

Proposition de sujet de thèse 2026

(A remplir par les équipes d'accueil et à retourner à Isabelle HAMMAD : hammad@cerege.fr
*à renseigner obligatoirement pour la validation du sujet, (1) : A remplir lors de la campagne d'attribution des allocations, à l'issue de la session de juin des Masters

Sujet de doctorat proposé *: Une nouvelle approche pour expliquer les écarts à la Loi de Henry observés dans les nuages pour les Composés Organiques Volatils

Encadrant(s), nom, prénom: MONOD Anne

adresse mail * : anne.monod@univ-amu.fr

Laboratoire *: LCE, Laboratoire de Chimie de l'Environnement UMR7376

Tableau récapitulatif du sujet

Candidate(1)	
Nom - Prénom :	
Date de naissance :	
Licence (origine, années, mention) :	
Mention et classement au Master 1 année (Xème sur Y)	
Mention et classement au S3 du Master 2 (Xème sur Y)	
Mention et classement au S4 du Master 2 (Xème sur Y)	
Mention et classement au M2 (année) (Xème sur Y)	
MASTER (nom, université)	
Sujet de doctorat proposé*	
Encadrants (2 max, indiquer si HDR ou pas)*	Anne Monod (HDR)
Laboratoire*	LCE, Laboratoire de Chimie de l'Environnement UMR7376
Programme finançant la recherche (indiqué si obtenu ou envisagé) (1)	Projet « HELICO » financé par LEFE-CHAT-INSU du CNRS (12 k€ pour le LCE) – 2026-28 Projet « ROAD-PdD » financé par LEFE-CHAT-INSU du CNRS (11 k€ pour le LCE) – 2026-28 Projet ANR-PRCI Franco-allemand « AEROFOG » (177k€ pour le LCE) – 2023-2027

Sujet de doctorat proposé*

Intitulé* : Une nouvelle approche pour expliquer les écarts à la Loi de Henry observés dans les nuages pour les Composés Organiques Volatils

Descriptif *:

Contexte : Les composés organiques volatils (COV) jouent un rôle majeur dans la chimie de l'atmosphère. Ils sont émis dans l'atmosphère par des sources anthropiques et biogéniques et sont également transformés *in situ* par des réactions chimiques et photochimiques conduisant à la formation d'ozone et d'aérosols organiques secondaires (AOS). En modifiant la fraction organique des particules d'aérosols, les COV modifient le bilan radiatif terrestre par effet direct (absorption et diffusion du rayonnement solaire) ou par effet indirect en modifiant les propriétés hygroscopiques des aérosols. Les COV ont également un effet direct sur la santé humaine (Alford and Kumar, 2021; Xiong et al., 2024). Au cours de leur transport atmosphérique, les COV peuvent se répartir entre les phases gazeuse et aqueuse en fonction de leur solubilité. Pendant la durée de vie du nuage, les composés chimiques peuvent être efficacement transformés lors des processus multiphasiques (Ervens, 2015; Ervens et al., 2011), induisant une modification significative de la composition de l'air et des gouttelettes d'eau (Herrmann et al., 2015). Les mesures des composés chimiques dans la phase aqueuse des nuages sont effectuées depuis quelques décennies, et se sont plus récemment axées sur la caractérisation de la matière organique dissoute (Herckes et al., 2013). De nombreuses espèces organiques secondaires telles que les composés carbonylés et les acides carboxyliques, sont formées lors de l'oxydation en phase gazeuse des COV. Comme elles sont très solubles, elles se dissolvent dans la phase aqueuse, où elles représentent la fraction majeure de la matière organique spéciée (Deguillaume et al., 2014; Herckes et al., 2013). Elles sont également issues de processus en phase aqueuse (transformations chimiques, photochimiques ou biologiques). Ce sont les raisons pour lesquelles elles sont couramment mesurées dans les eaux atmosphériques, et

principalement les nuages et les brouillards. Toutefois, peu d'études ont examiné les deux compartiments (phase gazeuse et phase aqueuse) en parallèle afin d'estimer la manière dont ces composés sont répartis. Cela s'explique en partie par la difficulté inhérente à l'échantillonnage des nuages et des brouillards. Comme les espèces chimiques sont très diluées, dans une première approche, la répartition des composés organiques entre les phases gazeuse et aqueuse peut être décrite par la loi de Henry, ce qui suppose un équilibre thermodynamique pour l'ensemble des espèces.

Les valeurs des constantes d'Henry pour plus de 10 000 composés dans l'eau sont répertoriés dans la base de données « Henry's Law Constants » (www.henrys-law.org) et plusieurs modèles de chimie atmosphérique utilisent des scripts basés sur les relations structure activité (SAR) pour estimer les composés manquants (Gromhe, spartrac, ... voir, par exemple, Raventos-Duran et al., 2010). Le laboratoire LCE a récemment mis au point une méthode simple d'estimation de la constante de Henry par une nouvelle approche, couplant analyses en phase liquide et en phase gazeuse par un suivi en ligne par PTR-MS (Proton-transfert-réaction mass spectrometry) sur des échantillons synthétiques de laboratoire (Brun et al., 2024). Néanmoins, peu d'informations sont disponibles sur les déviations à l'équilibre de la loi d'Henry, bien que connus, comme les effets de mélanges de composés, ou la réactivité potentiellement très différente dans chacune des deux phases (Audiffren et al., 1998). En effet, des écarts très importants (plusieurs ordres de grandeur) à cet équilibre ont été mis en évidence par plusieurs observations de terrain sur des sites très différenciés (van Pinxteren et al. 2005; Li et al. 2020; Wang et al. 2020 ; Dominutti et al. 2022 ; Brugere, 2024). Les mesures ont été effectuées avec différentes méthodes analytiques : les plus couramment utilisées sont, pour la phase gazeuse, adsorption des COV sur cartouche Tenax et analyse par GC-FID (gas chromatography - flame ionization detector) ou GC-MS (GC - mass spectrometry) (van Pinxteren et al., 2005 ; Wang et al. 2020) ou par PTR-MS, comme présenté dans les travaux de thèses de E. Brugere (2024). Pour la phase aqueuse, les COV sont soit adsorbés sur barreau SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) et analysés par GC-FID ou GC-MS (van Pinxteren et al., 2005 ; Wang et al. 2020), soit mesurés dans l'espace de tête de l'échantillon aqueux par PTR-MS (E. Brugere, 2024). Néanmoins, à notre connaissance aucun travail d'inter-comparaison de ces méthodes analytiques n'a été mené jusqu'à maintenant. Une inter-comparaison semble d'autant plus nécessaire à conduire au vu des très faibles concentrations rencontrées et du maintien de l'intégrité des COV en présence au cours de leur transfert.

De nombreux facteurs contrôlent la répartition des COV entre ces deux phases, tels que le pH, l'hydratation, la taille des gouttelettes et la réactivité dans les deux phases. Il faut également prendre en compte les cinétiques de transport à la surface des gouttelettes, car celles-ci peuvent être perturbées par la présence de molécules tensioactives à l'interface air/eau. Dans ce contexte, les modèles de chimie des nuages simulent le transfert de masse entre les deux phases (Mouchel-Vallon et al., 2017), mais ils peinent à donner une explication fondamentale de l'écart à l'équilibre de la loi de Henry. Une étude très récente de modélisation (Aiyuk et al., 2025a et b) a suggéré de considérer la gouttelette d'eau comme une phase aqueuse entourée de l'interface et d'examiner la répartition des COV entre l'air et l'interface d'une part, et entre la phase aqueuse et l'interface d'autre part. A partir de plusieurs hypothèses simplificatrices, les auteurs ont supposé que les composés se répartissaient entre la phase aqueuse et l'interface selon leur coefficient de partition octanol-eau (K_{ow}), expliquant ainsi que les COV les plus hydrophobes s'accumulaient à l'interface. Cette approche de modélisation se base sur peu de données résultant de différentes méthodologies analytiques et, donc, difficilement comparables. Une étude plus approfondie, basée sur des données expérimentales d'une part et sur des calculs théoriques plus sophistiqués d'autre part, s'avère donc nécessaire.

Objectifs : Les objectifs de la thèse s'inscrivent dans cette thématique et sont supportés par trois projets interdisciplinaires nationaux (HELICO et ROAD-PdD) et internationaux (AEROFOG). Les objectifs de la thèse consistent à 1) revisiter, étendre et actualiser la base de données expérimentale des mesures simultanées de COV en phases gazeuse et aqueuse atmosphériques ; 2) de comparer les méthodes analytiques décrites dans la littérature et développées plus récemment pour la mesure des COV en phase aqueuse ; et 3) développer une approche innovante de modélisation afin d'expliquer finement les écarts à l'équilibre de la loi de Henry observés sur le terrain.

Méthodologie : Le travail de thèse sera organisé selon quatre volets complémentaires : 1/ la réanalyse de bases de données déjà acquises dans la littérature et dans le cadre de campagnes anciennes (AEROCLO-sA, 2017 ; AEROFOG, 2024); 2/ Des mises au point analytiques de mesure des COV en phase aqueuse ; 3/ Participation à une campagne de terrain prévue au sommet du Puy de Dôme ; 4/ Développement d'une méthodologie de calcul pour déterminer les échanges des composés entre les phases gazeuse et l'interface d'une part, et entre la phase aqueuse et l'interface d'autre part.

Le travail de thèse commencera par l'identification de quelques composés cibles souvent mesurés dans les eaux de nuages ou de brouillards, d'intérêt atmosphérique en terme de réactivité et représentatifs de plusieurs classes de volatilité et

d'hydrosolubilité: des composés très hydrosolubles (comme les acides formique ou acétique), hydrosolubles (comme le formaldéhyde ou acétaldéhyde), peu hydrosolubles (comme le méthanol ou l'acétone) et très peu hydrosolubles (comme le toluène ou l'isoprène). Ensuite, les quatre phases sont décrites ci-dessous.

1/ Réanalyses de données

Constitution d'une solide base de données comprenant une très large gamme de COV (très volatils et peu hydrosolubles, très volatils et hydrosolubles, voire très hydrosolubles), avec la réanalyse de bases de données déjà acquises dans la littérature et dans le cadre de campagnes anciennes auxquelles le LCE a participé directement (AERO-CLO-sA, 2017 ; AEROFOG, 2024) ou bases de données auxquelles le LCE a accès dans le cadre des projets en cours (projet HELICO).

2/ Mises au point analytiques de mesure des COV en phase aqueuse

Cette partie constitue le cœur du projet de thèse, elle consiste en la mise au point de nouvelles techniques de mesures des COV en phase aqueuse atmosphérique. Des études préliminaires réalisées sur des échantillons synthétiques de laboratoire ont permis de mettre au point une méthode simple d'estimation de la constante de Henry par une nouvelle approche, couplant analyses en phase liquide et en phase gazeuse par un suivi en ligne par PTR-MS (Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry) (Brun et al., 2024). Il s'agira de développer une méthodologie qui permette de cibler une très large gamme de volatilités des composés visés. A cette fin, il est envisagé de développer deux types de méthodologies :

a/ pour les composés faiblement volatils et très hydrosolubles (tels que les acides carboxyliques), il est envisagé d'effectuer une analyse de la phase aqueuse par évaporation totale d'échantillons de faible volume (< 1mL) ; Les résultats obtenus pourront être comparés à des méthodes analytiques classiques tels que la chromatographie ionique, par exemple pour les acides carboxyliques.

b/ Pour les composés très volatils et peu hydrosolubles (tels que les hydrocarbures aromatiques ou l'isoprène), la technique de mesure en espace de tête (mise au point par Brun et al., 2024) sera revisitée sous conditions atmosphériques plus réalistes, en testant l'effet de la température, de la force ionique de la solution, de l'effet de mélanges de composés, de la présence de tensioactifs...

Pour les composés de volatilité et d'hydrosolubilité intermédiaires (composés carbonylés ou alcools), les deux techniques seront intercomparées.

Chacune des deux méthodologies sera systématiquement calibrée sur des mélanges synthétiques pour en déterminer la sensibilité et la précision pour chaque composé. Pour les échantillons de terrain, ces deux techniques seront systématiquement appliquées et comparées à d'autres techniques analytiques lorsque ce sera possible.

3/ Participation à une campagne de terrain prévue au sommet du Puy de Dôme

Une campagne de terrain est prévue au sommet du Puy de Dôme (Site instrumenté CO-PDD : <https://opgc.uca.fr/site-instrumente/co-pdd>) dans le cadre des projets HELICO et ROAD-PdD. Le site du Puy de Dôme est spécifiquement équipé pour les campagnes de collecte d'eau de brouillards et de nuages. Il s'agira de déployer les collecteurs de nuages et de brouillards et de mesurer les composés organiques volatils en ligne par PTR-MS et de déterminer off-line, la composition des échantillons d'eau récoltés en utilisant les deux méthodes développées précédemment. Les résultats obtenus seront systématiquement intercomparés avec ceux des autres participants à la campagne (LaMP, et ICCF, Clermont-Ferrand) utilisant d'autres techniques analytiques dans chacune des deux phases.

4/ Développement d'une méthodologie de calcul pour déterminer les échanges des composés entre les phases gazeuse et aqueuse

Dans le cadre du projet HELICO, une collaboration avec un laboratoire de chimie théorique de l'ENS est prévue pour le développement d'une méthodologie de calcul pour déterminer les échanges des composés entre les phases gazeuse et l'interface d'une part, et entre la phase aqueuse et l'interface d'autre part. Plusieurs méthodes seront évaluées par l'équipe de l'ENS, incluant les champs de force classiques, les champs de force polarisables, et les potentiels machine learning (pour ceux-ci, des potentiels dits fondation "universels" entraînés sur une large gamme de molécules comme MACE-OFF, et des potentiels dédiés entraînés sur des configurations spécifiques du système simulé)

Dans cette partie, le rôle du - de la doctorant-e sera de dialoguer avec l'équipe de chimie théorique afin d'aboutir à une application des calculs effectués aux conditions environnementales rencontrées sur le terrain sur les campagnes ciblées.

L'ensemble des résultats obtenus permettra de poser les bases d'une paramétrisation fiable des déviations à la loi de Henry dans les modèles de chimie atmosphérique, dans le but plus général de l'amélioration de la détermination et de la modélisation du devenir atmosphérique de la matière organique.

Références bibliographiques

- Aiyuk, M. B. E. et al., ACS EST Air, 2, 1640–1647, DOI: 10.1021/acsestair.5c00102, 2025a.
Aiyuk, M. B. E. et al., ACS Earth Space Chem., 9, 1204–1216, DOI: 10.1021/acsearthspacechem.5c00031, 2025b.
Alford, K. L. and Kumar, Int. J. Environ. Res. Public. Health, 18, 1578, DOI: 10.3390/ijerph18041578, 2021.
Audiffren, N. et al., Atmospheric Res., 49, 139–161, DOI: 10.1016/S0169-8095(98)00072-6, 1998.
Brugere E., thèse de doctorat, université de Clermont Auvergne, 2024
Brun, N. et al., Talanta, 276, 126176, DOI: 10.1016/j.talanta.2024.126176, 2024.
Deguillaume, L. et al., Atmos. Chem. Phys., 14, 1485–1506, DOI: 10.5194/acp-14-1485-2014, 2014.
Dominutti P., et al. Atmos. Chem. Phys., 22, 505–533, 2022. <https://doi.org/10.5194/acp-22-505-2022>
Ervens, B., Chem. Rev., 115, 4157–4198, DOI: 10.1021/cr5005887, 2015.
Ervens, B. et al., Atmospheric Chem. Phys., 11, 11069–11102, DOI: 10.5194/acp-11-11069-2011, 2011.
Herckes, P. et al., Atmospheric Res., 132–133, 434–449, DOI: 10.1016/j.atmosres.2013.06.005, 2013.
Herrmann, H. et al., Chem. Rev., 115, 4259–4334, DOI: 10.1021/cr500447k, 2015.
Li T. et al., 2020. Atmos. Chem. Phys., 20, 391–407, 2020. <https://doi.org/10.5194/acp-20-391-2020>
Mouchel-Vallon, C., et al., Geosci. Model Dev., 10, 1339–1362, DOI: 10.5194/gmd-10-1339-2017, 2017.
Raventos-Duran, et al., Atmospheric Chem. Phys., 10, 7643–7654, DOI: 10.5194/acp-10-7643-2010, 2010.
Winiwarter, W. et al., J. Atmospheric Chem., 19, 173–188, DOI: 10.1007/BF00696588, 1994.
Xiong, Y., et al., Npj Clim. Atmospheric Sci., 7, 54 DOI: 10.1038/s41612-024-00598-1, 2024.
van Pinxteren D. et al., 2005, Atmospheric Environment 39 (2005) 4305–4320
Wang, M., thèse de doctorat, université de Clermont Auvergne, 2019
Wang, M., et al., Atmos. Res., 237, 104844, <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2020.104844>, 2020.

Détail du Programme finançant la recherche* :

- 1/ Projet HELICO : « Une nouvelle approche théorique-expérimentale pour expliquer les écarts à la Loi de Henry observés dans les nuages pour les Composés Organiques Volatils » financé par le programme national INSU-LEFE-CHAT du CNRS 2026-28. 33.6 k€ (dont 12 k€ pour le LCE) – Coordination A. Bianco (LaMP - Clermont-Ferrand) – Laboratoires partenaires : LCE (A. Monod responsable pour le LCE) et ENS (D. Laage).
- 2/ Projet ROAD-PdD : « Role of Organics in Aerosol Droplet activation via field campaign at L'Observatoire de Cezeaux-Opme et Puy de Dôme » financé par le programme national INSU-LEFE-CHAT du CNRS 2026-28. 22.3 k€ (dont 11 k€ pour le LCE) – Coordination J. Wu (LaMP - Clermont-Ferrand) – Laboratoires partenaires : LCE (A. Monod responsable pour le LCE) et ETH-Zurich (Z. A. Kanji).
- 3/ Projet AEROFOG : « Aerosols and fog in southern Africa: processes and impact on biogeochemistry » projet interdisciplinaire rassemblant des spécialistes internationaux sur la physico-chimie des aérosols (France LCE et LISA, Afrique du Sud NWU et Allemagne TROPOS), la télédétection des masses nuageuses (Allemagne KIT), et l'écologie du désert du Namib (Afrique du Sud NWU et Namibie GRTC et UNAM). Projet financé par l'ANR pour la France et la DFG pour l'Allemagne, 2023-2027, 839k€ (dont 177k€ pour le LCE). Coordination : Pour la France, P. Formenti (LISA-Créteil-Paris), et pour l'Allemagne, J. Cermak (KIT Karlsruhe) – Laboratoires partenaires : LCE (A. Monod responsable pour le LCE), TROPOS (Leipzig, Allemagne), NWU (North-West University, Potchefstroom, Afrique du Sud), GRTC (Gobabeb Research and Training Center, Gobabeb, Namibie), UNAM (University of Namibia, Henties Bay, Namibie).
- 4/ En plus de ces deux sources de financements, le travail de thèse bénéficiera de la base de données de la campagne 2017 du projet AERO-CLO-sA (Aerosol RadiatiOn and CLOUDs in Southern Africa – 2015-2019) coordonné par P. Formenti (<https://anr.fr/Project-ANR-15-CE01-0014>)

Directeur(s) de thèse proposé(s)*

Directeur HDR proposé*

Nom - Prénom : MONOD Anne

Corps : Professeure des universités, classe 1 (HDR)

Laboratoire (i.e. formation contractualisée de rattachement, éventuellement équipe au sein de cette formation) :

Laboratoire de Chimie de l'Environnement, équipe IRA (Instrumentation et Réactivité Atmosphérique)

Adresse mail : anne.monod@univ-amu.fr

Choix de cinq publications récentes - les doctorants et post-doctorants encadrés ou co-encadrés par A Monod sont indiqués par une *, le ou les auteur(s) correspondant(s) est (sont) souligné(s) :

1/ Formenti, P., B. D'Anna, C. Flamant, M. Mallet, S.J. Piketh, K. Schepanski, F. Waquet, F. Auriol, G. Brogniez, F. Burnet, J. Chaboureaud, A. Chauvigné, P. Chazette, C. Denjean, K. Desboeufs, J. Doussin, N. Elguindi, S. Feuerstein, M. Gaetani, C. Giorio, D. Kopper, M.D. Mallet, P. Nabat, **A. Monod**, F. Solmon, A. Namwoonde, C. Chikwililwa, R. Mushi, E.J. Welton, and B. Holben. The Aerosols, Radiation and Clouds in Southern Africa Field Campaign in Namibia: Overview, Illustrative Observations, and Way Forward. Bull. Amer. Meteor. Soc., 100, 1277–1298, 2019

2/ Brun N.*, González-Sánchez J.M*, Demelas C., Clément J.L., **Monod A.** A fast and efficient method for the analysis of α -dicarbonyl compounds in aqueous solutions: development and application. *Chemosphere*, 319, 137977, 2023

3/ González-Sánchez J.M*, Huix-Rotllant M., Brun N.*, Morin J., Demelas C., Durand A., Ravier S., Clément J.L., **Monod A.** Direct formation of HONO through aqueous-phase photolysis of organic nitrates. *Atmos. Chem. Phys.*, 23, 15135–15147, 2023

4/ Brun N.*, González-Sánchez J.M*, Ravier S., Temime-Roussel B., Brigante M., Mailhot G., Clément J.L., **Monod A.** Online headspace monitoring of volatile organic compounds using proton transfer reaction-mass spectrometry: application to the multiphase atmospheric fate of 2,4-hexadienedial. *Talanta*, 276, 126176, 2024

5/ Brun, N.*, Kumar Mandariya, A., Wu, J.* , Xu, J.* , Rocco M., Poulain, L., Cazaunau, M., Berge, A., Pangui, E., Temime-Roussel, B., Picquet-Varrault, B., Clément, J.L., Gratien, A., Formenti, P., Schaefer, T., Tilgner, A., Herrmann, H., Doussin, J.F., **Monod, A.** On-line speciation of glyoxal multiphase reactions on deliquesced ammonium sulfate particles. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2025.

Thèses encadrées ou co-encadrées au cours des quatre dernières années*

1/ Nom de l'étudiant : Nicolas Brun Titre du travail : Photochimie multiphasique des composés organiques polyfonctionnels dans l'atmosphère Directeurs de thèse : A. Monod Situation actuelle : en cours	Type d'allocation : école doctorale ED251 Programme finançant la recherche: projet ANR-PRCI PARAMOUNT Dates : 1 ^{er} octobre 2019 – 16 décembre 2024 Nb de publications internationales: 6 publiées + 1 soumise % encadrement: 50
2/ Nom de l'étudiant : Jim Grisillon Titre du travail : INvestigation of atmoSpheric cloud-Particle Interactions with cross-disciplinary student Research Experiences Encadrement : Fabien Robert-Peillard / A. Monod Situation actuelle : en cours	Type d'allocation : CNRS Programme finançant la recherche: projet ANR-PRCI « ORACLE » et projet CNRS-univ Arizona « INSPIRE » Dates : 1 ^{er} octobre 2022 – en cours Nb de publications internationales: 1 publiée + 1 soumise + 3 en préparation % encadrement: 50
3/ Agathe Gérardin Titre du travail : Caractérisation physico-chimique des interactions aérosols-nuages en milieu aride Encadrement : Fabien Robert-Peillard / A. Monod Situation actuelle : en cours	Type d'allocation : école doctorale ED251 Programme finançant la recherche: projet ANR-PRCI AEROFOG Dates : 1 ^{er} octobre 2023 – en cours Nb de publications internationales: 1 publiée + 2 en préparation % encadrement: 50
4/ Fatou Mame Paye Titre du travail : Emissions atmosphériques de Composés Organiques Volatils (COV) des espèces végétales urbaines en Méditerranée Encadrement : Julien Kammer / A. Monod Situation actuelle : en cours	Type d'allocation : ANR JCJC VESPA Programme finançant la recherche: projet ANR JCJC VESPA Dates : 1 ^{er} novembre 2024 – en cours Nb de publications internationales: 3 en préparation % encadrement: 50
19/ Orphéas Solidakis Titre du travail : SURFACTIVE : étude de l'influence des Surfactants atmosphériques et des PFAS sur l'activation des gouttelettes de nuages dans le cadre du changement climatique Encadrement : Junteng Wu / A. Monod Situation actuelle : en cours	Type d'allocation : CNRS Programme finançant la recherche : projet ANR-PRCI AEROFOG et projet CNRS SURFACTIVE Dates : 1 ^{er} octobre 2025 – en cours Nb de publications internationales: 1 en préparation % encadrement: 50

Autre directeur proposé (éventuellement)*