

Avis de Soutenance

Madame Lisa MICHELAT

Chimie

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

Mesure et prévision de la cinétique d'oxydation atmosphérique des composés organiques volatils non saturés, en mettant l'accent sur la combustion de la biomasse et les espèces industrielles.

dirigés par Monsieur Abdelwahid MELLOUKI et A.R. RAVISHANKARA

Ecole doctorale : Energie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers - EMSTU

Unité de recherche : ICARE - Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité, Environnement

Soutenance prévue le **vendredi 08 décembre 2023** à 14h30

Lieu : 3E avenue de la recherche scientifique, CNRS, Délégation régionale, 45071 Orléans

Salle : Amphithéâtre Charles Sadron

Composition du jury proposé

M. Abdelwahid MELLOUKI	Université d'Orléans	Directeur de thèse
Mme Bénédicte PICQUET-VARRAULT	Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques	Rapporteuse
Mme Anne MONOD	Laboratoire de Chimie de l'Environnement UMR7376	Examinatrice
M. Bernard AUMONT	Laboratoire Interuniversitaire des systèmes Atmosphériques (LISA)	Examineur
M. Alexandre KUKUI	Laboratoire de Physique et de Chimie de l'Environnement et de l'Espace	Examineur
M. A.R. RAVISHANKARA	Colorado State University	Co-directeur de thèse
M. Max MCGILLEN	Institut de Combustion Aérothermique Réactivité Environnement (ICARE)	Co-encadrant de thèse
M. John WENGER	University College Cork	Rapporteur

Mots-clés : Feux de biomasse, Composés organiques volatils insaturés, Cinétique, Relation structure à activité (SAR), Oxydation, Furans

Résumé :

La pollution de l'air est une des premières causes de mortalité dans le monde, et constitue un enjeu majeur pour la santé publique, associé au changement climatique. Ces deux problèmes majeurs sont directement liés à la composition chimique de l'atmosphère. Afin d'évaluer la contribution des activités humaines sur cette composition chimique, il est nécessaire d'étudier l'évolution des espèces chimiques une fois émises dans l'atmosphère, en identifiant les réactions par lesquelles elles sont dégradées, les produits formés ainsi que les vitesses de ces procédés. Parmi les gaz émis industriellement et naturellement, une grande majorité sont des composés organiques volatils insaturés, qui réagissent particulièrement vite avec les oxydants troposphériques responsables de l'initiation de leur dégradation. Cependant, ces gaz sont présents dans l'atmosphère en quantités extrêmement variées, et il est donc très difficile de mesurer toutes ces constantes de vitesse de réaction expérimentalement, ce qui motive la nécessité de développer des techniques d'estimation, telles que les relations structure-activité (SARs), afin de fournir des données aux modèles atmosphériques, lorsque ces derniers ne disposent pas de données expérimentales. Ma thèse porte sur la cinétique de l'oxydation des composés organiques volatils (COVs) insaturés en phase gazeuse dans l'atmosphère, dans le but de développer un outil automatisé basé sur les SARs qui peut prédire le coefficient de vitesse d'une grande variété d'alcènes substitués, sans avoir recours à des calculs informatiques coûteux. Pour ce faire, j'ai effectué des travaux expérimentaux afin de mesurer des cinétiques de réactions d'un certain nombre de COV, en fonction de la température, dans des chambres de simulation atmosphériques et des réacteurs couplés à des techniques spectroscopiques. J'ai combiné les résultats obtenus à des calculs de chimie quantique théoriques, afin de développer une SAR permettant d'estimer ces coefficients de vitesses de réactions. Ces méthodes utilisent des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), très précis mais coûteux en termes de temps de travail et de calculs, que nous avons pu substituer

par des outils semi-empiriques rapides et informatiquement peu coûteux, optimisant grandement l'efficacité et l'applicabilité de l'outil. J'ai ensuite écrit un code Python à source ouverte pour en faire un outil automatisé, rapide et simple d'utilisation, qui est efficace pour l'usage général des physico-chimistes de l'atmosphère. Cet outil peut prédire la cinétique d'addition électrophile des oxydants atmosphériques OH, Cl, O₃ et NO₃ à des composés insaturés sur la base d'une nouvelle méthodologie. Comparée à d'autres techniques, elle nécessite moins de paramètres d'ajustement, est plus générale et, puisqu'elle est basée sur des informations calculées a priori, possède un meilleur potentiel d'extrapolation à de nouveaux composés. Plus précisément, la prédiction de nouveaux composés repose uniquement sur le calcul de leurs propriétés chimiques à l'aide de notre logiciel, et moins sur les données expérimentales existantes. Par conséquent, il peut être étendu avec succès pour prédire des réactions qui restent moins connues ou difficiles à mesurer en laboratoire, telles que l'oxydation nocturne des COVs issus de la combustion de la biomasse (par exemple, l'oxydation des furanes et des pyridines initiée par réaction avec NO₃). Ces résultats peuvent être facilement utilisés comme données d'entrée pour les modèles chimiques atmosphériques, et par les industries et les décideurs politiques pour éviter les émissions persistantes dans l'atmosphère.