux. Dans notre cas, nous avons utilisé un mélange laser de Xe-F produisant un rayonnement à 351 nm capable de photolyser le chlore.

Le radical benzylperoxy est généré par la photolyse d'un flux lent (le débit volumique total est de l'ordre de 50 L/h) du mélange gazeux de Cl_2 , N_2 , O_2 , $C_6H_5CH_3$ et suivant les réactions:



Les radicaux $C_6H_5CH_2O_2$ sont formés dans un temps très court vis-à-vis de leurs réactions de consommation ((I) et (II)) ce qui permet de les quantifier à temps proche de $t = 0$. Ce point sera discuté ultérieurement lors de l'exploitation des résultats. Afin de déterminer la constante de vitesse absolue des réactions, nous avons suivi l'évolution de la densité optique globale du système réactif en temps réel à plusieurs longueurs d'onde.

La réaction (IV) procède par l'arrachement de l'atome H du groupement CH_3 pour former le radical benzylperoxy après addition de O_2 avec un rendement de 100% (Nozière et al., 1994). Pour avoir une conversion rapide et totale des atomes de chlore en

$C_6H_5CH_2O_2$, pour minimiser l'effet des réactions secondaires et pour éviter l'accumulation des produits, la concentration initiale de $C_6H_5CH_3$ doit être plus faible que celle de O_2 (d'un facteur 100 environ) et au moins égale à la concentration initiale de Cl_2 ($[O_2] \gg [C_6H_5CH_3] \approx [Cl_2]$). Pour étudier la réaction (II), nous avons ajouté du méthanol pour générer le radical hydroperoxy suivant les réactions:



Comme le toluène a une pression de vapeur très faible (et est liquide à température ambiante), un mélange toluène + N_2 est préalablement préparé dans un ballon en verre de 10 L de volume. Le pourcentage de toluène dans le mélange varie de 0,5 à 1,2 % pour une pression de 1000 Torr. Pour étudier la réaction (II), du méthanol a été ajouté à ce mélange dans une proportion allant de 0,5 à 3%. Afin de valider nos expériences, nous avons fait varier les concentrations du méthanol et du toluène l'une par rapport à l'autre dans le mélange dans un rapport $\frac{[CH_3OH]}{[C_6H_5CH_3]}$ allant de 0 à 2.

Nous avons calculé les concentrations des réactifs dans le milieu réactionnel à partir de leurs débits, de la température et de la pression dans le réacteur. Les débits des réactifs sont mesurés à l'aide de débitmètres massiques préalablement calibrés en mesurant l'augmentation de la pression dans un volume donné. Pour vérifier la stabilité des concentrations du chlore et du toluène dans le réacteur durant l'expérience, nous avons déterminé leurs concentrations par spectroscopie UV-Visible, avant et après chaque expérience, en mesurant l'absorption du chlore à 330 nm ($\sigma_{Cl_2} = 2,56 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$, DeMore et al., 1997) et celle du toluène à 260 nm ($\sigma_{\text{toluène}} = 5,31 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$, déterminée dans notre laboratoire). La concentration est calculée d'après la loi de Lambert-Beer:

$$C = \ln [I_0(\lambda) / I(\lambda)] / L \cdot \sigma(\lambda)$$

où σ_λ ($\text{cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$) représente la section efficace d'absorption du composé à la longueur d'onde λ , C la concentration du composé en $\text{molécule}/\text{cm}^3$, L le trajet optique en cm, $I_0(\lambda)$ l'intensité du faisceau incident transmis à travers la cellule sans l'espèce dont la concentration est à mesurer et $I(\lambda)$ l'intensité du signal transmis après traversée du milieu réactionnel.

Durant une même expérience, la variation des concentrations de Cl_2 et de toluène ne dépasse pas 10%.

Tableau III.1 Conditions expérimentales

Pression (Torr)	50 - 200
Température (K)	298 - 353
Trajet optique (cm)	56
$t_{\text{séjour}}$ (s)	2 - 3
λ (nm)	220 - 280
Concentrations initiales (molécule cm^{-3}):	
$[\text{Cl}_2]$	$(0,3 - 15) \times 10^{15}$
$[\text{O}_2]$	$(0,3 - 2) \times 10^{18}$
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]$	$(0,3 - 8) \times 10^{16}$
$[\text{CH}_3\text{OH}]$	$(0,3 - 8) \times 10^{16}$.
$[\text{O}_2] \gg [\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3] \gg [\text{Cl}]$ $t_{\text{formation}} \ll t_{\text{réaction}} \ll t_{\text{séjour}}$ $\frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]} = 0 - 0,5 - 1 - 2$	

Dans ces conditions, les concentrations des espèces intermédiaires absorbantes varient de $0,5 \times 10^{14}$ à 1×10^{14} molécule cm^{-3} .

Dans l'annexe 1, sont reportés les composés utilisés, leur provenance et leur pureté.

Notons que nous avons travaillé dans un système semi-statique ce qui signifie que le temps de séjour est très supérieur au temps de réaction ($t_{\text{séjour}} \gg t_{\text{réaction}}$). A noter que ce temps de séjour doit aussi être plus court que le temps entre deux flashes successifs, ce qui évite l'accumulation des produits des réactions.

IV. Analyses des signaux

La mesure absolue de la constante de vitesse se fait en suivant, en temps réel, l'évolution des concentrations de toutes les espèces absorbantes à une longueur d'onde fixe. Nos études cinétiques ont été effectuées dans le domaine spectral 220-280 nm, domaine où l'absorption des radicaux peroxyes est intense. La détection des signaux a été faite en mode monochromatique à longueurs d'onde λ fixes en enregistrant le signal en fonction du temps. Le balayage du domaine spectral a été fait en répétant les expérimentations tous les 5 nm.

Le signal expérimental moyen, obtenu après accumulation de 100 à 500 expériences, est transformé en densité optique (D.O) selon la relation de Beer-Lambert: $D.O = \ln [I_0(\lambda)/ I_t(\lambda)]$ où $I_0(\lambda)$ est l'intensité du faisceau incident transmis à travers le mélange gazeux $Cl_2/ N_2/$ toluène /méthanol avant le déclenchement du laser et $I_t(\lambda)$ l'intensité du signal transmis après traversée du milieu réactionnel suivant le déclenchement du laser, ces deux mesures se faisant à la même longueur d'onde donnée λ

Etant donné que la densité optique est reliée aux concentrations des espèces absorbantes dans le milieu réactionnel par la loi de Beer-Lambert, et que plusieurs espèces peuvent absorber simultanément dans le milieu réactionnel, la densité optique expérimentale est globale et est reliée aux concentrations de ces espèces absorbantes par la relation suivante:

$$(D.O)_{\lambda, total} = \sum_i (D.O)_{\lambda, i} = \sum_i \sigma_{\lambda, i} .L.C_i$$

avec:

- $\sigma_{\lambda, i}$: section efficace d'absorption de l'espèce i à une longueur d'onde λ (cm^2 molécule⁻¹),
- C_i : concentration de l'espèce absorbante i (molécule cm^{-3}),
- L : longueur du trajet optique (cm).

Les composés chimiques susceptibles d'absorber d'une manière importante dans le domaine spectral 200-300 nm sont: le radical benzylperoxy $C_6H_5CH_2O_2$ (RO_2), le radical hydroperoxy (HO_2), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), le benzaldéhyde (C_6H_5CHO), le benzylhydroperoxyde ($C_6H_5CH_2OOH$), l'alcool benzylique ($C_6H_5CH_2OH$) et le toluène ($C_6H_5CH_3$).

Les signaux obtenus peuvent être classés en deux catégories:

- dans le domaine spectral 210-240 nm la densité optique totale croit avec le temps (Figure III.2a). Cette croissance est due à la forte absorption des produits stables issus de la réaction, en particulier le benzaldéhyde, ce qui masque complètement l'évolution du radical RO_2 dans le temps.
- dans le domaine spectral 245-280 nm l'absorption du radical benzylperoxy est très importante relativement aux autres espèces absorbantes et donc le signal obtenu dans cette région diminue avec le temps (Figure III.2b).

L'analyse des profils expérimentaux durant l'étude cinétique nécessite la connaissance des spectres d'absorption des différentes espèces chimiques, moléculaires et radicalaires qui absorbent dans le domaine spectral considéré. De plus les constantes de vitesse et les sections

efficaces d'absorption du système chimique sont interdépendantes et leurs déterminations doivent donc se faire simultanément. Dans notre travail, nous avons utilisé deux méthodes pour analyser le signal. La première, que nous appellerons « la Méthode Classique » utilise une partie du signal expérimental pour extraire les sections efficaces de RO_2 . La seconde méthode, dite « Analyse Factorielle » (AF), permet de traiter simultanément dans leur totalité les signaux enregistrés à différentes longueurs d'onde afin d'extraire les sections efficaces, le nombre et les concentrations des principales espèces absorbantes. Nous détaillerons ces deux méthodes dans le paragraphe suivant.

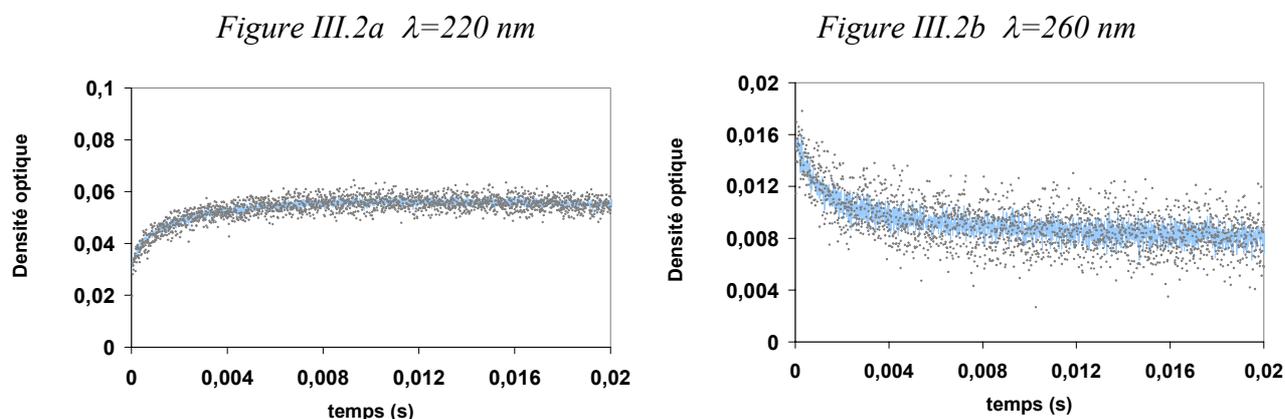


Figure III.2: Comparaison entre la densité optique expérimentale en fonction du temps (points gris) et la densité optique en fonction du temps obtenue par AF (points bleus). Les conditions expérimentales sont: $T = 298 \text{ K}$, $P = 102 \text{ Torr}$, $[\text{Cl}_2]_0 = 3,10 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3}$ et $[\text{toluène}]_0 = 3,64 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3}$.

IV.1. Méthode classique

Détermination du spectre d'absorption UV-visible du radical benzylperoxy

Comme le spectre du radical benzylperoxy n'est pas connu précisément (une seule étude a été publiée (Nozière et al., 1994), nous avons déterminé les sections efficaces de ce radical à différentes longueurs d'onde en utilisant la valeur de la D.O extrapolée au temps initial. En effet au voisinage du temps zéro, le radical benzylperoxy peut être considéré comme la seule espèce chimique créée absorbante. La production des autres composés absorbants est pratiquement négligeable. Il y a lieu, en outre, de tenir compte de la variation de concentration du toluène dans les régions spectrales où ce dernier absorbe. Aussi, pour déterminer le spectre du radical benzylperoxy, nous avons procédé de la manière suivante:

- Les expériences sont réalisées en absence de méthanol, pour minimiser la formation du radical HO₂, dont le spectre d'absorption interfère avec celui du radical benzylperoxy.
- Nous avons déterminé les sections efficaces du radical benzylperoxy par rapport à celle du radical éthylperoxy CH₃CH₂O₂ à 250 nm, qui est bien connue et qui nous sert d'étalon ($\sigma_{250, C_2H_5O_2} = 4,12 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$) (Tyndall et al., 2001).

Pour ce calcul, nous avons suivi la procédure suivante: dans chaque expérience, nous avons remplacé le toluène, dans le mélange gazeux, par l'éthane en gardant les mêmes conditions expérimentales (concentration de Cl₂, énergie du laser, pression, etc) pour produire la même concentration initiale de l'atome de chlore ($[Cl]_{\text{avec } C_2H_6} = [Cl]_{\text{avec toluène}}$). En effet, la quantité de RO₂ produite est égale à la quantité de Cl formée quel que soit le précurseur parent de RO₂.

On peut alors déduire que la quantité initiale de C₂H₅O₂ produite avec le mélange contenant C₂H₆ est égale à celle de C₆H₅CH₂O₂ produite avec le mélange contenant le toluène. De ce fait, le rapport des densités optiques initiales est égal au rapport des sections efficaces:

$$\sigma_{\lambda, RO_2} / \sigma_{250, C_2H_5O_2} = ([D.O]_{\lambda, RO_2})_0 / ([D.O]_{250, C_2H_5O_2})_0$$

où σ_{λ, RO_2} est la section efficace du radical benzylperoxy à la longueur d'onde λ , $([D.O]_{\lambda, RO_2})_0$ et $([D.O]_{250, C_2H_5O_2})_0$ sont respectivement les densités optiques initiales des radicaux benzylperoxy et éthylperoxy respectivement.

Dans le cas du radical benzylperoxy, la consommation du toluène au temps initial intervient dans la mesure de la DO initiale $[D.O]_0$. Dans le domaine spectral où l'absorption du toluène est importante, $[D.O]_0$ est alors affectée de 5% à 15%. En tenant compte de cette consommation, nous avons corrigé la $([D.O])_0$ selon la relation suivante:

$$[D.O]_0 = ([D.O]_{\lambda,RO_2})_0 + ([\Delta D.O]_{\lambda,tol})_0 \text{ avec } ([\Delta D.O]_{\lambda,tol})_0 = \sigma_{\lambda,tol} \cdot l \cdot \Delta C_{tol}$$

où ΔC_{tol} représente la quantité de toluène consommée via sa réaction avec le Cl atomique. Comme il a été signalé dans le paragraphe (III), nous avons choisi les conditions expérimentales de façon à avoir une conversion rapide et totale des atomes Cl en RO_2 . Donc, ΔC_{tol} est égale à $[Cl]_0$. La concentration $[Cl]_0$ est déterminée à partir de celle du radical de référence $C_2H_5O_2$: $[Cl]_0 = [C_2H_5O_2]_0 = [C_6H_5CH_2O_2]_0$.

Nous avons déterminé les DO initiales, $([D.O]_{\lambda,C_6H_5CH_2O_2})_0$ et $([D.O]_{250,C_2H_5O_2})_0$ par interpolation polynomiale sur les premiers points du signal $D.O = f(t)$ (environ 100 points) obtenues juste après la pulsation laser (Figures III.2a et III.2b). Pour pouvoir enregistrer les données durant la formation du radical benzylperoxy avant la formation rapide des autres espèces absorbantes et éviter ainsi une perte d'information importante autour de $t=0$, nous avons réglé le postflash (temps entre la pulsation du laser et l'enregistrement) à environ 10 μs , la plus petite valeur optimisée dans nos conditions expérimentales. Cette possibilité d'avoir les informations autour de $t=0$ est un des avantages de la technique de photolyse laser par rapport aux autres techniques (telle que la flash photolyse), montrant sa capacité à enregistrer des données surtout dans le cas des réactions très rapides.

IV.2. Analyse factorielle (AF)

Notre équipe s'intéresse depuis plusieurs années aux apports des techniques regroupées sous le nom d'Analyse Factorielle qui ont fait leurs preuves dans de nombreux domaines de la physique et de la chimie. Pour une revue très complète du domaine nous renvoyons à l'ouvrage de Malinowski (1991). Ce type de technique s'adapte particulièrement bien au cas qui nous concerne, où les données expérimentales à traiter sont nombreuses et, obéissant à la loi de Beer-Lambert, peuvent être mises sous forme d'un produit de matrices.

Ainsi, au vu de la complexité du système réactionnel étudié dans ce chapitre (plusieurs espèces absorbent dans le même domaine spectral) et des données dont nous disposions (études en fonction du temps et de la longueur d'onde), nous étions en possession de la matière première nécessaire justifiant l'utilisation des techniques d'analyse factorielle et pour pouvoir tout à la fois juger de leur pertinence dans notre domaine de recherche et de leur capacité à améliorer sensiblement les informations tirées de méthodes classiques.

IV.2.1. Intérêt de l'analyse factorielle

Comme nous l'avons mentionné précédemment, nous avons déterminé les sections efficaces du radical benzylperoxy, par la méthode classique, en utilisant seulement les premiers points de chaque signal, représenté par la D.O en fonction du temps à une certaine longueur d'onde. Par contre, l'AF nous permet d'exploiter simultanément les courbes obtenues à différentes longueurs d'onde et de traiter le signal en entier pour chacune des courbes. Ce traitement nous donne des résultats très précis et nous permet de valider et d'améliorer les valeurs obtenues par la méthode classique. De plus, la méthode AF permet d'atteindre d'autres informations comme le nombre et les concentrations des principales espèces absorbantes. Ce dernier point est un élément nouveau et important pour effectuer la simulation.

IV.2.2. Description de l'analyse factorielle

Comme nous l'avons mentionné en préambule, la méthode utilisée a été largement décrite dans la littérature (Malinowski, 1991). Elle est l'une des différentes techniques dites multivariées, c'est-à-dire utilisées dans les problèmes où la description et l'analyse portent sur plusieurs variables considérées simultanément. Dans notre cas, il s'agit des divers constituants intervenant dans la mesure des densités optiques (D.O).

Elle est bien adaptée au traitement des problèmes qui obéissent à la loi de Beer-Lambert, où la densité optique (plus précisément DO/L) donnée par l'expérience peut être écrite sous la forme matricielle suivante:

$$D = C^* \cdot S^* + E^* = C \cdot S + E \quad (1)$$

$r \times c \quad r \times n \quad n \times c \quad r \times c \quad r \times n \quad n \times c \quad r \times c$

où D est la matrice $r \times c$ des densités optiques expérimentales (divisées par la longueur du trajet optique) pour r temps à c longueurs d'onde. C^* est la matrice $r \times n$ des concentrations « idéales » pour n espèces absorbantes et S^* est la matrice $n \times c$ des spectres « idéaux ». E^* étant la matrice « idéale » des erreurs. C est la matrice $r \times n$ des concentrations « réelles » pour n espèces absorbantes, S est la matrice $n \times c$ des spectres « réels » et E est la matrice des erreurs « réelles ». On entend par « densités optiques expérimentales », des données affectées d'une certaine erreur et par « idéal » des grandeurs exemptes d'erreur, la différence entre « réel » et « idéal » pouvant être qualifiée d'erreur « idéale ». Bien évidemment les erreurs « idéales » ne sont pas accessibles de même que les grandeurs « idéales » C^* et S^* . Toutefois les méthodes d'analyse multivariées visent à s'en approcher. Pour cela, l'Analyse Factorielle comprend deux étapes principales:

Première étape: solution « abstraite »:

Elle comporte deux phases, la première dite de préparation consiste à substituer à la matrice des données expérimentales D (DO/l) une matrice carrée (matrice de covariance) Z adaptée aux traitements mathématiques ultérieurs:

$$Z = D' * D \quad (2)$$

où D' représente la matrice transposée de D .

Dans cette transformation, chaque donnée est automatiquement pondérée en proportion de sa valeur absolue, l'influence des plus grandes étant amplifiée, celle des plus faibles minimisée. Chaque point expérimental étant affecté d'une même erreur absolue, ceci revient à donner plus d'importance aux données dont l'erreur relative est la plus faible donc les plus précises.

La seconde phase est souvent appelée analyse en composantes principales (ACP). (Malinowski, 1991; Gomez Martin et al., 2004). La procédure pour calculer la solution abstraite à l'équation (1) s'appuie sur la recherche des valeurs propres et vecteurs propres de la matrice Z données par l'équation:

$$Q^{-1} . Z . Q = \Lambda \quad (3)$$

avec

Λ : matrice diagonale des valeurs propres.

Q: matrice des vecteurs propres.

La matrice Z étant symétrique, la matrice Q est orthonormée et $Q^{-1} = Q'$, conduisant à:

$$Q^{-1} \cdot Z \cdot Q = Q' \cdot Z \cdot Q = Q' \cdot D' \cdot D \cdot Q = P' \cdot P$$

avec:

$$P = D \cdot Q \quad (4)$$

soit:

$$D = P \cdot Q^{-1} = P \cdot Q' \quad (5)$$

Ainsi, la transposée de la matrice des vecteurs propres représente la solution abstraite S_{abs} recherchée, la matrice P qui s'identifie à C_{abs} pouvant être calculée à partir de l'équation (5).

Il s'agit d'une solution purement mathématique à l'équation:

$$\begin{matrix} \mathbf{D} & = & \mathbf{C}_{abs} * \mathbf{S}_{abs} & (6) \\ r \times c & & r \times c \quad c \times c \end{matrix}$$

qui reproduit exactement la matrice des données expérimentales (D), erreurs expérimentales comprises.

Il est à remarquer qu'une telle solution ne présente que peu d'intérêt. En effet, le rang de la matrice D qui devrait être (en l'absence d'erreur expérimentale) égal à n, nombre d'espèces absorbantes, est, en raison des erreurs expérimentales, égal à c, nombre de longueurs d'onde étudiées ($c > n$).

Cependant, le problème qui est posé à ce stade est de reproduire les DO avec le minimum d'erreur. Pour cela on peut montrer que la grandeur des valeurs propres est un indicateur de l'importance des vecteurs propres associés. Ainsi l'opération de compression – fondement de l'ACP – qui consiste à ne retenir que les vecteurs propres les plus importants pour reproduire les données expérimentales permet dès cette étape de réaliser deux objectifs importants:

- élimination d'une part importante du bruit.
- détermination du nombre de facteurs significatifs intervenant dans la production des signaux expérimentaux.

Schématiquement, après compression, l'équation (6) devient:

$$\mathbf{D}^{++} = \mathbf{C}_{\text{abs,red}} \cdot \mathbf{S}_{\text{abs,red}} \quad (7)$$

$$r \times c \quad r \times n_{\text{red}} \quad n_{\text{red}} \times c$$

où \mathbf{D}^{++} représente la matrice des DO/l débarassée d'une partie des erreurs:

$$\mathbf{D} \sim \mathbf{D}^{++} \sim \mathbf{D}_{\text{pur}}$$

et n_{red} (nous préciserons un peu plus loin ce que nous entendons par n_{red}) représente le nombre de facteurs retenus: $n_{\text{red}} \leq n$ (nombre de composés absorbants).

Ce résultat, obtenu sans recourir à des considérations physico-chimiques, pose bien entendu la question des critères de choix de n_{red} nombre de vecteurs propres (nombre de facteurs) à retenir. Toutefois, pour le chimiste cinéticien, l'analyse ne peut se terminer à l'étape 1 qui a conduit:

- à déterminer la dimension de l'espace vectoriel décrivant une série d'expérimentations conduites dans des conditions expérimentales identiques et étudiées à des longueurs d'onde différentes.
- à calculer les concentrations abstraites dans la base des vecteurs propres considérés, sans signification chimique, des principaux facteurs retenus.

Deuxième étape: transformation:

La deuxième étape, dite de transformation, consiste à passer de la base des vecteurs propres - que l'on peut assimiler à des « spectres abstraits » - à celle des « spectres réels » des facteurs les plus importants. Cette opération qui consiste en une rotation de la matrice $\mathbf{S}_{\text{abs,red}}$ au moyen d'une matrice \mathbf{T} permet d'écrire:

$$\mathbf{S}_{\text{réel,red}} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{S}_{\text{abs,red}} \quad (8)$$

$$\mathbf{D}^{++} = \mathbf{C}_{\text{abs,red}} \cdot \mathbf{T}^{-1} \cdot \mathbf{T} \cdot \mathbf{S}_{\text{abs,red}}$$

$$= \mathbf{C}_{\text{réel,red}} \cdot \mathbf{S}_{\text{réel,red}} \quad (9)$$

Cette dernière équation, où \mathbf{D}^{++} approche, avec une bonne précision, les données vraies, c'est-à-dire exemptes d'erreurs expérimentales (le problème des erreurs sera envisagé

ultérieurement), réduites aux facteurs majoritaires conduit à des grandeurs chimiquement significatives:

$C_{\text{réel,red}}$: évolution temporelle des concentrations des facteurs retenus.

$S_{\text{réel,red}}$: spectres réels de ces mêmes facteurs.

A ce stade, à la question que nous avons laissée en suspens:

- comment définir le nombre de facteurs à retenir ?

deux questions nouvelles s'ajoutent:

- comment obtient-on la matrice de rotation T?
- que représente le terme de « facteur » que nous avons utilisé jusqu'à présent?

C'est à ces trois points que nous allons nous attacher de répondre dans les paragraphes suivants:

La matrice T: transformation-cible (target transformation):

La matrice T est obtenue par une technique de moindres carrés consistant à tester individuellement chacun des spectres des « composés (facteurs)-candidats » (cibles) dont le nombre est, à ce stade, fixé (n_{red}) (étape 1).

Cette opération nécessite d'avoir une connaissance suffisante du système chimique étudié afin d'avoir une idée préalable des absorbants majoritaires et de leur spectre. Les études « classiques » (voir par ailleurs) apparaissent ainsi comme une étape préliminaire à l'analyse factorielle.

Le principe de la construction de la matrice T se déduit de l'équation matricielle (8) qui donne lieu aux n_{red} équations suivantes:

$$S_{j,\text{calculé}} = t_j \cdot S_{\text{abs,red}} \quad (10) \quad j=1.. n_{\text{red}}$$

où t_j représente la $j^{\text{ième}}$ ligne de la matrice T et $S_{j,\text{calculé}}$ représente le spectre réel calculé du $j^{\text{ième}}$ facteur. L'équation (10) fournit le moyen de construire ligne à ligne la matrice T par la

méthode des moindres carrés minimisant l'écart entre spectres-candidats et spectres calculés (vecteurs lignes) c'est-à-dire en résolvant l'équation matricielle:

$$\mathbf{t}_j = \mathbf{S}_{j,\text{candidat}} \cdot \mathbf{S}'_{\text{abs,red}} \cdot (\mathbf{S}_{\text{abs,red}} \cdot \mathbf{S}'_{\text{abs,red}})^{-1} \quad (11)$$

La comparaison des spectres calculés (équation (10)) aux spectres-candidats donne le moyen de valider les hypothèses concernant le choix de ces derniers. En outre, lorsque ces spectres concernent les spectres des radicaux dont la connaissance préalable est issue d'analyses « classiques » reposant sur une partie seulement des points expérimentaux, on est en droit de s'attendre à une amélioration de ceux-ci puisque déduits de l'ensemble des informations expérimentales expurgées d'une partie de l'erreur expérimentale (étape 1).

La notion de facteur

Différentes causes, conduisent à réduire de n (nombre de constituants absorbants) à n_{red} le nombre de « facteurs » accessibles par l'Analyse Factorielle.

- En raison de la similitude que deux ou plusieurs composés peuvent présenter dans leurs spectres d'absorption ou dans leur profil de concentrations, l'équation de Beer-Lambert pour le mélange réactionnel s'appliquera en toute rigueur non pas aux composés individuels mais aux « facteurs », regroupements des composés communs, qui selon le type de similitude fourniront des informations apparentes, distinctes mais en général proches de celles du composé prépondérant. Ainsi, si l'on considère deux composés (1 et 2) présentant des similitudes soit dans leurs profils de concentrations soit dans leurs spectres, (situation proche de celle que nous pouvons rencontrer dans notre étude) et dont l'un (composé 1) est prépondérant, nous pourrions écrire:

$$\begin{aligned} & \text{-- cas de spectres similaires: } \sigma_{\lambda,2} = \alpha \cdot \sigma_{\lambda,1} \\ & \mathbf{DO}_\lambda = \mathbf{l} \cdot (\sigma_{\lambda,1} \cdot \mathbf{c}_1 + \sigma_{\lambda,2} \cdot \mathbf{c}_2) \text{ à un temps donné} \\ & \quad = \mathbf{l} \cdot \sigma_{\lambda,1} \cdot (\mathbf{c}_1 + \alpha \cdot \mathbf{c}_2) \\ & \quad = \mathbf{l} \cdot \sigma_{\lambda,1} \cdot \mathbf{c}_{\text{app}} \approx \mathbf{l} \cdot \sigma_{\lambda,1} \cdot \mathbf{c}_1 \end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned} & \text{-- cas de profils de concentrations similaires: } \mathbf{c}_2 = \beta \cdot \mathbf{c}_1 \quad (\beta \ll 1) \\ & \mathbf{DO}_\lambda = \mathbf{l} \cdot (\sigma_{\lambda,1} \cdot \mathbf{c}_1 + \sigma_{\lambda,2} \cdot \mathbf{c}_2) \text{ à un temps donné} \end{aligned}$$

$$= \mathbf{l} \cdot \mathbf{c}_1 \cdot (\sigma_{\lambda,1} + \beta \cdot \sigma_{\lambda,2})$$

$$= \mathbf{l} \cdot \mathbf{c}_1 \cdot \sigma_{\lambda,1,app} \approx \mathbf{l} \cdot \sigma_{\lambda,1} \cdot \mathbf{c}_1$$

Dans les deux cas, de telles situations réduisent le nombre n de composés à rechercher à n_{facteurs} .

Toutefois on voit que les informations apparentes pourront être assimilées du moins en première approximation aux informations des composés majoritaires ($c_{\text{app}} \neq c_1$ ou $\sigma_{\lambda,1,app} \neq \sigma_{\lambda,1}$). Par la suite, nous utiliserons donc indifféremment le terme de « facteur » ou celui de « composé ».

Une limitation supplémentaire de ce nombre n_{facteurs} intervient du fait que, en raison des erreurs expérimentales, certains des facteurs, présents en trop faible concentration ou dont les sections efficaces sont trop faibles, ne peuvent être extraits du bruit. Nous distinguerons par conséquent les « facteurs minoritaires » qui ne pourront être extraits du bruit des « facteurs (ou composés) majoritaires » seuls accessibles à l'Analyse Factorielle. Ces derniers sont en nombre $n_{\text{facteurs majoritaires}}$ dénommés provisoirement n_{red} .

En résumé:

$$n \leq n_{\text{facteurs}} = n_{\text{facteurs majoritaires}} + n_{\text{facteurs minoritaires}} \quad \text{avec: } n_{\text{facteurs majoritaires}} = n_{\text{red}}$$

Typiquement: $n=6$, $n_{\text{facteurs}}=4$, $n_{\text{facteurs majoritaires}}=2$ (cas des systèmes réactifs lors de l'étude de la réaction mutuelle: $\text{RO}_2 + \text{RO}_2 \rightarrow \text{produits}$).

Critères de détermination du nombre de facteurs $n_{\text{facteurs majoritaires}}$

Comme nous l'avons mentionné précédemment, en l'absence d'erreur expérimentale, le nombre n_{facteurs} de facteurs décrivant la matrice des densités optiques serait égal au rang de cette matrice. La présence d'erreurs dans les mesures fixe le rang de celle-ci (de dimensions $r \times c$) à c ($\min(r,c)$). La recherche du nombre n_{facteurs} pourrait alors se faire sur la base de considérations chimiques établissant le nombre de composés absorbants présents dans le milieu réactionnel éventuellement réduit au nombre de facteurs distincts. Toutefois l'erreur expérimentale, en masquant l'influence des composés minoritaires, rend cette démarche inopérante. Elle ne peut qu'expliquer à posteriori les conclusions tirées de tests statistiques. Ainsi, la démarche à adopter pour déterminer le nombre $n_{\text{facteurs majoritaires}}$ s'inscrit dans une réflexion plus générale sur la théorie de l'erreur.

IV.3. Déterminations cinétiques de la réaction mutuelle du radical benzylperoxy et de sa réaction avec le radical HO₂

Vu la nature complexe de notre système chimique expérimental observé, nous avons simulé nos expériences pour extraire les paramètres cinétiques des réactions (I) et (II). La simulation se fait à l'aide de programmes de calcul cinétique dont le principe est détaillé dans l'annexe 4. Ce code de calcul comprend une procédure LSODE qui nous permet de résoudre numériquement un système d'équations différentielles raides dont les inconnues sont les concentrations des espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel. Pour réaliser les calculs, il faut introduire les données suivantes:

Un mécanisme réactionnel: Après avoir recensé les diverses espèces chimiques pouvant être mises en jeu dans le système réactif et en se basant sur les données de la littérature (cinétiques et mécanistiques), nous avons élaboré un modèle cinétique regroupant les réactions les plus probables qui décrit correctement l'évolution du milieu réactionnel. Ce modèle est présenté dans le Tableau III.2. Il comporte:

- Les réactions de formation de RO₂
- Les réactions de formation de HO₂
- Les réactions de consommation de RO₂ et HO₂
- Quelques réactions secondaires

Les conditions initiales: Ce sont les concentrations initiales des différents réactifs (Cl₂ / C₆H₅CH₃ / CH₃OH / O₂ / N₂) mais aussi la pression, la température et le temps de séjour dans le réacteur.

Les spectres d'absorption des composés absorbant dans le domaine spectral 215-280 nm: Ces composés sont: C₆H₅CH₂O₂, HO₂, H₂O₂, C₆H₅CH₂O₂H, C₆H₅CHO, C₆H₅CH₂OH et C₆H₅CH₃. Les sections efficaces de C₆H₅CH₂O₂ sont celles calculées dans ce travail et celles de HO₂ et H₂O₂ sont recommandées par DeMore et al. (1997). Nous avons estimé les sections efficaces de C₆H₅CH₂O₂H égales à celles de ClCH₂CH₂O₂H, ces dernières sont tirées des travaux de Chakir et al. (2003). Les spectres de C₆H₅CHO et C₆H₅CH₂OH sont déterminés avec une bonne précision dans des expériences préalables en utilisant deux techniques différentes (une technique utilisant la lampe de deutérium couplée avec un monochromateur et un photomultiplicateur PM (GSMA-Reims) et une autre utilisant la lampe de deutérium couplée avec un monochromateur et des barrettes de diodes (LCSR-Orléans)). Nous avons pris en considération la consommation du toluène dans le calcul de la densité optique.

Les paramètres cinétiques: Toutes les constantes cinétiques sont extraites des données récentes de la littérature à l'exception des réactions (Ia), (Ib), (Ic) et (II), objets du présent travail. Les paramètres cinétiques de ces quatre réactions ont été ajustés par le programme de calcul jusqu'à obtenir le meilleur accord entre la densité optique expérimentale et celle calculée (confrontation modèle – expérience).

Dans le Tableau III.3 et la Figure III.3 sont reportées les sections efficaces utilisées dans la simulation.

Tableau III.2: Schéma Réactionnel utilisé dans la simulation

	Réaction	Constante de vitesse ^a	Référence
(Ia)	$2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	cf texte	Ce travail
(Ib)	$2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$	cf texte	Ce travail
(Ic)	$2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{O}_2$	cf texte	Ce travail
(II)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2$	cf texte	Ce travail
(III)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{M} \rightarrow 2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O} + \text{M}$	$8,00 \times 10^{-11}$	<i>b</i>
(IV)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 + \text{HCl}$	$6,10 \times 10^{-11}$	(Nozière et al., 1994)
(V)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$7,60 \times 10^{-13} e^{191/T}$	(Fenter et al., 1994)
(VI)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{HO}_2$	$6,29 \times 10^{-14} e^{-507/T}$	<i>c</i>
(VII)	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2,20 \times 10^{-13} e^{600/T}$	(Atkinson et al., 2003a)
(VIII)	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{HCl}$	$5,50 \times 10^{-11}$	(Atkinson et al., 2003a)
(IX)	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HCHO} + \text{M}$	$9,60 \times 10^{-12}$	(Atkinson et al., 2003a)
(X)	$\text{HCHO} + \text{Cl} \rightarrow \text{CHO} + \text{HCl}$	$8,10 \times 10^{-11} e^{-34/T}$	(Atkinson et al., 2003a)
(XI)	$\text{CHO} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO} + \text{M}$	$3,49 \times 10^{-12} e^{140/T}$	(DeMore et al., 1997)
(XII)	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$2,00 \times 10^{-11}$	(Tsang et al., 1987)
(XIII)	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{Cl} \rightarrow \text{HCHO} + \text{HCl}$	$6,64 \times 10^{-10}$	(Pagsberg et al., 1988)

^a en $\text{cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$ pour les réactions bimoléculaires et en s^{-1} pour les réactions unimoléculaires.

^b valeur estimée.

^c valeur prise par analogie à la réaction de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$ (DeMore et al., 1997)

V. Résultats

V.1. Exploitation des données

V.1.1. Méthode classique de détermination des sections efficaces, σ_{λ,RO_2}

Les sections efficaces de $C_6H_5CH_2O_2$ entre 220 et 280 nm, obtenues à partir des courbes $D.O = f(t)$ sont présentées dans le Tableau III.3. Pour réduire l'erreur expérimentale, nous avons réalisé plusieurs expériences pour chaque longueur d'onde entre 220 et 280 nm. Nous avons obtenu une valeur moyenne σ_{λ,RO_2} dont l'erreur est l'écart type.

Comme mentionné dans la section IV.1.1, ces valeurs sont obtenues relativement à la section efficace du radical $CH_3CH_2O_2$ à 250 nm.

Dans le domaine spectral 220-240 nm, d'autres espèces absorbent avec le $C_6H_5CH_2O_2$ en particulier le benzaldéhyde. Ceci affecte les mesures et l'extraction de la densité optique initiale de $C_6H_5CH_2O_2$. Dans ce domaine spectral, l'incertitude sur la section efficace peut dépasser 20%.

Entre 245 et 260 nm, l'absorption du radical RO_2 est relativement élevée par rapport à celle des autres composés. Dans ce domaine spectral, les sections efficaces de RO_2 sont alors obtenues avec une bonne précision. L'incertitude ne dépasse pas 10%.

Entre 270 et 280 nm, les signaux obtenus sont relativement bruités à cause de la faible absorption de RO_2 . Plusieurs mesures ont été effectuées dans ce domaine afin d'obtenir des valeurs crédibles de la section efficace et réduire l'incertitude à environ 15%.

Tableau III.3: Sections efficaces du radical benzylperoxy et des autres composés absorbants utilisées dans nos analyses.

λ (nm)	$\sigma_{\lambda}(10^{-18}) \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$					
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2^a$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2^b$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OOH}^c$
220	6,70 ± 1,20	8,20 ± 0,40	21,0 ± 2,00	0,045 ± 0,007	0,263 ± 0,06	3,35±0,40
225	5,60 ± 1,70	6,60 ± 0,25	32,0 ± 2,40	0,053 ± 0,006	0,034 ± 0,007	3,85±0,30
230	5,00 ± 0,60	5,30 ± 0,15	39,0 ± 3,00	0,07 ± 0,009	0,041 ± 0,007	4,14±0,50
235	4,70 ± 0,60	5,10 ± 0,35	32,0 ± 2,80	0,072 ± 0,009	0,076 ± 0,009	4,20±0,50
240	4,90 ± 0,70	5,00 ± 0,40	24,0 ± 2,10	0,063 ± 0,008	0,142 ± 0,02	4,17±0,30
245	5,00 ± 0,65	5,30 ± 0,20	2,08 ± 0,30	0,024 ± 0,009	0,240 ± 0,002	3,92±0,20
250	4,80 ± 0,40	4,70 ± 0,20	1,30 ± 0,30	0,02 ± 0,005	0,324 ± 0,03	3,56±0,20
255	3,90 ± 0,80	4,30 ± 0,20	0,92 ± 0,14	0,019 ± 0,004	0,446 ± 0,03	3,10±0,40
260	3,80 ± 0,50	3,90 ± 0,20	1,25 ± 0,25	0,023 ± 0,005	0,531 ± 0,03	2,68±0,30
265	2,50 ± 0,50	2,60 ± 0,20	1,75 ± 0,30	0,025 ± 0,006	0,364 ± 0,003	2,15±0,20
270	2,25 ± 0,30	2,25 ± 0,10	2,11 ± 0,30	0,023 ± 0,005	0,142 ± 0,015	1,58±0,30
275	1,70 ± 0,20	1,90 ± 0,10	3,79 ± 0,60	0,024 ± 0,004	0,022 ± 0,003	/
280	1,70 ± 0,20	1,60 ± 0,10	1,79 ± 0,30	0,023 ± 0,004	0,003 ± 0,004	/

^a Section efficace de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2$ obtenue par la méthode classique (V.1.1).

^b Section efficace de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2$ obtenue par AF (V.1.2).

^c Par analogie à $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{H}$ (Chakir et al., 2003).

V.1.2. Analyse factorielle

Etape 1: Détermination du nombre des principaux absorbants

La méthode générale est décrite dans le paragraphe IV.2. Nous avons utilisé différents tests statistiques (annexe 5) pour déterminer le nombre d'espèces principales absorbantes. Les résultats montrent qu'il existe deux absorbants principaux: RO_2 et $\text{R}'\text{CHO}$ (voir la section suivante). Comme il a été décrit précédemment (IV.2), cette étape élimine une grande partie du bruit dans le signal surtout dans les régions très bruitées (au delà de 260 nm), comme montré dans la Figure III.2.

Etape 2: Détermination des sections efficaces et des concentrations des principaux absorbants

Cette partie correspond à la deuxième étape de l'AF qui consiste à introduire des spectres candidats afin de déterminer les concentrations et les spectres des composés majoritaires. Dans les Figures III.3 et III.4, nous comparons les spectres déterminés par AF avec celui de RO₂ obtenu par la méthode classique (target spectra) et celui de R'CHO donné par Thiault et al. (2004). La différence entre les spectres obtenus par AF et par la méthode classique ne dépasse pas 10%.

Le spectre UV de RO₂, consiste en un large continuum avec la présence de deux bandes d'absorption: La première avec un maximum entre 240 et 245 nm caractérise le chromophore COO et la deuxième bande localisée en dessous de 225 nm est attribuable à la présence du groupement aromatique.

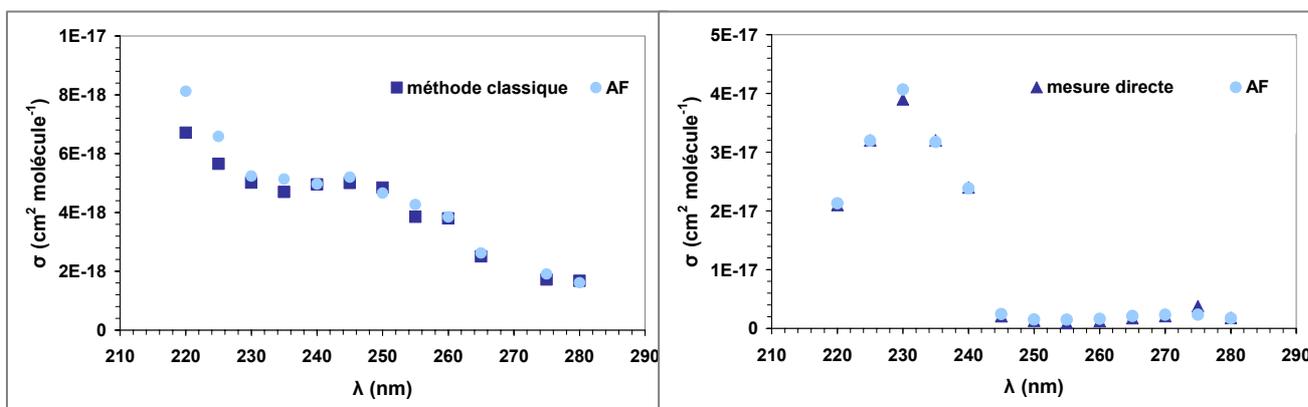


Figure III.3: Les spectres de C₆H₅CH₂O₂.

- (●) Spectre de C₆H₅CH₂O₂ déterminé par AF.
- (■) Spectre de C₆H₅CH₂O₂ déterminé par la méthode classique.

Figure III.4: Les spectres de C₆H₅CHO.

- (●) Spectre de C₆H₅CHO déterminé par AF.
- (■) Spectre de C₆H₅CHO déterminé par Thiault et al. (2004).

Les concentrations de RO₂ et R'CHO ont été extraites par AF à T=298 K. Nous présentons les profils d'évolution au cours du temps de ces concentrations de RO₂ et R'CHO dans la Figure III.5. Ces profils sont donnés sans hypothèse sur le mécanisme cinétique.

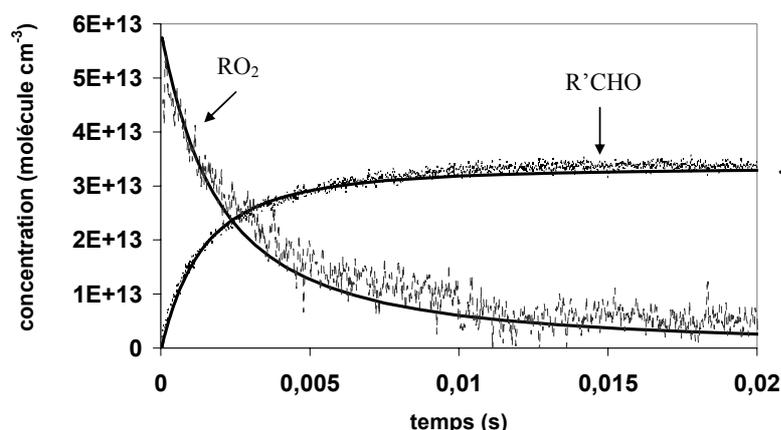


Figure III.5: Profils des concentrations de C_6H_5CHO et $C_6H_5CH_2O_2$ obtenus par Analyse factorielle et par la simulation. Conditions expérimentales: $T = 298\text{ K}$, $P = 101\text{ Torr}$, $[Cl_2]_0 = 3,90 \times 10^{15}\text{ molécule cm}^{-3}$, $[toluène]_0 = 2,90 \times 10^{15}\text{ molécule cm}^{-3}$.

V.2. Simulation

V.2.1. Réaction $C_6H_5CH_2O_2 + C_6H_5CH_2O_2$

La constante de vitesse est déterminée par l'analyse:

- des profils temporels des densités optiques obtenus dans le domaine spectral 245-255 nm où l'absorption du radical benzylperoxye est importante. Dans cette région spectrale, nous avons une meilleure précision sur les paramètres cinétiques puisque les absorptions de HO_2 et du benzaldéhyde sont faibles et n'affectent donc pas beaucoup l'absorption du radical benzylperoxye. Les signaux obtenus dans la région 220-240 nm et au delà de 255 nm sont utilisés pour valider les déterminations obtenues dans la région spectrale 245-255 nm.
- des profils des concentrations en fonction du temps de RO_2 et $R'CHO$ déterminés par AF.

Tableau III.4: k_I , k_{Ic} et les rapports de branchement en fonction de la température

T (K)	$k_I \times 10^{12}$ (molécule ⁻¹ cm ³ s ⁻¹)	$\alpha = k_{Ia}/k_I$	$\delta = k_{Ic}/k_I$	Nombre d'expériences
298	$4,20 \pm 0,70^a$	0,44	0,20	12
313	$3,80 \pm 0,60^a$	0,45	0,14	8
323	$3,40 \pm 0,40^a$	0,46	0,12	8
333	$3,00 \pm 0,40^a$	0,46	0,08	8
343	$2,33 \pm 0,30^a$	0,46	0,07	8
353	$1,83 \pm 0,30^a$	0,45	0,09	8

^a Ecart type

Les conditions expérimentales ont été largement modifiées et choisies de façon à minimiser les réactions secondaires. Ainsi, nous avons travaillé dans des conditions où la concentration de $C_6H_5CH_2O_2$ est inférieure à 1×10^{14} molécule cm^{-3} et le temps de réaction ne dépasse pas quelques millisecondes. Dans de telles conditions, le mécanisme réactionnel (Tableau III.2) est bien représentatif du système réactif étudié. A noter que dans ces conditions, les principales réactions sensibles à la moindre variation de la densité optique globale sont les réactions (I) à (XIII). Les résultats de la confrontation modèle - expérience sont présentés dans les Figures III.6-III.7-III.8 pour lesquelles on montre globalement un très bon accord. Grâce à cette confrontation, nous avons pu extraire les paramètres cinétiques de la réaction (I), en particulier l'évolution de k_I en fonction de la température (Tableau III.4). Une faible décroissance de k_I est observée lorsque la température croit. L'expression d'Arrhenius de k_I entre 298 et 353 K est en molécule⁻¹cm³s⁻¹:

$$k_I = (2,5 \pm 1,0) \times 10^{-14} \exp (1562 \pm 215/T)$$

A noter qu'au cours de nos études de simulation, les valeurs des rapports de branchement $\alpha = k_{Ia}/k_I$ et $\delta = k_{Ic}/k_I$ ont été fixées respectivement entre 0,44 et 0,5 et entre 0,08 et 0,2, comme recommandé par Nozière et al. (1994). Les meilleures valeurs optimisées de α et δ sont présentées dans le Tableau III.4. La simulation est en bon accord avec l'expérience et confirme la crédibilité des paramètres cinétiques et du mécanisme réactionnel choisi.

Figure III.6a $\lambda=220$ nm

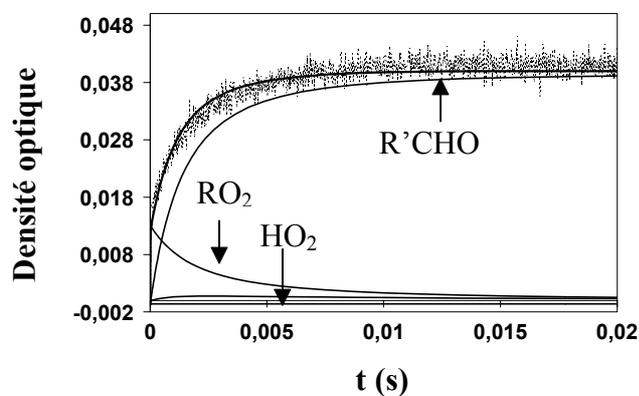


Figure III.6b $\lambda=230$ nm

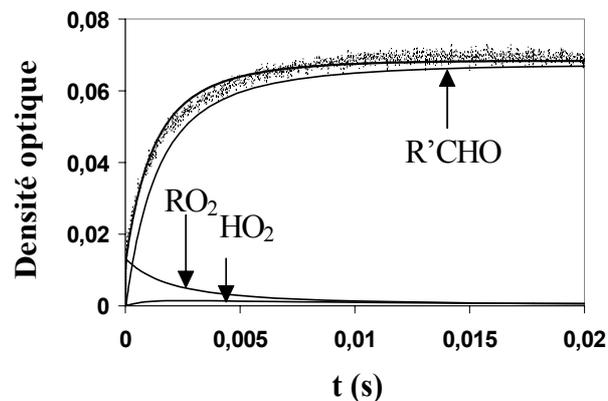


Figure III.6c $\lambda=240$ nm

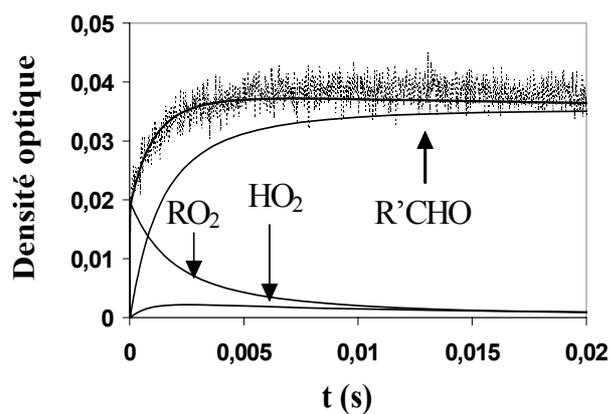


Figure III.6d $\lambda=250$ nm

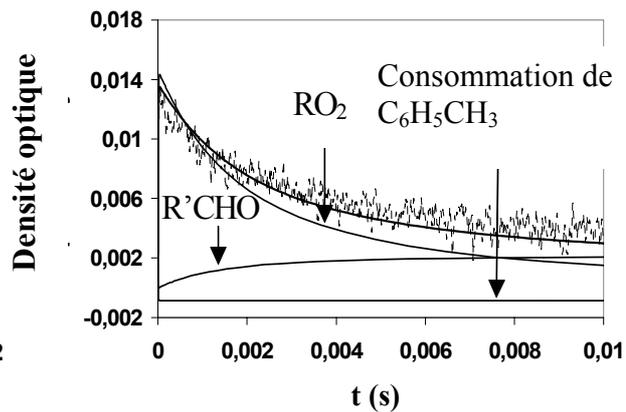


Figure III.6: Densité optique en fonction du temps: accord modèle-expérience (modèle: ligne continue) pour $T = 298$ K, $P = 101$ Torr, $[Cl_2]_0 = 3,90 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[toluène]_0 = 2,90 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} .

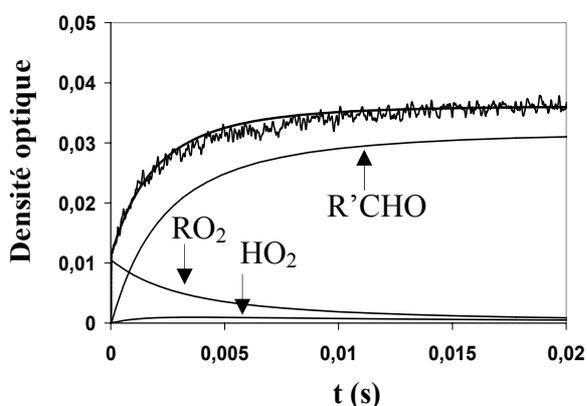
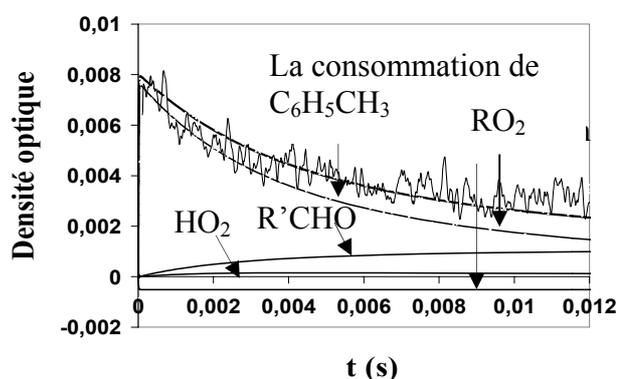
Figure III.7a $\lambda=225$ nm

 Figure III.7b $\lambda=250$ nm


Figure III.7: Densité optique en fonction du temps: accord modèle-expérience (modèle: ligne continue) pour $T = 323$ K

Figure 7a: $P = 100$ Torr, $[Cl_2]_0 = 9,11 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[toluène]_0 = 3,41 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} .

Figure 7b: $P = 99,3$ Torr, $[Cl_2]_0 = 4,90 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[toluène]_0 = 1,61 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} .

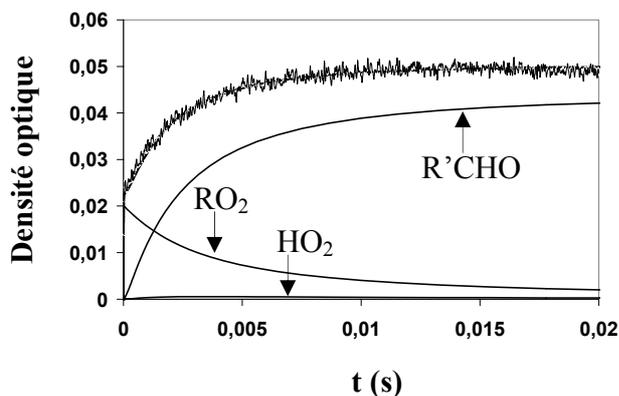
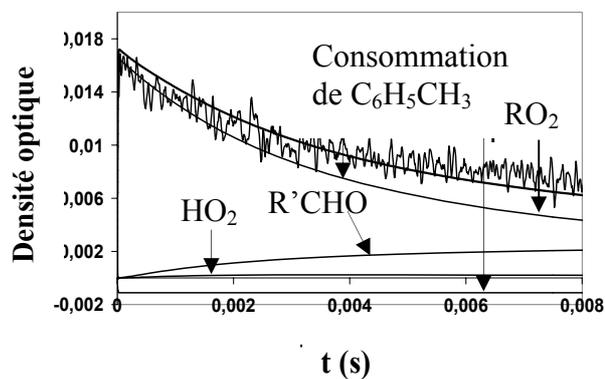
 Figure III.8a $\lambda=240$ nm

 Figure III.8b $\lambda=250$ nm


Figure III.8: Densité optique en fonction du temps: accord modèle-expérience (modèle: ligne continue) pour $T = 353$ K

Figure 8a: $P = 100$ Torr, $[Cl_2]_0 = 3,05 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[toluène]_0 = 3,41 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} .

Figure 8b: $P = 101$ Torr, $[Cl_2]_0 = 3,02 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[toluène]_0 = 3,45 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} .

V.2.2. Réaction $C_6H_5CH_2O_2 + HO_2$

Cette réaction est un processus dont la sensibilité est très importante dans le milieu réactionnel étudié dans le présent travail. Pour extraire la constante de vitesse de cette réaction nous nous sommes placés dans diverses conditions expérimentales afin de faire varier la sensibilité de cette réaction par rapport à la concentration des radicaux HO_2 et RO_2 . Sur le plan expérimental la variation de la concentration de ces radicaux est réalisable par addition de méthanol dans le milieu réactionnel. En effet, le fait de faire varier le rapport $\tau = [\text{méthanol}] / [\text{toluène}]$ permettra la variation des concentrations des radicaux HO_2 et RO_2 l'une par rapport à l'autre. Ce rapport est fixé entre 0 et 2. Les profils d'absorption sont enregistrés à 225 et à 250 nm résultants de la photolyse du mélange réactionnel ($Cl_2 / C_6H_5CH_3 / CH_3OH / O_2 / N_2$).

A 250 nm l'absorption du radical benzylperoxyde est importante, ce qui fait que la densité optique totale, obtenue quelque soit τ , diminue avec le temps. A 225 nm, les absorptions de HO_2 d'une part et du radical benzylperoxyde d'autre part sont du même ordre de grandeur et l'absorption des produits stables, en particulier le benzaldéhyde, est élevée et donc la forme des signaux obtenus dépend de la valeur de τ . En effet, au fur et à mesure que le rapport τ augmente (quantité de méthanol croissante), la production de HO_2 augmente et a pour effet de perturber la formation du benzaldéhyde. Ainsi nous constatons que l'allure des signaux obtenus à 225 nm change complètement quand τ passe de 0 à 2 (Figure III.9), le sens de variation de $D O = f(t)$ s'inversant.

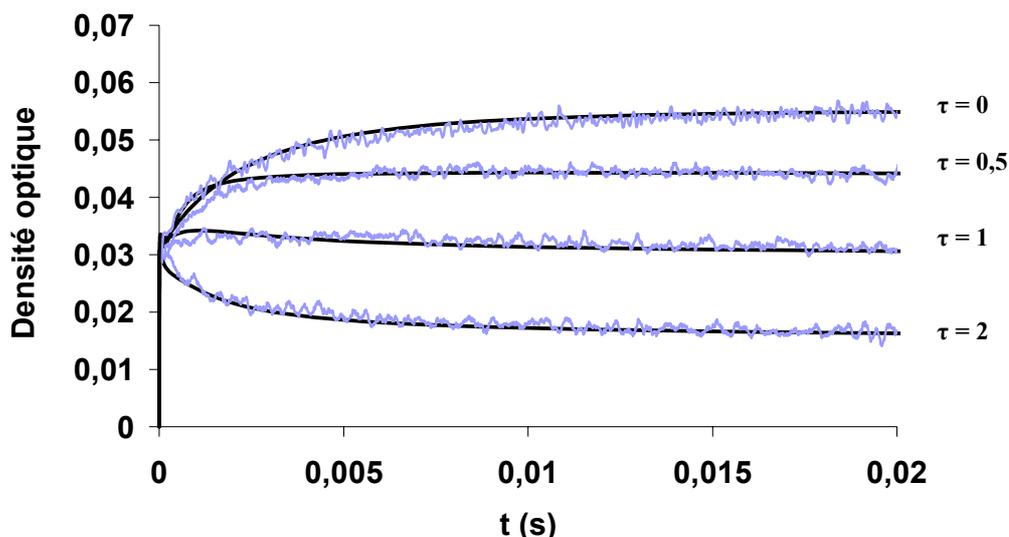


Figure III.9: Tracé de la densité optique en fonction du temps à 225 nm et $T = 298 K$ pour $\tau = 0 - 0,5 - 1 - 2$.

Quand $\tau < 1$, la formation du benzaldéhyde est importante et elle est peu perturbée en raison de la faible concentration de HO_2 . De ce fait, l'absorption du benzaldéhyde masque complètement l'évolution de HO_2 et de RO_2 , et donc la densité optique globale du milieu réactionnel augmente avec le temps. Lorsque $\tau \geq 1$, la concentration de HO_2 est plus importante et elle ralentit la formation du benzaldéhyde en réagissant avec RO_2 via la réaction (II). Dans ce cas, la densité optique totale diminue avec le temps. En analysant ces différents signaux, à l'aide du mécanisme présenté dans le Tableau III.2, nous avons pu extraire les paramètres cinétiques de la réaction (II). Les valeurs de k_{II} , à différentes températures, sont rassemblées dans le Tableau III.5. L'effet de la température sur k_{II} est faible. L'expression d'Arrhenius de k_{II} entre 298 et 353 K est (en $\text{molécule}^{-1}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$):

$$k_{\text{II}} = (5,7 \pm 2,0) \times 10^{-14} \exp(1649 \pm 213 / T)$$

Tableau III.5: k_{II} en fonction de la température.

T (K)	$k_{\text{II}} \times 10^{12}$ ($\text{molécule}^{-1}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$)	Nombre d'expériences
298	$12,50 \pm 2,00$	12
313	$11,10 \pm 2,00$	12
323	$9,70 \pm 2,00$	12
333	$8,30 \pm 1,20$	12
343	$6,20 \pm 1,20$	12
353	$5,50 \pm 1,40$	12

Nous présentons dans les Figures III.10 à III.15 quelques résultats montrant l'accord simulation - expérience

Figure III.10a $\lambda=225$ nm

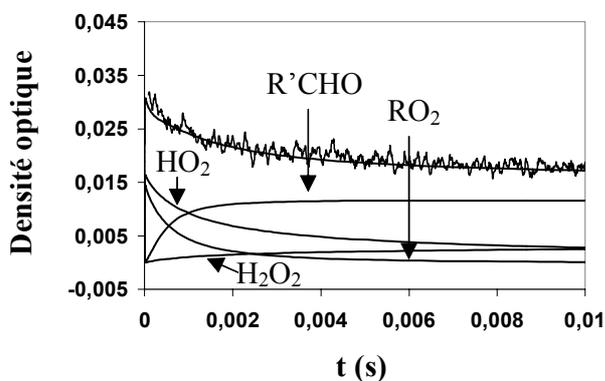


Figure III.10b $\lambda=250$ nm

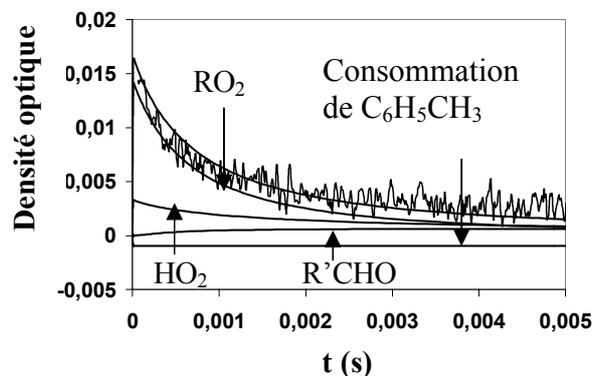


Figure III.10: Densité Optique en fonction du temps: accord modèle-expérience (modèle: ligne continue) pour $T = 298$ K, $P = 102$ Torr, $[Cl_2]_0 = 3,00 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[toluène]_0 = 3,30 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[CH_3OH] = 6,60 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} . ($\tau = 2$)

Figure III.11a $\lambda=225$ nm

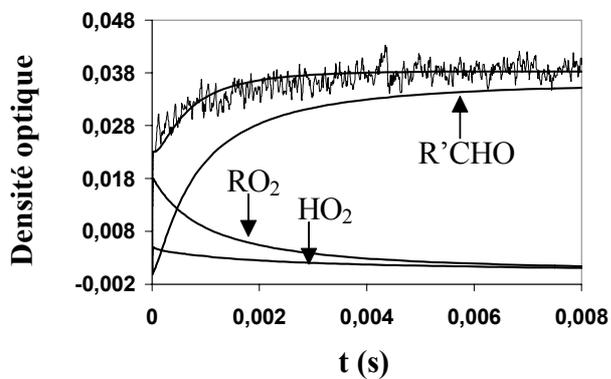


Figure III.11b $\lambda=250$ nm

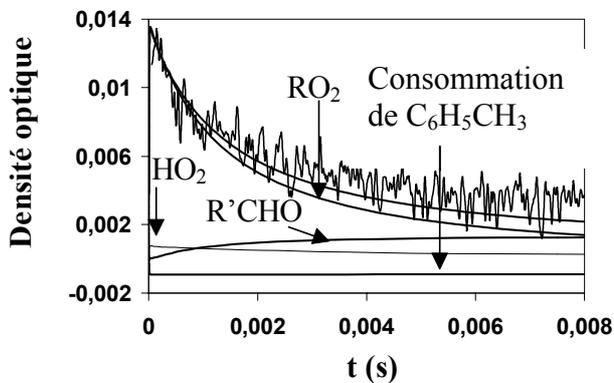


Figure III.11: Densité Optique en fonction du temps: accord modèle-expérience (modèle: ligne continue) pour $T = 298$ K, $P = 100$ Torr, $[Cl_2]_0 = 5,00 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[toluène]_0 = 2,40 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[CH_3OH] = 1,15 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} ($\tau \sim 0,5$)

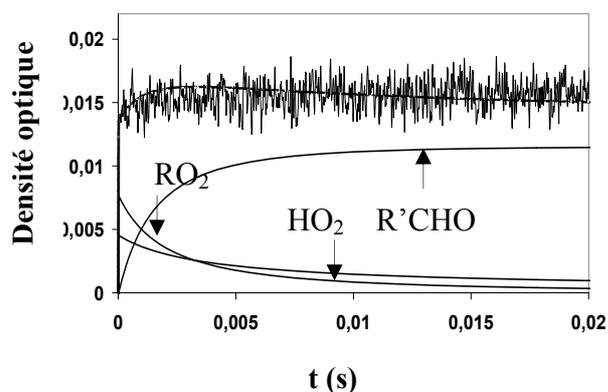
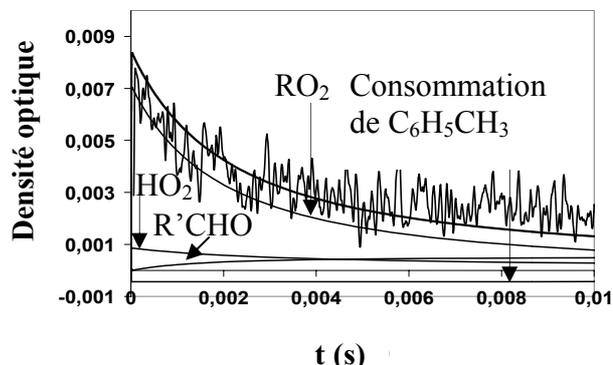
Figure III.12a $\lambda=225$ nm

 Figure III.12b $\lambda=250$ nm

 Figure III.12: Densité Optique en fonction du temps: accord modèle-expérience (modèle: ligne continue) pour $T = 323$ K ($\tau \sim 1$)

 Figure 12a: $P = 100$ Torr, $[Cl_2]_0 = 6,34 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[toluène]_0 = 2,53 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[CH_3OH] = 2,53 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} .

 Figure 12b: $P = 100$ Torr, $[Cl_2]_0 = 5,33 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[toluène]_0 = 2,32 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[CH_3OH] = 2,29 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} .

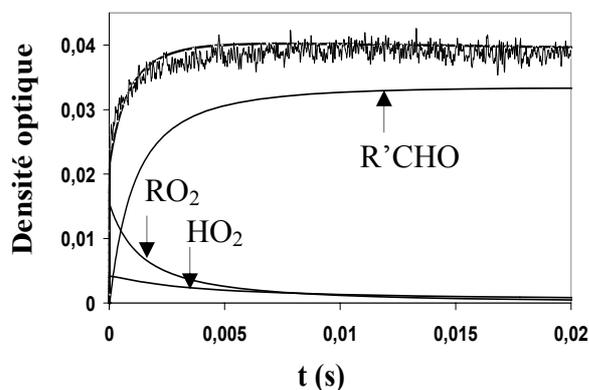
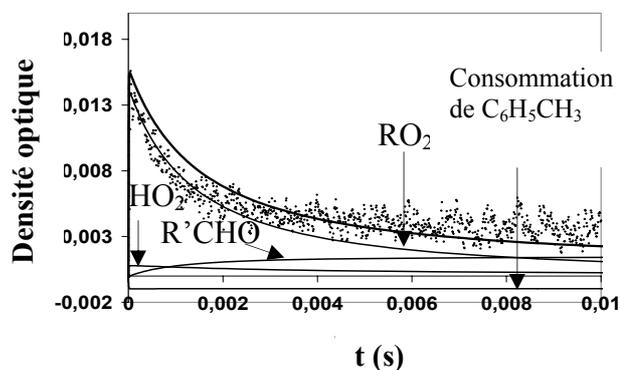
 Figure III.13a $\lambda=225$ nm

 Figure III.13b $\lambda=250$ nm

 Figure III.13: Densité Optique en fonction du temps: accord modèle-expérience (modèle: ligne continue) pour $T = 323$ K ($\tau \sim 0,5$)

 Figure 13a: $P = 101$ Torr, $[Cl_2]_0 = 7,21 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[toluène]_0 = 2,53 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[CH_3OH] = 1,15 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} .

 Figure 13b: $P = 101$ Torr, $[Cl_2]_0 = 7,46 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[toluène]_0 = 2,36 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[CH_3OH] = 1,15 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} .

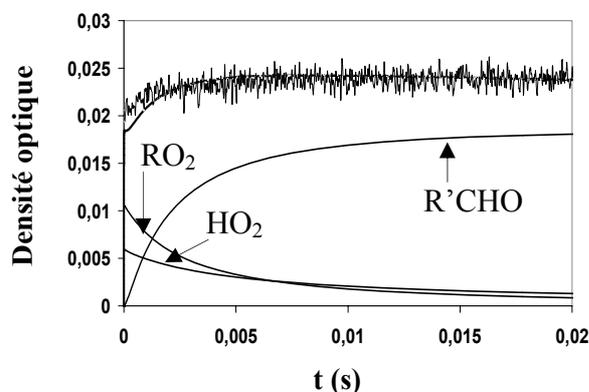
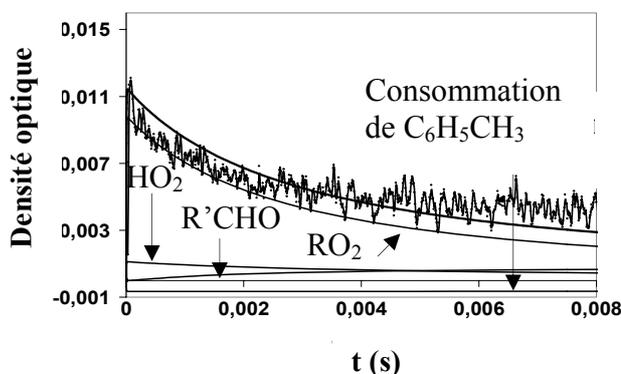
Figure III.14a $\lambda=225$ nm

 Figure III.14b $\lambda=250$ nm

 Figure III.14: Densité Optique en fonction du temps: accord modèle-expérience (modèle: ligne continue) pour $T = 343$ K, ($\tau \sim 1$)

Figure 14a: $P = 100,5$ Torr, $[Cl_2]_0 = 5,18 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[toluène]_0 = 2,18 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[CH_3OH] = 2,15 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} .

Figure 14b: $P = 97,5$ Torr, $[Cl_2]_0 = 6,00 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[toluène]_0 = 2,50 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[CH_3OH] = 2,55 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} .

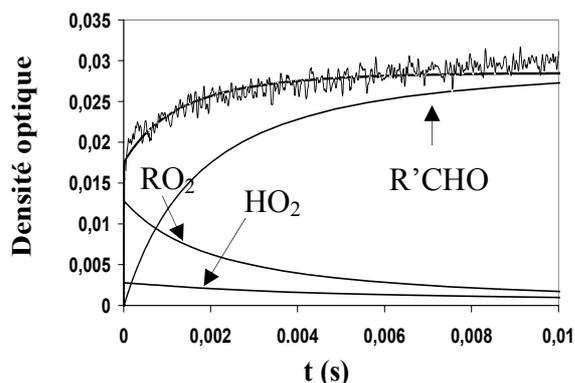
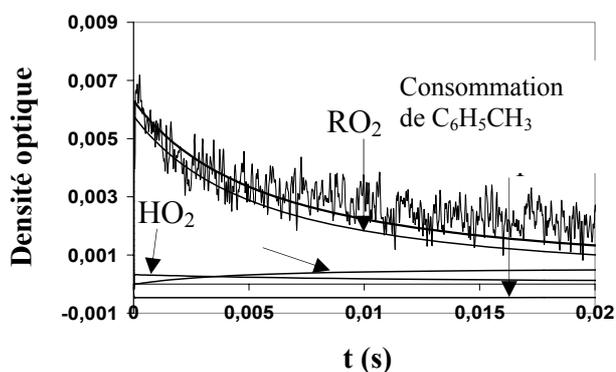
 Figure III.15a $\lambda=225$ nm

 Figure III.15b $\lambda=250$ nm

 Figure III.15: Densité Optique en fonction du temps: accord modèle-expérience (modèle: ligne continue) pour $T = 343$ K, ($\tau \sim 0,5$)

Figure 15a: $P = 98$ Torr, $[Cl_2]_0 = 5,88 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[toluène]_0 = 2,77 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[CH_3OH] = 1,30 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} .

Figure 15b: $P = 97,5$ Torr, $[Cl_2]_0 = 6,00 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[toluène]_0 = 2,50 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} , $[CH_3OH] = 1,20 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} .

VI. Discussion

VI.1. Mécanisme réactionnel

Le mécanisme réactionnel des radicaux peroxyes a été largement étudié ((Lightfoot et al., 1992 ; Wallington et al., 1992 ; Lesclaux et al., 1997; Tyndall et al., 2001). Trois voies réactionnelles sont généralement considérées (réactions (Ia), (Ib), (Ic) dans le Tableau III.2). La voie (Ic) n'a jamais été clairement identifiée.

Le mécanisme réactionnel décrit dans le tableau III.2 a été élaboré en tenant compte des éléments complémentaires suivants:

- Réaction $RO_2R + M \rightarrow 2RO$ (III), l'addition de cette réaction permet d'améliorer la simulation et d'obtenir des valeurs plus précises surtout aux faibles longueurs d'onde, où l'absorption est surtout due au benzaldéhyde. La constante de vitesse de cette réaction a été estimée à $k_{III}=8,00 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$.

- Les réactifs RO_2 et HO_2 peuvent évoluer en suivant les voies ci-dessous:



Le produit ROOH a été identifié comme le produit majeur de la réaction (Lightfoot et al., 1992 ; Wallington et al., 1992 ; Lesclaux et al., 1997). Nous avons donc estimé la réaction II.a comme prépondérante et nous nous sommes limités à cette unique réaction.

Comme il est déjà mentionné, nous avons extrait les paramètres cinétiques de cette réaction (II) par simulation dans différentes conditions expérimentales.

L'étude cinétique sur RO_2 faite par Nozière et al. (1994), en utilisant deux techniques de détection (spectroscopies FTIR et UV) montre un rendement molaire de $R'CHO$ de 45% et un déficit dans la balance de carbone de presque 20% attribué au peroxyde RO_2R . Dans notre étude, nous avons obtenu directement les concentrations de RO_2 et $R'CHO$ à partir de la

méthode AF, sans avoir besoin de formuler une hypothèse sur le mécanisme réactionnel. Nos résultats montrent que le rendement du R'CHO, calculé relativement à la concentration initiale du radical benzylperoxy, est de l'ordre de $(65 \pm 5)\%$. Ce résultat est en désaccord avec celui de Nozière et al., (1994) auquel nous ne pouvons comparer nos résultats qu'en ce qui concerne sa partie intitulée « Etude de RO₂ par photolyse éclair couplée à la spectroscopie UV ».

Le désaccord concernant le rendement du benzaldéhyde n'est pas mécanistique mais il est surtout dû aux valeurs des sections efficaces de R'CHO et RO₂ utilisées lors de nos calculs. En effet récemment, le spectre de R'CHO a été déterminé dans notre laboratoire et au LCSR-Orléans en utilisant deux systèmes différents (Thiault et al., 2004) et une bonne concordance a été montrée. De plus, notre spectre est en accord avec celui déterminé par Etkorn et al. (1999) et il est plus précis que celui réalisé par Nozière et al. (1994). Par suite, si on corrige le rendement de C₆H₅CHO obtenu par Nozière et al. (1994) en tenant compte de la différence des sections efficaces signalée précédemment soit en appliquant un coefficient correcteur $(\sigma_{R'CHO}/\sigma_{RO_2})_{Noz} \times (\sigma_{RO_2}/\sigma_{R'CHO})_{ce\ travail} = 1,5$ on obtient un rendement molaire de C₆H₅CHO de 68%, ce qui est en très bon accord avec nos résultats $(65 \pm 5)\%$.

Notons que, concernant la réaction mutuelle de RO₂, la constante de vitesse ne varie pas avec la pression.

Rappelons que nous avons fait varié le facteur de branchement (α) entre 0,44 et 0,5 (intervalle recommandé par Nozière et al. (1994) et les résultats optimums sont rassemblés dans le Tableau III.4 (p.74).

VI.2. Evaluation des erreurs

Les erreurs aléatoires sont facilement minimisées en faisant des expériences répétitives. Par contre, les erreurs systématiques sont les sources principales des erreurs et doivent donc être réduites. Dans le premier paragraphe nous expliquerons comment réduire par AF le bruit associé aux erreurs aléatoires et dans le second paragraphe nous parlerons des origines des erreurs systématiques.

VI.2.1. Erreurs aléatoires

Ce type d'erreur a été étudié dans le contexte de AF et présenté en détails dans la littérature (Malinowski, 1991). Il sera donc décrit brièvement dans ce travail.

Comme les mesures sont perturbées par des erreurs expérimentales, nous pouvons écrire les densités optiques d_{ik} sous la forme d'une somme de deux termes:

$$d_{ik} = d_{ik}^* + e_{ik}$$

où i varie de 1 à r et k de 1 à l (r et l représentent respectivement le temps et la longueur d'onde), d_{ik}^* la densité optique pure et e_{ik} l'erreur expérimentale. Ce dernier terme ne peut pas être complètement extrait par AF donc l'erreur expérimentale e_{ik} peut s'écrire comme la somme de deux termes:

$$e_{ik} = e_{ik}^{++} + e_{ik}^0$$

où e_{ik}^0 est une partie de l'erreur éliminée lors de la suppression des vecteurs propres non nécessaires et e_{ik}^{++} est la partie de l'erreur incluse dans la densité optique d_{ik}^{++} . Donc

$$d_{ik} = d_{ik}^{++} + e_{ik}^0$$

où $d_{ik}^{++} = d_{ik}^* + e_{ik}^{++}$

Dans notre cas, grâce à la réduction des données en deux espèces absorbantes principales, RO_2 et $R'CHO$, à la place de six (RO_2 , $R'CHO$, ROH , $ROOH$, HO_2 , H_2O_2) (la variation due au toluène a été initialement supprimée de la D.O), les densités optiques extraites par AF (d_{ik}^{++}) sont influencées non seulement par une vraie erreur aléatoire e_{ik}^{++} , mais aussi légèrement par les faibles absorbants.

VI.2.2. Les erreurs systématiques

Le spectre UV du radical benzylperoxyde:

Comme nous l'avons décrit ci dessus, dans la méthode classique, les sections efficaces du radical benzylperoxyde σ_λ sont déterminées relativement à la section efficace du radical éthylperoxyde à 250 nm et en extrapolant le signal à $t=0$ pour optimiser la densité optique initiale. La section efficace de référence du radical éthylperoxyde est donnée par Tyndall et al., (2001) avec 5% d'incertitude relative. L'absorbance initiale est optimisée en

utilisant une méthode de moindre carré non linéaire pour « fitter » les premiers points du signal obtenus juste après le flash du laser. Dans le domaine spectral 245-265 nm, région où la densité optique initiale du radical peroxy n'est pas perturbée par l'absorption d'autres produits, l'incertitude sur la section efficace reste inférieure à 15%. Par contre, dans le domaine spectral 220-245 nm, l'absorption des produits, en particulier celle du benzaldéhyde, est très importante et perturbe l'absorption initiale de RO₂. Cette remarque est également valable au delà de 265 nm, où les absorptions du radical benzylperoxy et du benzaldéhyde sont de même ordre de grandeur. Dans ces régions spectrales (avant 245 et au delà de 265 nm), l'erreur totale peut atteindre 30%.

La difficulté de cette étude provient principalement de l'absorption importante du benzaldéhyde qui entraîne une erreur significative sur les mesures. Comme nous l'avons signalé précédemment, l'AF élimine une partie de l'erreur aléatoire sur le signal et donc, l'incertitude sur la section efficace de RO₂ obtenue en utilisant cette méthode ne dépasse pas 15% sur tout le domaine spectral.

Les constantes de vitesse k_I et k_{II} :

Nous avons déterminé simultanément les paramètres cinétiques des réactions (I) et (II) pour des conditions expérimentales pour lesquelles la sensibilité des réactions est différente. Les sources d'incertitude sur la détermination des constantes de vitesse sont surtout dues aux éléments suivants:

- **les concentrations initiales des réactifs et la stabilité de l'énergie du laser:** pour simuler nos expériences avec une bonne précision, il est nécessaire de connaître avec précision la concentration initiale du chlore atomique et le rapport τ (méthanol/toluène). Dans chaque expérience, nous avons déterminé $[Cl]_0$ relativement à celle de radical éthylperoxy: $[Cl]_0 = [C_2H_5O_2]_0 = [C_6H_5CH_2O_2]_0 + [HO_2]_0$ avec $[HO_2]_0$ égale à 0 quand $\tau = 0$. Cette relation n'est valable que si la concentration initiale du chlore atomique obtenue, lors de l'expérience étalon réalisée avec C₂H₆, est la même que celle obtenue lors de l'expérience réalisée avec le toluène. Cela dépend surtout de la stabilité de l'énergie du laser durant l'expérience et de la concentration initiale du chlore moléculaire. Dans nos expériences les concentrations initiales des réactifs, chlore moléculaire, toluène, méthanol et l'énergie du laser sont déterminées avant et après chaque expérience et les variations ne dépassent pas 10% pour les concentrations initiales et 1% pour l'énergie du laser. Les incertitudes sur la concentration initiale du chlore

atomique et sur τ sont estimées à environ 10% et conduisent à des contributions de l'ordre de 10 % et 15% sur l'erreur totale de k_I et k_{II} respectivement.

- **le schéma réactionnel utilisé pour produire nos expériences et extraire les paramètres cinétiques:** ce modèle a été établi en se basant dans un premier temps sur les résultats trouvés dans la littérature concernant le même système réactif; nous avons développé un mécanisme réactionnel comprenant toutes les réactions susceptibles de se produire durant l'expérience. Pour reconnaître les réactions qui déterminent les étapes importantes dans le schéma mécanistique, nous avons dans une seconde étape réalisé des analyses de sensibilité. Les résultats montrent que les réactions les plus sensibles sont celles rassemblées dans le Tableau III.2, dont les constantes de vitesse sont bien connues à l'exception de celles des réactions (I) et (II), objet de notre étude.

- **les sections efficaces:** Comme nous l'avons déjà décrit dans la section IV, les densités optiques calculées tiennent compte de l'absorption des espèces suivantes: $C_6H_5CH_2O_2$, HO_2 , H_2O_2 , $C_6H_5CH_2O_2H$, C_6H_5CHO , $C_6H_5CH_2OH$ et $CH_3C_6H_5$. Les analyses de sensibilité que nous avons faites montrent que les sections efficaces de H_2O_2 , $C_6H_5CH_2O_2H$ et $C_6H_5CH_2OH$ n'ont pas une grande influence sur la simulation. En effet, une variation de 50% des sections efficaces de ces composés conduit à une variation inférieure à 5% sur les valeurs de k_I et k_{II} .

D'autre part, le rôle HO_2 est important dans les conditions expérimentales où il n'est pas complètement masqué par l'absorption du benzaldéhyde ($\tau > 1$) mais également pour les longueurs d'onde inférieures à 230 nm, où la section efficace de HO_2 est élevée. L'incertitude individuelle sur l'erreur totale de k_I et k_{II} due à ses sections efficaces ne dépasse pas respectivement 5% et 10%.

L'incertitude induite par la section efficace du benzaldéhyde est très importante à des longueurs d'onde inférieures à 245 nm. A 250 nm, l'incertitude relative sur la section efficace du benzaldéhyde est de 15% et elle contribue à 5% et 15% respectivement sur l'erreur totale sur k_I et k_{II} . Enfin, le paramètre principal qui induit des erreurs de k_I et k_{II} est la section efficace de $C_6H_5CH_2O_2$. Nous avons fait des mesures répétitives à 250 nm pour minimiser cette erreur. L'erreur est estimée à 15% et contribue à 10% et 15% sur l'erreur totale sur k_I et k_{II} respectivement.

Par conséquent, pour extraire les paramètres cinétiques nous avons fait la simulation dans le domaine spectrale 245-255 nm région où l'erreur est la plus faible. Les autres régions

spectrales ont été utilisées pour valider les déterminations cinétiques et pour optimiser le facteur de branchement. Ainsi ces incertitudes totales sur k_I et k_{II} atteignent respectivement environ 25% et 45%.

VI.3. Comparaison avec la littérature

VI.3.1. Sections efficaces

Une seule détermination du spectre UV de $C_6H_5CH_2O_2$ a été relevée dans la littérature (Nozière et al., 1994). La figure III.16 compare notre spectre à celui de Nozière et al. (1994). Ces derniers utilisent la technique de flash photolyse. Au dessous de 240 nm, nos valeurs sont très proches des valeurs de Nozière et al. (1994) avec une différence inférieure à 10%. Par contre, dans le domaine spectral 240-280 nm, nos valeurs sont inférieures à celles de Nozière et al. (1994) et le décalage peut dépasser 30%. Comme ces derniers le mentionnent, le temps postflash utilisé dans leur étude est relativement long (250 μs , temps pour lequel la formation du benzaldéhyde est relativement importante). La détermination des densités optiques initiales s'en trouve affectée et explique la raison pour laquelle leurs valeurs sont surestimées.

Notre technique de photolyse laser nous a permis d'enregistrer le signal dès les premières microsecondes (10 μs) et donc d'utiliser des informations plus proches de $t=0$ conduisant à des densités optiques et à des sections efficaces plus précises.

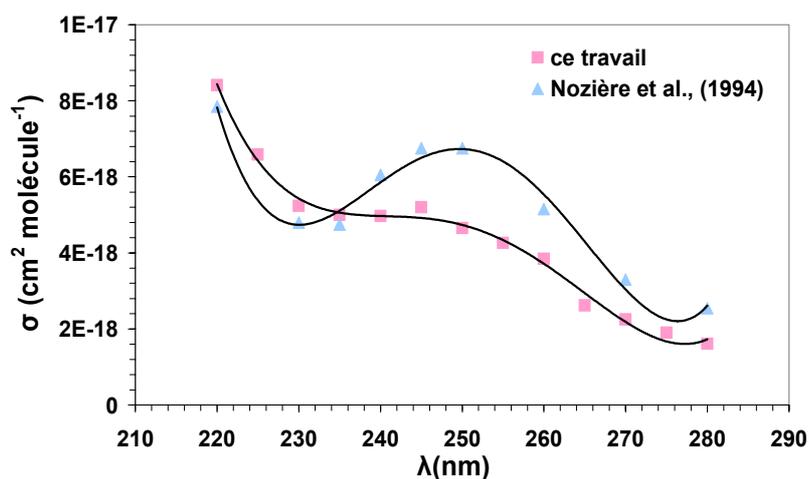


Figure III. 16: Spectre de $C_6H_5CH_2O_2$ obtenu dans ce travail comparé à celui trouvé dans la littérature:

(\square) Spectre de $C_6H_5CH_2O_2$ déterminé dans ce travail utilisant la méthode AF.

(\triangle) spectre de $C_6H_5CH_2O_2$ déterminé par Nozière et al. (1994)

Les deux spectres ont globalement la même allure, un continuum large avec deux bandes d'absorption situées sur les mêmes positions pour les deux spectres mais avec des intensités différentes.

La section efficace maximale se situe vers 245 nm dans les deux spectres mais un écart de 27% entre les intensités est à noter σ_{max} (Nozière et al., 1994) = $6,75 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$ et

σ_{\max} (ce travail) = $5,30 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$). Une deuxième bande située au dessous de 230 nm est observée dans les deux spectres avec des intensités très proches (écart de 4%).

VI.3.2. Les valeurs des constantes de vitesse k_I et k_{II}

Dans la figure III.17, nous comparons nos valeurs de k_I et k_{II} avec celles de Nozière et al. (1994).

Les valeurs de k_I déterminées par Nozière et al. (1994) sont 40 à 65 % supérieures aux nôtres. Plus de 40% de ce décalage a pour origine les sections efficaces du benzaldéhyde utilisées pour le calcul. En effet, comme nous l'avons signalé précédemment les sections efficaces du benzaldéhyde obtenues et utilisées par Nozière et al. (1994) dans le domaine spectral 250-260 nm sont 2 à 3 fois supérieures aux nôtres et à celles trouvées par Thiault et al. (2004) et Etkorn et al. (1999). La deuxième source de décalage est due aux valeurs des sections efficaces du radical benzylperoxye utilisées dans le calcul à 250 nm.

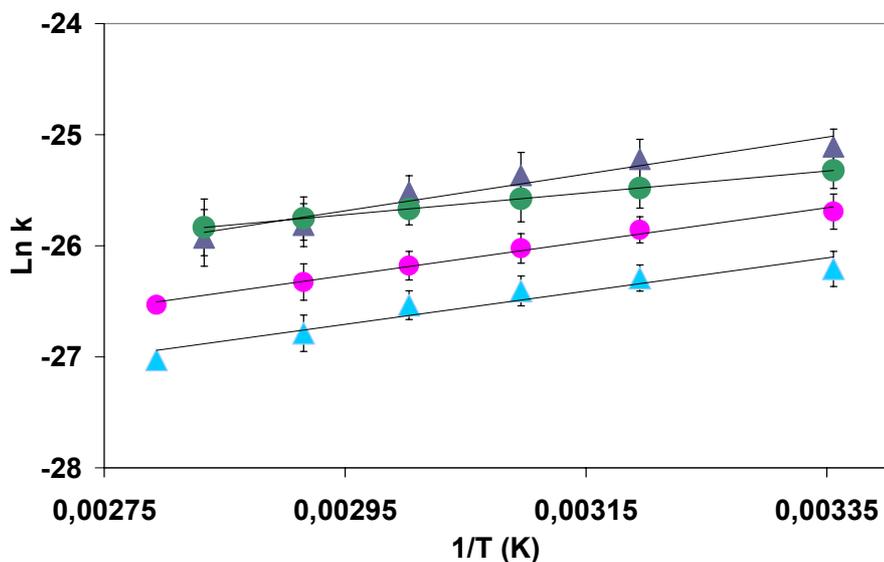


Figure III.17: Droites d'Arrhenius

(▲): k_I (Ce travail)

(●): k_I (Nozière et al., 1994)

(▲): k_{II} (Ce travail)

(●): k_{II} (Nozière et al., 1994)

La figure III.18 compare les signaux obtenus par simulation en utilisant:

- La constante de vitesse k_I et la section efficace du benzaldéhyde déterminées par Nozière et al. (1994).
- La constante de vitesse k_I et la section efficace du benzaldéhyde du présent travail
- La constante de vitesse k_I déterminée par Nozière et al. (1994) et la section efficace du benzaldéhyde déterminée par Thiault (2002)

Si on simule nos expériences en utilisant k_I et la section efficace du benzaldéhyde déterminées par Nozière et al. (1994), on surestime la densité optique globale en particulier à la fin de la réaction à cause de la valeur élevée de la section efficace du benzaldéhyde.

Par contre, si on simule l'expérience en utilisant k_I déterminée par Nozière et al. (1994) et la section efficace du benzaldéhyde déterminée par Thiault (2002), on sousestime la densité optique globale en particulier au début de la réaction à cause de la valeur élevée de k_I déterminée par Nozière et al. (1994).

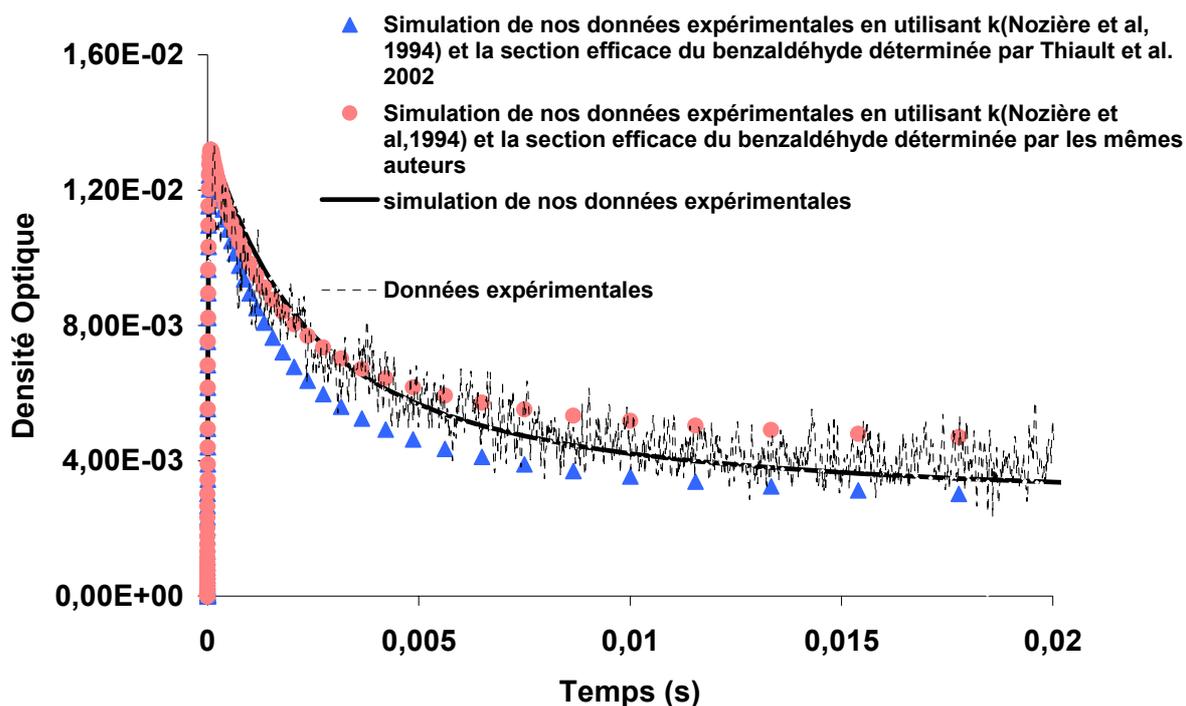


Figure III.18: Simulation de la densité optique en fonction du temps à 250 nm montrant l'effet du décalage entre la constante de vitesse k_I et la section efficace du benzaldéhyde déterminées dans ce travail et celles déterminées par Nozière et al. (1994).

$$P = 98 \text{ Torr}, [Cl_2]_0 = 5,88 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3}, [toluène]_0 = 2,77 \times 10^{15} \text{ molécule cm}^{-3}$$

Pour les deux études, k_I et k_{II} ont un coefficient de température négatif ce qui confirme que les réactions (I) et (II) procèdent via la formation réversible des intermédiaires tetroxides $C_6H_5CH_2O_4CH_2C_6H_5$ et $C_6H_5CH_2O_4H$ respectivement.

Le facteur de branchement (α) et k_{Ic} utilisés dans ce travail à 298 K sont très proches de ceux utilisés par Nozière et al. (1994) ($\alpha = k_{Ia}/k_I$ varie entre 0,44 et 0,5 et $\delta = k_{Ic}/k_I$ entre 0,08 et 0,2). Par contre, au delà de 323 K, nos valeurs de k_{Ic} sont deux fois inférieures à celles recommandées par Nozière et al. (1994).

Concernant k_{II} , le décalage avec Nozière et al., (1994) ne dépasse pas 20%. Ceci est du au fait que la détermination de k_{II} à 250 nm dépend principalement de deux facteurs: k_I et σ_{250,RO_2} . Or nos valeurs de k_I et σ_{250,RO_2} sont respectivement inférieures de 40% à 65% et de 40% par rapport à celles de Nozière et al. (1994). Ce décalage dans les valeurs de k_I peut être corrigé par celui dans σ_{250,RO_2} et vice versa (phénomène de compensation). En effet, dans la détermination de k_{II} par la simulation, le fait de diminuer la valeur de k_I fait augmenter la D.O globale à 250 nm et le fait de diminuer σ_{250,RO_2} fait diminuer k_{II} . Par conséquent, en dépit du grand décalage de k_I , nos valeurs de k_{II} sont proches de celles de Nozière et al. (1994), le décalage ne dépassant pas 20%.

VI.4. Effets du groupement aromatique dans la structure du radical peroxy

VI.4.1. Spectre UV

La comparaison entre le radical benzylperoxy et les autres radicaux peroxy primaires montre que leurs spectres UV ont une allure similaire avec une large bande non structurée dans le domaine spectral 225-280 nm et que leurs sections efficaces sont du même ordre de grandeur. Toutefois, pour le radical benzylperoxy une bande localisée au dessous de 225 nm est observée dans le spectre UV. Cette bande est attribuable à la présence du cycle aromatique dans la structure du radical montrant ainsi l'effet du groupement aromatique sur l'absorption UV du radical peroxy (Figure III.19).

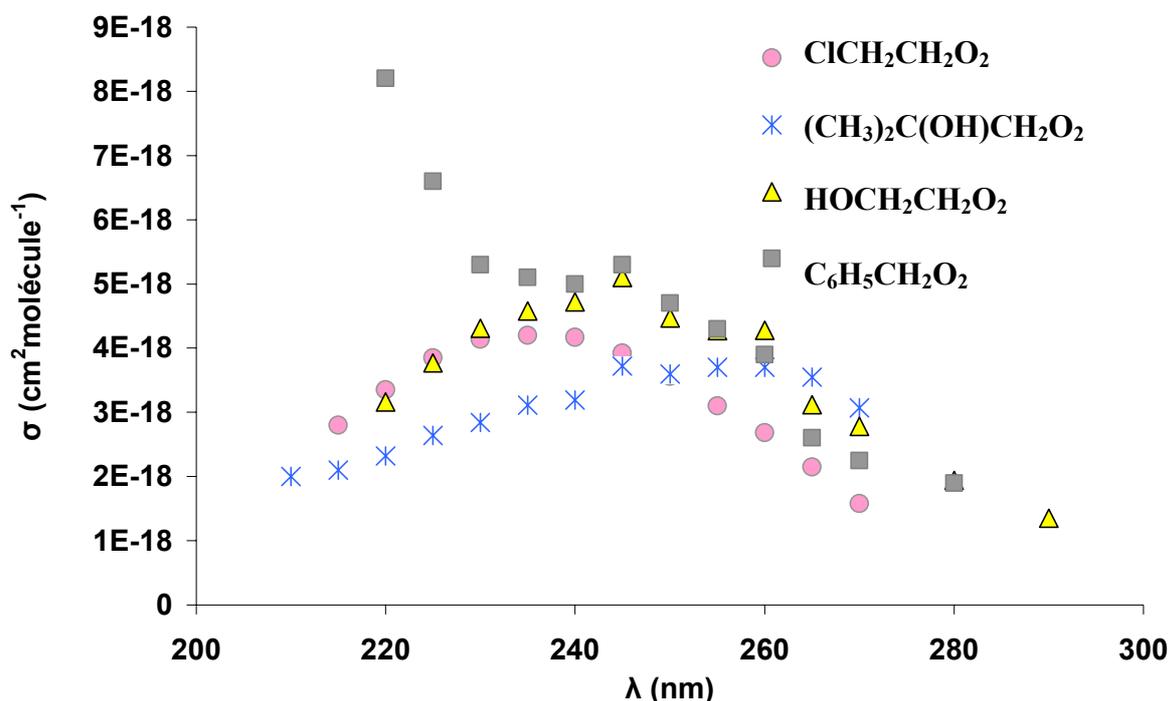


Figure III.19: Spectres UV de différents radicaux peroxyes $ClCH_2CH_2O_2$ (Chakir et al., 2003), $(CH_3)_2C(OH)CH_2O_2$ (Chakir et al., 2004), $HOCH_2CH_2O_2$ (Murrells et al., 1991) et $C_6H_5CH_2O_2$ (Ce travail).

VI.4.2. Paramètres cinétiques

Concernant la réaction mutuelle, on peut noter les remarques suivantes Figure III.20:

- la comparaison entre les constantes de vitesse de $C_6H_5CH_2O_2$ et $CH_3CH_2O_2$ montrent que la substitution du groupement méthyle dans le radical éthylperoxy par un groupement aromatique en position β augmente d'une façon significative la constante de vitesse de la réaction mutuelle ($k_{C_6H_5CH_2O_2} + k_{C_6H_5CH_2O_2} = 4,20 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ moléculaire}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Ce travail) et $k_{CH_3CH_2O_2} + k_{CH_3CH_2O_2} = 8,19 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ moléculaire}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 298 K (Fenter et al., 1992). Ainsi, le rapport des constantes de vitesse à 298 K ($k_{C_6H_5CH_2O_2} + k_{C_6H_5CH_2O_2} / k_{CH_3CH_2O_2} + k_{CH_3CH_2O_2}$) est de l'ordre de 50. La même chose a été remarquée dans des études précédentes réalisées dans notre laboratoire sur d'autres radicaux peroxyes primaires β -substitués, en particulier le radical $(CH_3)_2C(OH)CH_2O_2$ où le rapport $k_{(CH_3)_2C(OH)CH_2O_2} + k_{(CH_3)_2C(OH)CH_2O_2} / k_{CH_3CH_2O_2} + k_{CH_3CH_2O_2}$

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2 = 35$ à 298 K (Chakir et al., 2004) et $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2$ où $k_{\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2} / k_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2} = 46$ à 298 K (Chakir et al., 2003).

- La comparaison entre les réactions mutuelles de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2$ et $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2$ (radicaux peroxydes primaires β -substitués) montre que les constantes de vitesse de ces réactions sont du même ordre de grandeur à 298 K. ($k_{\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2} = 3,78 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Chakir et al., 2003) et $k_{(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2} = 2,84 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Chakir et al., 2004) et $k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2} = 4,20 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Ce travail).
- L'étude en fonction de la température montre que les constantes de vitesse de ces radicaux ont des coefficients de température négatifs ($E/R = -1562$ pour la réaction mutuelle et $E/R = -1649$ pour la réaction avec HO_2).

Concernant la réaction croisée entre RO_2 et HO_2 (Figure III.21), dans le cas des radicaux peroxydes primaires, aucune conclusion claire concernant l'influence de la nature du groupement β sur la réactivité ne peut être déduite, en particulier celle du groupement aromatique (Chakir et al., 2004; Lightfoot et al., 1992; Lesclaux, et al., 1997). En effet, ces constantes de vitesse des réactions $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$ sont de même ordre de grandeur: ($k_{\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2} = 1,43 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Chakir et al., 2003) et $k_{(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2} = 2,10 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Chakir et al., 2004) et $k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2} = 1,25 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Ce travail). En outre, pour ces radicaux RO_2 , ces réactions ont un coefficient de température négatif ce qui peut prouver l'existence du complexe intermédiaire comme dans le cas de la réaction mutuelle.

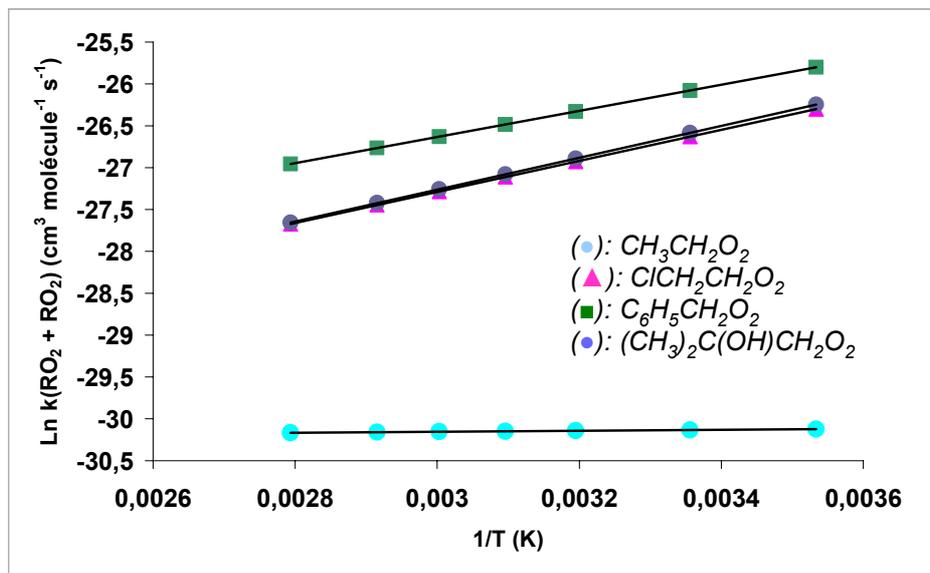


Figure III. 20: Droites d'Arrhenius des constantes de vitesse de la réaction mutuelle des radicaux peroxyes ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2$).

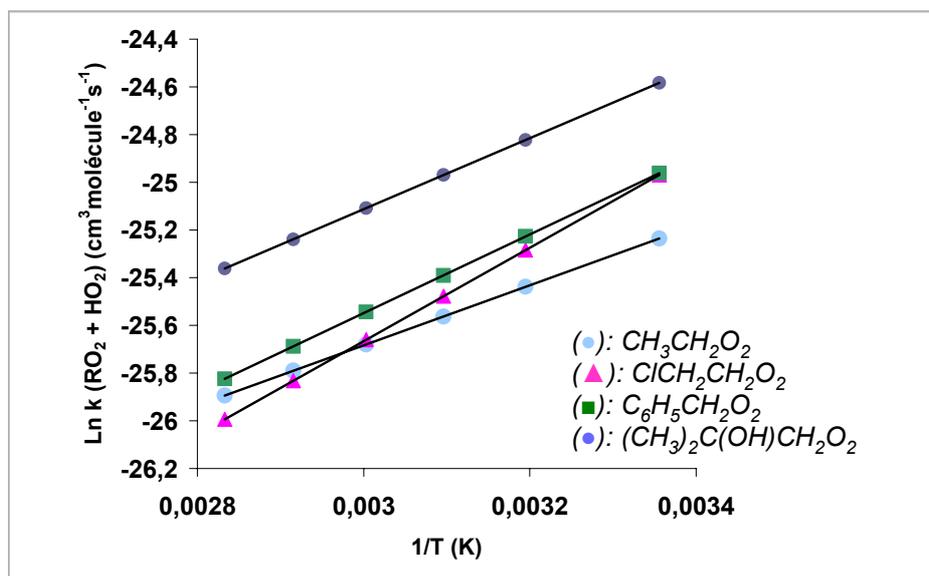


Figure III. 21: Droites d'Arrhenius des constantes de vitesse de la réaction croisée des radicaux peroxyes ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2$) avec HO_2 .

VII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement cinétique et la spectroscopie UV du radical benzylperoxy en utilisant la technique de photolyse laser. Nous avons déterminé le spectre UV de RO_2 dans le domaine spectral 220-280 nm, en exploitant les signaux obtenus au moyen de deux méthodes différentes: la méthode classique et la méthode d'Analyse Factorielle. Le maximum d'absorption est localisé entre 240 et 245 nm.

Les études cinétiques de la réaction mutuelle de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2$ et sa réaction avec HO_2 ont été effectuées dans l'intervalle de température 298-353 K. La détermination des paramètres cinétiques de ces réactions a été réalisée en simulant nos résultats expérimentaux. De plus, nous avons déterminé par AF le nombre et les concentrations des principales espèces absorbantes. De cette étude, les conclusions suivantes peuvent être énoncées:

- Le spectre UV du radical benzylperoxy est similaire en forme et en ordre de grandeur aux spectres des autres radicaux peroxy primaires entre 225 et 280 nm.
- Le décalage entre notre spectre et celui de Nozière et al. (1994) varie entre 5% à 40%. Ceci s'explique par les différences de capacité des techniques utilisées à mesurer les densités optiques initiales.
- Les deux constantes de vitesse déterminées dans cette étude ont un coefficient de température négatif confirmant l'existence d'un intermédiaire de réaction.
- La comparaison avec les constantes de vitesse des autres radicaux peroxy primaires β substitués montre que le groupement aromatique ne donne aucune spécificité sur la réactivité du radical.
- Nos valeurs de k_I et k_{II} montrent un décalage avec Nozière et al. (1994) de respectivement 40%-65% et 6%-20% pour k_I et k_{II} . Ce décalage est dû aux sections efficaces des absorbants ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2$) utilisées dans le calcul.

Cette étude a permis d'affiner les résultats antérieurs par l'utilisation d'un dispositif expérimental plus performant et d'une technique de calcul (AF) nouvelle.

CHAPITRE IV

LES AMIDES

ETUDE CINÉTIQUE DU RADICAL NITRATE AVEC UNE SÉRIE D'AMIDES A 277 – 353 K PAR LA TECHNIQUE DE PHOTOLYSE LASER

I. Généralités sur les amides

En dépit de leur pression de vapeur très faible, les amides constituent une large classe des Composés Organiques Volatils azotés qui peuvent exister dans la troposphère comme:

➤ **Polluants primaires** car ils ont de nombreuses applications et ils se trouvent impliqués dans plusieurs secteurs industriels. En effet, ils sont largement utilisés comme matières premières ou intermédiaires dans plusieurs industries (lubrifiants, polymères, colorants, pesticides, médicaments, pétrochimie, pigments) (Manahan (Ed.) et al., 1994 ; Finlayson-Pitts et al., 2000 ; Carter et al., 1994).

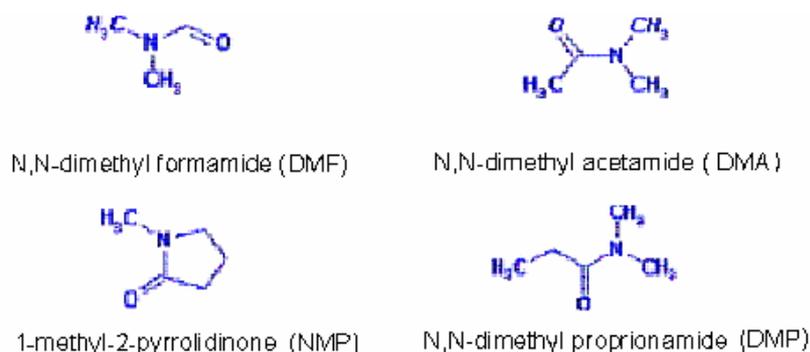
➤ **Polluants secondaires** puisqu'ils peuvent être formés *in situ* lors de la dégradation atmosphérique des amines ou des pesticides. (Finlayson-Pitts et al., 2000 ; Carter et al., 1994 ; Tuazon et al., 1994).

Comme les amides sont des composés semi volatils, ils sont des substituants potentiels des solvants organiques classiques volatils comme les cétones et les aldéhydes. En effet, un des moyens de réduire la pollution atmosphérique provoquée par les COV, consiste à minimiser leurs émissions. Dans ce contexte, des dispositions sont en cours d'élaboration pour réduire les émissions de COV utilisés comme solvants. Ces mesures consistent à remplacer les solvants actuels, principalement les hydrocarbures, par des formulations à base de composés organiques oxygénés, moins volatils et moins réactifs dans l'atmosphère. De ce fait, les amides peuvent être des candidats potentiels de remplacement des solvants classiques.

Dans l'atmosphère, ces composés se dégradent principalement sous l'effet des photooxydants atmosphériques OH, Cl, NO₃ et O₃ (Schade et al., 1995 ; Atkinson, 2003b). Ces processus affectent largement la pollution de l'air et connaissent des effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement. Il apparaît donc essentiel de bien connaître leur devenir au sein de l'atmosphère et plus particulièrement les produits issus de leur oxydation par les radicaux. Afin d'évaluer l'impact de ces composés sur la pollution photooxydante de l'air, il

est nécessaire de bien connaître leur mécanisme chimique de photooxydation dans des conditions proches des conditions troposphériques.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à mesurer les constantes de vitesse, à différentes températures, des réactions entre quatre amides et le radical NO_3 , principal oxydant troposphérique pendant la nuit, en utilisant une méthode absolue, la Photolyse Laser couplée à un système de détection UV visible:



Ce travail a été motivé par le fait que le devenir atmosphérique des amides en présence de NO_3 n'est pas bien connu. La seule étude existante concernant la réactivité des amides avec NO_3 était celle de Aschmann et al. (1999) qui avaient mesuré par une méthode relative et à température ambiante la constante de vitesse du NMP avec NO_3 . Pour les 3 autres composés, aucune étude cinétique ni mécanistique de la réaction avec NO_3 n'a été publiée à ce jour. La cinétique des amides avec d'autres radicaux est limitée à peu d'études. Trois études cinétiques existent sur la réaction entre le radical OH et les amides en phase gazeuse:

- Aschmann et al. (1999) ont étudié la cinétique de la réaction du NMP avec OH uniquement à 298 K. Dans cette référence, les auteurs ont établi le mécanisme de dégradation de NMP dans l'atmosphère.
- Koch et al. (1997) ont mesuré la constante de vitesse de la réaction du radical OH avec le DMA et le DMP, mais les résultats obtenus sont incertains à cause des difficultés expérimentales rencontrées par les auteurs.
- Solignac et al. (2005a) ont mesuré à température ambiante la constante de vitesse de la réaction du MF (méthylformamide), du DMF et du DMA avec le radical OH. Cette étude a montré que la réactivité dépend de la structure de l'amide. De plus, cette étude a montré que les amides sont moins réactifs avec OH que les amines correspondantes.

Concernant la réaction des amides avec le radical Cl, Solignac et al. (2005a) sont les seuls à l'avoir étudiée. Quant à la cinétique avec O₃, un seul amide (le NMP) a été étudié jusqu'à présent (Aschmann et al., 1999).

Ces quatre amides se présentent sous forme de liquides incolores, à faible tension de vapeur qui rend leur étude difficile (inférieure à 1 Torr pour le NMP, à 2 Torr pour le DMA et le DMP et à 3,5 Torr pour le DMF à température ambiante).

Le DMF ou *N,N*-diméthyl formamide est un solvant dipolaire aprotique très utilisé en chimie organique. Il est largement utilisé comme solvant dans plusieurs industries (microélectronique, pharmaceutique, fibre et textiles). Sa présence dans l'eau et dans l'air a été rapportée (U.S. Environmental Protection Agency).

Le DMA a été détecté dans l'air en 1982 dans les six échantillons prélevés dans un rayon d'environ 2 km d'une retenue d'eaux usées, (site non précisé) avec des concentrations de 9,6 à 11 ng m⁻³ (Guzewich et al., 1983). Sa production mondiale en 2000 a été estimée à environ 50 000 à 60 000 tonnes. Il est surtout utilisé dans la dissolution des polymères dans la production de fibre et dans l'industrie de chimie fine.

Le DMP est utilisé comme solvant dans plusieurs secteurs industriels.

Le NMP ou *N*-méthylpyrrolidinone est un solvant organique dont l'usage est croissant car il constitue un excellent substituant aux hydrocarbures chlorés très toxiques. Son usage couvre un large domaine allant de l'industrie pétrochimique où il peut être utilisé comme catalyseur, à l'industrie de la microélectronique où il est utilisé dans les processus de nettoyage, en passant par la fabrication de pigments, de cosmétiques, de médicaments et de produits phytosanitaires. Son utilisation dans la synthèse des pesticides représente une source diffuse, car il est présent dans la formulation commerciale et se trouve donc dispersé dans l'environnement en même temps que la matière active du pesticide. L'utilisation à l'échelle industrielle du NMP en tant que produit de substitution aux solvants organiques chlorés est de plus en plus importante et contribue donc à une augmentation de ses émissions atmosphériques. Comparé aux 3 autres amides, le NMP peut être considéré comme un composé particulier. En effet, il est le seul composé à présenter une structure amide cyclique, à quatre atomes de carbone et un atome d'azote.

Le choix de ces composés a été guidé par le fait qu'ils sont émis dans l'atmosphère et en raison de leur structure chimique. L'étude de leur réactivité a ainsi des applications à l'atmosphère et au développement de relations structure-réactivité. A présent, la dégradation atmosphérique de ces composés en phase gazeuse n'est pas bien connue et nécessite de ce fait

plusieurs études. Ce travail présente la première étude sur la cinétique de la réaction des amides avec le radical nitrate en fonction de la température. Dans ce chapitre, nous décrivons l'étude cinétique réalisée ainsi que l'effet de la température et de la structure de l'amide sur sa réactivité.

Ces résultats nous permettent de calculer les durées de vie relatives à NO_3 des amides dans la troposphère.

II. Conditions expérimentales

Nous avons déterminé les constantes cinétiques des réactions en utilisant la technique de *Photolyse laser couplée à un système de détection UV-visible*. Cette technique nous permet de déterminer les constantes de vitesse absolues. Elle est décrite en détail dans le chapitre II.

Nos expériences ont été réalisées dans un large domaine de conditions expérimentales résumées dans le tableau IV.1

La pression dans le réacteur est mesurée par des capteurs (0 -1000) mbar MKS Baratron et la température dans la cellule par deux sondes Platine (Pt 100-DIN 43760) positionnées aux deux extrémités de la cellule (à l'entrée et à la sortie des gaz). Ces sondes peuvent mesurer des températures variant de -70°C à $+200^\circ\text{C}$. Le gradient de la température ne dépasse pas 0.5°C durant nos expériences.

L'introduction des réactifs est contrôlée par des débitmètres massiques calibrés préalablement. Comme l'amide a une pression de vapeur très faible (et est liquide à température ambiante), un mélange de l'amide dans N_2 est préalablement préparé dans un ballon en verre de volume 10 L. Le pourcentage d'amide dans le mélange varie de 0,1 à 0,4 % à une pression de 1000 Torr.

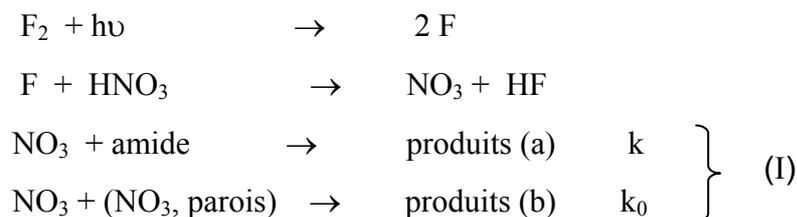
Tableau IV.1 Conditions expérimentales

Pression (Torr)	150 - 200
Température (K)	277 - 353
Longueur optique (cm)	56
t séjour (s)	2 - 3
λ (nm)	662
Concentrations initiales (molécule cm ⁻³):	
[F ₂]	(1 - 3) × 10 ¹⁶
[HNO ₃]	(1 - 3) × 10 ¹⁶
[amide]	(2 - 15) × 10 ¹⁴
[HNO ₃] >> [F] [amide] >> [NO ₃] (pseudo premier ordre) [HNO ₃] ~ [F ₂] >> [amide] t _{formation} << t _{réaction} << t _{séjour} [NO ₃] = (1-15) × 10 ¹² (radicaux cm ⁻³)	

Le radical nitrate est généré par photolyse à 351 nm d'un mélange composé de F₂, N₂, HNO₃ et d'amide, sous conditions pseudo statiques (t_{réaction} << t_{séjour}).

HNO₃ pur n'est pas stable car il peut subir une décomposition hétérogène avec les parois. Dans nos expériences, l'introduction de ce réactif se fait de la manière suivante: Dans un barboteur, nous avons mélangé HNO₃ (70% dans l'eau) et de H₂SO₄ concentré, dans un rapport de volume 2:1 H₂SO₄/HNO₃. Une petite partie du gaz vecteur N₂ barbote dans le piège thermostaté entre 263 et 273 K et entraîne la vapeur d'acide nitrique dans la cellule.

Le radical nitrate est généré en un temps très court comparé au temps de sa réaction avec l'amide, suivant le processus:



Dans ce travail l'ordre de grandeur de l'énergie du laser utilisée varie de 180 à 300 mJ. Les expériences ont été réalisées dans des conditions de pseudo premier ordre (large quantité d'amide par rapport au nitrate).

Le débit volumique total est de l'ordre de 40 à 60 L/h et la fréquence du laser est réglée de manière à ce que le mélange réactionnel soit renouvelé entre deux flashes consécutifs. Le temps de séjour du mélange réactionnel est 2,5 s.

L'utilisation d'un large excès de HNO_3 par rapport à F permet une conversion totale des atomes de fluor en NO_3 . La concentration initiale de NO_3 formée est donc égale à la concentration initiale du radical fluor. Dans ces conditions la concentration initiale de NO_3 est de l'ordre de 5×10^{12} à 1×10^{13} radicaux cm^{-3} .

Les concentrations de F_2 et HNO_3 sont 100 à 500 fois plus grandes que celles des amides afin de minimiser les réactions secondaires, en particulier la réaction entre l'amide et le radical fluor. Les concentrations sont soit calculées à partir du débit, de la température et de la pression dans la cellule, soit mesurées directement *in situ* par la méthode optique d'absorption UV en appliquant la loi de Beer -Lambert.

- Pour l'amide les mesures optiques ont été effectuées à 220 nm en utilisant les sections efficaces déterminées préalablement dans notre laboratoire (Chakir et al., 2005).
- Pour la molécule de fluor, sa concentration initiale a été déterminée à 300 nm. Nous avons utilisé la section efficace d'absorption recommandée par la référence (Holland et al., 1987): $\sigma_{\text{F}_2,300} = 2,11 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$.
- Pour l'acide nitrique sa concentration initiale a été déterminée à 220 nm. Nous avons utilisé la section efficace d'absorption recommandée par la référence (De More et al., 1994): $\sigma_{\text{HNO}_3,220} = 1,49 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$.

Afin de vérifier la stabilité des concentrations des réactifs dans la cellule durant l'expérience, nous les avons mesurées avant et après chaque expérience. Leurs variations ne dépassent pas 10%.

Dans l'annexe 1, sont cités les composés utilisés, leur provenance et leur degré de pureté. Notons que nous avons travaillé dans un système semi-statique où le mélange gazeux dans la cellule se renouvelle toutes les 2,5 secondes ce qui évite l'accumulation des produits des réactions car $t_{\text{séjour}} \gg t_{\text{réaction}}$.

III. Résultats

Nous avons suivi par voie optique en temps réel l'évolution du radical nitrate à 662 nm ce qui correspond à un maximum d'absorption de NO_3 . A cette longueur d'onde la section efficace d'absorption de NO_3 à température ambiante est de l'ordre de $\sigma_{\text{NO}_3,662} = 1,49 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$ (De More et al., 1994). La source du faisceau d'analyse étant une lampe à tungstène émettant entre 400 et 700 nm. L'évolution de la concentration est stockée et transformée en densité optique $[\text{DO}]_{\text{NO}_3}$ en fonction du temps.

Comme il a déjà été mentionné, nous avons réalisé des expériences dans des conditions de pseudo premier ordre où l'amide est en excès par rapport à NO_3 . Ainsi, la densité optique de NO_3 suit la loi de pseudo premier ordre: $D.O = (D.O)_o \exp(-k_{ap}t)$, le signal D.O alors dérive de l'expression: $[\text{NO}_3]_o / [\text{NO}_3]_t = \exp[(k_o + k[\text{amide}]_o)(t - t_o)]$ (IV.1) où $[\text{NO}_3]_o$ et $[\text{NO}_3]_t$ sont les concentrations de NO_3 à t_o et t , respectivement, et $k_{ap} = k_o + k[\text{amide}]$ (IV.2) est la constante de vitesse de premier ordre de la réaction de NO_3 via la réaction (I), k_o est la constante de premier ordre de la réaction de dégradation du NO_3 en absence d'amide (attribuée à la réaction de NO_3 avec les impuretés, les parois et avec lui même). La valeur de k_o varie entre 5 et 40 s^{-1} selon les conditions expérimentales. k est la constante de vitesse de second ordre de la réaction de NO_3 avec l'amide.

Le signal de la densité optique D.O de NO_3 en fonction du temps est représenté sur la Figure IV.1. La décroissance est décrite par une fonction exponentielle ce qui montre que la cinétique est bien de pseudo-premier ordre. Une analyse de moindres carrés du logarithme de D.O en fonction du temps montre une variation linéaire (Figure IV.2), dont la pente est égale à la constante de vitesse de premier ordre qui augmente avec la concentration de l'amide.

La variation de la constante de vitesse de premier ordre en fonction de la concentration de l'amide à toutes les températures est représentée sur les Figures IV.3a-3d pour les quatre composés étudiés.

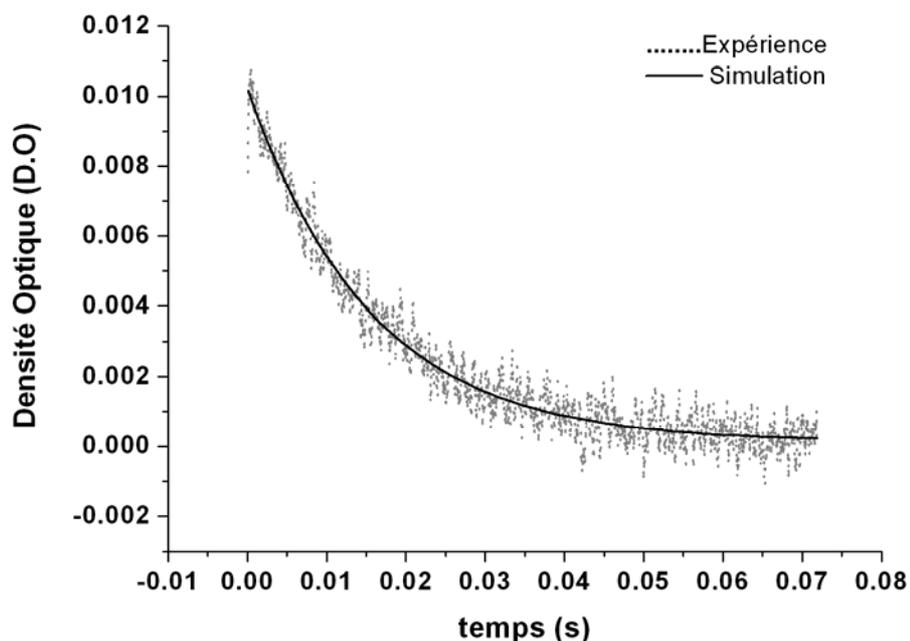


Figure IV.1: Décroissance de la densité optique (D.O) de NMP à 662 nm en fonction du temps (ligne continue: simulation - points: expérience). Les conditions expérimentales sont: $T = 280 \text{ K}$, $P = 132 \text{ Torr}$, $[F_2]_0 = 1,40 \times 10^{16} \text{ molécule cm}^{-3}$, $[HNO_3]_0 = 1,04 \times 10^{16} \text{ molécule cm}^{-3}$ et $[NMP]_0 = 4,97 \times 10^{14} \text{ molécule cm}^{-3}$.

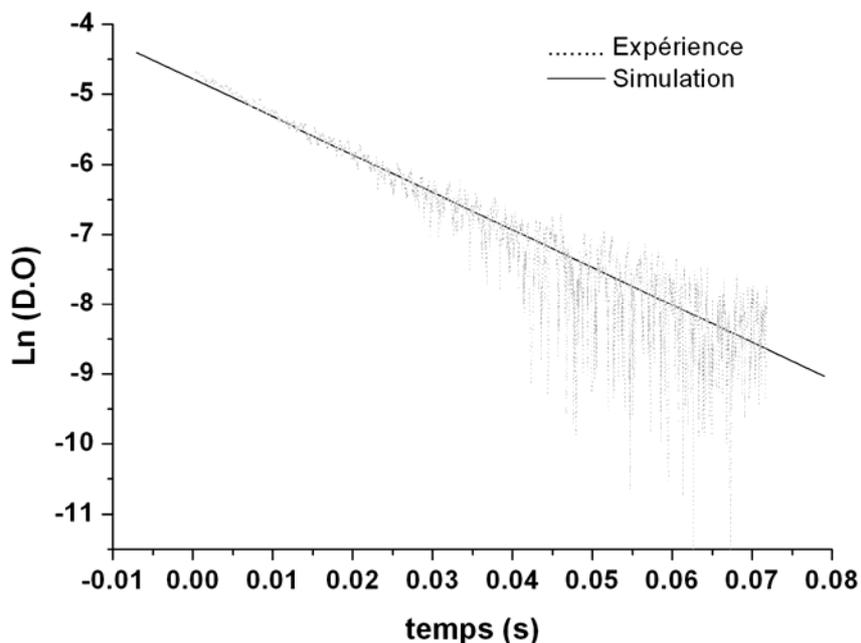


Figure IV.2: Logarithme de la densité optique (D.O) de NMP à 662 nm en fonction du temps (ligne continue: simulation - points: expérience). Les conditions expérimentales sont: $T = 280 \text{ K}$, $P = 132 \text{ Torr}$, $[F_2]_0 = 1,40 \times 10^{16} \text{ molécule cm}^{-3}$, $[HNO_3]_0 = 1,04 \times 10^{16} \text{ molécule cm}^{-3}$ et $[NMP]_0 = 4,97 \times 10^{14} \text{ molécule cm}^{-3}$.

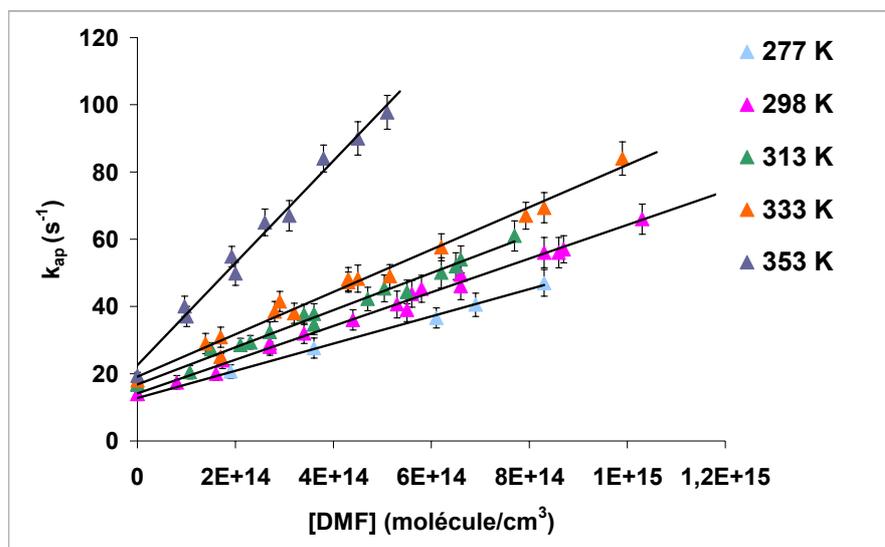


Figure IV.3a: Variation de la constante de vitesse de pseudo premier ordre, k_{ap} , en fonction de la concentration du DMF à différentes températures montrant l'effet de la température sur la réactivité (la pente de la droite est égale à k , l'ordonnée à l'origine égale à k_0).

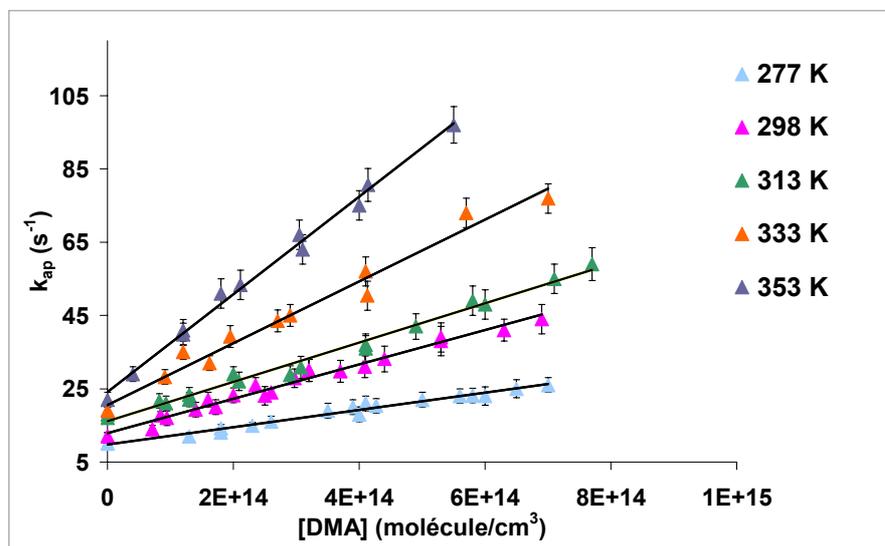


Figure IV.3b: Variation de la constante de vitesse de pseudo premier ordre, k_{ap} , en fonction de la concentration du DMA à différentes températures montrant l'effet de la température sur la réactivité (la pente de la droite est égale à k , l'ordonnée à l'origine égale à k_0).

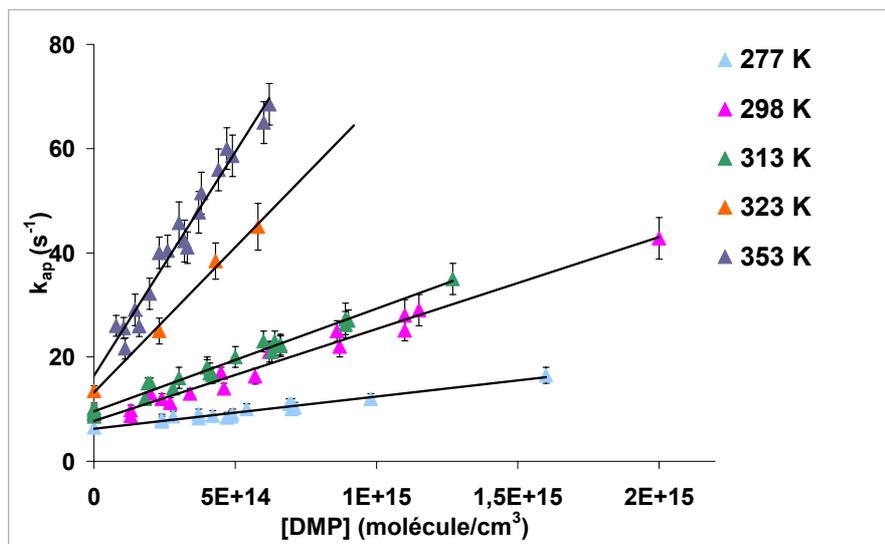


Figure IV.3c: Variation de la constante de vitesse de pseudo premier ordre, k_{ap} , en fonction de la concentration du DMP à différentes températures montrant l'effet de la température sur la réactivité (la pente de la droite est égale à k , l'ordonnée à l'origine égale à k_0).

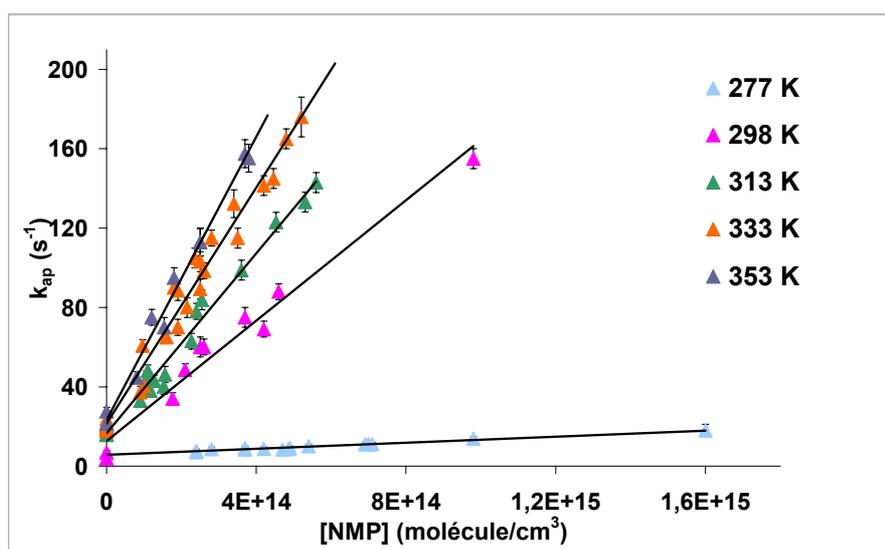


Figure IV.3d: Variation de la constante de vitesse de pseudo premier ordre, k_{ap} , en fonction de la concentration du NMP à différentes températures montrant l'effet de la température sur la réactivité (la pente de la droite est égale à k , l'ordonnée à l'origine égale à k_0).

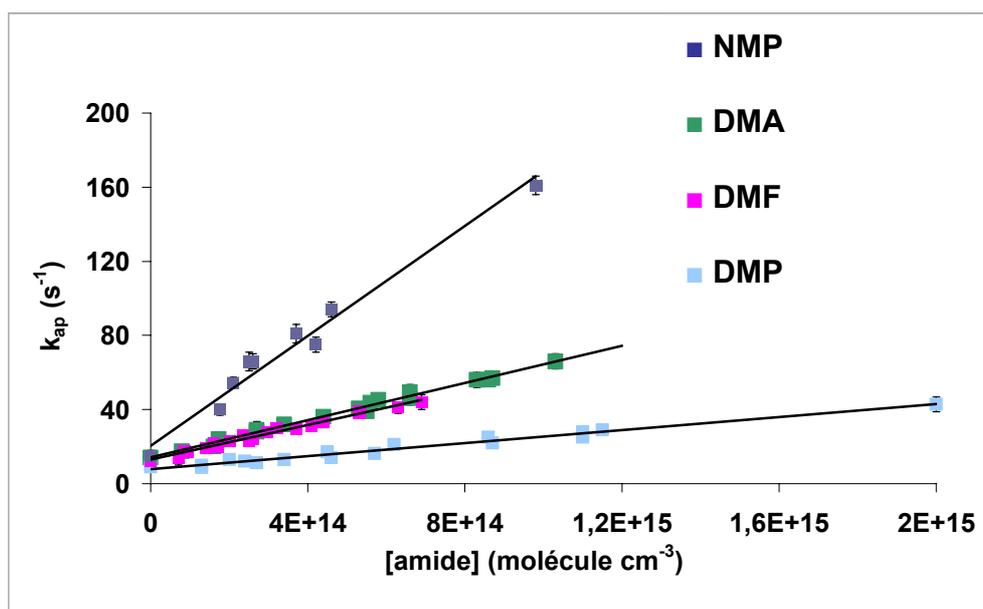


Figure IV. 4a: Variation de la constante de vitesse de pseudo premier ordre, k_{ap} , en fonction de la concentration de l'amide à température ambiante montrant l'effet de la structure sur la réactivité.

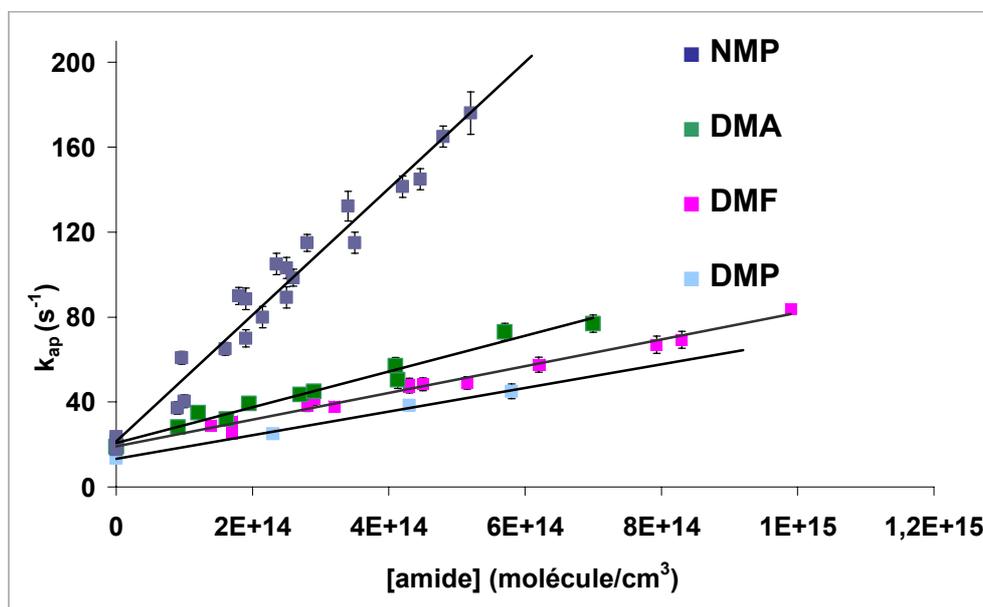


Figure IV. 4b: Variation de la constante de vitesse de pseudo premier ordre, k_{ap} , en fonction de la concentration de l'amide à $T = 333\text{ K}$ montrant l'effet de la structure sur la réactivité.

Une variation positive et linéaire pour tous les amides est observée en fonction de la concentration quelque soit la température. La pente de la droite correspond à la constante de vitesse de second ordre obtenue par moindres carrés suivant l'équation (1). La pente augmente avec la température montrant une dépendance positive de la température.

La réactivité des quatre composés étudiés est comparée dans les Figures IV.4a-4b où k_{ap} sont représentées séparément en fonction de la concentration en amide à 298 K et 333 K. Dans les deux cas, les pentes de ces droites montrent que la réactivité de l'amide avec NO_3 dépend de la structure comme dans le cas des radicaux OH et Cl (Solignac et al., 2005a ; Koch et al., 1997). Ainsi, le NMP est le plus réactif parmi les composés que nous avons étudiés, la réactivité des deux composés DMA et DMF avec NO_3 est quasiment la même. Quand au composé DMP sa réactivité vis à vis du radical nitrate est la moins élevée : à température ambiante, sa constante de vitesse est environ 3 fois inférieure à celles des composés DMA et DMF (Tableau IV.2).

Nous avons également étudié l'effet de la température sur la constante de vitesse de la réaction de l'amide avec NO_3 . Nous avons varié la température de 277 à 353 K pour les composés DMF, DMA, DMP. Concernant le NMP, vu sa faible tension de vapeur, les expériences ont été effectuées entre 298-353 K. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau IV.2. L'erreur reportée correspond à l'écart type.

Tableau IV.2: Constantes de vitesse (k en 10^{14} molécule⁻¹cm³s⁻¹) obtenues dans ce travail pour les réactions de NO_3 avec le NMP, le DMA, le DMF et le DMP à différentes températures.

Composé	273 K	298 K	313 K	333 K	353 K
NMP	/	16,6 ± 3,1	22,2 ± 3,4	28,8 ± 2,6	36,3 ± 1,2
DMA	2,3 ± 0,2	4,9 ± 1,8	5,2 ± 1,3	8,2 ± 1,3	12,0 ± 2,3
DMF	3,4 ± 0,6	4,5 ± 1,1	5,6 ± 0,7	7,5 ± 0,5	13,9 ± 2,8
DMP	0,67 ± 0,2	1,6 ± 0,2	1,8 ± 0,2	3,7 ± 0,2	6,8 ± 1,5

Dans la figure IV.5 sont représentées les droites d'Arrhénius où $\text{Ln } k$ est tracé en fonction de $1/T$, pour chaque amide. Une analyse de moindres carrés des graphes donne l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel. Les expressions d'Arrhénius obtenues sont les suivantes en cm³ molécule⁻¹ s⁻¹:

$$\begin{aligned} \text{NMP} & \quad k = 2,42 \times 10^{-11} \exp((-1478,7 \pm 72,9)/T) \\ \text{DMA} & \quad k = 2,82 \times 10^{-11} \exp((-1937,8 \pm 170,8)/T) \\ \text{DMF} & \quad k = 1,06 \times 10^{-11} \exp((-1605,4 \pm 282,9)/T) \\ \text{DMP} & \quad k = 12,52 \times 10^{-11} \exp((-2695,5 \pm 236,9)/T) \end{aligned}$$

A partir de la Figure IV.5, les conclusions suivantes peuvent être énoncées:

- Les droites représentées dans la Figure IV.5 montrent une variation faible et positive avec la température
- Les droites d'Arrhénius correspondant au NMP, au DMF et au DMA sont relativement parallèles témoignant d'énergies d'activation relativement proches, celle du DMP étant légèrement élevée.

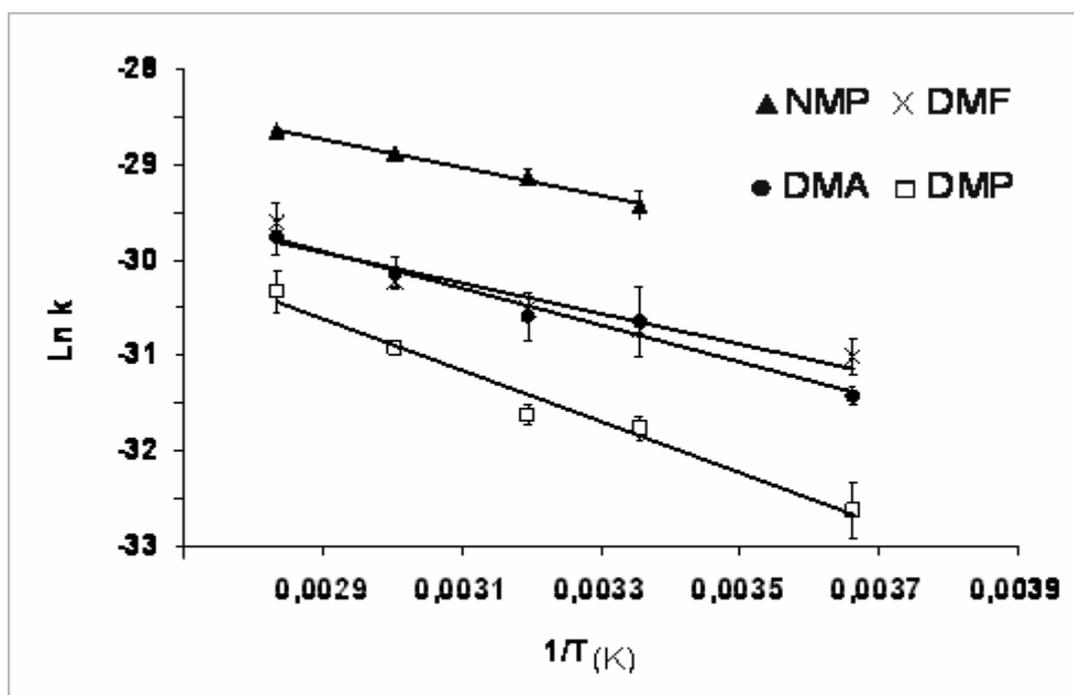


Figure IV.5: Droites d'Arrhénius pour la réaction de NO_3 avec le DMF, le NMP, le DMP et le DMA.

IV. Validation des paramètres cinétiques par simulation

Afin de valider les valeurs cinétiques extraites directement des signaux expérimentaux, nous avons simulé le mécanisme réactionnel de toutes nos expériences. La simulation se fait à l'aide des programmes de calcul cinétique dont le principe est détaillé dans l'annexe 4. Comme il a été signalé dans le chapitre III, pour réaliser les calculs nous introduisons les informations suivantes:

Un mécanisme réactionnel: Nous avons effectué une étude bibliographique sur des systèmes réactifs similaires ou proches de nos expériences. Le but de cette étude est d'une part de recenser les diverses espèces chimiques pouvant être mises en jeu dans le système réactif en se basant sur les données de la littérature (cinétiques et mécanistiques) et d'autre part d'identifier les réactions chimiques susceptibles de se produire dans le milieu réactionnel. Nous avons ainsi élaboré un modèle cinétique qui décrit correctement l'évolution du milieu réactionnel. Ce modèle présenté dans le Tableau IV.3 est composé de 15 réactions et 16 espèces. Il comporte:

- Les réactions de formation de NO_3
- Les réactions de consommation de NO_3
- Les réactions secondaires prépondérantes

Les paramètres cinétiques: Toutes les constantes cinétiques sont extraites des données récentes de la littérature à l'exception des réactions (II), (III), (XII).

Les paramètres cinétiques de la réaction (III) sont ceux du présent travail. Pour la réaction (II), aucune détermination n'a été trouvée dans la littérature. Nous avons supposé la constante de vitesse de cette réaction égale par analogie à celle de la réaction du chlore atomique et de l'amide recommandée par la référence (Solignac et al., 2005a). Les paramètres cinétiques de la réaction (XII), ont été ajustés par le programme de calcul jusqu'à obtenir le meilleur agrément entre la densité optique expérimentale et celle calculée. A noter que la limite supérieure de la constante de vitesse de cette réaction a été fixée égale à k_0 (k_0 étant la constante de premier ordre de la réaction de dégradation de NO_3 en absence d'amide, déterminée expérimentalement dans ce travail).

Les conditions initiales: Ce sont les concentrations initiales des réactifs (F / amide / HNO₃), la pression, la température et le temps de séjour. La concentration initiale de l'atome de Fluor est égale à la concentration initiale de NO₃ (conversion totale des atomes de Fluor en NO₃). La concentration initiale de NO₃ a été extraite à partir de la loi de Beer-Lambert $D.O = \sigma_{(NO_3)} \cdot I \cdot [NO_3]$ où $D.O$ est la densité optique initiale au voisinage de $t=0$ à 662 nm, $\sigma_{(NO_3)}$ (cm² molécule⁻¹) est la section efficace du radical NO₃ correspondant à un maximum d'absorption de NO₃ ($\sigma_{(NO_3)} = 2,10 \times 10^{-17}$ cm² molécule⁻¹ à 662 nm et à température ambiante (Wayne et al., 1991b), l (cm) est la longueur optique (56 cm).

Sur les Figures IV.6a-6h, nous présentons des signaux simulés pour les quatre composés à 298 K et 333 K. On observe sur ces figures l'accord Simulation – Expérience. Cet accord entre simulation et expérience montre d'une part que les réactions secondaires ont un effet négligeable sur la cinétique de la réaction (III) et que la cinétique du pseudo premier ordre est bien respectée d'autre part.

Tableau IV.3: Schéma Réactionnel utilisé dans la simulation

Réaction	Constante de vitesse ^a	Référence
(I). HNO ₃ + F → HF + NO ₃	$6,0 \times 10^{-12} e^{790/RT}$	Atkinson et al. (2001)
(II). F + amide → P ₁	$4,89 \times 10^{-11}$	<i>b</i>
(III). NO ₃ + amide → P ₂	cf texte	Ce travail
(IV). F + NO ₃ → FO + NO ₂	$3,01 \times 10^{-11}$	Rahman et al. (1988)
(V). NO ₃ + FO → NO ₂ + FO ₂	$1,0 \times 10^{-12}$	Rahman et al. (1988)
(VI). NO ₃ + NO ₂ → N ₂ O ₅	$1,9 \times 10^{-12} (T/298_K)^{0,20}$	Atkinson et al. (2004)
(VII). N ₂ O ₅ + M → NO ₃ + NO ₂ + M	$1,33 \times 10^{-3} (T/298_K)^{-3,50} e^{-21860/RT}$	Atkinson et al. (2004)
(VIII). NO ₂ + F → FONO	$2,01 \times 10^{-10}$	Atkinson et al. (1989)
(IX). FO + FO → F + F + O ₂	$1,0 \times 10^{-11} (T/298_K)^{0,85}$	Bedzhanyan et al. (1993)
(X). FO + NO ₂ → FONO ₂	$2,01 \times 10^{-11}$	Atkinson et al. (1989)
(XI). NO ₃ + NO ₃ → NO ₂ + NO ₂ + O ₂	$8,5 \times 10^{-13} e^{-4870/RT}$	DeMore et al. (1997)
(XII). NO ₃ + parois → P ₃	cf texte	<i>b</i>
(XIII). NO + FO → F + NO ₂	$8,2 \times 10^{-12} e^{0,60/RT}$	Atkinson et al. (2001)
(XIV). F + O ₂ → FO ₂	$1,20 \times 10^{-10}$	Atkinson et al. (1997)
(XV). NO ₃ → NO + O ₂	$1,6 \times 10^{-03}$	Johnston et al. (1986)

^a cm³ molécule⁻¹ s⁻¹ pour les réactions bimoléculaires et s⁻¹ pour les réactions unimoléculaires. ^b valeur estimée.

Figure IV. 6a - T=298 K

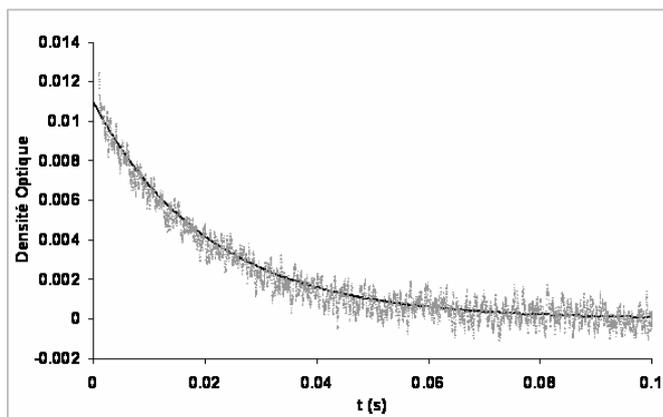


Figure IV.6a: Expérience – Simulation
(points: expérience, ligne continue: simulation)

$[HNO_3] = 1,95 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} ,
 $[F_2] = 1,32 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} ,
 $[DMF] = 8,60 \times 10^{14}$ molécule cm^{-3} ,
 $P = 119$ Torr, $T = 298$ K

Figure IV. 6b - T=333 K

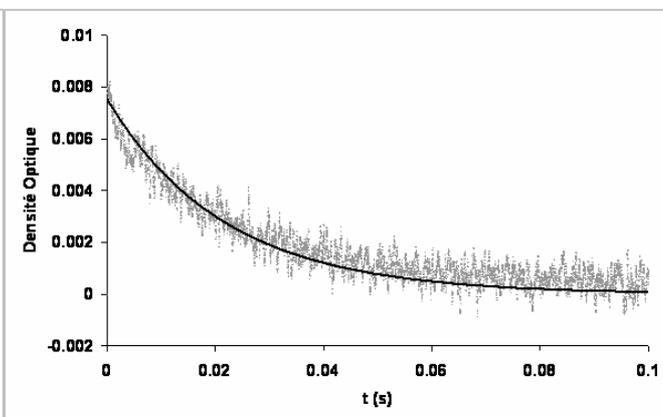


Figure IV.6b: Expérience – Simulation
(points: expérience, ligne continue: simulation)

$[HNO_3] = 1,98 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} ,
 $[F_2] = 1,05 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} ,
 $[DMF] = 4,66 \times 10^{14}$ molécule cm^{-3} ,
 $P = 117$ Torr, $T = 333$ K

Figure IV. 6c - T=298 K

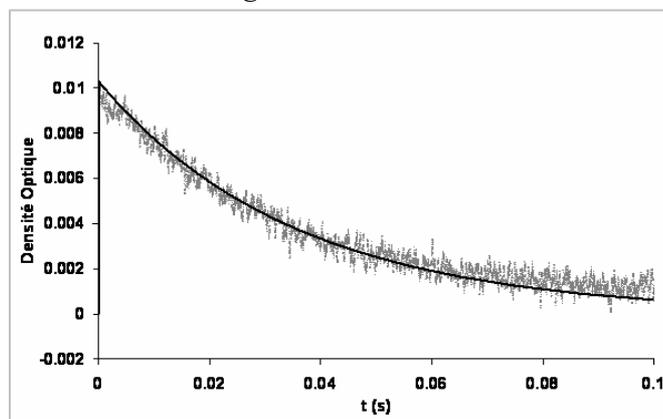


Figure IV.6c: Expérience – Simulation
(points: expérience ligne continue: simulation)

$[HNO_3] = 1,38 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} ,
 $[F_2] = 1,55 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} ,
 $[DMA] = 4,10 \times 10^{14}$ molécule cm^{-3} ,
 $P = 116$ Torr, $T = 298$ K

Figure IV. 6d - T=333 K

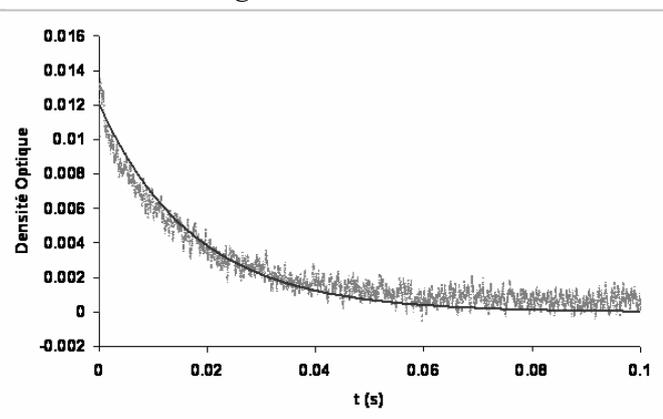


Figure IV.6d: Expérience – Simulation
(points: expérience, ligne continue: simulation)

$[HNO_3] = 1,51 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} ,
 $[F_2] = 1,10 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} ,
 $[DMA] = 4,10 \times 10^{14}$ molécule cm^{-3} ,
 $P = 123$ Torr, $T = 333$ K

Figure IV. 6e - T=298 K

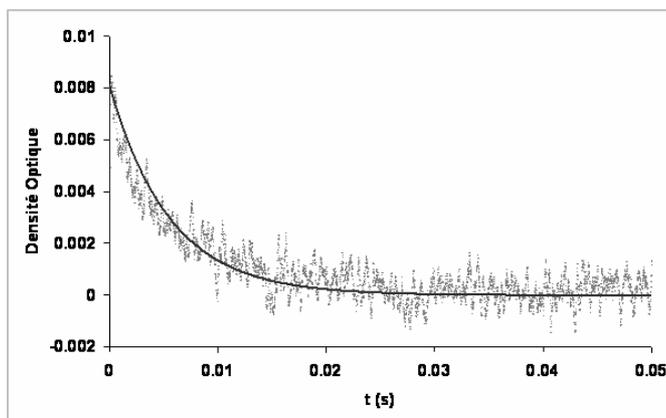


Figure IV.6e: Expérience – Simulation
(points: expérience, ligne continue: simulation)

$[HNO_3] = 1,59 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} ,
 $[F_2] = 1,63 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} ,
 $[NMP] = 3,10 \times 10^{14}$ molécule cm^{-3} ,
 $P = 152$ Torr, $T = 298$ K

Figure IV. 6f - T=333 K

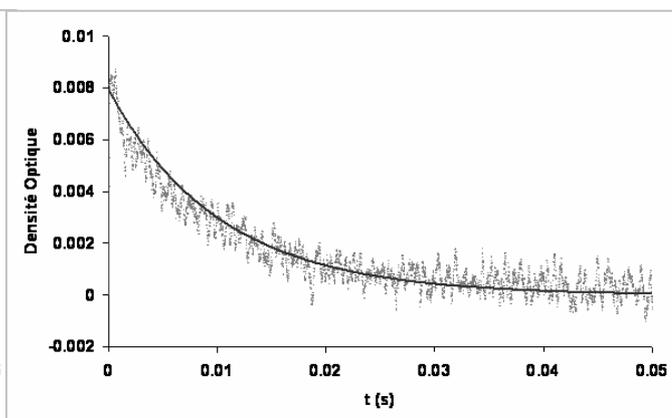


Figure IV.6f: Expérience – Simulation
(points: expérience, ligne continue: simulation)

$[HNO_3] = 1,36 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} ,
 $[F_2] = 1,41 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} ,
 $[NMP] = 3,40 \times 10^{14}$ molécule cm^{-3} ,
 $P = 163$ Torr, $T = 333$ K

Figure IV. 6g - T=298 K

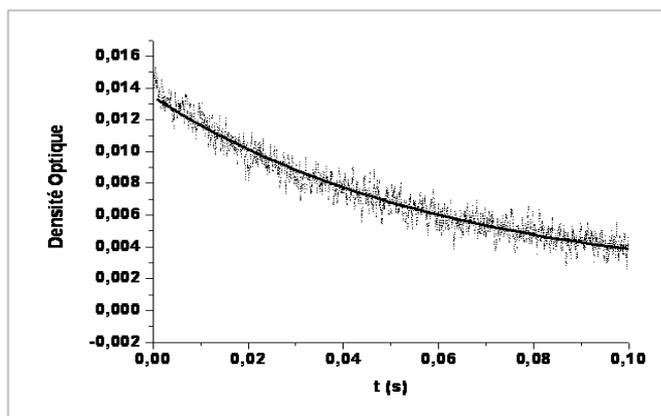


Figure IV.6g: Expérience – Simulation
(points: expérience, ligne continue: simulation)

$[HNO_3] = 1,50 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} ,
 $[F_2] = 1,05 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} ,
 $[DMP] = 3,54 \times 10^{14}$ molécule cm^{-3} ,
 $P = 105$ Torr, $T = 298$ K

Figure IV. 6h - T=333 K

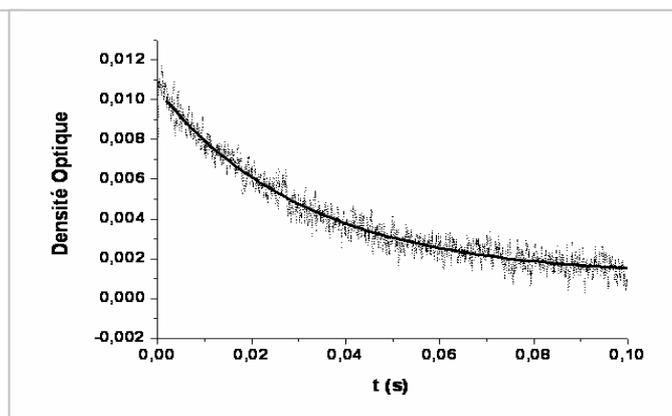


Figure IV.6h: Expérience – Simulation
(points: expérience, ligne continue: simulation)

$[HNO_3] = 6,30 \times 10^{15}$ molécule cm^{-3} ,
 $[F_2] = 1,03 \times 10^{16}$ molécule cm^{-3} ,
 $[DMP] = 3,72 \times 10^{14}$ molécule cm^{-3} ,
 $P = 113$ Torr, $T = 333$ K

V. Discussion

V.1. Evaluation des erreurs

Les principales sources d'erreurs sont:

– **La concentration de l'amide:** Nous avons déterminé les concentrations de ces réactifs *in situ* par voie optique durant l'expérience. Les précisions de ces mesures dépendent principalement:

- des mesures de la densité optique à 220 nm. Ce paramètre est mesuré avant et après chaque expérience. Sa variation ne dépasse pas 10%.
- Des sections efficaces des amides à 220 nm. L'incertitude de ce paramètre est estimée à 15% (Chakir et al., 2005).

– **La constante apparente k_{ap} de pseudo premier ordre:** Ce paramètre est déterminé directement à partir des signaux enregistrés à 662 nm. Son incertitude est liée à:

- l'allure des signaux ($D.O_{662}=f(t)$). Plus le signal est bruité plus l'incertitude sur k_{ap} est grande. Pour minimiser cette incertitude, dans chaque expérience nous avons enregistré 500 signaux correspondant à 500 cycles de pulsation laser afin d'obtenir une moyenne non bruitée (erreur estimée à moins de 5%, le rapport signal sur bruit étant élevé)
- La méthode utilisée pour « fitter » le signal. Nous avons « fitté » nos expériences à l'aide de l'algorithme Levenberg-Marquardt pour extraire la constante de vitesse apparente. Sur la Figure IV.1, nous présentons un exemple du signal « fitté » représenté par la variation de la D.O en fonction du temps.

En utilisant cette méthode la constante de vitesse est extraite avec une incertitude de l'ordre de 2%.

V.2. Comparaison avec la littérature

A ce jour, il n'existe aucune donnée cinétique dans la littérature concernant la réaction de DMF, DMP et DMA avec NO_3 . Ce travail représente la première étude cinétique de ces composés avec le radical nitrate.

Seule la cinétique de la réaction entre le NMP et NO_3 a déjà été étudiée (Aschmann et al, 1999) en utilisant une méthode cinétique relative (FP-RF). L'étude a été réalisée uniquement à température ambiante. La valeur de la constante de vitesse ($(12,6 \pm 0,4) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) est en assez bon accord avec celle déterminée dans ce travail ($(14,9 \pm 2,0) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$). L'écart entre les deux déterminations est d'environ 15%. En revanche, notre étude présente la première détermination de la constante de vitesse de la réaction de NMP avec NO_3 en fonction de la température.

V.3. Mécanisme

Dans ce travail, l'ordre de grandeur des constantes de vitesse obtenues est relativement élevé ($> 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Par ailleurs, ces réactions présentent une énergie d'activation relativement faible (E_a/R varie de 1478,7 à 2695,5K). Cette faible dépendance en température conjuguée avec les données obtenues par Aschmann et al., (1999), lors des études mécanistiques concernant la réaction de NO_3 avec NMP, nous conduit à conclure que ces réactions commencent par la formation d'un adduit NO_3 -amide:



Où $R = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

Dans le cas de NMP, la réaction se déroule de la manière suivante:



où $R = \text{c}'\text{est} (\text{CH}_2)_3\text{-cyclique}$

Suite à cette addition se produit un arrachement d'un atome d'H.

En se basant sur les travaux de Aschmann et al. (1999) et Solignac, (2005b), on en déduit que l'arrachement peut se faire sur tous les sites contenant un atome H. Cependant le site d'attaque le plus probable est le groupement méthyle lié à l'atome d'azote. Cela a été observé par Solignac (2005b) lors de l'étude mécanistique des réactions des amides avec OH.

En plus de ce mécanisme (adduit-arrachement), on peut suggérer un arrachement direct d'autant plus facile que l'hydrogène est labile, ce qui est le cas de l'H du groupement

-C(O)H du DMF. En effet, par analogie avec la réaction entre le DMF et OH (Solignac, 2005b), on peut suggérer que cette voie réactionnelle peut se produire avec une probabilité aussi importante que l'arrachement d'un atome d'hydrogène des deux groupements méthyles liés à l'atome d'azote.

Dans la suite du chapitre, nous présentons le mécanisme réactionnel probable des réactions entre le radical nitrate et les amides avec les produits attendus.

V.4. Effet de la structure

Comme il apparaît sur les Figures IV.4, les constantes de vitesse obtenues augmentent selon l'ordre suivant: DMP ($C_5H_{11}NO$) < DMF (C_3H_7NO) ~ DMA (C_4H_9NO) < NMP (C_5H_9NO). Le NMP, le seul composé cyclique étudié dans ce travail, réagit plus vite que les autres. Il y a par ailleurs une faible différence de réactivité entre le DMA et le DMF qui sont plus réactifs que le DMP d'un facteur d'environ 3 à température ambiante. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV.2.

Pour expliquer ces résultats on observe que, dans les amides étudiés, il existe une liaison hydrogène entre le groupement méthyle lié à l'azote et le groupement carbonyle ce qui a pour effet de stabiliser plus ou moins la molécule.

La présence d'un groupement éthyle adjacent au groupement cétone stabilise cette liaison par effet mésomère donneur rendant ainsi plus difficile l'arrachement d'un atome d'H sur les groupements méthyles de l'azote. Cette stabilisation expliquerait la plus faible réactivité du DMP vis-à-vis de NO_3 par rapport au DMA et au DMF qui ont respectivement un groupement méthyle et un atome H à la place de l'éthyle. Pour confirmer ces explications des calculs *ab initio* s'imposent.

Par contre, dans le cas du NMP, la présence du cycle entraîne un affaiblissement de la liaison hydrogène ce qui favorise la réaction en facilitant ainsi l'arrachement de l'atome H.

V.5. Comparaison avec les aldéhydes et les cétones correspondants

La réaction de NO_3 avec les amides est plus rapide que celle avec les cétones et les aldéhydes correspondants. En effet, si on compare les constantes de vitesse à température ambiante des réactions: $\text{NO}_3 + \text{DMA}$ ($k_{\text{DMA}} = 4,9 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Ce travail)) et $\text{NO}_3 + 3\text{-methyl butan-2-one}$ ($k_{(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3} < 5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Glasius et al., 1996), on peut conclure que le fait de remplacer l'atome C par un atome N augmente la constante de vitesse d'un facteur 100. Par conséquent la présence d'un atome d'azote exerce un effet activant sur le processus. L'effet activant de l'atome d'azote est aussi observé dans le cas de DMF. La comparaison entre la réactivité du DMF et celle de l'aldéhyde correspondant (l'isobutanal) vis à vis du radical NO_3 montre que la constante de vitesse augmente d'un facteur 3 ($k_{\text{DMF}} = 4,5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Ce travail), $k_{\text{C}_3\text{H}_7\text{-CHO}} = 1,6 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Martinez et al., 2002).

Afin d'étudier l'effet du groupement CO sur la réactivité avec le radical NO_3 , il serait intéressant de comparer la réactivité des amides avec celle des amines correspondante. Cependant, à ce jour, aucune étude n'a été faite sur la réactivité de NO_3 avec les amines. Toutefois, les études réalisées sur la cinétique du radical OH avec les amides et avec les amines correspondantes ont montré un effet désactivant du groupement carbonyle (Solignac et al., 2005a).

VI. Implications atmosphériques

Les études cinétiques réalisées dans ce travail permettent de déterminer les durées de vie des amides vis à vis de leurs réactions avec le radical nitrate. Ce paramètre est estimé suivant l'équation $\tau = 1/k[\text{X}]$ où $[\text{X}]$ représente la concentration moyenne du radical oxydant nitrate et k la constante de vitesse de la réaction entre l'amide et le NO_3 . Les constantes de vitesse obtenues dans ce travail à 298 K peuvent être combinées avec la concentration troposphérique moyenne de NO_3 afin d'estimer la durée de vie des amides via leurs réactions avec NO_3 . Dans le Tableau IV.4, nous comparons les durées de vie des amides étudiés dans ce travail via leur différents processus de dégradation. Dans le calcul, nous avons utilisé une concentration moyenne sur 12 h de nuit de NO_3 égale à $5 \times 10^8 \text{ molécule cm}^{-3}$ (Atkinson, 1997) et une concentration moyenne sur 12 h de journée de OH égale à $2 \times 10^6 \text{ molécule cm}^{-3}$ (Aschmann et al., 1999), une concentration de Cl égale à $1 \times 10^5 \text{ molécule cm}^{-3}$ correspondant

à un matin dans les régions côtières (Spicer et al., 1998) et une concentration de O_3 égale à 7×10^{11} molécule cm^{-3} (Logan, 1985).

Tableau IV.4: Durées de vie des amides vis à vis des différents oxydants en considérant que: $[OH] = 2 \times 10^6$ radicaux cm^{-3} ; $[Cl] = 1 \times 10^5$ radicaux cm^{-3} , $[NO_3] = 5 \times 10^8$ molécule cm^{-3} , $[O_3] = 7 \times 10^{11}$ molécule cm^{-3} .

Composé	τ (amide)NO ₃ ^(d)	τ (amide)OH	τ (amide)Cl	τ (amide)O ₃
NMP	~ 3,4 h	~6,5 h ^(a)	/	>165 jours ^(a)
DMA	~ 11,3 h	~7 h ^(b)	~11 h ^(b)	/
DMF	~ 12,4 h	~10 h ^(b)	~15 h ^(b)	/
DMP	~ 35 h	~8 h ^(c)	/	/

(a) Aschmann et al. (1999) (b) Solignac et al. (2005a) (c) Koch et al. (1997) (d) Ce travail

Les valeurs des durées de vie montrent que la réaction nocturne de NO_3 avec les amides est un processus de dégradation important pour les amides et compétitif avec leur dégradation via les radicaux OH et Cl. D'autres processus de dégradation comme la réaction avec O_3 et la photolyse sont considérés comme négligeables. En effet, la photolyse des amides a été étudiée dans notre laboratoire (Chakir et al., 2005). Les résultats ont montré que la photolyse est un processus de dégradation négligeable de ces amides dans la troposphère car leurs sections efficaces au-delà de 260 nm sont très faibles ($\leq 1 \times 10^{-20}$ cm^2 molécule⁻¹).

Dans tous les cas, les durées de vie de ces composés sont courtes (quelques heures). Ceci montre que, si les amides sont émis dans l'atmosphère, ils peuvent être dégradés et contribuer à la formation des polluants secondaires.

En se basant sur les études effectuées dans la littérature (Ashammnn et al., 1999; Solignac et al., 2005a; Koch et al., 1997) sur ces composés, nous proposons ci-dessous le mécanisme troposphérique de dégradation des amides avec les produits secondaires stables attendus. Remarquons que la majorité des produits secondaires sont des composés multifonctionnels (Figures IV.7-10)

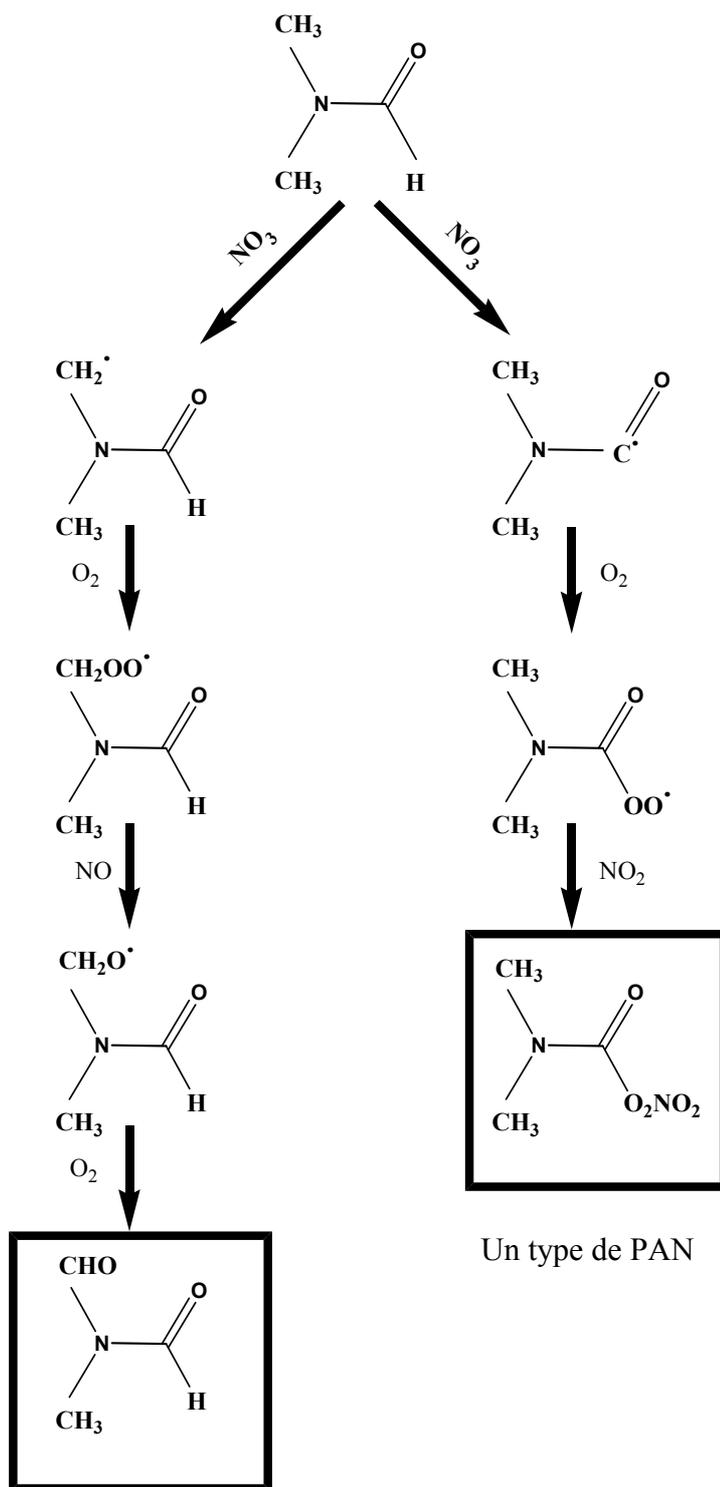


Figure IV.7: Mécanisme d'oxydation du DMF initié par le radical NO_3 et les produits secondaires stables attendus

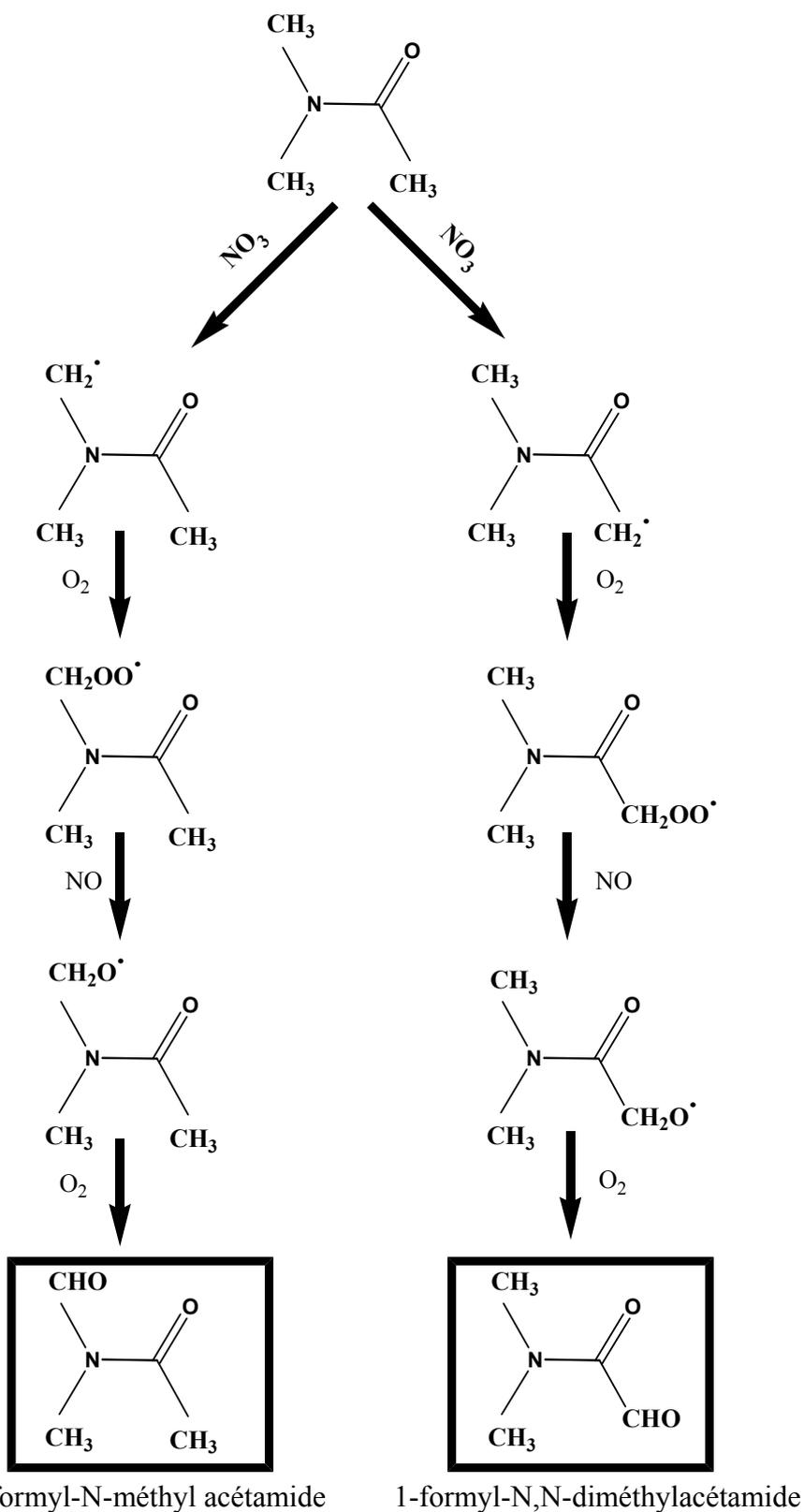


Figure IV.8: Mécanisme d'oxydation du DMA initiée par le radical NO_3 et les produits secondaires stables attendus

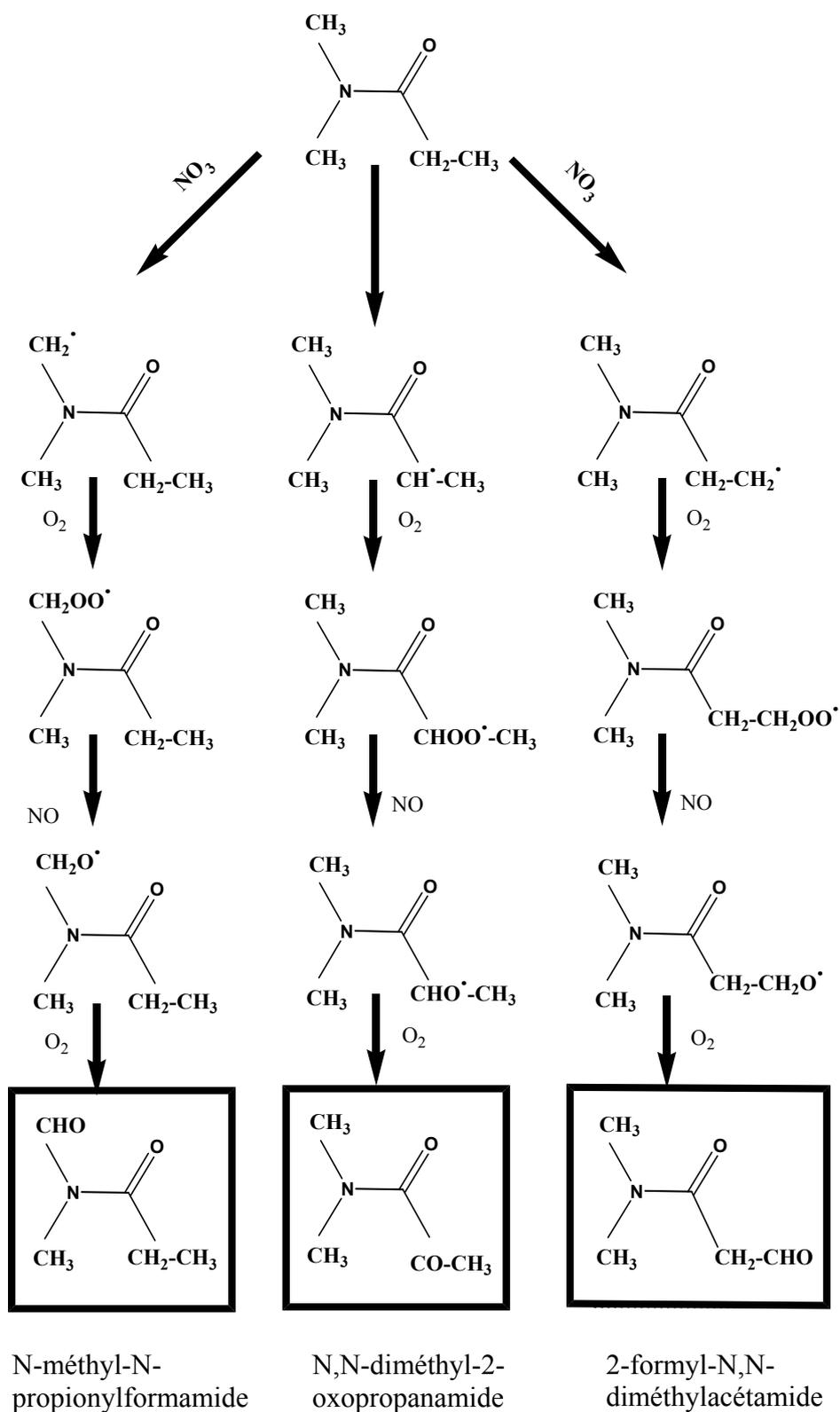


Figure IV.9: Mécanisme d'oydation du DMP initiée par le radical NO_3 et les produits secondaires stables attendus

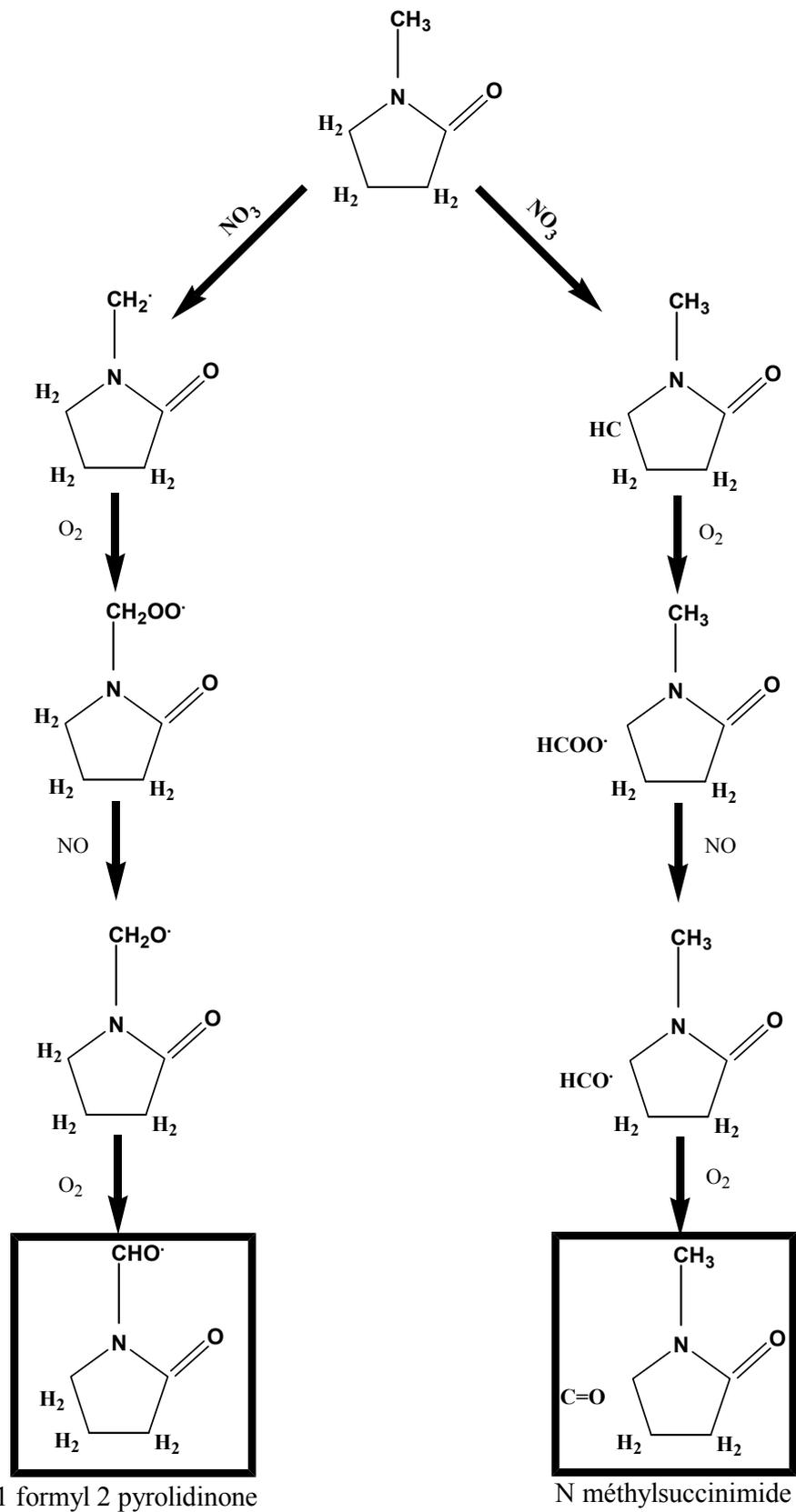


Figure IV.10: Mécanisme d'oxydation du NMP initiée par le radical NO_3 et les produits secondaires stables attendus

VII. Conclusion

La réactivité d'une série d'amides (NMP, DMF, DMA et DMP) avec le radical NO_3 est légèrement plus faible que celle avec OH et Cl. Elle est très sensible à la structure de l'amide. Dans tous les cas, les énergies d'activation sont positives et le mécanisme est probablement dominé par un arrachement global d'un atome H (addition suivie d'un arrachement).

Nous avons calculé les durées de vie de ces composés vis à vis de leurs réactions avec NO_3 et avec OH et Cl (littérature) en utilisant les constantes de vitesse à température ambiante. Les valeurs obtenues montrent que la réaction durant la nuit des amides avec NO_3 est un processus de dégradation important et compétitif avec leur dégradation durant la journée via leurs réactions avec OH et Cl.

Ce travail est la première étude de la réaction de radical NO_3 avec une série d'amides dans le domaine de température: 277 – 353 K. Une étude mécanistique détaillée serait nécessaire pour mieux comprendre et valider le mécanisme de la réaction du radical nitrate avec ces amides et l'effet de la température sur ce mécanisme.

CHAPITRE V

LES DIMETHYLBENZALDEHYDES

DETERMINATION DES SPECTRES D'ABSORPTION UV VISIBLE DES ISOMERES DES DIMETHYL BENZALDEHYDES ET ETUDE CINETIQUE DE LEUR REACTION AVEC L'ATOME DE CHLORE

I. Généralités sur les aldéhydes

Les aldéhydes constituent une large classe des COV émis dans l'atmosphère. Les sources d'émission de ces composés sont:

- naturelles notamment la végétation de type arbustes, plantes herbacées et mousses (Isodorov et al., 1985).
- anthropiques (Guenther et al., 1996) puisqu'ils sont utilisés dans plusieurs secteurs industriels tels que la teinture, les désodorisants, la fabrication des arômes, des parfums, l'industrie pharmaceutique et des solvants. Ils sont aussi des produits de la combustion incomplète de carburants (Fontaine, 2000).

De ce fait les aldéhydes sont des polluants atmosphériques primaires. Mais ce sont aussi des composés secondaires formés lors de la photooxydation des COV (Papagni et al., 2000). Ils sont considérés comme des composés hautement réactifs car ils entraînent la formation des photooxydants puissants comme l'ozone et les PAN. Ainsi, leur contribution à la modification du pouvoir oxydant de l'atmosphère est importante.

Dans l'atmosphère, en phase gazeuse, les aldéhydes se dégradent principalement par photolyse et par voie chimique via leurs réactions avec les oxydants atmosphériques comme le radical OH (durant la journée), le radical NO₃ (durant la nuit), l'atome Cl (dans les environnements marins et les régions côtières) et l'O₃ (surtout avec les composés insaturés). (Rodryguez et al., 2005; Atkinson et al., 1994).

Parmi les aldéhydes détectés dans l'atmosphère beaucoup sont aromatiques. C'est pourquoi récemment un certain nombre de travaux a été effectué pour étudier la réactivité atmosphérique des aldéhydes aromatiques. Sur le plan cinétique, les réactions du benzaldéhyde et des isomères du tolualdéhyde avec les radicaux OH et Cl ont été étudiées par Thiault (2002) dans la Chambre de Simulation Atmosphérique (CSA) du LCSR à Orléans. En ce qui concerne les diméthyl benzaldéhydes, il existe dans la littérature deux études cinétiques sur ces composés avec le radical OH. En effet, Tse et al., (1996) ont mesuré les constantes de vitesse du 2,4-diméthyl benzaldéhyde, du 2,5-diméthyl benzaldéhyde et du

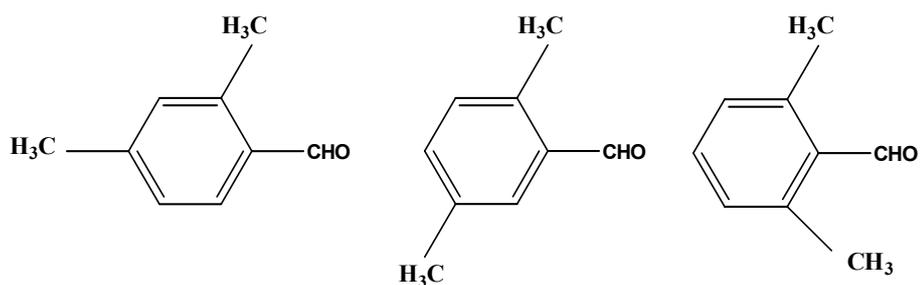
3,4-diméthyl benzaldéhyde avec le radical OH et Clifford et al. (2005) ont mesuré quant à eux les constantes de vitesse des mêmes 3 composés ainsi que celles du 2,3-diméthyl benzaldéhyde, du 2,6-diméthyl benzaldéhyde et du 3,5-diméthyl benzaldéhyde avec le radical OH. Ces deux études ont été réalisées par une méthode relative. Elles ont montré que les réactions de OH avec ces aldéhydes sont relativement rapides et que les durées de vie de ces composés dans l'atmosphère sont relativement courtes (quelques heures) vis-à-vis leur réaction avec OH.

Sur le plan spectroscopique, les spectres UV-Visible du benzaldéhyde et des isomères du tolualdéhyde ont été mesurés par Etzkorn et al., (1999) entre 250 et 300 nm et ensuite par Thiault et al., (2004) entre 240 et 340 nm. Zhu et al. (2000) ont mesuré les sections efficaces en UV visible du benzaldéhyde à 208, 285 et 308 nm. A notre connaissance, il n'existe pas d'études spectroscopiques sur d'autres aldéhydes aromatiques.

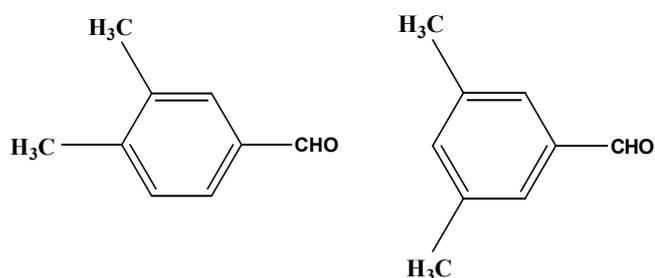
Pour compléter ces études effectuées sur la réactivité des aldéhydes aromatiques et aussi pour préciser l'importance relative des différentes voies de dégradation, nous avons déterminé les spectres d'absorption UV-visible de 5 isomères du benzaldéhyde (2,4-diméthyl benzaldéhyde, 2,5-diméthyl benzaldéhyde, 2,6-diméthyl benzaldéhyde, 3,4-diméthyl benzaldéhyde et 3,5-diméthyl benzaldéhyde). Nous avons ensuite complété notre travail par une étude cinétique. En effet, les constantes de vitesse entre 3 isomères (2,4-diméthyl benzaldéhyde, 2,5-diméthyl benzaldéhyde et 3,5-diméthyl benzaldéhyde) et l'atome Cl ont été mesurées, par une méthode relative en utilisant la Chambre de Simulation Atmosphérique (CSA) au LCSR à Orléans. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un Chromatographe en Phase Gazeuse (CPG).

Ce travail a été motivé par le fait que le devenir atmosphérique des aldéhydes aromatiques initié par l'atome de chlore et/ou par photolyse n'est pas bien connu. Jusqu'à présent, les études spectroscopiques et cinétiques concernant les aldéhydes aromatiques sont limitées à peu d'études.

Les composés étudiés sont les suivants:



2,4-diméthyl benzaldéhyde 2,5-diméthyl benzaldéhyde 2,6-diméthyl benzaldéhyde



3,4-diméthyl benzaldéhyde 3,5-diméthyl benzaldéhyde

Ces aldéhydes se présentent sous forme de liquides incolores. Ils ont une faible tension de vapeur à température ambiante (inférieure à 1 Torr) ce qui rend leur étude difficile

Dans ce chapitre, nous présentons:

- les spectres UV-Visible de ces composés obtenus par deux techniques à systèmes de détection différents. L'objectif de ces études est de compléter les bases de données spectroscopiques, utilisées pour mesurer d'une part la concentration de ces composés sur le terrain et d'autre part, couplées aux mesures de rendement quantique, elles permettent de calculer la constante de photolyse atmosphérique de ces espèces. De plus, ces travaux vont constituer une étape préliminaire indispensable à l'étude cinétique proprement dite, car ils nous permettront de déterminer le domaine spectral adapté à la détection des aldéhydes lors de nos études cinétiques.
- L'étude cinétique de la réaction entre l'atome de chlore et l'aldéhyde. L'objectif principal de ce travail est d'améliorer la connaissance de la réactivité des aldéhydes dans l'atmosphère en évaluant d'une part l'importance de leur dégradation par réaction avec l'atome Cl et d'autre part l'effet de la structure sur la réactivité des aldéhydes.

Ces résultats nous permettront ainsi de calculer les durées de vie des aldéhydes dans la troposphère via leur dégradation photolytique et via leurs réactions avec l'atome Cl.

II. Spectres d'absorption UV-Visible

Les sections efficaces d'absorption dans l'UV-Visible des diméthyl benzaldéhydes (DMB) ont été déterminées à la fois à Reims au GSMA et à Orléans au LCSR, en utilisant deux techniques à systèmes de détection différents. Ces deux techniques sont décrites en détails dans le chapitre II. Les mesures ont été effectuées dans les conditions résumées dans le Tableau V.1. En raison de la faible pression de vapeur de ces composés, nous avons travaillé à température élevée variant de 318 à 363 K. Afin de valider nos mesures, nous avons utilisé des cellules d'absorption à différents trajets optiques variant de 49,6 à 180 cm.

Ces composés ayant une faible pression de vapeur, leur utilisation a entraîné des difficultés de manipulation.

Dans l'annexe 1, sont cités les provenances des composés étudiés ainsi que leur degré de pureté.

Tableau V.1 Conditions expérimentales utilisées dans la mesure des spectres des DMB

Composé	GSMA - Reims		LCSR - Orléans	
	Pression (Torr)	Température (K)	Pression (Torr)	Température (K)
2,4-DMB	0,09- 0,2	340-350	0,06-0,2	330-333
2,5-DMB	0,05-0,2	340-354	0,07-0,12	323-333
2,6-DMB	0,05-0,1	345-360	/	/
3,4-DMB	0,04-0,17	340-350	/	/
3,5-DMB	0,07-0,17	345-363	0,05-0,14	318-333
Domaine Spectral (nm):	240 – 360		240-340	
Trajet Optique (cm):	49,6 et 180		100	
Résolution Spectrale (nm):	0,05 - 0,2		0,2	

II.1 Etude au GSMA

Mesure des sections efficaces du 2,4-DMB, du 2,5-DMB, du 2,6-DMB, du 3,4-DMB et du 3,5-DMB avec le système D₂-monochromateur

Nous avons mesuré les spectres UV-Visible du 2,4-DMB, du 2,5-DMB, du 2,6-DMB, du 3,4-DMB et du 3,5-DMB à l'aide du dispositif disponible au GSMA et décrit dans le chapitre II. Notons que les composés ont été purifiés par distillation sous vide avant les expériences.

Pour chaque composé, nous avons réalisé plusieurs mesures du spectre à différentes températures et pressions. En effet, afin de minimiser les pertes aux parois, nous avons chauffé la cellule à l'aide de cordons chauffants et nous avons travaillé entre 340 et 363 K. Nous avons aussi fait varier la pression et donc la concentration du composé dans la cellule. La pression maximale que nous avons obtenue était de 0,2 Torr pour le 2,4-DMB et le 2,5-DMB, 0,1 Torr pour le 2,6-DMB et 0,17 Torr pour le 3,4-DMB et le 3,5-DMB. Etendre ce domaine de pression n'était pas possible vu les tensions de vapeur très faibles des composés. Afin de travailler dans des conditions pour lesquelles la densité optique est proche de 1, nous avons fait varier le trajet optique en utilisant différentes cellules en pyrex de longueurs différentes (49,6 cm et 180 cm).

Les mesures ont été réalisées suivant la procédure expérimentale décrite dans le chapitre II. Entre chaque mesure, la cellule était nettoyée par un flux d'hélium et ensuite pompée sous vide. L'introduction suivante d'un nouveau mélange gazeux était effectuée uniquement quand une pression résiduelle satisfaisante était atteinte.

Les expériences réalisées au GSMA ont été réalisées en mode statique. Les spectres enregistrés sont relativement reproductibles. En effet pour des longueurs d'onde inférieures à 310 nm, l'erreur relative sur les sections efficaces est inférieure à 20 % mais au-delà de 310 nm, l'incertitude peut dépasser 40%. Ceci est dû à la faible absorption dans cette région (typiquement $\sigma_{(3,5\text{-DMB})}$ à 320 nm = 9×10^{-20} cm²molécule⁻¹) et aux faibles concentrations introduites dans la cellule, conduisant à des densités optiques très inférieures à 1, augmentant l'imprécision de la mesure.

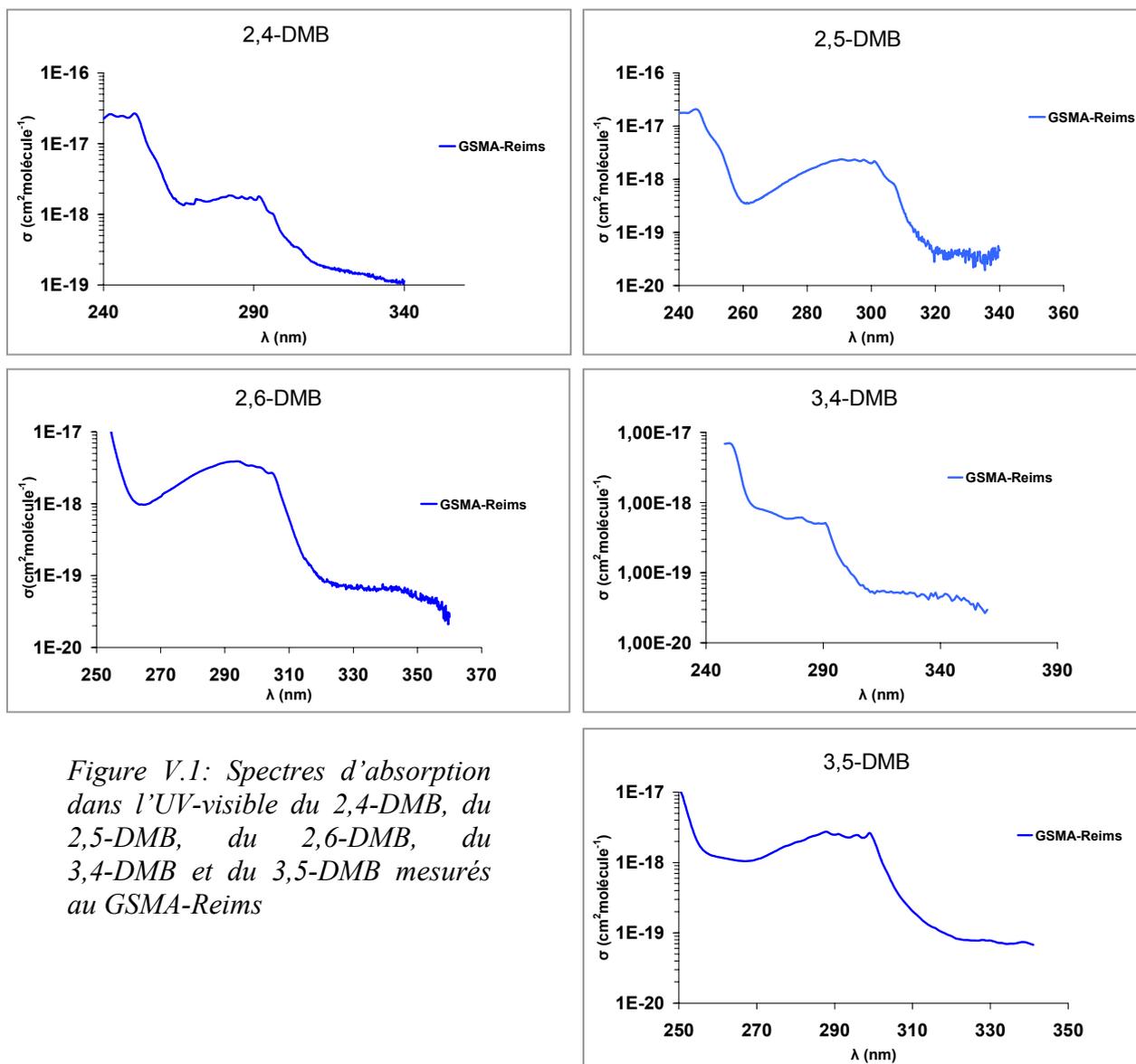


Figure V.1: Spectres d'absorption dans l'UV-visible du 2,4-DMB, du 2,5-DMB, du 2,6-DMB, du 3,4-DMB et du 3,5-DMB mesurés au GSMA-Reims

Les spectres d'absorption des composés étudiés sont représentés sur la Figure V.1 et regroupés sur la Figure V.2. Les valeurs des sections efficaces d'absorption sont présentées par intervalles de 1 nm dans l'annexe 6.

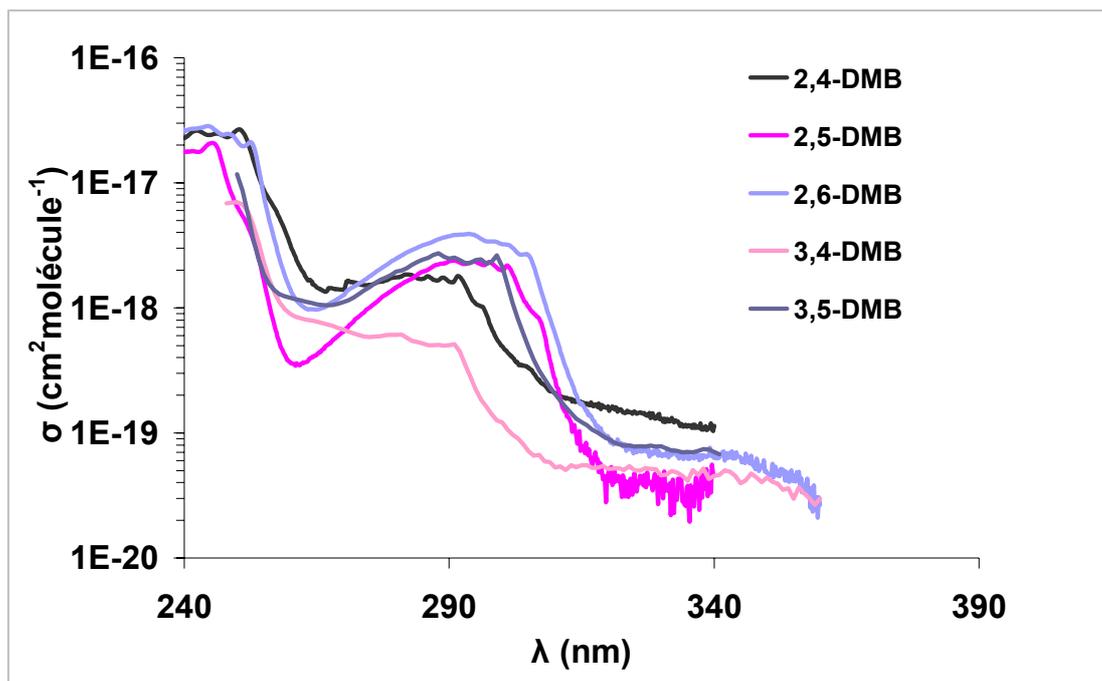


Figure V.2: Comparaison entre les spectres d'absorption UV-visible du 2,4-DMB, du 2,5-DMB, du 2,6-DMB, du 3,4-DMB et du 3,5-DMB mesurés au GSMA-Reims

II.2 Etude au LCSR

Mesure des sections efficaces du 2,4-DMB, du 2,5-DMB et du 3,5-DMB par un système D_2 -spectromètre à barrette de diodes

Nous avons remesuré à Orléans les spectres UV-Visible de trois des isomères de DMB: le 2,4-DMB, le 2,5-DMB et le 3,5-DMB afin de les comparer avec ceux obtenus par la technique disponible au GSMA. Le dispositif disponible au LCSR est décrit dans le chapitre II. Il est semblable à celui de Reims, seule la technique d'analyse change.

Pour chaque composé, nous avons réalisé plusieurs mesures du spectre à différentes températures et pressions. Afin de réduire les pertes aux parois, les mesures ont été réalisées à température variant de 318 à 333 K. Et en raison des tensions de vapeur très faibles des composés, les pressions dans la cellule des aldéhydes étudiés n'ont pas dépassé 0,2 Torr.

Comme à Reims, les composés ont été purifiés par distillation sous vide avant les mesures.

Les expériences faites au LCSR sont en mode statique et dynamique. En dynamique, le composé est en écoulement dans la cellule lors de la mesure.

Les résultats sont reproductibles dans différentes conditions (mode dynamique ou statique, température, pression) avec une incertitude qui ne dépasse pas 20% entre 240 et

310 nm. Mais au-delà de 310 nm, l'incertitude peut dépasser 30%. Ceci est dû à la faible absorption dans cette région.

Les spectres obtenus au LCSR sont présentés et comparés aux spectres obtenus au GSMA sur la Figure V.3. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont en bon accord.

Les valeurs des sections efficaces d'absorption sont présentées par intervalles de 1 nm dans l'annexe 6.

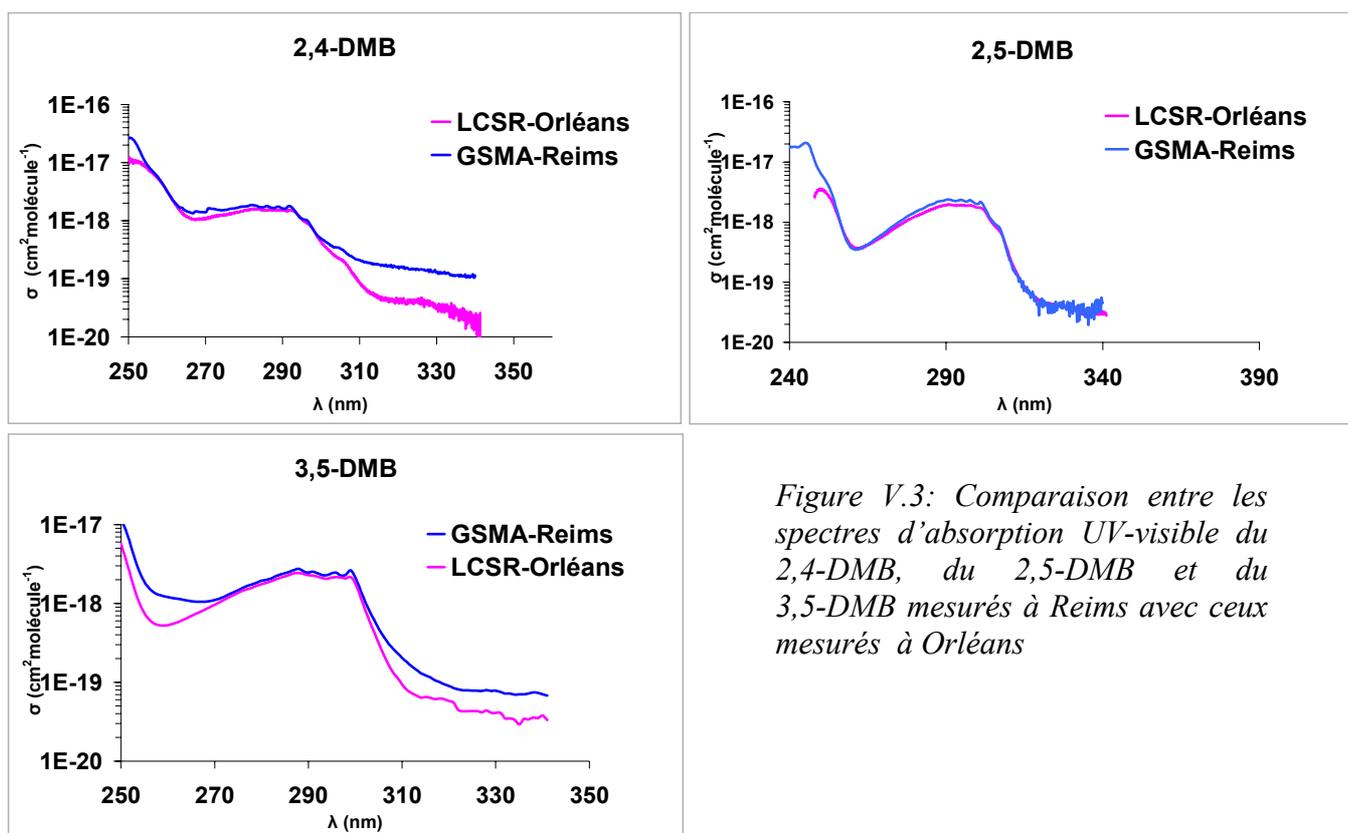


Figure V.3: Comparaison entre les spectres d'absorption UV-visible du 2,4-DMB, du 2,5-DMB et du 3,5-DMB mesurés à Reims avec ceux mesurés à Orléans

II.3 Discussion

A notre connaissance il n'existe aucune détermination antérieure des spectres d'absorption des diméthyl benzaldéhydes en phase gazeuse ce qui rend impossible la comparaison avec la littérature.

II.3.1 Caractéristiques générales des spectres

Les spectres sont présentés dans les Figures V.1 et V.3 et comparés entre eux dans la Figure V.2. On peut remarquer que globalement l'absorption de ces composés entre 240-320 nm est du même ordre de grandeur. On remarque aussi que les spectres du 2,4-DMB et du 3,4-DMB sont très semblables et ne présentent pas de minimum entre 260 et 270 nm alors que les 3 autres composés en présentent un. Ceci peut être dû à la présence d'un groupement $-CH_3$ qui est en position para par rapport à $-CHO$. Tous les spectres sont continus avec quelques structures fines entre 260 et 310 nm, caractéristiques des molécules aromatiques et provenant des sous niveaux de vibrations accompagnant les transitions électroniques. Ils présentent un maximum d'absorption vers 292 nm pour le 2,4-DMB ($\sigma_{\max} = 1,77 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$), vers 291 nm pour le 2,5-DMB ($\sigma_{\max} = 2,37 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$), vers 294 nm pour le 2,6-DMB ($\sigma_{\max} = 3,89 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$), vers 281 nm pour le 3,4-DMB ($\sigma_{\max} = 6,12 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$), vers 288 nm pour le 3,5-DMB ($\sigma_{\max} = 2,74 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$). Cette bande d'absorption est attribuée à la présence du groupement aromatique et caractérise les composés aromatiques.

Les spectres des DMB sont très semblables en termes de positions de pics, de largeurs de bandes et de valeurs de sections efficaces.

Pour des longueurs d'onde autour de 290 nm, correspondant au rayonnement atteignant la troposphère, les sections efficaces sont relativement élevées (typiquement $\sigma \sim 5 \times 10^{-19} - 4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$). Donc, si les rendements quantiques sont suffisamment élevés, la photolyse de ces composés peut être une voie importante de dégradation.

II.3.2 Comparaison avec d'autres aldéhydes aromatiques

D'une manière générale l'absorption des aldéhydes aromatiques (benzaldéhyde et les isomères du tolualdéhyde et les isomères de DMB) est du même ordre de grandeur. Les spectres de ces composés présentent des structures fines entre 260 nm et 310 nm. Cependant comme il est montré sur la Figure V.4, tous les spectres des DMB sont décalés vers les longueurs d'onde élevées comparés aux isomères du tolualdéhyde qui à leur tour sont décalés vers le visible par rapport au benzaldéhyde (Thiault, 2002). En effet, la présence du groupement méthyle CH_3 déplace la bande à structures fines vers le visible.

La comparaison avec les isomères du tolualdéhyde étudiés par Thiault et al. (2004) est présentée sur la Figure V.4. Elle montre que les spectres du 2,4-DMB et du 3,4-DMB sont

très semblables à celui du para-tolualdéhyde qui se rapproche de celui du benzaldéhyde. Ceci provient de la position du groupement $-CH_3$ en position para par rapport à $-CHO$.

L'allure des spectres du 2,5-DMB et du 2,6-DMB se rapproche de celle de l'ortho-tolualdéhyde montrant l'effet de la position du groupement $-CH_3$ en position ortho par rapport à $-CHO$ sur l'allure du spectre. Le spectre de 3,5-DMB est semblable à celui du méta-tolualdéhyde, les deux composés ayant un groupement $-CH_3$ en position méta par rapport à $-CHO$.

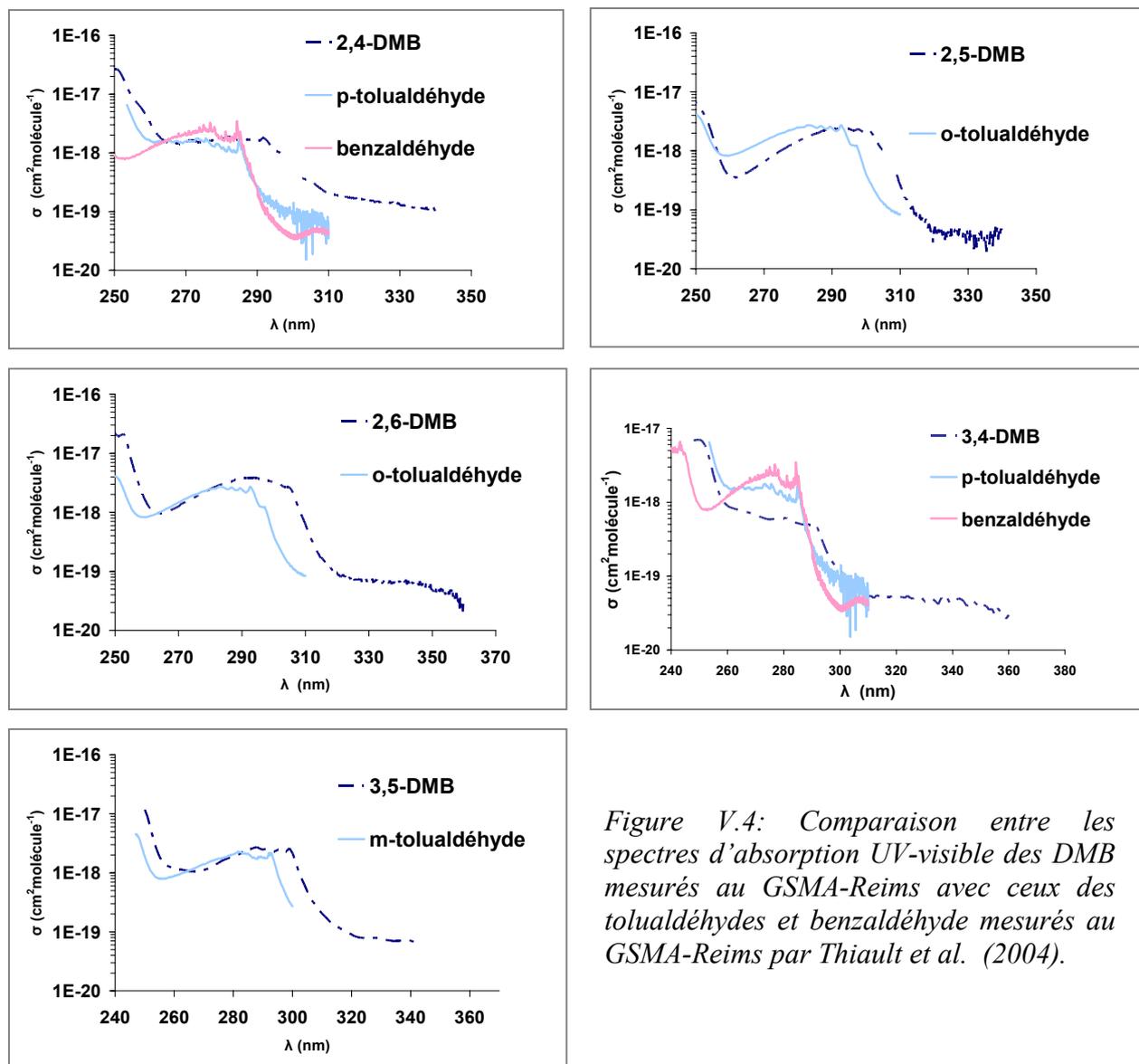


Figure V.4: Comparaison entre les spectres d'absorption UV-visible des DMB mesurés au GSMA-Reims avec ceux des tolualdéhydes et benzaldéhyde mesurés au GSMA-Reims par Thiault et al. (2004).

II.3.3 Comparaison des spectres obtenus au GSMA et au LCSR

La comparaison entre les spectres obtenus au GSMA et au LCSR (voir figure V.3) montre un bon accord pour le 2,5-DMB et un accord spectral pour tous les composés (pas de décalage en longueur d'onde). En effet, pour le 2,5-DMB, l'écart en intensité ne dépasse pas 25% sur tout le domaine spectral (250 – 340 nm). Cependant, pour le 2,4-DMB, les résultats obtenus dans les deux laboratoires ne sont pas en total accord sur la totalité du domaine spectral étudié. En effet, au-delà de 305 nm, un écart significatif est observé où les valeurs obtenues au LCSR sont 30 à 70 % plus faibles que celles obtenues à Reims. Mais pour les longueurs d'onde inférieures à 300 nm, les résultats sont en bon accord (0-20%). Pour le 3,5-DMB, un décalage est observé pour des longueurs d'onde inférieures à 266 nm et au delà de 305 nm où les valeurs des sections efficaces obtenues au LCSR-Orléans sont 30-60% plus faibles que celles obtenues au GSMA-Reims, mais dans la région 266-305 nm, les résultats sont en bon accord (0-15%).

Cet écart pour le 2,4-DMB et le 3,5-DMB peut difficilement être expliqué. Nous pouvons l'attribuer à la difficulté à manipuler ces composés. En effet, comme ces composés ont de très faibles tensions de vapeur et ils s'adsorbent facilement aux parois si bien qu'il est difficile de mesurer avec précision leurs concentrations.

Par ailleurs, pour tous les composés étudiés, les valeurs obtenues à Orléans sont plus faibles que celles obtenues à Reims.

On note toutefois que les structures fines sont plus visibles dans les spectres mesurés à Reims grâce à la bonne résolution du monochromateur.

Les résultats obtenus à partir des expériences à différentes températures (318 – 360 K) montrent qu'il est difficile de déterminer l'effet de la température car le décalage entre les spectres obtenus à différentes températures est inclus dans le domaine d'incertitude. Sur la Figure V.5, un exemple de deux spectres du 2,5-DMB mesurés à deux températures différentes: 323 et 354 K. On constate que le décalage entre les deux spectres est complètement noyé dans le domaine de l'incertitude.

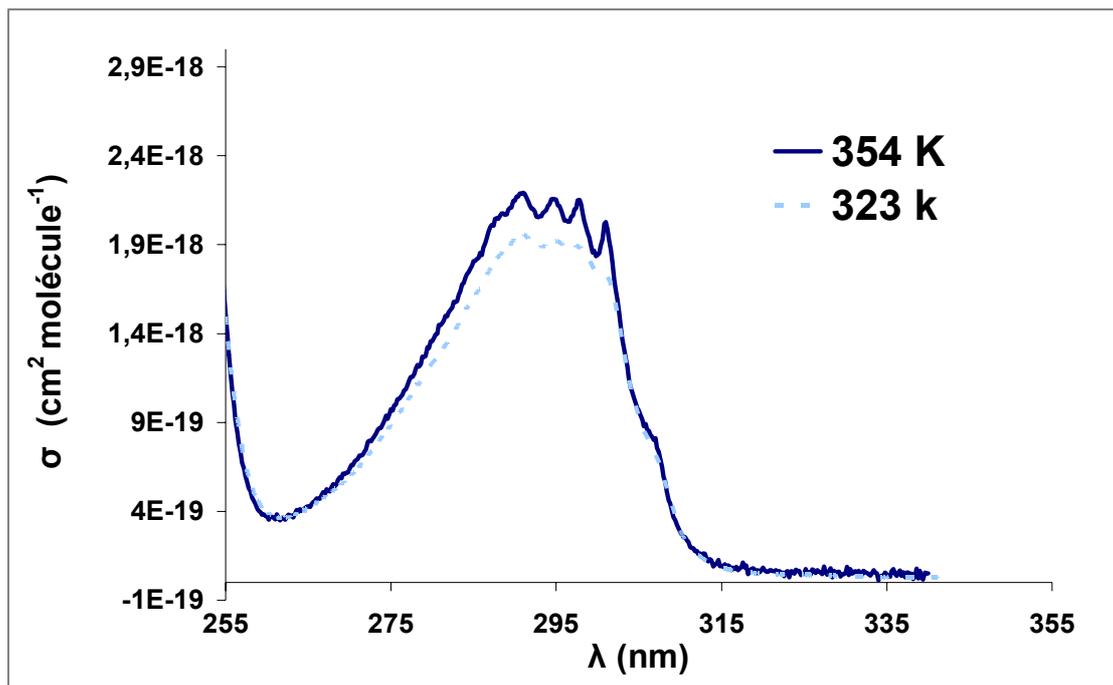


Figure V.5: Comparaison entre les spectres d'absorption UV-visible de 2,5-DMB mesurés au GSMA-Reims à deux températures différentes: 323 et 354 K.

II.3.4 Sources d'erreurs:

Les composés étudiés ont une pression de vapeur très faible ce qui fausse la lecture de la pression et entraîne une erreur sur le calcul de la concentration. Pour minimiser cette erreur, nous avons augmenté la température de la cellule (318-360 K) et l'incertitude sur la concentration n'a pas dépassé 10%. D'autres erreurs sur les mesures peuvent provenir de la calibration de la longueur d'onde, la température, la longueur du chemin optique et l'absorbance. L'incertitude due à ces paramètres ne dépasse pas 1%. A ces erreurs, nous ajouterons les erreurs aléatoires dues à la reproductibilité des mesures.

L'écart type calculé ne dépasse pas 20% dans la région spectrale 240-310 nm. Mais au delà de 310 nm, des incertitudes élevées sur les sections efficaces sont observées. Ceci est attribué à la faible pression de vapeur des composés étudiés et surtout à leur faible absorption (typiquement $\sigma \leq 8 \times 10^{-20}$ cm² molécule⁻¹). L'écart type dans cette région correspond à 30- 40 %.

II.4 Calcul des constantes de photolyse et implication atmosphérique

Les sections efficaces obtenues dans ce travail sont utilisées pour calculer la constante de photolyse (J_p) pour chacun des composés étudiés en utilisant la relation suivante:

$$J_p = \int \sigma(\lambda) \phi(\lambda) I(\lambda) d\lambda$$

où $\sigma(\lambda)$ est la section efficace d'absorption en $\text{cm}^2 \text{molécule}^{-1}$ à la longueur d'onde λ , $\phi(\lambda)$ est le rendement quantique de photodissociation et $I(\lambda)$ le flux actinique de la radiation solaire en photons $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Nous avons fait le calcul pour les conditions climatiques et géographiques suivantes: $290 < \lambda < 340 \text{ nm}$, le 1^{er} juillet à 10 h du matin, situation météorologique sans nuage, au niveau de la mer et à une latitude de 40° N . Les données du flux actinique à la surface de la Terre et l'angle Zénithal $\theta = 30^\circ$ pour le 1^{er} juillet sont issus des travaux de Demerjian et al. (1980). Il n'existe pas de données sur le rendement quantique. Par conséquent, nous avons effectué le calcul en supposant $\phi(\lambda) = 1$ à toutes les longueurs d'onde. J_p correspond à la fréquence d'absorption et une valeur limite supérieure de la constante de photolyse. Les valeurs calculées des constantes de photolyse et des durées de vie sont présentées dans le Tableau V.2. Comme il est déjà mentionné, les valeurs de J_p calculées et ensuite utilisées dans le calcul des durées de vie des DMB sont des valeurs limites supérieures. Par conséquent, les durées de vie obtenues sont des valeurs limites inférieures.

Table.V.2: Constantes de photolyse (J_p) et les durées de vie (τ_j) du 2,4 -DMB, du 2,5 -DMB, du 2,6 -DMB, du 3,4-DMB et du 3,5 -DMB

Composé	$J_p(\text{s}^{-1})$	τ_j
2,4-diméthyl benzaldéhyde	$4,78 \times 10^{-4}$	35 min
2,5-diméthyl benzaldéhyde	$1,98 \times 10^{-4}$	84 min
2,6-diméthyl benzaldéhyde	$5,17 \times 10^{-4}$	32 min
3,4-diméthyl benzaldéhyde	$2,71 \times 10^{-4}$	61 min
3,5-diméthyl benzaldéhyde	$3,30 \times 10^{-4}$	51 min

Concernant l'implication atmosphérique, les sections efficaces élevées trouvées au delà de 290 nm (typiquement 5×10^{-19} - $4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{molécule}^{-1}$) et les durées de vie relativement courtes trouvées et présentées dans le Tableau V.2, montrent que la photolyse peut être un processus de dégradation important des DMB et que ce processus peut avoir un impact

important sur la qualité de l'air et peut être compétitif avec les autres processus de dégradation atmosphériques de ces composés.

III. Etude cinétique

Nous avons mesuré les constantes de vitesse des réactions de l'atome Cl avec 3 isomères du benzaldéhyde le 2,4-DMB, le 2,5-DMB et le 3,5-DMB en utilisant une technique relative dans la Chambre de Simulation Atmosphérique au LCSR. Le système expérimental est décrit en détails dans le chapitre II.



Ce travail présente la première étude cinétique des DMB avec le Cl.

III.1 Génération des atomes Cl

Le chlore moléculaire Cl_2 est introduit dans le ballon et est ensuite entraîné dans le sac selon la méthode décrite dans le chapitre II. Les atomes de chlore sont générés en photolysant le milieu réactionnel à l'aide des lampes dont la distribution radiale est centrée autour de 365 nm via la réaction suivante:



Nous avons déterminé les sections efficaces des aldéhydes étudiées comme il est expliqué dans la section précédente avant de réaliser l'étude cinétique. Ces déterminations montrent que ces aldéhydes ont une faible absorption à $\lambda > 310$ nm, permettant ainsi l'utilisation des lampes à $\lambda > 310$ nm sans risque de photolyse des aldéhydes présents dans le sac.

III.2 Principe de la méthode

Un composé référence (Réf) et le composé à étudier (DMB) sont introduits dans le sac. Ensuite le précurseur de l'atome Cl avec lequel vont réagir les deux composés est introduit.

Il est supposé que les deux composés ne réagissent qu'avec l'atome Cl. Deux réactions se déroulent simultanément dans le milieu réactionnel:



La réaction de Cl avec Réf est déjà étudiée et a une vitesse de: $-d[\text{Réf}]/dt = k_{\text{Réf}}[\text{Cl}][\text{Réf}]$. La constante de vitesse $k_{\text{Réf}}$ est bien connue et sert de référence.

On cherche à déterminer k_{DMB} de la réaction dont la vitesse est $-d[\text{DMB}]/dt = k_{\text{DMB}}[\text{Cl}][\text{DMB}]$.

Dans notre cas, les pertes sur les parois sont négligeables grâce à l'utilisation du téflon. En effet, des tests préliminaires ont montré que les pertes aux parois sont négligeables et donc les composés sont supposés réagir uniquement avec Cl. Par conséquent on a:

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

En considérant $[\text{DMB}]_0$ et $[\text{Réf}]_0$ les concentrations en début de la réaction, et $[\text{DMB}]_t$ et $[\text{Réf}]_t$ les concentrations au temps t, et en intégrant la dernière équation, on obtient:

$$\ln([\text{DMB}]_0/[\text{DMB}]_t) = (k_{\text{DMB}}/k_{\text{Réf}})\ln([\text{Réf}]_0/[\text{Réf}]_t)$$

Sachant que les aires chromatographiques (notées A ici) ou spectrographiques sont proportionnelles aux concentrations des composés, il suffit de tracer $\ln(A_{\text{DMB}0}/A_{\text{DMB}t})$ en fonction de $\ln(A_{\text{Réf}0}/A_{\text{Réf}t})$. La pente de cette droite correspond au rapport $k_{\text{DMB}}/k_{\text{Réf}}$, ce qui permet d'en déduire k_{DMB} .

III.3 Conditions expérimentales

Nos expériences ont été réalisées dans un large domaine de conditions expérimentales résumées dans le Tableau V.3. Nous avons utilisé différentes chambres souples de simulation atmosphérique (CSA) de volume variant de 100 à 200 L. Nous avons fait varier les concentrations des réactifs et le nombre des lampes allumées. De plus, pour chaque COV

différents composés de références ont été utilisés. La constante cinétique déterminée correspond à la moyenne des constantes obtenues dans les conditions variées.

L'évolution du milieu réactionnel a été suivie par des analyses chromatographiques. Après des tests d'injection et de détection du DMB à plusieurs températures de la colonne du chromatographe variant de 60 à 100°C, nous avons réalisé toutes nos expériences à 80°C. La température est fixée en fonction de la séparation optimale des pics des composés à détecter, c'est-à-dire, le DMB, la référence et les produits de la réaction. Les temps de rétention étaient 1,6 min, 1,75 min, 2,8 min et 4,5 min respectivement pour l'éthane, le propane, le n-pentane et l'hexane et 2,33 min, 2,29 min et 2,31 min respectivement pour 2,4-DMB, 2,5-DMB et 3,5-DMB. A noter que les conditions d'analyse par CPG- DIF sont groupées dans l'annexe 7.

Les différentes références utilisées pour ces études sont: l'éthane (C_2H_6), le propane (C_3H_8), le n-pentane (C_5H_{12}) et l'hexane (C_6H_{14}). Dans l'annexe 1 sont cités les composés étudiés et les références utilisées, leur provenance ainsi que leur degré de pureté.

Tableau V.3: Conditions expérimentales utilisées dans l'étude cinétique des DMB avec l'atome de chlore

Pression (Torr)	760
Température (K)	298
Volume du sac (L)	120-180
Nombre de lampes de photolyse	1-5
λ de photolyse (nm)	365
Quantités initiales (ppm):	
[Cl ₂]	40-300
[Référence]	5-40
[DMB]	5-40
[Cl ₂] >> [DMB]	
[Cl ₂] >> [Référence]	

Les expériences se déroulent suivant le protocole expérimental décrit dans le chapitre II au paragraphe II.2.3.

La cinétique commence à l'allumage des lampes. Le choix des concentrations des DMB et des références se fait selon le rapport de réactivité estimé des deux composés. Les quantités introduites dans le milieu réactionnel sont présentées dans le Tableau V.4. Avant l'étude cinétique, nous avons réalisé les tests suivants:

- Vérifier la stabilité du mélange gazeux en l'absence des lampes.
- Vérifier séparément la stabilité des DMB en présence de la référence utilisée.
- Vérifier que les DMB ne sont pas photolysés à la longueur d'onde de 365 nm utilisée pour produire les radicaux Cl.

Notons que, les mesures des spectres UV-visible des DMB réalisées préalablement nous ont permis de déterminer le domaine spectral adapté à nos études cinétiques.

On laisse ensuite le mélange gazeux s'homogénéiser pendant 2 heures environ dans le noir. Les Figures V.6 et V.7 montrent respectivement les profils des DMB étudiés en présence de la référence en absence de Cl₂ et des références en présence de DMB en absence de Cl₂. Ces tests sont composés de deux étapes. Premièrement, il s'agit de laisser le mélange (DMB + Référence) pendant 1 heure environ afin de vérifier la stabilité du mélange en absence de lumière. Ces tests ont montré que les concentrations étaient bien stables et que les pertes sur les parois étaient négligeables. La deuxième étape du test commence à l'allumage des lampes. Nous avons allumé les 6 lampes disponibles afin d'obtenir un rayonnement d'intensité maximale et d'augmenter la probabilité de photolyse. Une bonne stabilité est observée pour les DMB et les références pendant environ 1 à 2 heures. Ceci montre que les DMB et les composés de références utilisés ne sont pas photolysés par les lampes à 365 nm. Les variations de la concentration des DMB et des composés de référence durant ces tests ont été déterminées inférieures à 2 %.

Les tests préliminaires ont montré également que les composés de références étaient stables et non photolysables.

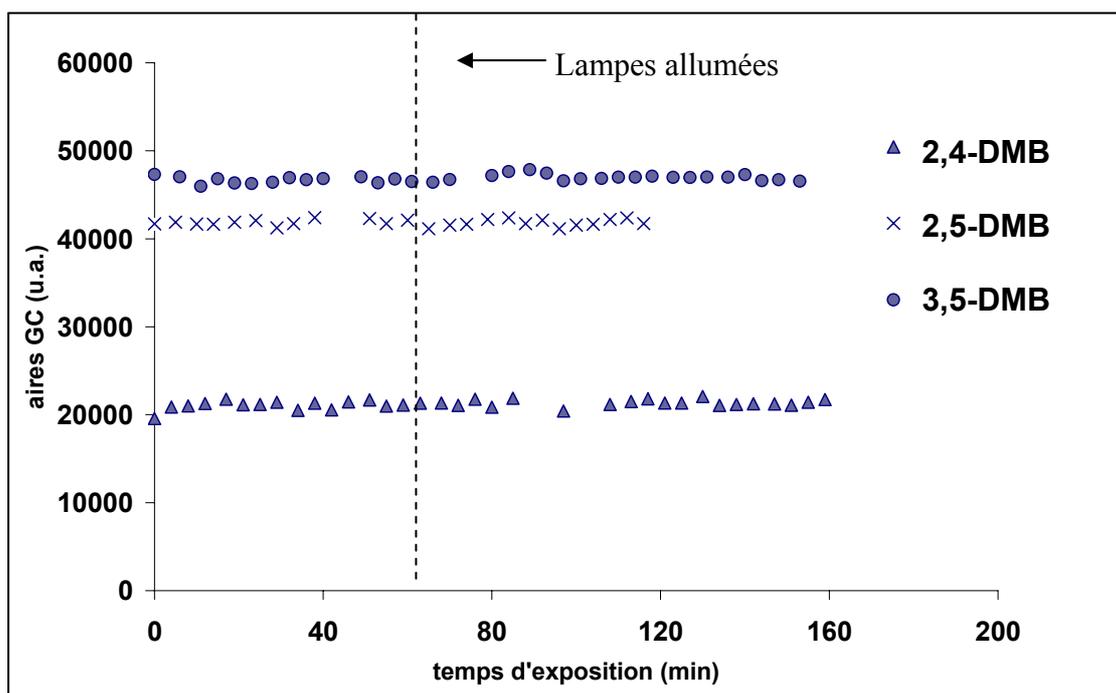


Figure V.6: Test de pertes aux parois et de photolyse à 365 nm des DMB en présence des références (les lampes étaient allumées au bout de 60 minutes).

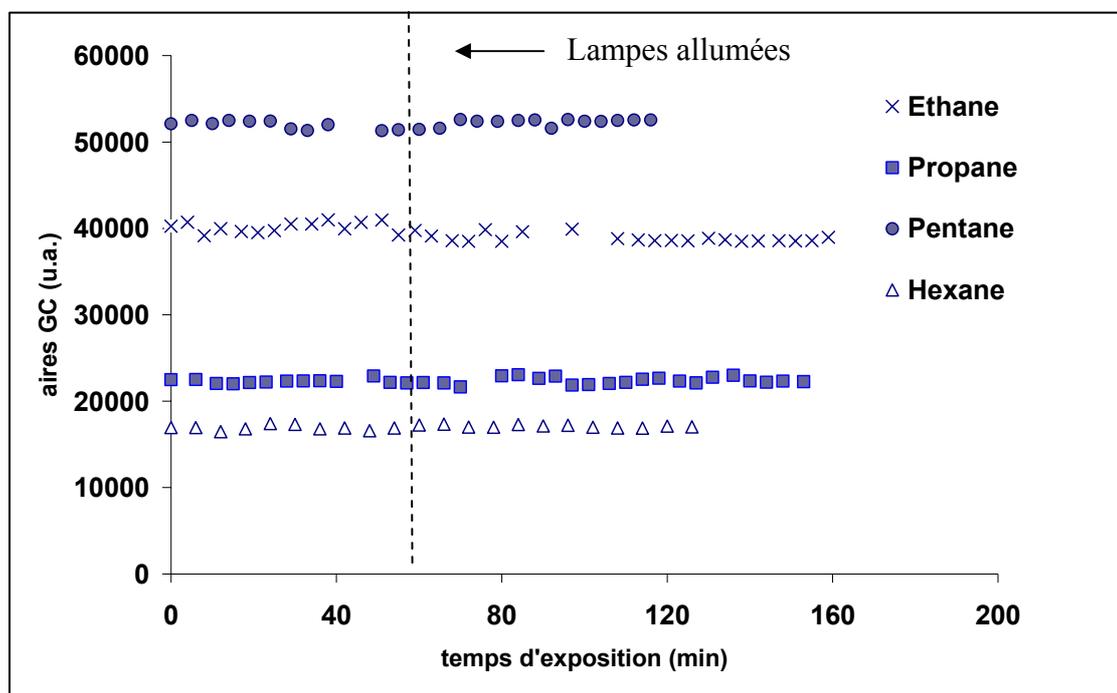


Figure V.7: Test de pertes aux parois et de photolyse à 365 nm des composés références en présence des DMB (les lampes étaient allumées au bout de 60 minutes).

III.4 Résultats

Les Figures V.8, V.9 et V.10 représentent les droites de consommation des DMB et des références durant la réaction avec Cl. Les représentations graphiques de $\ln([DMB]_0/[DMB]_t)$ en fonction de $\ln([Réf]_0/[Réf]_t)$ présentent toutes une bonne linéarité. Les graphes pour chacun des composés prennent en compte l'ensemble des valeurs expérimentales. La pente de la droite de régression linéaire au passage par zéro donne le rapport des deux constantes de vitesse. Connaissant la constante de vitesse $k_{Réf}$, on extrait ainsi k_{DMB} . Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau V.4. Les constantes de vitesse des réactions de Cl avec les composés de référence utilisés dans cette étude sont:

$$k_{(\text{éthane})} = (5,75 \pm 0,45) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Tyndall et al., 1997)}$$

$$k_{(\text{propane})} = (1,40 \pm 0,20) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Tyndall et al., 1997)}$$

$$k_{(\text{pentane})} = (2,80 \pm 0,30) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Atkinson, 1997)}$$

$$k_{(\text{hexane})} = (3,06 \pm 0,03) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Hooshiyar et al., 1995)}$$

Les moyennes des constantes de vitesse obtenues pour la réaction de Cl avec chacun des composés à température ambiante par la méthode relative sont:

$$k_{(2,4\text{-DMB} + \text{Cl})} = (9 \pm 2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{(2,5\text{-DMB} + \text{Cl})} = (9 \pm 2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{(3,5\text{-DMB} + \text{Cl})} = (10 \pm 2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Les incertitudes sur les moyennes sont égales au maximum des incertitudes déterminées de l'ensemble des résultats expérimentales.

Tableau V.4: Réaction Cl + DMB: concentrations initiales, rapports $k_{\text{DMB}}/k_{\text{Réf}}$ et constantes de vitesse à 298 ± 3 K.

DMB	[DMB] ₀ (ppm)	Référence	[Référence] ₀ (ppm)	$k_{\text{DMB}}/k_{\text{Réf}}^b$	k_{DMB} (10^{-11} cm ³ molécule ⁻¹ s ⁻¹) ^a	n ^c
2,4 - DMB	30	pentane	4,5	0,31 ± 0,01	8,76 ± 1,22	3
	28		5	0,36 ± 0,01	10,08 ± 1,36	
	24		13	0,33 ± 0,01	9,20 ± 1,26	
	27	propane	6	0,63 ± 0,02	8,82 ± 1,54	2
	24		19	0,71 ± 0,01	9,94 ± 1,73	
	20	éthane	14	1,33 ± 0,01	7,65 ± 0,65	2
10	6		1,24 ± 0,01	7,13 ± 0,60 (8,79 ± 1,73)		
2,5 - DMB	35	pentane	7	0,37 ± 0,01	10,36 ± 1,39	3
	25	hexane	10	0,31 ± 0,01	8,68 ± 1,20	
0,35 ± 0,01				9,84 ± 1,33		
3,5 - DMB	37	pentane	7	0,34 ± 0,01	9,52 ± 1,30	2
	35		5	0,35 ± 0,01	9,80 ± 1,33	
	75	propane	15	0,71 ± 0,01	9,94 ± 1,55	1
	44	éthane	38	1,59 ± 0,01	9,14 ± 0,77 (9,60 ± 1,55)	1

$$^a: \Delta k_{\text{DMB}} = k_{\text{DMB}} \times [(\Delta k_{\text{réf}} / k_{\text{réf}}) + (\Delta(k_{\text{DMB}}/k_{\text{réf}})) / (k_{\text{DMB}}/k_{\text{réf}})]$$

^b: l'erreur sur la pente est égale à l'écart type

^c: n est le nombre d'expériences

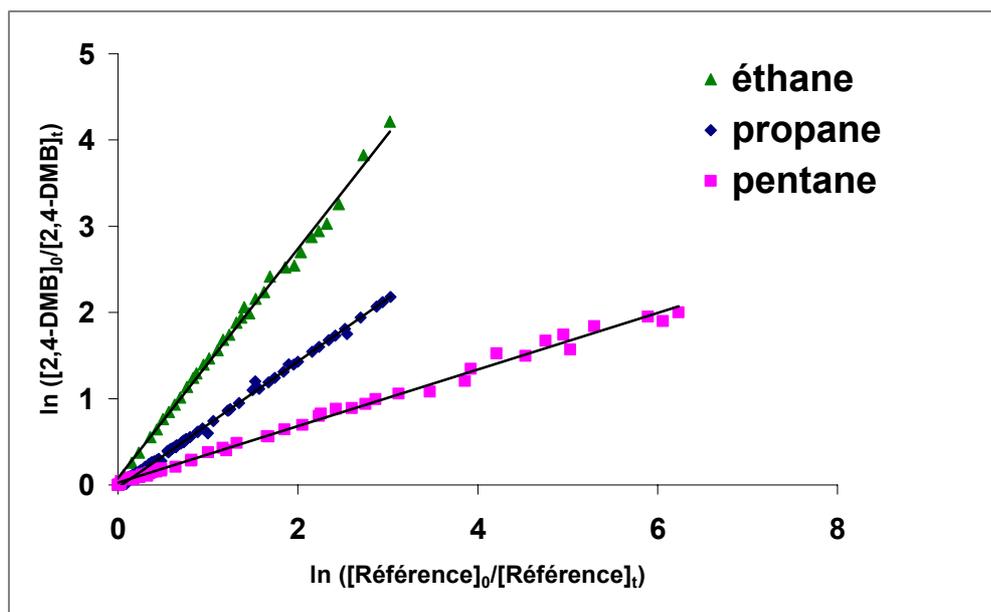


Figure V.8: Réaction Cl + 2,4-DMB: cinétiques relatives à 298 K

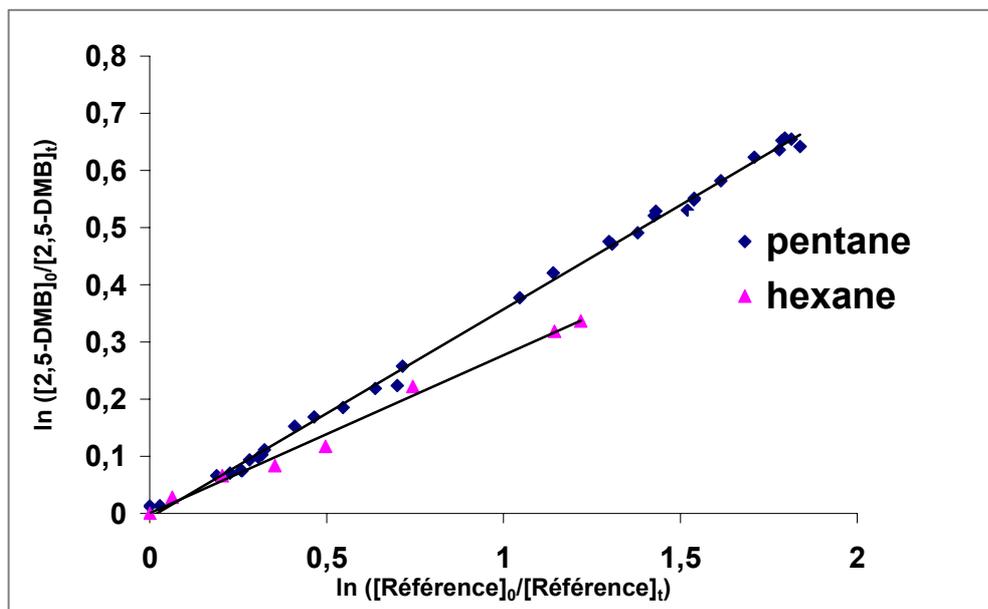


Figure V.9: Réaction Cl + 2,5-DMB: cinétiques relatives à 298 K

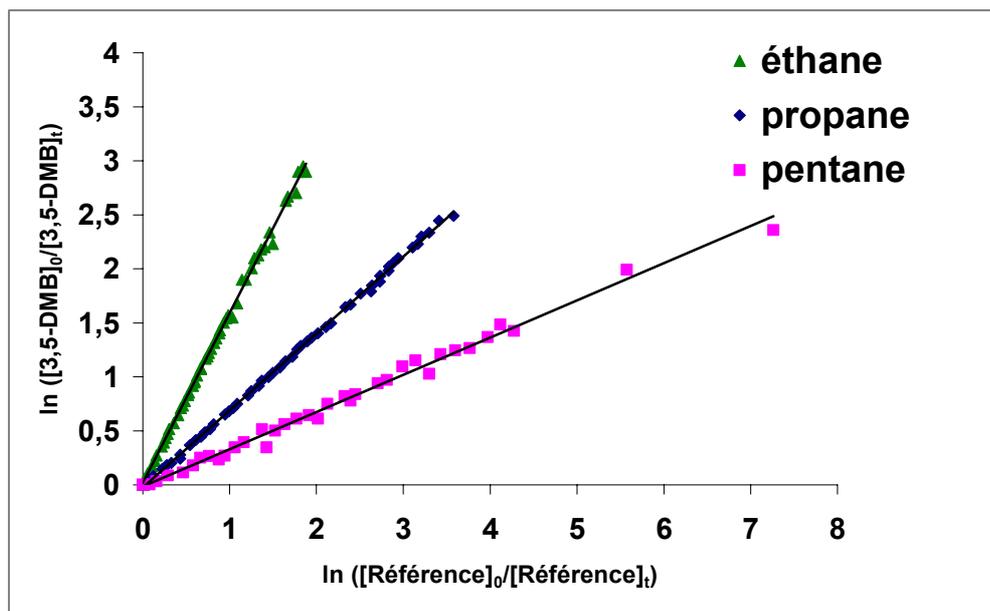


Figure V.10: Réaction Cl + 3,5-DMB: cinétiques relatives à 298 K

III.5 Discussion

III.5.1 Evaluation des erreurs

L'erreur est calculée selon la relation suivante:

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

Les principales sources d'erreurs sont:

- **La détermination de $k_{réf}$:** Cette erreur varie entre 1 et 14 % selon le composé référence utilisé.
- **La détermination de la pente $k_{DMB}/k_{réf}$:** La pente $k_{DMB}/k_{réf}$ est déterminée directement à partir des points expérimentaux. L'incertitude sur ce paramètre est liée aux aires des pics correspondants au DMB et au composé de référence. Cette incertitude peut être élevée dans le cas de:
 - Pics de faible intensité c'est à dire de faibles aires. Pour minimiser cette incertitude, nous avons introduit des quantités suffisantes de réactifs afin d'avoir des pics relativement intenses.

- Interférence entre les pics des réactifs et ceux des produits qui se forment au cours de l'expérience. Pour minimiser cette incertitude, nous avons réalisé des tests au préalable afin d'optimiser les conditions expérimentales (température de la colonne de CPG, choix des références).

Pour chaque expérience nous avons effectué un grand nombre de prélèvement (20-30) afin de minimiser l'erreur sur la détermination de la pente. L'erreur sur ce paramètre varie entre 0,6 et 7 % (Tableau V.4). Une erreur de 5% sur ce paramètre induit sur la valeur de k_{DMB} une erreur variant de 5 à 10%.

III.5.2 Comparaison avec la littérature

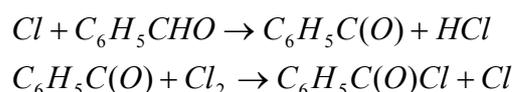
Comme nous avons mentionné, les DMB peuvent être dégradés dans l'atmosphère via leurs réactions avec les radicaux OH, NO₃, Cl et avec O₃.

Ce travail représente la première étude cinétique de ces composés avec l'atome Cl. Cependant, seule la réaction avec OH a été étudiée à présent (Tse et al., 1996; Clifford et al., 2005).

L'importance relative de ces voies de dégradation est discutée dans la suite (Tableau V.5) où les durées de vie de ces composés vis-à-vis de leur photolyse et leurs réactions avec OH et avec Cl sont comparées.

III.5.3 Mécanisme

Les données obtenues par Caralp et al. (1999), lors des études concernant la réaction de Cl avec le benzaldéhyde ont montré que la réaction des atomes de chlore avec le benzaldéhyde se fait selon un mécanisme d'arrachement de l'atome d'hydrogène du groupement carbonyle. En effet, les études mécanistiques ont montré que la réaction de Cl avec le benzaldéhyde conduit à la formation de 100% de chlorure de benzoyle (C₆H₅C(O)Cl) selon le mécanisme:



Par analogie avec ces résultats de la littérature, on peut suggérer que la réaction de Cl avec DMB peut se produire selon un mécanisme d'arrachement direct d'un atome d'hydrogène sur le groupement –CHO.

III.5.4 Effet de la structure

Comme c'est présenté dans le Tableau V.4, les constantes de vitesse obtenues sont de même ordre de grandeur. Cette faible différence de réactivité montre que la position des groupements méthyle a une influence négligeable sur la réactivité du DMB avec Cl.

III.5.5 Comparaison avec d'autres aldéhydes aromatiques

Thiault, (2002) a étudié la cinétique du benzaldéhyde et de 3 isomères du tolualdéhyde avec l'atome Cl par la même technique que nous à 760 Torr et 298 K. Il a utilisé le n-pentane, l'éthane, le propane et le benzaldéhyde comme composés de références. Les résultats obtenus sont les suivants:

$$\begin{aligned}k_{(\text{benzaldéhyde} + \text{Cl})} &= (1,0 \pm 0,2) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \\k_{(\text{o-tolualdéhyde} + \text{Cl})} &= (1,9 \pm 0,2) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \\k_{(\text{m-tolualdéhyde} + \text{Cl})} &= (1,7 \pm 0,2) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \\k_{(\text{p-tolualdéhyde} + \text{Cl})} &= (1,4 \pm 0,2) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

La comparaison entre les aldéhydes mono-aromatiques (benzaldéhyde, tolualdéhydes et DMB) montre qu'ils ont des constantes de vitesse avec l'atome Cl du même ordre de grandeur à 298 K. La présence du groupement méthyle sur le cycle aromatique a donc une influence négligeable sur la réactivité des aldéhydes avec le Cl.

En outre, la comparaison avec les aldéhydes aliphatiques montre que la présence du cycle aromatique a un effet négligeable sur la cinétique de la réaction entre les aldéhydes le Cl: $k_{(\text{propanaldéhyde} + \text{Cl})} = 1,4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{(\text{iso-butyraldéhyde} + \text{Cl})} = 1,7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Thévenet et al., 2000).

IV. Implications atmosphériques

Les études cinétiques réalisées dans ce travail permettent de déterminer les durées de vie des aldéhydes vis à vis de leurs réactions avec le Cl. Ce paramètre est estimé suivant l'équation $\tau = 1/k[X]$ où $[X]$ représente la concentration moyenne de Cl et k la constante de vitesse de la réaction de l'aldéhyde aromatique avec le Cl. Les constantes de vitesse obtenues dans ce travail à 298 K peuvent être combinées avec la concentration troposphérique moyenne de Cl afin d'estimer la durée de vie des aldéhydes via leurs réactions avec Cl.

Le Tableau V.5 regroupe l'ensemble des durées de vie des aldéhydes étudiés dans ce travail via leur différents processus de dégradation. Dans le calcul, nous avons utilisé une concentration moyenne sur 12 h de journée de OH égale à 2×10^6 molécule cm^{-3} (Atkinson, 1997) et une concentration de Cl égale à 1×10^5 molécule cm^{-3} correspondant à un matin dans les régions côtières (Spicer et al., 1998).

Tableau V.5: Durées de vie des DMB étudiés vis à vis de leur photolyse et de leurs réactions avec OH et avec Cl en considérant que: $[\text{OH}] = 2 \times 10^6$ radicaux cm^{-3} et $[\text{Cl}] = 1 \times 10^5$ radicaux cm^{-3} .

Composé	τ (DMB) _{photolyse} ^d ce travail	τ (DMB) _{OH}	τ (DMB) _{Cl} ce travail
2,4 -diméthyl benzaldéhyde	0,6 h	3,2 h ^(a) 5,0 h ^(b)	31,6 h
2,5-diméthyl benzaldéhyde	1,4 h	3,2 h ^(a) 5,0 h ^(b)	29,1 h
2,6-diméthyl benzaldéhyde	0,5 h	4,5 h ^(b)	/
3,4-diméthyl benzaldéhyde	1 h	6,5 h ^(a) 5,6 h ^(b)	/
3,5-diméthyl benzaldéhyde	0,85 h	4,0 h ^(c) 4,9 h ^(b)	28,9 h

(a) Constante de vitesse mesurée par Tse et al. (1996)

(b) Constante de vitesse mesurée par Clifford et al. (2006)

(c) Constante de vitesse mesurée par Volkamer et al. (2001)

(d) Limite inférieure en supposant $\phi(\lambda) = 1$.

Les valeurs des constantes de vitesse avec OH utilisées dans le tableau sont:

$$k_{(2,4\text{-DMB}+\text{OH})} = (4,32 \pm 0,67) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Tse et al., 1996)}$$

$$k_{(2,4\text{-DMB}+\text{OH})} = (2,75 \pm 0,29) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Clifford et al., 2006)}$$

$$k_{(2,5\text{-DMB}+\text{OH})} = (4,37 \pm 0,68) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Tse et al., 1996)}$$

$$k_{(2,5\text{-DMB}+\text{OH})} = (2,76 \pm 0,33) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Clifford et al., 2006)}$$

$$k_{(2,6\text{-DMB}+\text{OH})} = (3,07 \pm 0,14) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Clifford et al., 2006)}$$

$$k_{(3,4\text{-DMB}+\text{OH})} = (2,14 \pm 0,34) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Tse et al., 1996)}$$

$$k_{(3,4\text{-DMB}+\text{OH})} = (2,46 \pm 0,23) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Clifford et al., 2006)}$$

$$k_{(3,5\text{-DMB}+\text{OH})} = (3,40 \pm 0,68) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Volkamer et al., 2001)}$$

$$k_{(3,5\text{-DMB}+\text{OH})} = (2,82 \pm 0,80) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Clifford et al., 2006)}$$

Les valeurs des durées de vie montrent que le processus de dégradation des DMB par photolyse est le plus important si on considère $\phi(\lambda)=1$. Les DMB peuvent être dégradés par le chlore atomique surtout dans les régions côtières riches en Cl. Dans tous les cas, les durées de vie de ces composés sont courtes (de quelques minutes à 32 heures). Ceci montre que, si les DMB sont émis dans l'atmosphère, ils peuvent être dégradés et contribuer à la pollution photochimique principalement à l'échelle régionale.

V. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté l'étude de dégradation des aldéhydes aromatiques et tout particulièrement la photolyse atmosphérique et l'oxydation amorcée par l'atome Cl. Les résultats obtenus constituent des premières déterminations pour ces composés. La détermination des spectres d'absorption UV de cinq diméthyl benzaldéhydes a montré que la photolyse atmosphérique est un processus de dégradation possible de ces composés en raison des sections efficaces élevées aux longueurs d'onde supérieures à 290 nm. Les constantes de vitesse de réactions entre trois diméthyl benzaldéhydes et Cl ont été mesurées par la méthode de cinétique relative dans la chambre de simulation à température ambiante et à pression

atmosphérique. Les constantes de vitesse obtenues sont toutes de même ordre de grandeur pour ces trois composés ce qui montre l'effet négligeable de la position du groupement méthyle. De plus, la comparaison avec d'autres aldéhydes mono-aromatiques (benzaldéhyde, tolualdéhydes) montre que ces composés ont des constantes de vitesse avec l'atome Cl de même ordre de grandeur à 298 K. La présence du groupement méthyle additionnel sur le cycle aromatique a une influence négligeable sur la réactivité des aldéhydes avec le Cl. Un effet négligeable du cycle aromatique est observé lors de la comparaison avec les aldéhydes aliphatiques. De ce fait, on déduit que le mécanisme réactionnel se fait principalement par arrachement d'un atome H de la fonction adéhyde.

Nos mesures nous ont permis d'estimer la durée de vie atmosphérique de ces composés vis-à-vis de leur photolyse atmosphérique et leur oxydation amorcée par l'atome Cl. Ces durées de vie ont été comparées à celle associées aux réactions avec le radical OH dont les constantes de vitesse sont disponibles dans la littérature. Les valeurs des durées de vie ont montré que le processus de dégradation des DMB par photolyse est le plus important. De plus, des durées de vie relativement courtes sont obtenues pour la réaction de Cl avec les DMB indiquant que les DMB peuvent être dégradés via leurs réactions avec le Cl surtout dans les régions côtières riches en Cl. Dans tous les cas, les durées de vie de ces composés sont courtes (quelques minutes à 32 heures). Ceci montre que, si les DMB sont émis dans l'atmosphère, ils peuvent être dégradés et contribuer à la formation rapide de polluants secondaires à proximité de leurs sources d'émission.

Une étude mécanistique détaillée de la réaction de ces composés avec Cl est nécessaire pour comprendre l'impact sur l'environnement de ces espèces.

Afin d'évaluer l'importance relative des processus de dégradation des DMB et de comparer l'impact de chacun de ces processus sur la dégradation des DMB, il serait intéressant d'étudier leur réaction avec O_3 et NO_3 .

CONCLUSION

Ce travail avait pour objectif l'étude de la dégradation atmosphérique de quelques composés organiques volatils émis ou produits dans la troposphère. Ce travail a concerné l'étude:

- Des réactions initiales d'oxydation des COV (les amides et les aldéhydes aromatiques)
- Des réactions faisant intervenir des radicaux jouant un rôle déterminant dans la photooxydation de ces COV (radicaux peroxy)

Dans une première partie, nous avons étudié le comportement cinétique et la spectroscopie UV du radical benzylperoxy en utilisant la technique de photolyse laser au GSMA. Nous avons déterminé le spectre UV du RO₂ dans le domaine spectral 220-280 nm en exploitant les signaux obtenus au moyen de deux méthodes différentes: la méthode classique et la méthode d'Analyse factorielle. Le maximum d'absorption est localisé entre 240 et 245 nm. Le spectre UV du radical benzylperoxy obtenu dans ce travail est similaire en forme et en ordre de grandeur aux spectres d'autres radicaux peroxy primaires entre 225 et 280 nm.

Les études cinétiques de la réaction mutuelle de C₆H₅CH₂O₂ et de sa réaction avec HO₂ ont été effectuées dans le domaine de température 298-353 K.

Les deux constantes de vitesse trouvées dans cette étude ont un coefficient de température négatif confirmant l'existence d'un intermédiaire de réaction. La comparaison avec les constantes de vitesse des autres radicaux peroxy primaires β substitués (chloré, hydroxylé) montre que le groupement aromatique ne donne aucune spécificité sur la réactivité du radical. Les résultats obtenus dans cette partie de la thèse ont été publiés en 2006 dans *Journal of Physical Chemistry A*.

Dans une deuxième partie, nous avons mesuré les constantes de vitesse de réaction de quatre amides (*N,N*-diméthyl formamide, *N,N*-diméthyl acétamide, *N*-méthylpyrrolidinone, *N,N*-diméthyl propionamide) avec le radical nitrate en utilisant la méthode absolue (photolyse laser couplée à une détection spectroscopie UV-visible résolue dans le temps). Les constantes de vitesse des réactions étudiées ont été déterminées en fonction de la température

(277 – 353 K). Les résultats obtenus constituent des premières déterminations, en particulier pour les dépendances en température des constantes de vitesse. Seule la cinétique de *N*-méthylpyrrolidinone (NMP) avec NO_3 avait déjà été étudiée par Aschmann et al. (1999) uniquement à température ambiante. La constante de vitesse de NMP avec NO_3 trouvée dans ce travail est en accord avec la valeur trouvée par ces auteurs. La réactivité de ces amides avec le radical NO_3 est plus faible que celle avec OH et Cl et très sensible à la structure de l'amide. Dans tous les cas, les énergies d'activation sont positives et faibles, cela montre que le mécanisme est dominé par un arrachement global (addition suivi d'un arrachement) d'un atome H. Ces mesures ont permis d'estimer les durées de vie atmosphériques des quatre composés qui s'échelonnent de 3,5 heures à 35 heures. Les valeurs obtenues montrent que la réaction durant la nuit des amides avec NO_3 est un processus de dégradation important et compétitif avec leur dégradation durant la journée via leur réactions avec OH et Cl. Une étude mécanistique détaillée avec le radical NO_3 est nécessaire pour mieux comprendre le mécanisme de la réaction du radical nitrate avec ces amides et l'effet de la température sur ce mécanisme.

Dans la dernière partie de notre étude, nous avons étudié la dégradation des aldéhydes aromatiques et tout particulièrement la détermination de leur spectre d'absorption UV-Visible et l'étude cinétique de leur oxydation amorcée par l'atome Cl. Les résultats obtenus constituent également des premières déterminations.

Les spectres d'absorption UV de cinq diméthyl benzaldéhydes (DMB) (2,4-diméthyl benzaldéhyde, 2,5-diméthyl benzaldéhyde, 2,6-diméthyl benzaldéhyde, 3,4-diméthyl benzaldéhyde et 3,5-diméthyl benzaldéhyde) ont été mesurés à l'aide de deux techniques différentes au GSMA-Reims et au LCSR-Orléans. Les résultats ont montré que la photolyse atmosphérique est un processus de dégradation possible de ces composés en raison des sections efficaces élevées aux longueurs d'onde supérieures à 290 nm.

Les constantes de vitesse de trois diméthyl benzaldéhydes (2,4-diméthyl benzaldéhyde, 2,5-diméthyl benzaldéhyde et 3,5-diméthyl benzaldéhyde) avec l'atome Cl ont été mesurées par la méthode de cinétique relative dans la chambre de simulation au LCSR-Orléans à température ambiante et à pression atmosphérique. Les constantes de vitesse obtenues sont toutes de même ordre de grandeur ce qui montre l'effet négligeable de la position du groupement méthyle sur le noyau aromatique. De plus, la comparaison avec d'autres aldéhydes mono-aromatiques (benzaldéhyde, tolualdéhydes) montre que ces composés ont

des constantes de vitesse avec l'atome Cl de même ordre de grandeur à 298 K. Ceci montre que la présence du second groupement méthyle sur le cycle aromatique a une influence négligeable sur la réactivité des aldéhydes avec le Cl. De même, un effet négligeable du cycle aromatique est observé lors de la comparaison avec la réactivité des aldéhydes aliphatiques. Des courtes durées de vie atmosphérique de ces composés ont été estimées à partir de nos résultats spectroscopiques et cinétiques. Elles s'échelonnent de quelques dizaines de minutes (cas de photolyse) à 31 heures (cas de la réaction avec l'atome Cl). Ceci montre que, si les DMB sont émis dans l'atmosphère, ils peuvent être dégradés et contribuer à la formation des polluants secondaires à proximité des sources d'émissions.

Une étude mécanistique détaillée de la réaction de ces composés avec Cl serait nécessaire pour compléter notre étude et mieux déterminer l'impact sur l'environnement de ces espèces.

Afin d'évaluer l'importance relative des processus de dégradation des diméthyl benzaldéhydes, il serait intéressant d'étudier leur réactions avec O_3 et avec NO_3 .

En résumé, ce travail a rempli ses objectifs en caractérisant mieux la dégradation dans la troposphère de chacun des COV étudiés.

BIBLIOGRAPHIE

A

Anastasi C., Waddington D. J. and Woolley A., "Reactions of oxygenated radicals in the gas phase. Part 10. Self reactions of ethylperoxy radicals", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 179, 505-516, (1983)

Aschmann M.S., Atkinson R., "Atmospheric chemistry of 1-methyl-2-pyrrolidinone", *Atmos. Environ.* 33, 591-599, (1999)

Atkinson R., Careter W. P. L., Darnall K. R., Winer A. M., Pitts J. N., "A smog chamber and modelling study of the gas phase NO_x-Air photooxidation of toluene and cresols", *Int. J. Chem. Kinet.*, 12, 779-836, (1980)

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson R. F., Kerr, J. A., Troe, J., "Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement III" *J. Phys. Chem. Ref. Data* 18, 881 – 1097, (1989)

Atkinson R., "Gas Phase Tropospheric Chemistry Of Organic Compounds" a review. *Atmos. Environ.* 24 A, 1-41, (1990)

Atkinson R., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 2, (1994)

Atkinson R., "Gas Tropospheric Chemistry of Organic Compounds". *Issue 4 in Environ. Sci. and Technol. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK*, 65-89, (1995)

Atkinson R., "Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds", *J. Phys. Chem. Ref. data*, 26, 215, (1997)

Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Kerr, J. A., Rossi, M. J., Troe, J. "Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry", *IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry Web Version December 2001*, 1 – 56, (2001)

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Kerr, J. A., Rossi, M. J., Troe, J. *IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry Web Version November*, 1 – 58, (2003a)

Atkinson R., Arey J., “Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds” *Chem. Rev.* 103, 4605–4638, (2003b)

Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Rossi, M.J., Troe, J. “Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species”. *Atmos. Chem. Phys.* ,4, 1461 – 1738, (2004)

B

Bedzhanyan Yu.R., Markin E.M., Gershenzon Yu.M. “Experimental study of elementary reactions of FO radicals. II. Kinetics and mechanism of the disproportionation reaction”. *Kinet. Catal.*, 33, 601 – 606, (1993)

Biggs P., Canosa-Mas C. E., Fracheboud J. M., Shallcross D. E., Wayne R. P., “Rate constants for the reactions of C₂H₅, C₂H₅O and C₂H₅O₂ radicals with NO₃ at 298 K and 2.2 torr” , *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91, 817, (1995)

C

Calvert J. G., Atkinson R., Becker K. H., Kamens R. M., Seinfeld J. H., Wallington T. J., Yarwood G. “The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons”. *Oxford University Press*, (2002)

Caralp F., Foucher V., Lesclaux R., Wallington T. J., Hurley M. D., “Atmospheric chemistry of benzaldehyde: UV absorption spectrum and reaction kinetics and mechanisms of the C₆H₅C(O)O₂ radical”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 3509, (1999)

Carter W. P. L., *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 44, 881–899, (1994)

Chakir A., Ganne J. P., Daumont D., Brion J., "Study of ClCH₂CH₂O₂ using modulated photolysis", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 2573-2580, (2003)

Chakir A., Ganne J. P., Roth, E. Brion J., Daumont D., "Study of (CH₃)₂C(OH)CH₂O₂ using modulated photolysis: ultra-violet spectrum and self-reaction kinetics", *Phys. Chem. And Chem. Phys.*, 13, 3383-3388, (2004)

Chakir A., Solignac G., Mellouki A., Daumont D., "Gas phase UV absorption cross-sections for a series of amides", *Chem. Phys. Lett.*, 404, 74-78, (2005)

Clifford. G. M. and Wenger .J. C., "Rate coefficients for the gas-phase reaction of hydroxyl radicals with the dimethylbenzaldehydes", *International Journal of Chemical Kinetics*, 38, 553-562, (2006)

D

Daële V., *Thèse de doctorat, Université Paris VII*, (1994)

De More W. B., "Chemical kinetics and Photochemical Data for use in Stratospheric Modeling", *JPL Publication* (1994)

De More W. B., Sander S. P., Golden D. M., Hampson R. F., Kurylo M. J., Howard C. J., Ravishankara A. R., Kolb C. E. and Molina M. J., "Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling. Evaluation", *JPL Publication 97-4*, 1 – 266, (1997)

Demerjian K. L., Schere K. L., Peterson J.T., *Adv. Environ. Sci. Tech.* 10, 369-441, (1980)

Doussin, "Etudes cinétiques et mécanistiques des processus d'oxydation de composés organiques volatils d'importance troposphérique induits par le radical nitrate en atmosphère simulée", *Thèse de Doctorat, Université Paris VII*, (1998)

Dumergues L., "Inventaire des émissions naturelles en région méditerranéenne", *Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse*, (2003)

E

Etzkorn, T., Klotz, B., Sorensen, S., Patroescu, I. V., Barnes, I., Becker, K. H., Platt, U. "Gas-Phase Absorption Cross Sections of 24 Monocyclic Aromatic Hydrocarbons in the UV and IR Spectral Ranges", *Atmos. Environ.*, 33, 525, (1999)

F

Fauvet, S., Ganne, J. P., Brion, J., Daumont, D., Malicet, J., Chakir, A., "Study of C₂H₅O₂ using modulated photolysis: ultra -violet spectrum and self-reaction kinetics in the temperature range 233-363 K", *J. Chim. Phys.*, 94, 484, (1997)

Fenter F. F., Catoire V., Lesclaux R., Lightfoot P. D., "The Ethylperoxy radical: its ultraviolet spectrum, self-reaction, and reaction with HO₂, each studied as function of temperature", *J. Phys. Chem.*, 97, 3530-3538, (1992)

Fenter F. F., Nozière B., Caralp F., Lesclaux R., *Int. J. Chem. Kinet.*, 26, 171, (1994)

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

Fontaine H., "Les composés organiques volatils dans les gaz d'échappement des automobiles: établissement de profils d'émission représentatifs de différentes conditions de conduite", *Thèse de doctorat, université de technologie de Compiègne*, (2000)

G

Glasius, M., Calogirou, A., Jensen, N.R., Hjorth, J., Nielsen, C.J. "Kinetic study of gas-phase reactions of pinonaldehyde and structurally related compounds", *Int. J. Chem. Kinet.* 29, 527 – 531, (1997)

Gomez-Martin J. C., Spietz P., Orphal J., Burrows J. P., "Principal and Independent Component Analysis of overlapping spectra in the context of multichannel time-resolved

absorption spectroscopy”, *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 60, 2673-2693, (2004)

Guenther A., Zimmerman P., Klinger L., Greenberg J., Ennis C., Davis K., Pollock W., Westberg H., Allwine G., Geron C., “Estimates of regional natural volatile organic compound fluxes from enclosure and ambient concentrations measurements”, *J. Geophys. Res.* 101 (D1), 1345-1359, (1996)

Guzewich, D. C. et al., Air sampling around a Hazardous Liquid Surface Impoundment., *76th Ann Mtg Air Pollut Contr Assoc.*, (1983).

H

Hautefeuille P., Chappuis J., “De la recherche des composés gazeux et de l’étude de quelques unes de leurs propriétés à l’aide du spectroscope”, *Compte rendus de l’Académie des Sciences de Paris*, 92, 80-83, (1881)

Hein R., P. J. Crutzen and M. Heimann, “An inverse modelling approach to investigate the global atmospheric methane cycle”, *Global Biogeochemical cycles*, 11, 143, (1997)

Holland R. and Lyman J.L., “Ultraviolet absorption spectrum of molecular fluorine”, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 38, 79-80, (1987)

Hooshiyar P. A., Niki H., “Rate constants for the gas-phase reactions of Cl-atoms with C₂-C₈ alkanes at T = 296 ± 2 K”, *Int. J. Chem. Kinet.*, 27, 1197 – 1206, (1995)

I

Isodorov V. A., Zenkevich I. G., Ioffe B. V., “Volatile organic compounds in the atmosphere of forests”, *Atmos Environ*, 19, 1-8, (1985)

J

Johnston H. S., Cantrell C. A., Calvert J. G., "Unimolecular decomposition of NO₃ to form NO and O₂ and a review of N₂O₅/NO₃ kinetics", *Journal of Geophysical Research*, 91, 5159-5172, (1986)

K

Koch R., Palm W.U., Zetzsch C., "First rate constants for reactions of OH radicals with amides", *Int. J. Chem. Kinet.* 29, 81-87, (1997)

L

Le Calvé S., "Cinétiques et mécanismes d'oxydation atmosphérique par le radical OH de composés organiques volatils oxygénés (esters, cétones, diéthers, éthers et carbonates)", *Thèse de doctorat, Université d'Orléans* (1998)

Le Cloirec P., "Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement", *Lavoisier TEC et DOC*, (1998)

Lesclaux, R. "Peroxy Radicals", *Z. B. Alfassi, Ed., John Wiley & Son*, (1997)

Logan J. A., "Tropospheric ozone: seasonal behavior, trends and anthropogenic influence", *Journal of Geophysical Research*, 90, 10463-10482, (1985)

Lightfoot P. D., Cox R. A., Crowley J. N., Destriau M., Hayman G. D., Jenkin M. E., Moortgat G. K., Zabel F., "Organic peroxy radicals: kinetics, spectroscopy and tropospheric chemistry", *Atmospheric Environment*, 26A, 1805, (1992)

M

Magneron I., "Cinétiques et mécanismes de photooxydation atmosphérique de composés oxygénés (aldéhydes insaturés, hydroxyaldéhyde, diol, hydroxycétone et alcool aromatique)", *Thèse de doctorat, Université d'Orléans*, (2001)

Malinowski E. R., "Factor Analysis in Chemistry. Third Edition. A John Wiley & Sons, Inc., Publication, (1991)

Manahan S.E. (Ed.), *Environmental Chemistry, 6th ed.*, Lewis Publishers, USA, (1994)

Moortgat G. K., Bauer D., Crowley J. N., Helleis F., Horie O., Koch S., Limbach S., Neeb P., Roehl C. and Sauer F., *EUROTRAC, Annual report 1993, part 8 (LACTOZ) EUROTRAC ISS, Garmish Partenkirchen* (1994)

Murrells T. P., Jenkin M. E., Shalliker S. J., Hayman G. D., "Laser flash photolysis study of the UV spectrum and kinetics of reactions of HOCH₂CH₂O₂ radicals", *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 15, 2351-2360, (1991)

N

Nozière B., Lesclaux R., Hurley M. D., Dearth M. A., Wallington T. J., "A Kinetic and Mechanistic Study of the Self-Reaction and Reaction with HO₂ of the Benzylperoxy Radical", *J. Phys. Chem.*, 98, 2864, (1994)

P

Pagsberg P., Munk J., Sillesen A., Anastasi C., *Chem. Phys. Lett.*, 146, 375, (1988)

Papagni C., Arey J., and Atkinson R., "Rate constants for the gas-phase reactions of a series of C₃-C₆ aldehydes with OH and NO₃ radicals", *Int. J. Chem. Kinet.*, 32, 79-84, (2000)

Plumb I. C., Ryan K. R., Steven J. R., and Mulcahy M. F. R., "Rate Coefficient for the Reaction of CHBOP with NO at 295 K", *J. Phys. Chem.*, 85, 3136-3138, (1981)

R

Plumb I. C., Ryan K. R., Steven J. R., and Mulcahy M. F. R., *J. Phys. Chem.*, 85, 3136-3138, (1981)

Rahman M. M., Becker E., Benter Th., Schindler R. N., “A gas phase kinetic investigation of the system F + HNO₃ and the determination of absolute rate constants for the reaction of the NO₃ radical with CH₃SH, 2-methylpropene, 1,3-butadiene and 2,3-dimethyl-2-butene”. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*, 92, (1988)

Rodryguez D., Rodryguez A., Notario A., Aranda A., D'Áz-de-Mera Y., Martynez E., “Kinetic study of the gas-phase reaction of atomic chlorine with a series of aldehydes”, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 5, 5167–5182, (2005)

S

Schade G.H., Crutzen J.P., “Emission of aliphatic amines from animal husbandry and their reactions: Potential source of N₂ O and HCN”, *J. Atmos. Chem.* 22, 319–346, (1995)

Singh H. B., Salas L. J., Cantrell B. K., Redmond R. M., “Distribution of aromatic hydrocarbons in the ambient air”, *Atmos. Environ.*, 11, 1911, (1985)

Spicer C.W., Chapman E.G., Finlayson-Pitts B.J., Plastridge R.A., Hubbe J.M., Fast J.D., Berkowitz C.M., “Unexpectedly high concentrations of molecular chlorine in coastal air. Nature”, *Nature* 394, 353–356, (1998)

Solignac G., Mellouki A., Le Bras G., Barnes I., Benter Th., “Kinetics of the OH and Cl reactions with *N*-methyl formamide, *N,N*-dimethyl formamide and *N,N*-dimethyl acetamide”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 176, 136–142, (2005a)

Solignac G., “Cinétique et mécanismes d'oxydation atmosphérique de composés organiques volatils azotés et perfluorés (amides, imides, amine, fluoroalcool et fluoroaldéhydes)”, *Thèse de doctorat, Université d'Orléans*, (2005b)

Sweet C. W., Vermette S. J., "Toxic volatile organic compounds in urban air in Illinois", *Environ. Sci. Technol.*, 26, 165, (1992)

T

Thévenet R., "Etudes des cinétiques et mécanismes de dégradation atmosphérique de composés organiques volatils oxygénés: aldéhydes, cétones et esters", *Thèse de doctorat, Université d'Orléans*, (2000)

Thiault G., "Etude de la dégradation d'aldéhydes aromatiques et d'éthers vinyliques dans des conditions atmosphériques simulées", *Thèse de doctorat, Université d'Orléans*, (2002)

Thiault G., Mellouki A., Le Bras G., Chakir A., Sokolowski-Gomez N., Daumont D., *J. Photochem. Photobiol. A: chemistry*, 162, 73-281, (2004)

Tsang W., "Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 2. Methanol". *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16, 471, (1987)

Tse C. W., Flagan R. C., Seinfeld J. H., "Rate constants for the gas-phase reaction of the hydroxyl radical with a series of dimethylbenzaldehydes and trimethylphenols at atmospheric pressure", *Int. J. Chem. Kinet.*, 29, 523, (1997)

Tuazon E.C., Atkinson R., Aschmann M.S., Arey J., "Kinetics and products of the gas-phase reactions of O₃ with amines and related-compounds phase", *Res. Chem. Intermed.* 20, 303–320, (1994)

Turpin E. "Cinétique et mécanisme de dégradation atmosphérique de trois composés organiques volatils: l'acétone, le phénol et le cathécol", *Thèse à l'université de Lille*, (2004)

Tyndall G. S., Orlando J. J., Wallington T. J., Dill M., Kaiser E. W., "Kinetics and mechanisms of the reactions of chlorine atoms with ethane, propane and n-butane", *Int. J. Chem. Kinet.*, 29, 43, (1997)

Tyndall G. S., Cox R. A., Granier C., Lesclaux R., Moortgat G. K., Pilling M. J., Ravishankara A. R., Wallington T. J., *J. Geophys. Research.* 106, 12157, (2001)

U

U.S. Environmental Protection Agency, Health and Environmental Effects Profile for *N,N*-dimethyl formamide, Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Cincinnati, OH, (1986)

V

Volkamer R., Platt U., Wirtz K., Barnes I., Sidebottom H., *The european Photoreactor (EUPHORE), 3rd Annual report 2000*, Eds., Bergische Universität Wuppertal, 1, (2001)

W

Wallington T. J., Dagaut P., Kurylo M. J., "Ultraviolet Absorption Cross Sections and Reaction Kinetics and Mechanisms for Peroxy Radicals in the Gas Phase", *Chem. Rev.*, 92, 667, (1992)

Wängberg I., Etzkorn T., Barnes I., Platt U., Becker K. H., "Absolute determination of the temperature behavior of the $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + (\text{M}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_5 + (\text{M})$ equilibrium," *J. Phys. Chem. A* 101, 9694-9698, (1997)

Warnatz J., Cahpitre 5 "*Combustion chemistry*", W. C. Gardiner Jr., Ed., Springer Verlag, New York, 197 (1984)

Wayne R. P., *Chemistry of atmospheres*, second edition, Oxford University Press, (1991a).

Wayne R. P., Barnes I., Biggs P., Burrows J. P., Canosa-Mas C. E., Hjorth J., Le, Bras. G., Moortgat G. K., Perner D., Poulet G., Restelli G., Sidebottom, H., "The nitrate radical: Physics, chemistry, and the atmosphere, *Atmos. Envir.*, 25 A, 1-206, (1991b).

Z

Zhu L., Cronin T. J., “Photodissociation of benzaldehyde in the 280-308 nm region”, *Chem Phys Letters*, 317, 227, (2000)

Zimmermann P. R., Greenberg J. P., Westberg C. E., “Measurements of atmospheric hydrocarbons and biogenic emission fluxes in the Amazon boundary layer”, *J. Geophys. Res.*, 93, 1407, (1988)

Sites Internet

1. Site de: « ORAMIP » Observatoire Régional de l’Air en Midi-Pyrénées
<http://www.oramip.org/html/602-reglementation.php>
2. Site de: Santé Publique, Sécurité de la chaîne alimentaire et environnement
<http://www.environment.fgov.be>
3. Site Journal Officiel:
http://admi.net/eur/loi/leg_euro/fr_399L0013.html
4. Site du « CITEPA » (Centre Interprofessionnel Technique d’Etudes de la Pollution Atmosphérique): <http://www.citepa.org/emissions/index.htm>
5. Site de: « ffme » Fédération Française de la Montagne et de l’Escalade
<http://www.ffme.fr/technique/meteorologie/theorie/atmosphere/composition.htm>

ANNEXES

ANNEXE I: Provenance et pureté des composés utilisés et étudiés

Réactif	Formule	Provenance	Pureté (%)
Composés étudiés			
Ethane	C ₂ H ₆	Air Liquide	99,999
Toluène	C ₆ H ₅ CH ₃	Aldrich	99,8
<i>N,N</i> -diméthyl formamide	C ₃ H ₇ NO	Aldrich	99,8
<i>N,N</i> -diméthyl acétamide	C ₄ H ₉ NO	Aldrich	99,8
<i>N</i> -méthylpyrrolidinone	C ₅ H ₉ NO	Aldrich	99,5
<i>N,N</i> -diméthyl proprionamide	C ₅ H ₁₁ NO	Aldrich	99,8
2,4-diméthyl benzaldéhyde	2,4 -(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ CHO	Aldrich	90
2,5-diméthyl benzaldéhyde	2,5 -(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ CHO	Aldrich	99
2,6-diméthyl benzaldéhyde	2,6 -(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ CHO	Aldrich	97
3,4-diméthyl benzaldéhyde	3,4 -(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ CHO	Aldrich	98
3,5-diméthyl benzaldéhyde	3,5 -(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ CHO	Aldrich	97
Composés références (cinétique relative)			
Ethane	C ₂ H ₆	Air Liquide	99,3
Propane	C ₃ H ₈	Air Liquide	99,9
Pentane	C ₅ H ₁₂	Fluka	99,5
Hexane	C ₆ H ₁₄	Fluka	99,5
Autres			
Chlore moléculaire	Cl ₂ (étude de RO ₂)	Air Liquide	1 % dans N ₂ pur
Chlore moléculaire	Cl ₂ (étude de DMB+Cl)	Air Liquide	99,5
Oxygène	O ₂	Air Liquide	99,999
Méthanol	CH ₃ OH	Aldrich	99,8
Fluor moléculaire	F ₂	Air Liquide	1 % F ₂ dans He
Acide nitrique	HNO ₃	Fluka	> 69

**ANNEXE II: Spectres des différentes espèces absorbantes utilisées
dans nos expériences**

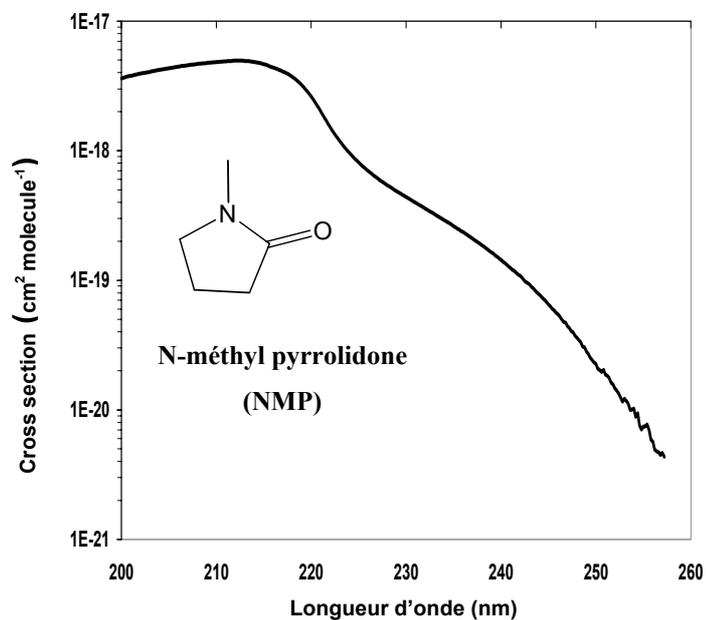
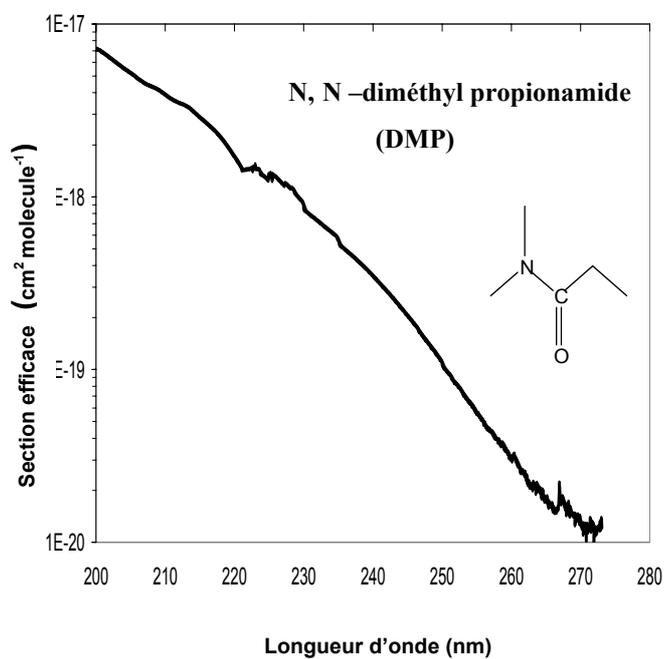
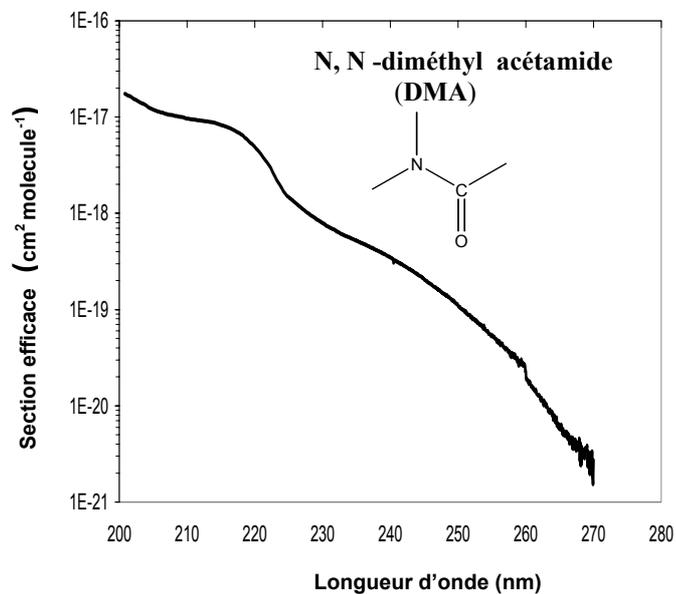
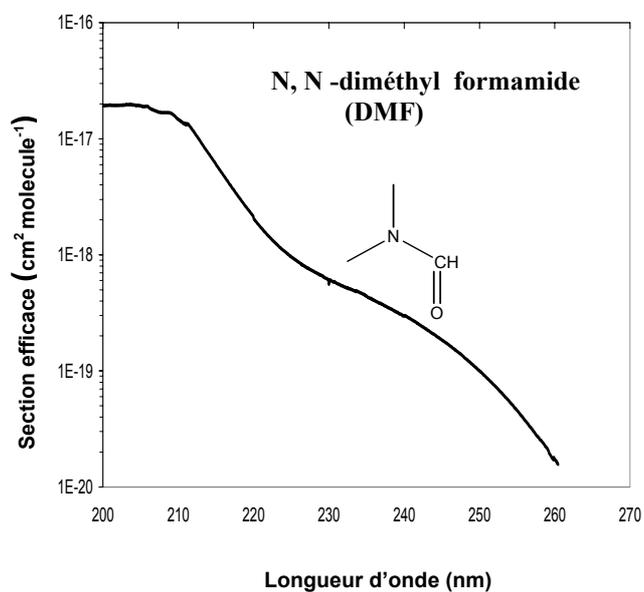


Figure A.II.1: Spectres UV du N,N-diméthyl formamide, N,N-diméthyl acetamide, N,N-diméthyl propionamide et n-méthyl pyrrolidone (Chakir et al., 2005)

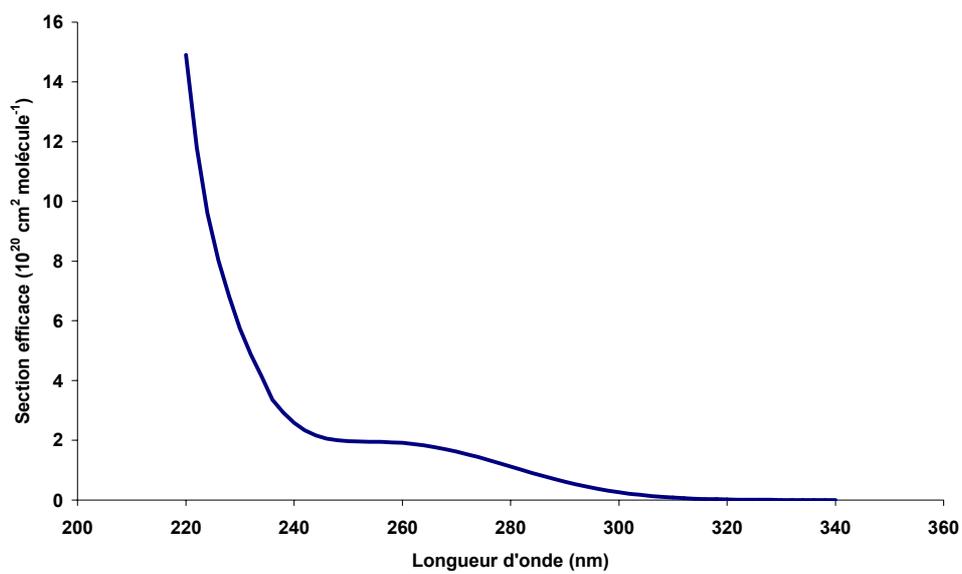


Figure A.II.2: Spectre d'absorption de HNO_3 (De More et al., 1994)

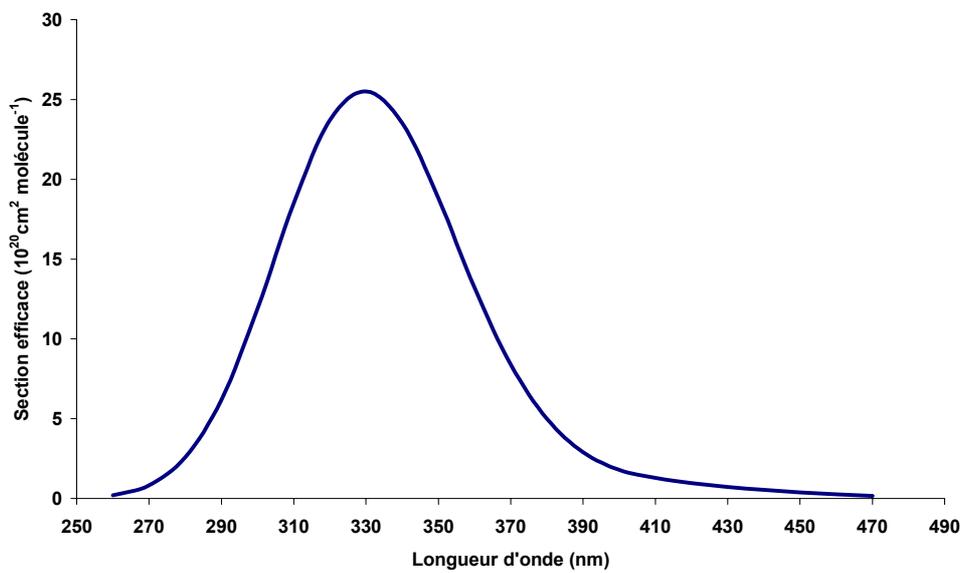


Figure A.II.1: Spectres UV du Cl_2 . (De More et al., 1994)

ANNEXE III: Spectres d'émission des lampes dans la Chambre de simulation atmosphérique

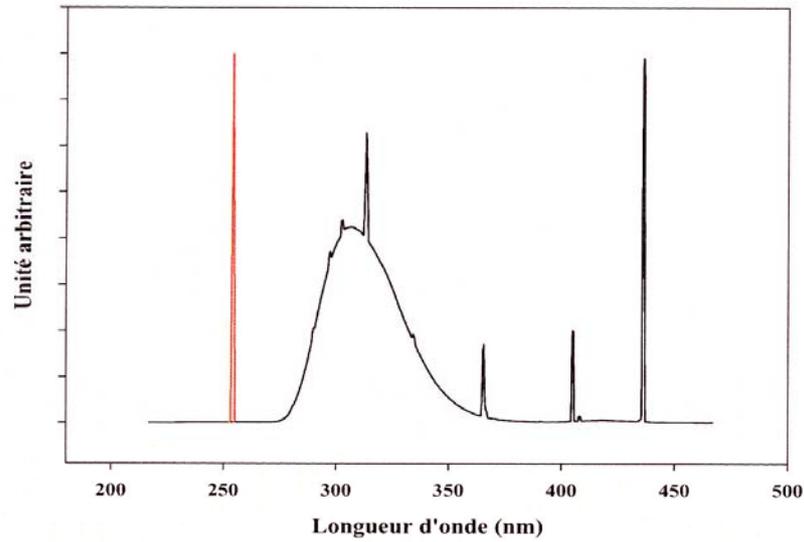


Figure A.III.1: Spectre d'émission des lampes centrées sur 254 nm (rouge) et sur 312 nm (noir)

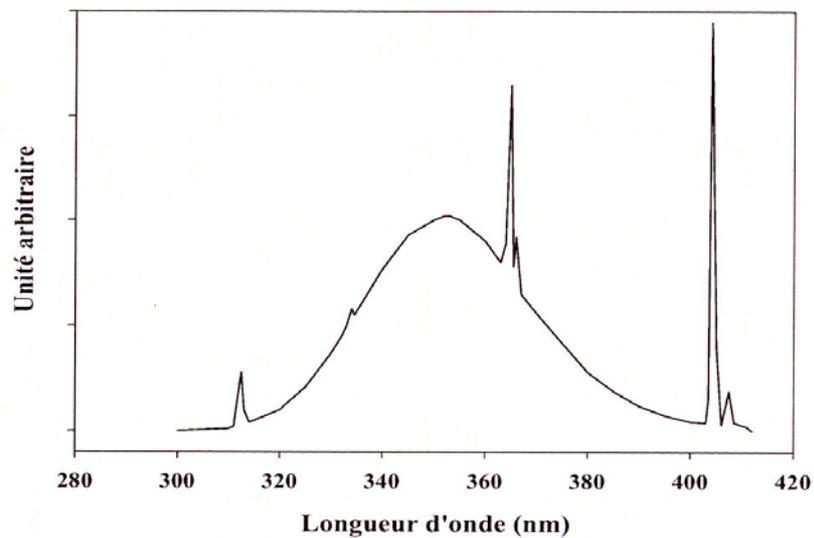


Figure A.III.2: Spectre d'émission des lampes centrées sur 365 nm

ANNEXE IV: Simulation des données expérimentales:

Vu la nature complexe de notre système chimique expérimental observé, nous avons simulé nos expériences pour extraire les paramètres cinétiques des réactions étudiées. La simulation se fait à l'aide de programmes de calcul cinétique que nous expliquons le principe dans cette annexe. Le calcul est basé sur l'approximation de densité constante (Warnatz, (1984))

Le mécanisme réactionnel peut s'écrire sous la forme suivante:

$$\sum_{k=1}^K \nu_{ki} \chi_k = 0 \quad (\text{IV.1})$$

avec ν_{ki} coefficient stœchiométrique de l'espèce χ_k dans la réaction (i).

$\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_k$ sont les espèces chimiques participant au mécanisme. Le calcul des concentrations C_k à différents instants est réalisé en résolvant l'équation de la conservation de masse si dessous:

$$\begin{aligned} (\text{Débit de } \chi_{kj} \text{ entrant}) + (\text{Débit de production de } \chi_k) = (\text{Débit de } \chi_k \text{ sortant}) \\ + (\text{Débit d'accumulation de } \chi_k) \end{aligned} \quad (\text{IV.2})$$

où χ_k est un constituant subissant une transformation chimique dans un volume V déterminé. Notre réacteur peut être considéré comme un réacteur fermé agité. Dans ce type de réacteur, on a une uniformité de composition, pression et température dans tout le volume. De plus, dans ce réacteur il n'y a ni flux d'entrée ni flux de sortie. L'équation (IV.2) de la conservation de matière se réduit à:

$$(\text{Débit de production de } \chi_k) = (\text{Débit d'accumulation de } \chi_k) \quad (\text{IV.3}) \text{ dans le volume } V.$$

$$\text{Soit:} \quad VxR_k = \frac{dn_k}{dt} \quad (\text{IV.4})$$

avec VxR_k : Débit de production de χ_k , et $\frac{dn_k}{dt}$: Débit d'accumulation de χ_k où n_k est le nombre de moles de χ_k . R_k est la vitesse net de production de χ_k et s'écrit sous la forme:

$$R_k = \sum_{i=1}^k \nu_{ik} \cdot r_i \quad (\text{IV.5})$$

avec r_i est la vitesse de la réaction (i) ($r_i = f(\text{constante de vitesse de la réaction (i), concentration des réactifs})$), ν_{ik} est le coefficient stœchiométrique du constituant χ_k dans la réaction (i), positif pour les produits et négatif pour les réactifs.

L'équation (IV.4) s'écrit sous la forme:

$$R_k = \frac{1}{V} \frac{dn_k}{dt} = \frac{d[\chi_k]}{dt} \quad (\text{IV.6})$$

avec $[\chi_k]$ est la concentration de χ_k .

$$L'equation (IV.6) s'ecrit sous la forme: R_k = \frac{\rho}{M_k} \frac{dy_k}{dt} \quad (IV.7)$$

avec ρ est la densité massique du mélange gazeux, y_k la fraction massique de l'espèce χ_k et M_k la masse molaire du composé χ_k . L'équation (IV.7) peut s'écrire sous la forme:

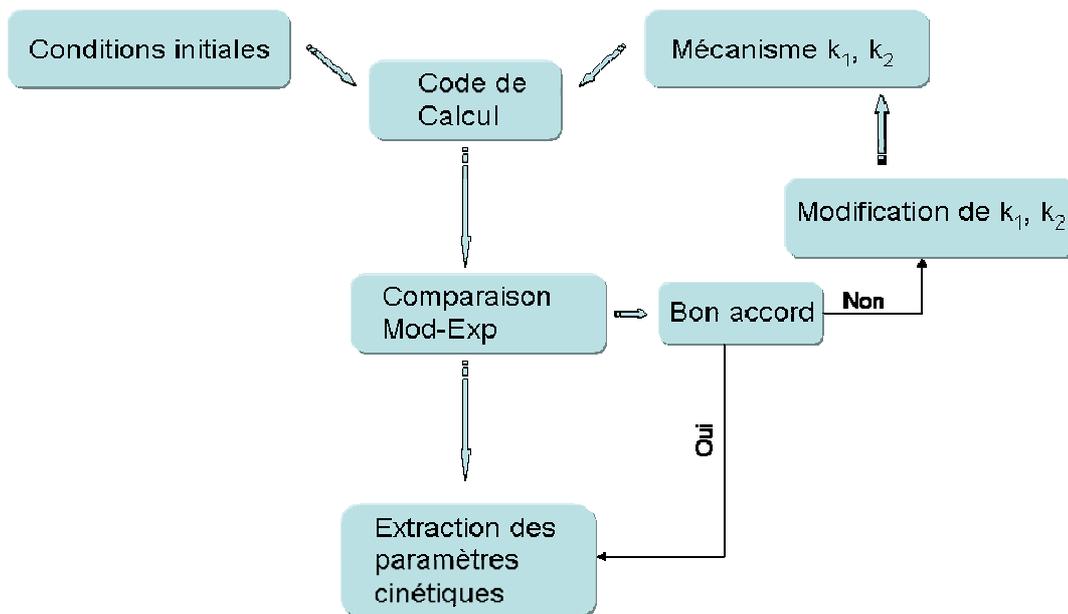
$$\frac{dy_k}{dt} = F_k \quad (IV.8) \quad \text{où} \quad F_k = \frac{R_k M_k}{\rho} \quad (IV.9)$$

Cette équation représente un système d'équations différentielles à k inconnus. La résolution de ces équations différentielles est réalisée à l'aide des procédures très performantes. Dans notre cas, nous avons utilisé une procédure d'intégration qui porte le nom de LSODE. Cette procédure nous permet de résoudre numériquement un système d'équations différentielles raides dont les inconnues sont les concentrations des espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel.

Nous introduisons dans le programme de calcul:

- Le mécanisme réactionnel
- Les conditions initiales des réactifs
- La température, la pression, le temps de séjour
- Les paramètres cinétiques

L'organigramme ci-dessous représente les différentes étapes de la simulation:



ANNEXE V: Analyse factorielle

A) Notations et formules:

La matrice des densités optiques s'écrit sous la forme:

$$D = D^* + E = C^*_{abs} \times S^*_{abs} + E = C^* \times S^* + E$$

rxL rxL rxLrxn nxL rxL rxL nxL rxL

où $D = \frac{DO}{l}$: (DO étant les données expérimentales et l le trajet optique)

Dans notre cas,

$r=2000$ (nombre de mesures à des temps différents)

$L=13$ (nombre de longueurs d'onde étudiées)

$n=6$ (nombre de constituants absorbants) (le toluène qui modifie la ligne de base est éliminé des densités optiques préalablement aux études de AF)

C^*_{abs} : Concentrations abstraites « pures » exprimées dans une base de données « pures » c'est à dire exempte d'erreurs.

S^*_{abs} : Spectres abstraits « purs », vecteurs propres de la matrice $Z_{abs} = D^* x D^*$ où

$D^* = \frac{DO^*}{l}$: données « pures » exemptes d'erreur

C^* : Concentrations réelles « pures » exemptes d'erreur

S^* : Spectres réelles « purs », exempts d'erreur, des n composés

E : Erreur « pure » affectant les données expérimentales

Notons que: $C^*_{abs}, S^*_{abs}, C^*, S^*, E$: grandeurs inaccessibles.

Soient d_{ik}, d^*_{ik} et e_{ik} les éléments de matrices D, D^* et E à un temps donné i et une longueur d'onde k donnée. Donc $d_{ik} = d^*_{ik} + e_{ik}$

où $i = 1..r$

$k = 1..L$

Nous appellerons:

$d^+_{i,k}$: donnée résultant de l'analyse factorielle.

$e^+_{i,k}$: erreur résiduelle incluse dans la donnée d .

$e^0_{i,k}$: erreur éliminée par l'Analyse factorielle.

Ces différentes notions sont reliées par les relations:

$$e_{i,k} = e^+_{i,k} + e^0_{i,k} \quad (\text{V.1})$$

$$d^+_{i,k} = d^*_{i,k} + e^+_{i,k} \quad (\text{V.2})$$

$$d_{i,k} = d^+_{i,k} + e^0_{i,k} \quad (\text{V.3})$$

A noter que, outre une part de l'erreur, e^0_{ik} contient une part des D attribuables aux « composés minoritaires ».

Avec ces notations, la loi de Beer-Lambert s'écrit:

$$d^*_{i,k} = \sum_{(j=1..n)} c^*_{i,j} \cdot s^*_{j,k} \quad (\text{V.4})$$

avec: n = nombre de constituants absorbants.

$c^*_{i,j}$ = concentration *pure* du constituant j au temps i ($j = 1.. n$)

$s^*_{j,k}$ = section efficace *pure* du constituant j à la longueur d'onde k

Les « $s^*_{j,k}$ » peuvent tout autant représenter les « spectres abstraits », vecteurs propres de la matrice de covariance \mathbf{Z}^* . L'équation (V.4) s'écrit alors:

$$d^*_{i,k} = \sum_{(j=1..n)} c^{*abs}_{i,j} \cdot s^{*abs}_{j,k} \quad (\text{V.4 bis})$$

De même, en remarquant que la sommation s'effectue sur L et non sur n :

$$d_{i,k} = \sum_{(j=1..L)} c^{abs}_{i,j} \cdot s^{abs}_{j,k} \quad \text{expression incluant les termes d'erreur.}$$

B) Théorie de l'erreur:

Le but de ce paragraphe est de donner quelques informations permettant d'appréhender les divers critères utilisés pour déterminer le nombre de facteurs majoritaires, la pertinence des spectres cibles retenus, ainsi que d'évaluer les erreurs dans les données expérimentales, les spectres et les concentrations calculées par AF.

1) On peut écrire:

$$e_{i,k} = d_{i,k} - d_{i,k}^* = \sum_{(j=1..L)} (c_{ij}^{abs} - c_{ij}^{*abs} \cdot s_{j,k}^{*abs} / s_{j,k}^{abs}) \cdot s_{j,k}^{abs} \quad (\text{base } s_{j,k}^{abs})$$

Toutefois, dans la mesure où l'on admet que les spectres abstraits des facteurs majoritaires issus de l'analyse factorielle sont voisins de leurs homologues « purs », c'est à dire en

$$\text{faisant l'approximation : } \frac{s_{jk}^{*abs}}{s_{jk}^{abs}} \approx 1$$

$$e_{i,k} = d_{i,k} - d_{i,k}^* = \sum_{(j=1..L)} (c_{ij}^{abs} - c_{ij}^{*abs}) \cdot s_{j,k}^{abs}$$

$$e_{i,k} = \sum_{(j=1..nfm)} \gamma_{ij}^+ \cdot s_{j,k}^{abs} + \sum_{(j=nfm+1..L)} \gamma_{ij}^0 \cdot s_{j,k}^{abs} \quad (\text{V.5})$$

où les termes γ_{ij}^+ et γ_{ij}^0 ont les dimensions des concentrations

Sous forme matricielle, on aura:

$$E = \Gamma^+ S^{abs} + E^0$$

$$\text{or } D = C^{abs} S^{abs} + E^0 \text{ et } D = (C^{*abs} + \Gamma^+) S^{abs} + E^0$$

$$\text{D'où } C^{+abs} = C^{*abs} + \Gamma^+ \quad (\text{V.5 bis})$$

Γ X n facteurs majoritaires

2) De manière similaire au traitement du paragraphe précédent, l'équation (V.1) peut s'écrire:

$$e_{i,k} = \sum_{(j=1..nfm)} \sigma_{j,k}^+ \cdot c_{i,j}^{abs} + \sum_{(j=nfm+1..L)} s_{j,k}^0 \cdot c_{i,j}^{abs} \quad (\text{base } c_{i,j}^{abs}) \quad (\text{V.6})$$

$\sigma_{j,k}^+$ et $s_{j,k}^0$ représentent des termes spectraux liés à l'erreur expérimentale.

En faisant de même l'approximation $\frac{c_{jk}^{*abs}}{c_{jk}^{abs}} \approx 1$, on aboutira à la forme matricielle:

$$S^{+abs} = S^{*abs} + \Sigma^+ \quad (\text{V.6 bis})$$

n facteurs majoritaires X L

Ainsi, en résumé:

$$\begin{aligned}
 D &= D^+ + E^0 \\
 &= D^* + E^+ + E^0 \\
 \\
 D &= C^{+abs} \cdot S^{+abs} + \Gamma^0 \cdot S^{0abs} \\
 &\sim C^{+abs} \cdot (S^{*abs} + \Sigma^+) + \Gamma^0 \cdot S^{0abs} \quad (V.7) \\
 &\sim (C^{*abs} + \Gamma^+). S^{+abs} + \Gamma^0 \cdot S^{0abs}
 \end{aligned}$$

S^{+abs} et S^{0abs} représentent respectivement les lignes 1... n facteurs majoritaires et n facteurs majoritaires +1... L de la matrice S^{abs} complète issue de l'étape 1 de AF.

C^{+abs} et Γ^0 représentent respectivement les colonnes 1 .. n facteurs majoritaires et n facteurs majoritaires +1 .. L de la matrice C^{abs} complète issue de l'étape 1 de AF.

$$\begin{aligned}
 S^{+abs} &= S^{+*abs} + \Sigma^+ \\
 C^{+abs} &= C^{+*abs} + \Gamma^+
 \end{aligned}$$

3) Relations entre (Γ^+ et E^+) et (Σ^+ et E^+):

Bien qu'elles s'établissent aisément, nous nous contenterons dans le cadre de ce travail de donner les résultats (voir Malinowski, (1991)):

(Γ^+ et E^+):

$$\sum_{(i=1 \dots r)} \sum_{(k=1 \dots L)} (e_{i,k})^2 = \sum_{(i=1 \dots r)} \sum_{(j=1 \dots n f.m)} (\gamma^+_{i,j})^2 + \sum_{(i=1 \dots r)} \sum_{(j=n f.m \dots L)} (\gamma^0_{i,j})^2 \quad (V.8)$$

La somme des carrés des erreurs sur les données expérimentales ($e_{i,k}$) est égale à la somme des carrés des erreurs sur les concentrations ($\gamma^+_{i,j}$ et $\gamma^0_{i,j}$)

$$\begin{aligned}
 \sum_{(i=1 \dots r)} \sum_{(k=1 \dots L)} (e^+_{i,k})^2 &= \sum_{(i=1 \dots r)} \sum_{(j=1 \dots n f.m)} (\gamma^+_{i,j})^2 \\
 \sum_{(i=1 \dots r)} \sum_{(k=1 \dots L)} (e^0_{i,k})^2 &= \sum_{(i=1 \dots r)} \sum_{(j=n f.m \dots L)} (\gamma^0_{i,j})^2
 \end{aligned}$$

(Σ⁺ et E⁺):

$$\begin{aligned}\sum_{(i=1 \dots r)} \sum_{(k=1 \dots L)} (e_{i,k})^2 &= \sum_{(j=1 \dots n_{f.m})} \lambda_j^+ \sum_{(k=1 \dots L)} (\sigma_{j,k}^+)^2 + \sum_{(j=1 \dots n_{f.m})} \lambda_j^0 \sum_{(k=1 \dots L)} (\sigma_{j,k}^0)^2 \quad (V.9) \\ \sum_{(i=1 \dots \tau)} \sum_{(k=1 \dots l)} (e_{i,k}^+)^2 &= \sum_{(j=1 \dots n_{f.m})} \lambda_j^+ \sum_{(k=1 \dots l)} (\sigma_{j,k}^+)^2 \\ \sum_{(i=1 \dots \tau)} \sum_{(k=1 \dots l)} (e_{i,k}^0)^2 &= \sum_{(j=n_{f.m} \dots l)} \lambda_j^0 \sum_{(k=1 \dots l)} (\sigma_{j,k}^0)^2\end{aligned}$$

C) Analyse de la matrice des erreurs:

Si nous nous intéressons au premier encadré:

Somme des carrés des erreurs « exactes » = somme des carrés des erreurs incluses dans les concentrations tirées de AF + somme des carrés des erreurs éliminées des concentrations.

Cette dernière relation permet de relier entre eux les différents types d'erreur relevant tous de la notion de déviation standard (RSD pour *Residual Standard Deviation*) :

$$RSD = [(\sum_{(i=1 \dots i_{max})} \sum_{(j=1 \dots j_{max})} (erreur_{i,j})^2)/(i_{max} \cdot j_{max})]^{1/2} \quad (V.10)$$

On peut établir aisément que:

$$RSD^2 = (\sum_{(i=1 \dots r)} \sum_{(k=1 \dots L)} (e_{i,k})^2)/(r \cdot L) \quad (V.11a)$$

$$= (\sum_{(i=1 \dots r)} \sum_{(j=1 \dots n_{facteurs\ majoritaires})} (\gamma_{i,j}^+)^2)/(r \cdot n_{facteurs\ majoritaires}) \quad (V.11b)$$

$$= (\sum_{(i=1 \dots r)} \sum_{(j=n_{facteurs\ majoritaires} + 1 \dots L)} (\gamma_{i,j}^0)^2)/(r \cdot (L - n_{facteurs\ majoritaires})) \quad (V.11c)$$

et ainsi: $RE^2 = IE^2 + XE^2$

avec: $RE=RSD$ erreur réelle (RE pour *Real Error*) (V.12)

$$IE = RSD \sqrt{\frac{n_{fm}}{L}} \text{ erreur incluse (IE pour Imbedded Error)} \quad (V.13)$$

$$XE = RSD \sqrt{\frac{L - n_{fm}}{L}} \text{ erreur éliminée (XE pour eXtracted Error)} \quad (V.14)$$

L'expérience nous donne accès directement à la grandeur XE d'où l'on peut déduire RE et IE. on dispose dès lors des outils nécessaires pour traiter de la détermination sur critères du

nombre de facteurs nécessaire à la description des DO d'une série d'expérimentations obtenues dans des conditions expérimentales identiques, à des longueurs d'onde distinctes.

C'est en s'appuyant sur ces grandeurs, dépendant de n_{fm} , qu'une partie des tests statistiques visant à déterminer n_{fm} s'appuieront.

Tests pour déterminer le nombre (n) des principales espèces absorbantes:

Les tests statistiques ont été réalisés en utilisant un programme matlab `sfa.m` (Significant Factor Analysis). Les tests sont décrits en détails dans Malinowski, (1991), par conséquent dans cette partie ils sont décrits brièvement. Tous les tests réalisés ont montré que n est égal à 2. Ces résultats sont illustrés dans le Tableau AV.1 et présentés dans la Figure AV.1.

Nous nous intéresserons à deux types de méthodes: les méthodes dites empiriques et les méthodes statistiques.

Méthodes empiriques:

Des équations (V.11c) et (V.13) on déduit:

$$IE = [(\sum_{i=1 \dots r} \sum_{j=n \text{ facteurs majoritaires} + 1 \dots L} (\gamma_{i,j}^0)^2) \cdot n_{\text{facteurs majoritaires}} / (r \cdot L \cdot (L - n_{\text{facteurs majoritaires}}))]^{1/2}$$

$$= [(n_{\text{facteurs majoritaires}} \sum_{j=n \text{ facteurs majoritaires} + 1 \dots L} \lambda_j^0) / (r \cdot L \cdot (L - n_{\text{facteurs majoritaires}}))]^{1/2} \quad (\text{V.15})$$

avec λ_j^0 : valeurs propres de Z et

- Tant que $n_{\text{facteurs majoritaires}}$ ne sera pas atteint, le groupe des λ_j^0 inclura des valeurs propres *grandes*. Par contre lorsque $n_{\text{facteurs majoritaires}}$ sera atteint, on peut considérer que ce même groupe inclura des valeurs propres λ_j^0 sensiblement constantes. Ainsi IE décroîtra tant que $n_{\text{facteurs majoritaires}}$ ne sera pas atteint. Ensuite il augmentera

- **Le facteur Indicateur IND** (factor INDicator function):

C'est une fonction empirique découverte par Malinowski. Cette fonction est plus sensible que IE dans la détection du minimum. Elle est définie comme suit:

$$IND = RE / (l - n_{\text{facteurs majoritaires}})^2 \quad (\text{V.16})$$

Elle atteint un minimum quand le nombre exact de facteurs est utilisé. (Tableau A.V.1, Figure A.V.1).

Méthodes statistiques:

- **Valeur propre réduite REV (Reduced EigenValue):**

L'étude par Malinowski de la distribution des valeurs propres données par AF conclut à ce que les valeurs propres réduites REV pour *Reduced EigenValues*) associées aux erreurs devraient être statistiquement égales, celles-ci étant définies par:

$$REV_j = \lambda_j / ((r - j + 1)(L - j + 1)) \quad (V.17)$$

D'où un premier test basé sur la décroissance des REV (facteurs significatifs) suivie d'un palier (facteurs d'erreur).

- **Test de F**

La fonction F s'écrit:

$$F(1, L-x) = [\sum_{(j=x+1..L)} (r - j + 1) \cdot (L - j + 1)] / [(r - x + 1) \cdot (L - x + 1)] \cdot \lambda_x / (\sum_{(j=x+1..L)} \lambda_j^0) \quad (V.18)$$

Il s'agit donc de constituer, de façon rétrograde, le groupe des facteurs d'erreur, chaque valeur propre réduite, de L à 1, étant considérée successivement.

Les tables de Fisher donnent, pour un pourcentage de signification choisi (par exemple 5%), la valeur maximum que peut atteindre F(1,1-x) pour appartenir au groupe des erreurs.

Ainsi, dans un des cas que nous avons eu à traiter, nous avons obtenu:

x	F	table de Fisher (5% signification)
1	1970	F(1,12) = 4.75
2	8.4	F(1,11) = 4.84
3	1.0	F(1,10) = 4.96
...
12	0.56	F(1,1) = 161.4
13	non défini	

montrant sans ambiguïté que seuls les facteurs 3 à 13 appartiennent au groupe des erreurs et qu'ainsi le système étudié comporte 2 facteurs significatifs.

- **%SL** (percentage of Significance Level):

Une autre façon, déduite de la précédente, d'étudier l'appartenance des REV au groupe des erreurs et de déterminer le pourcentage de signification (%SL pour *Signification Level*) de chaque REV vis-à-vis du groupe des erreurs. Ce paramètre, associé à la valeur de F calculée, donne son niveau de signification. Une grande valeur de **%SL** correspond à une grande probabilité pour qu'une valeur propre appartienne au groupe des erreurs.

Pour la même étude on trouve:

X	%SL
1	0
2	1.4
3	33.5
....
12	52.5
13	59.0

montrant, là encore sans ambiguïté, que les REV_{3 à 13} appartiennent avec un fort pourcentage de signification au groupe des erreurs au contraire des REV_{1 et 2}.

Tableau A.V.1: Résultats de l'Analyse Factorielle

N	RE	IND	REV	F	%SL	IE
1,00E+00	2,86E-03	1,99E-05	2,38E-03	1,89E+03	1,44E-12	8,26E-04
2,00E+00	1,83E-03	1,51E-05	5,14E-06	9,22E+00	1,13E+00	7,46E-04
3,00E+00	1,75E-03	1,75E-05	5,67E-07	1,02E+00	3,36E+01	8,73E-04
4,00E+00	1,66E-03	2,05E-05	5,77E-07	1,05E+00	3,33E+01	9,56E-04
5,00E+00	1,63E-03	2,55E-05	3,80E-07	6,41E-01	4,47E+01	1,05E-03
6,00E+00	1,62E-03	3,30E-05	3,74E-07	5,69E-01	4,75E+01	1,14E-03
7,00E+00	1,60E-03	4,44E-05	4,25E-07	5,79E-01	4,75E+01	1,22E-03
8,00E+00	1,58E-03	6,33E-05	4,73E-07	5,65E-01	4,86E+01	1,29E-03
9,00E+00	1,56E-03	9,73E-05	5,64E-07	5,79E-01	4,89E+01	1,35E-03
1,00E+01	1,53E-03	1,70E-04	6,77E-07	5,77E-01	5,03E+01	1,39E-03
1,10E+01	1,49E-03	3,72E-04	8,63E-07	5,82E-01	5,25E+01	1,42E-03
1,20E+01	1,44E-03	1,44E-03	1,18E-06	5,66E-01	5,89E+01	1,44E-03
1,30E+01	NaN	NaN	2,09E-06	NaN	NaN	NaN

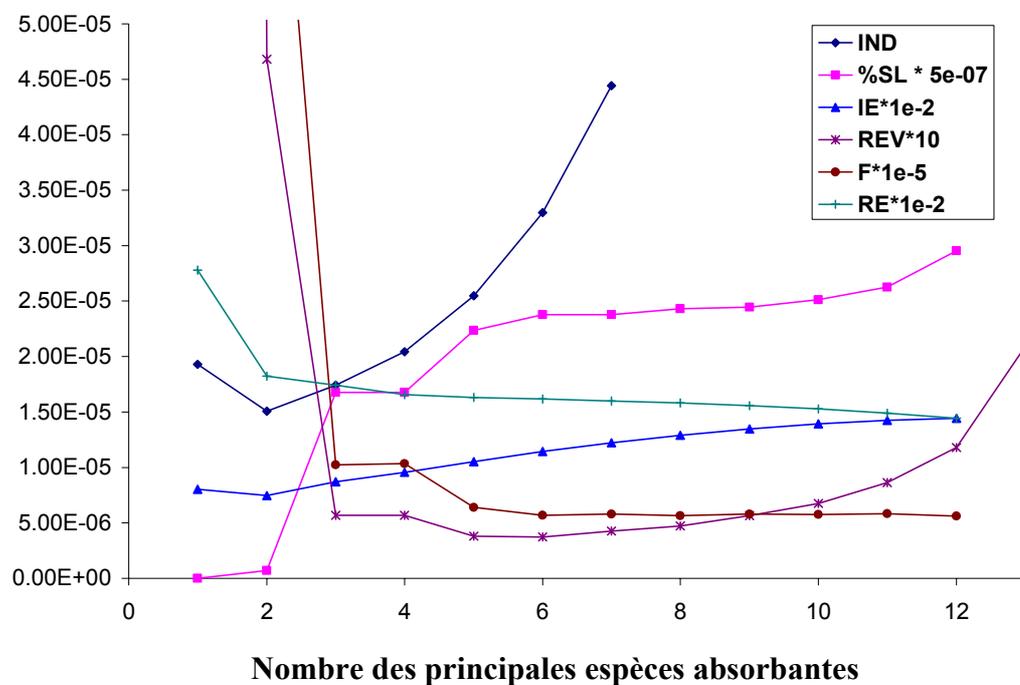


Figure AV.1: La variation de IND, %SL, IE, REV, F et RE en fonction de n

D) Evaluation des erreurs dans les spectres-cibles et les spectres calculés par AF:

Si l'on s'intéresse au deuxième encadré, et si l'on remarque que:

$$\sum_{(i=1..r)} \sum_{(k=1..L)} (e^+_{i,k})^2 = L \cdot n_{f.m} \cdot (RE)^2 \quad (\text{V.19})$$

celui-ci peut être complété:

$$\sum_{(i=1..r)} \sum_{(k=1..L)} (e^+_{i,k})^2 = L \cdot n_{f.m} \cdot (RE)^2 = \sum_{(j=1..n_{f.m})} \lambda^+_j \sum_{(k=1..L)} (\sigma^+_{j,k})^2 \quad (\text{V.20a})$$

$$\text{Soi :} \quad L \cdot (RE)^2 = \lambda^+_j \sum_{(k=1..L)} (\sigma^+_{j,k})^2 \quad (\text{V.20b})$$

Le produit de la valeur propre de la matrice de covariance Z associée au spectre j par la somme des carrés des erreurs sur le spectre abstrait j considéré est constante et égale à $L \cdot (RE)^2$

Ainsi, considérons un « facteur » candidat **j** caractérisé par son spectre –cible **s**. Il y a lieu de distinguer:

s_j^* : spectre pur, exempt d'erreur

s_j : spectre –cible réel, entaché d'erreur tiré d'études antérieures (ce sera par exemple le spectre de RO₂ obtenu par l'analyse classique, le spectre de R'CHO tiré de la littérature).

\hat{s}_j^* : spectre calculé par AF à partir de s_j^* sur des données D^*_{pures} ($Z^* = D^{*\prime} \cdot D^*$)

\hat{s}_j : spectre calculé (prédit) par AF à partir de s_j sur des données D expérimentales ($Z = D' \cdot D$).

$$e_A(j) = \hat{s}_j - s_j : \text{erreur apparente sur le spectre test } j$$

$$e_T(j) = s_j^* - s_j : \text{erreur réelle sur le spectre cible } j$$

$$e_P(j) = \hat{s}_j - s_j^* : \text{erreur réelle sur le spectre prédit } j.$$

$$\text{avec:} \quad e_A(j) = e_P(j) + e_T(j)$$

(ces différents spectres correspondent à des vecteurs lignes).

Seules les grandeurs \hat{s}_j (\hat{S}_j) sont accessibles par le calcul factoriel.

En définissant l'erreur apparente sur un vecteur-test j:

$$(AET)^2(j) = [\sum_{(k=1..L)} (\hat{s}_{j,k} - s_{j,k})^2] / L \quad (V.21)$$

AET = apparent error in the test vector.

l'erreur réelle sur un vecteur calculé (prédit) j:

$$(REP)^2(j) = [\sum_{(k=1..L)} (\hat{s}_{j,k} - s_{j,k}^*)^2] / L \quad (V.22)$$

REP = real error in the predicted vector.

et l'erreur réelle sur un vecteur cible (candidat) j:

$$(RET)^2(j) = [\sum_{(k=1..L)} (s_{j,k}^* - s_{j,k})^2] / L \quad (V.23)$$

RET = real error in the target vector.

Et remarquant que:

$$\sum_{(k=1..L)} (\hat{s}_{j,k} - s_{j,k})^2 = e_A(j) \cdot e_A'(j) = L \cdot (AET)^2(j) \quad (V.24)$$

$$\sum_{(k=1..L)} (\hat{s}_{j,k} - s_{j,k}^*)^2 = e_P(j) \cdot e_P'(j) = L \cdot (REP)^2(j) \quad (V.25)$$

$$\sum_{(k=1..L)} (s_{j,k}^* - s_{j,k})^2 = e_T(j) \cdot e_T'(j) = L \cdot (RET)^2(j) \quad (V.26)$$

On pourra déduire de : $e_A(j) = e_P(j) + e_T(j)$

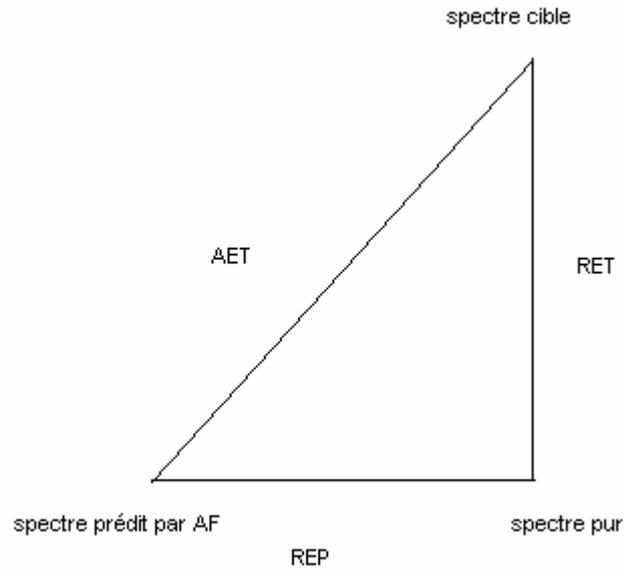
$$e_A(j) \cdot e_A'(j) = e_P(j) \cdot e_P'(j) + e_T(j) \cdot e_T'(j) + e_P(j) \cdot e_T'(j) + e_T(j) \cdot e_P'(j) \quad (V.27)$$

soit (en négligeant les termes croisés en raison du caractère aléatoire des erreurs):

$$e_A(j) \cdot e_A'(j) \sim e_P(j) \cdot e_P'(j) + e_T(j) \cdot e_T'(j)$$

$$\rightarrow (AET)^2(j) = (REP)^2(j) + (RET)^2(j) \quad (V.28)$$

Sur ces informations, nous tirerons les arguments pour justifier du choix de la nature des facteurs (composés) majoritaires.



En effet:

$$e_P(j) \cdot e_{P'}(j) = \mathbf{t}_j \cdot \Sigma_{abs}^+ \cdot \Sigma_{abs}^+{}' \mathbf{t}_j' \quad (\text{V.29})$$

avec: $\Sigma_{abs}^+ \cdot \Sigma_{abs}^+{}' =$

$\Sigma_{(k=1..L)} (\sigma_{1,k}^+)^2$	$\Sigma_{(k=1..L)} (\sigma_{1,k}^+ \cdot \sigma_{2,k}^+) \sim 0$
$\Sigma_{(k=1..L)} (\sigma_{1,k}^+ \cdot \sigma_{2,k}^+) \sim 0$	$\Sigma_{(k=1..L)} (\sigma_{2,k}^+)^2$

$\Sigma_{(k=1..L)} (\sigma_{1,k}^+)^2 = L \cdot (RE)^2 \cdot (\lambda_1^+)^{-1}$	0
0	$\Sigma_{(k=1..L)} (\sigma_{2,k}^+)^2 = L \cdot (RE)^2 \cdot (\lambda_2^+)^{-1}$

$$= L \cdot (RE)^2 \cdot (\Lambda^+)^{-1}$$

D'où :

$$e_P(j) \cdot e_{P'}(j) = L \cdot (RE)^2 \cdot \|\hat{\mathbf{t}}_j\|^2 \quad \text{avec: } \hat{\mathbf{T}} = \Lambda^{-1/2}.$$

Soit:

$$(REP)(j) = (RE) \cdot \|\hat{\mathbf{t}}_j\| \quad (\text{V.30})$$

E) Tests sur les spectres cibles:

Pour juger de la validité des spectres cibles, outre les conclusions que l'on peut tirer de AET, REP, RET, Malinowski a mis en place deux autres tests: SPOIL et F.

Test SPOIL: La grandeur SPOIL est définie par:

$$SPOIL = RET / REP \quad (V.31)$$

En l'absence d'erreur dans le spectre cible ($RET=0$), l'erreur dans le spectre prédit serait uniquement due aux erreurs dans les données expérimentales. Malinowski considère que cette situation est encore vérifiée de façon satisfaisante lorsque $RET \neq 0$.

Si l'erreur provenant du spectre cible est inférieure à l'erreur provenant des données expérimentales ($RET < REP$: $SPOIL < 1$) alors le vecteur cible reproduirait avec une meilleure précision les données pures.

Les conclusions seront inverses si $RET > REP$ ($SPOIL > 1$).

Il est à noter toutefois que dans les deux cas, le spectre prédit (issu d'un calcul de moindres carrés) reproduira toutefois mieux les données expérimentales que le spectre cible. Ces constats ne seront valides que dans la mesure où le vecteur cible est un « bon candidat » et si le nombre correct de facteurs est employé. Sur ces bases, Malinowski établit une classification empirique pour juger de la pertinence d'un spectre cible:

$0 < SPOIL < 3$: le spectre cible acceptable.

$3 < SPOIL < 6$ le spectre cible est moyennement acceptable

$6 < SPOIL$: le spectre cible est inacceptable.

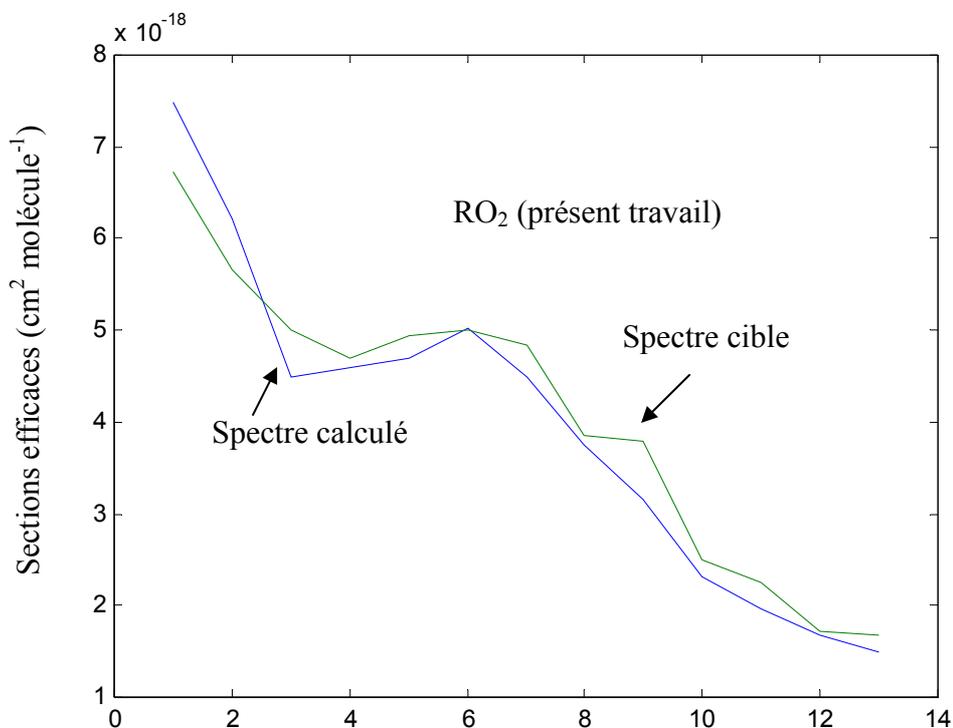
Nous avons appliqué ce test sur nos propres données pour constater que ce test n'est pas concluant:

Résultats des tests sur le spectre cible (target)

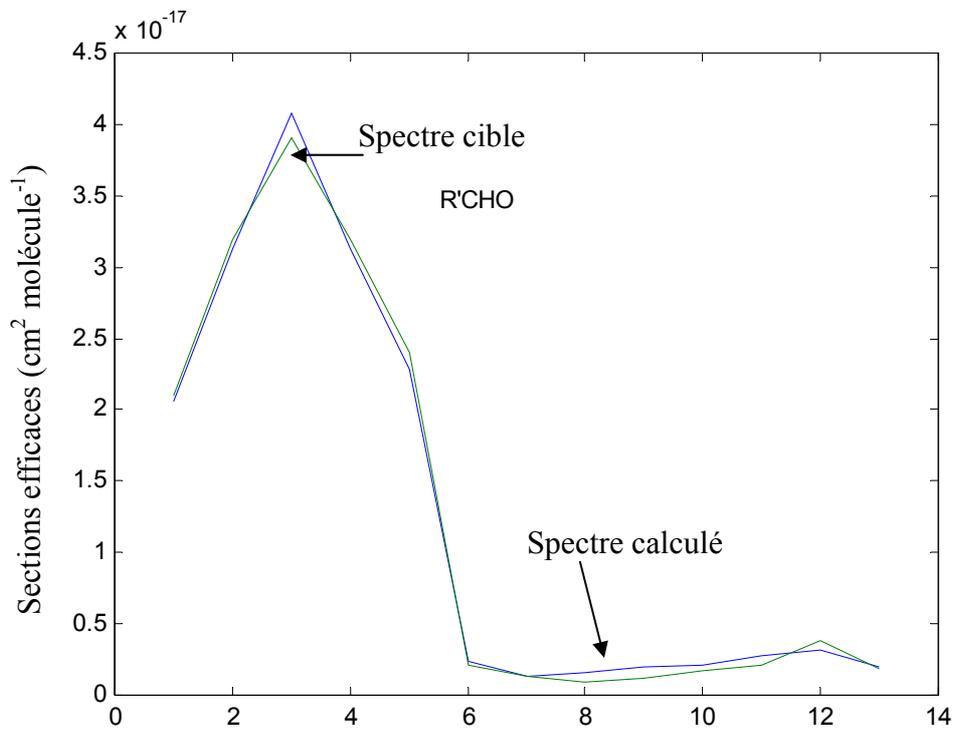
target #	AET	REP	RET	SPOIL	F	Err relatif
1.0000e+000	4.2573e-019	4.9675e-020	4.2282e-019	8.5116e+000	2.3819e-001	8.3308e-002
2.0000e+000	8.2535e-019	2.0929e-020	8.2508e-019	3.9424e+001	5.0435e+000	1.3899e-001
3.0000e+000	5.7710e-019	8.9736e-021	5.7703e-019	6.4303e+001	1.3412e+001	4.7182e-001
4.0000e+000	1.4743e-019	4.0683e-021	1.4738e-019	3.6225e+001	4.2588e+000	7.1852e-001
5.0000e+000	1.9038e-020	5.2740e-022	1.9030e-020	3.6083e+001	4.2255e+000	2.3851e-001
6.0000e+000	7.9113e-020	5.7244e-022	7.9111e-020	1.3820e+002	6.1941e+001	2.1416e-001
7.0000e+000	2.2826e-020	9.8665e-022	2.2805e-020	2.3113e+001	1.7357e+000	1.9249e-001
8.0000e+000	4.2686e-020	1.1877e-021	4.2670e-020	3.5926e+001	4.1889e+000	5.7946e-001
9.0000e+000	1.0911e-018	7.1629e-020	1.0888e-018	1.5200e+001	7.5251e-001	2.1067e-001

avec: 1 =RO₂ (présent travail), 2=R'CHO, 3=HO₂, 4=RH, 5=ROOH, 6=ROH, 7=H₂O₂,
8=vecteur « test unité » (sections efficaces = 1x10⁻¹⁹), 9= RO₂ (Nozière et al., 1994)

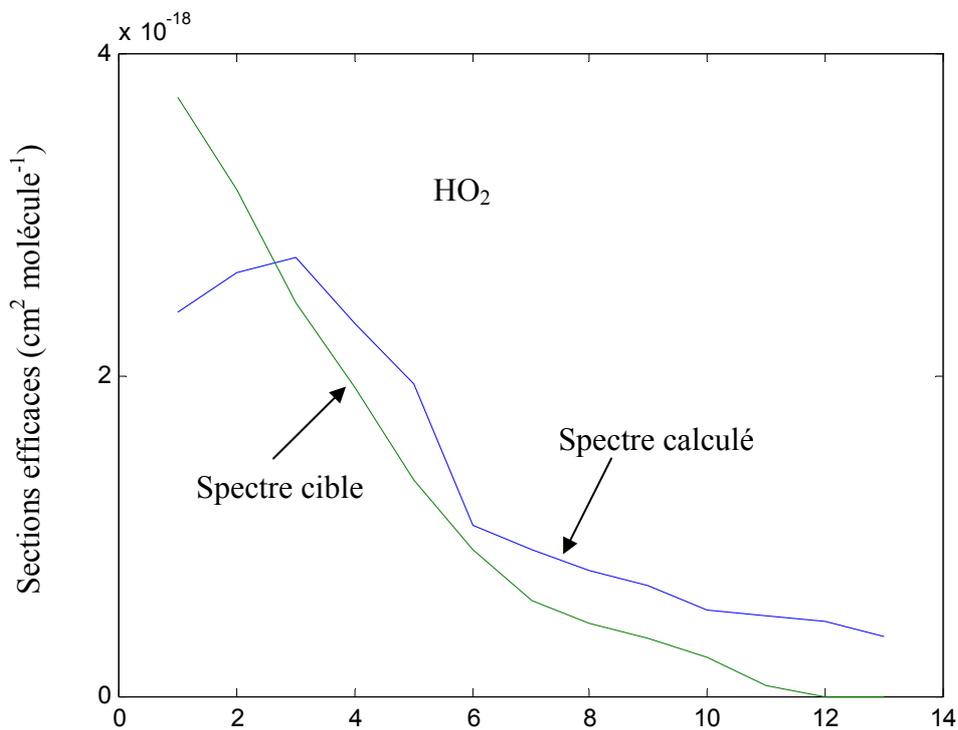
Dans les figures ci dessous, sont comparés les spectres déterminés par la méthode classique avec ceux déterminés par l'AF, l'axe des abscisses étant l'axe des longueurs d'onde variant de 216 à 280 nm.



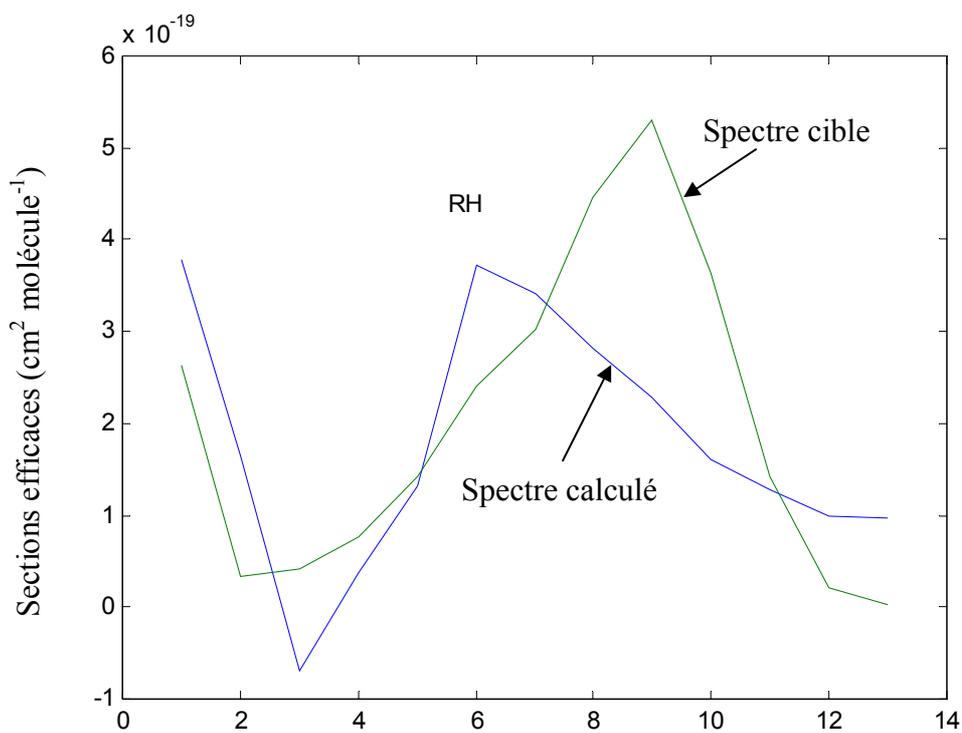
Comparaison entre le spectre cible de RO₂ déterminé par la méthode classique (ce travail) (—) et le spectre de RO₂ calculé à partir de l'analyse factorielle (—)



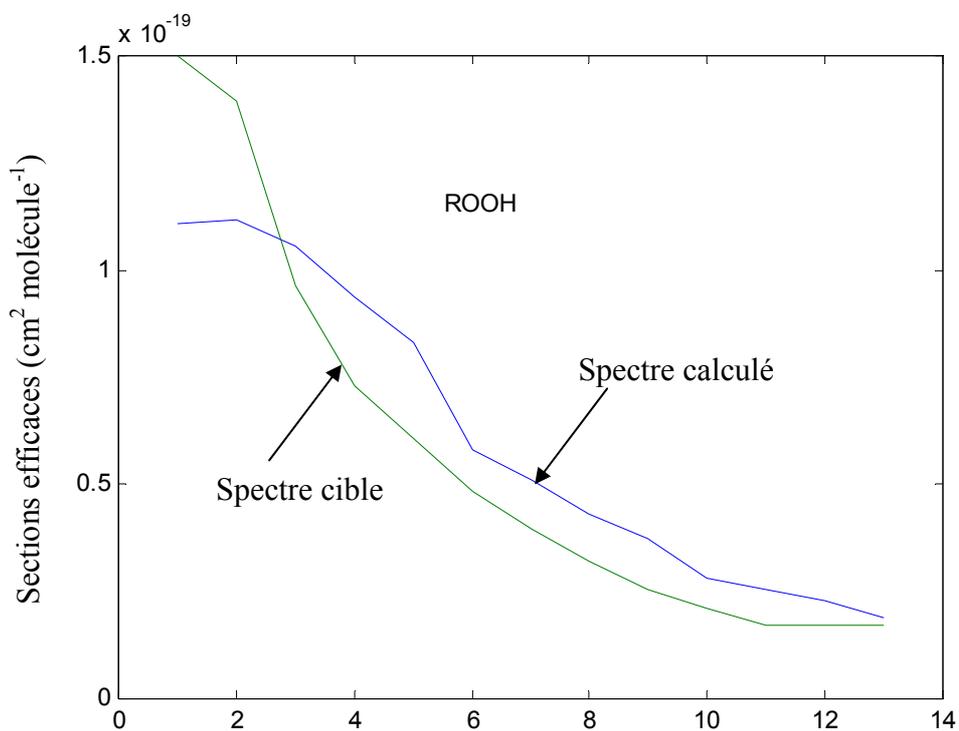
Comparaison entre le spectre cible de R'CHO déterminé par la méthode classique (Thiault et al., (2004)) (—) et le spectre de R'CHO calculé à partir de l'analyse factorielle (—)



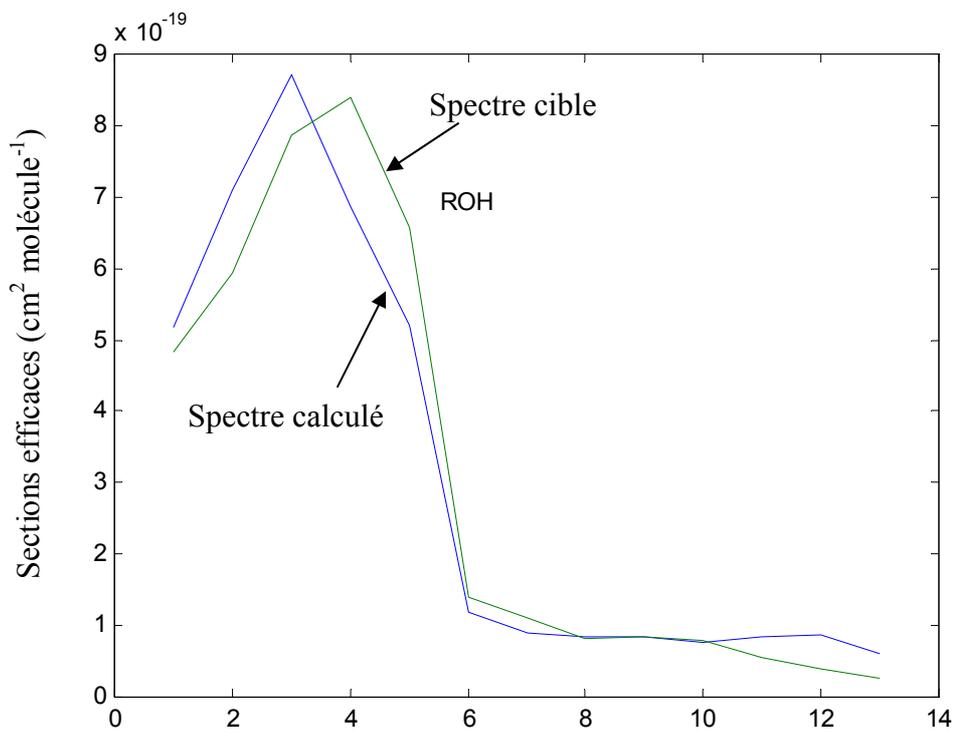
Comparaison entre le spectre cible de HO₂ déterminé par la méthode classique (De More et al., (1997)) (—) et le spectre de HO₂ calculé à partir de l'analyse factorielle (—)



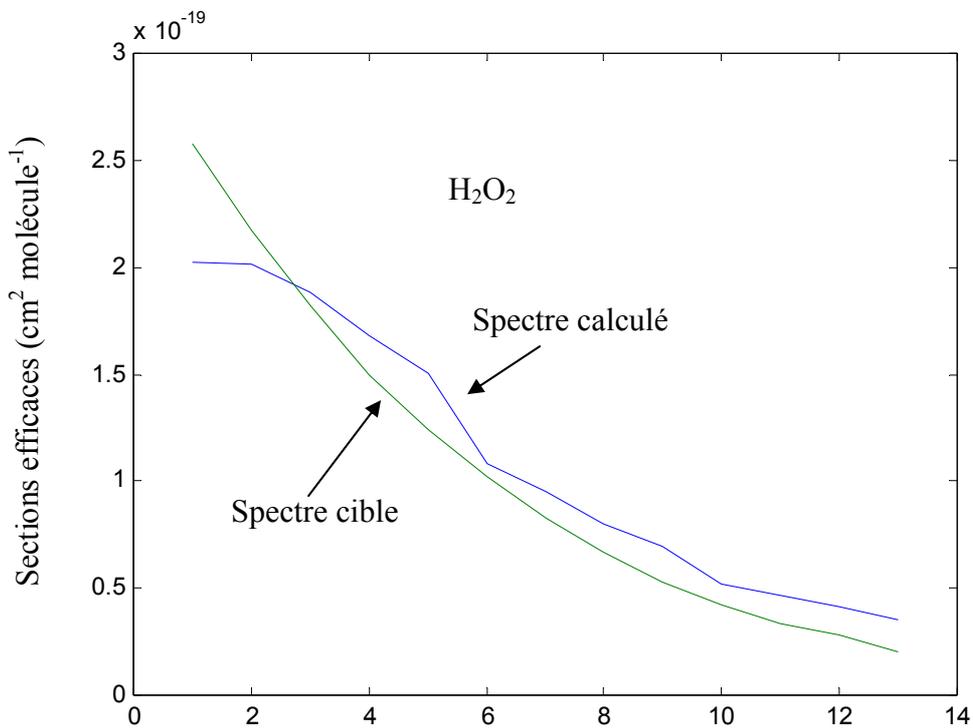
Comparaison entre le spectre cible de RH déterminé par la méthode classique (GSMA) (—) et le spectre de RH calculé à partir de l'analyse factorielle (—)



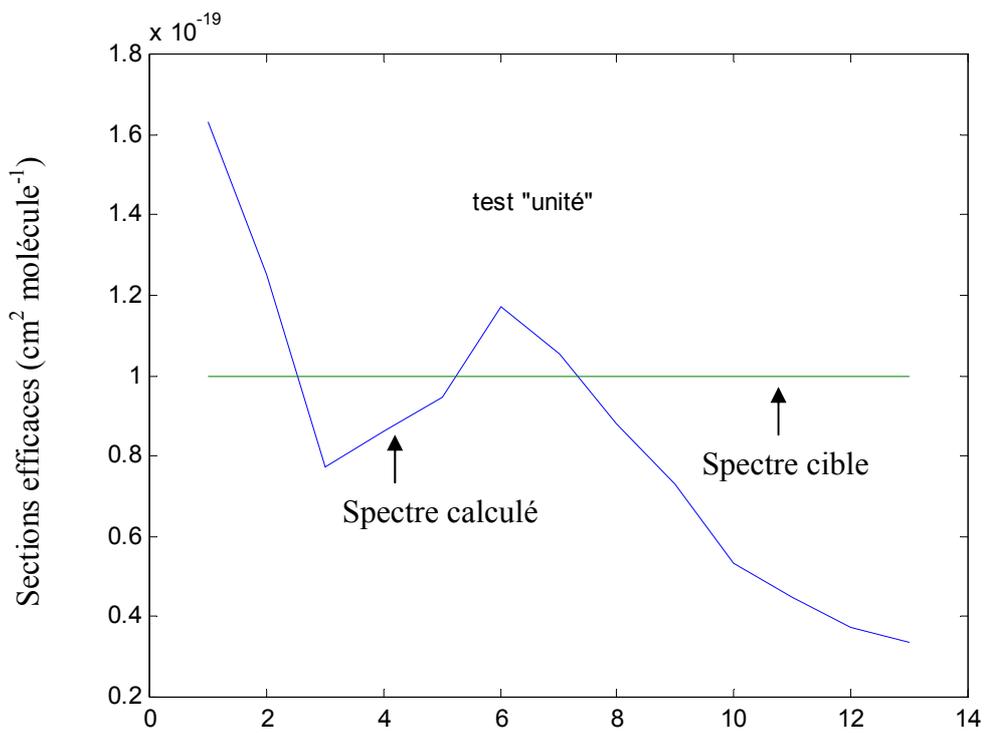
Comparaison entre le spectre cible de ROOH estimé égale à celui de $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{H}$ déterminé par la méthode classique (Chakir et al., (2003)), (—) et le spectre de ROOH calculé à partir de l'analyse factorielle (—)



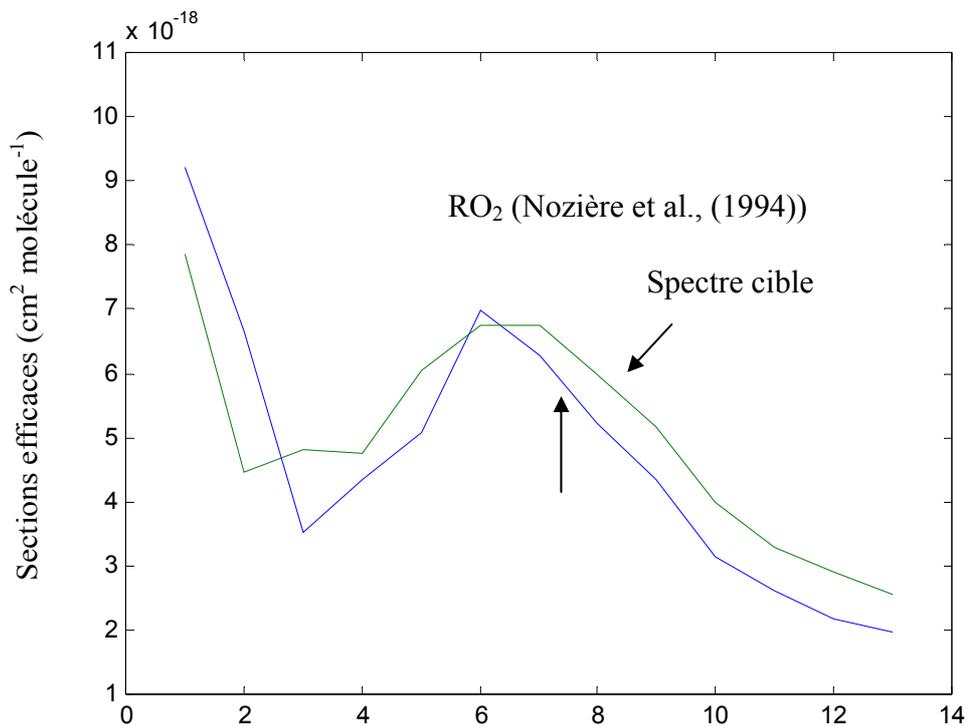
Comparaison entre le spectre cible de ROH déterminé par la méthode classique (GSMA), (—) et le spectre de ROH calculé à partir de l'analyse factorielle (—)



Comparaison entre le spectre cible de H_2O_2 déterminé par la méthode classique (De More et al., (1997)), (—) et le spectre de H_2O_2 calculé à partir de l'analyse factorielle (—)



(—) *spectre cible constant ($1 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{molécule}^{-1}$)*
 (—) *spectre de calculé à partir de l'analyse factorielle*



Comparaison entre le spectre cible de RO_2 déterminé par la méthode classique (Nozière et al., (1994)), (—) et le spectre de RO_2 calculé à partir de l'analyse factorielle (—)

Nous constatons que les spectres RO₂ et R'CHO sont les seuls bien reproduits dans l'opération de TARGET testing et doivent être en conséquence retenus comme spectres cibles. On pourrait s'en tenir, à notre avis, à ce seul constat.

Toutefois nous avons voulu vérifier la pertinence des critères empiriques développés par Malinowski : ils apparaissent peu convaincants dans notre type d'études.

Ainsi : si le paramètre SPOIL permet de retenir RO₂ (à condition d'élargir les bornes fixées par Malinowski) il ne permet pas de distinguer entre, par exemple, R'CHO (SPOIL = 39.42) candidat retenu et RH (SPOIL = 36.22) qui est manifestement à rejeter.

Il nous apparaît que les conclusions empiriques de Malinowski ne peuvent s'appliquer aisément à nos propres données en raison des différences importantes dans les ordres de grandeurs ($\sigma_{R'CHO} \# 2.10^{-17}$; $\sigma_{RH} \# 2.10^{-19}$). C'est pourquoi nous avons introduit un nouveau paramètre « relatif » qui tient compte de ces écarts:

$$Err_{j \text{ relatif}} = [\sum_{(k=1..l)} (abs(ds_{j,k} / \hat{s}_{j,k}))] / l \quad (V.32)$$

ANNEXE VI: Sections efficaces des diméthyl benzaldéhydes par intervalles de 1 nm (cm² molécule⁻¹)

Λ (nm)	2,4-Diméthyl benzaldéhyde		2,5-Diméthyl benzaldéhyde	
	σ (GSMA-Reims)	σ (LCSR-Orléans)	σ (GSMA-Reims)	σ (LCSR-Orléans)
240	2,27E-17	/	1,77E-17	/
241	2,45E-17	/	1,78E-17	/
242	2,6E-17	/	1,78E-17	/
243	2,57E-17	/	1,77E-17	/
244	2,44E-17	/	1,94E-17	/
245	2,42E-17	/	2,07E-17	/
246	2,47E-17	/	2,00E-17	/
247	2,42E-17	/	1,54E-17	/
248	2,32E-17	1,11E-17	1,07E-17	2,60E-18
249	2,41E-17	1,12E-17	7,98E-18	3,27E-18
250	2,65E-17	1,07E-17	6,47E-18	3,53E-18
251	2,57E-17	1,07E-17	5,44E-18	3,26E-18
252	2,1E-17	1,04E-17	4,49E-18	2,91E-18
253	1,55E-17	1,01E-17	3,53E-18	2,49E-18
254	1,13E-17	8,89E-18	2,54E-18	2,00E-18
255	8,86E-18	7,86E-18	1,68E-18	1,46E-18
256	7,42E-18	6,62E-18	1,09E-18	1,05E-18
257	6,29E-18	5,97E-18	7,21E-19	7,53E-19
258	5,23E-18	4,98E-18	5,26E-19	5,53E-19
259	4,18E-18	4,11E-18	4,22E-19	4,50E-19
260	3,21E-18	3,23E-18	3,66E-19	3,86E-19
261	2,55E-18	2,54E-18	3,45E-19	3,67E-19
262	2,05E-18	1,96E-18	3,57E-19	3,76E-19
263	1,75E-18	1,61E-18	3,68E-19	3,74E-19
264	1,64E-18	1,32E-18	3,98E-19	3,98E-19
265	1,46E-18	1,2E-18	4,25E-19	4,19E-19
266	1,38E-18	1,1E-18	4,62E-19	4,43E-19
267	1,37E-18	1,05E-18	5,05E-19	4,83E-19
268	1,43E-18	1,05E-18	5,51E-19	5,18E-19
269	1,41E-18	1,06E-18	5,91E-19	5,55E-19
270	1,4E-18	1,09E-18	6,40E-19	5,91E-19
271	1,65E-18	1,11E-18	7,06E-19	6,42E-19
272	1,59E-18	1,17E-18	7,75E-19	7,06E-19
273	1,55E-18	1,21E-18	8,58E-19	7,62E-19
274	1,52E-18	1,24E-18	9,20E-19	8,22E-19
275	1,53E-18	1,27E-18	1,01E-18	8,87E-19
276	1,57E-18	1,29E-18	1,08E-18	9,55E-19
277	1,62E-18	1,35E-18	1,18E-18	1,03E-18
278	1,66E-18	1,38E-18	1,27E-18	1,10E-18
279	1,73E-18	1,43E-18	1,36E-18	1,16E-18
280	1,75E-18	1,48E-18	1,45E-18	1,26E-18
281	1,78E-18	1,53E-18	1,55E-18	1,29E-18
282	1,85E-18	1,58E-18	1,63E-18	1,36E-18
283	1,82E-18	1,6E-18	1,71E-18	1,44E-18
284	1,72E-18	1,56E-18	1,84E-18	1,53E-18
285	1,7E-18	1,52E-18	1,94E-18	1,60E-18
286	1,79E-18	1,54E-18	2,02E-18	1,67E-18
287	1,67E-18	1,53E-18	2,16E-18	1,76E-18

2,4-Diméthyl benzaldéhyde			2,5-Diméthyl benzaldéhyde	
λ (nm)	σ (GSMA-Reims)	σ (LCSR-Orléans)	σ (GSMA-Reims)	σ (LCSR-Orléans)
288	1,66E-18	1,5E-18	2,22E-18	1,83E-18
289	1,74E-18	1,5E-18	2,26E-18	1,88E-18
290	1,62E-18	1,51E-18	2,36E-18	1,93E-18
291	1,64E-18	1,48E-18	2,38E-18	1,96E-18
292	1,77E-18	1,5E-18	2,30E-18	1,92E-18
293	1,53E-18	1,44E-18	2,24E-18	1,89E-18
294	1,24E-18	1,25E-18	2,30E-18	1,90E-18
295	1,08E-18	1,06E-18	2,34E-18	1,92E-18
296	1,03E-18	9,31E-19	2,22E-18	1,89E-18
297	8,9E-19	8,47E-19	2,25E-18	1,88E-18
298	6,94E-19	7,01E-19	2,28E-18	1,88E-18
299	5,61E-19	5,33E-19	2,09E-18	1,81E-18
300	4,93E-19	4,3E-19	1,99E-18	1,74E-18
301	4,43E-19	3,56E-19	2,19E-18	1,73E-18
302	3,99E-19	3,11E-19	1,86E-18	1,60E-18
303	3,61E-19	2,67E-19	1,48E-18	1,34E-18
304	3,47E-19	2,37E-19	1,19E-18	1,09E-18
305	3,33E-19	2,2E-19	1,02E-18	9,25E-19
306	2,98E-19	1,94E-19	8,97E-19	8,11E-19
307	2,66E-19	1,6E-19	8,21E-19	7,18E-19
308	2,42E-19	1,28E-19	6,03E-19	5,88E-19
309	2,16E-19	1,03E-19	3,85E-19	4,25E-19
310	2,1E-19	8,53E-20	2,68E-19	2,88E-19
311	1,95E-19	7,15E-20	1,92E-19	2,09E-19
312	1,87E-19	6,32E-20	1,53E-19	1,61E-19
313	1,87E-19	5,74E-20	1,20E-19	1,26E-19
314	1,78E-19	5,04E-20	9,69E-20	1,02E-19
315	1,76E-19	4,75E-20	7,56E-20	8,34E-20
316	1,73E-19	4,43E-20	6,87E-20	7,26E-20
317	1,68E-19	4,38E-20	5,48E-20	6,43E-20
318	1,61E-19	4,5E-20	6,18E-20	5,75E-20
319	1,62E-19	4,13E-20	4,23E-20	5,30E-20
320	1,63E-19	4,15E-20	4,63E-20	4,87E-20
321	1,59E-19	4,45E-20	4,04E-20	4,71E-20
322	1,55E-19	3,72E-20	4,56E-20	4,42E-20
323	1,45E-19	4,31E-20	4,21E-20	4,29E-20
324	1,47E-19	4,16E-20	4,09E-20	4,30E-20
325	1,49E-19	4,03E-20	4,76E-20	4,15E-20
326	1,46E-19	4,69E-20	4,55E-20	4,17E-20
327	1,39E-19	3,98E-20	3,71E-20	4,15E-20
328	1,31E-19	3,53E-20	4,06E-20	3,99E-20
329	1,3E-19	3,74E-20	4,10E-20	3,77E-20
330	1,31E-19	3,4E-20	4,43E-20	3,60E-20
331	1,3E-19	3,46E-20	3,76E-20	3,40E-20
332	1,32E-19	2,6E-20	3,24E-20	3,43E-20
333	1,23E-19	3,29E-20	2,92E-20	3,12E-20
334	1,16E-19	2,69E-20	2,84E-20	2,87E-20
335	1,14E-19	2,43E-20	3,79E-20	2,88E-20
336	1,16E-19	2,59E-20	3,10E-20	3,00E-20
337	1,09E-19	2,78E-20	3,85E-20	3,01E-20
338	1,06E-19	1,65E-20	5,12E-20	3,04E-20
339	1,1E-19	2,15E-20	4,18E-20	3,06E-20
340	1,14E-19	1,5E-20	4,57E-20	3,28E-20

λ (nm)	2,6-Diméthyl benzaldéhyde σ (GSMA-Reims)	3,4-Diméthyl benzaldéhyde σ (GSMA-Reims)
240	2,58E-17	/
241	2,68E-17	/
242	2,71E-17	/
243	2,76E-17	/
244	2,83E-17	/
245	2,81E-17	/
246	2,60E-17	/
247	2,43E-17	/
248	2,45E-17	6,87E-18
249	2,41E-17	6,96E-18
250	2,16E-17	7,02E-18
251	1,96E-17	6,74E-18
252	2,05E-17	5,89E-18
253	2,02E-17	4,64E-18
254	1,33E-17	3,35E-18
255	7,97E-18	2,36E-18
256	5,14E-18	1,71E-18
257	3,50E-18	1,33E-18
258	2,47E-18	1,10E-18
259	1,81E-18	9,72E-19
260	1,41E-18	8,96E-19
261	1,18E-18	8,50E-19
262	1,05E-18	8,25E-19
263	9,89E-19	8,03E-19
264	9,76E-19	7,95E-19
265	9,70E-19	7,75E-19
266	9,93E-19	7,58E-19
267	1,04E-18	7,36E-19
268	1,12E-18	7,19E-19
269	1,18E-18	6,93E-19
270	1,26E-18	6,74E-19
271	1,40E-18	6,45E-19
272	1,48E-18	6,26E-19
273	1,57E-18	6,05E-19
274	1,67E-18	5,90E-19
275	1,78E-18	5,87E-19
276	1,91E-18	5,91E-19
277	2,04E-18	5,92E-19
278	2,18E-18	6,06E-19
279	2,33E-18	6,09E-19
280	2,48E-18	6,09E-19
281	2,62E-18	6,12E-19
282	2,76E-18	5,79E-19
283	2,90E-18	5,45E-19
284	3,03E-18	5,32E-19
285	3,16E-18	5,21E-19
286	3,26E-18	5,04E-19
287	3,39E-18	5,01E-19
288	3,54E-18	5,05E-19
289	3,65E-18	5,00E-19
290	3,74E-18	5,03E-19
291	3,83E-18	5,11E-19

λ (nm)	2,6-Diméthyl benzaldéhyde σ (GSMA-Reims)	3,4-Diméthyl benzaldéhyde σ (GSMA-Reims)
292	3,85E-18	4,47E-19
293	3,87E-18	3,55E-19
294	3,89E-18	2,80E-19
295	3,79E-18	2,25E-19
296	3,57E-18	1,85E-19
297	3,41E-18	1,62E-19
298	3,40E-18	1,42E-19
299	3,35E-18	1,26E-19
300	3,24E-18	1,21E-19
301	3,20E-18	1,07E-19
302	3,02E-18	9,69E-20
303	2,73E-18	9,08E-20
304	2,67E-18	8,15E-20
305	2,62E-18	7,15E-20
306	2,14E-18	6,57E-20
307	1,54E-18	6,69E-20
308	1,11E-18	5,94E-20
309	8,31E-19	5,87E-20
310	6,17E-19	5,29E-20
311	4,48E-19	5,42E-20
312	3,35E-19	5,05E-20
313	2,59E-19	5,51E-20
314	2,03E-19	5,33E-20
315	1,73E-19	5,50E-20
316	1,51E-19	5,51E-20
317	1,30E-19	5,26E-20
318	1,14E-19	5,26E-20
319	9,70E-20	5,43E-20
320	9,43E-20	5,17E-20
321	8,11E-20	5,19E-20
322	8,51E-20	5,24E-20
323	7,91E-20	5,07E-20
324	7,57E-20	5,44E-20
325	7,76E-20	5,04E-20
326	7,36E-20	4,99E-20
327	7,47E-20	5,23E-20
328	7,03E-20	5,15E-20
329	6,85E-20	5,12E-20
330	6,74E-20	4,58E-20
331	6,91E-20	4,64E-20
332	6,68E-20	4,95E-20
333	6,61E-20	4,84E-20
334	6,65E-20	4,54E-20
335	6,20E-20	4,16E-20
336	6,46E-20	5,07E-20
337	6,40E-20	4,62E-20
338	6,63E-20	5,20E-20
339	6,60E-20	4,29E-20
340	6,31E-20	4,54E-20
341	6,35E-20	4,61E-20
342	6,02E-20	5,02E-20
343	6,93E-20	4,89E-20
344	6,24E-20	4,54E-20
345	6,37E-20	3,95E-20
346	6,80E-20	4,17E-20
347	6,59E-20	4,72E-20

348	6,26E-20	4,39E-20
349	5,53E-20	4,03E-20
350	4,82E-20	4,40E-20
351	5,67E-20	4,06E-20
352	4,55E-20	3,93E-20
353	4,73E-20	3,51E-20
354	4,11E-20	3,60E-20
355	4,12E-20	2,98E-20
356	4,89E-20	3,69E-20
357	3,31E-20	3,29E-20
358	3,29E-20	3,00E-20
359	2,43E-20	2,66E-20
360	2,66E-20	2,98E-20

3,5 Diméthyl benzaldéhyde		
λ (nm)	σ (GSMA-Reims)	σ (LCSR-Orléans)
250	1,17E-17	5,73E-18
251	8,65E-18	3,71E-18
252	5,59E-18	2,26E-18
253	3,61E-18	1,44E-18
254	2,48E-18	9,86E-19
255	1,88E-18	7,51E-19
256	1,55E-18	6,24E-19
257	1,38E-18	5,59E-19
258	1,29E-18	5,31E-19
259	1,24E-18	5,26E-19
260	1,20E-18	5,30E-19
261	1,17E-18	5,48E-19
262	1,15E-18	5,73E-19
263	1,12E-18	6,07E-19
264	1,09E-18	6,47E-19
265	1,07E-18	6,92E-19
266	1,05E-18	7,37E-19
267	1,05E-18	7,88E-19
268	1,05E-18	8,39E-19
269	1,07E-18	8,99E-19
270	1,11E-18	9,60E-19
271	1,15E-18	1,03E-18
272	1,21E-18	1,11E-18
273	1,30E-18	1,19E-18
274	1,38E-18	1,27E-18
275	1,47E-18	1,36E-18
276	1,58E-18	1,45E-18
277	1,67E-18	1,52E-18
278	1,74E-18	1,59E-18
279	1,83E-18	1,68E-18
280	1,95E-18	1,75E-18
281	1,99E-18	1,82E-18
282	2,07E-18	1,90E-18
283	2,21E-18	2,01E-18
284	2,33E-18	2,12E-18
285	2,42E-18	2,20E-18
286	2,51E-18	2,30E-18
287	2,65E-18	2,42E-18
288	2,74E-18	2,44E-18
289	2,55E-18	2,36E-18
290	2,47E-18	2,28E-18
291	2,53E-18	2,26E-18
292	2,40E-18	2,19E-18
293	2,29E-18	2,09E-18
294	2,29E-18	2,06E-18
295	2,42E-18	2,13E-18
296	2,44E-18	2,16E-18
297	2,25E-18	2,13E-18
298	2,32E-18	2,07E-18
299	2,62E-18	2,16E-18
300	2,13E-18	1,80E-18
301	1,55E-18	1,28E-18
302	1,08E-18	8,54E-19
303	8,13E-19	6,09E-19

3,5 Diméthyl benzaldéhyde		
λ (nm)	σ (GSMA-Reims)	σ (LCSR-Orléans)
304	6,26E-19	4,41E-19
305	4,80E-19	3,15E-19
306	3,84E-19	2,27E-19
307	3,15E-19	1,70E-19
308	2,70E-19	1,36E-19
309	2,34E-19	1,13E-19
310	2,04E-19	9,37E-20
311	1,81E-19	8,06E-20
312	1,61E-19	7,32E-20
313	1,44E-19	6,82E-20
314	1,31E-19	6,39E-20
315	1,22E-19	6,49E-20
316	1,15E-19	6,37E-20
317	1,06E-19	6,12E-20
318	1,01E-19	6,22E-20
319	9,44E-20	6,11E-20
320	9,01E-20	5,79E-20
321	8,41E-20	5,54E-20
322	8,12E-20	4,45E-20
323	7,94E-20	4,30E-20
324	7,91E-20	4,29E-20
325	7,80E-20	4,31E-20
326	7,81E-20	4,33E-20
327	7,77E-20	4,15E-20
328	7,96E-20	4,37E-20
329	7,76E-20	4,12E-20
330	7,80E-20	4,08E-20
331	7,51E-20	4,10E-20
332	7,22E-20	3,48E-20
333	7,18E-20	3,49E-20
334	6,97E-20	3,33E-20
335	7,02E-20	2,92E-20
336	7,00E-20	3,43E-20
337	7,20E-20	3,38E-20
338	7,42E-20	3,58E-20
339	7,36E-20	3,50E-20
340	7,04E-20	3,78E-20
341	6,78E-20	3,31E-20

ANNEXE VII: Conditions de la chromatographie en phase gazeuse

- Appareil: Varian Star 3600CK
Type de colonne: D-B 1 (JW, 30m/0.32mm/5 μ m)
Détecteur: FID (Flame Ionization Detector)
Air: 3 bar
H₂: 4 bar
He: 4 bar

- Température:
injecteur = 200 °C
détecteur = 250 °C

- Débit des gaz:
*Hydrogène: 40 mL.min⁻¹
*Air: 300 mL.min⁻¹
**Débits mesurés à l'intérieur du Détecteur de Ionisation de Flamme (DIF)*

- Programme de température du four: Isotherme 80°C

ANNEXE VIII: Choix des conditions expérimentales lors de l'enregistrement d'un spectre UV d'un composé:

Nous avons travaillé dans des conditions expérimentales qui nous permettent d'optimiser au maximum la précision des mesures des sections efficaces des diméthyl benzaldéhydes. En effet, la longueur optique et la concentration du composé dans la cellule ont été choisies de manière à avoir une valeur de la densité optique entre 0,5 et 2, domaine où l'incertitude sur la section efficace mesurée est minimale. Les mesures sont faites à l'aide de la loi de Beer –Lambert: $D.O_\lambda = \sigma_\lambda \cdot l \cdot C$ (VIII.1) où $D.O_\lambda$ est la densité optique à une longueur d'onde λ , σ_λ est la section efficace du composé mesurée à une longueur d'onde λ ($\text{cm}^2 \text{molécule}^{-1}$), l est la longueur optique (cm) et C est la concentration du composé dans la cellule ($\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$).

En différentiant (VIII.1) on obtient: $\frac{dD.O_\lambda}{D.O_\lambda} = \frac{d\sigma_\lambda}{\sigma_\lambda}$ (VIII.2) à une concentration donnée.

D'autre part, comme $D.O_\lambda$ est égale à $\ln \frac{I_{0\lambda}}{I_\lambda}$, nous pouvons écrire:

$\frac{dD.O_\lambda}{D.O_\lambda} = \frac{d\sigma_\lambda}{\sigma_\lambda} = -\frac{dI}{I \cdot D.O_\lambda}$ (VIII.3) avec $I_{0\lambda}$ est l'intensité transmise de la cellule à vide et

I_λ est l'intensité transmise de la cellule remplie du composé à une concentration C .

Pour une petite variation sur I , l'expression de l'erreur relative sur la densité optique est:

$$\frac{\Delta D.O_\lambda}{D.O_\lambda} = \frac{\Delta \sigma_\lambda}{\sigma_\lambda} = -\frac{\Delta I}{I \cdot D.O_\lambda} \quad (\text{VIII.4}) \quad \text{avec } I = I_0 \cdot e^{-D.O_\lambda}$$

L'équation (VIII.4) s'écrit alors : $\frac{\Delta \sigma_\lambda / \sigma_\lambda}{\Delta I} = -\frac{e^{D.O_\lambda}}{I_0 \cdot D.O_\lambda}$ (VIII.5)

L'allure de l'équation (VIII.5) est montrée sur la Figure A.VIII.1, où on voit que le minimum d'erreur est pour des densités optiques entre 0,5 et 2.

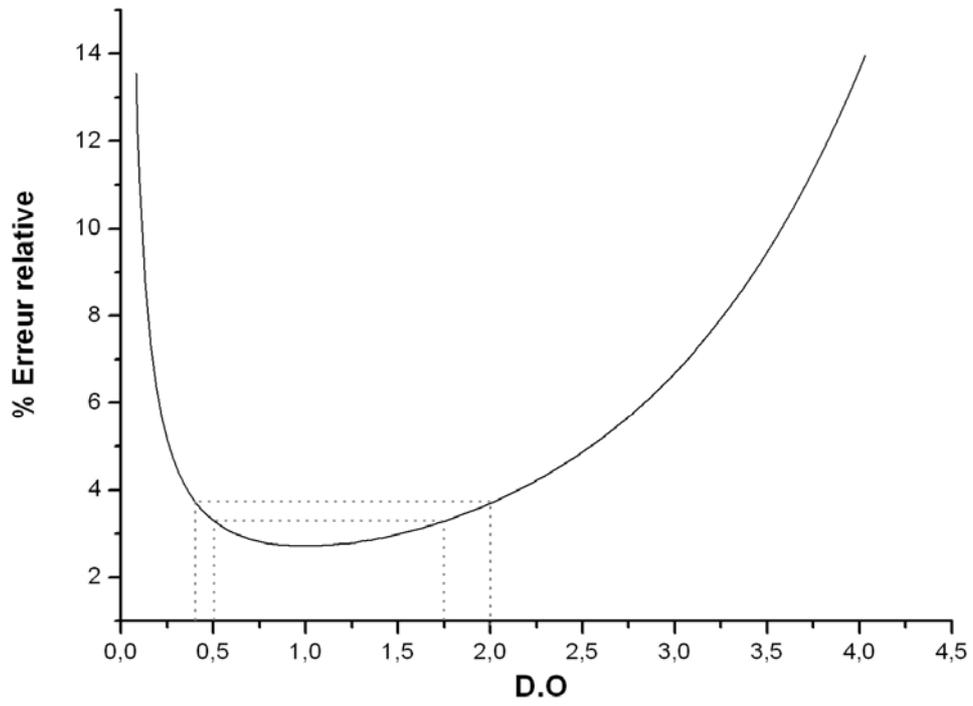


Figure A. VIII.1: Erreur relative sur la section efficace

ANNEXE IX: Calcul des débits gazeux

En fixant le temps de séjour du mélange gazeux dans le réacteur, le débit gazeux total en L/h dans les CNTP se calcule par la relation:

$$D_{tot} = \frac{3600 \times V \times 273 \times P}{t_s \times T \times 760}$$

Avec

V: volume du réacteur (L)

T: température de l'expérience (K)

P: pression de l'expérience (Torr)

t_s: temps de séjour du mélange gazeux dans le réacteur (s)

Connaissant le débit gazeux total D_{tot}, on peut déduire aisément les débits de chacun des gaz circulant dans le réacteur, puisque D_{tot} peut s'exprimer selon la relation suivante:

$$D_T = \sum_i D_i$$

Cas de la réaction amide +NO₃:

D_i est:

D_{N₂} : débit d'azote principal (entrant dans le réacteur)

D_{F₂+He} : débit du mélange fluor-hélium

D_{amide+N₂} : débit du mélange amide-N₂

D_{HNO₃+N₂} : débit d'azote entraînant le HNO₃ dans le réacteur

- Calcul du D_{F₂+He} :

Un calcul préalable à l'expérience est réalisé afin de fixer un ordre de grandeur des débits gazeux. Ainsi le % de F₂ dans le réacteur est fixé, par la concentration de F₂ désirée dans le réacteur, et le débit de F₂ entrant dans le réacteur se calcule par la relation:

$D_{F_2} = \frac{\%F_2 \times D_{tot}}{100}$ ensuite le débit du mélange F₂-He entrant dans le réacteur est calculé par

la relation: $D_{F_2+He} = \frac{D_{F_2} \times 100}{\%X}$ où % X: le pourcentage de F₂ dans le mélange F₂-He.

- Calcul du $D_{amide+N_2}$:

De même, le débit de l'amide entrant dans le réacteur se calcule par la relation:

$D_{amide} = \frac{\%amide \times D_{tot}}{100}$ ensuite le débit du mélange amide-N₂ entrant dans le réacteur est

calculé par la relation: $D_{amide+N_2} = \frac{D_{amide} \times 100}{\%Y}$ où %Y: le pourcentage de l'amide dans le mélange amide-N₂.

- Calcul du $D_{HNO_3+N_2}$:

Le débit de l'acide entrant dans le réacteur est débit selon la concentration d'acide désirées dans le réacteur.

- Calcul du débit d'azote principal:

Connaissant tous les débits gazeux on en déduit par différence avec le débit total D_{tot} , le débit d'azote principal D_{N_2}

$$D_{N_2} = D_{tot} - (D_{F_2+He} + D_{amide+N_2} + D_{HNO_3+N_2})$$

Cas de la réaction RO₂ + HO₂:

D_i est:

D_{N_2} : débit d'azote principal (entrant dans le réacteur)

$D_{Cl_2+N_2}$: débit du mélange Chlore – N₂

$D_{tol+méth+N_2}$: débit du mélange toluène - méthanol – N₂

$D_{éthane}$: débit du mélange éthane – N₂

Les % dans le réacteur de toluène, de méthanol, de Chlore, et de l'éthane sont fixés, selon les concentrations désirées durant l'expérience. Les débits de ces gaz entrant dans le réacteur se calculent par les relations:

$$D_{tol} = \frac{\%toluène \times D_{tot}}{100}$$

$$D_{méth} = \frac{\%méthanol \times D_{tot}}{100}$$

$$D_{Cl_2} = \frac{\%Cl_2 \times D_{tot}}{100}$$

$$D_{éthane} = \frac{\%éthane \times D_{tot}}{100}$$

ensuite les débits entrant dans le réacteur des mélanges (toluène-méthanol -N₂) et (Chlore - N₂) sont calculés par les relations:

$$D_{tol+méth+N_2} = \frac{D_{tol+méth} \times 100}{\%X} \text{ où \%X: le pourcentage de toluène+méthanol dans le mélange}$$

toluène-méthanol -N₂

$$D_{Cl_2+N_2} = \frac{D_{Cl_2} \times 100}{\%Y} \text{ où \%Y: le pourcentage de Cl}_2 \text{ dans le mélange Chlore - N}_2.$$

Calcul du débit d'azote principal:

Connaissant tous les débits gazeux, on en déduit par différence avec le débit total D_{tot}, le débit d'azote principal D_{N₂}:

$$D_{N_2} = D_{tot} - (D_{tol+méth+N_2} + D_{éthane+N_2} + D_{Cl_2+N_2})$$

ANNEXE X: Publications et présentations relatives à cette thèse

Publications dans des revues internationales:

1. **G. EL DIB**, A. CHAKIR, E. ROTH, J. BRION and D. DAUMONT
"Study of benzyl peroxy radical using laser photolysis: Ultra-Violet spectrum, self-reaction kinetics and reaction with HO₂", *J. Phys. Chem. A.*, 110(25), 7848-7857 (2006)
2. **G. EL DIB**, A. CHAKIR
"Kinetics of the NO₃ reaction with N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, N,N-dimethylpropionamide and 1-methyl-2-pyrrolidinone over the temperature range 277- 353 K", Soumise dans *Atmospheric Environment*

Travaux en cours de publication:

1. **G. EL DIB**, A. CHAKIR and A. MELLOUKI
"Kinetics of the reaction of a series of dimethylbenzaldehydes with Cl radicals at room temperature"
2. **G. EL DIB**, A. CHAKIR and A. MELLOUKI
"UV absorption cross sections of 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- and 3,5- dimethyl benzaldehyde"

Congrès Internationaux:

1. **G. EL DIB**, A. CHAKIR et D. DAUMONT
" Gas phase reactions of NO₃ radical with amides"
European Geosciences Union, 24-29 Avril 2005, Vienne, AUTRICHE
2. **G. EL DIB**, A. CHAKIR, A. MELLOUKI et D. DAUMONT
"UV-visible spectra of aromatic aldehydes and their reaction with Cl radicals"
Atmospheric Spectroscopy Applications, 6-8 Septembre 2005, Reims, FRANCE
➤ Publié dans **Proceedings** of 7th colloquium ASA (Atmospheric Spectroscopy Applications), Reims – 6-8 Septembre 2005, pp 149 – 153 .
3. **G. EL DIB**, A. CHAKIR
"Kinetic study of the atmospheric reactions of amides with NO₃ radicals at different temperatures"
Photocat 2006: Photochemistry, Photocatalysis and their Environmental Applications, 29- 31 Mars 2006, Agadir, MAROC
4. **G. EL DIB**, E. ROTH, D. DAUMONT et A. CHAKIR
"Etudes au laboratoire de la réactivité des radicaux peroxy en phase gazeuse et intérêt atmosphérique"
Photocat 2006: Photochemistry, Photocatalysis and their Environmental Applications, 29- 31 Mars 2006, Agadir, MAROC
5. **G. EL DIB**, A. CHAKIR, A. MELLOUKI et D. DAUMONT
"Kinetics of Cl atoms reaction with Dimethylbenzaldehyde isomers at room Temperature"

19th International Symposium on Gas Kinetics (GK 2006), 22-27 Juillet 2006, Orléans, FRANCE

➤ Publié dans **Proceedings** of 19th International Symposium on Gas Kinetics 22-27 Juillet 2006, Orléans, FRANCE , pp 103 – 105.

Congrès Nationaux:

1. **G. EL DIB**, A. CHAKIR, M. CHARLIER, E. ROTH et D. DAUMONT

"Etudes cinétiques du radical benzyl peroxy: Cinétique de la réaction mutuelle et réaction avec HO₂ par la technique de photolyse laser"
Réunion Nationale du Groupe Français de Cinétique et Photochimie, 22-23 Juin 2004, Bordeaux.

2. **G. EL DIB**, A. CHAKIR, A. MELLOUKI et D. DAUMONT

"Les spectres d'absorption UV-Visible et la photolyse atmosphérique des composés aromatiques aldéhydiques"
Réunion Interface Chimie - Spectroscopie Atmosphérique, 7-8 Avril 2005, Lille.

3. **G. EL DIB**, A. CHAKIR et D. DAUMONT

"Etudes cinétiques du radical nitrate avec les espèces oxy-azotées par la technique de photolyse laser"
Réunion Nationale du Groupe Français de Cinétique et Photochimie, 22-23 Juin 2005, Rennes.

Email: gisele.el-dib@univ-reims.fr / gisele_dib@hotmail.com