



**HAL**  
open science

# Développement d'une chaîne automatique d'écriture de schémas chimiques explicites et réduits adaptés à l'étude de la pollution photooxydante aux différentes échelles

Sophie Laval-Szopa

## ► To cite this version:

Sophie Laval-Szopa. Développement d'une chaîne automatique d'écriture de schémas chimiques explicites et réduits adaptés à l'étude de la pollution photooxydante aux différentes échelles. Océan, Atmosphère. Université Paris XII Val de Marne, 2003. Français. NNT: . tel-00006599

**HAL Id: tel-00006599**

**<https://theses.hal.science/tel-00006599>**

Submitted on 28 Jul 2004

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

présentée à l'Université Paris 12  
pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences  
Spécialité : Chimie de la Pollution Atmosphérique  
par

**Sophie LAVAL-SZOPA**

## Développement d'une chaîne automatique d'écriture de schémas chimiques explicites et réduits adaptés à l'étude de la pollution photooxydante aux différentes échelles

Soutenue le 18 décembre 2003

Composition du jury :

Bernard AUMONT	Co-Directeur de thèse
Gilles BERGAMETTI	Directeur de thèse
Christian GEORGE	Rapporteur
Vincent-Henri PEUCH	Rapporteur
Sasha MADRONICH	Examineur
Robert VAUTARD	Examineur - Président du jury



Je tiens tout d'abord à remercier les rapporteurs de cette thèse, Christian GEORGE et Vincent-Henri PEUCH pour l'attention qu'ils ont portée à ce travail. Je remercie également Sasha MADRONICH et Robert VAUTARD d'avoir accepté de participer à ce jury. Je remercie tout particulièrement Sasha MADRONICH qui a lu cette thèse bien qu'elle soit en français et qui a traversé l'Atlantique pour ma soutenance.

C'est au tour de Bernard AUMONT et Gilles BERGAMETTI d'être remerciés tout d'abord pour m'avoir fait confiance et m'avoir proposé cette thèse mais également pour m'avoir encadré tout au long de cette thèse avec bienveillance et sympathie. Je les remercie des relectures attentives du manuscrit et de leurs nombreux conseils avisés pour la soutenance notamment (même si j'ai "bataillé", comme ils disent!).

Je remercie tout particulièrement Bernard, dont j'ai partagé le bureau durant ces trois ans, pour sa patience et son plaisir immodéré à expliquer la chimie. Ce voisinage nous a permis d'avoir de nombreuses conversations plus ou moins fructueuses (et plus ou moins philosophiques!).

Bien évidemment, je me dois de remercier également l'ensemble des membres du groupe de modélisation (Grumo pour les intimes). Ils ont tous joué un rôle direct ou indirect dans l'aboutissement de ce travail par l'ambiance chaleureuse qu'ils ont contribué à faire vivre. Plus particulièrement, je pense à Béatrice et Christophe pour leur gentillesse et leur humour et l'asile qu'ils m'ont souvent offert avant et après leur déménagement. Je remercie Catherine pour son exceptionnelle gentillesse et Bernadette (assimilée au groupe!) avec qui j'ai traversé cet étrange mois d'août caniculaire. Je remercie Marie qui m'a souvent proposé son aide dans les dernières semaines difficiles et Benoît qui a pillé mon tiroir-garde-manger. Et puis, je ne peux pas clore ce paragraphe sans un petit mot pour Laurent qui a fait preuve de pédagogie pour me convertir de manière irréversible au petit monde Linuxien et à ses utilitaires et langages en tout genre, ainsi que pour son soutien et son amitié durant cette longue dernière année semée d'embûches.

Je remercie les gens souriants et sympathiques du LISA, étudiants ou permanents.

J'en profite pour faire une petite bise à ma famille et à mes amis. Mon dernier MERCI va à Cyril pour ses encouragements précoces et continus et pour tout le reste ...



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>i</b>
<b>1 Objectif et Méthodes</b>	<b>1</b>
1.1 Ozone troposphérique . . . . .	1
1.2 Hétérogénéité spatiale des précurseurs . . . . .	5
1.3 Impact de l'hétérogénéité des précurseurs sur la chimie . . . . .	5
1.4 Description des différents milieux par des schémas chimiques . . . . .	10
1.5 Interactions entre les différents milieux . . . . .	11
1.6 Représentation de la chimie du système HOx/NOx/COV . . . . .	13
1.7 Objectifs et méthodes de ce travail . . . . .	14
<b>2 Le générateur automatique de schémas chimiques</b>	<b>17</b>
2.1 Intérêts d'un tel programme . . . . .	17
2.2 Principes d'élaboration . . . . .	18
2.3 Fonctionnement 'technique' . . . . .	18
2.4 Constantes cinétiques et mécanismes réactionnels . . . . .	21
2.4.1 Espèces "à l'état quasi-stationnaire" . . . . .	22
2.4.2 Réactions d'initiation . . . . .	24
2.4.2.1 Réactions avec OH . . . . .	24
2.4.2.2 Réactions avec NO <sub>3</sub> . . . . .	29
2.4.2.3 Réactions avec O <sub>3</sub> . . . . .	38
2.4.2.4 Décomposition thermique . . . . .	45
2.4.2.5 Photolyse . . . . .	46
2.4.3 Évolution des peroxy . . . . .	56
2.4.3.1 Les peroxy . . . . .	56
2.4.3.2 Les acylperoxy . . . . .	63
2.4.4 Évolution des Criegee . . . . .	65
2.4.5 Évolution des alcoxy . . . . .	75
2.5 Quelques chiffres . . . . .	82
2.6 Conclusion . . . . .	82
<b>3 Le schéma de référence</b>	<b>85</b>
3.1 Chimie inorganique . . . . .	85
3.2 Chimie du méthane et des espèces à un carbone . . . . .	89
3.3 Choix de COV primaires représentatifs . . . . .	91
3.3.1 Objectif . . . . .	91

3.3.2	Spéciation des émissions de COV anthropiques . . . . .	92
3.3.3	Choix des COV naturels . . . . .	95
3.4	Initiation de l'oxydation des espèces cycliques . . . . .	95
3.4.1	Mécanismes paramétrés de Carter pour l'oxydation des aromatiques . . . . .	97
3.4.2	Adaptation du schéma de Carter pour les espèces cycliques . . . . .	98
3.5	Remplacement par isomères . . . . .	98
3.6	Conclusion . . . . .	114
<b>4</b>	<b>Les scénarios pour l'évaluation des réductions</b>	<b>115</b>
4.1	Le modèle de boîtes . . . . .	115
4.2	Les scénarios retenus . . . . .	116
4.2.1	Forçages Physiques . . . . .	120
4.2.2	La photolyse . . . . .	121
4.2.3	Les conditions initiales et l'air advecté . . . . .	121
4.2.4	Les émissions . . . . .	122
4.3	Évaluation du schéma de référence . . . . .	124
4.4	Conclusion . . . . .	128
<b>5</b>	<b>Les réductions</b>	<b>129</b>
5.1	Objectif des réductions . . . . .	129
5.2	Diminution du nombre de classes de peroxy . . . . .	130
5.3	Réduction par opérateurs chimiques . . . . .	135
5.3.1	Mise en œuvre . . . . .	138
5.3.1.1	Réactions avec HO <sub>2</sub> et réactivité des hydroperoxydes . . . . .	140
5.3.1.2	Les Nitrates . . . . .	141
5.3.1.3	Le cas des acyls peroxy - Les PAN, Acides Carboxyliques et Peroxy-acides . . . . .	142
5.3.1.4	Traitement en parallèle des conversions NO/NO <sub>2</sub> . . . . .	143
5.3.2	Automatisation . . . . .	144
5.4	Regroupement des espèces . . . . .	147
5.4.1	Agrégation des espèces primaires . . . . .	148
5.4.2	Regroupement des espèces secondaires . . . . .	151
5.4.3	Bilan des réductions . . . . .	153
5.5	Résultats pour chacun des scénarios . . . . .	153
5.5.1	Scénarios urbains et régionaux . . . . .	154
5.5.2	Scénario urbain sans advection . . . . .	160
5.5.3	Scénarios "panaches continentaux" . . . . .	162
5.5.4	Scénario en conditions de "troposphère libre" . . . . .	167
5.5.5	Conclusion . . . . .	169
	<b>Conclusion</b>	<b>171</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>175</b>

<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	7
<b>ANNEXES</b>	<b>185</b>
<b>Constantes de vitesse tabulées du générateur</b>	<b>185</b>
<b>Enthalpie de groupes pour la méthode de Benson</b>	<b>195</b>
<b>Paramétrisation du dépôt sec</b>	<b>199</b>
<b>Résultats des réductions</b>	<b>201</b>
<b>Le schéma chimique réduit</b>	<b>223</b>





# Introduction

A toutes les échelles géographiques, la réactivité des COV<sup>1</sup>, émis par les processus anthropiques et biogéniques dans l'atmosphère, est couplée à la chimie des Ox-NOx-HOx<sup>2</sup> qui contrôle la capacité oxydante de la troposphère. L'oxydation de ces COV a des répercussions à différentes échelles :

- à l'échelle régionale (à proximité des zones fortement émettrices de NOx et COV), elle entraîne le développement de panaches d'ozone (smog photochimique) chargés en espèces réactives et potentiellement toxiques.
- à l'échelle continentale, elle entraîne des dépôts acides et la formation d'aérosols organiques secondaires (Atkinson 2000 [1]).
- à l'échelle globale, la réactivité du système CO, NOx et COV contrôle l'abondance de l'ozone et la capacité oxydante (OH) de la troposphère. Ces polluants agissent alors de manière indirecte comme gaz à effets de serre en permettant notamment la formation d'ozone troposphérique ou en changeant la durée de vie du méthane, composé organique le plus abondant de l'atmosphère (IPCC 2001 [2]).

Les espèces traces produites à une échelle donnée vont pouvoir interagir sur les processus ayant lieu aux autres échelles : soit directement par le transport d'ozone et de NOx, soit indirectement par le transport d'espèces capables de piéger temporairement des espèces clés pour l'activité du système Ox-NOx-COV et de les restituer dans des atmosphères éloignées des sources d'émissions (Parrish *et al.* 1993 [3], Moxim *et al.* 1996 [4], Jacob *et al.* 1999 [5], Fiore *et al.* 2002 [6], Li *et al.* 2002 [7], Stohl *et al.* 2002 [8]).

Ainsi, Langmann et Bauer 2002 [9] ont montré l'importance d'une bonne représentation des concentrations de fond d'ozone pour reproduire avec précision les pics d'ozone à l'échelle régionale. Or, ces concentrations de fond dépendent à la fois de la production photochimique dans la couche de mélange et la troposphère libre mais également de phénomènes de larges échelles tels que les intrusions stratosphériques, les événements convectifs ou le transport sur de longues distances.

Parallèlement, l'oxydation des COV à proximité des sources produit des espèces vecteurs de NOx (nitrates organiques ou PAN<sup>3</sup>) ou de HOx (aldéhydes, hydroperoxydes) qui vont pouvoir transporter de la réactivité potentielle vers des atmosphères éloignées des sources d'émissions.

La modélisation numérique permet de reproduire les variations spatio-temporelles des concentrations des espèces traces en prenant en compte les émissions de précurseurs (COV et NOx), le transport de ces espèces par les phénomènes de diffusion, de dépôt, d'advection et de

---

<sup>1</sup>Composés Organiques Volatils

<sup>2</sup>Ox=ozone et oxydants, NOx=NO+NO<sub>2</sub>, HOx=radicaux OH et HO<sub>2</sub>

<sup>3</sup>Peroxy Acétyl Nitrate

convection et les modifications chimiques en fonction des forçages physiques (apport d'énergie par la chaleur et le flux actinique, pression, contenu en eau).

Certains modèles actuels permettent de simuler simultanément plusieurs échelles spatiales. C'est le cas notamment du modèle MOCAGE<sup>4</sup>, en cours de développement à Météo-France, qui possède trois maillages imbriqués. Ce type de modèle permet alors de représenter les interactions entre les différentes échelles spatiales tant du point de vue chimique que physique.

L'une des composantes de ces modèles est la prise en compte des réactions chimiques qui vont avoir lieu au sein des masses d'air. Cette réactivité chimique est décrite dans ces modèles par le schéma chimique qui regroupe une liste de réactions chimiques et leurs constantes de vitesse associées. Ces schémas chimiques ne peuvent décrire exhaustivement l'ensemble des réactions susceptibles de se produire en phase gazeuse dans la troposphère. En effet, la seule description de l'oxydation totale de l'octane en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O nécessite l'écriture de plusieurs millions de réactions impliquant plus d'un million d'espèces. De plus, au vu de la diversité des hydrocarbures émis, la description explicite de la chimie troposphérique impliquerait l'intégration de systèmes différentiels dont les coûts de calcul seraient irréalistes au sein de modèles tridimensionnels.

En conséquence, les schémas chimiques employés dans ces modèles sont nécessairement réduits. Comme nous le verrons dans le premier chapitre, les processus chimiques dominants diffèrent en fonction de la disponibilité en précurseurs (COV et NO<sub>x</sub>). Il est alors possible, pour un schéma visant à décrire une échelle particulière, de ne prendre en compte que les réactions clés pour cette échelle. Les réductions des schémas chimiques dépendent donc des problématiques que visent à étudier les modèles et donc des échelles spatiales (*i.e.* maillage du modèle) et temporelles de ces modèles.

L'apparition récente de modèles multi-échelles pose alors le problème de l'adaptation des schémas chimiques existants, développés pour une échelle spécifique, à une utilisation dans des modèles dont l'objectif est de couvrir l'ensemble des processus gouvernant les systèmes HO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub>/COV aux différentes échelles.

Ce travail de thèse a pour objectif de créer un schéma chimique représentant les processus clés aux différentes échelles de la chimie HO<sub>x</sub>/NO<sub>x</sub>/COV aux latitudes moyennes et tropicales de l'hémisphère nord. Les biais induits par les réductions de ce schéma seront évalués par rapport à un schéma de référence. Ce schéma de référence, construit sur les données expérimentales les plus à jour, décrit la chimie impliquée dans l'oxydation des COV de manière explicite.

Cette étude a en particulier nécessité le développement d'un outil original qui permet l'écriture automatique et la remise à jour rapide des schémas chimiques explicites et réduits à l'apparition de nouvelles constantes cinétiques ou de relations de structure-réactivité mais également pour de nouvelles émissions, de nouvelles hypothèses de réduction ou de nouvelles problématiques.

---

<sup>4</sup>MOdèle de Chimie Atmosphérique à Grande Échelle

Ce travail sera exposé en 5 chapitres :

Le premier chapitre a pour objectif d'introduire les comportements chimiques du système COV-HOx-NOx en phase gazeuse aux différentes échelles spatiales. Il présente ensuite la méthode retenue pour développer un schéma chimique à même de simuler ces différents comportements.

Le second chapitre présente le système expert développé pour l'écriture automatique de schémas chimiques explicites de l'oxydation des COV dans la phase gazeuse troposphérique.

Le troisième chapitre décrit la construction du schéma explicite développé à partir du système expert. Celui-ci servira de référence pour l'évaluation des biais induits par les réductions des schémas chimiques.

Le modèle et les scénarios utilisés pour évaluer les réductions mises en place dans les schémas chimiques sont décrits dans le quatrième chapitre.

Enfin, le cinquième chapitre est consacré aux réductions de ce schéma explicite et à la formulation d'un schéma réduit adapté aux différentes échelles.



# Chapitre 1

## Développement d'un schéma chimique réduit pour la modélisation multi-échelles de la chimie photooxydante troposphérique - Objectif et Méthodes

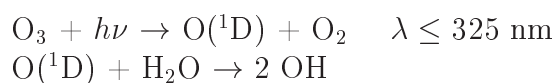
Les processus pilotant la chimie photooxydante troposphérique aux différentes échelles spatiales diffèrent avec la variété des précurseurs (COV) et la disponibilité des catalyseurs (NOx) de cette chimie. Une description littérale de ce système chimique impliquerait plusieurs millions de composés et de réactions. En raison des capacités et des temps de calcul, la prise en compte de l'ensemble des réactions chimiques en phase gazeuse mises en jeu dans la troposphère est actuellement impossible dans les modèles tridimensionnels. Les schémas chimiques destinés à simuler en 3D les champs de photooxydants dans la troposphère sont donc systématiquement réduits à une centaine d'espèces et à environ 200 réactions.

L'objet de ce travail est de construire un nouveau schéma chimique, à même de reproduire les étapes clés de la chimie du système HOx/NOx/COV aux différentes échelles spatiales troposphériques et dont les biais introduits par les réductions soient connus pour les différents milieux.

### 1.1 Oxydation des COV dans la troposphère - Interactions avec le système Ox/NOx

#### ◇ Un cas simple : l'oxydation du méthane

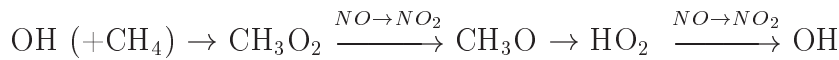
Levy [10] a montré, en 1971, l'importance de la photolyse de l'ozone dans la troposphère. En effet, cette photolyse de l'ozone par les radiations UV produit des atomes excités  $O(^1D)$  qui vont conduire à la formation de radicaux OH selon les réactions suivantes :



Ces radicaux OH vont alors agir comme "détergents" de l'atmosphère en initiant bon nombre d'oxydations de composés organiques rejetés dans l'atmosphère par les processus naturels ou les activités anthropiques. C'est l'efficacité de cette réaction d'initiation qui conditionne le plus

souvent les temps de vie des espèces primaires au sein de la troposphère.

Cette oxydation est décrite pour le méthane sur la figure 1.1. On retrouve, à gauche du graphique, l'initiation radicalaire par la photolyse de l'ozone. Le radical hydroxyl ainsi formé, réagit alors avec le méthane pour former le méthylperoxy ( $\text{CH}_3\text{O}_2$ ). En présence de quantités suffisantes de NO (en traits continus sur la figure), l'oxydation du méthane permet deux conversions de NO en  $\text{NO}_2$  : la première directement par le méthylperoxy ( $\text{CH}_3\text{O}_2$ ) formé lors de l'initiation de l'oxydation par OH, la seconde par réaction de  $\text{HO}_2$  en OH.  $\text{NO}_2$  est alors photolysé en NO et  $\text{O}(^3\text{P})$ , ce dernier réagissant avec  $\text{O}_2$  pour former une molécule d'ozone. Cette oxydation conduit ainsi à la formation de deux molécules d'ozone. Un composé carbonylé (le formaldéhyde) est formé dans cette voie qui conduit à la production d'ozone. Ce composé pourra à son tour, au travers d'un cycle photochimique semblable, produire de l'ozone. On notera également sur cette figure que les radicaux OH engagés dans cette oxydation sont restitués grâce au recyclage suivant, effectué par les NOx :



Lorsque les quantités de NO sont très faibles (en pointillés sur la figure), le méthylperoxy réagit préférentiellement avec  $\text{HO}_2$  pour former un méthylhydroperoxyde ( $\text{CH}_3\text{OOH}$ ). Cette consommation de radicaux  $\text{HO}_2$  et OH (lors de l'initiation), correspond de fait à une consommation d'ozone (OH provenant de la photolyse de l'ozone). Ce régime de destruction de l'ozone est atteint pour des concentrations en NO de l'ordre de 3 à 8 ppt à la surface et de 20 ppt à la tropopause [11].

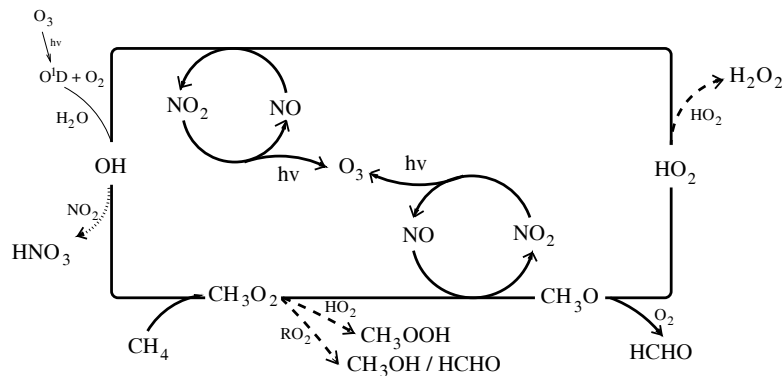


FIG. 1.1 – Schéma simplifié de l'oxydation du méthane en phase gazeuse

A l'extrême, si les concentrations en NOx deviennent trop importantes, la réaction de OH avec  $\text{NO}_2$  pour former  $\text{HNO}_3$  (en pointillés sur le graphique) va concurrencer l'initiation de l'oxydation du méthane et ralentir la production d' $\text{O}_3$ . En consommant des radicaux, elle constitue, elle aussi, une terminaison radicalaire.

La production d'ozone dans la troposphère est donc fortement conditionnée par la quantité de NO disponible.

### ◇ Qu'en est-il pour les COV supérieurs ?

Les composés organiques volatils sont émis sous de très nombreuses formes : alcanes, alcènes, alcynes, aromatiques pour les hydrocarbures simples et cétones, alcools, éthers et esters entre autres pour les formes oxydées. Ces différents types de composés diffèrent non seulement par leur fonctionnalisation mais également par leur longueur de chaîne qui leur confère des réactivités différentes (en terme de vitesse de réaction mais également de mécanismes réactionnels).

L'oxydation d'un hydrocarbure simple, le n-pentane, est représentée sur la figure 1.2, page 4. Cette figure montre le grand nombre d'intermédiaires réactionnels impliqués dans cette oxydation. Cependant, malgré la complexité apparente de cette oxydation, on peut identifier, pour chacun des COV, des étapes similaires :

- Une **initiation**, le plus souvent par OH, qui conduit principalement à la formation de peroxydes. Pour les aldéhydes et les alcènes, cette initiation peut également être effectuée, la nuit, par le radical  $\text{NO}_3$ . Les alcènes subissent également une initiation par addition de l'ozone sur la double liaison. Enfin, une partie des COV secondaires contiennent des fonctions chromophores et peuvent ainsi être photolysés. C'est le cas principalement des aldéhydes mais aussi des cétones, nitrates, composés de type PAN<sup>1</sup> et hydroperoxydes<sup>2</sup>. Cette photolyse va alors permettre une production importante de radicaux et la restitution, pour les nitrates et les PAN, de  $\text{NO}_2$ .
- La réduction des **peroxydes**<sup>3</sup> par NO en alcools conduisant à une conversion de NO en  $\text{NO}_2$ . Cette réduction est concurrencée par la formation de nitrates organiques et de PAN et les réactions de recombinaisons.
- Les **alcools**<sup>4</sup> vont réagir en partie avec l'oxygène pour former des composés carbonyles et  $\text{HO}_2$  ou se décomposer pour donner un peroxyde et un composé carbonyle. Ils peuvent également, pour les COV dont la chaîne carbonée est suffisamment longue, s'isomériser produisant ainsi un peroxyde portant une fonction alcool.

La cinétique et les mécanismes réactionnels de l'oxydation des COV seront présentés plus en détail dans le chapitre 2.

L'interaction entre l'oxydation des COV et la production d'ozone catalysée par les NOx est représentée en rouge sur la figure 1.2.

---

<sup>1</sup>composés portant une fonction  $-\text{C}(=\text{O})\text{OONO}_2$

<sup>2</sup>composés portant une fonction  $-\text{OOH}$

<sup>3</sup>composés radicalaires de type R-OO.

<sup>4</sup>composés radicalaires de type R-O.



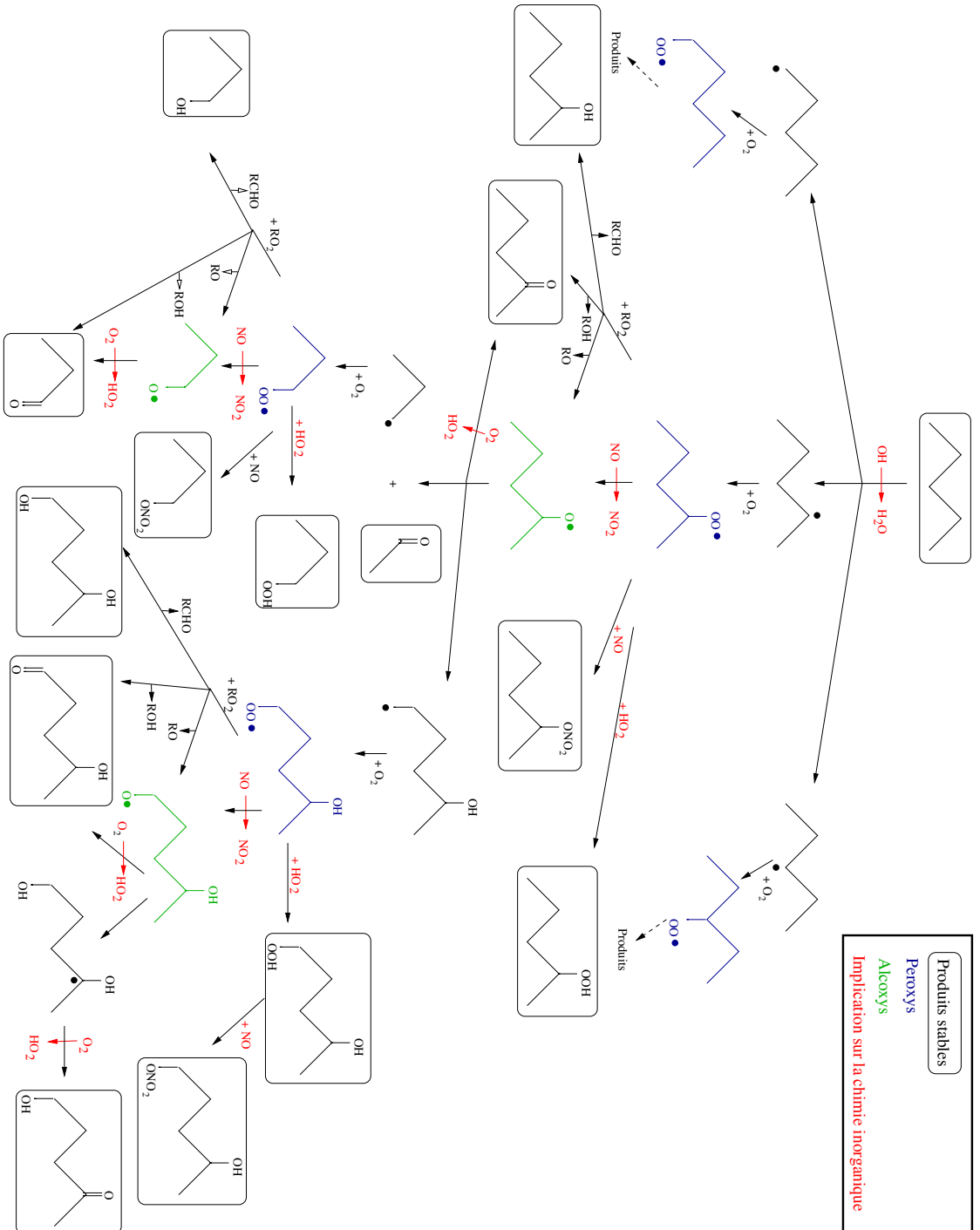


FIG. 1.2 – Oxidation du pentane (jusqu'à la première génération de produits secondaires stables)

## 1.2 Hétérogénéité spatiale des précurseurs

L'importance et la complexité de chacune des étapes d'oxydation des COV (initiation, chimie des peroxydes, chimie des alcoxydes) dépendent du milieu considéré. En effet, les vitesses d'initiation vont dépendre de la nature des COV oxydés tandis que les rapports de branchement<sup>5</sup> vont être fonction des concentrations de NOx. Or, la répartition des COV et des NOx dans la troposphère est hétérogène.

L'hétérogénéité spatiale des concentrations de COV non méthaniques est due à la disparité géographique de leurs sources et à leur réactivité chimique qui fait varier leur temps de vie de plusieurs mois (éthane) à quelques heures (terpènes). Ces COV ont à la fois des sources naturelles et anthropiques. Les COV anthropiques sont majoritairement émis par la combustion de la matière organique fraîche et fossile et les procédés chimiques et pétrochimiques. Ceci concerne donc principalement les activités de transport, des industries chimiques et pétrochimiques et la combustion de la biomasse. Les sources naturelles sont constituées par des processus biogéniques. De nombreux COV sont ainsi émis par la végétation (isoprène, terpènes et composés oxygénés), l'océan (éthane, propane, éthène et propène notamment) et mineure le sol (éthène) [12] [13].

Bien que les émissions anthropiques soient minoritaires ( $\sim 10\%$ ) [14] dans le bilan global des émissions d'hydrocarbures non méthaniques (NMHC), la concentration de ces émissions dans les zones fortement industrialisées (principalement dans l'hémisphère nord), simultanément émettrices de NOx, donne lieu à des formations rapides d'ozone dans ces régions à forte densité de population.

Dans la troposphère, les NOx sont émis principalement sous forme de NO lorsqu'une source suffisamment énergétique (combustion, éclair) permet la rupture du diazote atmosphérique ou par libération de l'azote organique présent dans les combustibles. Ils sont principalement d'origine anthropique ( $\sim 76\%$ ) [14], issus de la combustion de la biomasse et de matières fossiles (c'est le cas particulièrement des transports routier et aérien) et de l'oxydation de l'ammoniac. Les sources naturelles, qui contribuent à hauteur de 24% environ [14] au total émis à l'échelle globale, sont principalement les éclairs (en particulier aux tropiques), les émissions par les sols et l'apport depuis la stratosphère [14]. La durée de vie des oxydes d'azote est de l'ordre de six heures dans la couche limite et de 10 jours au niveau de la tropopause [14]. Les concentrations de NOx sont en conséquence beaucoup plus élevées à proximité des régions sources. Ces concentrations varient de quelques dizaines de ppt dans les zones éloignées à plusieurs dizaines de ppb dans les zones urbaines à peri-urbaines.

## 1.3 Impact de l'hétérogénéité spatiale des concentrations de précurseurs sur l'oxydation des COV

Cette hétérogénéité spatiale des précurseurs entraîne des comportements chimiques distincts (*i.e.* pilotés par des réactions différentes et conduisant à différents "régimes chimiques" quant à

---

<sup>5</sup>Lorsque, pour une espèce, il y a concurrence entre plusieurs réactions possibles, on appelle rapport de branchement la proportion d'une voie d'évolution par rapport aux autres voies d'évolution possibles pour cette espèce.

la production/consommation d'ozone). Ainsi, le tableau 1.1 indique, pour les principales régions de la troposphère, les termes globaux de production, perte et le bilan net d'ozone en été.

TAB. 1.1 – *Production, perte et bilan net d'ozone (exprimés en  $10^{28}$  molécule.s<sup>-1</sup>) à l'échelle globale pour les régions importantes de la troposphère, en été (d'après Brasseur et al. 1999 [11])*

	Production	Perte	Bilan net	Part de ce réservoir troposphérique vis à vis de O <sub>3</sub>
Couche limite industrielle (0 à 1.5 km)	26	18	8	1%
Couche limite océanique (0 à 0.5 km)	0	20	-20	<5%
Couche limite continentale propre (0 à 1.5 km)	?	?	?	<5%
Troposphère libre (1 à 12 km)	96	89	7	>90%
Apport depuis la stratosphère	-	-	20	-

Ce tableau souligne l'importance de la couche limite industrielle vis à vis de la production nette d'ozone. Ainsi, bien que cette partie de la troposphère ne contienne qu'1% de l'ozone troposphérique, les flux de production et de consommation d'ozone y sont élevés et conduisent à une production nette du même ordre de grandeur que celle due à la troposphère libre. Enfin, on note que si la couche limite océanique est globalement un puits élevé d'ozone, il est du même ordre de grandeur que les intrusions d'ozone stratosphérique. Ces deux flux restent toutefois 4 à 5 fois inférieurs aux flux de production et consommation mis en jeu dans la troposphère libre. Compte tenu de sa charge en ozone et des flux qui y prennent place, ce réservoir contrôle majoritairement le budget troposphérique de l'ozone.

La suite de ce chapitre a pour objectif de montrer comment les différences liées à la disponibilité en précurseurs influencent les grands maillons de l'oxydation des COV et quelles répercussions elles impliquent quant à l'écriture de schémas chimiques pour chacun de ces milieux.

#### ◊ Influence du milieu considéré sur l'initiation

##### Disponibilité en HOx

Comme décrit précédemment, l'initiation de l'oxydation des COV se fait principalement par photolyse ou réaction avec OH. La disponibilité en radicaux HOx est donc cruciale pour démarrer la chimie du système Ox/NOx/COV et réguler le temps de vie des espèces primaires. Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, cette production se fait principalement par photolyse de l'ozone puis réaction de l'atome d'oxygène O<sup>1</sup>D avec H<sub>2</sub>O.

Cette formation de radicaux est donc conditionnée par la teneur en eau. Le contenu en vapeur d'eau diminuant avec la température, l'importance de cette voie de production des radicaux décroît avec l'altitude. Dans la **haute troposphère** (8 km jusqu'à la tropopause environ), la disponibilité en HOx est un point crucial. La photolyse des composés injectés par convection depuis la basse troposphère constitue alors une source significative de HOx. En effet, la prise en compte de la chimie inorganique et de l'oxydation du méthane et

du monoxyde de carbone ne suffisent pas à reproduire les quantités d'HOx effectivement mesurées dans la haute troposphère (Wennberg 1998 [15]), suggérant la présence d'autres sources primaires de radicaux HOx dans la haute troposphère. Ce déficit en OH simulé est en partie comblé par la prise en compte de la photolyse de l'acétone (Wennberg *et al.* 1998 [15]). Müller et Brasseur (1999 [16]) ont estimé cette source de radicaux entre 20 et 40 % au dessus de 40 ° N. D'autres composés transportés lors d'évènements convectifs sont sources de HOx, c'est le cas des peroxydes tels que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>OOH (Prather et Jacob 1997 [17]) injectés par convection au dessus des océans et des aldéhydes au dessus des continents (Müller et Brasseur 1999 [16]). La source de HOx dus aux hydroperoxydes et aux aldéhydes constituerait jusqu'à 50% du total dans les conditions les plus propices, *i.e.* en hiver, aux tropiques [16]. La quantification de ces sources de HOx est alors primordiale pour représenter la production d'ozone et l'influence des émissions de NOx par l'aviation subsonique.

Dans les **atmosphères éloignées des sources**, la photolyse du formaldéhyde, issu de la chimie du méthane et donc présent même dans les atmosphères reculées, constitue également une source importante de radicaux [11].

A **proximité des sources**, vont s'ajouter à la photolyse de l'ozone, la photolyse des composés secondaires de l'oxydation des hydrocarbures (aldéhydes), l'ozonolyse des alcènes et, dans une moindre mesure, la photolyse de l'acide nitreux (Aumont *et al.* 2003 [18]). Il importe donc dans ces milieux de reproduire du mieux possible, la formation et la photolyse des espèces secondaires et l'ozonolyse des alcènes.

#### Diversité des COV

Même en **atmosphères éloignées** (troposphère libre, couche de mélange océanique), la matière oxydable est toujours abondante ne serait ce que sous la forme de méthane (typiquement 1.7 ppm) et de monoxyde de carbone (de 50 à 150 ppb). Malgré l'abondance de méthane et son caractère ubiquiste, dans ces atmosphères, c'est, en raison de leurs vitesses d'oxydation respectives, l'oxydation du CO qui domine [11]. Sur la figure 1.3, sont représentés les processus prépondérants vis à vis de l'ozone : (i) dans le cas où suffisamment de NO est présent dans le milieu ; (ii) lorsque les niveaux de NO sont très faibles. Dans le premier cas, l'oxydation du monoxyde de carbone est analogue à celle du méthane mais ne produit qu'une molécule d'ozone par cycle d'initiation. Dans le second cas, la faible quantité de NO conduit à une réaction de HO<sub>2</sub> avec O<sub>3</sub> et donc à la consommation d'une molécule d'O<sub>3</sub> pour une molécule de CO oxydée en CO<sub>2</sub>. Dans une moindre mesure, O<sub>3</sub> est également consommé dans ce type d'atmosphère par réaction avec OH pour donner HO<sub>2</sub>.

Dans la **couche limite océanique**, de récents travaux indiquent également l'existence d'une photochimie produite par les composés halogénés, notamment IO (McFiggans 1999 [19]). Dans les conditions de l'hémisphère nord, ce composé mènerait, selon une étude menée avec un modèle de boîte par ces auteurs, à une destruction d'ozone journalière représentant de 4 à 13 % de celle résultant de la chimie menée par les HOx.

D'autres composés émis par l'océan tels que le diméthyl sulfide (DMS) ou des alcènes peuvent être oxydés par OH et potentiellement intervenir sur le bilan HOx/NOx/O<sub>3</sub>. Néan-

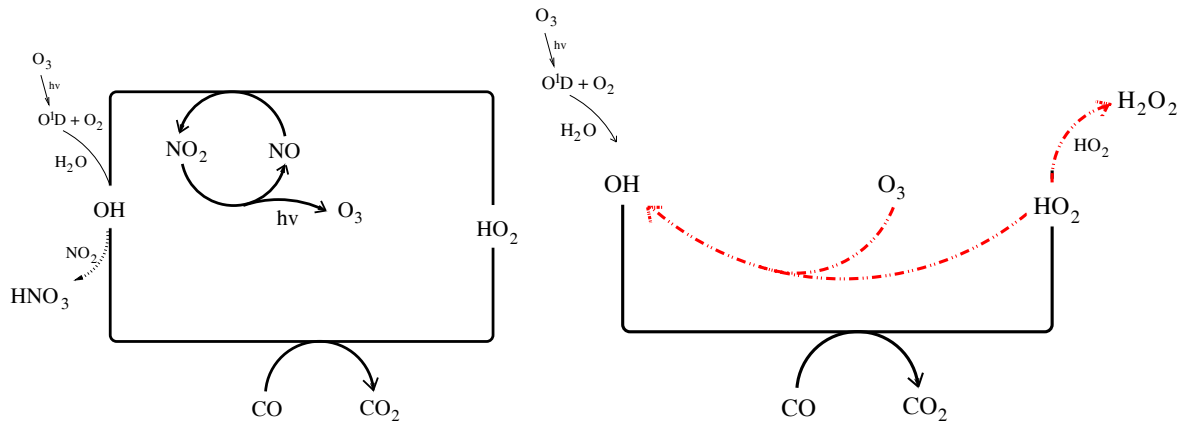


FIG. 1.3 – Schéma simplifié de l'oxydation du CO en phase gazeuse : à gauche, la production d'O<sub>3</sub> à fort et moyen niveaux de NO<sub>x</sub> ; à droite, la destruction d'O<sub>3</sub> à bas niveau de NO<sub>x</sub>

moins, si leur chimie peut s'avérer essentielle notamment du point de vue du cycle du soufre (pour le DMS), la chimie du système COV/HOx/NOx dans la couche limite océanique demeure malgré tout principalement pilotée par l'oxydation du monoxyde de carbone (environ 75% des réactions avec OH, [20]) et par l'oxydation du méthane.

Par diffusion turbulente, il faut de l'ordre d'un mois pour obtenir un mélange vertical des espèces émises sur l'ensemble de la troposphère et de l'ordre d'une semaine pour une ventilation homogène du sol jusqu'à la **moyenne troposphère**. Seuls les COV réagissant lentement dans la basse troposphère peuvent donc atteindre la haute troposphère en quantités suffisantes pour avoir un réel impact sur la chimie de cette partie de l'atmosphère. Cependant, comme pour les sources de HOx, des composés plus réactifs peuvent être transportés (à une échelle de temps de quelques minutes) de la surface vers la haute troposphère au travers d'événements convectifs (Finlayson-Pitts et Pitts 2000 [21] et références à l'intérieur) et agir comme sources de radicaux dans la troposphère libre.

Dans les **zones directement soumises aux émissions de COV** (anthropiques ou biogéniques), la complexité de la chimie est très différente et réside principalement dans le grand nombre de COV à traiter. A proximité des sources anthropiques, de très nombreux COV ont été identifiés. L'inventaire d'émissions anthropiques NAPAP<sup>6</sup> (non exhaustif) répertorie ainsi les émissions d'environ 600 COV différents [22]. Dans la couche limite rurale, à des distances importantes des zones polluées, les concentrations de COV d'origine anthropique sont faibles et ce sont alors les COV d'origine biogénique (isoprène et terpènes principalement) dont la réactivité vis à vis de OH, O<sub>3</sub> et NO<sub>3</sub> est importante qui permettent la production d'ozone.

Cette diversité des COV induit différentes vitesses de réactions avec OH, mais aussi le cas échéant avec NO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub> et par photolyse. Cette étape d'initiation est l'étape cinétiquement limitante dans l'oxydation des COV. La représentation de l'initiation des chaînes d'oxydation de ces COV conditionne la vitesse et la quantité de peroxy formés et donc la vitesse de

<sup>6</sup>National Acid Precipitation Assessment Programm

conversion de NO en NO<sub>2</sub>. De plus, la longueur de la chaîne carbonée de ces COV fait varier le nombre de conversions potentielles NO/NO<sub>2</sub> pour l'oxydation complète d'un COV en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

Pour reproduire la chimie générée par cette multitude de COV, la réduction des schémas chimiques repose, pour les milieux intermédiaires à pollués, sur le regroupement d'espèces chimiques sous un nombre restreint de composés (soit déjà existants, soit créés avec une nouvelle réactivité). Pour représenter au mieux, au sein de schémas chimiques, l'initiation de l'oxydation des COV tout en tenant compte de leur multitude, il est essentiel de s'attacher à reproduire la vitesse globale de cette initiation ( $\sum k_{i+OH}[COV]_i$ ) et à conserver le nombre potentiel de conversion NO/NO<sub>2</sub> même lors du regroupement des espèces chimiques.

#### ◊ Influence de la teneur en NOx sur la chimie des peroxydes

La quantité de NOx disponible dans un milieu conditionne les rapports de branchements dans la chimie des peroxydes. Ainsi, dans un **milieu riche en NOx**, les peroxydes vont majoritairement réagir avec NO pour former d'une part un alcoxy et par là même convertir NO en NO<sub>2</sub> et, d'autre part, un nitrate organique. Dans le cas particulier des acylperoxy (RC(=O)O<sub>2</sub>) (illustré sur la figure 1.4), formés notamment par réaction des espèces carbonylées avec OH, la réduction du peroxy en alcoxy avec conversion de NO en NO<sub>2</sub> est accompagnée d'une réaction de l'acyl peroxy avec NO<sub>2</sub> pour former du nitrate de peroxyacétyl (PAN) ou des composés analogues (portant la fonction -C(=O)OONO<sub>2</sub>). Ces espèces permettent le stockage de NOx, leur transport à basse température, puis leur restitution aux températures ambiantes. Dans ces zones, le plus généralement urbaines et péri-urbaines, les schémas chimiques peuvent ne prendre en compte que les réactions des peroxydes avec les NOx.

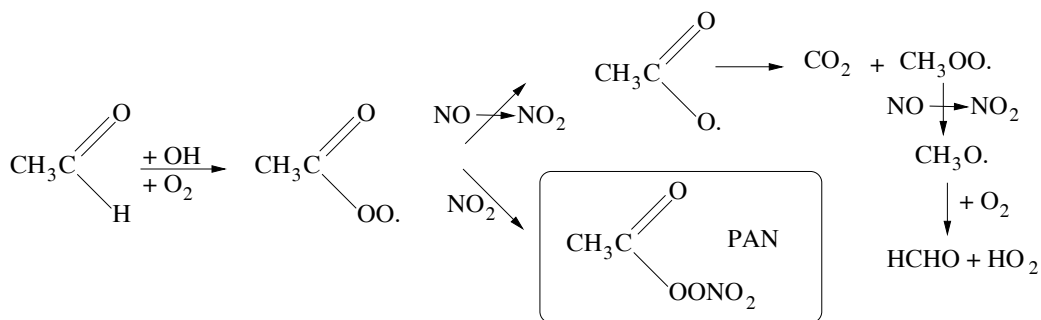


FIG. 1.4 – Formation de PAN lors de l'oxydation en milieu riche en NOx de l'acétaldéhyde

Au contraire, pour les **milieux intermédiaires à pauvres en NOx**, les réactions de recombinaisons des peroxydes avec HO<sub>2</sub> et avec les autres peroxydes ne peuvent plus être négligées. C'est elles en effet qui vont piloter la production ou la consommation d'ozone en concurrençant la conversion de NO en NO<sub>2</sub> par HO<sub>2</sub> ou les peroxydes, constituant un puits de radicaux. Dans ces atmosphères, la disponibilité en NOx est donc un frein à la production d'O<sub>3</sub>. Dans les régions situées à une distance de transport de plus d'une semaine des sources d'émissions, les concentrations en NOx sont principalement déterminées par le transport à longue distance des

nitrate organiques et en particulier des PANS [14].

Pour la troposphère libre, le nombre de mesures de NOx disponibles reste limité [11]. On sait cependant que les concentrations de NOx sont supérieures à celles rencontrées dans la couche limite océanique. La quantification du budget d’ozone dans cette partie de la troposphère reste très incertain au vu des difficultés à estimer correctement le transfert de NO depuis la couche de mélange et sa production par les éclairs.

Outre sa difficulté à produire des HOx, la haute troposphère se distingue par des concentrations de NOx relativement élevées (typiquement de 50 à 100 pptv d’après Jaeglé 2001 [23]) dues à ses sources (éclairs, convection, transport depuis la surface et la stratosphère et émissions des avions) et une présence majoritairement sous forme de NO qui réduit leur consommation par la réaction  $\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$ .

## 1.4 Description des différents milieux par des schémas chimiques

Comme nous venons de le voir, les processus pilotant la chimie troposphérique et plus particulièrement l’oxydation des COV et la régulation des concentrations en photooxydants diffèrent d’une échelle à l’autre. Ces différences, reprises dans le tableau 1.2, sont principalement liées à la disponibilité en oxydes d’azote.

TAB. 1.2 – Régimes chimiques en fonction de la teneur en NOx

Milieux concernés	Marin éloigné	Forêt tropicale éloignée	Rural	Urbain-suburbain
Niveaux de NOx (1)	20 à 40 ppt	20 à 80 ppt	0.2 à 10 ppb	10 à 1000 ppb
Régimes chimiques	Destruction d’ozone	Destruction ou production d’ozone (2)	Production d’ozone croît avec disponibilité en NOx et COV	Production d’ozone peut être inhibée par quantité de NOx
Difficultés pour la réduction des schémas chimiques	-	-	Grande diversité de COV	
Réductions des schémas chimiques	Peu de COV, chimie bien connue => Schémas explicites		RO <sub>2</sub> +NO ≫ RO <sub>2</sub> +RO <sub>2</sub> pas nécessaire de prendre en compte les recombinaisons des peroxy  Regroupement des COV sous des espèces vraies ou modèles	

(1) Seinfeld et Pandis 1998 [22]

(2) Il est généralement considéré qu’en dehors des zones polluées la transition entre destruction et production d’ozone se situe entre 20 et 75 ppt [4]

Il existe, pour des milieux spécifiques, des possibilités relativement simples de réduction des schémas chimiques :

★ Les atmosphères éloignées, couche limite marine et troposphère libre, impliquent (en dehors des événements de transports rapides comme la convection vers la troposphère libre) principalement le méthane, le monoxyde de carbone, les hydrocarbures légers à temps de vie longs (comme l’éthane ou l’acétone) et les espèces inorganiques. Cette chimie de fond est relativement bien établie et documentée (revues de De More *et al.* 1997 [24] et 2000 [25] et

Atkinson *et al.* 1997 [26] et 1999 [27]). Bien que cette chimie soit sensible aux réactions de recombinaisons pour les peroxy, l'écriture d'un schéma chimique pour ce milieu peut se faire explicitement sans problème majeur. Cependant, Müller et Brasseur (1999 [16]), soulignent, au vu de l'importance des COV (comme l'acétaldéhyde) comme sources de radicaux dans leurs simulations, la nécessité de schémas plus détaillés que ceux actuellement utilisés pour étudier la chimie de la haute troposphère.

★ Lorsque l'on cherche à reproduire spécifiquement les productions d'ozone en aval des sources anthropiques (modèles d'échelle régionale), de nombreux COV sont à considérer. Néanmoins, les fortes concentrations en oxydes d'azote, dues à la proximité des sources, permettent de simplifier aisément un pan de la chimie, à savoir les réactions de recombinaisons des peroxy. Dans ce cas, on peut se satisfaire de décrire leur évolution uniquement par réaction avec les NOx.

★ Cependant, la troposphère compte de nombreux milieux intermédiaires dans lesquels l'oxydation des COV anthropiques et celle des composés biogéniques à la fois primaires et secondaires vont intervenir. Pour ces zones, où la gamme de concentrations en NOx est extrêmement étendue, il n'est, de plus, pas possible de négliger les réactions de recombinaisons des radicaux peroxy qui vont concurrencer la voie de réaction avec NO. Cette diversité de COV à traiter et la nécessité de prendre en compte les réactions de recombinaisons des peroxy posent deux problèmes principaux : la taille des schémas chimiques résultants et la méconnaissance de bon nombre de mécanismes réactionnels. L'écriture d'un schéma chimique pour l'oxydation des COV dans des milieux intermédiaires de type "troposphère continentale" passe alors par le regroupement intense de COV sous des espèces modèles.

On comprend donc aisément pourquoi, jusqu'à présent, les schémas chimiques d'oxydation de la matière organique dans la troposphère étaient ciblés sur une échelle donnée. Ainsi, certains schémas chimiques sont destinés à l'étude de problématiques à l'échelle globale (*e.g.* HARVARD [28], IMAGES 5 [29]), d'autres à la reproduction de phénomènes aux échelles régionales (*e.g.* RACM [30], SAPRC99 [31], MELCHIOR [32], MOCA [33]). Le plus souvent, leur utilisation pour d'autres échelles s'avère hasardeuse au vu des réductions sur lesquelles ils ont été bâtis.

Un second problème se pose : ces milieux que nous avons jusqu'alors traités séparément ne sont pas des milieux clos mais interagissent les uns avec les autres comme l'ont montré de nombreuses études récentes.

## 1.5 Interactions entre les différents milieux

Il est établi depuis longtemps que les valeurs les plus fortes d'ozone sont observées à quelques kilomètres en aval des sources urbaines. La pollution photooxydante secondaire résultant de l'émission de précurseurs en zone urbaine atteint en effet son plein potentiel de production d'ozone lorsque le panache atteint la transition entre le régime limité par les COV<sup>7</sup> et celui limité par les NOx<sup>8</sup> (typiquement pour un rapport COV/NOx proche de 8) (Ciccioli *et al.* 1999 [34]). Le couplage entre l'échelle urbaine (via les émissions) et les fortes concentrations

---

<sup>7</sup>dans lequel l'initiation OH + COV est fortement concurrencée par le puits OH + NO<sub>2</sub>

<sup>8</sup>dans lequel il y a concurrence pour les peroxy entre réactions avec NO et recombinaisons



d'ozone à l'échelle régionale est donc évident.

Mais des interactions ont également lieu entre les échelles régionales et globales.

### • Influence des milieux pollués vers les milieux éloignés

Lelieveld *et al.* (2002, [35]) ont montré récemment que les augmentations des concentrations de  $\text{CH}_4$  et  $\text{NO}$  durant le dernier siècle ont fortement réduit les concentrations de  $\text{OH}$  dans la couche limite marine aux basses latitudes. Dans cette partie de la troposphère, le système est donc de plus en plus dépendant de l'advection d'oxydants pour maintenir la formation d' $\text{OH}$ . Comme le soulignent ces auteurs, le transport à grande échelle d'ozone et de ses précurseurs, notamment les  $\text{NO}_x$ , joue un rôle croissant dans le pouvoir oxydant de la troposphère de fond.

Par ailleurs, comme nous l'avons déjà mentionné, les espèces de type PAN, formées à proximité des sources de  $\text{NO}_x$ , permettent grâce à leurs temps de vie élevés aux basses températures, de redistribuer efficacement les  $\text{NO}_x$  dans les zones éloignées de leurs sources. Moxim *et al.* (1996 [4]) ont montré que la prise en compte de la chimie du PAN dans un modèle d'échelle globale augmente jusqu'à un facteur 5 les concentrations mensuelles moyennes de  $\text{NO}_x$  simulées dans la basse troposphère éloignée (océans Atlantique et Pacifique aux latitudes tropicales en hiver). En été, dans la basse troposphère, Moxim *et al.* observent jusqu'à un doublement des concentrations de  $\text{NO}_x$  lorsque le PAN est pris en compte (différence principalement centrée sur les moyennes latitudes océaniques). Ils ont identifié de nombreux événements de 1 à 2 jours pour lesquels, aux hautes et basses latitudes, les  $\text{NO}_x$  générés par le transport et la chimie des PAN vont entraîner une période de production d'ozone alors que les moyennes mensuelles de  $\text{NO}_x$  indiquent une consommation d'ozone. L'impact de cette chimie est, selon ces auteurs, mineur dans la moitié supérieure de la troposphère.

### • Influence des niveaux de fond d'ozone sur les milieux pollués

Ces dernières années, de nombreux auteurs se sont intéressés, à l'aide de modèles globaux, au transport intercontinental de pollution photooxydante et à l'influence de ce transport sur les concentrations d'ozone dans les zones soumises à cet apport. Ainsi, Li *et al.* (2002, [7]), ont simulé 5 années (1993-1997) à l'aide d'un modèle global (GEOS-CHEM, Bey *et al.* 2001 [28]), pour étudier le transport transatlantique d'ozone et son impact sur les concentrations d'ozone en surface en Europe et en Amérique du Nord. Ils ont ainsi montré que les émissions anthropiques nord-américaines conduiraient à une augmentation de 2 à 4 ppbv de l'ozone en surface en Europe continentale et jusqu'à 5 à 10 ppb lors d'événements prononcés de transports transatlantiques ouest  $\rightarrow$  est. Ces auteurs indiquent que 20% des dépassements des standards européens (55 ppbv, en moyenne sur 8 heures) n'auraient pas eu lieu durant l'été 1997 en l'absence d'émissions anthropiques en Amérique du Nord.

Les émissions anthropiques européennes contribueraient pour leur part à moins de 2 ppbv aux valeurs d'ozone de surface à Sable Island (Canada) et jusqu'à 5 à 10 ppbv durant les événements propices de transports transatlantiques est  $\rightarrow$  ouest.

Parallèlement, une étude de Fiore *et al.* (2002, [6]), par simulation numérique comprenant de nombreux traceurs, montre que les émissions anthropiques d'Asie et d'Europe augmenteraient de 4 à 7 ppb en moyenne les valeurs d'ozone estivales l'après-midi aux États-Unis.

Par ailleurs, l'étude de Li *et al.* montre que c'est le transport d'ozone lui-même qui serait responsable de l'augmentation d'ozone en Europe lors du transport transatlantique, et ce majoritairement devant le transport de précurseurs (NOx et PAN) suivi d'une production d'ozone dans la couche limite. Jacob *et al.* (1999 [5]), dans une étude du transport de pollution photooxydante de l'Asie vers les États-Unis avaient abouti à une conclusion similaire.

D'autre part, des études ont été menées pour quantifier l'influence des valeurs d'ozone aux limites d'un domaine sur les concentrations d'ozone calculées en surface. Fiore *et al.* (2002, [6]) ont montré que la production d'ozone en dehors de la couche de mélange nord-américaine contribue en moyenne pour 15 à 35 ppbv aux concentrations d'ozone en surface, l'après midi, sur les États-Unis. Cet ozone de fond est principalement produit dans la troposphère libre. Längmann et Bauer (2002, [9]) ont montré, sur un épisode estival de pollution photooxydante sur l'Europe, l'importance des valeurs de fond d'ozone aux limites du domaine pour des simulations à l'échelle régionale. Cette influence augmente avec l'altitude mais reste significative dans la couche limite polluée. Ainsi, si le profil vertical de l'ozone de fond est modifié, les concentrations d'ozone en surface peuvent varier de plus ou moins 5%. Les résultats présentés dans cet article montrent l'importance du mélange vertical de l'ozone entre la couche limite et la troposphère libre et souligne la nécessité de représenter correctement les concentrations de fond d'ozone dans la troposphère pour réduire l'incertitude sur l'ozone calculé à l'échelle régionale dans la couche limite. Les auteurs soulignent la nécessité de simulations couplant échelles régionale et globale.

## 1.6 Conséquences pour la représentation de la chimie du système HOx/NOx/COV

Ces études montrent l'importance d'une bonne représentation de la photochimie des photooxydants en tant que telle pour une échelle donnée mais elles soulignent également, compte tenu des interactions d'échelles, la nécessité de prendre en compte la chimie des autres milieux. Outre le déplacement d'espèces primaires, le transport va permettre :

- l'apport d'ozone dans des régions soit éloignées des zones de production, soit elles-mêmes zones de production et pour lesquelles les concentrations d'ozone de fond vont être déterminantes quant à l'occurrence de dépassements de valeurs limites
- le transport de précurseurs, issus de la chimie photooxydante à une échelle donnée (nitrates et PANS), dans des zones en déficit de NOx pouvant entraîner un changement de régime de consommation ou production d'ozone dans ces milieux. Il est donc nécessaire, pour reproduire au mieux l'ensemble de la chimie gazeuse du système HOx/NOx/COV, d'intégrer la description de ces processus chimiques au sein de modèles capables de traiter les interactions d'échelles.

Certains CTM<sup>9</sup> actuels tels que MOCAGE<sup>10</sup>, en cours de développement par Météo France, ont pour objectif de simuler simultanément plusieurs échelles spatiales et de prendre en compte les interactions entre ces échelles (ex. pour MOCAGE :  $2 \times 2^\circ / 1 \times 1^\circ$  sur l'Europe /  $0.25 \times 0.25^\circ$  sur le France et  $0.08 \times 0.08^\circ$  sur des domaines régionaux).

---

<sup>9</sup>modèles de chimie-transport

<sup>10</sup>MOdèle de Chimie Atmosphérique à Grande Échelle

L'étude du système NO<sub>x</sub>/O<sub>3</sub>/COV par modélisation numérique traitant simultanément plusieurs échelles requiert une description adéquate de l'ensemble de ces systèmes chimiques. Pour reproduire les différents régimes chimiques, il importe, dans les schémas d'oxydation des COV, de s'attacher à représenter au mieux :

- ◇ le piégeage et la restitution des NO<sub>x</sub> par les nitrates organiques et les espèces de type PANS, pour l'apport en milieux pauvres en NO<sub>x</sub>.
- ◇ la concurrence entre recombinaisons des radicaux peroxy et conversion de NO en NO<sub>2</sub> par ces peroxy.
- ◇ la production d'ozone à proximité des sources de COV et de NO<sub>x</sub>. Cette production est conditionnée par la concurrence entre la consommation d'OH par NO<sub>2</sub> et l'initiation par OH de l'oxydation des COV qui permet les conversions NO/NO<sub>2</sub> et donc la production d'ozone.
- ◇ les sources de radicaux HO<sub>x</sub>, qui nécessitent, outre les niveaux d'ozone, une bonne représentation des espèces secondaires photolysables et de l'ozonolyse des alcènes.

## 1.7 Objectifs et méthodes de ce travail

L'objectif de ce travail est de développer un schéma chimique pour l'étude de la pollution photooxydante adapté à des modèles de chimie-transport (CTM) multi-échelles. Comme nous l'avons vu, différentes méthodes existent pour construire des schémas chimiques et ces méthodes varient suivant le milieu auquel doivent s'appliquer ces schémas. L'utilisation d'un schéma chimique dans un nouveau modèle ne peut alors se faire sans une évaluation préalable de son adéquation avec les problématiques pour lesquelles le modèle a été développé. Plusieurs méthodes, possédant chacune ses lacunes et ses limites, permettent de tester les mécanismes chimiques réduits.

L'une de ces méthodes est l'intercomparaison de plusieurs mécanismes chimiques réduits lors de simulation à l'aide de modèles 3D. Néanmoins, si elle permet d'identifier des différences de comportements entre schémas chimiques pour tel ou tel milieu, elle permet difficilement l'attribution de ces écarts à une technique de réduction en particulier. Par ailleurs, cette méthode ne permet pas de trancher en faveur d'un schéma chimique spécifique puisqu'elle ne contient pas de référence sur laquelle baser le jugement.

Il est possible également de confronter des simulations effectuées avec un schéma chimique dans un modèle 3D à des valeurs mesurées. Cette méthode, indispensable lors de toute implémentation d'un schéma chimique dans un modèle, a cependant elle aussi ses limites. La première réside dans les différences intrinsèques entre une valeur représentant une moyenne au sein d'une maille considérée homogène et une concentration ponctuelle. La seconde concerne l'impossibilité de connaître les compensations d'erreurs liées aux différentes réductions et limite donc l'optimisation du mécanisme réduit.

Une méthode, utilisée le plus souvent lors de la construction du schéma chimique, consiste à utiliser les chambres de simulations expérimentales pour contraindre le développement de

mécanismes chimiques. C'est le cas notamment pour le développement du schéma chimique SAPRC99 développé par Carter [31]. Un mécanisme de base est développé à partir des constantes cinétiques, rapports de branchement mesurés et de relations structure réactivité. Une paramétrisation de l'oxydation des COV supplémentaires est ensuite construite en utilisant comme produits secondaires ceux définis dans le mécanisme de base et en ajustant les rendements de manière à faire correspondre les rendements globaux en ozone et oxydes d'azote modélisés par simulation numérique d'une part et par simulation expérimentale d'autre part. Le choix de cette méthode se justifie par l'objectif de ce mécanisme chimique. Il est en effet développé pour reproduire des épisodes locaux de pollution photooxydante et faire des recommandations sur les stratégies de réductions des émissions de COV. Il est donc crucial de quantifier, pour les différents COV émis, leur potentiel de réactivité (*i.e.* leur capacité à produire de l'ozone) pour envisager des recommandations visant à diminuer les quantités d'ozone produites dans les régimes limités par les COV.

Ce protocole permet ainsi de passer outre aux incertitudes voire méconnaissances dans certains mécanismes "intimes" d'oxydation des COV (notamment pour les composés aromatiques). Cette méthode, pour intéressante qu'elle soit, a ses limites. Ainsi, Calvert *et al.* [36] soulignent plusieurs défauts à cette procédure. Le premier concerne les réactions se produisant dans les chambres de simulation expérimentale mais qui sont mineures voire inexistantes dans l'atmosphère réelle. C'est le cas des réactions aux parois qui entraînent la génération hétérogène de radicaux et la perte de certains produits. Un second défaut provient des grandes concentrations de réactifs utilisées dans ces expériences pour pallier les problèmes de détection liés à la sensibilité des techniques analytiques employées. Certains produits secondaires très polaires et ayant de faibles pressions de vapeur saturantes vont alors disparaître aux parois ou lors de la génération d'aérosols. En atmosphère réelle, leur faible concentration ne permet pas (ou dans une moindre mesure) cette disparition de la phase gazeuse : ils peuvent alors continuer à réagir et affecter le reste de la chimie, notamment la génération d'ozone.

Une dernière méthode consiste à comparer les schémas réduits à des schémas de référence. Ces schémas de référence décrivent l'oxydation de certains COV de manière la plus explicite possible. Ils reposent sur la connaissance la plus à jour des constantes cinétiques et mécanismes réactionnels mesurés expérimentalement et de relations structure-réactivité. Ils permettent alors une confrontation des mécanismes simplifiés à l'état de l'art de la chimie troposphérique. Leur caractère de référence est donc limité dans le temps s'ils ne sont pas remis à jour régulièrement. Par ailleurs, les nombres d'espèces et de réactions contenues dans ce type de schéma sont trop élevés pour permettre, à ce jour, leur résolution dans des schémas 3D. Il est alors nécessaire d'utiliser des modèles de boîte sur une gamme de scénarios adéquate pour évaluer les schémas réduits.

Il est alors possible soit d'utiliser ces schémas de référence pour évaluer globalement les schémas réduits, soit de réduire directement le schéma de référence et permettre ainsi l'évaluation des réductions au fur et à mesure de leur mise en œuvre.

Cette dernière méthode, si elle permet d'évaluer les réductions indépendamment les unes des autres, implique cependant un report des incertitudes du schéma de référence dans les schémas réduits. Ce dernier point met en avant la nécessité de remise à jour des schémas de référence au fur et à mesure de l'avancée des connaissances dans la cinétique troposphérique mais également des schémas réduits qui en sont issus.

Aucune de ces méthodes d'évaluation n'est évidemment exclusive et il est, par exemple, indispensable lors de l'implémentation de tout schéma au sein d'un modèle 3D, de l'évaluer par rapport à des mesures et de le confronter à des mécanismes réduits ayant fait leurs preuves aux échelles du modèle.

Nous avons choisi, dans ce travail de thèse, de développer un nouveau schéma chimique, adapté à l'ensemble des situations troposphériques et dont les biais introduits par les différentes étapes de réduction soient quantifiés pour différents milieux et donc différents niveaux de NOx. Pour ce faire, nous avons choisi de développer un schéma chimique de référence, décrivant explicitement l'oxydation d'une sélection représentative de COV primaires puis d'effectuer successivement des réductions de ce schéma explicite. Les schémas obtenus aux différents niveaux de réduction ont alors été testés à l'aide d'un modèle à deux boîtes et les biais quantifiés pour différents scénarios troposphériques.

L'écriture des schémas chimiques explicites est délicate : la difficulté, qui résulte elle aussi du nombre élevé d'intermédiaires réactionnels organiques impliqués dans l'oxydation des COV, provient de la méconnaissance ou de la connaissance approximative de nombreuses constantes cinétiques, constantes de photolyse et mécanismes réactionnels. Les schémas chimiques sont construits en intégrant le maximum de données expérimentales et relations structure-réactivité disponibles lors de leurs constructions. Cependant, les méthodes manuelles de construction des schémas chimiques et de leur réduction rendent ardue leur remise à jour au vu de nouvelles données expérimentales.

Ce travail repose sur l'automatisation de l'écriture de schémas chimiques explicites et réduits. Cette automatisation doit permettre, outre l'écriture d'un schéma multi-échelles, de faciliter :

- la remise à jour des schémas chimiques lors de la parution de nouvelles constantes cinétiques ou de nouvelles relations structure-réactivité
- l'intégration de nouvelles espèces primaires dans le schéma chimique
- la modification des réductions employées.

Le système d'écriture automatique de schémas chimiques explicites pour l'oxydation des COV dans la troposphère fait l'objet du chapitre suivant.

## Chapitre 2

# Le générateur automatique de schémas chimiques explicites pour l'oxydation des COV dans la troposphère

L'objectif du générateur, présenté dans ce chapitre, est de produire automatiquement des schémas chimiques explicites d'oxydation des COV dans la troposphère. Ce générateur est un programme en Fortran 77 qui permet, pour une liste de COV primaires en entrée, d'écrire l'ensemble des réactions susceptibles d'affecter ces COV primaires mais également l'ensemble des réactions dans lesquelles vont intervenir les intermédiaires réactionnels et COV secondaires qui en découlent jusqu'à l'oxydation totale en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

Cet outil repose sur l'utilisation de bases de données chimiques et de relations structures réactivités (SAR). Ces relations empiriques permettent d'estimer les constantes cinétiques et rapports de branchement en fonction de la structure du COV amené à réagir.

### 2.1 Intérêts d'un tel programme

Ce programme doit permettre l'intégration de l'ensemble des données de laboratoire (cinétiques ou mécanistiques) concernant l'oxydation en phase gazeuse des COV et l'écriture de schémas chimiques explicites reflétant ainsi l'état de l'art dans le domaine de la chimie troposphérique. Ces schémas explicites peuvent alors servir de référence pour évaluer la pertinence des schémas réduits utilisés dans les modèles 3D. A terme, ils devraient permettre de suivre quantitativement l'évolution de la matière lors de son oxydation et de son passage en phase condensée (pour les COV secondaires multifonctionnels).

Des schémas organiques "explicites" ont d'ores et déjà été développés (Jenkin 1997 [37], Madronich et Calvert 1989 [38]). Ces schémas contiennent respectivement 4350 espèces pour 12740 réactions et 1845 espèces pour 4930 réactions. La dimension de tels schémas pose plusieurs problèmes :

- un temps de développement important des schémas chimiques
- la difficulté voire l'impossibilité de les remettre à jour intégralement
- la difficulté pour intégrer de nouvelles espèces primaires

- la difficulté pour écarter toute erreur typographique.

L'automatisation de cette écriture permet de repousser très largement le nombre de réactions potentielles dans le schéma explicite mais permet également une remise à jour très rapide des schémas chimiques au vu de l'apparition de nouvelles constantes cinétiques mesurées ou relations structure-réactivité. Par ailleurs, cet outil doit permettre d'ajouter aisément de nouvelles espèces primaires aux mécanismes chimiques. Enfin, si cette automatisation ne permet pas de garantir l'absence totale d'erreur dans le schéma chimique, elle permet le cas échéant, de corriger des erreurs décelées rapidement sur l'ensemble de la famille de réactions concernée.

Enfin, l'écriture rapide et automatique de schémas chimiques permet d'inclure facilement des "marqueurs" dans les schémas (exemple : marqueurs produits dans toutes les réactions de production de radicaux) et ainsi de quantifier les parts de différents maillons de la chimie.

## 2.2 Principes d'élaboration

Le préalable indispensable à la mise en œuvre d'un tel programme est l'identification de l'ensemble des réactions pouvant affecter un COV émis dans la troposphère mais également l'ensemble des réactions pouvant affecter les intermédiaires réactionnels (radicalaires ou COV secondaires) mis en jeu dans l'oxydation totale de ce COV jusqu'aux produits finaux. Pour cela, les réactions traitées par le générateur correspondent aux blocs bien identifiés de l'oxydation des COV :

- l'initiation de la chimie radicalaire par attaque des oxydants atmosphériques (OH, NO<sub>3</sub> ou O<sub>3</sub>) ou par photolyse.
- la chimie des radicaux peroxy
- la chimie des radicaux alcoxy.

Ces étapes vont avoir lieu pour l'oxydation de chaque COV primaire en COV secondaires, mais également pour l'ensemble des COV secondaires jusqu'à l'oxydation complète en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Ce caractère répétitif, qui permet l'élaboration d'un programme d'écriture automatique de schéma chimique, est représenté sur la figure 2.1.

Ces différentes étapes de l'oxydation d'une espèce sont traitées séparément par le générateur comme l'illustre la figure 2.2 qui représente de façon schématique le fonctionnement du générateur.

## 2.3 Fonctionnement 'technique'

La réactivité d'une espèce et les produits qui vont découler de son oxydation dépendent des groupes fonctionnels portés par cette molécule et de l'agencement des groupes fonctionnels les uns par rapport aux autres. Pour automatiser l'écriture des réactions chimiques et l'estimation des constantes cinétiques, cette information doit être véhiculée au sein du générateur. Pour cela, à partir de la formule semi-développée d'un COV, le générateur va construire deux matrices basées sur le squelette carboné de la molécule :

- une matrice de groupe : qui décrit les groupes fonctionnels portés par chacun des carbones
- une matrice de liaison : qui traduit les liaisons entre les différents carbones de la molécule.

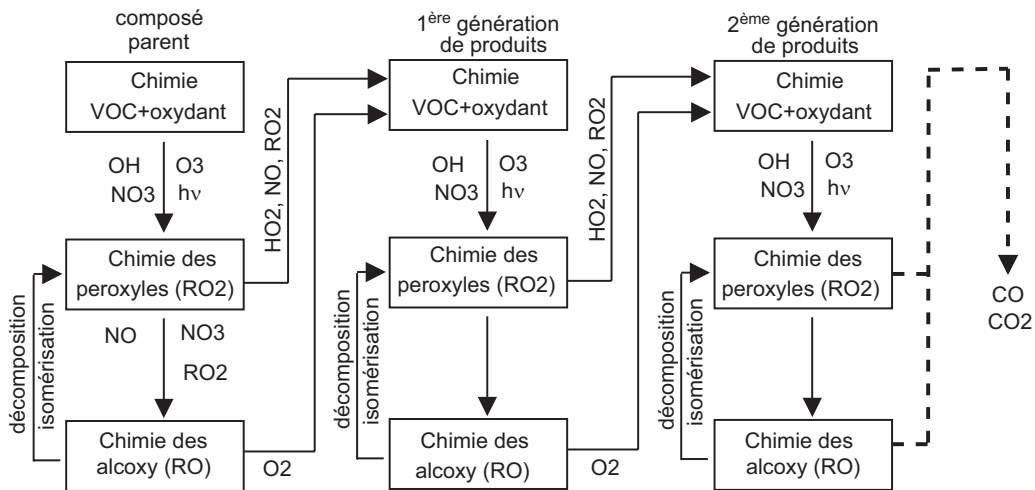


FIG. 2.1 – Répétition des trois principales étapes de l'oxydation des COV dans la troposphère jusqu'aux produits finaux d'oxydation

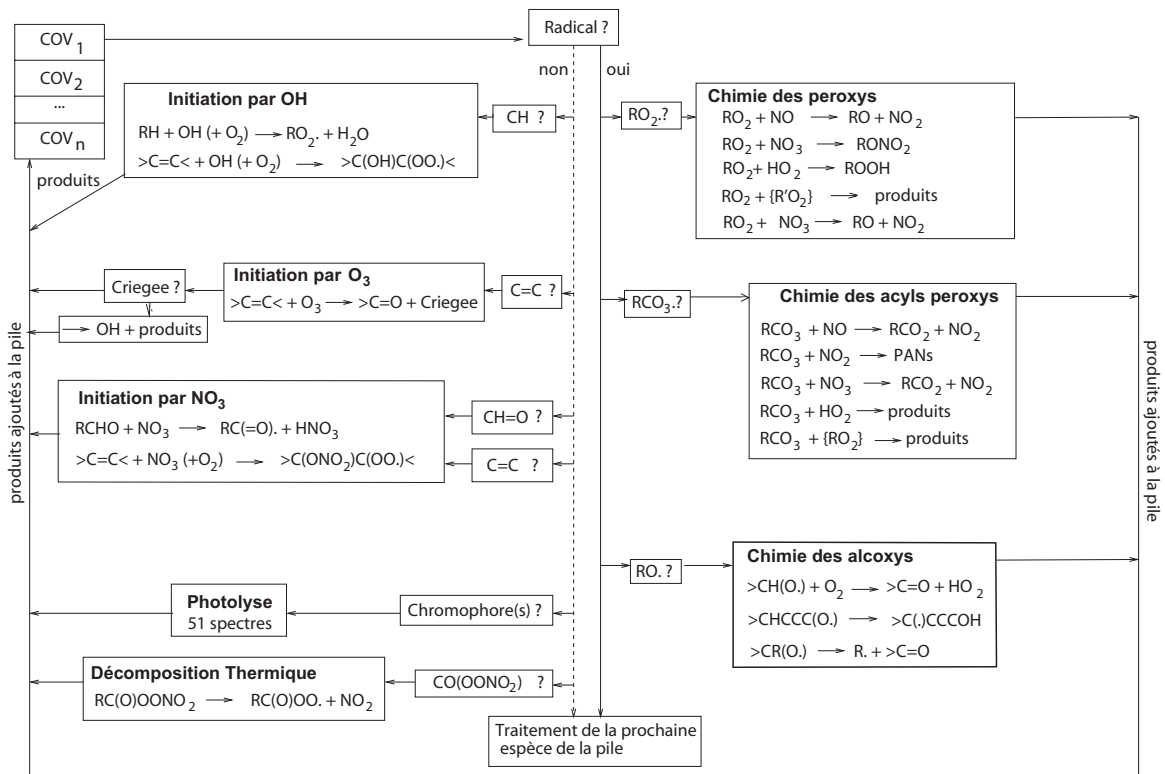


FIG. 2.2 – Diagramme de fonctionnement du générateur : en haut à gauche se trouve la pile dans laquelle sont stockées les espèces à traiter (espèces primaires puis espèces secondaires). Des tests sont effectués sur la structure de la molécule et une chimie, propre à cette structure, est alors écrite (produits de réaction et constantes de vitesse). Les produits sont ajoutés à la pile pour être traités par la suite.



Ces matrices vont ensuite être utilisées par le générateur pour identifier tous les chemins réactionnels possibles et les vitesses de ces réactions. Ces matrices vont également servir à créer les produits de réactions en remplaçant le groupe réactif par le groupe fonctionnel engendré par la réaction. La création de ces matrices est illustrée sur la figure 2.3 pour l'acroléine.

En entrée	Numérotation des carbones Identification du squelette carboné	Matrice de groupe	Matrice de liaisons																																																
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHO})\text{CH}_2\text{CH}_3 \rightarrow$	$\begin{array}{l} \text{C5}=\text{O} \\ \text{C1}=\text{C2} \\ \text{C3}-\text{C4} \end{array}$	<table border="1"> <thead> <tr> <th>C n°i</th> <th>Groupe sur Ci</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>CdH<sub>2</sub></td></tr> <tr><td>2</td><td>Cd</td></tr> <tr><td>3</td><td>CH<sub>2</sub></td></tr> <tr><td>4</td><td>CH<sub>3</sub></td></tr> <tr><td>5</td><td>CHO</td></tr> </tbody> </table>	C n°i	Groupe sur Ci	1	CdH <sub>2</sub>	2	Cd	3	CH <sub>2</sub>	4	CH <sub>3</sub>	5	CHO	<table border="1"> <thead> <tr> <th>C n°i</th> <th>1</th> <th>2</th> <th>3</th> <th>4</th> <th>5</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>-</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>2</td><td>2</td><td>-</td><td>1</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>3</td><td>0</td><td>1</td><td>-</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>4</td><td>0</td><td>0</td><td>1</td><td>-</td><td>0</td></tr> <tr><td>5</td><td>0</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td>-</td></tr> </tbody> </table>	C n°i	1	2	3	4	5	1	-	2	0	0	0	2	2	-	1	0	1	3	0	1	-	1	0	4	0	0	1	-	0	5	0	1	0	0	-
C n°i	Groupe sur Ci																																																		
1	CdH <sub>2</sub>																																																		
2	Cd																																																		
3	CH <sub>2</sub>																																																		
4	CH <sub>3</sub>																																																		
5	CHO																																																		
C n°i	1	2	3	4	5																																														
1	-	2	0	0	0																																														
2	2	-	1	0	1																																														
3	0	1	-	1	0																																														
4	0	0	1	-	0																																														
5	0	1	0	0	-																																														

FIG. 2.3 – Information structurale au sein du générateur : exemple de l'acroléine

Le générateur identifie la chaîne carbonée la plus longue puis, en utilisant des règles de priorités des fonctions les unes par rapport aux autres, numérote les différents carbones de la molécule. A partir de cette numérotation, le générateur peut affecter à l'espèce une matrice de groupe et une matrice de liaison.

Bien qu'apparemment anodine, l'identification des molécules de manière unique constitue un élément essentiel d'un tel programme. Ainsi, si au cours de deux réactions différentes, une même espèce est formée, le générateur doit "reconnaître", lors du traitement de la seconde réaction, le produit déjà formé et traité par le générateur. Si on prend l'exemple simple du 3,méthyl-pentanal, sa formule semi-développée peut s'écrire :



Quelle que soit l'écriture de ce composé, le générateur doit être capable de numérotter de manière unique et reproductible la chaîne carbonée pour ne pas dupliquer sa chimie lors de l'écriture du schéma chimique.

Une fois la constante cinétique et les produits déterminés, la réaction est écrite dans un fichier et les produits secondaires sont ajoutés à une "pile" d'espèces pour lesquelles la chimie doit être écrite. Ces étapes sont répétées tant que des espèces subsistent dans la pile. Le processus s'arrête lorsque la pile est vide, signifiant que le schéma d'oxydation complet a été écrit pour le composé parent.

En pratique, l'entrée du générateur est une liste de composés primaires. Le générateur traite successivement, l'ensemble des composés parents et des espèces qui en découlent (radicalaires et stables). En sortie, une liste de réactions et de leurs constantes cinétiques (le schéma chimique) est obtenue.

## 2.4 Estimation des constantes cinétiques et mécanismes réactionnels

Pour chaque réaction identifiée, le générateur doit affecter une constante de vitesse. Pour ce faire, le générateur utilise en priorité les constantes cinétiques mesurées de sa base de données. Cette base de données s'appuie en grande partie sur les constantes cinétiques revues par Atkinson *et al.* pour IUPAC (1997[26] et 1999[27]). Si aucune constante mesurée n'est disponible pour la réaction créée, le programme va estimer celle-ci en utilisant des relations structure-réactivité.

L'objet de ce chapitre est double. Il a pour but à la fois de présenter le générateur et les choix qui ont été faits en terme de relations structure réactivité mais également de centraliser l'ensemble du savoir chimique contenu dans cet outil en un seul et même document. L'ensemble des tables et données nécessaires au générateur pour estimer les constantes cinétiques et rapports de branchement sont donc réunies dans ce chapitre.

La collecte des données et les choix effectués concernant les SAR sont parfois évidents lorsque les maillons concernés sont bien connus et ont été largement étudiés tandis qu'ils relèvent parfois de l'arbitraire face au manque de données. En effet, tous les maillons de la chimie ne sont pas connus pareillement. Ainsi, on peut distinguer des "classes" de composés qui posent des difficultés différentes lors de la construction d'un mécanisme réactionnel d'oxydation.

On peut distinguer deux types d'espèces à traiter :

- Les **molécules stables** dont la réactivité dépend des fonctions portées par celles-ci. La fonctionnalisation de ces espèces dépend de leur origine primaire ou secondaire. Ainsi, les espèces primaires vont être principalement des espèces réduites (alcanes, alcènes, alcynes, composés aromatiques) et quelques composés oxygénés tels que des alcools, cétones, aldéhydes, esters et éthers. Ces composés peuvent être cycliques ou linéaires.

Les espèces secondaires sont des espèces de même structures mais de degrés d'oxydation supérieurs. On doit ainsi traiter des alcools, des nitrates, des PAN, des hydroperoxydes, des acides, des aldéhydes et des cétones. Au fur et à mesure de l'avancement de l'oxydation, le degré de fonctionnalisation des espèces à traiter augmente, et, en général, le niveau de connaissance des constantes d'initiation et mécanismes réactionnels diminue.

Parmi les composés stables dont la chimie est la moins connue figurent les espèces dont la manipulation, la détection et la quantification sont difficiles. C'est le cas des hydroperoxydes pour lesquelles les données restent à ce jour très peu nombreuses. C'est également le cas des carbonyles insaturés (Atkinson 2000 [1]) dont les mécanismes réactionnels ont longtemps été difficiles à étudier. Plus généralement, les connaissances pour l'ensemble des espèces à électrons délocalisés restent parcellaires. Ces espèces sont importantes puisqu'elles sont émises en quantités importantes (isoprène, 1-3 butadiène, benzène et autres composés aromatiques) et sont également produites par l'oxydation des alcènes et des composés aromatiques (glyoxal, méthyl vinyl cétone, etc.).

Étant donnée les incertitudes concernant les mécanismes d'oxydation de ces composés, de nom-

breux choix, parfois arbitraires, ont été faits, lors de la construction du générateur. Pour cette raison, les choix effectués pour attribuer une chimie aux composés aliphatiques dont la structure permet une délocalisation des électrons seront décrits plus en détail dans ce chapitre.

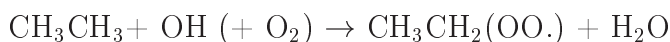
D'autre part, l'étude des réactions de photolyse requiert l'utilisation de dispositifs expérimentaux particuliers, tels que la chambre de simulation EUPHORE, qui permettent d'étudier la photolyse sous irradiation solaire réelle. En conséquence, peu de données sont disponibles pour ces réactions, particulièrement en ce qui concerne les rendements quantiques.

- **Les molécules radicalaires.** Pour ces espèces, la grande instabilité que leur confère leur électron célibataire implique une réactivité importante essentiellement liée à la présence de la fonction radicalaire. Les mécanismes intimes de leur dégradation restent pour certains encore inconnus. On citera notamment la réaction des alcoxys avec  $O_2$  ou les voies de dégradation des biradicaux Criegee. Dans certains cas, les mécanismes sont connus, mais les constantes cinétiques sont difficiles à étudier expérimentalement (par exemple pour les radicaux produisant des radicaux comme l'isomérisation des alcoxys). L'évolution de ces composés (particulièrement les Criegee et les alcoxys) fait encore actuellement l'objet de nombreuses études, et leur paramétrisation est donc difficile et parfois rapidement obsolète. Pour ces composés, nous nous sommes appuyés principalement sur les paramétrisations de Carter (1999 [31]). Au vu de l'évolution rapide du savoir dans ce domaine, cette partie devra faire l'objet d'une remise à jour en priorité.

L'ensemble des relations employées par le générateur est décrit dans la suite de ce chapitre.

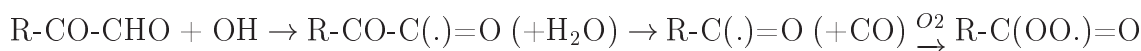
### 2.4.1 Espèces "à l'état quasi-stationnaire"

Certaines espèces réagissent de façon extrêmement rapide devant leurs vitesses de formation : soit par décomposition, soit par réaction avec l'oxygène. Lorsque ces espèces ont une unique voie significative de disparition, la réaction est effectuée de manière automatique et ces espèces n'apparaissent pas dans le schéma chimique final. Par exemple, l'initiation de l'oxydation de l'éthane est écrite dans le schéma chimique sous la forme :



sans faire apparaître le radical  $CH_3CH_2(\cdot)$ , considéré à l'état quasi-stationnaire.

Les espèces concernées et leurs voies d'évolution sont réunies dans le tableau 2.1. Si une espèce à l'état quasi-stationnaire se décompose pour former une nouvelle espèce, elle aussi à l'état quasi-stationnaire, cette seconde espèce, sera également remplacée automatiquement par les produits de sa décomposition et ce, jusqu'à la formation d'une espèce "stable" (non radicalaire), ou d'un radical ayant plusieurs voies d'évolution possibles. Par exemple, dans le schéma chimique, la séquence :



sera écrite directement  $R-CO-CHO + OH \rightarrow R-C(OO\cdot)=O + CO + H_2O$

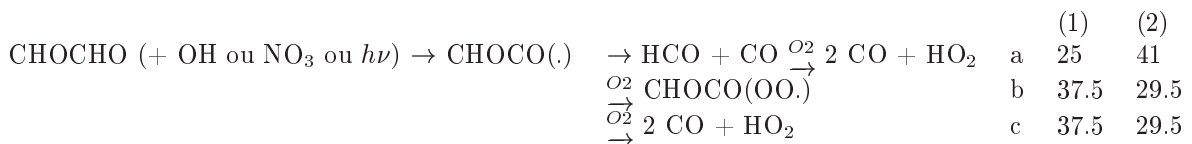
#### Cas particulier du radical $CHOCO(\cdot)$

Le radical  $CHOCO(\cdot)$  est notamment formé dans la dégradation du glyoxal ( $CHOCHO$ ). Comme l'ont montré Niki *et al.* 85 [39] et Orlando et Tyndall 01 [40] ce radical n'évolue pas uniquement par addition d'oxygène mais également par décomposition unimoléculaire, la part de

TAB. 2.1 – *Espèces considérées à l'état quasi-stationnaire et n'apparaissant pas dans les mécanismes issus du générateur*

Addition d'O <sub>2</sub>			
H. + O <sub>2</sub>	→ HO <sub>2</sub>	>C(.)- + O <sub>2</sub>	→ >C(OO.)-
.CH <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>	→ CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> .	-C-C(.)=O + O <sub>2</sub>	→ -C-CO-OO.
>C : + O <sub>2</sub>	→ >C(.)-OO.	CH <sub>2</sub> =C : + O <sub>2</sub>	→ CH <sub>2</sub> =C(.)-OO.
-CH <sub>2</sub> . + O <sub>2</sub>	→ -CH <sub>2</sub> OO.	>C=C(.)- + O <sub>2</sub>	→ >C=C(OO.)-
>CH. + O <sub>2</sub>	→ >CHOO.		
Décomposition			
.CHO	$\xrightarrow{O_2}$ CO + HO <sub>2</sub>	RR'C(.)OOH	→ RCOR' + OH
.C(O)OH	→ OH + CO	RR'C(.)OH	$\xrightarrow{O_2}$ RCOR' + HO <sub>2</sub>
.C(O)OOH	→ HO <sub>2</sub> + CO	RR'C(.)ONO <sub>2</sub>	→ RCOR' + NO <sub>2</sub>
.C(O)ONO <sub>2</sub>	→ NO <sub>2</sub> + CO	>C=C(.)OO.	→ >CO + CO
.C(O)OONO <sub>2</sub>	→ NO <sub>2</sub> + CO + O <sub>2</sub>	>C=C(.)-	$\xrightarrow{O_2}$ >C=C(OO.)-
.OC(O)OOH	→ HO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	>C=C(OO.)-	→ C(O.)-CO-
.OC(O)ONO <sub>2</sub>	→ NO <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub>	>C=C(O.)-	→ >C(.)-CO-
.OC(O)OONO <sub>2</sub>	→ NO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	>C=C(.)-OH	$\xrightarrow{O_2}$ C=C=O + HO <sub>2</sub>
.OC(O)H	$\xrightarrow{O_2}$ HO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	>C=C(.)-ONO <sub>2</sub>	→ >C=C=O + NO <sub>2</sub>
:CH(ONO <sub>2</sub> )	$\xrightarrow{O_2}$ CO + NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	>C=C(.)-OOH	→ >C=C=O + OH
:CH(OOH)	$\xrightarrow{O_2}$ CO + HO <sub>2</sub> + OH	R-CO-O.	→ CO <sub>2</sub> + R.
:CH(OH)	$\xrightarrow{O_2}$ CO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + OH	CHO(O.)	$\xrightarrow{O_2}$ CO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>
:C(ONO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	→ 2 NO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	C-O-CO(OO.)	→ C(OO.) + CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>
:C(ONO <sub>2</sub> )(OOH)	→ CO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> + OH	CO(OH)(O.)	→ CO <sub>2</sub> + OH
:C(ONO <sub>2</sub> )(OH)	$\xrightarrow{O_2}$ CO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	R-O-CO.	→ CO <sub>2</sub> + R.
:C(OH) <sub>2</sub>	$\xrightarrow{O_2}$ CO <sub>2</sub> + 2 OH	-CO-C(.)=O	→ -C(.)=O + CO
:C(OOH) <sub>2</sub>	→ CO <sub>2</sub> + 2 OH	-C(.) (OH)-OO.	$\xrightarrow{O_2}$ HO <sub>2</sub> + -CO-OO.
:C(OH)(OOH)	$\xrightarrow{O_2}$ CO <sub>2</sub> + OH + HO <sub>2</sub>	-C(.) (OOH)-OO.	→ OH + -CO-OO.
.CH <sub>2</sub> OH	$\xrightarrow{O_2}$ HO <sub>2</sub> + HCHO	-C(.) (ONO <sub>2</sub> )-OO.	→ NO <sub>2</sub> + -CO-OO.
.CH <sub>2</sub> OOH	→ OH + HCHO	CH <sub>2</sub> (ONO <sub>2</sub> )(O.)	$\xrightarrow{O_2}$ CHO(ONO <sub>2</sub> ) + HO <sub>2</sub>
.CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub>	→ NO <sub>2</sub> + HCHO	CHO(ONO <sub>2</sub> )	$\xrightarrow{O_2}$ NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>
RC(.)HOOH	→ RCHO + OH	CH <sub>2</sub> (OOH)(O.)	→ CHO(OOH)
RC(.)HOH	$\xrightarrow{O_2}$ RCHO + HO <sub>2</sub>		
RC(.)HONO <sub>2</sub>	→ RCHO + NO <sub>2</sub>		

décomposition augmentant avec la température. Les voies d'addition d'O<sub>2</sub> ont des parts approximativement équivalentes quelle que soit la température.



(1) Rendements utilisés par Carter dans SAPRC99 [31] sur la base des résultats de Niki 85 [39].

(2) Rendements à 298 K d'après Orlando et Tyndall 01 [40]

Faute de données quantitatives, nous avons fixé les rendements de décomposition indépendamment de la température en prenant les valeurs de Orlando et Tyndall 01 à 298K.

## 2.4.2 Réactions d'initiation

### 2.4.2.1 Réactions avec OH

Les réactions avec OH ont lieu principalement par deux mécanismes : l'un d'arrachement d'hydrogène et le second d'addition sur une double liaison.

Arrachement d'hydrogène :  $\text{RH} + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{R} \cdot + \text{H}_2\text{O}$

Addition sur la double liaison :  $>\text{C}=\text{C}< + \text{OH} \cdot \rightarrow >\text{C}(\text{OH})-\text{C} \cdot <$

Pour une molécule susceptible de réagir avec OH, il est nécessaire d'estimer les constantes de réaction de OH avec chacun des sites pouvant être attaqués par ce radical. Différents cas de figures sont possibles :

- Soit la constante totale a déjà été mesurée et fait partie de la base de données du générateur, dans ce cas, cette valeur sera utilisée, mais il reste à déterminer les parts de réactions sur chacun des sites de la molécule. Ces rapports de branchement peuvent être soit forcés à partir de données expérimentales, soit estimés à l'aide de relations structure-réactivité (SAR).
- Soit aucune valeur n'est disponible et les vitesses de réaction de OH avec chacun des sites vont être estimées en utilisant des SAR. La somme des différentes voies correspond alors à la vitesse de réaction globale entre le COV et OH.

Même lorsque la constante de vitesse totale de l'espèce avec OH est déjà contenue dans la base de données, le générateur traite une à une l'ensemble des voies de réaction de l'espèce considérée avec OH. Ceci est nécessaire d'une part, pour former l'ensemble des produits et, d'autre part, pour estimer chacun des rapports de branchement ( $k_{OH}$  estimé de cette voie /  $\sum k_{OH}$  de chaque voie possible). Lorsque l'une des voies de réaction est inférieure (en proportion par rapport aux autres voies) à un certain seuil, elle n'est pas prise en compte et les différentes voies sont réajustées proportionnellement de manière à conserver la constante de vitesse totale (mesurée ou, à défaut, estimée). Ce seuil a été fixé arbitrairement à 5%.

#### Constante totale de réaction avec OH

La réaction avec OH constitue pour bon nombre de COV la principale voie d'élimination de l'atmosphère. En conséquence, de nombreuses constantes de vitesse pour ce type de réaction ont été mesurées (voir annexe 5.5.5). Une grande partie des constantes utilisées dans le générateur provient des recommandations d'Atkinson (1997 et 1999) [26] [27].

#### Rapports de branchements imposés

Certains rapports de branchement ont été forcés lorsqu'ils étaient connus et très différents de ceux calculés à l'aide des SAR. Les molécules concernées et les rapports de branchement sont réunis dans le tableau 2.2.

#### A. Estimation de la constante d'arrachement d'hydrogène



L'arrachement d'un hydrogène par OH dépend de la labilité de cet hydrogène sur la molécule. Partant de cette constatation, différentes méthodes d'estimation des vitesses d'arrachement ont été construites. Certaines reposent sur des propriétés physico-chimiques de l'espèce attaquée par OH telles que l'énergie de la liaison C-H ou O-H (Heicklen 1981 [43]) ou le potentiel

TAB. 2.2 – Mécanismes fixés pour l'initiation par OH

Réactifs	Rapports de branchement et Produits	Références
Dimethoxy méthane CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>	67.0 % CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> (.) 33.0 % CH <sub>3</sub> -O-CH(.)-O-CH <sub>3</sub>	SAPRC 99 d'après Sidebottom <i>et al.</i> 1997 [41] et Wallington <i>et al.</i> 1997 [42]
Méthyl acétate CH <sub>3</sub> CO-O-CH <sub>3</sub>	100% CH <sub>3</sub> CO-O-CH <sub>2</sub> (.) 0 % CH <sub>2</sub> (.)CO-O-CH <sub>3</sub>	SAPRC 99 d'après mesures en chambre

d'ionisation (Grosjean et Williams 1992 [44]). Ces relations requièrent alors la connaissance des grandeurs physico-chimiques adéquates. D'autres paramétrisations ont été établies entre la structure de la molécule et la constante de réaction (Atkinson 1986 [45], Neeb 2000 [46]).

Atkinson (1986 [45] et 1987 [47]) a proposé une méthode simple d'estimation des constantes de vitesse avec OH sur la base des mesures existantes. Cette méthode a été créée à partir d'une vaste base de données concernant les réactions des COV avec OH. L'équation d'estimation des constantes qui en découle repose sur le degré de substitution du carbone considéré (portant le H susceptible d'être arraché) et la nature des groupes voisins de ce carbone. Les constantes d'arrachement d'hydrogène par OH sont estimées sur la base de cette approche de structure réactivité largement utilisée et remise à jour par Kwok et Atkinson en 1995 [48].

Les valeurs utilisées par le générateur pour mettre en œuvre cette SAR sont présentées dans les tableaux 2.3 et 2.4.

TAB. 2.3 – Constantes d'arrachement en fonction du groupe sur lequel se trouve l'hydrogène [ $k=A \times T^B \times \exp(-Ea/RT)$ ] pour la méthode de Kwok et Atkinson 1995 [48]. Ces constantes doivent être ajustées en fonction des substituants.

Groupe	A × 10 <sup>18</sup> (molécule <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	B	Ea/R (K)	k298 × 10 <sup>12</sup> (molécule <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )
-CH <sub>3</sub>	4.49	2.	320	0.136
-CH <sub>2</sub> -	4.50	2.	-253	0.934
>CH-	2.12	2.	-696	1.94
-OH	2.1	2.	85	0.14
R-CO(OH)				0.52

#### Cas particulier : arrachement sur une fonction -OOH

Pour les réactions entre hydroperoxydes et OH, seules sont disponibles des constantes de vitesse entre le méthyl hydroperoxyde (CH<sub>3</sub>OOH) et OH. En conséquence, quelle que soit la molécule, on emploie la valeur recommandée par Atkinson *et al.* 1999 (IUPAC [27]) pour l'arrachement de l'hydrogène de cette fonction sur le méthyl hydroperoxyde.

$$k = 1.9 \times 10^{-12} \exp(+190/T) \quad \text{molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

TAB. 2.4 – Facteur multiplicatif de correction en fonction des substituants à 298K pour la méthode de Kwok et Atkinson 1995 [48]. Ce facteur d'influence intervient sur l'énergie d'activation de la réaction.

Groupe : X	F(X) à 298K	Référence
-CH <sub>3</sub>	1.00	(1)
-CH <sub>2</sub> -	1.23	(1)
>CH-		
>C<		
≡C-CO-O-R		
=O	8.7	(1)
-CHO	0.75	(1)
-C=O		
-CH <sub>2</sub> CO-	3.9	(1)
>CHCO-		
≡CCO-		
>C=C<	1.0	(1)
-OH	3.5	(1)
-O-R	8.4	(1)
-C(O)OR	0.31	(2)
-O-CO-R	1.6	(1)
-CO(OH)	0.74	(1)
-CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub>	0.20	(1)
>CH-ONO <sub>2</sub>		
≡CONO <sub>2</sub>		
-ONO <sub>2</sub>	0.04	(1)
-CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	0.14	(1)
-O-CHO	0.31	(1)
-OOH	14.0	(3)

(1) Kwok and Atkinson 1995 [48]

(2) Kwok et al 1996 d'après Carter 1999 [31]

(3) Estimé à partir de la valeur d'arrachement de l'hydrogène du -CH<sub>3</sub> pour CH<sub>3</sub>OOH

## B. Estimation des constantes d'addition de OH sur les doubles liaisons



L'addition de OH sur une double liaison procède par addition sur chacun des deux carbones doublement liés. L'estimation des constantes d'addition de OH sur les doubles liaisons requiert donc l'évaluation de l'addition de part et d'autre de la double liaison.

Comme le montrent les vitesses de réaction de OH, à 298K, avec les 6 alcènes de structures très différentes ci-après, la constante globale de réaction augmente considérablement (2 ordres de grandeur entre l'éthène et le 2-4,diméthyl-2-propène) avec le nombre de groupements alkyls sur la double liaison.

	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$8.5 \times 10^{-12}$ molécule <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>
	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	$2.6 \times 10^{-11}$ molécule <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>
<i>cis-</i>	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	$4.8 \times 10^{-11}$ molécule <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>
<i>trans-</i>	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	$3.2 \times 10^{-11}$ molécule <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>
	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	$5.2 \times 10^{-11}$ molécule <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>
	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3$	$8.7 \times 10^{-11}$ molécule <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>
	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	$1.1 \times 10^{-10}$ molécule <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>

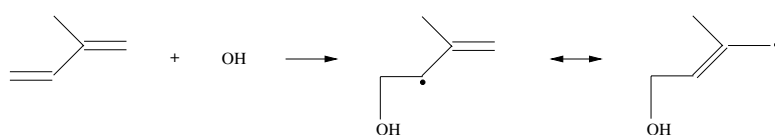
Cette augmentation de vitesse de réaction s'explique par une meilleure stabilité des radicaux formés lorsque ceux-ci sont substitués. La vitesse d'addition de OH sur un site de la double liaison est donc fonction du nombre de substituants portés par le carbone doublement lié.

La méthode de Kwok et Atkinson (1995 [48]), si elle permet de déterminer la constante de réaction globale de OH avec une double liaison, ne permet pas de prédire la part d'addition sur chacun des sites.

Peeters *et al.* (1997) [49] ont développé une méthode simple d'estimation des constantes d'addition sur chaque site en fonction de la stabilité du radical formé. La constante totale d'addition est exprimée comme la somme des constantes spécifiques de l'addition sur chacun des sites de la double liaison. Peeters *et al.* (1997) font l'hypothèse suivante : les valeurs des constantes partielles dépendent uniquement de la stabilité du  $\beta$ -hydroxy radical formé lors de cette réaction. Ainsi, cette SAR permet la prédiction de la constante totale d'addition sur la double liaison et des rapports de branchements pour l'addition sur chacun des carbones doublement liés.

C'est cette SAR développée par Peeters *et al.* (1997) qui est utilisée dans le générateur pour estimer les constantes d'addition de OH avec les alcènes.

Deux cas doivent alors être considérés : le cas des monoalcènes ou polyalcènes dont les doubles liaisons ne sont pas conjuguées et le cas des polyalcènes conjugués à même de former des radicaux stabilisés par résonance. Ce dernier cas concerne notamment l'isoprène dont l'exemple est donné ci-après :



La SAR développée par Peeters *et al.* (1997) permet de traiter à la fois les mono et polyalcènes qu'ils soient conjugués ou non en prenant en compte, le cas échéant la résonance de la structure radicalaire formée. Néanmoins, il ne permet pas de traiter le cas particulier des alcènes dont la double liaison est conjuguée à une fonction carbonylée (ex : acroléine  $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ ). Les détails de la méthode de Peeters sont donnés dans les boîtes 1 et 2. Le cas des alcènes carbonylés, pour lequel nous avons dû effectuer des choix est détaillé ci-après.

- Pour les composés comprenant une **double liaison conjuguée à un carbonyle** (ex : méthacroléine  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ ), la méthode de Kwok et Atkinson (1995 [48]) permet d'estimer les constantes d'addition sur la double liaison avec une précision acceptable (écart moyen entre valeurs estimées et mesurées de 20%). Nous avons donc choisi d'utiliser cette méthode dans le générateur de schéma chimique pour déterminer les constantes cinétiques non connues.



*Boîte 1 : Méthode de Peeters 1997 [49] pour l'estimation des constantes d'addition de OH sur une double liaison non conjuguée*

• Concernant les  **doubles liaisons non conjuguées** , une constante partielle d'addition est déterminée qui représente la stabilité du radical hydroxyalkyl formé. Par exemple, pour l'addition d'OH sur le carbone Ca d'une double liaison  $>Ca=Cb<$ , c'est l'environnement de Cb qui va déterminer la stabilité du radical formé et, par là même, la constante k d'addition sur Ca. Trois valeurs de k ont ainsi été définies par Peeters *et al.* :

$$\begin{aligned}
 k_{\text{prim}} &= 1/2 k_{(\text{OH} + \text{ethene})} = 0.45 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\
 &\quad (\equiv k \text{ d'addition de OH sur a si b primaire}) \\
 k_{\text{sec}} &= 1/2 k_{(\text{OH} + 2\text{-butene})} = 3.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\
 &\quad (\equiv k \text{ d'addition de OH sur a si b secondaire}) \\
 k_{\text{ter}} &= 1/2 k_{(\text{OH} + \text{tetramethylethene})} = 5.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \\
 &\quad (\equiv k \text{ d'addition de OH sur a si b tertiaire})
 \end{aligned}$$

▷ Exemple

Si on prend l'exemple du 1-pentène ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), la constante d'addition de OH sur la double liaison estimée sera la somme de l'addition sur le  $=\text{CH}_2$  ( $3.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et de l'addition sur le  $-\text{CH}=\text{}$  ( $0.45 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ), soit une constante avec OH de  $3.45 \times 10^{-11}$  (pour l'addition sur la double liaison uniquement). Cette valeur est proche de la valeur expérimentale :  $3.14 \times 10^{-11} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  [26].

Cependant, les parts d'addition sur chacun des carbones de la double liaison ne peuvent être déterminées avec cette méthode.

Tuazon (1990 [50]) a mesuré pour la méthyl vinyl cétone ( $\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$ ), pour laquelle l'ensemble de la réaction avec OH a lieu par addition sur la double liaison, une addition de 72% sur le carbone permettant la formation du radical stabilisé par délocalisation d'électrons. Le même auteur a mesuré pour la méthacroléine ( $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ ) une addition de 84% sur le carbone permettant la formation du radical stabilisé par délocalisation d'électrons.

Nous avons choisi d'appliquer systématiquement une valeur intermédiaire entre ces deux valeurs mesurées par Tuazon (1990 [50]) : 80 % sur le site donnant un radical stabilisé par mésomérie.

#### Cas particulier : Dicarboxylés 1-4 et 1-6

Pour les dicarboxylés 1-4 (ex : 4-oxo-2-pentenal  $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHCHO}$ ) et dicarboxylés 1-6 (ex : 2-hexadienedial  $\text{CHO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ ), quel que soit le carbone doublement lié sur lequel s'additionne OH, le radical formé est stabilisé par mésomérie. A défaut de valeurs expérimentales, des parts égales sont donc affectées pour l'addition de OH sur chacun des carbones.

*Boîte 2 : Méthode de Peeters 1997 [49] pour l'estimation des constantes d'addition de OH sur une double liaison conjuguée*

• Pour les **polyalcènes conjugués**, il est nécessaire de prendre en compte un effet de stabilisation par résonance pour les radicaux formés lors de l'addition d'OH sur un carbone terminal. Ainsi, dans le cas de ces polyalcènes conjugués, les constantes partielles d'addition sont définies par rapport à la situation du carbone radicalaire susceptible d'être formé et sa situation vis à vis de la résonance de la structure. Six constantes partielles d'addition doivent donc être définies (en  $\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ ) :

$$\begin{array}{lll} k_{\text{sec/prim}} = 3.0 \times 10^{-11} & k_{\text{sec/sec}} = 3.75 \times 10^{-11} & k_{\text{sec/tert}} = 5.05 \times 10^{-11} \\ k_{\text{tert/prim}} = 5.65 \times 10^{-11} & k_{\text{tert/sec}} = 8.35 \times 10^{-11} & k_{\text{tert/tert}} = 9.85 \times 10^{-11} \end{array}$$

▷ Exemple

Ainsi, pour l'isoprène ( $\text{CaH}_2=\text{Cb}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CdH}_2$ ), les réactions d'addition de OH sur les doubles liaisons se feront comme suit :

◊ Addition de OH sur Ca  $\rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})\text{C}(\text{OO}\cdot)(\text{CH}_3)\text{CdH}=\text{CdH}_2 \leftrightarrow \text{CH}_2(\text{OH})\text{Cd}(\text{CH}_3)=\text{CdHCH}_2(\text{OO}\cdot)$   
 $k_{\text{tert/prim}} = 5.65 \times 10^{-11}$

Le partage entre les deux radicaux se fait à partir du rapport des constantes définies pour les monoalcènes :

$$\text{CH}_2(\text{OH})\text{C}(\text{OO}\cdot)(\text{CH}_3)\text{CdH}=\text{CdH}_2 = k_{\text{tert}}/(k_{\text{tert}}+k_{\text{prim}})=5.5/(5.5+0.45)=0.92$$

$$\text{CH}_2(\text{OH})\text{Cd}(\text{CH}_3)=\text{CdHCH}_2(\text{OO}\cdot) = k_{\text{prim}}/(k_{\text{tert}}+k_{\text{prim}})=0.45/(5.5+0.45)=0.08$$

◊ Addition de OH sur Cb  $\rightarrow \text{CdH}_2=\text{CdHC}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{OO}\cdot)$

$$k_{\text{prim}}=0.45 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$$

◊ Addition de OH sur Cc  $\rightarrow \text{CdH}_2=\text{Cd}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OO}\cdot)$

$$k_{\text{prim}}=0.45 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$$

◊ Addition de OH sur Cd  $\rightarrow \text{CdH}_2=\text{Cd}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OO}\cdot)\text{CH}_2(\text{OH}) \leftrightarrow \text{CH}_2(\text{OH})\text{CdH}=\text{Cd}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{OO}\cdot)$

$$k_{\text{sec/prim}} = 3.0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$$

Le partage entre les deux radicaux se fait à partir du rapport des constantes définies pour les monoalcènes :

$$\text{CdH}_2=\text{Cd}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OO}\cdot)\text{CH}_2(\text{OH}) = k_{\text{sec}}/(k_{\text{sec}}+k_{\text{prim}})=3/(3+0.45)=0.87$$

$$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CdH}=\text{Cd}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{OO}\cdot) = k_{\text{prim}}/(k_{\text{sec}}+k_{\text{prim}})=0.45/(3+0.45)=0.13$$

Cette méthode estime donc la constante de vitesse entre OH et l'isoprène à  $9.55 \times 10^{-11}$   $\text{molécule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ . Cette valeur est proche de la valeur expérimentale :  $1.00 \times 10^{-10}$   $\text{molécule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$  [26].

### C. Évaluation des méthodes retenues

Les résultats à 298K des SAR employées sont présentés sur la figure 2.4. Ces résultats montrent une très bonne corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs estimées pour l'ensemble des familles pour lesquelles des données sont disponibles.

#### 2.4.2.2 Réactions avec $\text{NO}_3$

De manière analogue aux réactions avec OH, les réactions avec  $\text{NO}_3$  procèdent principalement par 2 voies : l'arrachement d'hydrogène et l'addition sur les doubles liaisons. Seules les réactions ayant une constante de vitesse significative en regard de la vitesse de réaction avec OH sont considérées. Ainsi, l'arrachement des hydrogènes des liaisons C-H des alcanes est faible en regard de l'arrachement par OH, par exemple, le n-butane possède un temps de vie d'environ 4.7

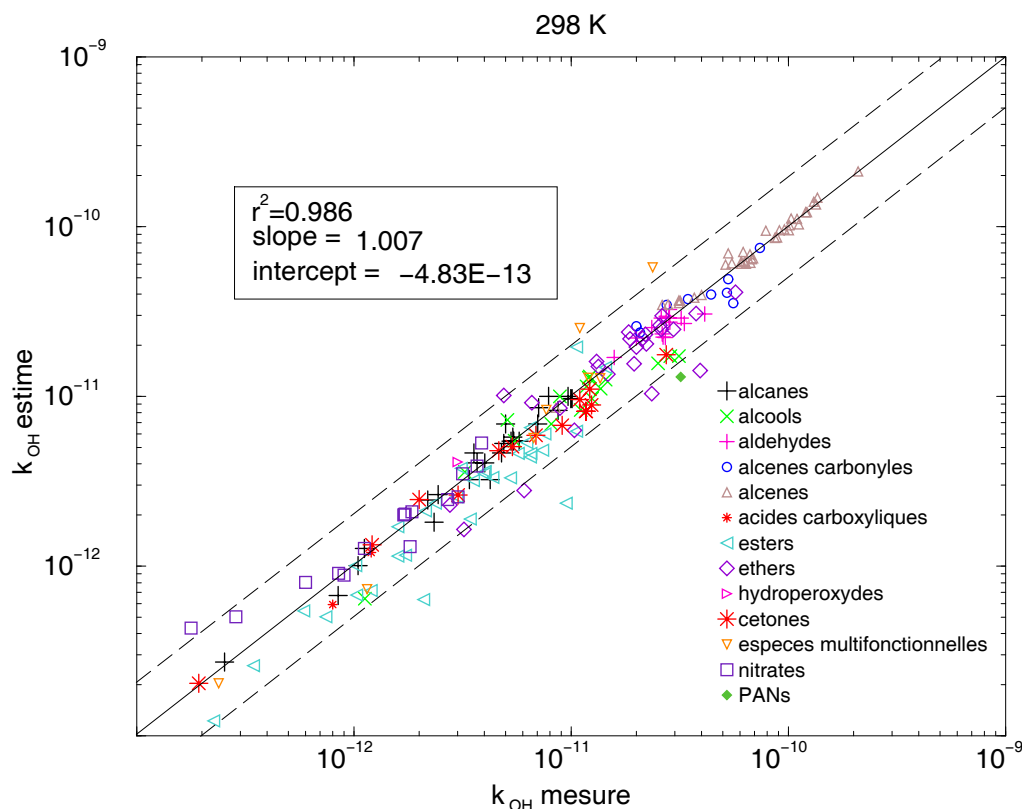


FIG. 2.4 – Comparaison des constantes de vitesse avec OH à 298K estimées par le générateur avec celles mesurées (unités :  $\text{molecule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ )

jours vis à vis de OH<sup>1</sup> et de 2.8 ans vis à vis de NO<sub>3</sub><sup>2</sup>. En conséquence, seules sont considérées dans le générateur les réactions d'arrachement sur les fonctions aldéhydiques (-C(=O)-H).



Nous avons considéré ces deux types de réactions comme indépendantes et additives.

### Constantes totales de réaction avec NO<sub>3</sub>

Les constantes mesurées disponibles sont présentées dans l'annexe 5.5.5. La plupart d'entre elles proviennent de la revue d'Atkinson *et al.* (IUPAC 1997 [26]) et de l'étude de D'Anna *et al.* (2001 [51]). On peut souligner le manque de données disponibles pour ces réactions avec NO<sub>3</sub> qui nous amène à estimer des constantes à partir d'hypothèses lourdes d'incertitudes. Dès lors qu'une réaction a une constante de vitesse avec NO<sub>3</sub> inférieure à  $1 \times 10^{-15}$   $\text{molecule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$  (ce qui correspond à un temps de vie d'environ 46 jours vis à vis de

<sup>1</sup>Pour une concentration moyenne diurne de OH de  $2.0 \times 10^6$   $\text{molecule}.\text{cm}^{-3}$  durant 12 heures (Atkinson 2000 [1])

<sup>2</sup>Pour une concentration moyenne nocturne de NO<sub>3</sub> de  $5 \times 10^8$   $\text{molecule}.\text{cm}^{-3}$  durant 12 heures (Atkinson 2000 [1])

$\text{NO}_3^3$ ), nous avons considéré que le processus d'initiation par OH de l'oxydation était largement dominant devant la réaction avec  $\text{NO}_3$ . Pour cette raison, la réaction est négligée.

### A. Estimation des constantes d'arrachement d'hydrogène



- **Aldéhydes simples** : 14 constantes de vitesse de réaction de  $\text{NO}_3$  avec des aldéhydes ont été mesurées par D'Anna *et al.* (2001 [51]). Les constantes de vitesse augmentent avec la longueur de la chaîne alkylée (acétaldéhyde :  $2.7 \times 10^{-15}$  molécule $^{-1}$ .cm $^3$ .s $^{-1}$ , propionaldéhyde :  $6.2 \times 10^{-15}$  molécule $^{-1}$ .cm $^3$ .s $^{-1}$ ) mais avec une faible dispersion pour les molécules de quatre carbones et plus : les valeurs sont comprises entre  $1.22 \times 10^{-14}$  pour le butanal et  $4.46 \times 10^{-14}$  molécule $^{-1}$ .cm $^3$ .s $^{-1}$  pour le 2-éthyl-butanal.

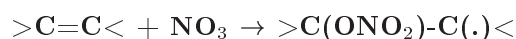
Les aldéhydes pour lesquels il est nécessaire d'estimer la constante de réaction avec  $\text{NO}_3$  sont majoritairement des aldéhydes comprenant quatre carbones ou plus. Pour cette raison, les constantes d'arrachement estimées avec les aldéhydes seront supposées égales à celle de  $\text{NO}_3$  avec le butanal ( $1.22 \times 10^{-14}$  molécule $^{-1}$ .cm $^3$ .s $^{-1}$ ).

- Pour les structures telles que le glyoxal, le méthyl glyoxal et les autres structures contenant **deux carbonyles conjugués**, aucune donnée expérimentale n'est disponible. Carter dans SA-PRC 99 [31] propose d'estimer les vitesses d'arrachement de l'hydrogène aldéhydique en fonction de la vitesse mesurée pour la réaction entre l'acétaldéhyde et  $\text{NO}_3$  (Atkinson *et al.* 1999 [27]). Ensuite des facteurs correctifs sont déterminés en fonction de la structure de la molécule. Ces facteurs correctifs ont été établis en utilisant la corrélation établie par Atkinson (1991 [52]) entre les vitesses de réaction avec OH et celles avec  $\text{NO}_3$ . C'est cette méthode, décrite dans la boîte 3, qui a été retenue pour être utilisée dans le générateur.

Dans cette première version du générateur, la dépendance à la température n'est pas prise en compte pour les réactions avec  $\text{NO}_3$  et seules les constantes calculées à 298 K sont utilisées.

- Pour les **aldéhydes insaturés de type  $>\text{C}=\text{CR-CHO}$** , la constante de réaction globale de  $\text{NO}_3$  avec l'acroléine ( $\text{CH}_2=\text{CH-CHO}$ ) a été mesurée par Martinez *et al.* (2000 [53]) :  $2.5 \times 10^{-15}$  molécule $^{-1}$ .cm $^3$ .s $^{-1}$ . Atkinson (1991 [52]) affirme que, pour cette molécule, la réaction a lieu principalement par arrachement d'hydrogène de la fonction aldéhydique. Nous avons donc fait l'hypothèse d'une constante d'arrachement de l'hydrogène de la fonction aldéhydique égale à  $2.5 \times 10^{-15}$  molécule $^{-1}$ .cm $^3$ .s $^{-1}$  indépendamment des substituants portés par la double liaison.

### B. Estimation de la constante d'addition de $\text{NO}_3$ sur les doubles liaisons



Le tableau 2.5 réunit les constantes expérimentales de vitesse de réaction entre  $\text{NO}_3$  et différents alcènes. L'étude de ces constantes de réaction avec  $\text{NO}_3$  permet de constater que l'addition sur la double liaison est favorisée par la présence de groupements alkyls et atténuée par la présence de carbonyles conjugués à cette double liaison. Différents cas sont donc à considérer pour l'addition de  $\text{NO}_3$  sur la double liaison : les monoalcènes ou polyalcènes sans délocalisation d'électrons

---

<sup>3</sup>Pour une concentration moyenne nocturne de  $\text{NO}_3$  de  $5 \times 10^8$  molécule.cm $^{-3}$  durant 12 heures (Atkinson 2000 [1])

*Boîte 3 : Méthode de Carter (SAPRC99 [31]) pour l'estimation des vitesses d'arrachement d'hydrogène par NO<sub>3</sub> sur les espèces α-dicarbonylées*

Équation générale de la vitesse d'arrachement de l'hydrogène aldéhydique par NO<sub>3</sub> en fonction des substituants portés par le carbone en α du -CHO

$$k_{(\text{NO}_3+\text{X}-\text{CHO})} = 1.4 \times 10^{-12} \exp(-1860/T) \times F(X)$$

où F(X) est un facteur de correction de la constante en fonction du groupement X

Détermination des F(X) :

La corrélation paramétrée par Atkinson 1991 [52]) entre les vitesses d'arrachement par OH et par NO<sub>3</sub> a permis d'estimer les constantes d'arrachement par NO<sub>3</sub> de l'hydrogène du glyoxal et du méthyl glyoxal à 298K. Cette paramétrisation est la suivante :

$$\ln k_{\text{NO}_3} = 6.498 + 1.611 \ln k_{\text{OH}}$$

Cette relation permet, sur la base des constantes avec OH revues par Atkinson *et al.* (IUPAC 99 [27]), d'estimer à 298K :

- arrachement d'un hydrogène de CHOCHO par NO<sub>3</sub> =  $4.82 \times 10^{-16}$  molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>
- arrachement de l'hydrogène de -CHO sur le méthylglyoxal par NO<sub>3</sub> =  $2.42 \times 10^{-15}$  molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>

Les facteurs F(X) sont ensuite calculés entre ces constantes et celle de l'acétaldéhyde avec NO<sub>3</sub> à 298K ( $2.7 \times 10^{-15}$  molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>). On trouve alors les facteurs de correction suivants :

$$F(-\text{CHO}) = 0.18$$

$$F(-\text{CO}-) = 0.89$$

d'une part et, d'autre part, les alcènes avec délocalisation d'électrons. Parmi cette seconde catégorie il est encore nécessaire de distinguer les polyalcènes des alcènes carbonylés en α.

- Pour les **monoalcènes**, comme le montre le tableau 2.5, les vitesses d'addition sur les doubles liaisons augmentent avec le nombre de substituants sur la double liaison et leurs localisations. Cette augmentation reflète la stabilisation du radical formé par la présence sur le carbone radicalaire de ramification. Une expression quantitative de ce phénomène a été déterminée par Carter à partir des constantes mesurées de NO<sub>3</sub> avec certains alcènes. C'est cette paramétrisation, qui permet à la fois l'estimation des vitesses de réaction et les rapports de branchement sur chacun des carbones de la double liaison, que nous avons retenue pour ce type d'alcène. Les valeurs sont réunies dans le tableau 2.6.

- Très peu de données sont disponibles pour les structures possédant **deux doubles liaisons conjuguées**. D'autre part, la méthode proposée par Carter ne permet pas de prendre en compte les effets d'une double liaison conjuguée à la double liaison considérée. Il a donc été nécessaire d'établir une relation structure réactivité à partir des données dont nous disposons. Lorsque la molécule contient deux doubles liaisons conjuguées, une constante "structurale" de réaction est tout d'abord attribuée en fonction de la présence ou non de groupements alkyls aux extrémités :

TAB. 2.5 – Constantes de vitesse à 298 K pour différents types d'alcènes avec  $\text{NO}_3$ 

Composé	Constantes de vitesse à 298 K avec $\text{NO}_3$ (en $\text{molécule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ )	Références
<b>Monoalcènes</b>		
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$2.05 \times 10^{-16}$	Atkinson <i>et al.</i> 1997 [26]
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	$9.49 \times 10^{-15}$	Atkinson <i>et al.</i> 1997 [26]
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$1.36 \times 10^{-14}$	Atkinson <i>et al.</i> 1997 [26]
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	$3.90 \times 10^{-13}$	Atkinson <i>et al.</i> 1997 [26]
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	$3.32 \times 10^{-13}$	Atkinson <i>et al.</i> 1997 [26]
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3$	$9.37 \times 10^{-12}$	Atkinson <i>et al.</i> 1997 [26]
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	$5.72 \times 10^{-11}$	Atkinson <i>et al.</i> 1997 [26]
<b>Diènes conjugués</b>		
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	$1.00 \times 10^{-13}$	Atkinson <i>et al.</i> 1997 [26]
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$	$1.50 \times 10^{-12}$	Atkinson <i>et al.</i> 1997 [26]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	$2.10 \times 10^{-12}$	Atkinson <i>et al.</i> 1997 [26]
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	$2.10 \times 10^{-12}$	Atkinson <i>et al.</i> 1997 [26]
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$	$1.60 \times 10^{-11}$	Atkinson <i>et al.</i> 1997 [26]
<b>Alcènes carbonylés</b>		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$	$2.88 \times 10^{-14}$	Cabanas <i>et al.</i> 2001 [54]
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$	$3.35 \times 10^{-14}$	Valeur moyenne (Atkinson <i>et al.</i> 1995 [55], Martinez <i>et al.</i> 2000 [53])
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$	$9.59 \times 10^{-14}$	Cabanas <i>et al.</i> 2001 [54]
$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	$2.50 \times 10^{-15}$	Cabanas <i>et al.</i> 2001 [54]
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CHO})=\text{CH}_2$	$4.09 \times 10^{-15}$	Valeur moyenne (Kwok <i>et al.</i> 1996 [56], Atkinson 1994 [57], Chew 1998)
$\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2$	$1.20 \times 10^{-16}$	Rudich <i>et al.</i> 1996 [58]
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$	$4.61 \times 10^{-15}$	Valeur moyenne (Atkinson 1991 [52], Atkinson 1987, Martinez <i>et al.</i> 2000 [53])
<b>Diènes conjugués et carbonylés</b>		
$\text{CHOCH}=\text{CHCH}=\text{CHCHO}$	$5.34 \times 10^{-15}$	Klotz <i>et al.</i> 1995 [59]
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CHO})=\text{CHCH}=\text{CHCHO}$	$1.02 \times 10^{-14}$	Klotz <i>et al.</i> 1995 [59]

- ◇  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$   $1.00 \times 10^{-13} \text{ molécule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$  (Atkinson *et al.* 97)
- ◇  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$   $1.50 \times 10^{-12} \text{ molécule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$   
(valeur de  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  Atkinson *et al.* 97)
- ◇  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$  ou  $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$  ou  $\text{RR}'-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}''\text{R}'''$   
 $1.60 \times 10^{-11} \text{ molécule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$   
(valeur de  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$  Atkinson *et al.* 97)

Les données du 1,3-butadiène, du 2-méthyl-1,3-butadiène et du 2,3-diméthyl-butadiène (Atkinson *et al.* 1997) montrent que la présence de ramification sur les carbones internes augmente considérablement la vitesse de ces réactions d'addition de  $\text{NO}_3$ . Cet effet est pris en compte par des facteurs multiplicatifs : 6.8 dans le cas d'un groupement interne

TAB. 2.6 – Estimation des constantes d'addition de  $\text{NO}_3$  sur les doubles liaisons à 300K pour les monoalcènes par la méthode proposée par Carter dans SAPRC99 [31]

Type de double liaison	$k_{add}$ totale sur la double liaison (molec <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	Molécules utilisées pour déterminer $k_{add}$ (Atkinson 97)	Rapports de branchement
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	$1.35 \times 10^{-14}$	1-butène	1.0 sur C terminal
$\text{CH}_2=\text{C}<$	$3.32 \times 10^{-13}$	Iso-butène	1.0 sur C terminal
$-\text{CH}=\text{CH}-$	$3.70 \times 10^{-13}$	Moyenne entre cis et trans-2-butène	0.5 sur chacun des 2 C
$-\text{CH}=\text{C}<$	$9.37 \times 10^{-12}$	2-méthyl-2-butène	1.0 sur C le moins substitué
$>\text{C}=\text{C}<$	$5.72 \times 10^{-11}$	2,3-diméthyl-2-butène	0.5 sur chacun des 2 C

( $k_{\text{NO}_3+2\text{-methyl-1,3-butadiene}}/k_{\text{NO}_3+1,3\text{-butadiene}}$ ) et 21 dans le cas de 2 groupements internes ( $k_{\text{NO}_3+2,3\text{-dimethyl-butadiene}}/k_{\text{NO}_3+1,3\text{-butadiene}}$ ).

Nous avons choisi d'ajouter  $\text{NO}_3$  uniquement sur les carbones terminaux de manière à former les radicaux stabilisés par délocalisation d'électrons. Les rapports de branchements sont tels que  $\text{NO}_3$  s'additionne totalement sur le carbone terminal le moins substitué. Si les deux carbones terminaux comptent le même nombre de substitution, l'addition est équivalente sur chacun des carbones terminaux.

Le radical formé est toujours le plus substitué. La figure 2.5 illustre ce choix pour le 1-3,pentadiène.

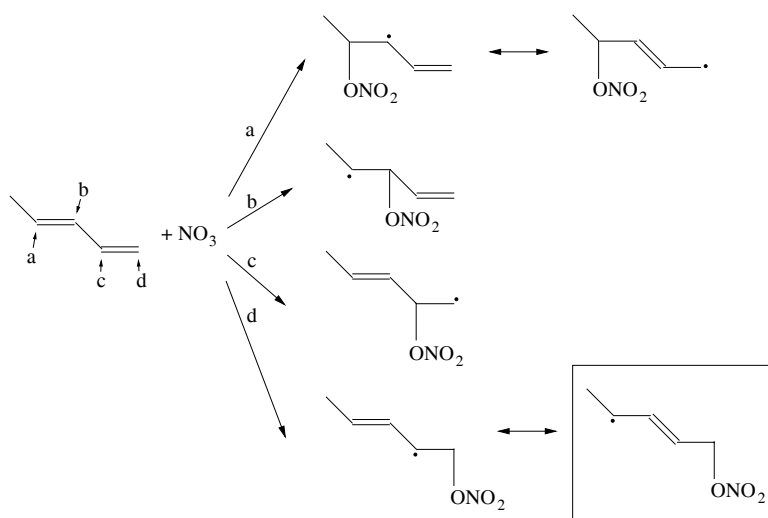


FIG. 2.5 – Exemple du choix de rapports de branchement pour l'addition de  $\text{NO}_3$  sur un diène conjugué. Dans le cas du 1-3,pentadiène, seul le radical encadré sur la figure sera formé (voir texte).

Soulignons que ces estimations sont fortement incertaines tant au niveau des constantes de vitesse que des rapports de branchement car elles reposent sur peu de données.

• **Alcènes carbonylés (>C=CR-CO-R')**

On constate, à partir des constantes de vitesse de NO<sub>3</sub> avec l'acroléine (CH<sub>2</sub>=CHCHO), la méthacroléine (CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CHO) et le crotonaldéhyde (CH<sub>3</sub>-CH=CHCHO) (voir tableau 2.5), que, comme pour les alcènes non carbonylés, la présence de substituants alkyls sur la double liaison augmente la vitesse d'addition de NO<sub>3</sub> sur la double liaison. Nous disposons pour cela de valeurs pour les structures suivantes : R-CH=CH<sub>2</sub>-CHO et CH<sub>2</sub>=CR-CHO. Il a donc été nécessaire d'estimer les valeurs pour les structures de type >C=CH<sub>2</sub>-CHO, R-CH=CR-CHO et >C=CR-CHO. Nous avons choisi de définir les constantes d'addition en fonction du nombre de substituants sur la double liaison à l'aide, d'une part, des valeurs pour les alcènes non carbonylés et, d'autre part, des vitesses de réactions de NO<sub>3</sub> avec le crotonaldéhyde et de la méthacroléine. La méthode d'estimation est la suivante :

$$k_{add} >C=CH-CHO = k_{add} CH_3-CH=CH-CHO \times (>C=CH- / -CH=CH-)$$

$$k_{add} -CH=CRCHO = [k_{add} CH_2=C(CH_3)-CHO \times (-CH=C< / >C=CH_2) + k_{add} CH_3-CH=CH-CHO \times (>C=CH- / -CH=CH-)] / 2$$

$$k_{add} >C=CRCHO = [k_{add} CH_2=C(CH_3)-CHO \times (-CH=C< / >C=CH_2) + k_{add} CH_3-CH=CH-CHO \times (>C=CH- / -CH=CH-)] / 2$$

Les constantes de réaction appliquées aux alcènes carbonylés avec NO<sub>3</sub> sont réunies dans le tableau 2.7.

Considérant la forte stabilisation du radical avec la présence de groupements sur le carbone radicalaire, nous avons choisi de former uniquement le radical le plus stabilisé lorsque les carbones doublement liés ne portaient pas le même nombre de substituants. Lorsqu'ils sont autant ramifiés l'un que l'autre, les deux radicaux possibles sont formés à parts égales indépendamment de la nature des substituants.

TAB. 2.7 – Calcul des constantes de réaction de NO<sub>3</sub> avec les alcènes carbonylés

k à 300K <sup>-1</sup>	k arrachement de H	k addition	k totale	Parts sur chaque C lors de l'addition sur la double liaison
-CH=CHCHO	2.5×10 <sup>-15</sup>	2.1×10 <sup>-15</sup>	4.6×10 <sup>-15</sup>	0.5/0.5
CH <sub>2</sub> =CRCHO	2.5×10 <sup>-15</sup>	1.6×10 <sup>-15</sup>	4.1×10 <sup>-15</sup>	0/1
-CH=CRCHO	2.5×10 <sup>-15</sup>	7.6×10 <sup>-14</sup>	7.8×10 <sup>-14</sup>	0/1
>C=CHCHO	2.5×10 <sup>-15</sup>	1.1×10 <sup>-13</sup>	1.1×10 <sup>-13</sup>	0/1
>C=CRCHO	2.5×10 <sup>-15</sup>	2.3×10 <sup>-13</sup>	2.3×10 <sup>-13</sup>	0.5/0.5

(1) (en molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>)

Ces constantes d'addition sont également appliquées aux cétones portées par une double liaison ramifiée (exemple : >C=C-CO-).

Pour la méthyl vinyl cétone, nous avons considéré que la réaction avec NO<sub>3</sub> était négligeable (k < 0.6×10<sup>-15</sup> molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> d'après Kwok 1996 [56]). Il en est de même pour les réactions de NO<sub>3</sub> avec les molécules de type CH<sub>2</sub>=CH-CO-R.

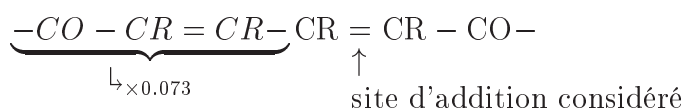
Cas particuliers : alcènes dicarbonylés

Pour les **monoalcènes dicarbonylés** tels que le butènedial (CHOCH=CHCHO) ou le 4-oxo-2-pentenal (CH<sub>3</sub>-COCH=CHCHO), aucune donnée n'est disponible pour la réaction avec NO<sub>3</sub>. Les données disponibles pour les alcènes portant une seule fonction carbonyle (méthacroléine,



crotonaldéhyde et méthylvinylcétone) montrent que la réactivité est en moyenne 100 fois plus faible pour un alcène dès lors qu'il est substitué par un carbonyl au lieu d'un alkyl. On a choisi de multiplier les constantes présentées dans le tableau 2.7 par 0.01 lorsqu'un second groupement carbonylé est présent sur la double liaison. Cette méthode repose sur l'hypothèse sans doute erronée d'un poids multiplicatif invariant pour chaque carbonyl sur la double liaison. L'éventuelle erreur faite sur l'estimation de ces constantes est toutefois à relativiser en regard des longs temps de vie de ces espèces avec  $\text{NO}_3$ , vis à vis des autres puits que constituent la photolyse ou les réactions avec OH.

Pour les **diènes conjugués dicarboxylés** ( $-\text{CO}-\text{CR}=\text{CR}-\text{CR}=\text{CR}-\text{CO}-$ ), seuls sont disponibles les constantes de réaction avec l'hexadiènedial et le 2-méthyl-hexadiènedial. A partir de ces données, nous avons déterminé un facteur de pondération moyen correspondant à la présence du groupement  $\text{R}-\text{CO}-\text{CR}=\text{CR}-$  vis à vis de la seconde double liaison (voir schéma ci-après). Ce facteur multiplicatif est de 0.073.



**Autres groupements carbonylés** : d'autres groupements carbonylés peuvent se trouver sur la double liaison, notamment  $\text{CO}(\text{OONO}_2)$ ,  $\text{CO}(\text{OH})$  ou  $\text{CO}(\text{OOH})$ . N'ayant aucune donnée concernant ces composés, ils sont considérés, pour le moment, comme des  $\text{C}(\text{O})\text{R}$ . Quelle que soit la nature des substituants portés par la double liaison, nous avons choisi d'ajouter systématiquement  $\text{NO}_3$  sur le carbone le moins substitué de la double liaison avec un rapport de branchement de 1 (ce rendement est partagé en parts égales lorsque le nombre de substituant est le même).

### C. Évaluation des méthodes retenues

Les résultats obtenus en utilisant les SAR décrites précédemment sont représentés sur le graphique ci-dessous en fonction des données mesurées à 298 K. Il faut souligner que la corrélation obtenue ne représente pas la justesse des SAR puisque bon nombre des données mesurées ont servi à définir ces paramétrisations.

Concernant les aldéhydes, la vitesse de réaction augmente avec la longueur de la chaîne alkylée. En conséquence, le choix d'estimer systématiquement la constante de réaction avec  $\text{NO}_3$  comme égale à celle du butanal entraîne une surestimation pour l'acétaldéhyde et le propionaldéhyde et une sous-estimation pour les aldéhydes supérieurs au butanal. Comme nous l'avons discuté précédemment, ce choix s'explique par l'hypothèse suivante : le générateur doit principalement estimer des constantes " $\text{NO}_3 + \text{aldéhydes}$ " pour des aldéhydes de plus de quatre carbones. On notera toutefois que ce choix entraîne une sous-estimation importante (d'un facteur 3.6) de la constante de réaction de  $\text{NO}_3$  avec le 2-éthyl-butanal. D'anna *et al.* (2001 [51]) affirment que cette augmentation de la constante avec la longueur de chaîne ne peut être attribuée à l'arrachement des hydrogènes des carbones autres que  $-\text{CHO}$ . Toutefois, cette constante est élevée ( $4.46 \times 10^{-14} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) par rapport aux autres aldéhydes de même nombre de carbones (exemple : 4-méthylpentanal =  $1.68 \times 10^{-14} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ). En l'absence d'explications mécanistiques des processus entraînant cette réactivité élevée, il

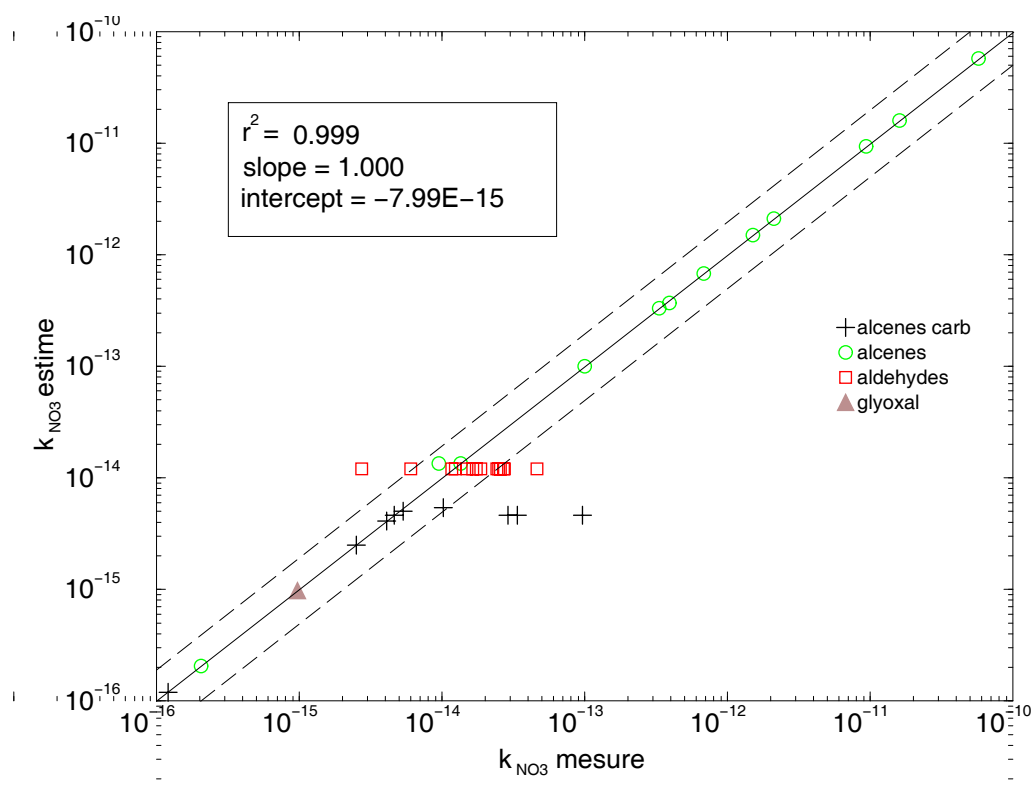


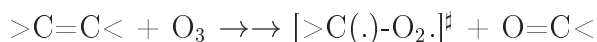
FIG. 2.6 – Comparaison des constantes de vitesse à 298K avec  $\text{NO}_3$  estimées par le générateur avec celles mesurées (unités :  $\text{molecule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ )

est donc difficile de prévoir et paramétrer correctement un tel effet sur d'autres molécules. Pour les alcènes carbonylés, de récentes données de Cabanas *et al.* (2001 [54]), semblent montrer qu'un allongement de la chaîne alkylée sur la double liaison (cas du crotonaldéhyde, du trans-2-pentenal, du trans-2-hexenal et du trans-2-heptenal) augmente significativement la réactivité de l'alcène vis à vis de  $\text{NO}_3$ . Cet effet n'est pas pris en compte dans cette version du générateur et on observe en conséquence une sous estimation de plus d'un facteur 2 des constantes de réaction de  $\text{NO}_3$  pour le 2-pentanal, le 2-hexenal et le 2-heptanal par rapport aux valeurs mesurées par Cabanas *et al.* (2001 [54]). On notera cependant que pour le 2-hexenal pour lequel deux auteurs ont mesuré la constante de réaction avec  $\text{NO}_3$ , la valeur mesurée par Cabanas *et al.* (2001 [54]) ( $5.49 \times 10^{-14} \text{ molecule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ ) est considérablement plus élevée que celle mesurée préalablement par Atkinson *et al.* (1995 [55]) ( $1.21 \times 10^{-14} \text{ molecule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ ).

Il est important de souligner à nouveau que les erreurs les plus élevées concernent des composés réagissant lentement avec  $\text{NO}_3$ .

### 2.4.2.3 Réactions avec O<sub>3</sub>

Les réactions d'initiation impliquant l'ozone procèdent par addition sur les doubles liaisons donnant naissance à un ozonide pouvant se rompre en un carbonyle et un biradical excité de type Criegee.



Pour la réaction de l'ozone avec un COV donné, deux réactions vont devoir être considérées correspondant à la formation du Criegee pour chacun des deux carbones de la double liaison. Il est donc nécessaire de déterminer la constante de réaction avec l'alcène considéré et les rapports de branchement pour les deux décompositions possibles pour l'ozonide.

Pour ce type de réactions, nous disposons de constantes cinétiques mesurées pour un grand nombre de COV, ces constantes de vitesse sont réunies dans le tableau en annexe 5.5.5.

Il est nécessaire, comme pour les réactions avec NO<sub>3</sub>, de considérer séparément les réactions avec les monoalcènes et les réactions avec les alcènes comprenant une délocalisation électronique (soit deux doubles liaisons conjuguées, soit une double liaison conjuguée à un carbonyle).

#### • Réaction de O<sub>3</sub> avec les alcènes simples

Les données pour les monoalcènes réunies dans le tableau 2.8 montrent une variation sur trois ordres de grandeur des vitesses de réaction avec O<sub>3</sub> en fonction du nombre de substitutions. Carter dans SAPRC99 [31] a défini une méthode utilisant les données mesurées pour définir des constantes (à partir de la moyenne des données disponibles) en fonction du nombre de substitutions présentes sur la double liaison. Cette méthode est celle employée dans le générateur. Ces constantes et les rapports de branchements sont repris dans le tableau 2.9.

#### • Diènes conjugués

La méthode développée par Carter ne prend pas en compte les effets de conjugaison de la double liaison à une seconde double liaison. Les données pour ces alcènes sont réunies dans le tableau 2.10. On constate, à partir de ces données, que la présence de groupements alkyls sur les carbones terminaux doublement liés ( $>C\star=CC=C\star<$ ) augmente la vitesse de réaction de O<sub>3</sub> avec les diènes conjugués. Pour ces alcènes conjugués, nous avons donc défini des constantes d'addition en fonction du nombre de substituants sur les carbones terminaux. Ces constantes sont les suivantes :

CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH <sub>2</sub>	6.3×10 <sup>-19</sup> molécule <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>	valeur du 1,3-butadiène
-CH=CH-CH=CH <sub>2</sub>	3.5×10 <sup>-17</sup> molécule <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>	déterminé à partir du 1,3-pentadiène (moyenne entre E et Z)
>C=CH-CH=CH <sub>2</sub>	3.9×10 <sup>-17</sup> molécule <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>	déterminé à partir du 1,3-pentadiène (E et Z) × (rapport entre propène et isobutène)
>C=CH-CH=CH- et -CH=CH-CH=CH-	3.4×10 <sup>-16</sup> molécule <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>	valeur du 2,4-hexadiène
>C=CH-CH=C<	3.1×10 <sup>-15</sup> molécule <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>	valeur du 2,5-diméthyl-hexa-2,4-diène mesurée par Lewin <i>et al.</i> 01

Pour chaque groupement alkyl présent sur un carbone interne ( $>C=C\star C\star=C<$ ), la constante est multipliée par 2.0 (rapport entre l'isoprène et le 1,3-butadiène et rapport entre le 2,3-diméthyl-butadiène et l'isoprène).

Les rapports de branchements sont fixés à 0.25 pour chacune des voies.

TAB. 2.8 – Constantes de vitesse à 298 K pour différents monoalcènes avec  $O_3$ 

Composé	Constantes de vitesse à 298 K avec $O_3$ (en molécule <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )
$CH_2=CH_2$	$1.59 \times 10^{-18}$
<b>Alcènes de type <math>CH_2=CH-R</math></b>	
$CH_2=CHCH_3$	$1.01 \times 10^{-17}$
$CH_3CH_2CH=CH_2$	$9.65 \times 10^{-18}$
$CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$	$1.00 \times 10^{-17}$
$CH_3CH(CH_3)CH=CH_2$	$1.10 \times 10^{-17}$
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$	$1.10 \times 10^{-17}$
$CH_3CH_2CH(CH_3)CH=CH_2$	$4.90 \times 10^{-18}$
$CH_3CH(CH_3)CH_2CH=CH_2$	$9.20 \times 10^{-18}$
$CH_3C(CH_3)(CH_3)CH=CH_2$	$5.20 \times 10^{-18}$
$CH_3C(CH_3)(CH_3)CH=CH_2$	$5.20 \times 10^{-18}$
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$	$1.20 \times 10^{-17}$
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH=CH_2$	$1.40 \times 10^{-17}$
<b>Alcènes de type <math>R-CH=CH-R</math></b>	
$CH_3CH=CHCH_3$	$1.90 \times 10^{-16}$
$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH_3$	$1.60 \times 10^{-16}$
$CH_3CH_2CH_2CH=CHCH_2CH_2CH_3$	$1.20 \times 10^{-16}$
$CH_3CH(CH_3)CH=CHCH(CH_3)CH_3$	$4.10 \times 10^{-17}$
$CH_3C(CH_3)(CH_3)CH=CHCH_2CH_3$	$4.20 \times 10^{-17}$
<b>Alcènes de type <math>&gt;C=CH_2</math></b>	
$CH_3C(CH_3)=CH_2$	$1.13 \times 10^{-17}$
$CH_3CH_2C(CH_3)=CH_2$	$1.60 \times 10^{-17}$
$CH_3CH_2CH_2C(CH_3)=CH_2$	$1.50 \times 10^{-18}$
$CH_3CH(CH_3)C(CH_3)=CH_2$	$1.30 \times 10^{-17}$
$CH_3CH_2C(CH_2CH_3)=CH_2$	$1.30 \times 10^{-17}$
$CH_3C(CH_3)(CH_3)C(CH_3)=CH_2$	$8.30 \times 10^{-18}$
$CH_3CH(CH_3)C(CH(CH_3)CH_3)=CH_2$	$3.30 \times 10^{-18}$
<b>Alcènes de type <math>&gt;C=CH-R</math></b>	
$CH_3C(CH_3)=CHCH_3$	$4.03 \times 10^{-16}$
$CH_3CH_2C(CH_3)=CHCH_3$	$5.05 \times 10^{-16}$
<b>Alcènes de type <math>&gt;C=C&lt;</math></b>	
$CH_3C(CH_3)=C(CH_3)CH_3$	$1.13 \times 10^{-15}$

Toutes les valeurs sont issues de Atkinson *et al.* 1997, [26]

TAB. 2.9 – Estimation des vitesses d'addition de  $O_3$  sur les doubles liaisons par la méthode de Carter SAPRC99 [31]

Type de double liaison	$k_{add}$ totale sur la double liaison ( $\text{molec}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) à 300K	Molécules utilisées pour déterminer $k_{add}$ (a)	Rapports de branchement (c)	Écarts absolus moyens entre rapports de branchements estimés et expérimentaux
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$1.68 \times 10^{-18}$	éthène	0.5/0.5	-
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	$1.01 \times 10^{-17}$	Propène, 1-butène, 3-méthyl-1-butène, 1-pentène, 1-hexène, 3-méthyl-1-pentène, 3,3-diméthyl-1-butène, 4-méthyl-1-pentène, 1-heptène, 1-octène and 1-décène.	0.5/0.5	16 %
$\text{CH}_2=\text{C}<$	$1.18 \times 10^{-17}$	Iso-butène, 2-méthyl-1-butène, 2,3-diméthyl-1-butène, 2-éthyl-1-butène, 2-méthyl-1-pentène, 2,3,3-triméthyl-1-butène, 3-méthyl-2-isopropyl-1-butène et 3,4-diéthyl-2-hexène.	0.65/0.35	11.5 %
$-\text{CH}=\text{CH}-$	$1.15 \times 10^{-16}$	Cis-2-butène, trans-2-butène, trans-3-hexène, cis-3-hexène, cis-4-octène, trans-4-octène, trans-2,5-diméthyl-3-hexène, trans-2,2-diméthyl-3-hexène, cis-5-décène, cyclohexène et 4méthylcyclohexène.	0.5/0.5	
$-\text{CH}=\text{C}<$	$3.48 \times 10^{-16}$	2-méthyl-2-butène, cis-3-méthyl-2-hexène, trans-3-méthyl-2-hexène, 2,4,4-triméthyl-2-pentène et 1-méthylcyclohexène.	0.7/0.3	18 %
$>\text{C}=\text{C}<$	$1.13 \times 10^{-15}$	2,3-diméthyl-2-butène (b)	0.5/0.5	

(a) : Atkinson 1997, J. Phys. Ref. Chem. Data [60]

(b) : La valeur employée pour l'addition sur des doubles liaisons de type  $>\text{C}=\text{C}<$  est uniquement celle du 2,3-diméthyl-2-butène. Carter utilise la moyenne entre le 2,3-diméthyl-2-butène et le diméthyl cyclohexène, mais ces valeurs sont très différentes l'une de l'autre (respectivement  $1.13 \times 10^{-15}$  et  $2.11 \times 10^{-16}$  molécule $^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et, dans la mesure où notre générateur ne s'applique pas dans cette première version aux molécules cycliques, il est préférable dans notre cas de ne pas prendre en compte la valeur du diméthyl cyclohexène.

(c) : Lorsque l'addition ne se fait pas de manière égale sur chacun des carbones de la double liaison, le Criegee formé majoritairement est toujours le plus ramifié. Ces rendements ont été déterminés par Carter à partir des données de Atkinson (1997). Pour les doubles liaisons portant le même nombre de groupements sur la double liaison, Atkinson ne donne pas d'indication.

TAB. 2.10 – Constantes de vitesse à 298 K pour les diènes avec O<sub>3</sub>

Composé	Constantes de vitesse à 298 K avec O <sub>3</sub> (en molécule <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	Références
<b>Diènes conjugués</b>		
CH <sub>2</sub> =CHCH=CH <sub>2</sub>	6.31 × 10 <sup>-19</sup>	Atkinson <i>et al.</i> 1997 [26]
CH <sub>2</sub> =CHCH=CHCH <sub>3</sub>	3.54 × 10 <sup>-17</sup>	Lewin <i>et al.</i> 2001 [61]
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>2</sub>	1.28 × 10 <sup>-17</sup>	Atkinson <i>et al.</i> 1997 [26]
CH <sub>3</sub> CH=CHCH=CHCH <sub>3</sub>	3.40 × 10 <sup>-16</sup>	Atkinson <i>et al.</i> 1997 [26]
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	2.56 × 10 <sup>-17</sup>	Atkinson <i>et al.</i> 1997 [26]
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	8.00 × 10 <sup>-17</sup>	Atkinson <i>et al.</i> 1997 [26]
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHCH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	3.06 × 10 <sup>-15</sup>	Lewin <i>et al.</i> 2001 [61]
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH=CHCH=CH <sub>2</sub>	2.39 × 10 <sup>-17</sup>	Lewin <i>et al.</i> 2001 [61]
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH=CHCH=CH <sub>2</sub>	2.53 × 10 <sup>-17</sup>	Lewin <i>et al.</i> 2001 [61]
<b>Diènes non conjugués</b>		
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	1.30 × 10 <sup>-17</sup>	Atkinson <i>et al.</i> 1997 [26]
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	1.40 × 10 <sup>-17</sup>	Atkinson <i>et al.</i> 1997 [26]

• Pour les **alcènes conjugués à un carbonyle**, les constantes avec O<sub>3</sub> mesurées sont présentées dans le tableau 2.11. L'estimation des données manquantes est basée sur la constante de vitesse de O<sub>3</sub> avec l'acroléine. L'acroléine a été choisie en raison de sa structure simple (CH<sub>2</sub>=CHCHO) et de la faible dispersion sur ses différentes mesures de réactivité avec O<sub>3</sub> (4 valeurs entre 2.6 et 2.9 × 10<sup>-19</sup> molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>). Différents facteurs correctifs ont alors été définis pour caractériser l'augmentation de la vitesse de réaction avec l'augmentation du nombre de groupements présents sur la double liaison.

On a donc :

$k = k_{acrolein} \times F(X) \times F(Y) \times F(Z_1) \times F(Z_2)$  pour une molécule telle que C(Z<sub>1</sub>)(Z<sub>2</sub>)=C(Y)-CO-X où F(X), F(Y), F(Z) sont des facteurs de correction pour prendre en compte l'effet de substituants et  $k_{acrolein} = 2.9 \times 10^{-19}$  molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>

lorsque les substituants X, Y ou Z sont des hydrogènes, le facteur de correction est fixé à 1.

- si X=alkyl F(X)=18.6 (rapport  $k_{O_3 + CH_2=CHCOCH_3} / k_{O_3 + CH_2=CHCHO}$ )
- si Y=alkyl F(Y)=3.9 (rapport  $k_{O_3 + CH_2=C(CH_3)CHO} / k_{O_3 + CH_2=CHCHO}$ )
- si Z=alkyl F(Z)=6.0 (rapport  $k_{O_3 + CH_3CH=CHCHO} / k_{O_3 + CH_2=CHCHO}$ )

Les différences entre le crotonaldéhyde et le trans-2-hexenal, d'une part, et entre la méthyl vinyl cétone et l'éthyl vinyl cétone d'autre part, sont faibles et laissent à penser que la longueur de la chaîne alkylée ne doit pas nécessairement être prise en compte dans le calcul.

Seul un composé permet un contrôle de cette méthode, c'est la 3-pentèn-2-one pour laquelle on obtient  $k_{O_3}$  estimé = 3.24 × 10<sup>-17</sup> molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> contre un  $k_{O_3}$  mesuré = 3.5 × 10<sup>-17</sup> molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>.

Toutefois, on note que les constantes de réaction d'ozonolyse des alcènes carbonylés sont faibles et ne conditionnent pas le temps de vie de ces composés dans l'atmosphère. Une erreur sur ces constantes ne devrait donc avoir qu'une faible incidence sur les résultats de simulations.

TAB. 2.11 – Constantes de vitesse à 298 K pour les alcènes carbonylés avec O<sub>3</sub>

Composé	Constantes de vitesse à 298 K avec O <sub>3</sub> (en molécule <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	Références
<b>Alcènes carbonylés</b>		
CH <sub>2</sub> =CHCHO	2.90×10 <sup>-19</sup>	Atkinson 1994 [57]
CH <sub>3</sub> C(CHO)=CH <sub>2</sub>	1.14×10 <sup>-18</sup>	Atkinson 1994 [57]
CH <sub>3</sub> COCH=CH <sub>2</sub>	5.40×10 <sup>-18</sup>	Kolloff <i>et al.</i> 1998 [62]
CH <sub>3</sub> CH=CHCHO	1.74×10 <sup>-18</sup>	Grosjean <i>et al.</i> 1998 [63]
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COCH=CH <sub>2</sub>	6.04×10 <sup>-18</sup>	Grosjean <i>et al.</i> 1993 [64]
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(CHO)=CH <sub>2</sub>	1.07×10 <sup>-18</sup>	Grosjean <i>et al.</i> 1993 [64]
CH <sub>3</sub> COCH=CHCH <sub>3</sub>	3.50×10 <sup>-17</sup>	Greene <i>et al.</i> 1994 [65]
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCHO	2.00×10 <sup>-18</sup>	Atkinson <i>et al.</i> 1995 [55]
<b>Alcènes 1-4 dicarbonylés</b>		
CHOCH=CHCHO	1.60×10 <sup>-18</sup>	Liu <i>et al.</i> 1999 [66]
CH <sub>3</sub> COCH=CHCHO	4.80×10 <sup>-18</sup>	Liu <i>et al.</i> 1999 [66]
CH <sub>3</sub> COCH=CHCOCH <sub>3</sub>	3.60×10 <sup>-18</sup>	Liu <i>et al.</i> 1999 [66]
<b>Alcènes 1-6 dicarbonylés</b>		
CHOCH=CHCH=CHCHO	1.00×10 <sup>-19</sup>	Klotz <i>et al.</i> 1995 [59]
CHOC(CH <sub>3</sub> )=CHCH=CHCHO	2.00×10 <sup>-19</sup>	Klotz <i>et al.</i> 1995 [59]

### Rapports de branchement

Grosjean *et al.* (1993 [64]) concluent de leurs expériences d'ozonolyse de la méthacroléine et de la méthyl vinyl cétone que si, pour les Criegee substitués par des alkyls, la stabilité du Criegee augmente avec le nombre et la taille des substituants, les substituants CHO- et CH<sub>3</sub>C(O)- ont un effet contraire.

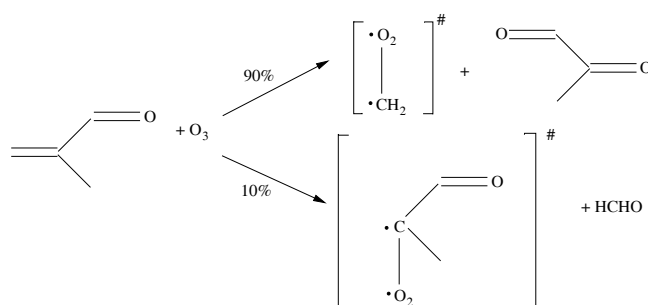
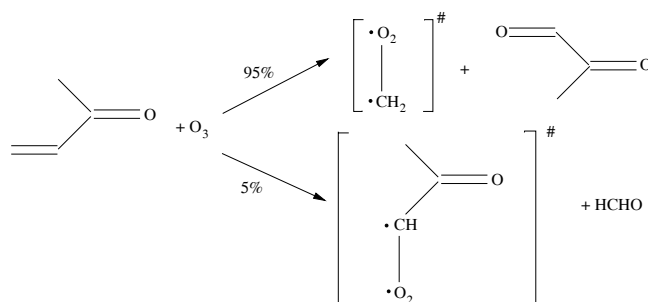
Carter dans SAPRC99 utilise pour la méthacroléine, l'hydroxyméthacroléine et la méthyl vinyl cétone une paramétrisation développée sur la base des travaux de Grosjean *et al.* (1993 [64]). Le choix de ces valeurs provient des quantités de HCHO mesurées par Grosjean *et al.* (1993 [64]) :

- l'ozonolyse de la méthacroléine (voir figure 2.7) et de l'hydroxyméthacroléine donne à 90% naissance au Criegee [·CH<sub>2</sub>-O-O.]<sup>‡</sup> et à un composé dicarbonylé (méthyl glyoxal pour la méthacroléine et hydroxyméthylglyoxal pour l'hydroxyméthacroléine) et à 10% à [CH<sub>3</sub>-C.(C=O)-O-O.]<sup>‡</sup> et formaldéhyde (CH<sub>2</sub>OH au lieu du CH<sub>3</sub> sur le Criegee pour l'hydroxyméthacroléine).

- la réaction de l'ozone avec la méthyl vinyl cétone (voir figure 2.8) produit pour 95% le Criegee [·CH<sub>2</sub>-O-O.]<sup>‡</sup> et du méthyl glyoxal et 5% de [·CH(C=O)-O-O.]<sup>‡</sup> + formaldéhyde.

Le Criegee non carbonylé se forme donc très majoritairement devant le Criegee carbonylé. De plus, la part de formation du Criegee carbonylé est plus importante si le C. est ramifié (10% contre 5%). Ce sont ces valeurs de branchement qui sont utilisées.

Nous avons repris ces rapports de branchement de la méthacroléine et de la méthyl vinyl cétone pour l'affectation des réactions d'ozonolyse des alcènes carbonylés par le générateur.

FIG. 2.7 – Produits de la réaction de  $\text{O}_3$  et de la méthacroléine selon Grosjean et al. 1993 [64]FIG. 2.8 – Produits de la réaction de  $\text{O}_3$  et de la méthyl vinyl cétone selon Grosjean et al. 1993 [64]

#### • Alcènes 1-4 dicarboxylés

Comme le montre le tableau 2.11, trois valeurs sont disponibles pour ces composés. Nous avons choisi d'appliquer ces valeurs à l'ensemble des composés de structure analogue. Ainsi, pour les dialdéhydes ( $\text{O}=\text{CH}-\text{CR}=\text{CR}'-\text{CH}=\text{O}$ ), qu'ils soient alkylés ou non, c'est la valeur du butènedial ( $1.6 \times 10^{-18} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) qui est utilisée.

Pour les aldéhydes-cétones ( $\text{O}=\text{CR}-\text{CR}'=\text{CR}''-\text{CH}=\text{O}$ ), qu'ils soient alkylés ou non, on utilise la valeur du 4-oxo-penten-2-al ( $4.8 \times 10^{-18} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Pour les cétones ( $\text{O}=\text{CR}-\text{CR}'=\text{CR}''-\text{CR}'''=\text{O}$ ), indépendamment de la nature des substituants, on utilise la valeur de Liu (1999 [66]) pour la 3-hexène-2,5-dione ( $3.6 \times 10^{-18} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Aucune donnée n'est disponible pour les alcènes pour lesquels les 2 carbonyles sont sur le même carbone :  $\text{RC}(=\text{O})\text{C}(\text{C}(=\text{O})\text{R})=\text{CR}_2$ . Or ces composés ne peuvent être assimilés au butènedial, au 4-oxopenten-2-al ou à l'hexènedione car les carbonyles ont chacun une mésomérie avec la double liaison mais n'ont pas de mésomérie entre eux.

Si on compare la réactivité (vis à vis de l'ozone) des alcènes à celle des alcènes carbonylés, on constate que l'ajout du carbonyle diminue la constante de réaction ( $1.68 \times 10^{-18} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  pour le  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  contre  $0.29 \times 10^{-18} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  pour l'acroléine). On peut penser que l'ajout de 2 groupements carbonyles va donc diminuer encore cette réactivité. Cependant, n'ayant pas de valeur, on utilisera les valeurs des monocarbonylés correspondants (ce qui revient à négliger l'influence du second  $-\text{C}=\text{O}$ ).



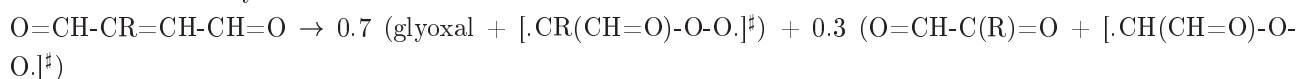
### Rapports de branchement

En l'absence de données expérimentales quantitatives, nous avons considéré une plus grande stabilité des Criegee en présence de ramifications alkyls (les deux Criegee portant chacun un groupement -CHO sur le C.). Sur cette seule hypothèse, nous avons choisi d'affecter les voies de réaction et rapports de branchements suivants :

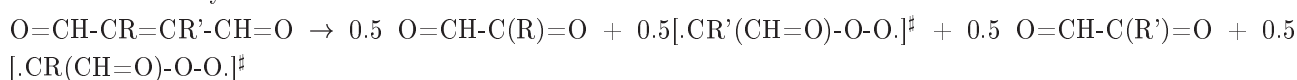
Butènedial :



Butènedial monoalkylé :



Butènedial di-alkylé :



Pour le traitement d'une dione (RCO-CR=CR-COR) ou d'un aldéhyde-cétone (CHO-CR=CR-COR), la règle reste la même, c'est à dire un partage de l'ozonide à parts égales si les carbones doublement liés sont tous les deux ramifiés ou tous les deux non ramifiés et 70/30 en faveur de la formation du Criegee ramifié le cas échéant.

### • Alcènes 1-6 dicarboxylés

Le tableau 2.12 présente les temps de vie vis à vis de OH, NO<sub>3</sub> et O<sub>3</sub> du 2,4-hexadiènedial et du 2-méthyl-2,4-hexadiènedial. Au vu de la très basse réactivité des dialcènes 1-6 dicarboxylés avec O<sub>3</sub>, nous avons choisi de négliger ces réactions au sein du générateur.

TAB. 2.12 – Temps de vie vis à vis de OH, NO<sub>3</sub> et O<sub>3</sub> pour deux dialcènes 1-6 dicarboxylés

	Temps de vie vis à vis de		
	OH <sup>a</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>b</sup>	O <sub>3</sub> <sup>c</sup>
CHOCDH=CdHCdH=CdHCHO	~3.8 heures	~208 heures	165 jours
CHOCD(CH <sub>3</sub> )=CdHCdH=CdHCHO	~2.4 heures	~108 heures	83 jours

a : considérant  $[\text{OH}]_{\text{moyen sur 12h}} = 2.0 \times 10^6 \text{ molécule.cm}^{-3} [1]$   
b : considérant  $[\text{NO}_3]_{\text{moyen sur 12h}} = 5.0 \times 10^8 \text{ molécule.cm}^{-3} [1]$   
c : considérant  $[\text{O}_3]_{\text{moyen sur 24h}} = 7.0 \times 10^{11} \text{ molécule.cm}^{-3} [1]$

### Évaluation des SAR utilisées

Les valeurs estimées par les SAR du générateur sont représentées sur le graphique 2.9 en fonction des constantes cinétiques mesurées disponibles. Sur les 42 espèces testées, 3 valeurs ont été sur-estimées de plus d'un facteur 2 par rapport à la valeur mesurée. Les espèces concernées sont les suivantes :

- ◇ CH<sub>3</sub>CH(CH<sub>3</sub>)C(CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>
- ◇ CH<sub>3</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH=CHCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>
- ◇ CH<sub>3</sub>C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>)CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

On note que ces espèces comportent, à proximité de la double liaison, de nombreuses ramifications alkylées. L'encombrement stérique généré par ces groupes pourrait expliquer leur faible vitesse de réaction avec  $O_3$ . Cet effet n'étant pas pris en compte dans la relation employée pour estimer les constantes, on obtient, pour les structures fortement ramifiées, une sur-estimation de la constante cinétique avec  $O_3$ .

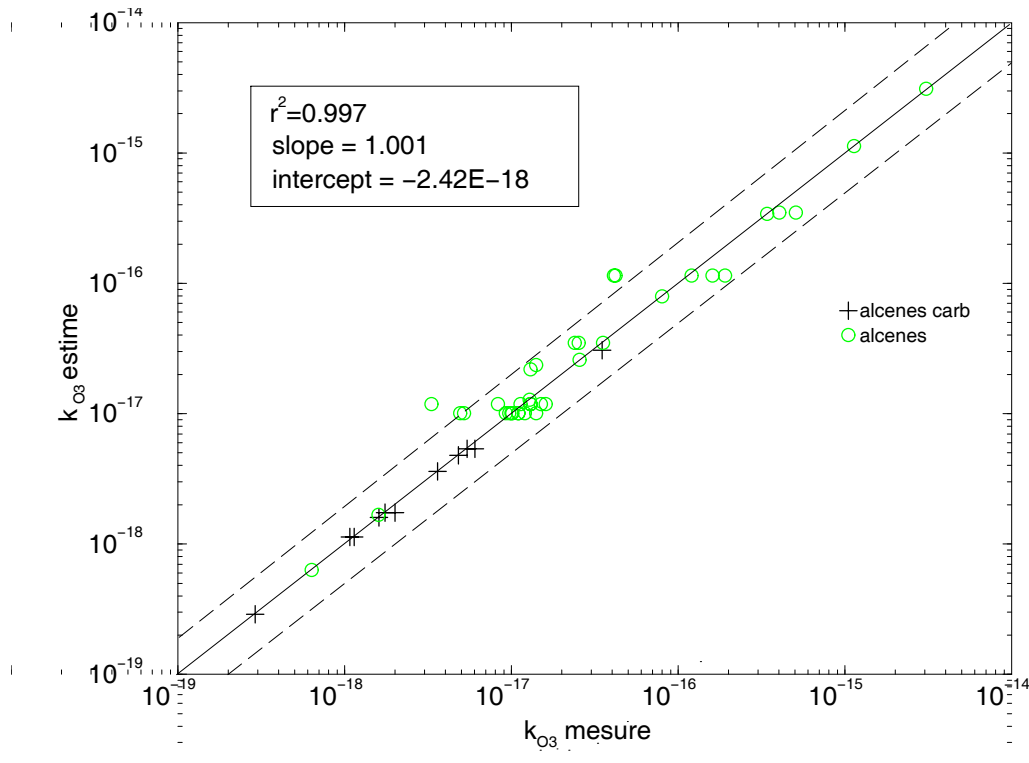
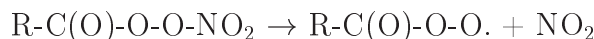


FIG. 2.9 – Comparaison des constantes de vitesse avec  $O_3$  à 298K estimées par le générateur avec celles mesurées (unités :  $\text{molecule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ )

#### 2.4.2.4 Décomposition thermique

Les réactions de décompositions thermiques prises en compte dans le générateur concernent les analogues du PAN ( $R-C(O)-O-O-NO_2$ ). La réaction de décomposition a lieu de la manière suivante :



Pour le PAN, la constante de vitesse de la décomposition est de type Fall-off. Les valeurs sont issues des recommandations de Tyndall *et al.* 2001 [67].

$$k_o = 1.9 \times 10^{-3} \exp(-12175/T)$$

$$k_\infty = 2.8 \times 10^{16} \exp(-13580/T)$$

$$Fc = 0.6$$

Pour les molécules de plus de deux carbones, c'est la valeur haute pression de  $C_2H_5C(O)OONO_2$  qui est employée. Elle provient des recommandations d'Atkinson *et al.* 1999 [27].

$$k = 2.0 \times 10^{15} \exp(-12800/T)$$

### 2.4.2.5 Photolyse

De nombreuses espèces organiques secondaires de l'oxydation des COV sont capables de se dissocier en absorbant l'énergie photonique. En pratique, ces molécules vont absorber les photons à certaines longueurs d'onde propres à chaque molécule et une partie des molécules électroniquement excitées va pouvoir se dissocier selon la réaction étudiée. Il est donc nécessaire, pour chaque molécule photolysable, de renseigner son **spectre d'absorption** et le **rendement quantique** des différentes voies de dissociation consécutives à l'absorption.

Il est alors possible, en utilisant ces données, de calculer une constante de photolyse du premier ordre (ou fréquence de photolyse) en fonction du flux actinique et d'utiliser cette fréquence de photolyse lors de l'intégration du schéma chimique. Cette fréquence de photolyse est égale à :

$$J_i = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_i(\lambda) \phi_i(\lambda) I(\lambda) d\lambda$$

avec  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ , les limites du domaine spectral considéré

$\sigma_i(\lambda)$ , la section efficace d'absorption de l'espèce  $i$  [ $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ ]

$\phi_i(\lambda)$ , le rendement quantique de l'espèce  $i$  [ $\text{molécule} \cdot \text{photon}^{-1}$ ]

$I(\lambda)$ , le flux actinique solaire [ $\text{photons} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$ ]

Ces processus de photolyse constituent une source importante de radicaux notamment par la dissociation des aldéhydes. Il est donc essentiel de représenter du mieux possible ces réactions. De plus, lorsque plusieurs voies de dissociation existent pour un même produit, il importe de bien paramétrer les parts des voies d'évolution radicalaires (source nette de radicaux) par rapport aux voies d'évolution moléculaires.

Trois fonctions chromophores sont traitées dans le générateur : la fonction nitrate, la fonction carbonyle et la fonction hydroperoxyde.

Pour l'ensemble des réactions de photolyse, lorsque le spectre d'une molécule a été mesuré, il est systématiquement utilisé pour calculer les constantes de photolyse correspondantes. Les rendements quantiques n'étant pas toujours connus, nous les avons parfois estimés à l'aide de la littérature. 51 espèces sont ainsi photolysées avec leurs spectres d'absorption mesurés.

Le tableau suivant présente, pour ces espèces, les spectres et rendements quantiques employés.

Composés	Produits de photolyse	Rendements quantiques	Références	Note
CH <sub>3</sub> ONO <sub>2</sub> Methylnitrate	→ CH <sub>3</sub> O + NO <sub>2</sub>	$\phi=1$	$\phi$ :Atkinson 99 [27] $\sigma$ :Atkinson 99 [27]	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONO <sub>2</sub> Ethylnitrate	→ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O + NO <sub>2</sub>	$\phi=1$	$\phi$ :Atkinson 99 [27] $\sigma$ :Atkinson 99 [27]	
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ONO <sub>2</sub> n-propylnitrate	→ n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O + NO <sub>2</sub>	$\phi=1$	$\phi$ :Atkinson 99 [27] $\sigma$ :Atkinson 99 [27]	

Composés	Produits de photolyse	Rendements quantiques	Références	Note
i- C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ONO <sub>2</sub> i-propylnitrate	→ i- C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O + NO <sub>2</sub>	$\phi=1$	$\phi$ :Atkinson 99 [27] $\sigma$ :Atkinson 99 [27]	
1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONO <sub>2</sub> 1-butylnitrate	→ 1-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O + NO <sub>2</sub>	$\phi=1$	$\phi$ :Atkinson 99 [27] $\sigma$ :Atkinson 99 [27]	
2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONO <sub>2</sub> 2-butylnitrate	→ 2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O + NO <sub>2</sub>	$\phi=1$	$\phi$ :Atkinson 99 [27] $\sigma$ :Atkinson 99 [27]	
Tert- C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ONO <sub>2</sub> tert-butylnitrate	→ tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O + NO <sub>2</sub>	$\phi=1$	$\sigma$ :Roberts 89 [68]	
1-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ONO <sub>2</sub> 1-pentylnitrate	→ 1-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O + NO <sub>2</sub>	$\phi=1$	$\phi$ :Zhu 97 [69] $\sigma$ :Zhu 97 [69]	
2-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ONO <sub>2</sub> 2-pentylnitrate	→ 2-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O + NO <sub>2</sub>	$\phi=1$	$\sigma$ :Roberts 89 [68]	
3-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ONO <sub>2</sub> 3-pentylnitrate	→ 3-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O + NO <sub>2</sub>	$\phi=1$	$\sigma$ :Roberts 89 [68]	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub> 2methylpropylnitrate	→ CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> O + NO <sub>2</sub>	$\phi=1$	$\sigma$ :Clemitshaw 97 [70]	
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	→ CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> O + NO <sub>3</sub>	$\phi_1=\phi_2=0.5$	$\sigma$ :Atkinson 99 [27]	1
CH <sub>3</sub> C(O)OONO <sub>2</sub> PAN	→ CH <sub>3</sub> C(O)OO + NO <sub>2</sub>	$\phi=1$	$\sigma$ :Atkinson 99 [27]	2
HCHO Formaldehyde	→ H + HCO → H <sub>2</sub> + CO	$\phi(\lambda)$	$\phi$ :SAPRC [31] $\sigma$ :SAPRC [31]	
CH <sub>3</sub> CHO Acétaldéhyde	→ CH <sub>3</sub> + HCO	$\phi(\lambda)$	$\phi$ :Atkinson 99 [27] $\sigma$ :Atkinson 99 [27]	3
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CHO Propanal	→ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + HCO	$\phi(\lambda)$	$\phi$ :Atkinson 99 [27] $\sigma$ :Atkinson 99 [27]	3
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO n-butyraldehyde	→ C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + HCO → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H <sub>3</sub> C-CH=O	$\phi_{rad}=0.19$ $\phi_{mol}=0.6$	$\phi$ :Moortgat 99 [71] $\sigma$ :Martinez 92 [53]	3-5
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CHO i-butyraldehyde	→ C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + HCO	$\phi(\lambda)$	$\phi$ :Desai 86 [72] $\sigma$ :Martinez 92 [53]	3
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHO n-pentanal	→ C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + HCO → CH <sub>3</sub> CHO + CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub>	$\phi_{rad}(\lambda)$ $\phi_{mol}=0.18$	$\phi$ :Zhu 99 [73] Moortgat 99 [71] $\sigma$ :Zhu 99 [73]	3-5
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHO i-pentanal	→ C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + HCO → CH <sub>3</sub> CHO + CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub>	$\phi_{rad}(\lambda)$ $\phi_{mol}=0.18$	$\phi$ :Zhu 99 [73] $\sigma$ :Zhu 99 [73]	3-4-5
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CHO t-pentanal	→ C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> + HCO	$\phi_{rad}(\lambda)$	$\phi$ :Zhu 99 [73] $\sigma$ :Zhu 99 [73]	3

Composés	Produits de photolyse	Rendements quantiques	Références	Note
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> CHO hexanal	→ C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> + HCO → CH <sub>3</sub> CHO + CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$\phi_{rad}=0.075$ $\phi_{mol}=0.175$	$\phi$ :Moortgat 99 [71] $\sigma$ :Plagens 98 [74]	3-5
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> Acétone	→ CH <sub>3</sub> CO + CH <sub>3</sub>	$\phi(\lambda)$	$\phi$ :Atkinson 99 [27] Atkinson 99 [27]	
CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 2 butanone	→ CH <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>3</sub> CO	$\phi=0.05$ $\phi=0.29$	$\phi$ :Raber 95 [75] $\sigma$ :Atkinson 99 [27]	6
CH <sub>3</sub> COC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> 2 pentanone	→ C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + CH <sub>3</sub> CO	$\phi=0.34$	$\sigma$ :Martinez 92 [53]	7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 3 pentanone	→ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\phi=0.34$	$\sigma$ :Martinez 92 [53]	7
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2,4 diméthyl pentan3one	→ (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH + (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCO	$\phi=0.34$	$\sigma$ :Yujing 2000 [76]	7
CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 4 methyl 2 pentanone	→ CH <sub>3</sub> CO + (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> + CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub>	$\phi=0.1$ $\phi=0.24$	$\sigma$ :Yujing 2000 [76]	7-8
CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 5 methyl 2hexanone	→CH <sub>3</sub> CO + (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> + CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$\phi=0.1$ $\phi=0.24$	$\sigma$ :Yujing 2000 [76]	7-8
CH <sub>2</sub> =CH-CH=O Acroléine	→ CH <sub>2</sub> =CH. + .CHO → CH <sub>3</sub> C:H + CO → CH <sub>2</sub> =CHC(.)O + H.	30 % 30 % 40 % $\phi_{tot}(\lambda)$	$\sigma$ :Gardner 87 [77]	9-10
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CH=O Méthacroléine	→ CH <sub>2</sub> =C(.)CH <sub>3</sub> + .CHO → CH <sub>3</sub> C:CH <sub>3</sub> + CO → CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C(.)O + H.	34 % 33 % 33 % $\phi_{tot}=0.02$	$\phi_{tot}$ $\phi$ :Magneron 99 [78] $\sigma$ :Raber 95 [75]	10-11
CH <sub>3</sub> CH=CH-CH=O Crotonaldéhyde	→ CH <sub>3</sub> CH=C(.)H + .CHO → CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C:H + CO → CH <sub>3</sub> CH=CHC(.)O + H.	$\phi=0.33$ $\phi=0.33$ $\phi=0.33$ $\phi_{tot}=0.025$	$\phi$ :Magneron 99 [78] $\sigma$ :Magneron 99 [78]	10-12
CH <sub>2</sub> =CH-C(CH <sub>3</sub> )=O Methyl Vinyl Cétone	→ CH <sub>2</sub> =CH. + CH <sub>3</sub> C(.)O → CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub> + CO	6 % 94 % $\phi_{tot}=0.011$	$\phi$ :Carter 96 [79] $\sigma$ :Raber 95 [75]	10-13
O=CH-CH=O Glyoxal	→ 2 .CHO → CO + HCHO → 2CO + H <sub>2</sub>	$\phi_{tot}(\lambda)$ parts=f( $\lambda$ )	$\phi$ :Magneron 99 [78] $\sigma$ :Atkinson 99 [27]	
O=C(CH <sub>3</sub> )-CH=O Méthylglyoxal	→ CHO + CH <sub>3</sub> CO → CO + CH <sub>3</sub> CHO → 2 CO + CH <sub>4</sub>	90 % 5 % 5 % $\phi_{tot}=(\lambda)$	$\phi$ : $\phi_{total}$ Koch et Moortgat 98 [80] $\phi$ Raber 95 [75] $\sigma$ :Calvert 2000 [81]	
O=C(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> )=O Biacétyl	→ 2 CH <sub>3</sub> CO	$\phi(\lambda)$	$\phi$ : SAPRC99 [31] $\sigma$ :Plum 83 [82]	

Composés	Produits de photolyse	Rendements quantiques	Références	Note
CHOCH=CHCH=CHCHO	→ CHO. + CH.=CHCH=CHCHO → CHOCH=CHCH=CHCO. + HO <sub>2</sub>	50 % 50 % $\phi_{tot}=0.3$	$\sigma$ :Klotz 95 [83]	14-16
CHOC(CH <sub>3</sub> )=CHCH=CHCHO	→ CHOC(CH <sub>3</sub> )=CHCH=CH. + CHO. → CHO. + CH <sub>3</sub> C.=CHCH=CHCHO → CHOC(CH <sub>3</sub> )=CHCH=CHCO. + HO <sub>2</sub> → CO.C(CH <sub>3</sub> )=CHCH=CHCHO + HO <sub>2</sub>	25 % 25 % 25 % 25 % $\phi_{tot}=0.3$	$\sigma$ :Klotz 95 [83]	15-16
CH <sub>3</sub> CH(ONO <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> (ONO <sub>2</sub> )	→ CH <sub>3</sub> CH(O.)CH <sub>2</sub> (ONO <sub>2</sub> ) + NO <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> CH(ONO <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> (O.) + NO <sub>2</sub>	50 % 50 % $\phi_{tot}=1$	$\sigma$ :Barnes 93 [84]	17
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(ONO <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> (ONO <sub>2</sub> )	→ CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(O.)CH <sub>2</sub> (ONO <sub>2</sub> ) + NO <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(ONO <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> (O.) + NO <sub>2</sub>	50 % 50 % $\phi_{tot}=1$	$\sigma$ :Barnes 93 [84]	17
CH <sub>3</sub> CH(ONO <sub>2</sub> )CH(ONO <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>	→ CH <sub>3</sub> CH(O.)CH(ONO <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	$\phi_{tot}=1$	$\sigma$ :Barnes 93 [84]	17
CH <sub>2</sub> (ONO <sub>2</sub> )CH(ONO <sub>2</sub> )CH=CH <sub>2</sub>	→ CH <sub>2</sub> (ONO <sub>2</sub> )CH(O.)CH=CH <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> (O.)CH(ONO <sub>2</sub> )CH=CH <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	50 % 50 % $\phi_{tot}=1$	$\sigma$ :Barnes 93 [84]	17
CH <sub>2</sub> (ONO <sub>2</sub> )CH=CHCH <sub>2</sub> (ONO <sub>2</sub> )	→ CH <sub>2</sub> (ONO <sub>2</sub> )CH=CHCH <sub>2</sub> (O.) + NO <sub>2</sub>	$\phi_{tot}=1$	$\sigma$ :Barnes 93 [84]	17
CH <sub>3</sub> OOH	→ CH <sub>3</sub> (O.) + HO	$\phi_{tot}=1$	$\phi$ :Atkinson 99 [27] $\sigma$ :Atkinson 99 [27]	
CH <sub>2</sub> (OH)CHO Glycolaldehyde	→ CH <sub>2</sub> .(OH) + CHO.	$\phi_{tot}=1$	$\phi$ :Bacher 2001 [85] $\sigma$ :Bacher 2001 [85]	
CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub> (ONO <sub>2</sub> )	→ CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub> (O.) + NO <sub>2</sub>	$\phi_{tot}=1$	$\sigma$ :Roberts 89 [68]	18
CH <sub>2</sub> (OH)COCH <sub>3</sub>	→ CH <sub>2</sub> .(OH) + CH <sub>3</sub> CO.	0.6	$\phi$ :Orlando 99 [86] $\sigma$ :Orlando 99 [86]	
CH <sub>2</sub> (OH)(OOH)	→ CH <sub>2</sub> (O.)(OH) + HO	$\phi_{tot}=1$	$\sigma$ :Bauerle 99 [87]	
CHOCO(OH)	→ CO <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> O → CO + CO + H <sub>2</sub> O	$\phi(\lambda)$	$\sigma$ :Back 85 [88]	
CO(OH)CO(OH)	→ CO <sub>2</sub> + CHO(OH) → CO <sub>2</sub> + CO + H <sub>2</sub> O	$\phi=0.72$ $\phi=0.27$	$\sigma$ :Yamamoto 85 [89]	
CH <sub>3</sub> COCO(OH) Acide pyruvique	→ CO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> CHO	$\phi=0.37$	$\sigma$ :Moortgat 99 [71]	

TAB. 2.13: Spectres et Rendements quantiques employés dans le générateur

1 :  $\phi=\phi_1+\phi_2=1$  (d'après Atkinson 99 [27])

2 : Il existe une seconde voie, donnant CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> + NO<sub>3</sub>, minoritaire selon Atkinson 99 [27], nous ne l'avons pas prise en compte.  $\phi_{tot}=1$

3 : La voie de photolyse donnant RH + CO n'étant significative qu'en dessous de 300 nm (Desai 86 [72] pour le i-butyr-aldehyde, Atkinson 99 [27] pour l'acétaldéhyde et le propanal), nous ne l'avons pas prise en compte.

- 4 : Le rendement quantique absolu de la voie moléculaire est supposé être le même que pour le n-pentanal.
- 5 : Pour les aldéhydes contenant un hydrogène en  $\gamma$ , la voie Norrish II (passage par un cycle) est importante à toutes les longueurs d'onde. D'après Moortgat (EUROTRAC99) [71] l'énol est instable et évolue systématiquement vers l'aldéhyde.
- 6 : Pour la 2-butanone, Raber et Moortgat estiment à 80 à 90% la voie radicalaire donnant  $C_2H_5\cdot$  et  $CH_3C(\cdot)O$  (Raber et Moortgat 95 [75]). Nous avons utilisé pour cette voie un rendement de 0.85.
- 7 : Pour ces cétones, nous n'avons considéré que la coupure de la liaison entre le carbonyle et le groupement alkyl de plus basse énergie de liaison. Le rendement quantique total a été fixé à 0.34 par analogie à celui mesuré par Moortgat 99 [71] pour la 2 butanone.
- 8 : Carter a déterminé une valeur de rendement quantique absolu de 0.1 en faveur de la voie radicalaire pour ajuster le rendement de cette voie aux simulations expérimentales réalisées avec la methyl propyl cétone. Si on considère que le rendement quantique total est de 0.34 (Raber 95 pour la 2-butanone), cela donne 30 % en faveur de la voie radicalaire et 70% en faveur de la Norrish II.
- 9 : Rendements partiels sur la base de Gardner 87 :  $\phi_3 > \phi_1 > \phi_2$ . Rendement quantique total calculé par interpolation linéaire des valeurs de Gardner 87.
- 10 : Comme dans SAPRC 99, le carbène réagit avec de l'oxygène ( $CH_3C\dot{H} + O_2 \rightarrow CH_3C(OO\cdot)H$ ) pour former un composé excité que le mécanisme assimile à un Criegee bien que l'énergie d'excitation soit sans doute différente mais il n'y a aucune donnée disponible dans la littérature.
- 11 : Rendement total considéré égal à 0.02 à partir des informations de Raber 95 ( $\phi < 0.05$  à 1 atm) et de Gierszak 97 ( $\phi < 0.01$  au delà de 308nm). Pas d'information concernant les rendements partiels.
- 12 : Pas d'information concernant les rendements partiels
- 13 : Rendement total estimé par Carter 96 à partir des valeurs mesurées par Raber 95. Le rendement de la voie radicalaire est ajusté pour conserver un rendement absolu correspondant à celui de Carter 99 (SAPRC) :  $6.6 \cdot 10^{-3}$ .
- 14 : Klotz *et al.* (1995 [59]) ont mesuré les constantes de photolyse de cette espèce. En 1999, Klotz *et al.* [83] ont déterminé la constante de photolyse de cette espèce par rapport à  $NO_2$ . Nous avons supposé un rendement quantique indépendant de la longueur d'onde et avons déterminé un rendement total de manière à ajuster les constantes de photolyse totales mesurées par Klotz *et al.* 1999 tout en utilisant le spectre d'absorption de Klotz *et al.* 1995.
- 15 : Rendement total supposé identique à celui de l'hexadienedial.
- 16 : Pas d'information sur les rendements partiels. Ils sont supposés tous égaux.
- 17 : Pas d'information sur le rendement quantique total, il est supposé égal à 1 par analogie aux nitrates monofonctionnels. Le rendement total est partagé de manière égale entre les différentes voies.
- 18 : Pas de mesure du rendement quantique, on l'a supposé égal à 1 par analogie aux nitrates monofonctionnels.

---

Pour les autres espèces, pour lesquelles aucune donnée n'est disponible, nous avons utilisé des spectres et rendements de molécules de structures proches. L'emploi de ces valeurs est détaillé ci-dessous.

### • Nitrates Organiques

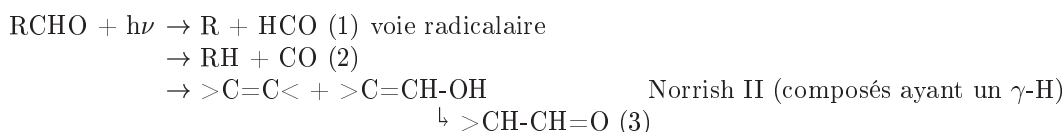
La photolyse des composés portant une fonction nitrate conduit à la rupture de la liaison CO- $NO_2$ . Dans le cas des peroxy nitrates et des peroxy acétyles nitrates, elle peut également conduire à la rupture de la liaison O-O.

Pour les nitrates simples  $RONO_2$ , seul le type de carbone portant la fonction nitrate est pris en compte. Les spectres et rendements employés sont les suivants :

Structure	Réaction	Spectres et rendements employés
RCH <sub>2</sub> ONO <sub>2</sub>	→ RCH <sub>2</sub> O. + NO <sub>2</sub>	σ et φ du n-pentylnitrate
RR'CHONO <sub>2</sub>	→ RR'CH-O. + NO <sub>2</sub>	σ et φ du 2-butylnitrate
RR'R''CONO <sub>2</sub>	→ RR'R''CO. + NO <sub>2</sub>	σ et φ du tert-butylnitrate
ROONO <sub>2</sub>	→ ROO. + NO <sub>2</sub> → RO. + NO <sub>3</sub> .	σ et φ de CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>
R(O)OONO <sub>2</sub>	→ R(O)OO. + NO <sub>2</sub> → R(O)O. + NO <sub>3</sub> .	σ et φ de CH <sub>3</sub> C(O)OONO <sub>2</sub>

### • Aldéhydes

D'après Calvert and Pitts (1966 [90]), trois voies de photo-dissociations sont possibles pour les aldéhydes :



Sur la base des données réunies par Atkinson *et al.* (1999 [27]) de l'acétaldéhyde et du propanal pour lesquels, au delà de 290 nm, la seule voie significative est la voie radicalaire, nous avons considéré la voie (2) comme négligeable pour tous les aldéhydes.

Les conditions d'utilisation de spectres et rendements d'espèces vraies pour d'autres aldéhydes sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Conditions	Spectre	Rendements quantiques	
		Voie radicalaire	Voie Norrish II
Pas de $\gamma\text{-H}$	C tertiaire	t-pentanal <sup>1</sup>	t-pentanal <sup>1</sup>
	C secondaire	i-butyraldehyde <sup>2</sup>	i-butyraldehyde <sup>2</sup>
	C primaire	Propanal <sup>3</sup>	Propanal <sup>3</sup>
$\gamma\text{-H}$	C tertiaire	t-pentanal <sup>1</sup>	n-pentanal <sup>1</sup> n-pentanal <sup>4</sup>
	C secondaire ou primaire	n-pentanal <sup>1</sup>	n-pentanal <sup>1</sup> n-pentanal <sup>4</sup>
>C(OH)CHO	Glycolaldéhyde <sup>5</sup>	Glycolaldéhyde <sup>5</sup>	

(1) Zhu 1999 [73]; (2) Desai 1986 [72]; (3) Atkinson 1999 [27]; (4) Moortgat 1999 [71]; (5) Bacher 2001 [85]

Concernant la voie **Norrish II**, illustrée sur la figure 2.10 pour le n-pentanal, la labilité de l'hydrogène (en trait pointillé sur la figure) fait varier le rendement quantique de cette voie (Zhu 1999 [73], Moortgat 1999 [71]). Cette labilité des hydrogènes augmente avec le nombre de substituants alkyls sur le carbone portant l'hydrogène.

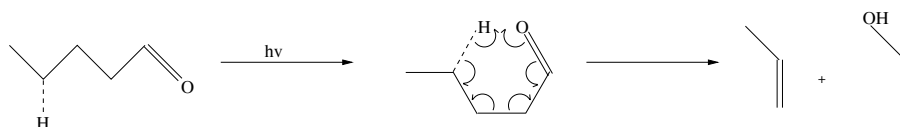


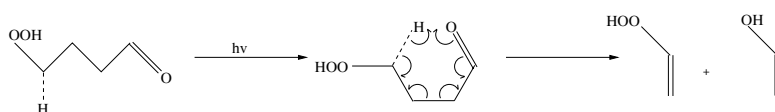
FIG. 2.10 – Voie Norrish II pour la photolyse du n-pentanal

Dans certains cas, il peut y avoir concurrence entre différents  $\gamma\text{-H}$ , portés par des carbones plus ou moins substitués. Nous avons vu dans le cas des réactions d'arrachement d'hydrogène

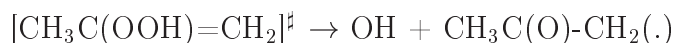


par OH (chapitre 2.4.2.1) que la labilité de l'hydrogène augmente avec le degré de substitution, lorsqu'il s'agit de groupements alkyls. En conséquence, la priorité est donnée à l'arrachement sur les >CH- (la voie Norrish II est alors intégralement divisée entre les  $\gamma$ -H fixés aux >CH-) puis à l'arrachement sur les >CH<sub>2</sub> et en dernier lieu sur les groupements méthyls en  $\gamma$ .

D'autre part, Moortgat *et al.* [71] estiment que les énols formés par la voie Norrish II (>C=C(OH)-) évoluent systématiquement en cétones (>C-C(=O)-). On peut donc s'interroger sur le devenir de l'ensemble des alcènes portant une fonction sur un des carbones doublement liés. Ainsi, des alcènes portant une fonction hydroperoxyde ou nitrate peuvent être formés par la voie Norrish II :



Concernant les alcènes portant un hydroperoxyde, on dispose des informations issues de l'ozonolyse du 2-3-diméthyl-2-butène pour laquelle il a été montré que le Criegee aboutit majoritairement à  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{OOH})=\text{CH}_2]^\ddagger$  (cité dans Calvert *et al.* 2000 [81]). Cet alcène, riche en énergie, se dissocie alors en libérant un OH., de la façon suivante :



On peut donc penser que, de façon analogue à celle ci, l'alcène portant un hydroperoxyde, issu de la photochimie, est riche en énergie et va libérer OH pour former une cétone radicalaire.

Pour les alcènes portant un nitrate, en l'absence d'information, nous avons considéré que l'alcène était, lui aussi, riche en énergie et se décomposait en libérant NO<sub>2</sub> et une cétone radicalaire.

Par ailleurs, si deux groupements sont présents de part et d'autre de la double liaison (exemple : -C(OH)=C(ONO<sub>2</sub>)-), il est nécessaire de choisir lequel des deux groupements cédera la place à une fonction carbonyle. La transformation cétone-énolique (>C=C(OH)- → >C-C(=O)-) ayant été constatée expérimentalement pour la photolyse des aldéhydes (Moortgat *et al.* (1999 [71]), on fera partir prioritairement l'hydrogène de l'alcool lorsque cette substitution existe. Si la concurrence a lieu entre une fonction hydroperoxyde et une fonction nitrate (-C(OOH)=C(ONO<sub>2</sub>)-), de manière à favoriser une voie exclusivement moléculaire et parce que l'hypothèse (>C=C(ONO<sub>2</sub>)- → -C(·)-C(=O)- + NO<sub>2</sub>) est purement spéculative, nous avons choisi de donner la priorité à l'élimination de la fonction peroxyde.

### • Cétones

Trois voies d'évolution sont considérées pour les cétones : la voie Norrish II et les voies radicalaires correspondant aux ruptures des liaisons C-CO. Les spectres et rendements utilisés sont résumés dans le tableau 2.14.

Pour la voie radicalaire, deux ruptures de liaisons sont possibles de part et d'autre de la fonction cétone (R-CO-R'). Pour déterminer la liaison à rompre lors de la photolyse d'une cétone, l'énergie de chacune des liaisons est déterminée à l'aide de la méthode de Benson (cette

TAB. 2.14 – Affectation des spectres et rendements quantiques pour la photolyse des cétones simples

Structure	Disponibilité d'un hydrogène en $\alpha$	Spectres et rendements quantiques utilisés
-CH <sub>2</sub> -CO-CH <sub>2</sub> -	Pas de $\gamma$ -H	$\sigma$ de la 3 pentanone $\phi_{tot}$ de la 2 butanone
	Avec $\gamma$ -H	$\sigma$ de la 3 pentanone $\phi_{tot}$ de la 2 butanone $\phi_{rad}=0.3$ et $\phi_{mol}=0.7$
-CH <sub>2</sub> -CO-CH< ou -CH <sub>2</sub> -CO-C $\equiv$	Pas de $\gamma$ -H	$\sigma_{moy}$ entre 3-pentanone et 2.4-diméthyl3pentanone $\phi_{tot}$ de la 2 butanone
	Avec $\gamma$ -H	$\sigma_{moy}$ entre 3-pentanone et 2.4-diméthyl3pentanone $\phi_{tot}$ de la 2 butanone $\phi_{rad}=0.3$ et $\phi_{mol}=0.7$
>CH-CO-CH< ou >CH-CO-C ou $\equiv$ C-CO-C $\equiv$	Pas de $\gamma$ -H	$\sigma$ de la 2.4-diméthyl3pentanone $\phi_{tot}$ de la 2 butanone
	Avec $\gamma$ -H	$\sigma$ de la 2.4-diméthyl3pentanone $\phi_{tot}$ de la 2 butanone $\phi_{rad}=0.3$ et $\phi_{mol}=0.7$
>C(OH)-CO-C $\equiv$		$\sigma$ et $\phi$ de la hydroxyacétone

méthode est abordée page 76) et c'est systématiquement la liaison de plus faible énergie qui est rompue.

Barnes *et al.* (1993 [84]) ont mesuré les spectres d'absorption de 3 composés portant une fonction nitrate en  $\alpha$  du carbonyl (-CO-C(ONO<sub>2</sub>)<). En prenant l'hypothèse d'un rendement quantique de 1, le calcul des constantes de photolyse avec ces spectres donne des résultats supérieurs au calcul des constantes de photolyse obtenues en sommant les fréquences de photolyse des fonctions chromophores considérées séparément. Ces différences sont comprises entre un facteur 1.3 et 3.4 pour un angle zénithal de 40°. En l'absence de toute données concernant les rendements quantiques et au vu de ces différences, nous avons choisi de considérer ces fonctions chromophores comme indépendantes. Par exemple, la photolyse de CH<sub>3</sub>-CO-CH(ONO<sub>2</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> sera la somme des photolyses d'une cétone de type CH<sub>3</sub>-CO-CH< et d'un nitrate de type >CH(ONO<sub>2</sub>).

#### • Aldéhydes et cétones insaturés en $\alpha$

Ces molécules se photolysent par différentes voies, toutes radicalaires. Les spectres et rendements quantiques employés sont réunis ci-dessous.

Structure	Spectre et rendement employés
>C=CR-CHO	$\sigma$ de l'acroléine <sup>1</sup> , $\phi$ de la méthacroléine
>C=CR-CO-R'	$\sigma$ et $\phi$ de la méthyl vinyl cétone
CHO-CR=CR-CR=CR-CHO	$\sigma$ et $\phi_{tot}$ du EE-2.4-hexadienedial le rendement est divisé à parts égales entre les différentes voies possibles

(1) Les différences entre ces spectres d'absorption étant très faibles, le spectre de l'acroléine a été préféré à celui de la méthacroléine qui avait été scanné puis numérisé

### • Molécules $\alpha$ dicarboxylés

La photolyse de ces composés est une source importante de radicaux. Les choix de spectres et rendements quantiques utilisés sont réunis ci-dessous.

Structure	Spectre et rendement employés
-C(O)-CHO	$\sigma$ et $\phi$ du méthylglyoxal
-CO-CO-	$\sigma$ et $\phi$ du biacétyl

### • Dicarboxylés 1-4

Bierbach *et al.* (1994 [91]) ont étudié la photolyse de 3 espèces dicarboxylées (1-4 butenedial, 4-oxopentenal et 3-hexène-2,5-dione) et montré que la photolyse était la première voie de disparition de ces composés dans l'atmosphère. Ces auteurs n'ont pas mesuré la constante de photolyse de ces composés mais la vitesse de disparition des composés étudiés sous irradiation. Bierbach *et al.* considèrent comme négligeables les pertes aux parois de leur photoréacteur et assimilent en première approximation ces valeurs à des fréquences de photolyse. La fréquence de photolyse de  $\text{NO}_2$  dans ces conditions expérimentales est également donnée. À défaut de données plus directes, nous avons utilisé les rapports (F) entre  $J_{\text{dicarboxylés}}$  et  $J_{\text{NO}_2}$ . Pour chacune de ces espèces, nous utilisons le spectre de  $\text{NO}_2$  multiplié par les rapports suivants :

Composé	Facteur F
Trans-butenedial *	0.117
CHOCH=CHCHO	
Cis-butenedial *	0.217
CHOCH=CHCHO	
Cis/trans-4-oxo-2-pentenal	0.158
CH <sub>3</sub> COCH=CHCHO	
Cis/trans 3-hexène-2,5-dione	0.100
CH <sub>3</sub> COCH=CHCOCH <sub>3</sub>	

\* Aucune distinction n'est faite entre configuration cis et trans dans le générateur. Pour le butenedial, nous avons arbitrairement choisi d'employer les valeurs du trans-butenedial.

Bierbach *et al.* (1994 [91]) ont observé deux voies dans la photolyse des dialdéhydes et des céto-aldéhydes 1-4 dicarboxylés. Ces deux voies, représentées sur la figure 2.11 pour le butenedial, dépendent de la longueur d'onde d'irradiation.

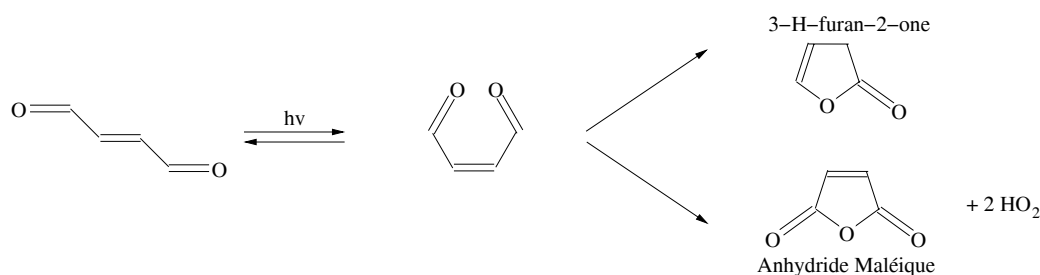


FIG. 2.11 – Comportement du butenedial sous irradiation UV et visibles d'après Bierbach 1994 [91]

La voie moléculaire donne de la furanone dans le cas des dialdéhydes et de la méthylfuranone dans le cas des céto-aldéhydes. La voie radicalaire produit de l'anhydride maléique et

deux radicaux ( $\text{HO}_2$  et/ou  $\text{RO}_2$ ).

D'après ces auteurs, pour le butènedial, sous irradiation dans le **visible**, la voie moléculaire est majoritaire tandis que pour le 4-oxo-2-pentenal, les deux voies sont importantes. Sous ce même rayonnement visible, l'anhydride maléique ne se photolyse pas et l'hexenedione n'a qu'une faible isomérisation.

À **254 nm**, les réactions de photolyse sont les mêmes pour le butènedial et le 4-oxo-2-pentenal mais la voie donnant de l'anhydride maléique augmente devant celle donnant des furanones. L'hexenedione donne, elle aussi, sous ce rayonnement de l'anhydride maléique en libérant successivement deux radicaux  $\text{CH}_3$  mais également, par une autre voie, du  $\text{CH}_3$  et un radical  $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHCO}(\cdot)$ . En pratique, cette voie est suspectée à partir de la détection de 4-oxo-2-pentenal parmi les produits de réaction. Comme l'expliquent les auteurs de l'article, le radical  $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHCO}(\cdot)$  aurait réagi avec les COV présents en forte concentration dans le milieu expérimental.

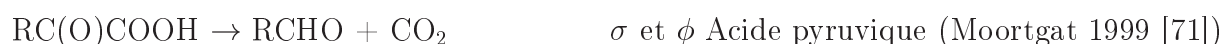
Sur la base de ces travaux, nous avons considéré, pour les dialdéhydes et les céto-aldéhydes, que les voies moléculaires et radicalaires représentaient chacune 50% de la photolyse.

Concernant les di-cétones, deux voies radicalaires sont considérées. La photolyse donne de l'anhydride maléique accompagné de 2 radicaux alkyls tandis que la seconde voie est celle de la rupture de la liaison  $\boxed{\text{R-CO}}\text{CR}=\text{CRCOR}$  donnant le radical R. le plus ramifié. En l'absence de mesure quantitative, nous avons considéré ces deux voies radicalaires égales.

Structure	Produits de photolyse	Spectres et rendements employés
$\text{HC(O)CR}=\text{CRCHO}$	$\rightarrow 0.5 \text{ 3H-furan-2-one} + 0.5 \text{ maleic anhydride} + \text{HO}_2.$	J du trans-butenedial ( $\sigma \times \phi$ de $\text{NO}_2$ et $\text{F}=0.117$ )
$\text{RC(O)CR}=\text{CRCHO}$	$\rightarrow 0.5 \text{ 5methyl-3H-furan-2-one} + 0.5 \text{ maleic anhydride} + 0.5 \text{ HO}_2. + 0.5 \text{ R}(\cdot)$	J du 4-oxo-2-pentenal ( $\sigma \times \phi$ de $\text{NO}_2$ et $\text{F}=0.158$ )
$\text{RC(O)CR}=\text{CRC(O)R}'$	$\rightarrow 0.5 \text{ CH}_3\text{COCH}=\text{CHCO}(\cdot) + 0.5 \text{ R}(\cdot) + 0.5 \text{ maleic anhydride} + 0.5 \text{ R}(\cdot) + 0.5 \text{ R}'(\cdot)$	J de 3-hexene-2,5-dione ( $\sigma \times \phi$ de $\text{NO}_2$ et $\text{F}=0.10$ )

#### • Carbonyls en $\alpha$ d'un acide

Pour ce type de composé, nous avons choisi d'appliquer les spectres d'absorption et rendements de l'acide pyruvique.



#### • Hydroperoxydes

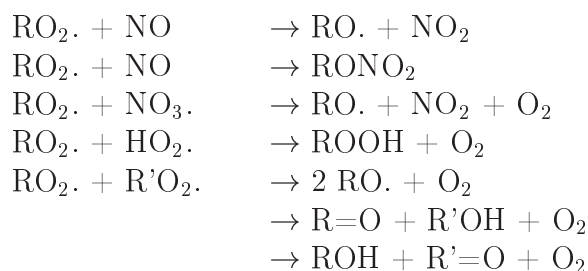
Le seul hydroperoxyde pour lequel il existe des données expérimentales est, à notre connaissance, le méthyl-hydroperoxyde. Nous avons appliqué son spectre d'absorption et son rendement quantique à tous les autres hydroperoxydes.



## 2.4.3 Évolution des peroxy

### 2.4.3.1 Les peroxy

Les peroxy réagissent en conditions atmosphériques avec NO, avec NO<sub>3</sub>, avec eux-mêmes et avec les autres types de peroxy. Le devenir des acylperoxy étant légèrement différent il est traité dans le sous-chapitre suivant. Ces réactions sont les suivantes :



#### • Réaction avec NO

On a longtemps considéré que les constantes de réaction diminuaient lorsque la taille du radical peroxy augmentait (Jenkin *et al.* 1997 [37]). Cependant les valeurs données dans les récentes revues d'Atkinson *et al.* (1997 [26] et 1999 [27]) aussi bien que les constantes mesurées par Eberhard et Howard (1996 [92]) ne mettent pas clairement en évidence cette tendance. En conséquence, les constantes de réaction des peroxy avec NO sont basées sur la recommandation d'Atkinson *et al.* (1997 [26]) pour tous les radicaux peroxy soit :  $2.7 \times 10^{-12} \exp(360/T)$ .

#### Rendements en nitrate

La voie de réactions des peroxy avec NO peut aboutir :

- soit à la formation d'un alcoxy et donc à une propagation de la chaîne radicalaire accompagnée d'une conversion de NO en NO<sub>2</sub>
- soit à la formation d'un nitrate et donc au piégeage d'un oxyde d'azote au sein d'une espèce organique et à une voie de terminaison du point de vue radicalaire.

Il est donc primordial de paramétrer au mieux le rapport de branchement entre la part radicalaire et la voie de terminaison.

Arey *et al.* (2001 [93]) ont mesuré les rendements en nitrate pour les n-alcanes entre C5 et C8. Ces auteurs, sur la base de leurs résultats et de ceux précédemment mesurés par Atkinson *et al.* en 1982 [94], présentent les rendements en nitrate obtenus pour différents peroxy contenant de 3 à 8 carbones. Ces rendements sont présentés sur la figure 2.12.

Ces données montrent que le rendement en nitrate augmente avec le nombre de carbone dans le peroxy.

Une étude de Atkinson *et al.* (1983 [95]) a montré l'influence de la température et de la pression sur ce rendement en nitrate. Ces rendements décroissent quand la température augmente et quand la pression diminue.

On notera cependant que les mesures de rendements à 298K effectués à la fois par Atkinson *et al.* (1983 [94], 1983 [95], 1984 [96]) et par Arey *et al.* (2001) sont significativement différentes pour les nitrates supérieurs à C5. L'amélioration des méthodes et techniques chromatographiques

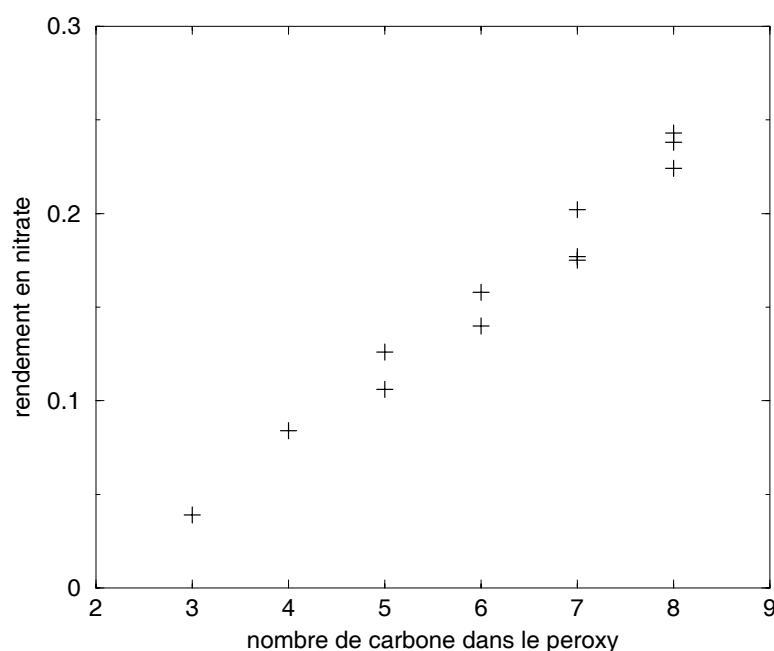


FIG. 2.12 – Rendements en nitrates mesurés par Arey *et al.* 2001 [93] pour des peroxy linéaires de différentes longueurs. Les différents points pour un même nombre de carbone correspondent aux différentes positions pour la fonction peroxy sur la chaîne. Ces peroxy sont tous sur des  $\text{CH}_2$ .

On note que la position n'a quasiment pas d'influence sur le rendement en nitrate en regard de l'influence de la longueur de chaîne.

pour la détection des nitrates conduit à conclure à une sur-estimation des valeurs mesurées par Atkinson *et al.*. L'ensemble des travaux antérieurs à ceux d'Arey *et al.* (2001 [93]) constituent donc des limites supérieures de rendements en nitrate.

La dépendance en température et pression suggèrent que la réaction de formation de nitrate est gouvernée par des facteurs similaires aux réactions à trois corps.

Sur la base des travaux de Arey *et al.* (2001 [93]) et Atkinson *et al.* (1982 [94], 1983 [95], 1984[96]), Carter (SAPRC99) a développé une paramétrisation permettant de prendre en compte le nombre de carbone dans l'espèce, la pression et la température sur le rendement en nitrate.

Cette paramétrisation du rendement en nitrates ( $Y_n$ ), basée sur celle de Carter et Atkinson (1989), est détaillée dans la boîte 4.

Les rendements en nitrate calculés à 298K et 1atm par la méthode de Carter sont représentés sur le graphique 2.13 en fonction du nombre de carbones du peroxy.

*Boîte 4 : Paramétrisation de Carter 1999 [31] pour l'estimation des rendements en nitrates pour les réactions des peroxy avec NO*

Pour les peroxy contenant seulement deux carbones, le rendement en nitrate est considéré comme nul.

Pour les peroxy de plus de 2 carbones :

$$Y_n = \frac{(kn/kr)}{[1 + (kn/kr)]} \quad \text{avec } (kn/kr) = \frac{R_0 \cdot [M]}{1 + \frac{R_0 \cdot [M]}{R_\infty}} \times F^z$$

et  $R_0 = \alpha e^{\beta nc} (T/300)^{-m_0}$       $\alpha = 3.94 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1}$  ;  $\beta = 0.705$  ;  $m_0 = 2.15$

$R_\infty = R_\infty^{300} (T/300)^{-m_\infty}$       $R_\infty^{300} = 0.380$  ;  $m_\infty = 6.36$

$Z = \sqrt{1 + \log^2(R_0[M]/R_\infty)}$

nc = nombre de carbone dans la molécule

Afin de mieux ajuster les résultats obtenus en chambres de simulations expérimentales, Carter [31] propose, pour les peroxy secondaires substitués (par O ou N) et les radicaux primaires ou tertiaires, de retrancher 1.5 au nombre de carbone pour estimer le rendement en nitrate.

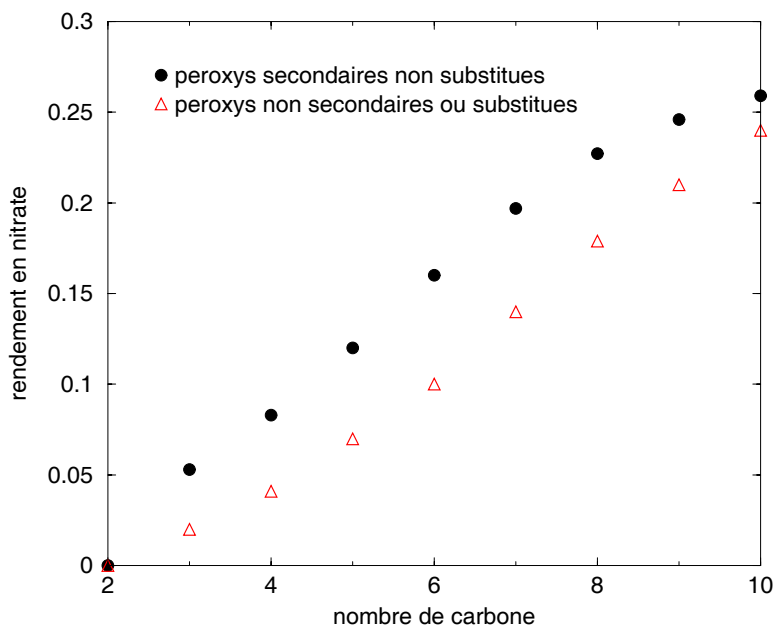


FIG. 2.13 – Rendements en nitrate en fonction du nombre de carbones dans la molécule calculés à 298K et 1atm

Il n'est pas possible de conserver une dépendance du rendement en nitrate à la température et à la pression, tout en préservant la loi de vitesse totale de la réaction  $\text{RO}_2 + \text{NO}$ . Dans cette version du générateur, les rendements en nitrate sont calculés à 288K et 1atm puis appliqués quelles que soient la température et la pression. Cette approximation conduit à une erreur et le rendement en nitrate devra être reparamétré dès lors que les constantes cinétiques des réactions élémentaires de ce mécanisme seront connues.

Pour évaluer l'importance de cette non prise en compte de la température et de la pression sur le rendement en nitrate, les rendements en nitrate ont été calculés pour 4 altitudes (valeurs de P et T de l'US standard atmosphere). Les résultats sont présentés sur le graphique 2.14.

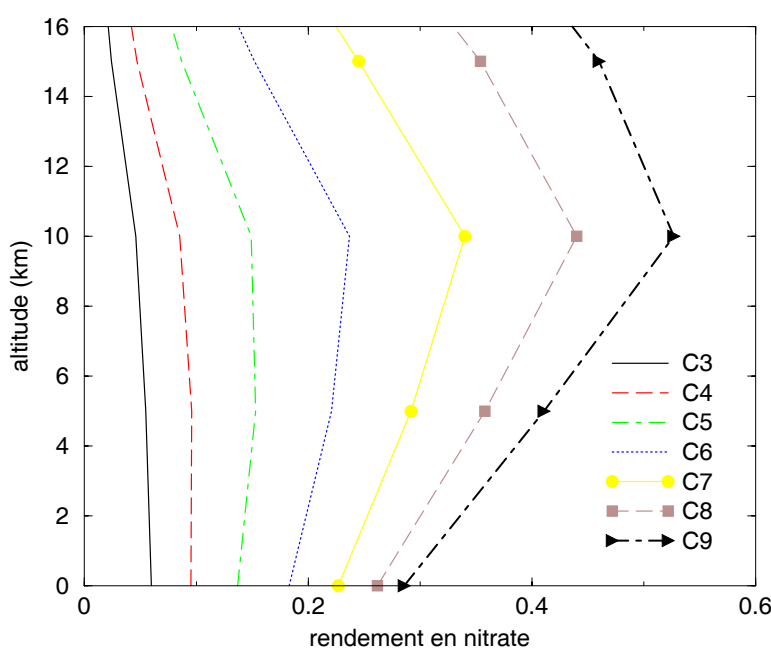


FIG. 2.14 – Rendements en nitrate en fonction de l'altitude (P et T de l'US standard atmosphere 1976)

Comme le montre ce graphique, ces rendements vont être légèrement surestimés pour les molécules de 3 ou 4 carbones aux hautes altitudes mais sous-estimés pour les peroxy secondaires contenant 5 carbones ou plus. Cette sous-estimation atteint jusqu'à un facteur 1.8 pour un peroxy secondaire de neuf carbones. De plus, Carter [31] précise que cette paramétrisation a légèrement tendance à sous-estimer le rendement à basses températures et hautes pressions. On rappellera cependant qu'elle a été développée sur la base de données anciennes de Atkinson *et al.* 1983 [95], données qui, d'après Arey *et al.* (2001 [93]), surestiment les rendements en nitrate pour les COV de longue chaîne carbonée. D'autre part, les COV de longues chaînes carbonées sont très réactifs, leurs concentrations diminuent donc rapidement lorsqu'on s'éloigne de leurs sources. Leur présence en altitude est donc limitée.



### • Réaction avec $\text{NO}_3$

Pour ce type de réaction, la seule donnée disponible, outre celle de la réaction de  $\text{CH}_3\text{O}_2$ , est la constante de réaction du  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ . avec  $\text{NO}_3$ . C'est cette valeur ( $k=2.3 \times 10^{-12} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  Atkinson *et al.* 1999 [27]) qui est utilisée quel que soit le radical peroxy.

### • Réaction avec $\text{HO}_2$

Cette réaction, dont l'importance croît avec l'éloignement des sources de  $\text{NO}_x$ , est cruciale car elle constitue une voie de terminaison en formant des produits stables : les hydroperoxydes.

La figure 2.15 présente les constantes récemment mesurées par Boyd *et al.* 2003 [97] et celles réunies par Lesclaux *et al.* dans SARBVOC 1999 [98].

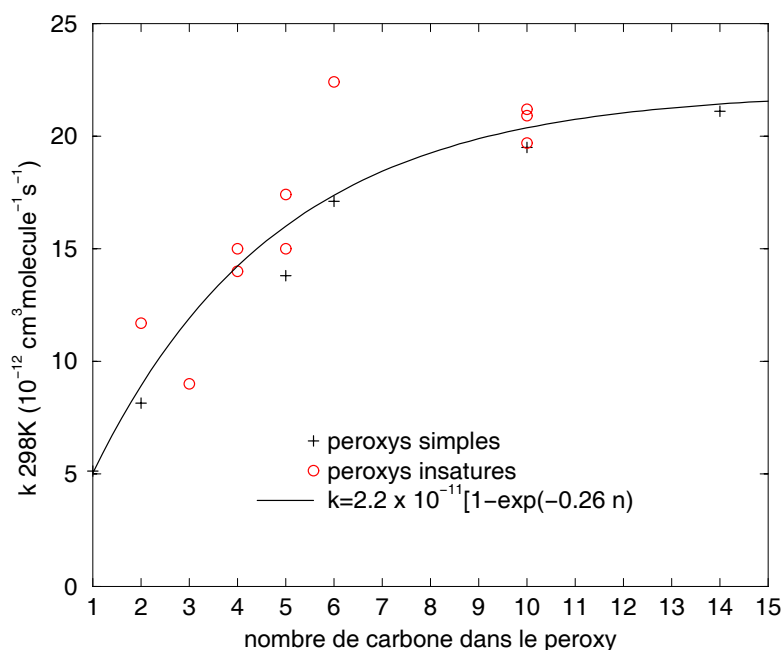


FIG. 2.15 – Constantes de vitesse pour les réactions  $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$  mesurées et estimées par la paramétrisation de Boyd *et al.* 2003 [97]

Comme le souligne Lesclaux (1997 [99] et 1999 [98]), les constantes de vitesse de réaction entre les peroxy et  $\text{HO}_2$  sont peu sensibles à la structure du radical peroxy et insensibles à la présence de substituants ou groupes fonctionnels non halogénés. Le facteur le plus important influençant la réactivité est le nombre de carbone dans le radical ([99] et [98]).

Les constantes de ces réactions sont calculées sur la base de la relation structure réactivité décrite dans SARBVOC 1999 [98] et remise à jour par Boyd *et al.* 2003 [97]. Cette relation, basée sur des constantes de vitesse disponibles pour des alkyls,  $\beta$ -hydroxy et alkyl peroxy radicaux, relie la vitesse de cette réaction à 298K au nombre de carbones présents dans le radical peroxy :

$$k = 2.2 \times 10^{-11} (1 - \exp(-0.26 n)) \quad \text{molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

avec  $n$  : nombre de carbone du peroxy

La dépendance négative en température pour ce type de réaction se caractérise par des E/R compris entre -1000 et -1500 K. Pour conserver une dépendance en température, nous avons ré-exprimé l'équation de SARBVOC 1999 [98] en utilisant un E/R moyen de -1250 K. L'expression obtenue est :

$$k = 3.3 \times 10^{-13} (1 - \exp(-0.26 n)) \times \exp(1250/T) \quad \text{molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

#### • Réactions avec les peroxy

Les peroxy peuvent, particulièrement pour des conditions pauvres en NO<sub>x</sub>, réagir avec eux mêmes (*self-reactions*) et avec les autres peroxy (*cross-reactions*) présents dans l'atmosphère. Ces réactions peuvent soit conduire à la formation d'alcoxy et donc à la propagation de la chaîne radicalaire, soit permettre la formation de produits stables : alcools et carbonyles. Il est nécessaire pour ces réactions d'estimer pour chaque peroxy ses constantes de réaction avec lui-même et de réactions croisées et de déterminer pour chacune des réactions les rapports entre voie radicalaire et voies moléculaires.

Une multitude d'intermédiaires peroxy peuvent être impliqués dans l'oxydation des COV atmosphériques. En conséquence, il est inenvisageable de considérer explicitement les *self-reactions* et les *cross-reactions*. De plus, étant donnée la compétition entre *self-reactions* et *cross-reactions*, les constantes cinétiques des réactions RO<sub>2</sub> + R'O<sub>2</sub> sont difficiles à étudier et peu de données les concernant sont disponibles.

Cependant, quelques données de *cross-reactions* avec CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>CO(OO.) (radicaux peroxy les plus abondants) ont été réunies par Lesclaux 1997 [99]. Une relation (détaillée dans la boîte 5) a été établie par Madronich et Calvert [100] pour estimer les vitesses des *cross-reactions* à partir des vitesses mesurées pour les *self-reactions* des deux peroxy impliqués dans la *self-reaction* considérée. Lesclaux 1997 [99] a comparé les valeurs obtenues à l'aide de cette méthode par rapport aux valeurs mesurées et conclut à une bonne approximation au vu de l'incertitude (50-60%) sur les constantes de *cross-reactions* mesurées. Les différences entre  $k_{mesures}$  et  $k_{estimes}$  sont, pour la plupart, inférieures à un facteur deux. Nous avons choisi d'employer cette méthode au sein du générateur pour estimer les vitesses de réactions RO<sub>2</sub> + R'O<sub>2</sub> et les rapports de branchement pour les trois voies possibles d'évolution lors de cette réaction.

*Boîte 5 : Méthode d'estimation des constantes de cross-reactions à partir des constantes de self-reactions développée par Madronich et Calvert [100]*

#### Estimation des constantes de recombinaison

Les valeurs de *self-reactions* sont utilisées pour estimer les constantes et les rapports de branchement pour les réactions entre deux peroxy de deux classes différentes. Ainsi, pour la réaction croisée entre  $\text{RaO}_2$  et  $\text{RbO}_2$ , la constante de réaction se calcule à partir de la moyenne géométrique entre les deux constantes de *self-reactions* :

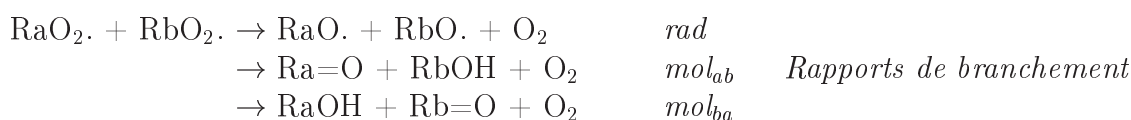
$$k_{(\text{SR RaO}_2 + \text{SR RbO}_2)} = 2\sqrt{k_{\text{SR RaO}_2} \times k_{\text{SR RbO}_2}} \quad \text{SR : self-reaction}$$

On a alors les paramètres d'Arrhenius suivants :

$$A_{(\text{SR RaO}_2 + \text{SR RbO}_2)} = 2\sqrt{A_{\text{SR RaO}_2} \times A_{\text{SR RbO}_2}} \quad \text{et } E/R = \frac{(E/R)_{\text{SR RaO}_2} + (E/R)_{\text{SR RbO}_2}}{2}$$

#### Rapports de branchement

Cette réaction entre deux peroxy peut soit entraîner une propagation de la chaîne radicalaire, soit aboutir à la formation de produits stables. Il est donc essentiel d'estimer pour chacune de ces réactions les rendements des voies moléculaires et radicalaire.

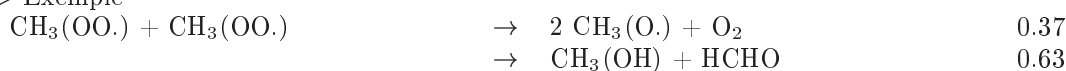


$$\text{mol}_{ab} = \text{mol}_{ba} = (\text{mol}_{aa} + \text{mol}_{bb}) / 4$$

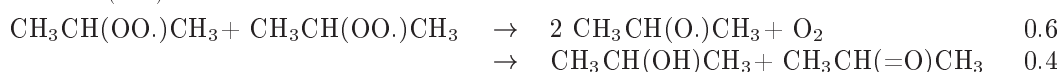
si la formation de l'un des composés carbonylés est impossible (pas de H disponible), la voie moléculaire correspondante est alors nulle et son rendement est reporté sur la seconde voie moléculaire.

$$\text{rad} = 1 - (\text{mol}_{ab} + \text{mol}_{ba})$$

▷ Exemple

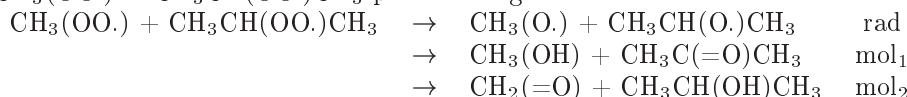


$$k_{\text{SR CH}_3(\text{OO}.)} = 9.5 \times 10^{-14} \exp(390/T)$$



$$k_{\text{SR CH}_3\text{CH}(\text{OO}.)\text{CH}_3} = 1.7 \times 10^{-12} \exp(-2200/T)$$

$\text{CH}_3(\text{OO}.)$  et  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OO}.)\text{CH}_3$  peuvent réagir ensemble selon :



La constante totale de réaction entre les deux peroxy estimée par la méthode de Madronich et Calvert [100] sera :  $k = 2\sqrt{9.5 \times 10^{-14} \times 1.7 \times 10^{-12}} \exp(-[\frac{-390 + 2200}{2}]/T) = 8.04 \times 10^{-13} \exp(-905/T)$

Le rendement des voies moléculaires sera de  $\frac{0.63 + 0.4}{2}$  soit, pour chaque voie moléculaire, 0.26. Le rendement radicalaire est alors égal à  $[1 - 0.26 \times 2] = 0.48$ .

Un second problème se pose alors : celui de la gestion d'un très grand nombre de radicaux peroxy différents (et par là même d'un nombre très élevé de réactions de recombinaisons). Pour pallier cette multitude de réactions, nous avons choisi de regrouper les peroxy ayant des réactivités (du point de vue des *self-reactions*) semblables. Ainsi, un peroxy ne va plus réagir avec chacun des radicaux peroxy séparément mais avec des classes de radicaux, chaque classe ayant pour concentration la somme des concentrations des peroxy qui la composent.

Les vitesses des *self-reactions* varient sur plusieurs ordres de grandeurs. Dix classes de réactivité ont été définies sur la base de celles préconisées par Lesclaux (1997 [99]). Ces dix classes sont les suivantes :

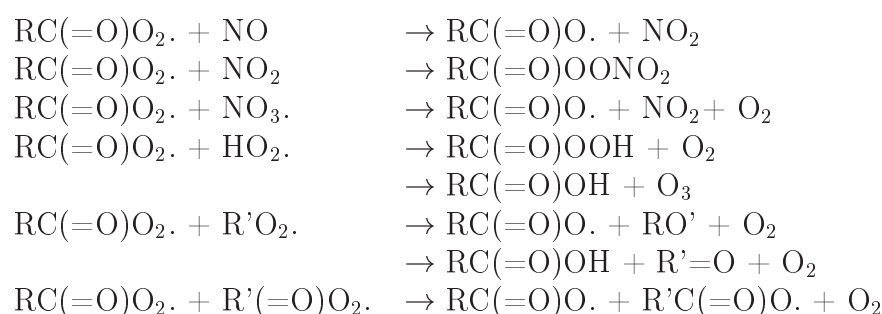
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> .	Iso-propyl peroxy	
RC(O)O <sub>2</sub> .		Secondaires non substitués
Primaires linéaires non substitués		Secondaires substitués par O ou N en $\alpha$ ou $\beta$
Primaires ramifiés non substitués		Tertiaires
Primaires substitués par O ou N en $\alpha$ ou $\beta$		Tertiaires substitués par O ou N en $\alpha$ ou $\beta$

Les constantes de self-réactions ont été redéfinies en partie à partir de celles proposées par Lesclaux (1997 [99]) et en partie à partir des nouvelles valeurs disponibles dans la littérature. Les constantes utilisées sont réunies dans le tableau 2.15.

Les réactions de recombinaisons avec les peroxy de type (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH(OO.) et avec les peroxy tertiaires ne sont pas considérées dans le générateur car leurs constantes de self-réactions sont faibles ( $< 10^{-14}$  molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>).

### 2.4.3.2 Les acylperoxy

Les acyls peroxy réagissent selon :



#### • Réaction avec NO

Pour les réactions de conversion de NO en NO<sub>2</sub> par les acyls peroxy, nous disposons de la valeur de CH<sub>3</sub>C(=O)OO issue de la revue de Tyndall *et al.* (2001 [67]) et de celle de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO-OO (Atkinson *et al.* 1999 [27]). Ces valeurs sont les suivantes :

$$\begin{array}{l}
 \text{Pour CH}_3\text{C(=O)OO} \quad k = 8.1 \times 10^{-12} \exp(270/T) \\
 \Rightarrow k_{298} = 2.0 \times 10^{-11} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{Tyndall } et al. 01)
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{Pour C}_2\text{H}_5\text{C(=O)OO} \quad k = 1.2 \times 10^{-11} \exp(240/T) \\
 \Rightarrow k_{298} = 2.8 \times 10^{-11} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{Atkinson } et al. 1999 [27])
 \end{array}$$

TAB. 2.15 – Constantes de vitesse (molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>) affectées aux réactions de recombinaison des peroxy pour chacune des dix classes retenues dans le générateur, d'après Lesclaux (1997 [99]) sauf mention contraire

Peroxy ou classe de peroxy	A	Ea/R	Rendement de la voie radicalaire	k 298K	Molécules utilisées pour définir les k de self reactions
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> .	9.5 × 10 <sup>-14</sup>	-390	0.37	3.5 × 10 <sup>-13</sup>	(a)
RC(O)O <sub>2</sub> .	2.5 × 10 <sup>-12</sup>	-500	1.0	1.4 × 10 <sup>-11</sup>	(a)(d) CH <sub>3</sub> C(O)O <sub>2</sub> .
<b>Peroxy primaires</b>					
Primaires linéaires	5.6 × 10 <sup>-14</sup>	-500	0.6	3.0 × 10 <sup>-13</sup>	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> / C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> / n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>
Primaires ramifiés	7.8 × 10 <sup>-15</sup>	-1500	0.5	1.2 × 10 <sup>-12</sup>	Neo-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub>
Primaires substitués par O ou N en α ou β	7.1 × 10 <sup>-14</sup>	-1200	0.6	4.0 × 10 <sup>-12</sup>	HOCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / HOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>Peroxy secondaires</b>					
Iso-propyl peroxy	1.7 × 10 <sup>-12</sup>	2200	0.6	1.06 × 10 <sup>-15</sup>	(b) (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO <sub>2</sub>
Secondaires	1.0 × 10 <sup>-10</sup>	2200	0.6	6.35 × 10 <sup>-14</sup>	(c) sec-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> / sec-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub>
Secondaires substitués par O ou N en α ou β	8.4 × 10 <sup>-15</sup>	-1300	0.3	6.6 × 10 <sup>-13</sup>	(b) CH <sub>3</sub> CH(OH)CH(O <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>
<b>Peroxy tertiaires</b>					
Tertiaires	4.1 × 10 <sup>-11</sup>	4200	1.0	3.1 × 10 <sup>-17</sup>	(b) (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>
Tertiaires substitués par O ou N en α ou β	3.0 × 10 <sup>-13</sup>	1220	1.0	5.0 × 10 <sup>-15</sup>	(b) (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OH)C(O <sub>2</sub> )(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

a : valeurs de Tyndall *et al.* 2001 [67]

b : valeurs de Lesclaux 1997 [99] pour ce peroxy.

c : Boyd *et al.* 1999 [101] ont mesuré k<sub>298</sub> des radicaux secondaires linéaires C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub> (3.3 × 10<sup>-14</sup>) et C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub> (9.4 × 10<sup>-14</sup> molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>). Nous avons utilisé la moyenne de ces deux valeurs à 298K et avons repris l'énergie d'activation de l'iso-propyl peroxy pour caractériser la dépendance positive à la température. Le rendement de la voie radicalaire et également celui de l'iso-propyl peroxy.

d : Contrairement aux autres self-réactions, les constantes peroxy + acyl peroxy ne sont pas calculées par la méthode de Madronich et Calvert [100], mais fixées à 10<sup>-11</sup> molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> (voir discussion page 65).

Ces valeurs sont assez proches, nous avons choisi d'employer les valeurs récemment revues par Tyndall *et al.* pour CH<sub>3</sub>C(=O)OO.

### • Réaction avec NO<sub>2</sub>

Cette réaction, à l'origine de la formation du PAN, est de type Fall-Off. Les constantes utilisées sont celles de CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub> et proviennent de la revue de Tyndall *et al.* 2001 [67] :

$$k_0 = 8.5 \times 10^{-29} (T/300)^{-6.5}$$

$$k_\infty = 1.1 \times 10^{-11} (T/300)^{-1.0}$$

$$Fc = 0.6$$

Soit une constante de vitesse à 298K de  $1.02 \times 10^{-11}$  molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>

Pour les radicaux acyl peroxy de plus de 2 carbones, c'est la valeur haute pression de CH<sub>3</sub>CO(O<sub>2</sub>) qui est employée, comme le recommande Atkinson 1994 [57].

#### • Réaction avec NO<sub>3</sub>

Les constantes utilisées sont celles de CH<sub>3</sub>CO(O<sub>2</sub>) pour tous les autres acyl peroxy. Les valeurs proviennent de Canosa-Mas 1996[102].

$$k = 5.0 \times 10^{-12} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{Canosa-Mas 1996 [102]}$$

#### • Réaction avec HO<sub>2</sub>

Ce sont les valeurs de CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub> qui sont employées pour tous les acyl peroxy. Les constantes de réaction et rapports de branchement proviennent de Tomas 2001 [103].

$$k = 6.4 \times 10^{-13} \exp(925/T) \quad k_{298} = 1.42 \times 10^{-11} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Cette valeur est très proche de celle recommandée par Tyndall *et al.* 2001 ( $k_{298} = 1.41 \times 10^{-11}$  molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>). Les rapports de branchement, indépendants de la température, sont de 0.8 pour la voie en faveur du peracide et de 0.2 pour la voie de l'acide carboxylique (Tomas 2001[103]).

#### • Réactions avec les autres peroxy

Les données montrent que les constantes de réactions des acylperoxy avec les autres peroxy sont proches de 10<sup>-11</sup> molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> quelle que soit la classe de peroxy considérée [99]. Cette valeur est systématiquement appliquée sans dépendance à la température comme le recommande Lesclaux [99].

### 2.4.4 Évolution des Criegee

Les Criegee sont des espèces biradicalaires "excitées" issues de l'ozonolyse des alcènes. Ils sont formés suivant un mécanisme d'addition exothermique (60 kcal/mol [104]) de l'ozone sur les alcènes pour former un ozonide, présenté figure 2.16

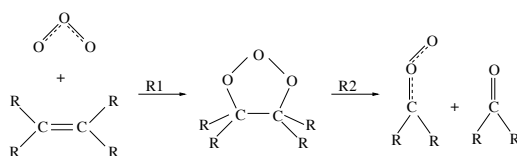
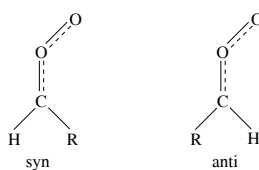


FIG. 2.16 – Mécanisme de formation des Criegee : cycloaddition d'une molécule d'ozone sur un alcène (R1), suivie d'une fragmentation (R2) pour former le Criegee

Des calculs théoriques (Kroll *et al.* 2002 [105], Fenske *et al.* 2000 [106]) ont montré que les Criegee monoalkylés sont formés dans des configurations soit *syn*, soit *anti*. Ces configurations, illustrées sur la figure 2.17, sont séparées par une barrière d'interconversion élevée ( $\Delta H^\ddagger \sim 30$  kcal/mol, Fenske *et al.* 2000 [106]).

<sup>4</sup> $\Delta H^\ddagger$  est l'enthalpie d'activation. Elle peut être identifiée à l'énergie d'activation du passage des réactifs au

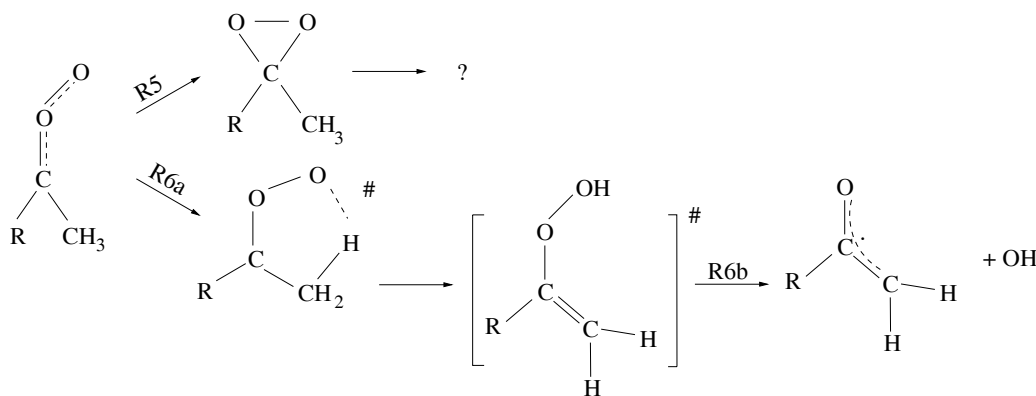
FIG. 2.17 – Configurations *syn* et *anti* pour les Criegee monosubstitués

Les réactions possibles pour les Criegee vont alors dépendre de la disponibilité d'un hydrogène du côté du groupement (-OO.). Ainsi, les réactivités diffèrent entre les Criegee non-substitués et monosubstitués *anti*, d'une part, et disubstitués et *syn* d'autre part.

Ces biradicaux peuvent évoluer par deux voies (Zhang *et al.* 2002 [107], Kroll *et al.* 2001 [108] [109], Orzechowska et Paulson [110], Paulson *et al.* 1999 [111]), représentées sur les figures 2.18 et 2.19 :

- ◇ l'une de stabilisation par collision,
- ◇ l'autre de décomposition unimoléculaire conduisant :
  - soit à la formation d'un dioxirane
  - soit, par migration 1-4 d'un hydrogène, à un hydroperoxyde excité se décomposant en OH et un radical [RC(.)O]

Fenske *et al.* [106] prévoient, à partir de calculs *ab initio*, une évolution rapide de l'isomère *syn* vers une isomérisation (passage 1-4 d'un hydrogène) ( $\Delta H^\ddagger \sim 15$  kcal/mol), suivie de la décomposition du vinyl hydroperoxyde (représentée Figure 2.18). Pour les isomères *anti*, la voie la plus favorable est celle formant un dioxirane ( $\Delta H^\ddagger \sim 20$  kcal/mol) qui peut ensuite se réarranger en acide carboxylique (représentée Figure 2.19). En conséquence, les isomères *anti* ne produisent pas efficacement de radicaux OH.

FIG. 2.18 – Réactions unimoléculaires possibles pour les Criegee disubstitués : isomérisation en dioxirane (R5) ou isomérisation (R6a) en un hydroperoxyde excité, qui se dissociera rapidement (R6b) pour former OH (d'après Kroll *et al.* 2001 [108] [109] et Paulson *et al.* 1999 [111])

complexe activé. Elle correspond ici à la barrière d'énergie à franchir pour passer d'une configuration à une autre.

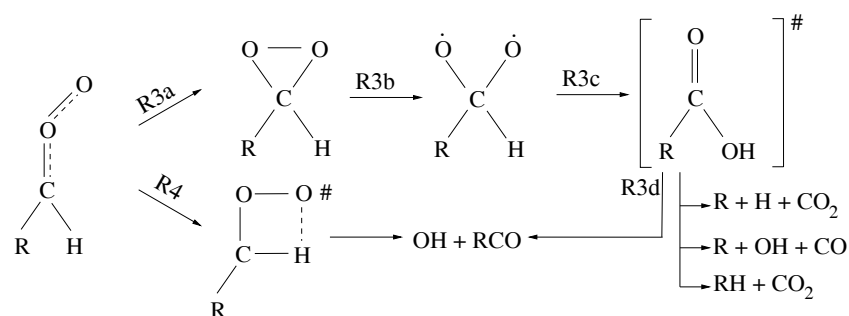
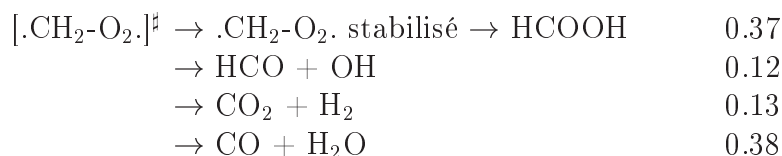


FIG. 2.19 – Réactions unimoléculaires possibles pour les Criegee non substitués (ou monosubstitués anti) : isomérisation en dioxirane (R3a), conduisant ensuite (R3b-d) à de nombreux produits de dissociation possibles, et dissociation concertée (R4) pour former OH et RCO. (d'après Kroll *et al.* 2001 [108] [109] et Paulson *et al.* 1999 [111])

### • Évolution de $[\cdot\text{CH}_2\text{-O}_2]^\ddagger$

Pour ce Criegee de structure singulière, les voies d'évolution restent incertaines (Kroll *et al.* 2002 [105]) mais plusieurs mesures de rendements en OH sont disponibles. Atkinson (1997 [60]) a recommandé les valeurs suivantes pour les différentes voies d'évolution :



Les mesures de rendements en OH sont réunies en tête du tableau 2.18. Ces rendements mesurés sont compris entre 0.08 et 0.18.

Les valeurs recommandées par Atkinson sont en accord avec ces rendements en OH et avec les rendements de stabilisation (valeurs mesurées réunies dans le tableau 2.16). Nous avons utilisé les voies de réaction et rendements recommandés par Atkinson (1997 [60]) dans le générateur pour ce Criegee.

Concernant les Criegee substitués, de nombreuses questions demeurent en suspens quant à leur mécanisme de dégradation :

#### → Quelle est la proportion stabilisation/voie unimoléculaire ?

Les Criegee excités peuvent perdre une partie de leur énergie interne (conférée par l'exothermicité de la réaction) par collision avec les molécules environnantes et être stabilisés énergétiquement.

Le tableau 2.16 présente les résultats réunis par Hasson *et al.* (2001 [112] [113]) pour les rendements de stabilisation des Criegee. Les résultats montrent, pour les alcènes terminaux, une augmentation du rendement en Criegee stabilisés lorsque la chaîne carbonée de l'alcène augmente.

On notera que ces données restent parcellaires et qu'elles sont parfois disparates lorsque les méthodes de piégeage des biradicaux stabilisés diffèrent (cas du 2,3-diméthyl-2-butène).



TAB. 2.16 – Mesures de Criegee stabilisés pour différents alcènes (valeurs réunies par Hasson et al. 2001 [112] [113])

Alcène	Criegees issus de cet alcène	Rendement en Criegee *	Rendement en Criegee stable	Référence
éthène	CH <sub>2</sub> (.)(OO.)	1	0.39±0.11	Hasson <i>et al.</i> 2001 [112]
			0.39	Hatakeyama 1994
			0.5	Neeb 1996
			0.52	Horie 1999
			0.38	Su 1980
			0.37	Kan 1981
			0.35	Niki 1981
trans-2-butène	CH <sub>3</sub> CH(.)(OO.)	1	0.24±0.07	Hasson <i>et al.</i> 2001 [112]
			0.19	Hatakeyama 1994
			0.13	Rickard 1999
2,3-diméthyl-2-butène	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(.)(OO.)	1	0.10±0.03	Hasson <i>et al.</i> 2001 [112]
			0.30	Niki 1987
			0.11	Rickard 1999
			0.29	Horie 1999
1-butène	CH <sub>2</sub> (.)(OO.)	0.5	0.27	Hasson <i>et al.</i> 2001 [113]
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(.)(OO.)	0.5		
1-pentène	CH <sub>2</sub> (.)(OO.)	0.5	0.29	Hasson <i>et al.</i> 2001 [113]
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(.)(OO.)	0.5		
1-octène	CH <sub>2</sub> (.)(OO.)	0.5	0.35	Hasson <i>et al.</i> 2001 [113]
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(.)(OO.)	0.5	0.22	Paulson et Seinfeld 1992
isoprène	CH <sub>2</sub> (.)(OO.)	0.5	0.26	Hasson <i>et al.</i> 2001 [113]
	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CH(.)(OO.)	0.25		
	CH <sub>2</sub> =CHC(CH <sub>3</sub> )(.)(OO.)	0.25		

\* Rendements estimés par les méthodes décrites page 38 pour les réactions O<sub>3</sub> + alcènes

### → Quelle est l'évolution des Criegee stabilisés ?

Les Criegee stabilisés peuvent réagir avec SO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, les composés carbonylés, les alcools et les acides carboxyliques ou se décomposer de manière unimoléculaire (Hasson *et al.* 2003 [104]). Dans la troposphère, seuls l'eau, SO<sub>2</sub> et les NO<sub>x</sub> sont en quantité suffisante pour réagir avec ces espèces. Cependant, certaines de ces constantes de réaction sont inconnues (Hasson *et al.* 2003 [104]). Selon Carter (1999 [31]), la réaction majeure serait celle avec l'eau.

D'après Hasson *et al.* 2001 [112], plusieurs voies sont accessibles du point de vue thermodynamique pour la réaction avec l'eau (illustrées Figure 2.20). Elles passent vraisemblablement toutes par un intermédiaire hydroxy-hydroperoxyde (>C(OH)(OOH), qui peut ensuite se décomposer de manière hétérogène pour former H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et un composé carbonylé ou de l'eau et un acide carboxylique.

Pour CH<sub>2</sub>(.)(OO.), Hasson *et al.* 2001 [112] ont mesuré, par réaction avec H<sub>2</sub>O, des taux élevés de CH<sub>2</sub>(OH)OOH.

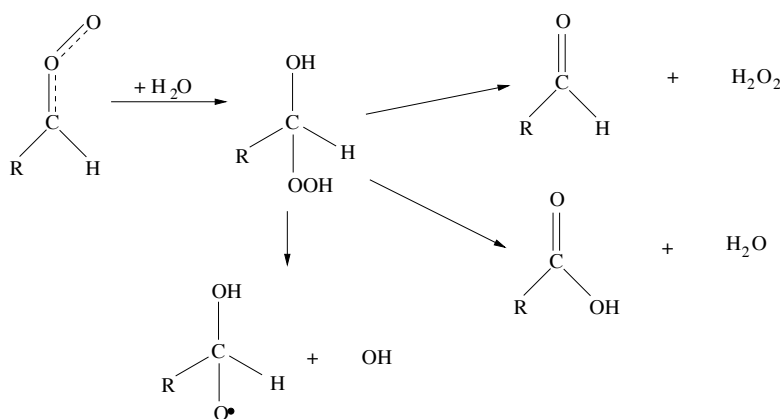


FIG. 2.20 – Voies d'évolution possibles pour les réactions des Criegee stabilisés avec  $H_2O$  d'après Hasson 2003 [104]

Hasson *et al.* 2001 [112] ont mesuré pour  $CH_3CH(\cdot)OO\cdot$  et  $(CH_3)_2C(\cdot)OO\cdot$  une génération prédominante de  $H_2O_2$  et l'acétaldéhyde ou l'acétone respectivement. La formation d'acide organique est, d'après ces auteurs, une voie minoritaire. Des calculs récents de Hasson *et al.* 2003 [104] montrent que les voies présumées d'évolution des hydroxy-hydroperoxydes, étant données les hautes barrières en énergie ( $> 30$  kcal/mol) ne peuvent conduire directement à la formation de  $H_2O_2$  et d'acides carboxyliques. Ces produits, formés en grandes quantités dans des expériences en conditions humides, proviendraient de réactions hétérogènes. Les principaux produits de réaction avec  $H_2O$  seraient des hydroxy-hydroperoxydes (dont les puits seraient la photolyse, la réaction avec OH et des réactions hétérogènes). D'autre part, en faisant varier l'humidité relative dans leurs expériences, Hasson *et al.* 2003 [104] ont montré qu'il n'y a pas d'impact de la réaction de  $H_2O$  avec les Criegee stables sur les rendements en OH. La voie radicalaire sur la figure 2.20 ne serait donc pas significative.

Les mécanismes d'évolution des Criegee stabilisés étant encore mal connus, nous avons choisi d'utiliser la même paramétrisation que celle utilisée par Carter (1999 [31]), basée sur la discussion d'Atkinson 2000 [1] à savoir une évolution totale des Criegee stabilisés avec  $H_2O$  pour donner des acides carboxyliques.

#### → Quelles voies permettent la formation des OH ?

Le rendement en OH est un point très documenté. Ces rendements varient considérablement d'un alcène à un autre allant d'environ 6 à 100%.

Du point de vue mécanistique, la plupart semble provenir de la voie hydroperoxyde des Criegee *syn* et plusieurs articles récents affirment qu'un rendement de 1 en OH peut être considéré pour ce type de Criegee (Kroll *et al.* (2002 [105], Hasson *et al.* 2001 [112]).

Kroll *et al.* 2002 [105] ont montré, à partir d'expériences avec des alcènes deutérés, que la voie R3 sur le graphique 2.19 pourrait également produire des OH. Sur la base des résultats observés pour l'éthène, ils estiment que cette voie pourrait entraîner un rendement de 15% de OH pour les Criegee *anti*.

Les mesures de rendements en OH (Tableau 2.18) montrent que, pour les alcènes linéaires terminaux ( $R-CH=CH_2$ ), la formation de OH diminue avec la longueur de chaîne (Paulson 1999 [111]). Ce comportement est expliqué qualitativement dans l'article de Orzechowska et Paulson (2002 [110]) : avec l'augmentation de la taille de la chaîne, l'énergie interne conférée aux produits de l'ozonolyse se distribue avec un plus grand degré de liberté et l'intermédiaire de plus basse enthalpie d'activation est alors favorisé. Or les calculs *ab initio* de Hasson *et al.* (2001 [113]) ont montré, pour les alcènes terminaux linéaires, que la voie formant les Criegee *anti* possédait la plus basse barrière énergétique et était indépendante de la longueur de chaîne. La quantité d'intermédiaires *anti* augmenterait donc avec la longueur de chaîne, diminuant ainsi le rendement en OH.

### Quel est le rapport syn et anti ?

Les deux formes sont chimiquement distinctes étant donnée la haute énergie d'activation pour l'interconversion.

Fenske 2000 [106], ont montré, par des calculs *ab initio*, que les enthalpies d'activation nécessaires à la formation de chacune des deux formes variaient d'un alcène à l'autre. Ainsi, la formation de Criegee *anti* est favorisée ( $\Delta H_{syn}^\ddagger - \Delta H_{anti}^\ddagger \sim 3.0$  kcal/mol) dans le cas du cis-2-butène tandis que la conformation *syn* est très légèrement favorisée dans le cas du trans-2-butène ( $\Delta H_{syn}^\ddagger - \Delta H_{anti}^\ddagger \sim -0.2$  kcal/mol). Ces calculs permettraient d'expliquer les différences de rendements en OH entre les isomères cis et trans.

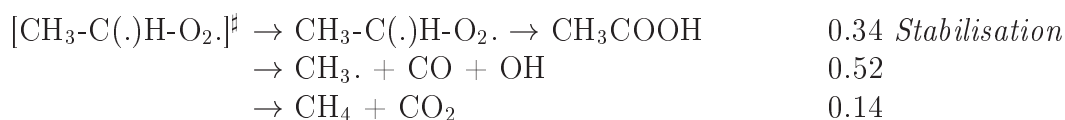
**Paramétrisation de l'évolution des Criegee dans le générateur** (cf figure 2.21, page 72)

Des incertitudes demeurent du point de vue mécanistique. Ainsi, il n'est pas encore possible de paramétrer pour chaque alcène la part d'*anti* et de *syn* en prenant en compte la forme *cis* ou *trans* de l'alcène de départ et l'allongement de la chaîne carbonée. Par ailleurs, les voies d'évolution des Criegee *anti* et les produits de décomposition de ces Criegee ne sont pas quantifiés et, en dehors de OH, sont peu étudiés.

En l'attente de données plus complètes sur l'évolution de ces composés, nous avons repris les hypothèses faites par Carter pour l'évolution des Criegee.

#### • Traitement des $RC(\cdot)HO_2(\cdot)$

Dans son mécanisme, Carter [31], pour être en accord avec ses observations en chambre de simulation atmosphérique, estime que  $CH_3-C(\cdot)H-O_2$ . évolue selon les voies suivantes :



Carter [31] fait également l'hypothèse d'une augmentation de la voie de stabilisation avec la taille du groupement lié à  $-CH(\cdot)-(OO\cdot)$ . Pour les groupements alkyls liés aux Criegee externes comprenant plus de deux carbones, seules la voie formant OH et la voie de stabilisation subsistent. Au delà de cinq carbones dans le groupement alkyl, les Criegee sont intégralement stabilisés.

Pour ce type de Criegee, Paulson *et al.* [111] ont mesuré les rendements en OH pour 4 alcènes terminaux. En considérant l'hypothèse d'un rendement en OH de 0.12 pour les Criegee

de type  $\text{CH}_2(\cdot)(\text{OO}\cdot)$  et l'hypothèse d'une coupure de l'ozonide de 50% en  $[\text{CH}_2(\cdot)(\text{OO}\cdot) + \text{carb}]$  et 50% en  $[\text{RC}(\cdot)\text{HO}_2(\cdot) + \text{HCHO}]$ , il est possible d'estimer les rendements (Y) en OH pour le Criegee de type  $\text{RC}(\cdot)\text{HO}_2(\cdot)$  issu de cette ozonolyse.

Le tableau 2.17 présente les rendements en OH mesurés par Paulson *et al.* [111], les

TAB. 2.17 – Rendement en OH pour des Criegee externes linéaires de C2 à C7

Alcène terminal	Rdt en OH mesuré pour l'alcène	Criegee	Rendement (Y) en OH calculé pour le Criegee*	Rdt en OH utilisé par Carter pour ce Criegee
propène	0.32 (a)	$\text{CH}_3\text{CH}(\cdot)\text{OO}\cdot$	0.52	0.52
1-butène	$0.29 \pm 0.02$ (b)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\cdot)\text{OO}\cdot$	0.46	0.11
1-pentène	$0.24 \pm 0.03$ (b)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\cdot)\text{OO}\cdot$	0.36	0.08
1-hexène	$0.18 \pm 0.02$ (b)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\cdot)\text{OO}\cdot$	0.24	0.05
1-octène	$0.10 \pm 0.02$ (b)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\cdot)\text{OO}\cdot$	0.08	0

(a) : Rickard et al 99 [114]

(b) : Paulson et al 99 [111]

\* Rendement total en OH mesuré par Paulson *et al.* =  $0.5 \times 0.12 + 0.5 \times Y$

rendements en OH calculés pour le Criegee de type  $\text{RC}(\cdot)\text{HO}_2(\cdot)$  issus de cette ozonolyse et, à titre indicatif, les rendements estimés par Carter [31].

Les valeurs mesurées par Paulson *et al.* corroborent l'hypothèse de Carter (diminution de la voie hydroperoxyde avec l'allongement de la chaîne carbonée) mais la diminution est moins importante que celle qu'il préconise sur la base de ses expériences en chambre. Néanmoins, les expériences de Carter utilisées pour estimer les parts d'évolution des Criegee, ont lieu en présence de NOx contrairement à celles dédiées à la mesure de OH ce qui pourraient expliquer les écarts entre les valeurs mesurées par Paulson et celles estimées à partir de la SAR de Carter. Nous avons choisi d'utiliser les rendements recalculés à partir des données de Paulson *et al.* comme rendements de la voie donnant OH pour les Criegee monosubstitués. A l'image de ce qui est fait dans la paramétrisation de Carter, la voie de stabilisation est égale à 1-Y.

#### • Criegee internes : $>\text{C}(\cdot)\text{OO}\cdot$ .

Comme nous l'avons vu plus haut, pour les radicaux bisubstitués, les voies principales d'évolution sont la stabilisation et la voie hydroperoxyde lorsqu'un **hydrogène est disponible sur l'un des groupes en  $\alpha$  du carbone radicalaire du Criegee.**

Sur la base des données réunies par Atkinson (1997 [60]) qui montrent des rendements en radical hydroxyl proche de 1, Carter, dans SAPRC99, considère uniquement la voie donnant OH.

Ce type de Criegee est donc intégralement transformé en OH et  $[>\text{C}(\cdot)\text{CR}=\text{O}]$ .

#### • Cas particuliers

Aucune donnée n'est disponible pour les Criegee ne possédant **pas d'hydrogène disponible en  $\alpha$  du carbone radicalaire.** Nous avons choisi, comme Carter, de faire évoluer arbitrairement ces Criegee en :

- 10 % de décomposition en  $\text{CO}_2 + \text{R} + \text{R}'$ .

- 90 % de stabilisation du Criegee.

Nous avons ensuite considéré que ce type de Criegee stabilisé réagit avec  $\text{H}_2\text{O}$  pour former une cétone et  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ces Criegee sont toutefois très rarement formés lors de l'oxydation des COV.

Pour certains Criegee externes, Carter et Atkinson (1996 [79]) puis Carter (1999 [31]) recommandent des mécanismes particuliers. Ces mécanismes, donnés ci dessous, sont également appliqués dans le générateur.

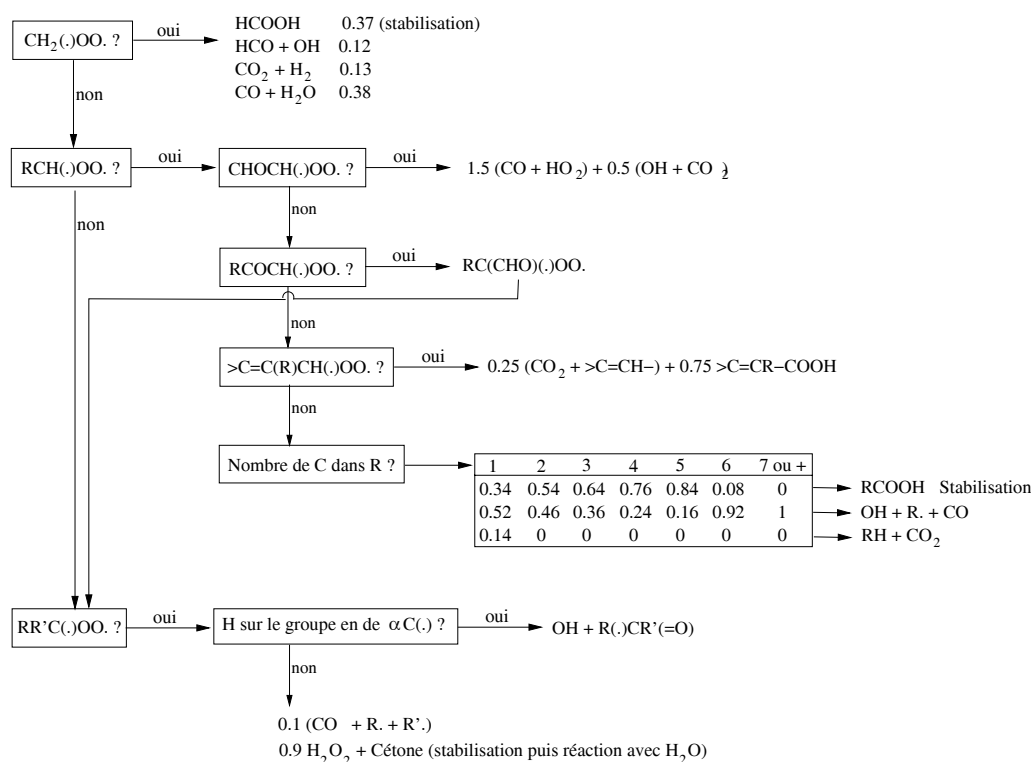
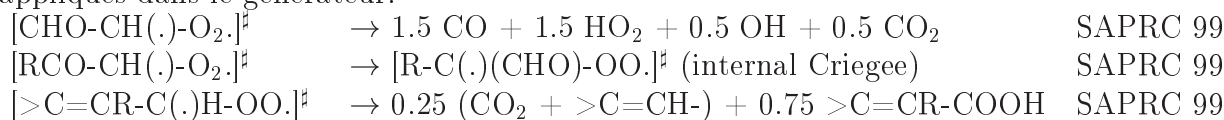


FIG. 2.21 – *Algorithme des paramétrisations retenues dans le générateur pour l'évolution des Criegee*

### Évaluation des SAR utilisées

De nombreuses valeurs de rendement en OH issus de l'ozonolyse des alcènes ont été mesurées ces dernières années. Ces mesures constituent alors un point de contrainte pour les estimations effectuées dans les mécanismes affectés à ces réactions. Nos choix d'évolution des Criegee sont évalués par rapport aux rendements en OH mesurés (les rendements dans les voies d'évolution de l'ozonide sont ceux présentés page 38 dans le chapitre 2.4.2.3 concernant les réactions d'ozonolyse des alcènes). Les rendements de OH simulés ont été comparés aux valeurs mesurées. Ces comparaisons sont représentées sur la figure 2.22. L'ensemble des valeurs est regroupé dans le tableau 2.18.

Alcènes	Rendements en OH estimés	Rendements en OH mesurés	Auteurs
Ethene	0.12	0.06±0.01	Hasson 03[104]
		0.14	Kroll 01 [115]
		0.22 ±0.06	Fenske 00 [116]
		0.18 ±0.06	Paulson 99 [111]
		0.14 ±0.07	Rickard 99 [114]
		0.2	Mihelcic 99 [117]
		0.08 ±0.01	Gutbrod 97 [118]
		0.12 <sup>+0.06</sup> <sub>-0.04</sub>	Atkinson 97 [60]
Propene	0.32	0.33 ±0.07	Fenske 00 [116]
		0.32	Rickard 99 [114]
		0.34 <sup>+0.03</sup> <sub>-0.06</sub>	Neeb et Moortgat 99 [119]
		0.18 ±0.02	Gutbrod 97 [118]
		0.35 ±0.07	Paulson 97 [120]
		0.33 <sup>+0.16</sup> <sub>-0.11</sub>	Atkinson 93 [121]
1-butène	0.29	0.29 ±0.04	Paulson 99 [111]
		0.41 <sup>+0.2</sup> <sub>-0.14</sub>	Atkinson 93 [121]
1-pentene	0.24	0.24 ±0.07	Paulson 99 [111]
		0.37 <sup>+0.19</sup> <sub>-0.12</sub>	Atkinson 95 [55]
1-hexène	0.18	0.18 ±0.05	Paulson 99 [111]
		0.32 <sup>+0.16</sup> <sub>-0.11</sub>	Atkinson 95 [55]
1-heptène	0.14	0.27 <sup>+0.13</sup> <sub>-0.09</sub>	Atkinson 95 [55]
1-octène	0.10	0.10 ±0.03	Paulson 99 [111]
		0.18 <sup>+0.09</sup> <sub>-0.06</sub>	Atkinson 95 [55]
Trans-2-butène	0.52	0.52±0.04	Hasson 03 [104]
		0.75 ±0.19	Siese 01 [122]
		0.54	Mc Gill 99 [123]
		0.54 ±0.14	Rickard 99 [114]
		0.64	Paulson 99 [111]
		0.24 ±0.02	Gutbrod 97 [118]
		0.64 <sup>+0.32</sup> <sub>-0.21</sub>	Atkinson 93 [121]
Cis-2-butène	0.52	0.37	Rickard 99 [114]
		0.41 <sup>+0.20</sup> <sub>-0.14</sub>	Atkinson 93 [121]
Methyl-propène (isobutene)	0.69	0.72 ±0.12	Paulson 99 [111]
		0.60	Rickard 99 [114]
		0.60 <sup>+0.05</sup> <sub>-0.07</sub>	Neeb et Moortgat 99 [119]
		0.84 <sup>+0.42</sup> <sub>-0.28</sub>	Atkinson 93 [121]
2-methyl-1-butène	0.69	0.67 ±0.12	Paulson 97 [120]
		0.83 <sup>+0.42</sup> <sub>-0.28</sub>	Atkinson 93 [121]
2-methyl-2-butène	0.86	0.89 ±0.22	Siese 01 [122]
		0.81	Mc Gill 99 [123]
		0.93 ±0.14	Chew 96 [124]
		0.89 <sup>+0.45</sup> <sub>-0.30</sub>	Atkinson 93 [121]
2,3-dimethyl-1-butène	0.69	0.5	Atkinson 95 [55]
2,3-dimethyl-2-butène (tetramethylethylene TME)	1	1.00 ±0.25	Siese 01 [122]
		0.80 ±0.12	Chew 96 [124]
		0.65	Kroll 01 [115]
		1.00	Paulson 99 [111]
		0.89 ±0.22	Rickard 99 [114]
		0.70	Donahue 98 [125]
		0.36 ±0.02	Gutbrod 97 [118]
1.00 <sup>+0.5</sup> <sub>-0.33</sub>	Atkinson 93 [121]		

		0.7	Niki 87 [39]
Trans-3-hexène	0.46	$0.47 \pm 0.07$	Paulson 99 [111]
1,3-butadiène	0.06	$0.06 \pm 0.03$	Lewin 01 [61]
		$0.08^{+0.04}_{-0.03}$	Atkinson 93 [121]
Isoprène	0.31	$0.53 \pm 0.16$	Lewin 01 [61]
		$0.44 \pm 0.11$	Rickard 99 [114]
		$0.26^{+0.03}_{-0.06}$	Neeb et Moortgat 99 [119]
		$0.19 \pm 0.02$	Gutbrod 97 [118]
		$0.25 \pm 0.08$	Paulson (cité dans article de 97 [120])
		$0.68 \pm 0.50$	Paulson 92 (1)[126]
		$0.27^{+0.13}_{-0.09}$	Atkinson 92 [127]
Z-penta-1,3-diène	0.16	$0.82 \pm 0.25$	Lewin 01 [61]
E-penta-1,3-diène	0.16	$0.83 \pm 0.25$	Lewin 01 [61]
5-methylhex-1,3-diène	0.12	$0.66 \pm 0.20$	Lewin 01 [61]
2,3-dimethylbuta-1,3-diène	0.56	$0.95 \pm 0.29$	Lewin 01 [61]

(1) Dans Paulson *et al.* 1992 [126], l'incertitude est de  $\pm 0.12$  mais Paulson *et al.* 1999 [111] évaluent l'incertitude de la méthode employée à  $\pm 0.5$ .

TAB. 2.18: Rendements en OH pour l'ozonolyse de différents alcènes

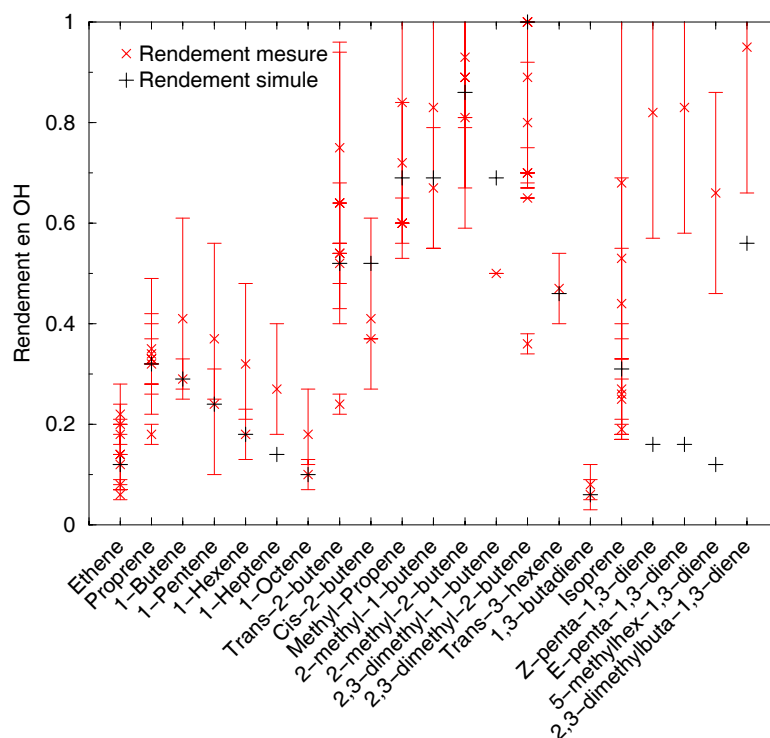


FIG. 2.22 – Comparaisons des rendements en OH simulés et mesurés lors de l'ozonolyse de différents alcènes. Les barres d'erreur pour les valeurs mesurées sont également représentées lorsqu'elles sont disponibles.

### Monoalcènes

Pour les monoalcènes, on constate une assez bonne corrélation entre nos estimations et les valeurs de OH mesurées. L'écart principal se situe entre les valeurs estimées pour les alcènes terminaux et les valeurs de Atkinson 1992 [127] reprises dans Atkinson 1997 [60], néanmoins les valeurs de Atkinson sont notablement plus faibles que celles mesurées plus récemment par Paulson *et al.* 1999 [111].

### Diènes

Concernant tout d'abord l'isoprène, largement étudié, les valeurs expérimentales sont centrées autour de 0.26 sauf :

- la valeur de Paulson *et al.* (1992 [126]) qui est largement supérieure mais dont l'incertitude est très élevée ( $0.68 \pm 0.5$ )
- les valeurs de Lewin *et al.* (2001 [61]) qui sont consistantes entre elles mais supérieures de près d'un facteur 2 aux autres valeurs expérimentales.

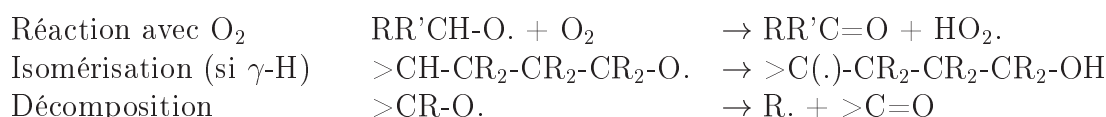
La quantité de OH estimée par le générateur (0.31) est assez bien corrélée avec les valeurs centrées autour de 0.26.

La valeur de OH estimée pour l'ozonolyse du 1-3 butadiène (0.06) correspond également bien avec les 2 valeurs mesurées (0.06 et 0.08).

Cependant, pour les trois diènes pour lesquels seuls Lewin *et al.* (2001 [61]) ont mesuré le rendement en hydroxyl, les valeurs estimées sont très inférieures aux valeurs mesurées. En l'absence d'autres valeurs et au vu de l'écart entre les valeurs mesurées par cette équipe pour l'isoprène et celles mesurées par les autres auteurs, nous n'avons pas cherché à ajuster le générateur aux valeurs mesurées.

## 2.4.5 Évolution des alcoxys

En conditions atmosphériques, les alcoxys évoluent très rapidement soit par décomposition ou réarrangement, soit par réaction avec l'oxygène.



Les radicaux alcoxys sont extrêmement réactifs et il importe moins de représenter correctement la vitesse de consommation de ces radicaux que les parts relatives des différentes voies d'évolution. Pour conserver une cohérence dans ces rapports de branchements, nous avons choisi d'utiliser pour ces trois voies d'évolution des alcoxys, des règles établies ou réévaluées par le même auteur. Ces règles sont celles utilisées par Carter (SAPRC 99).

### • Réaction avec O<sub>2</sub>

Pour ces réactions, quelques valeurs recommandées par Atkinson *et al.* (1999 [27]) et Devolder (2003, [128]) sont réunies dans le tableau 2.19

Devolder (2003, [128]) a récemment revu l'ensemble des données pour les alcoxys de un à cinq carbones. Il rappelle dans cet article, qu'au vu du très faible facteur pré-exponentiel (A), ces réactions ne sont pas de simples arrachements d'hydrogène mais impliqueraient un mécanisme complexe, pas encore élucidé.



TAB. 2.19 – Constantes de vitesse (en  $s^{-1}$ ) pour les réactions des alcoxy avec  $O_2$  (d'après Atkinson *et al.* 1999 [27] et Devolder 2003 [128])

RO	A molécule <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>	Ea/R (K)	k <sub>O2</sub> à 298K	
CH <sub>3</sub> O.	$7.2 \times 10^{-14}$	1080	$1.9 \times 10^{-15}$	a
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O.	$6.0 \times 10^{-14}$	550	$9.5 \times 10^{-15}$	a
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O.	$1.4 \times 10^{-14}$	110	$9.7 \times 10^{-15}$	a
	$2.4 \times 10^{-14}$	228	$1.1 \times 10^{-14}$	b
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O.	$6.0 \times 10^{-14}$	550	$9.5 \times 10^{-15}$	a
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO.	$1.4 \times 10^{-14}$	210	$7.2 \times 10^{-15}$	a
	$1.6 \times 10^{-14}$	253	$6.8 \times 10^{-15}$	b

a : recommandation Atkinson *et al.* 1999 [27]  
b : recommandation Devolder 2003 [128]

D'après ces données, on constate que le facteur A augmente avec le nombre d'hydrogènes sur le carbone portant la fonction (-O.).

Atkinson (1997 [129]) a proposé une méthode d'estimation des constantes de réactions des alcoxy avec l'oxygène. Il propose de considérer que tous les alcoxy primaires ont le même facteur d'Arrhenius que le radical ethoxy et, d'autre part que tous les alcoxy secondaires, ont le même facteur d'Arrhenius que l'isopropoxy (sur la base des valeurs recommandées par Atkinson *et al.* 1999 [27]). D'autre part, Atkinson (1997 [129]) a montré qu'il semble exister une corrélation linéaire entre l'énergie d'activation de ces réactions et la chaleur de réaction.

Carter [31] a repris ces hypothèses et utilise les relations présentées dans la boîte 6 pour estimer les constantes de réactions des alcoxy avec  $O_2$ . C'est cette méthode que nous avons utilisée.

Il est nécessaire, pour estimer les énergies d'activation, de connaître les enthalpies de réaction. Pour évaluer ces chaleurs de réaction, nous avons choisi d'employer la méthode de Benson. Cette méthode est couramment utilisée pour calculer l'enthalpie de formation d'une espèce en la décomposant en différents groupes représentant un atome central et ses ligands. L'enthalpie de formation du composé est alors égale à la somme des enthalpies associées à chaque groupe. Les valeurs d'enthalpie de ces groupes proviennent de la base de données de NIST (1994), de Carter (SAPRC99) et de nos propres estimations fondées sur les données déjà disponibles. La base de données obtenue est présentée en annexe 5.5.5.

Comme le rappelle Carter, cette méthode d'estimation des vitesses de réaction des alcoxy avec  $O_2$  reste toutefois incertaine étant donné le peu de données sur laquelle elle repose, tout particulièrement pour les molécules oxygénées ou insaturées.

*Boîte 6 : Méthode de Carter [31] basée sur les hypothèses d'Atkinson (1997 [129]) pour l'estimation des vitesses de réaction des alcoxy avec O<sub>2</sub>*

### Facteur pré-exponentiel

A pour les RO. primaires [-CH<sub>2</sub>(O.)] =  $6.0 \times 10^{-14}$  molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>  
 A pour les RO. secondaires [>CH(O.)] =  $1.5 \times 10^{-14}$  molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>

### Énergie d'activation

Carter [31] exprime la relation entre l'énergie d'activation et l'enthalpie de réaction selon l'équation :  $E_a = 6.96 + 0.183 \Delta H_r$  (avec  $\Delta H_r$  et  $E_a$  en kcal/mole)

Il souligne cependant que certaines réactions avec O<sub>2</sub>, notamment avec CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>(O.), sont suffisamment exothermiques pour que l'équation précédente prédise une énergie d'activation négative. Pour ce type de réaction, une énergie d'activation minimum a été fixée à 0.4 kcal/mole.

On a alors :

$$E_a = \max [0.4 ; 6.96 + 0.183 \Delta H_r]$$

### • Réaction d'isomérisation

Les alcoxy de quatre carbones ou plus, possédant un hydrogène en position  $\gamma$  peuvent réagir de manière unimoléculaire (figure 2.23) pour donner des radicaux alkyls substitués par une fonction alcool. Cette isomérisation passe par la formation d'un cycle à 6 centres. Les radicaux hydroxy-alkyls vont rapidement additionner l'oxygène pour donner des radicaux peroxy substitués en  $\gamma$  par une fonction -OH.

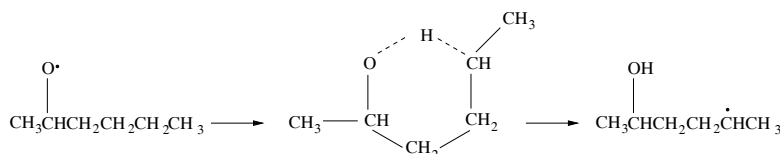


FIG. 2.23 – Représentation de la voie d'isomérisation pour un alcoxy issu de l'hexane

Il existe également une isomérisation passant par l'intermédiaire d'un cycle à 5 centres. Étant donnée la tension de ce cycle, la vitesse de cette isomérisation est plus lente que l'isomérisation 1-4 ( $5 \times 10^3$  fois plus lente à 298K d'après Baldwin 77). Ces isomérisations 1-3 ne sont pas prises en compte dans le générateur.

Concernant les isomérisations 1-4, les quelques valeurs expérimentales disponibles sont des rapports  $k_{isom}/k_{O_2}$  (Devolder 2003 [128]).

Pour ces réactions, Atkinson (1997 [129]) a proposé une méthode empirique d'estimation des constantes d'isomérisation basée sur l'hypothèse suivante :

La barrière d'activation pour l'isomérisation est la somme de l'énergie de tension du cycle de l'intermédiaire réactionnel et de l'énergie d'activation pour l'arrachement

de l'hydrogène. La seconde étape (abstraction de H) nécessiterait beaucoup plus d'énergie que la cyclisation.

Atkinson (1997 [129]) suggère alors d'estimer les énergies d'activation d'arrachement d'hydrogène par analogie aux réactions d'arrachement d'hydrogène par OH.

Reprenant les hypothèses faites par Atkinson (1997 [129]), Carter a développé une relation pour estimer les vitesses d'isomérisation des alcoxy. Cette méthode est détaillée dans la boîte 7. On notera les éléments de méthode suivants :

#### Facteur pré-exponentiel d'Arrhenius

Le facteur d'Arrhenius est estimé comme le recommande Atkinson (97) en utilisant une relation de proportionnalité entre le facteur d'Arrhenius et le nombre d'hydrogène arrachable. Cette relation est :

$$A = 8.0 \times 10^{10} \times (\text{nb d'H arrachable}) \text{ s}^{-1}$$

#### Énergie d'activation

Selon Atkinson (1997 [129]), l'énergie d'activation de la réaction dépendrait de l'énergie nécessaire à la cyclisation de l'intermédiaire réactionnel et de l'énergie nécessaire à l'arrachement de l'hydrogène et donc à la rupture de la liaison entre cet hydrogène et le carbone auquel il est rattaché.

Ces deux effets sont pris en compte dans la méthode de Carter. Pour accroître sa base de données et établir des relations structure-réactivité concernant l'arrachement d'hydrogène, Carter utilise l'analogie entre la réaction d'isomérisation et celle d'arrachement d'hydrogène par OH, d'une part, et par la réaction d'arrachement d'hydrogène par CH<sub>3</sub>O. d'autre part. Toutes trois dépendent en effet de la labilité de l'hydrogène à arracher.

Dans un premier temps Carter cherche à définir des énergies d'activation pour l'arrachement des hydrogènes lors de l'isomérisation. Partant de l'hypothèse d'une énergie d'activation (Ea) directement liée à l'énergie de dissociation de la liaison C-H (notée ci-après BDE<sup>5</sup>), Carter établit une relation entre l'Ea d'arrachement des hydrogènes par la fonction -O. des méthoxys (CH<sub>3</sub>O.) et la BDE de la liaison concernée. Cette relation linéaire est ensuite appliquée aux réactions d'isomérisation avec un décalage à l'origine de +1.6kcal/mol de manière à se rapprocher du nuage d'Ea estimée pour les réactions d'isomérisations (à partir des constantes de réaction d'isomérisation et de l'estimation du facteur A expliquée précédemment). Ce décalage est cohérent avec une énergie de cyclisation entrant en jeu dans les réactions d'isomérisation et pas dans les réactions bimoléculaires avec les radicaux méthoxys.

A ce stade, Carter dispose d'une relation linéaire reliant les Ea d'isomérisation relatives à l'arrachement d'un H sur un groupe lié à un groupe CH<sub>2</sub>. Pour étendre cette relation à l'arrachement d'H sur des groupes liés à d'autres substituants, Carter utilise les données relatives à l'arrachement des hydrogènes par OH et particulièrement les effets des substituants sur l'énergie d'activation évalués par Kwok et Atkinson (1995, [48]). Carter montre qu'il existe

---

<sup>5</sup>Les énergies de dissociation des liaisons et chaleurs de formation utilisées par Carter proviennent respectivement de NIST 1994 et de Atkinson et al. 1997 [26]

une droite de corrélation entre les  $E_a$  d'arrachement d'hydrogène par OH et les BDE. Il établit alors que le poids des substituants sur l'énergie d'activation de l'isomérisation est plus élevé que pour les réactions avec OH (la pente de la droite  $E_a$  en fonction de BDE étant plus grande). Il propose alors de reprendre les facteurs d'influence des substituants de la méthode de Kwok et Atkinson mais à la puissance 1.5.

#### Effets de la tension du cycle

Un facteur de correction a été introduit pour rendre compte de l'augmentation de la tension du cycle lorsque des groupements -O-, -C=O ou -O-CO- sont présents entre le C(O.) et le  $\gamma$ -H. Ce facteur correctif est évalué par Carter [31] à 3.5 kcal/mol.

*Boîte 7 : Méthode de Carter [31] pour le calcul des paramètres cinétiques pour les constantes de vitesse d'isomérisation des alcoxy*

#### Détermination de A

Groupement sur lequel est arraché H	A	$E_{a_{groupe}}^*$ (kcal/mol)
-CH <sub>3</sub>	$2.4 \times 10^{11}$	8.49
-CH <sub>2</sub> -	$1.6 \times 10^{11}$	6.33
>CH-	$8.0 \times 10^{10}$	5.51
-CHO	$8.0 \times 10^{10}$	5.75

\* à corriger en fonction des substituants

#### Détermination de $E_a$

$$E_a = E_{a_{groupe}} + \sum -298 \times 1.5 \times F_{OH} + \text{Corr}$$

avec

$E_{a_{groupe}}$  : énergie d'activation en fonction du groupe sur lequel est arraché H (voir tableau ci-dessus).

$F_{OH}$  : facteurs de correction liés aux substituants du groupe sur lequel est arraché H. Ces facteurs proviennent de la méthode de Kwok et Atkinson 1995 [48] dans laquelle ils sont exprimés comme des facteurs multiplicatifs de la constante à 298K (voir tableau 2.4, page 26). L'application de ces corrections uniquement sur l'énergie d'activation aboutit à  $E_{a_{corrige}} = E_a - 298 \times F_{OH}$ .

Corr : correction éventuelle due à l'augmentation de tension du cycle (3.5kcal/mol). Elle s'applique si l'un des groupements suivants -O-, -C=O ou -O-CO- est présent entre le carbone portant la fonction alcoxy et l'hydrogène en  $\gamma$ .

#### • Voie $\alpha$ -ester réarrangement

Tuazon *et al.* (1998 [130]) puis Christensen *et al.* (2000 [131]) ont mis en évidence, pour les alcoxy issus des esters, la présence d'une isomérisation passant par un état de transition cyclique à cinq centres. Cette isomérisation a lieu lorsque la fonction alcoxy se trouve en  $\alpha$  de la fonction -O-CO- (pour des alcoxy de type R-CO-O-C(O.)<). Il se trouve justement que la formation de radicaux (et donc par la suite d'alcoxy) par arrachement d'hydrogène par OH se

fait préférentiellement en  $\alpha$  du groupement -O-CO- (voir la méthode d'estimation des réactions COV + OH page 26).

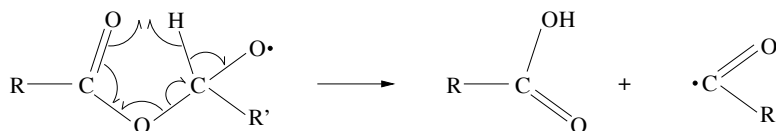


FIG. 2.24 – Voie  $\alpha$ -ester réarrangement

Cette isomérisation de l'alcoxy, représentée sur la figure 2.24, aboutit à la formation conjointe d'un acide carboxylique et d'un radical acyl. Lorsque cette voie peut se produire, elle constitue une voie privilégiée d'évolution devant les autres voies de réactions des alcoxy (Picquet 2000 [132]).

Sur la base des rendements mesurés en produits de réaction par Tuazon *et al.* (1998 [130]) et Christensen *et al.* (2000 [131]), Carter (SAPRC99 [31]) a développé une paramétrisation pour estimer les constantes cinétiques liées à ce réarrangement. Nous avons repris cette paramétrisation (détaillée dans la boîte 8) dans le générateur.

*Boîte 8 : Méthode de Carter (SAPRC99 [31]) pour l'estimation des constantes cinétiques de la voie  $\alpha$ -ester réarrangement*

#### Détermination de A

Le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius est, pour toutes les réactions de réarrangement suivant la voie  $\alpha$ -ester, égal à :

$$A = 8 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

#### Détermination de Ea

L'énergie d'activation est considérée comme linéairement dépendante de la chaleur de réaction :

$$E_a = 10.23 + 0.35 \times \Delta H_r \quad (\text{avec } E_a \text{ et } \Delta H_r \text{ en kcal/mol})$$

### • Décomposition

Ces réactions, représentées sur la figure 2.25 entraînent la rupture de la liaison C-C entre un groupement alkyl et le groupe alcoxy. Lorsque cette scission peut avoir lieu de part et d'autre de la fonction alcoxy, la production du plus grand radical alkyl (le plus stable) domine [21].

Comme nous l'avons précisé au début de ce chapitre sur les alcoxy, il est important d'être consistant entre les méthodes d'estimation des voies d'évolution des alcoxy car il importe moins de représenter la bonne loi de vitesse pour ces composés dont l'évolution n'est pas limitante dans la dynamique d'oxydation des COV, que de paramétrer au mieux les rapports de branchement entre décomposition, réaction avec O<sub>2</sub> et, le cas échéant, isomérisation.

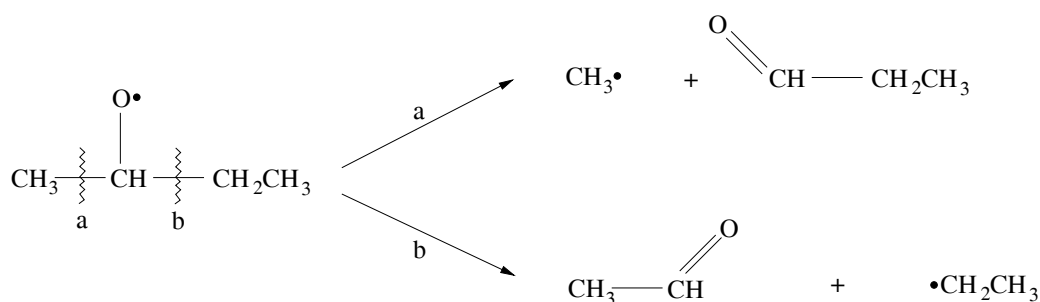


FIG. 2.25 – Représentation des deux voies de décomposition possibles pour le 2-butoxy

Pour cette raison, nous avons utilisé la paramétrisation de Carter (SAPRC 99 [31]). Elle est basée sur les hypothèses d'Atkinson (1997 [129]), i.e. :

- un facteur pré-exponentiel dépendant uniquement du nombre de liaisons C-C(O.)
- une énergie d'activation ( $E_a$ ) liée au potentiel d'ionisation (IP) du groupement alkyl partant et à l'enthalpie de la réaction de décomposition ( $\Delta H_r$ ).

Carter a conservé la valeur d'Atkinson pour le facteur pré-exponentiel mais l'équation permettant d'estimer l'énergie d'activation a été remise à jour pour ajuster les rapports de branchement disponibles. Cette méthode est détaillée dans la boîte 9.

*Boîte 9 : Méthode de Carter [31] pour l'estimation des constantes de vitesse de décomposition pour les alcoxy*

Le facteur pré-exponentiel A est basé sur les recommandations d'Atkinson (1997) et est ainsi fixé, pour une voie de décomposition à  $2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ .

Carter a déterminé de nouvelles valeurs pour l'équation reliant l'énergie d'activation à la chaleur de réaction recommandée par Atkinson 97.

L'énergie d'activation est alors donnée par

$$E_a = E_{aa} + 0.44 \Delta H_r \text{ avec } E_{aa} = -8.73 + 2.35 \text{ IP}$$

IP = potentiel d'ionisation (en eV)

Les valeurs de potentiel d'ionisation sont issues de SAPRC99 (valeurs de NIST 94).

Les valeurs de chaleurs de réaction sont calculées par la méthode de Benson.

Carter recommande une énergie d'activation minimale de 0.75 kcal/mol.

### • Cas particulier

Les composés portant une double liaison en  $\beta$  (e.g.  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2(\text{O}\cdot)$ ), vont permettre, par décomposition, la formation de radicaux stabilisés par délocalisation d'électrons (composés de type  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\cdot)$ ). Il nous a paru très incertain d'estimer les groupes de Benson correspondants pour le calcul des différentes voies de réaction. Nous avons alors considéré que seule la décomposition par rupture de la liaison entre ces deux carbones permettant la formation d'un radical stabilisé par la présence de la double liaison en  $\alpha$  avait lieu.

## 2.5 Quelques chiffres sur les schémas issus du générateur

La figure 2.26 représente le nombre d'espèces et de réactions nécessaires pour décrire explicitement l'oxydation troposphérique en phase gazeuse en fonction de la longueur de chaîne pour différents alcanes. On constate que le nombre d'espèces est extrêmement grand, allant de quelques centaines pour le propane à environ 1 million pour l'octane. On note également que le nombre de réactions est typiquement cinq fois plus grand que le nombre d'espèces pour un alcane donné.

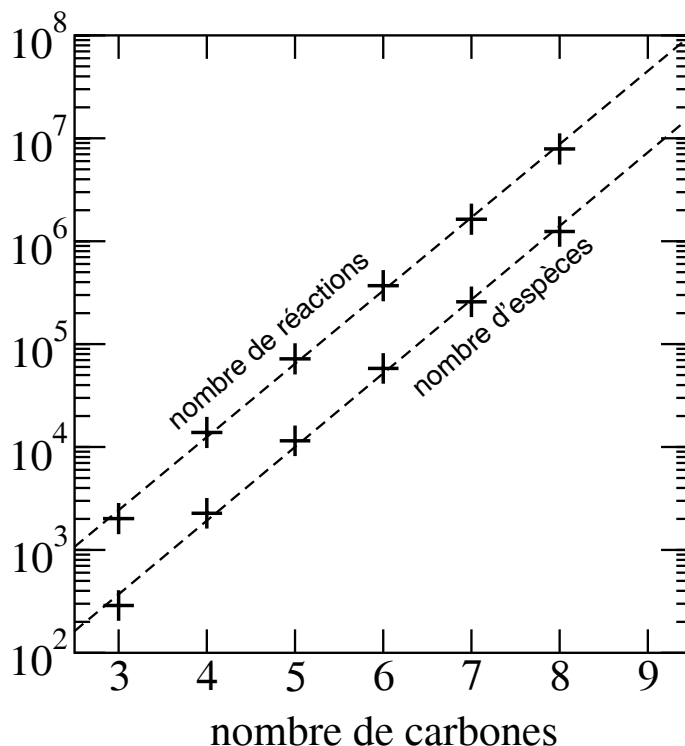


FIG. 2.26 – Nombres d'espèces et de réactions créées par le générateur pour une série de *n*-alcane

## 2.6 Conclusion

Un logiciel permettant l'écriture automatique de schémas chimiques d'oxydation des COV dans la troposphère a été construit. Cet outil, initié par le NCAR puis complété au LISA, traite l'ensemble des espèces de type 'CHON' non cycliques possédant jusqu'à dix carbones. Il repose sur l'utilisation de bases de données (principalement alimentée par IUPAC de Atkinson *et al.*) et des relations structures réactivités provenant de la littérature et de la description de la construction du mécanisme chimique SAPRC 99 [31].

Ce nouvel outil permet, par son caractère automatique, de produire et remettre à jour facilement et rapidement des schémas chimiques sur la base des connaissances actuelles de la chimie troposphérique.

Certaines parties souffrent de la connaissance partielle de la cinétique élémentaire des processus mis en jeu. Ces parties devront être revues parallèlement à l'avancée des connaissances dans ce domaine. C'est le cas des rendements en nitrate pour les peroxy, de la chimie des Criegee et de celle des alcoxy.





# Chapitre 3

## Le schéma de référence

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, l'oxydation des COV interagit avec le système Ox-NOx-COV en permettant notamment la conversion de NO en NO<sub>2</sub> qui conduit à la production d'ozone. Pour représenter l'ensemble des processus chimiques gouvernant le système Ox-NOx-COV, il est donc nécessaire d'ajouter aux réactions d'oxydation de la matière organique écrites par le générateur, les processus inorganiques affectant les HOx et les NOx en phase gazeuse.

Par ailleurs, la chimie du méthane et des espèces à un carbone étant bien documentée, elle n'est pas traitée par le générateur mais ajoutée ultérieurement aux schémas chimiques pour que ceux-ci soient complets.

Enfin, comme nous l'avons vu dans le précédent chapitre, cette première version du générateur ne permet pas de traiter les espèces cycliques bien que ces espèces soient prépondérantes en terme de quantités émises aussi bien naturellement (*e.g.* terpènes) que de manière anthropique (*e.g.* composés aromatiques). Les réactions d'initiation de l'oxydation de ces espèces doivent être pré-écrites jusqu'à la formation de produits non-cycliques pouvant être traités par le générateur.

Ce chapitre présente dans un premier temps la chimie inorganique et la chimie du méthane qui sont systématiquement ajoutées aux schémas issus du générateur pour que ceux-ci soient complets et à même de simuler l'ensemble du système COV/NOx/Ox en phase gazeuse.

Une seconde partie décrit la manière dont a été construit le schéma de référence qui doit servir à tester les réductions de schémas chimiques. Ce schéma a été réalisé en utilisant le générateur pour une sélection de COV primaires. Le choix de ces COV est présenté dans la partie 3.3. Enfin, l'initiation de l'oxydation des COV cycliques retenus dans cette sélection est décrite.

### 3.1 Chimie inorganique

Dans la troposphère, les mécanismes inorganiques en phase gazeuse sont relativement bien connus. Pour établir le schéma inorganique du générateur, nous avons choisi d'utiliser les réactions du schéma inorganique de Carter (SAPRC99 [31]) en remettant simplement à jour

les constantes cinétiques.

L'ensemble des réactions inorganiques ajoutées aux schémas issus du générateur sont réunies dans le tableau 3.1 pour les réactions bimoléculaires et dans le tableau 3.3 pour les réactions Fall-off.

TAB. 3.1 – Réactions inorganiques ajoutées aux schémas issus du générateur - Constantes cinétiques de la forme  $k=A.T^n.exp(-Ea/RT)$

Réactions Bimoléculaires	A (a)	n	Ea/R (b)	Références et notes
$O^3P + O_2 + M \Rightarrow O_3$	5.28E-28	-2.4	0.	NASA 2000
$O^3P + O_3 \Rightarrow 2 O_2$	8.0E-12	0.	2060.	NASA 1997
$O^3P + NO_2 \Rightarrow NO$	5.6E-12	0.	-180	NASA 2000
$O^1D + H_2O \Rightarrow 2. HO$	2.2E-10	0.	0.	NASA 2000
$O^1D + M \Rightarrow O^3P + M$	2.09E-11	0.	-96	SAPRC 1999 (1)
$O_3 + NO \Rightarrow NO_2$	3.0E-12	0.	1500	NASA 2000
$O_3 + NO_2 \Rightarrow NO_3$	1.2E-13	0.	2450	NASA 1997
$NO + NO_3 \Rightarrow 2 NO_2$	1.5E-11	0.	-170	NASA 1997
$NO + NO + M \Rightarrow 2 NO_2$	3.30E-39	0.	-530	IUPAC 1997 Supp V
$NO_2 + NO_3 \Rightarrow NO + NO_2$	4.50E-14	0.	1260	NASA 1997
$HO + HNO_2 \Rightarrow NO_2$	1.8E-11	0.	390	NASA 1997
$HO + NO_3 \Rightarrow HO_2 + NO_2$	2.0E-11	0.	0.	IUPAC 1997 Supp V
$HO + CO \Rightarrow HO_2 + CO_2$	1.50E-13	0.	0.	NASA 1997
$HO + CO + M \Rightarrow HO_2 + CO_2$	3.66E-33	0.	0.	NASA 1997
$HO + O_3 \Rightarrow HO_2$	1.5E-12	0.	880	NASA 2000
$HO_2 + NO \Rightarrow HO + NO_2$	3.7E-12	0.	-240	IUPAC 1997
$HNO_4 + HO \Rightarrow NO_2$	1.3E-12	0.	-380	NASA 1997
$HO_2 + O_3 \Rightarrow HO$	2.0E-14	0.	680	NASA 2000
$NO_3 + HO_2 \Rightarrow 0.8 HO + 0.8 NO_2 + 0.2 HNO_3$	3.5E-12	0.	0	NASA 1997
$NO_3 + NO_3 \Rightarrow 2 NO_2$	8.5E-13	0.	2450	NASA 1997
$H_2O_2 + HO \Rightarrow HO_2$	2.9E-12	0.	160	NASA 1997
$HO + HO_2 \Rightarrow H_2O + O_2$	4.80E-11	0.	-250	NASA 2000
$HO + H_2 \Rightarrow HO_2$	5.5E-12	0.	2000	NASA 1997

(a) en molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>

(b) en K

(1) basé sur les données de IUPAC 1997 en considérant 20.9% d'O<sub>2</sub> et 79.1% de N<sub>2</sub>

Les constantes cinétiques de ces réactions proviennent de 2 sources : Atkinson *et al.* pour IUPAC (1997 [26] et 1999 [27]) et de De More *et al.* pour la NASA (1997 [24] et 2000 [25]). Les dernières recommandations de la NASA<sup>1</sup> étant les plus récentes, nous avons privilégié ces données. Pour les réactions non remises à jour dans cette version de la NASA 2000, nous avons utilisé les données de la NASA 1997 pour la cohérence du schéma inorganique. Pour certaines réactions, dont les données cinétiques ne sont pas dans les recommandations de la NASA, nous avons utilisé les valeurs recommandées par Atkinson *et al.* dans l'évaluation IUPAC 1997 [26]. Les réactions de photolyse sont présentées dans le tableau 3.2. Les spectres et rendements de photolyse sont ceux utilisés dans SAPRC 1999 [31].

Certains choix ont parfois du être effectués. Ils sont discutés ci-après.

<sup>1</sup><http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>

TAB. 3.2 – Réactions de photolyse ajoutées aux schémas issus du générateur - Sauf mention contraire, les spectres et rendements quantiques proviennent de SAPRC99 [31]

Réactions de photolyse	Référence
$O_3 + h\nu \Rightarrow O^3P$	
$O_3 + h\nu \Rightarrow O^1D$	
$O_2 + h\nu \Rightarrow NO + O_3$	
$NO_3 + h\nu \Rightarrow NO$	
$NO_3 + h\nu \Rightarrow NO_2 + O_3$	
$HNO_2 + h\nu \Rightarrow HO + NO$	Stutz <i>et al.</i> 2000 (JGR)
$HNO_3 + h\nu \Rightarrow HO + NO_2$	
$HNO_4 + h\nu \Rightarrow 0.61 HO_2 + 0.61 NO_2 + 0.39 HO + 0.39 HNO_3$	
$H_2O_2 + h\nu \Rightarrow 2 HO$	

### Pentoxyde d'azote ( $N_2O_5$ )

$N_2O_5$  est formé lors de la réaction de  $NO_2$  avec  $NO_3$ . Tout comme dans SAPRC 1999, nous avons considéré que la photolyse de  $N_2O_5$  était négligeable devant les réactions de décomposition de cette espèce.

Carter dans SAPRC99 [31] considère que cette espèce peut réagir en phase gazeuse avec la vapeur d'eau pour former de l'acide nitrique. Cette hypothèse est basée sur les résultats de Mentel *et al.* 1996 [133]. Ces auteurs indiquent qu'une partie de la réaction avec  $H_2O$  est du premier ordre en  $H_2O$  et une partie du second ordre en  $H_2O$  (réaction en surface) ( $k=2.6 \times 10^{-22} + 1.9 \times 10^{-39} [H_2O]$ ). Carter fait l'hypothèse que la partie du premier ordre correspond à une réaction en phase gazeuse et lui affecte la constante déterminée par Mentel *et al.* soit  $2.6 \times 10^{-22} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

IUPAC et NASA recommandaient en 1997 une valeur haute de  $2 \times 10^{-21} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  mais ne prenaient pas en compte l'étude de Mentel *et al.*.

Atkinson (2000 [1]), dans sa revue sur la chimie atmosphérique, revient sur cette réaction en soulignant que Mentel *et al.* ont mesuré une constante à 293K en phase gazeuse très faible dont une partie au moins pourrait provenir de réaction de  $N_2O_5$  avec la surface de la chambre. Ainsi, Atkinson envisage la possibilité que cette réaction en phase homogène gazeuse n'existe pas et que cette espèce ne disparaisse de la troposphère que par déposition sèche et réaction avec les aérosols. En conséquence, cette réaction n'est pas prise en compte dans le générateur.

### OH + NO

Carter [31] précise que les recommandations de la NASA [24] pour cette réaction lui semblent plus consistantes avec les valeurs mesurées que celles recommandées par Atkinson *et al.* dans IUPAC 1997 [26]. Nous avons suivi cet avis et utilisé les valeurs de la NASA 1997 [24] puisqu'aucune nouvelle recommandation n'a été faite dans NASA 2000 [25] pour cette réaction.

### OH + $NO_2$ + M

Cette réaction constitue un puits diurne important de NOx et un puits de radicaux OH considérable en atmosphères polluées (*i.e.* à teneurs en  $NO_2$  élevées). De plus, il a été montré que cette réaction est l'une des plus sensibles des schémas chimiques : une faible variation sur la constante de vitesse de cette réaction induit des écarts importants sur les concentrations d'ozone simulées (Menut 2003 [134]). Carter préconise l'utilisation des données de la NASA

[24] devant celles recommandées par IUPAC 1997 [26] et utilise des données proches des recommandations NASA [25]. Atkinson 2000 [1] souligne la différence notable entre les valeurs de constantes de second ordre qui en découlent à 298 K et 760 Torr :  $8.7 \times 10^{-12}$  (NASA [24]) et  $1.42 \times 10^{-11}$  molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> (IUPAC 1997 [26]). Atkinson 2000 recommande une valeur de  $1.0 \times 10^{-11}$  molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>. Les récentes données (2000) recommandées par la NASA donnent une constante de  $8.94 \times 10^{-12}$  molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>.

D'Ottone *et al.* (2001) [135] suggèrent, sur la base de leurs mesures, une sous-estimation de la constante du second ordre obtenue à l'aide des recommandations de NASA 2000 [25] à 298K et 1 atm. Troe 2001 [136] a étudié de manière théorique les dépendances à la température et à la pression de cette réaction et recommande de nouveaux paramètres Fall-off. Ces paramètres donnent une constante à 298K et 760 Torr de  $1.06 \times 10^{-11}$  molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> ce qui est en bon accord avec la valeur recommandée par Atkinson 2000. Ce sont ces paramètres que nous avons employés.

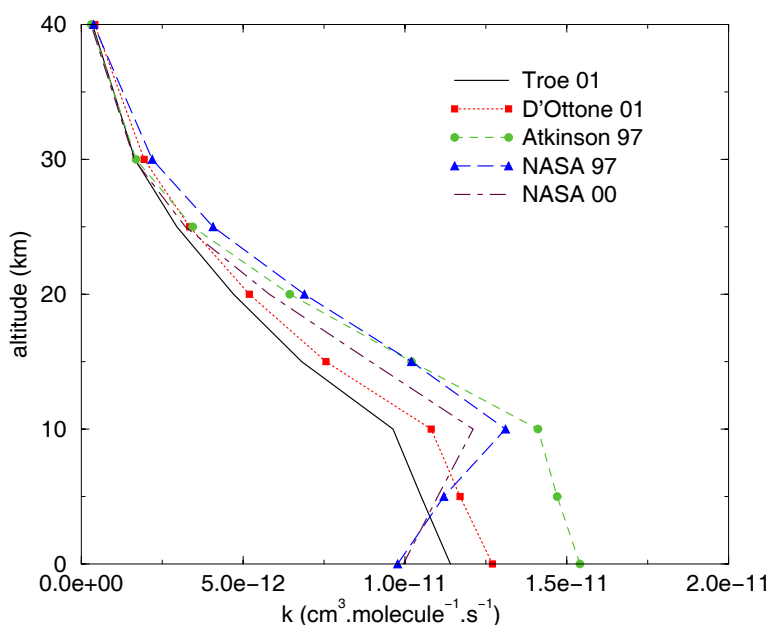
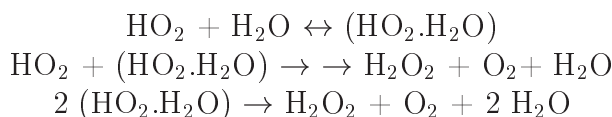


FIG. 3.1 – Vitesses de réaction  $OH + NO_2 + M$  calculées en fonction de l'altitude selon les valeurs recommandées par différents auteurs ( $P$  et  $T$  de l'US standard atmosphere 1976)

### $HO_2 + HO_2$

En présence de faibles concentrations de NO, les réactions de recombinaisons radicalaires (faisant intervenir  $RO_2$  et  $HO_2$ ) vont devenir primordiales puisqu'elles constituent des puits de radicaux. La *self-reaction* de  $HO_2$  est dépendante à la fois de la pression et de la concentration en eau. Comme le rappellent Finlayson-Pitts et Pitts (2000 [21]), l'implication de la vapeur d'eau et d'un troisième corps inerte indique plusieurs chemins réactionnels. Il semblerait que la réaction implique un complexe ( $HO_2.H_2O$ ) et procède par le mécanisme suivant :



Nous avons employé les valeurs recommandées dans la revue de De More 1997 [24]. Elles correspondent à une constante de réaction totale (en molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>) de :

$$k = [2.3 \times 10^{-13} e^{600/T} + 1.7 \times 10^{-33} [M] e^{1000/T} \times [1 + 1.4 \times 10^{-21} [H_2O] e^{2200/T}]]$$

TAB. 3.3 – Réactions inorganiques Fall-off ajoutées aux schémas issus du générateur

Réactions Fall-off *	Fc	Références
$k_0^{300}$ n      E/R		
$k_\infty^{300}$ n      E/R		
O <sup>3</sup> P + NO (+M) => NO <sub>2</sub> (+M)	Fc=0.6	NASA 2000
9.0E-32 1.5 0.		
3.0E-11 0. 0.		
O <sup>3</sup> P + NO <sub>2</sub> (+M) => NO <sub>3</sub> (+M)	Fc=0.6	NASA 1997
9.0E-32 2. 0.		
2.2E-11 0. 0.		
NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub> (+M) => N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (+M)	Fc=0.6	NASA 2000
2.0E-30 4.4 0.		
1.4E-12 0.7 0.		
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (+M) => NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub> (+M)	Fc=0.6	NASA 2000
6.67E-04 4.4 10991		
4.67E14 0.7 10991		
HO + NO (+M) => HNO <sub>2</sub> (+M)	Fc=0.6	NASA 1997
7.00E-31 2.6 0.		
3.60E-11 0.1 0.		
HO + NO <sub>2</sub> (+M) => HNO <sub>3</sub> (+M)	Fc=0.4	Troe 2001
3.0E-30 3.0 0.		
3.6E-11 0.0 0.		
HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> (+M) => HNO <sub>4</sub> (+M)	Fc=0.6	IUPAC 1997
1.80E-31 3.2 0.		
4.70E-12 0. 0.		
HNO <sub>4</sub> (+M) => HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> (+M)	Fc=0.6	IUPAC 1997
5.0E-6 0. 10000		
2.61E15 0. 10900		
HO + SO <sub>2</sub> (+M) => HO <sub>2</sub> + SULF (+M)	Fc=0.6	NASA 1997
3.0E-31 3.3 0.		
1.5E-12 0. 0.		
<b>Cas Particuliers</b>		
HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> => H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.3E-13 exp(600/T)	NASA 1997
HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + M => H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.7E-33 exp(1000/T)	NASA 1997
HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O => H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	k = k1 + k2[M]	NASA 1997
k1 = 3.2E-34 exp(2800/T)		
k2 = 2.38E-54 exp(3200/T)		
HO + HNO <sub>3</sub> => NO <sub>3</sub>	k=k0+k3[M]/(1+k3[M]/k2)	NASA 2000
k0 = 2.4E-14 exp(460/T)		
k1 = 2.7E-17 exp(2199/T)		
k2 = 6.5E-34 exp(1335/T)		

\* Les paramètres doivent être utilisés avec une expression de la forme :

$$k = \frac{k_0[M]}{(1 + \frac{k_0[M]}{k_\infty})} \times Fc^{(1/[1 + \log(\frac{k_0[M]}{k_\infty})]^2)}$$

$$\text{avec } k_0 = k_0^{300} \times (T/300)^{-n} \exp(-E/RT) \quad \text{et} \quad k_\infty = k_\infty^{300} \times (T/300)^{-m} \exp(-E/RT)$$

## 3.2 Chimie du méthane et des espèces à un carbone

Les réactions de dégradation du méthane sont disponibles dans les évaluations de la NASA et de IUPAC. Nous avons suivi les recommandations les plus récentes *i.e.* celles de IUPAC

1999 (la mise à jour NASA 2000 ne traite que des réactions inorganiques).

Seules les réactions de self-réactions et de réactions avec NO concernant les radicaux méthylperoxy proviennent d'un article récent de Tyndall *et al.* (2001[67]) présentant une évaluation des réactions pour les peroxy courts.

Les constantes de photolyse et rendements quantiques sont les mêmes que ceux utilisés dans SAPRC 1999.

L'ensemble des réactions des composés à un carbone ajoutées aux schémas issus du générateur sont réunies dans le tableau 3.4 pour les réactions bimoléculaires et dans le tableau 3.5 pour les réactions Fall-off. Les réactions de photolyse sont présentées dans le tableau 3.6.

TAB. 3.4 – Réactions des espèces à un carbone ajoutées aux schémas issus du générateur - Constantes cinétiques de la forme  $k=A.T^n.exp(-E_a/RT)$

Réactions Bimoléculaires	A (a)	n	Ea/R (b)	Références et notes
$CH_4 + HO \Rightarrow CH_3O_2$	2.15E-12	0.	1735	IUPAC 1999
$CH_3O_2 + CH_3O_2 \Rightarrow CH_3OH + HCHO$	6.0E-14	0.	-390	Tyndall <i>et al.</i> 2001
$CH_3O_2 + CH_3O_2 \Rightarrow 2 CH_3O$	3.5E-14	0.	-390	Tyndall <i>et al.</i> 2001 (1)
$CH_3O_2 + NO \Rightarrow CH_3O + NO_2$	2.8E-12	0.	-300	Tyndall <i>et al.</i> 2001 (1)
$CH_3O_2 + NO_3 \Rightarrow CH_3O + NO_2$	1.3E-12	0.	0.	IUPAC 1999
$CH_3O_2 + HO_2 \Rightarrow CH_3OOH$	4.1E-13	0.	-750	Tyndall <i>et al.</i> 2001
$CH_3O + O_2 \Rightarrow HCHO + HO_2$	7.2E-14	0.	1080	
$CH_3ONO_2 + OH \Rightarrow HCHO + NO_2$	4.0E-13	0.	845	IUPAC 1999
$HCHO + HO \Rightarrow CO + HO_2$	8.6E-12	0.	-20	IUPAC 1999
$HCHO + NO_3 \Rightarrow HNO_3 + CO + HO_2$	5.8E-16	0.	0.	
$CH_3OOH + HO \Rightarrow HO + HCHO$	1.0E-12	0.	-190	IUPAC 1999 (2)
$CH_3OOH + HO \Rightarrow CH_3O_2$	1.9E-12	0.	-190	IUPAC 1999
$HCOOH + HO \Rightarrow HO_2 + CO_2$	4.5E-13	0.	0.	IUPAC 1999
$CH_3OH + HO \Rightarrow 0.85 (HCHO + HO_2) + 0.15 CH_3O$	3.1E-12	0.	360	IUPAC 1999 (3)
$CH_3OH + NO_3 \Rightarrow HCHO + HO_2 + HNO_3$	9.4E-13	0.	2650	IUPAC 1999
$HCO(OOH) + HO \Rightarrow HCO(OO.)$	0.19E-11	0.	-190.	(4)(5)
$HCO(OO.) + HO_2 \Rightarrow 0.7 HCO(OOH) + 0.3 HCOOH + 0.3 O_3$	0.43E-12	0.	-1040.	(6)
$HCO(OO.) + NO \Rightarrow HO_2 + NO_2 + CO_2$	0.810E-11	0.	-270.	(7)
$HCO(OO.) + NO_3 \Rightarrow HO_2 + CO_2 + NO_2$	0.500E-11	0.	0.	(8)
$HCO(OO.) + CH_3O_2 \Rightarrow 1.37 HO_2 + 1.37 CO_2 + 1.37 CH_3O$	0.500E-11	0.	0.	
$HCO(OO.) + CH_3O_2 \Rightarrow 0.63 HCOOH + 0.63 CH_2O$	0.500E-11	0.	0.	
$HCO(OO.) + primlin \Rightarrow 0.80 HO_2 + 0.20 HCOOH + 0.80 CO_2$	0.100E-10	0.	0.	(9)
$HCO(OO.) + primbrch \Rightarrow 0.75 HO_2 + 0.25 HCOOH + 0.75 CO_2$	0.100E-10	0.	0.	(9)
$HCO(OO.) + primsub \Rightarrow 0.80 HO_2 + 0.20 HCOOH + 0.80 CO_2$	0.100E-10	0.	0.	(9)
$HCO(OO.) + secbig \Rightarrow 0.65 HO_2 + 0.35 HCOOH + 0.65 CO_2$	0.100E-10	0.	0.	(9)
$HCO(OO.) + secsub \Rightarrow 0.65 HO_2 + 0.35 HCOOH + 0.65 CO_2$	0.100E-10	0.	0.	(9)
$HCO(OO.) + acylrco3 \Rightarrow HO_2 + CO_2$	0.500E-11	0.	-500.	(9)

(a) en molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>

(b) en K

Note 1 : rapport de branchement=0.37 en faveur de la propagation radicalaire (recommandé par Tyndall à 298K)

Note 2 : On considère que la seule voie d'évolution de CH<sub>2</sub>(.)OOH est la décomposition en HCHO + HO.

Note 3 : CH<sub>2</sub>(.)OH => HCHO + HO<sub>2</sub>

Note 4 : N'ayant pas de donnée pour la dégradation de cette espèce, nous avons calqué sa chimie sur celle de CH<sub>3</sub>CO(OOH).

Note 5 : d'après Atkinson 1999 pour CH<sub>3</sub>OOH + HO => CH<sub>3</sub>OO. + H<sub>2</sub>O

Note 6 : d'après Atkinson 1999 pour CH<sub>3</sub>C=O(OO.) + HO<sub>2</sub>

Note 7 : d'après Tyndall 2001 pour CH<sub>3</sub>C=O(OO.)

Note 8 : d'après Canosa-Mas 1996 pour CH<sub>3</sub>C=O(OO.)

Note 9 : Réactions avec les RO<sub>2</sub> : primlin=primaires linéaires; primbrch=primaires ramifiés; primsub=primaires substitués; secbig=secondaires; secsub=secondaires substitués; acylrco3=acylperoxy

Carter, dans SAPRC 1999, considère également la réaction du formaldéhyde avec HO<sub>2</sub> donnant CH<sub>2</sub>(OH)(OO.). Cette réaction n'a d'intérêt qu'en conditions de simulations expérimentales dans lesquelles les concentrations de NO sont suffisamment grandes pour qu'une part

TAB. 3.5 – Réactions Fall-off des espèces à un carbone ajoutées aux schémas issus du générateur

Réactions Fall-off *	Fc	Références
$k_0^{300}$ n E/R		
$k_\infty^{300}$ n E/R		
$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 (+\text{M}) \Rightarrow \text{CH}_3(\text{ONO}_2) (+\text{M})$ $k_0 = 9.0\text{E}-29 (\text{T}/300)^{-4.5}$ $k_\infty = 1.9\text{E}-11$	Fc=0.44	IUPAC 1999
$\text{HCO}(\text{OO}\cdot) + \text{NO}_2 (+\text{M}) \Rightarrow \text{CHO}(\text{OONO}_2) (+\text{M})$ $k_0 = 0.85\text{E}-28 (\text{T}/300)^{-6.5}$ $k_\infty = 0.110\text{E}-10 (\text{T}/300)$	Fc=0.6	Tyndall 2001 pour $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}(\text{OO}\cdot)$
$\text{CHO}(\text{OONO}_2) (+\text{M}) \Rightarrow \text{HCO}(\text{OO}\cdot) + \text{NO}_2 (+\text{M})$ $k_0 = 0.49\text{E}-02 \exp(-12100/\text{T})$ $k_\infty = 0.540\text{E}+17 \exp(-13830/\text{T})$	Fc=0.3	valeurs du PAN

\* Les paramètres doivent être utilisés avec une expression de la forme :

$$k = \frac{k_0[M]}{(1 + \frac{k_0[M]}{k_\infty})} \times F_c^{(1/[1 + \log(\frac{k_0[M]}{k_\infty})]^2)}$$

TAB. 3.6 – Réactions de photolyse des espèces à un carbone ajoutées aux schémas issus du générateur

Réactions de photolyse	Notes
$\text{CH}_3\text{ONO}_2 + h\nu \Rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	
$\text{HCHO} + h\nu \Rightarrow \text{CO} + 2 \text{HO}_2$	
$\text{HCHO} + h\nu \Rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	
$\text{CH}_3\text{OOH} + h\nu \Rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{HO}$	(1)
$\text{HCO}(\text{OOH}) + h\nu \Rightarrow \text{GHO}_2 + \text{GHO} + \text{CO}_2$	(2)(3)
$\text{CHO}(\text{OONO}_2) + h\nu \Rightarrow \text{HCO}(\text{OO}\cdot) + \text{NO}_2$	(4)

(a) en  $\text{molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

(b) en K

Note 1 : On considère que la seule voie d'évolution de  $\text{CH}_2(\cdot)\text{OOH}$  est la décomposition en  $\text{HCHO} + \text{HO}$ .

Note 2 : N'ayant pas de donnée pour la dégradation de cette espèce, nous avons calqué sa chimie sur celle de  $\text{CH}_3\text{CO}(\text{OOH})$ .

Note 3 : Valeurs de photolyse de  $\text{CH}_3\text{OOH}$

Note 4 : Valeurs de photolyse du PAN

significative du radical  $\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OO}\cdot)$  évolue par réaction avec  $\text{NO}$  pour former  $\text{HCO}(\text{OH}) + \text{NO}_2 + \text{HO}_2$ . En conditions atmosphériques,  $\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OO}\cdot)$  évolue uniquement par décomposition unimoléculaire pour redonner  $\text{HO}_2$  et  $\text{HCHO}$ . C'est pourquoi nous n'avons pas inclus ces réactions dans le schéma de dégradation du méthane.

## 3.3 Choix de COV primaires représentatifs

### 3.3.1 Objectif

L'objectif est de développer un schéma pouvant servir de référence pour tester les biais introduits lors des réductions des schémas chimiques. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, nous disposons pour cela d'un outil permettant, pour n'importe quel COV aliphatique non cyclique, réduit ou fonctionnalisé par des fonctions oxygénées (alcools, acides, carbonyles, etc.) ou nitrées (nitrate, PAN), de décrire de manière explicite les réactions qui vont l'affecter



une fois émis dans la troposphère.

Les COV émis vont agir de façon significativement différente sur la chimie troposphérique : d'une part en raison de leur différence de réactivité (vitesse de réaction) mais également en raison des différences dans les mécanismes chimiques (produits) impliqués dans leur oxydation.

Plusieurs centaines de composés organiques émis ont été identifiés. Ainsi, l'inventaire NAPAP<sup>2</sup> de 1980, disponible dans l'article de Middleton *et al.* 1990 [137] donne, pour 1980, les masses émises de 335 COV ayant chacun une émission annuelle sur les États Unis supérieure à 1000 tonnes.

Il est difficilement envisageable de prendre en compte la chimie de plusieurs centaines de composés parents. Rappelons que l'objectif du schéma de référence est de couvrir la diversité des réactivités chimiques des COV tout en étant réaliste quant aux proportions de ces chimies les unes par rapport aux autres. Pour réaliser ce schéma de référence de la chimie troposphérique, une sélection de composés organiques pouvant être traités par le générateur et représentatifs de la variété de COV émis naturellement ou par les activités anthropiques a été effectuée.

Une fois cette liste de COV primaires représentatifs établie, la chimie de ces COV sera écrite par le générateur.

### 3.3.2 Spéciation des émissions de COV anthropiques

Pour la spéciation de COV, nous avons utilisé celle préconisée dans le protocole d'inter-comparaison de schémas chimiques multi-phasiques troposphériques développé dans le cadre d'EUROTRAC-2 [138]. Cette spéciation est basée sur l'inventaire de Derwent et Jenkin (1991 [139]) construit à partir des masses annuelles émises en hydrocarbures non-méthaniques pour l'année 1987 au Royaume-Uni.

Quelques adaptations ont dû être effectuées pour obtenir la liste de COV primaires :

- Les composés halogénés n'étant pas pris en compte dans notre schéma, leurs émissions (équivalentes à 1.0% du carbone total émis) n'ont pas été considérées. Les pourcentages émis des autres hydrocarbures ont été recalculés pour conserver le total de carbone émis.

- Pour des raisons pratiques, le générateur a été initialement programmé en fixant le nombre maximum de carbones des espèces traitées à 10. Ce point n'a pas été revu dans le cadre de ce travail ce qui empêche de prendre en compte les COV de 10 carbones et plus. Ce point devra être revu en priorité.

Les espèces linéaires de plus de 10 carbones dans cette spéciation sont uniquement des alcanes. Ces composés représentent 5.9% du carbone total émis dans l'inventaire d'EUROTRAC-2 [138] et 14% du carbone émis sous forme d'alcane. Il n'est donc pas possible de négliger ces espèces. La chimie de ces alcanes est semblable (aux constantes d'initiation près) à celle des nonanes. En effet, la chimie des espèces à longue chaîne carbonée se distingue par leur capacité à s'isomériser en passant par des intermédiaires cycliques, c'est le cas des réactions d'isomérisation des alcoxys

---

<sup>2</sup>National Acid Precipitation Assessment Programm

(figure 2.23, page 77) et de la photolyse par la voie Norrish II pour les aldéhydes (figure 2.10, page 51). L'autre spécificité de l'oxydation de ces composés réside dans la capacité des peroxy qui en découlent à produire des nitrates par réaction avec NO. Ces particularités se retrouvent aussi bien dans la chimie des composés à neuf carbones que dans celle des chaînes plus longues. Concernant les vitesses d'initiation de l'oxydation de ces alcanes, la relation structure-réactivité de Kwok et Atkinson (1995 [48]), prévoit l'additivité des constantes d'arrachement des hydrogènes sur chacun des carbones. Cette additivité implique, par exemple, que le n-décane (10 carbones) aura une constante de vitesse avec OH environ égale à  $\frac{10}{9} \times k_{OH+n-nonane}$ . Effectivement si on reprend les valeurs recommandées par Atkinson *et al.* ([27]) pour ces deux espèces à 298K, on obtient un rapport  $k_{OH+decane}/k_{OH+nonane}=1.13$ .

En pratique, nous avons choisi de reporter les émissions des composés de 10 carbones ou plus sur des nonanes, tout en conservant leur degré de ramification.

Pour conserver leur part dans la réactivité totale ( $\sum k_{i+OH}[COV]_i$ ), nous avons, avant de les reporter sur des nonanes, multiplié le ratio d'émission par le rapport entre le nombre de carbone dans la molécule émise et le nombre de carbone dans l'espèce qui la représente au sein du schéma.

Par exemple, la part de réactivité due au dodécane (12 carbones) au sein de la masse d'air correspond à  $k_{OH+n-dodecane} \times [n\text{-dodécane}]$ . Cette part est conservée si on multiplie les émissions par  $\frac{12}{9}$ , en les affectant sur le n-nonane :

$$\begin{aligned} k_{OH+C12} \times [C12] &= k_{OH+C12} \times \frac{9}{12} \times [C12] \times \frac{12}{9} \\ &\sim k_{OH+C9} \times [C12] \times \frac{12}{9}. \end{aligned}$$

La spéciation retenue est synthétisée dans le tableau 3.7.

TAB. 3.7 – Spéciation de COV anthropiques recommandée dans le protocole CMD-EUROTRAC-2 [138]. Les adaptations pour la création du schéma de référence sont indiquées en bas de table.

Espèces dans l'inventaire EUROTRAC	Pourcentage du C total émis	Espèces dans l'inventaire EUROTRAC	Pourcentage du C total émis
<b>Alcanes</b>	<b>42</b>	<b>Aromatiques</b>	<b>30.3</b>
ethane	1.63	benzene	2.46
propane	0.4	toluene	10.43
n-butane	7.64	o-xylene	2.41
i-butane	4.15	m-xylene	3.12
n-pentane	2.87	p-xylene	3.12
i-pentane	4.44	ethylbenzene	1.98
n-hexane	1.97	n-propylbenzene	0.46
2-methylpentane	2.23	i-propylbenzene	0.24
3-methylpentane	1.57	1,2,3-trimethylbenzene	0.55
2,2-dimethylbutane	0.22	1,2,4-trimethylbenzene	2.11
2,3-dimethylbutane	0.71	1,3,5-trimethylbenzene	0.79
n-heptane	1.04	o-ethyltoluene	0.72
2-methylhexane	0.87	m-ethyltoluene	1.00
3-methylhexane	0.75	p-ethyltoluene	0.89
n-octane	0.76	<b>Aldéhydes</b>	<b>0.86</b>
methylheptanes (1)	2.64	formaldehyde	0.47
n-nonane	1.58	acetaldehyde	0.09
methyloctanes (2)	0.65	propionaldehyde	0.11
n-decane (3)	1.32	butyraldehyde	0.08
methylnonanes (4)	0.85	i-butyraldehyde	0.07
n-undecane (3)	1.85	valeraldehyde	0.00436
n-duodecane (3)	1.86	benzaldehyde	0.05
<b>Alcènes</b>	<b>8.5</b>	<b>Cétones</b>	<b>5.8</b>
ethylene	3.09	acetone	1.65
propylene	1.11	methyl-ethyl-ketone	3.03
but-1-ene	0.70	methyl-isobutyl-ketone	1.12
but-2-ene	1.29	<b>Alcools</b>	<b>8.8</b>
pent-2-ene	0.97	methanol	0.50
pent-1-ene	0.38	ethanol	8.33
2-methylbut-1-ene	0.21	<b>Esters</b>	<b>1.7</b>
3-methylbut-1-ene	0.25	methyl-acetate	0.12
2-methylbut-2-ene	0.47	ethyl-acetate	0.53
<b>Alcynes</b>	<b>2.1</b>	i-propyl-acetate	0.26
butylene	0.20	n-butyl-acetate	0.35
acetylene	1.88	i-butyl-acetate	0.44

(1) réparti à parts égales entre le 2-methylheptane, le 3-methylheptane et le 4-methylheptane

(2) réparti à parts égales entre le 2-methyloctane, le 3-methyloctane et le 4-methyloctane

(3) émission reportée sur le n-nonane

(4) émission reportée les methyl-octanes

### 3.3.3 Choix des COV naturels

Plusieurs milliers de structures potentiellement émises par des processus biotiques ont été identifiées (Fall 1999 [140], Kesselmeier et Staudt 1999 [141]). Ces composés comprennent des terpenoïdes, des alcanes, alcènes, carbonyles, alcools, acides et esters [Fall 1999]. D'après Guenther (1999 [142]), 39% de la masse totale annuelle de COV non méthaniques biogéniques serait sous forme d'isoprène et 10% sous forme de monoterpènes. Le reste serait constitué d'éthène, de composés oxygénés tels que des alcools, cétones et aldéhydes et de terpènes de plus de 10 carbones. Pour représenter la chimie liée aux COV émis naturellement, nous avons choisi d'inclure dans ce schéma explicite la chimie de l'isoprène, de l'alpha-pinène et du limonène. Ces trois espèces, représentées sur la figure 3.2, recouvrent, en terme de structure, les différentes espèces biogéniques.

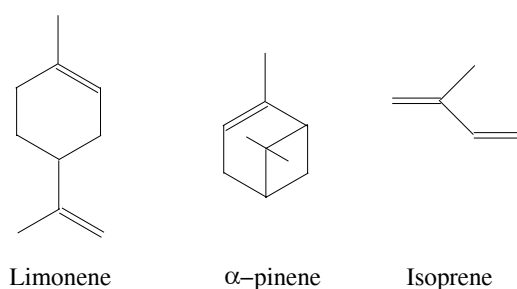


FIG. 3.2 – COV biogéniques retenus comme espèces primaires pour le schéma de référence

## 3.4 Initiation de l'oxydation des espèces cycliques

La spéciation de COV émis (présentée tableau 3.7) contient des espèces cycliques. La chimie de ces espèces est indispensable à une représentation réaliste des phénomènes d'oxydation de la matière organique dans la couche limite. En atmosphère urbaine, les composés aromatiques même s'ils ne sont pas majoritaires au sein des émissions, ont une contribution majoritaire à la réactivité globale [36]. Dans les atmosphères rurales, les terpènes dont la réactivité est importante vont jouer un rôle significatif. Or, l'écriture de leur chimie par le générateur pose deux problèmes.

Le premier, d'ordre technique, concerne le codage de manière unique de ces espèces au sein du générateur. Nous avons vu au chapitre 2.3 que l'attribution d'une numérotation unique de la chaîne carbonée à chaque espèce du générateur est un élément essentiel pour l'écriture automatique de schéma chimique. Dans le cas des espèces cycliques, la numérotation systématique des carbones s'avère plus complexe que dans le cas des molécules linéaires. Cette difficulté, qui concerne l'ensemble des espèces cycliques, fait partie des priorités de développements à venir sur cet outil. Il permettra alors l'écriture automatique de schémas d'oxydation pour les COV cycliques non aromatiques, tels que le cyclohexane ou les terpènes.

Le second concerne la méconnaissance des mécanismes réactionnels détaillés impliqués dans l'oxydation des composés aromatiques [36]. Il est cependant établi que :

★ les composés ne portant sur leur substituant ni double liaison, ni fonction aldéhydique ne réagissent pas de manière significative avec  $O_3$  et avec  $NO_3$ .

★ L'initiation par OH procède par trois voies (deux d'entre elles sont représentées sur la figure 3.3) :

- arrachement d'hydrogène sur le substituant alkyl
- addition sur la double liaison éventuelle du substituant
- addition sur les carbones du noyau benzénique conduisant à un adduit-OH.

Cette dernière voie est majoritaire, elle représente typiquement plus de 90% des voies d'évolution à température ambiante dans le cas du benzène (100%), du méthyl- et de l'éthyl-benzène [36].

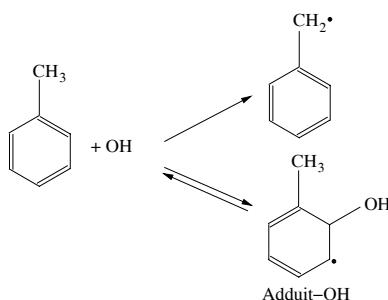


FIG. 3.3 – *Initiation de l'oxydation du toluène par OH*

L'évolution de cet adduit-OH se fait principalement par réaction avec  $O_2$  [1] [36]. En chambre de simulation expérimentale, les réactions entre l'adduit-OH et  $NO_2$  rendent difficiles l'étude de la voie avec  $O_2$  et les mécanismes détaillés d'évolution de cet adduit restent hypothétiques (voir notamment la revue d'Atkinson 2000 [1] pour plus de détails). La mesure des produits d'oxydation des composés aromatiques montrent la formation de phénols et de dicarbonyls aliphatiques ( $\alpha$ -dicarbonyls, glyoxal, méthyl-glyoxal, biacétyl, etc.) mais n'ont pas permis jusqu'à présent de boucler le bilan de matière [1] [36].

Cette méconnaissance conduit le plus souvent les modélisateurs à construire des paramétrisations basées sur des résultats expérimentaux observés en chambre de simulation atmosphérique. Ces paramétrisations visent à reproduire les observations de consommation/production de  $NO_x$  et d'ozone dans ces expériences par l'intermédiaire d'espèces de remplacement et d'opérateurs inorganiques.

Les espèces de remplacement sont des espèces utilisées pour représenter l'ensemble d'une famille chimique. Par exemple, Carter [31] définit *a priori* les produits stables d'oxydation des aromatiques. Ainsi, pour représenter les cycles aromatiques portant une fonction aldéhyde, il a choisi d'utiliser systématiquement le benzaldéhyde.

Les opérateurs inorganiques sont des espèces ne contenant pas de carbone, mais permettant de représenter une réaction ou une succession de réactions du point de vue inorganique (ce concept sera abordé en détail au chapitre 5.3).

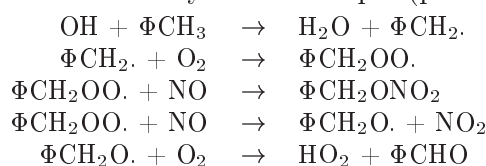
Dans ce travail, les espèces cycliques de la spéciation choisie sont les espèces aromatiques, le limonène et l' $\alpha$ -pinène. Les réactions d'initiation affectant ces espèces ont été écrites "manuellement". Pour cela, nous avons choisi d'utiliser les paramétrisations établies par Carter

pour le développement de son schéma chimique SAPRC99 [31]. Les espèces de remplacement utilisées par Carter sont des espèces aliphatiques. La chimie de ces espèces peut être traitée par le générateur. Seule l'initiation a donc été écrite manuellement et les produits secondaires non cycliques sont ensuite traités par le générateur.

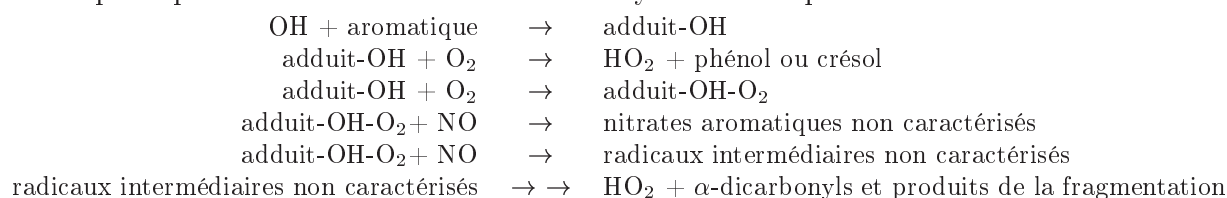
### 3.4.1 Mécanismes paramétrés de Carter pour l'oxydation des aromatiques

Pour les réactions des aromatiques avec OH, Carter considère les deux types de mécanismes suivants :

- l'attaque sur le groupe substituant du noyau benzénique (par exemple sur le toluène)



- la voie principale *i.e.* l'addition d'OH sur le noyau benzénique



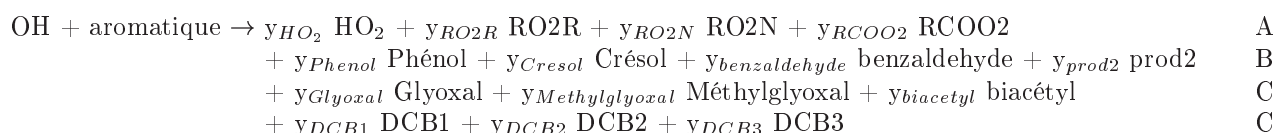
Dans la version SAPRC99, les produits  $\alpha$ -dicarbonylés (glyoxal, méthyl-glyoxal et biacétyl) sont représentés explicitement. Les produits de la fragmentation sont représentés par les espèces DCB1, DCB2 et DCB3. Les mécanismes de dégradation de ces espèces modèles sont basés sur l'oxydation des dicarbonyls insaturés.

Le traitement de la chimie inorganique liée à l'évolution des peroxy (conversion NO/NO<sub>2</sub>, restitution de HO<sub>2</sub>, formation de nitrate en consommant NO, etc.) est effectué à l'aide d'opérateurs inorganiques (le principe de cette méthode sera expliquée dans le chapitre 5.3).

Les produits de la voie sans fragmentation du cycle sont représentés par du phénol, du crésol, du benzaldehyde et PROD2, représentant un noyau benzénique substitué par une cétone.

Les rendements stoechiométriques de chacun des produits sont soit fixés au vu des connaissances expérimentales actuelles dans l'oxydation des aromatiques, soit estimés, soit ajustés à l'aide d'expérience en chambre. Ces coefficients stoechiométriques sont propres à chaque espèce aromatique.

Les produits de l'oxydation d'un composé aromatique dans le schéma de Carter étant pré-définis, la paramétrisation de cette oxydation a donc systématiquement la forme suivante :



A = opérateurs inorganiques et  $y_{\text{HO}_2} + y_{\text{RO}_2\text{R}} + y_{\text{RO}_2\text{N}} + y_{\text{RCOO}_2} = 1$

B = produits de la voie sans fragmentation du cycle

C = produits de la fragmentation du cycle

Les constantes cinétiques employées sont celles disponibles dans la littérature ou sont estimées par analogie à des structures proches.

### 3.4.2 Adaptation du schéma de Carter pour les espèces cycliques

Pour prendre en compte les composés aromatiques dans notre schéma, nous avons utilisé les paramétrisations de Carter en remplaçant les espèces aliphatiques des paramétrisations de Carter (qu'elles soient vraies ou de remplacement) par des espèces traitées ensuite par le générateur.

Certains composés de la spéciation présentée page 94 n'ont pas de paramétrisation dans SAPRC99. C'est le cas des formes *ortho*, *meta* et *para* de l'éthyl toluène. Nous avons choisi de leur affecter respectivement les paramétrisations des formes *ortho*, *meta* et *para* du xylène. Les constantes cinétiques sont celles recommandées par Calvert *et al.* (2002 [36]) pour chaque forme de l'éthyl toluène. La différence de nombres de carbone a été compensée par l'augmentation du carbone perdu dans la paramétrisation de Carter employée.

## 3.5 Nécessité d'une "pré-réduction" : remplacement par isomères

Comme nous l'avons vu précédemment sur la figure 2.26 (page 82), la description explicite de l'oxydation d'un composé organique requiert plusieurs millions d'espèces (intermédiaires radicalaires et COV secondaires) et de réactions dès lors qu'elle contient huit carbones ou plus. L'écriture d'un schéma chimique par le générateur se fait sans interruption pour l'ensemble des composés primaires mis en entrée. La figure 3.4 présente, pour l'octane, au fur et à mesure de l'avancement de l'écriture du schéma chimique :

- le nombre d'espèces stockées par le générateur dans le dictionnaire des espèces déjà traitées dans ce schéma
- le nombre d'espèces stockées dans la pile des espèces restant à traiter d'autre part.

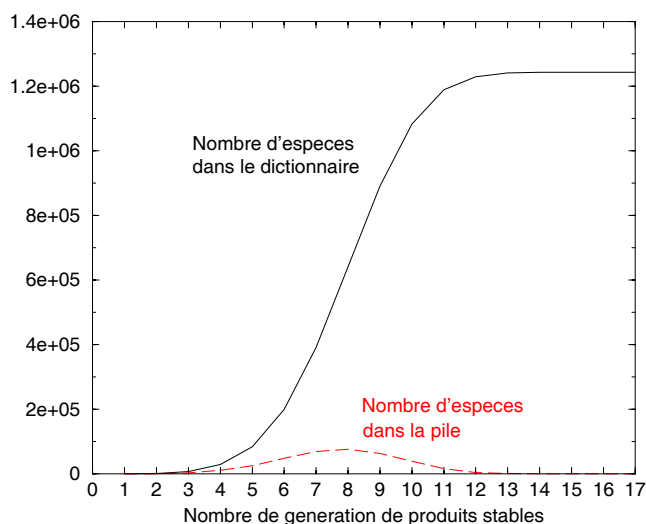


FIG. 3.4 – Nombre d'espèces stockées dans les différents "réservoirs" du générateur au fur et à mesure de l'écriture du schéma chimique du *n*-octane

On constate tout d'abord que l'écriture explicite de la chimie de l'octane requiert de traiter 17 générations successives de produits stables. De plus, on observe que le nombre d'espèces traitées comporte une première phase de croissance exponentielle, un point d'inflexion correspondant à peu près au nombre de carbone dans la molécule initiale, puis un pallier correspondant au nombre d'espèces dans le schéma explicite.

Cette dimension pose, outre les problèmes de temps de résolution de schémas chimiques, des problèmes de taille de mémoire vive nécessaire pour leur écriture par le générateur. Ainsi, pour chaque composé traité, il est nécessaire de charger en mémoire, la formule développée de l'espèce et son nom de code sur 5 caractères qui est utilisé dans le schéma chimique (écrit en ASCII) pour en alléger la taille. Ces deux informations nécessitent 120 caractères soit 120 octets. Pour un schéma tel que celui de l'octane contenant plus d' $1.2 \times 10^5$  espèces, cette table requiert à elle-seule une mémoire vive de 137 Mo (pour information les PC standards actuels ont, en général, 512 Mo de mémoire vive). De ce fait, en optimisant le programme de façon à minimiser l'espace mémoire occupé, l'exécutable est de l'ordre de 800 Mo pour un schéma final de  $10^6$  espèces. En conséquence, la taille maximale des schémas qu'il est envisageable de développer est de l'ordre de quelques millions d'espèces.

L'écriture *totale*ment explicite de la chimie troposphérique des COV retenus pour le schéma de référence n'est donc pas envisageable. Nous avons alors dû procéder à une "pré-réduction" de l'écriture de ces chaînes d'oxydation. Cette réduction, effectuée au sein du générateur, doit permettre de conserver le caractère explicite du schéma chimique. Ce caractère réside principalement dans :

- un large choix de COV primaires
- une description détaillée des réactions de recombinaisons des peroxy
- la conservation de la fonctionnalisation des espèces secondaires

Pour réduire la dimension des schémas tout en gardant ces caractéristiques, nous avons choisi de remplacer certaines espèces secondaires par des isomères de fonction tout en veillant à ne pas modifier significativement la réactivité de l'espèce remplacée. Ce remplacement a lieu si un isomère de fonction (même nombre de carbone et même fonctions organiques) a déjà été traité par le générateur lors de l'écriture du présent schéma. Ce point est illustré sur la figure 3.5. Ainsi, si le générateur doit traiter, par exemple, l'espèce  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , une vérification est effectuée à partir de la liste des espèces déjà traitées (dictionnaire). Dès lors que le dictionnaire contient un isomère (par exemple, pour l'espèce précédente  $\text{CH}_2(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), l'espèce n'est pas traitée mais remplacée par son isomère (qui lui a déjà été traité).

Au vu des différences de réactivité entre les alcènes, même lorsque ceux-ci ne sont pas fonctionnalisés, aucun remplacement d'un alcène par un autre n'est permis lors de cette réduction. De même, les structures de type  $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$  réagissent différemment des structures du type  $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$ . une espèce portant deux groupements carbonyles en  $\alpha$  l'un de l'autre ne peut donc pas être remplacée par une espèce portant deux groupements carbonyles séparés par un carbone au moins.



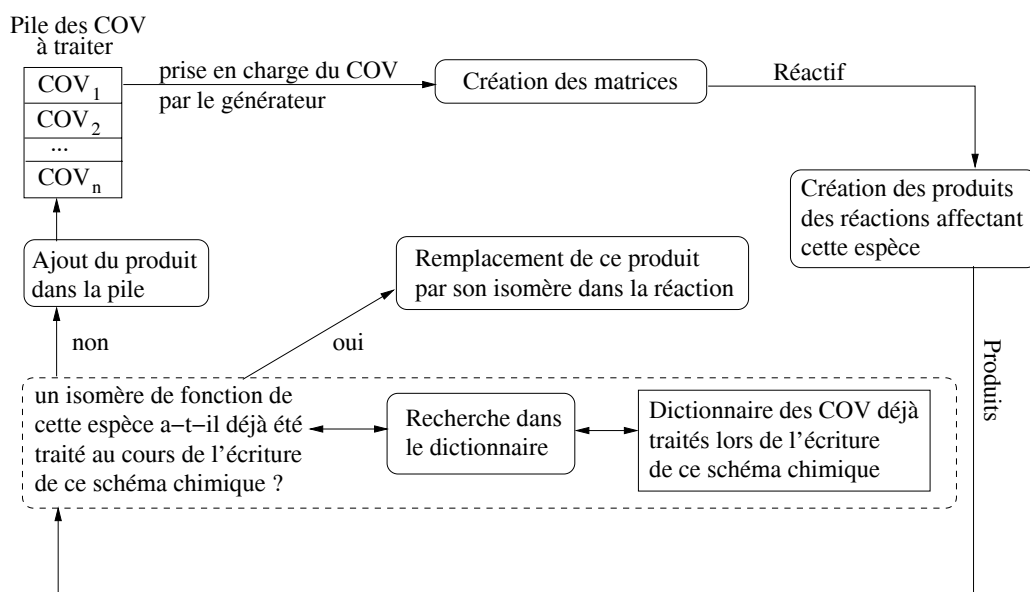


FIG. 3.5 – Fonctionnement du remplacement par le générateur des produits par des isomères de fonction

Enfin, ce remplacement n'est effectué qu'à partir d'un certain nombre de générations de produits stables de la chaîne d'oxydation. Lors des tests de cette "pré-réduction", nous avons testé trois niveaux de remplacement : remplacement à partir de la 2<sup>ème</sup> génération de produits secondaires ( $A \rightarrow B \rightarrow \boxed{C}$ ), de la 3<sup>ème</sup> et de la 4<sup>ème</sup> génération de produits secondaires.

Pour contrôler la pertinence de cette réduction préalable, nous avons choisi d'effectuer des simulations avec le schéma totalement explicite de l'hexane et de les comparer aux mêmes simulations effectuées avec les schémas de l'hexane obtenus avec les remplacements pour les 3 niveaux cités précédemment. Ces simulations ont été effectuées avec un modèle à une boîte dans laquelle il n'y a ni variation de température, ni variation de pression. Pour ces simulations, le dépôt n'est pas considéré et l'irradiation est soumise à une variation diurne. La quantité d'hexane initiale est de 1ppb. Quatre situations de NOx ont été étudiées dont :

- ◇ trois cas à concentration de NOx imposée tout au long de la simulation à :
  - 1 ppb
  - 100 ppt
  - 10 ppt
- ◇ un cas dans lequel les NOx évoluent librement à partir d'une concentration initiale de 1 ppb.

Cette même série de tests a ensuite été conduite pour l'isoprène afin de s'assurer que cette réduction était valable pour des mécanismes réactionnels variés.

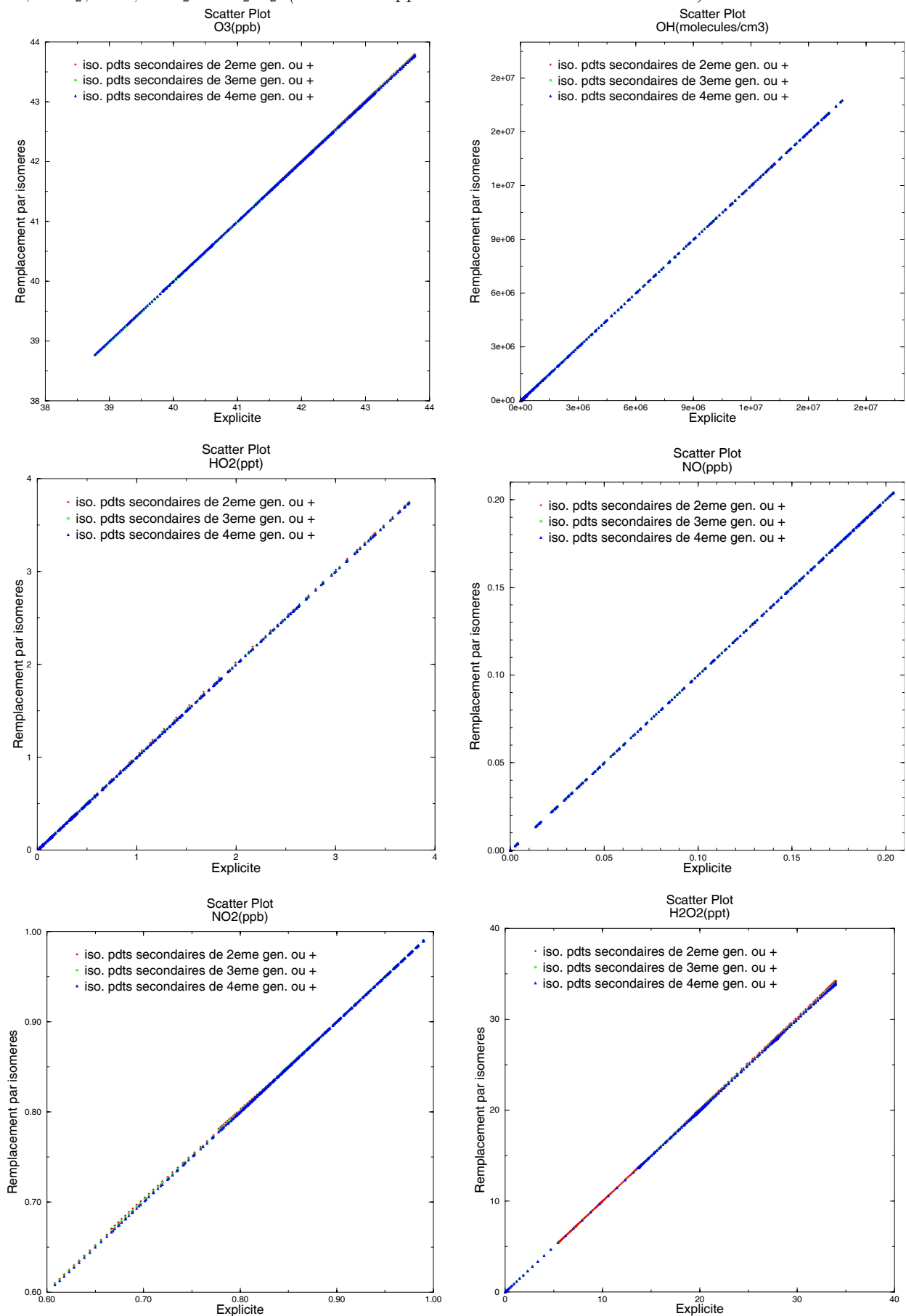
A titre indicatif les nombres d'espèces et de réactions contenus dans les différents schémas sont réunis dans le tableau 3.8.

TAB. 3.8 – Nombres d'espèces et de réactions impliquées dans les schémas de l'hexane et de l'isoprène

	Nombre d'espèces	Nombre de réactions
<b>Schémas d'oxydation de l'hexane</b>		
Explicite	58 030	369 691
A→B→C→D→ <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">E</span> ...	23 365	143 220
A→B→C→ <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">D</span> ...	15 210	94 454
A→B→ <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">C</span> ...	11 275	71 193
<b>Schémas d'oxydation de l'isoprène</b>		
Explicite	6 508	37 998
A→B→C→D→ <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">E</span> ...	4 241	23 980
A→B→C→ <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">D</span> ...	3 881	21 917
A→B→ <span style="border: 1px solid black; padding: 0 2px;">C</span> ...	3 633	20 614

Le tableau 3.9 présente, pour le cas où la concentration de NO<sub>x</sub> est fixée à 1 ppb, les concentrations d'espèces inorganiques obtenues avec les schémas réduits de l'hexane en fonction des concentrations obtenues avec le schéma explicite. On constate un excellent accord entre les valeurs simulées quelque soit le degré de réduction et ce pour l'ensemble des espèces inorganiques présentées. Ce niveau de corrélation ( $R^2 > 0.9999$ ) sur ces espèces est conservé pour l'ensemble des scénarios pour l'hexane et pour l'isoprène.

TAB. 3.9 – Diagrammes de dispersion 'remplacement avec isomères' versus 'explicite' pour  $O_3$ ,  $OH$ ,  $HO_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$  et  $H_2O_2$  (Hexane - 1ppb de  $NO_x$  maintenus constants)



Nous avons ensuite étudié l'évolution de la fonctionnalisation des espèces au cours de ces oxydations. Pour cela nous avons suivi les concentrations au cours du temps des fonctions aldéhydes, cétones, alcool, hydroperoxydes, nitrates et PAN. Cette fonctionnalisation correspond à :

$$[f_i]_t = \sum_{j=1}^n (C_{j,t} \times n_i)$$

avec  $n_i$ , le nombre de fonctions  $i$  dans l'espèce  $j$  et  $C_{j,t}$ , la concentration de l'espèce  $j$  au temps  $t$ .

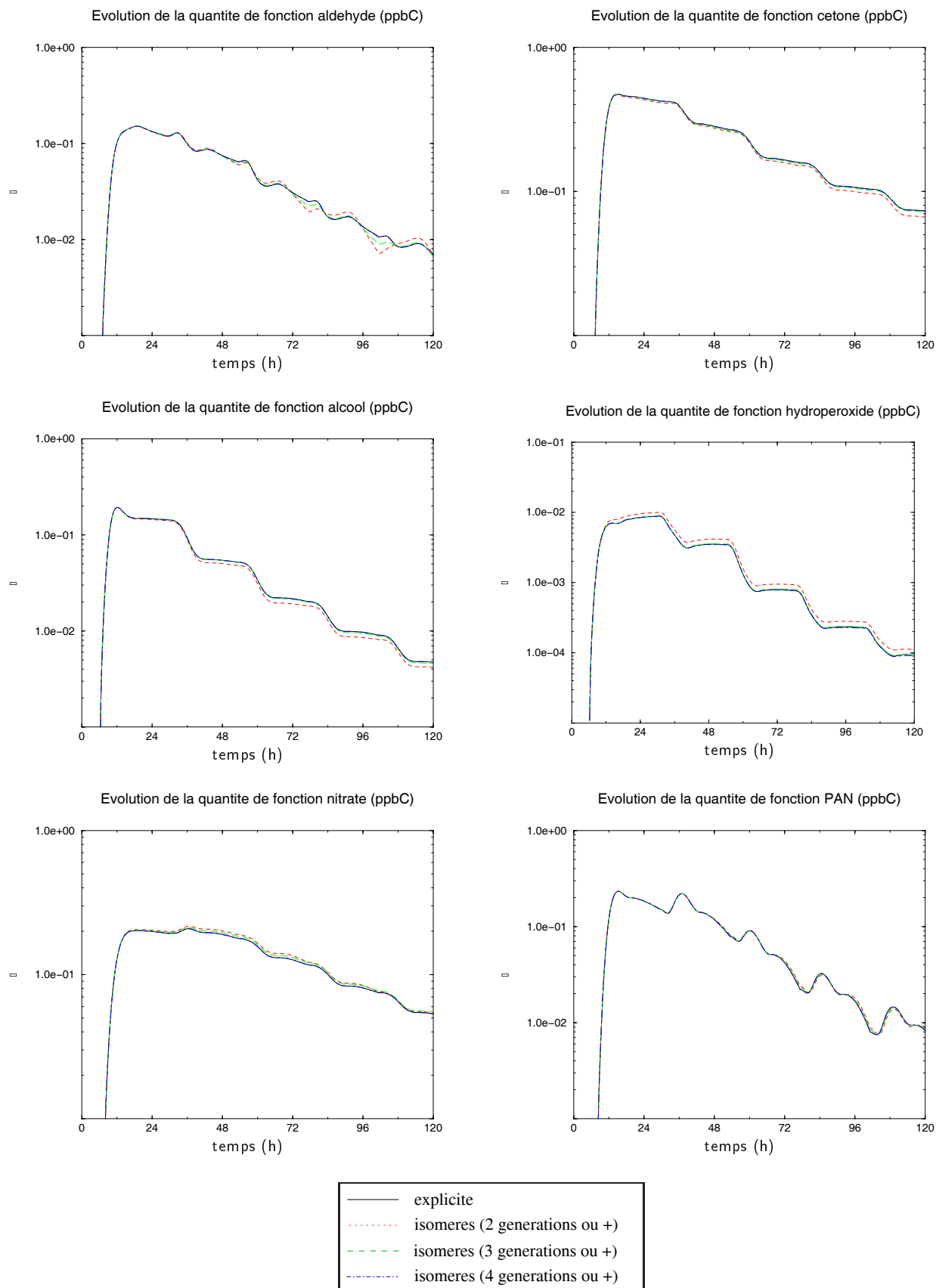
Ces évolutions sont représentées sur les graphiques page suivante.

On constate que lorsque le remplacement est effectué dès la seconde génération, des différences avec les résultats obtenus avec le schéma explicite se produisent sur les concentrations de fonctions aldéhydes, hydroperoxydes et nitrates. Pour toutes les fonctions étudiées, le remplacement des espèces secondaires par des isomères de fonction n'entraîne pas de variation significative de la fonctionnalisation des espèces lorsque ce remplacement est effectué pour les espèces secondaires de 3 générations ou plus.

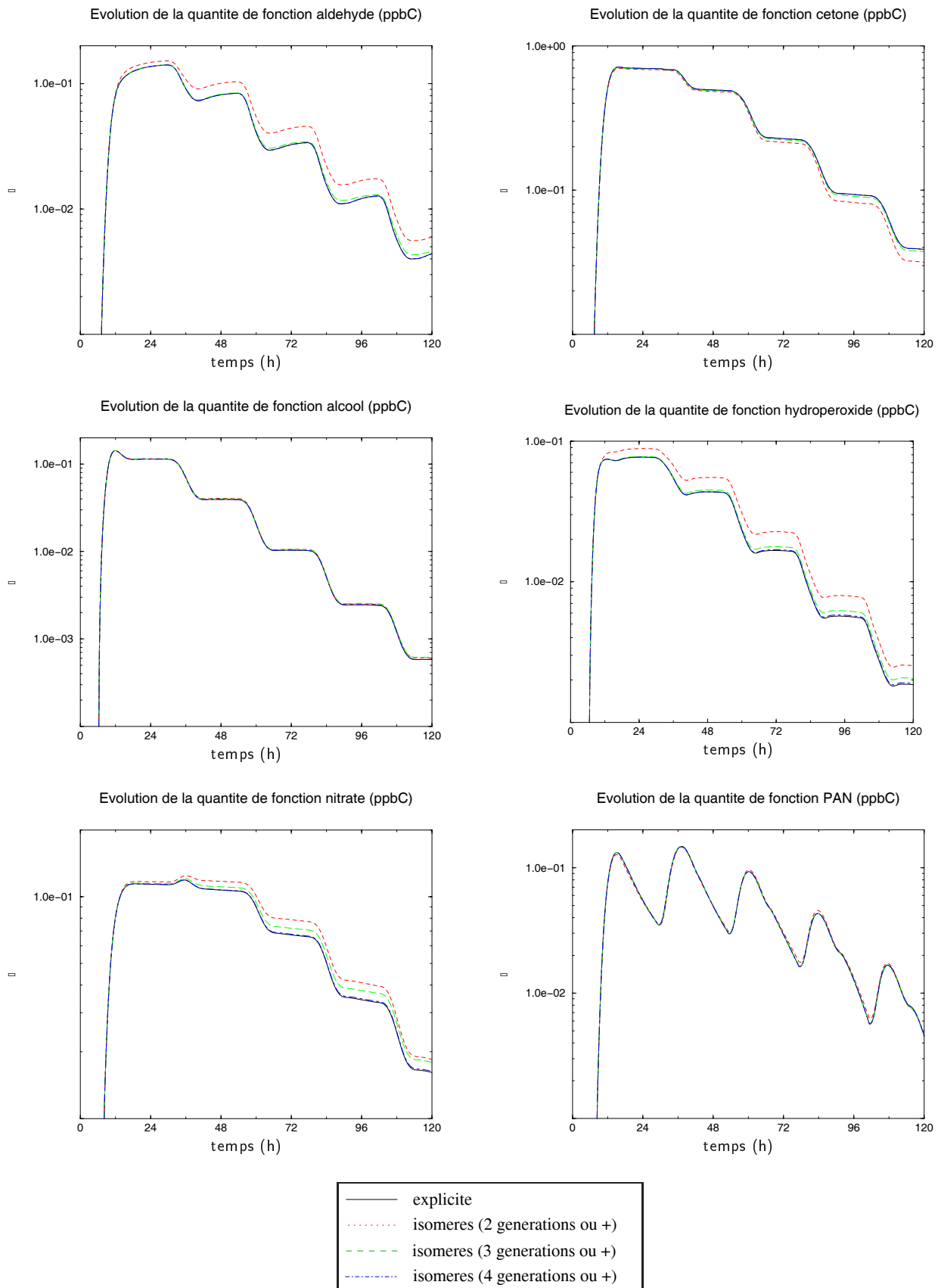
Pour l'isoprène, des résultats semblables sont obtenus : le schéma avec remplacement dès la 2<sup>ème</sup> génération se distingue du schéma explicite notamment sur les fonctions cétones et nitrates tandis qu'un bon comportement des schémas dans lesquels le remplacement est effectué à partir de la 3<sup>ème</sup> génération de produits secondaires.

Au vu de ces résultats et de la nécessité de réduire significativement le nombre d'espèces et de réactions dans le schéma de référence, nous avons choisi, pour l'écriture du schéma de référence, d'opérer le remplacement des espèces secondaires dès lors qu'elles sont de 3<sup>ème</sup> génération ou plus.

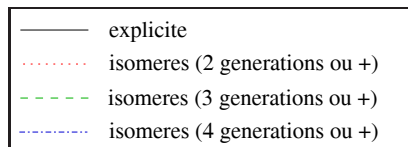
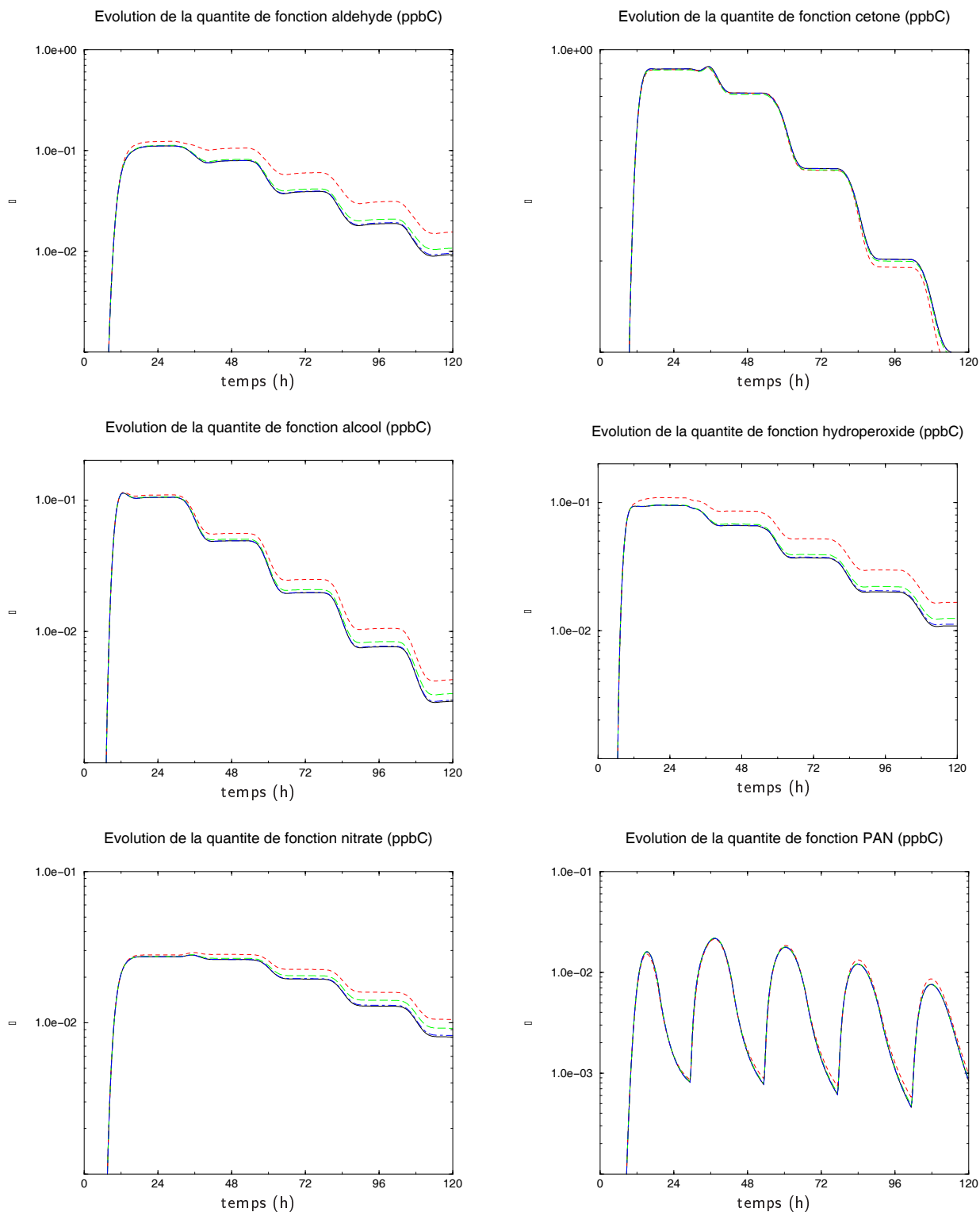
◇ **Hexane** - 1 ppb de NO<sub>x</sub> maintenu constant tout au long de la simulation



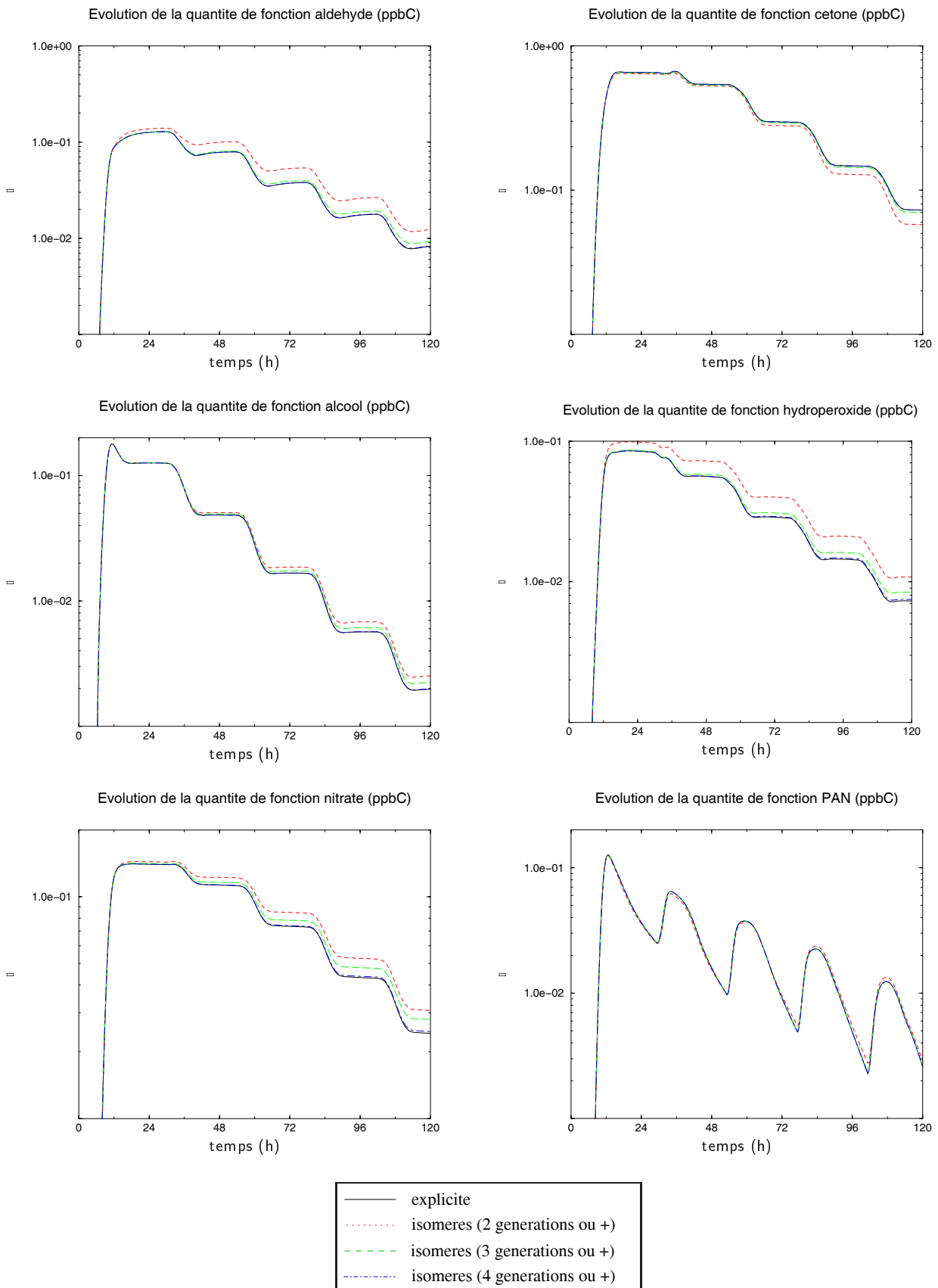
◇ **Hexane** - 100 ppt de NO<sub>x</sub> maintenus constants tout au long de la simulation



◇ **Hexane** - 10 ppt de NO<sub>x</sub> maintenus constants tout au long de la simulation

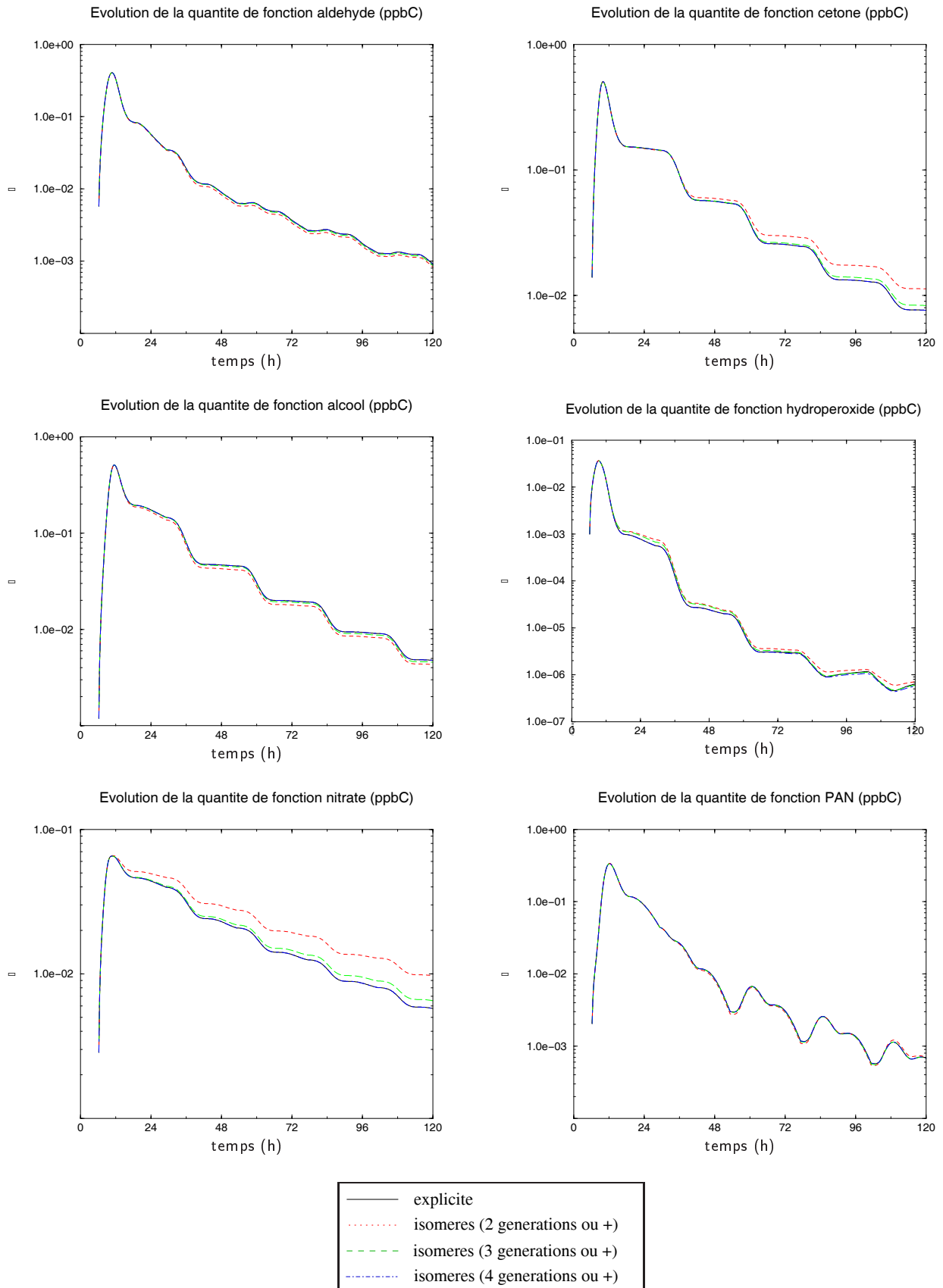


◇ **Hexane** - 1 ppb de NOx initialement / Évolution libre

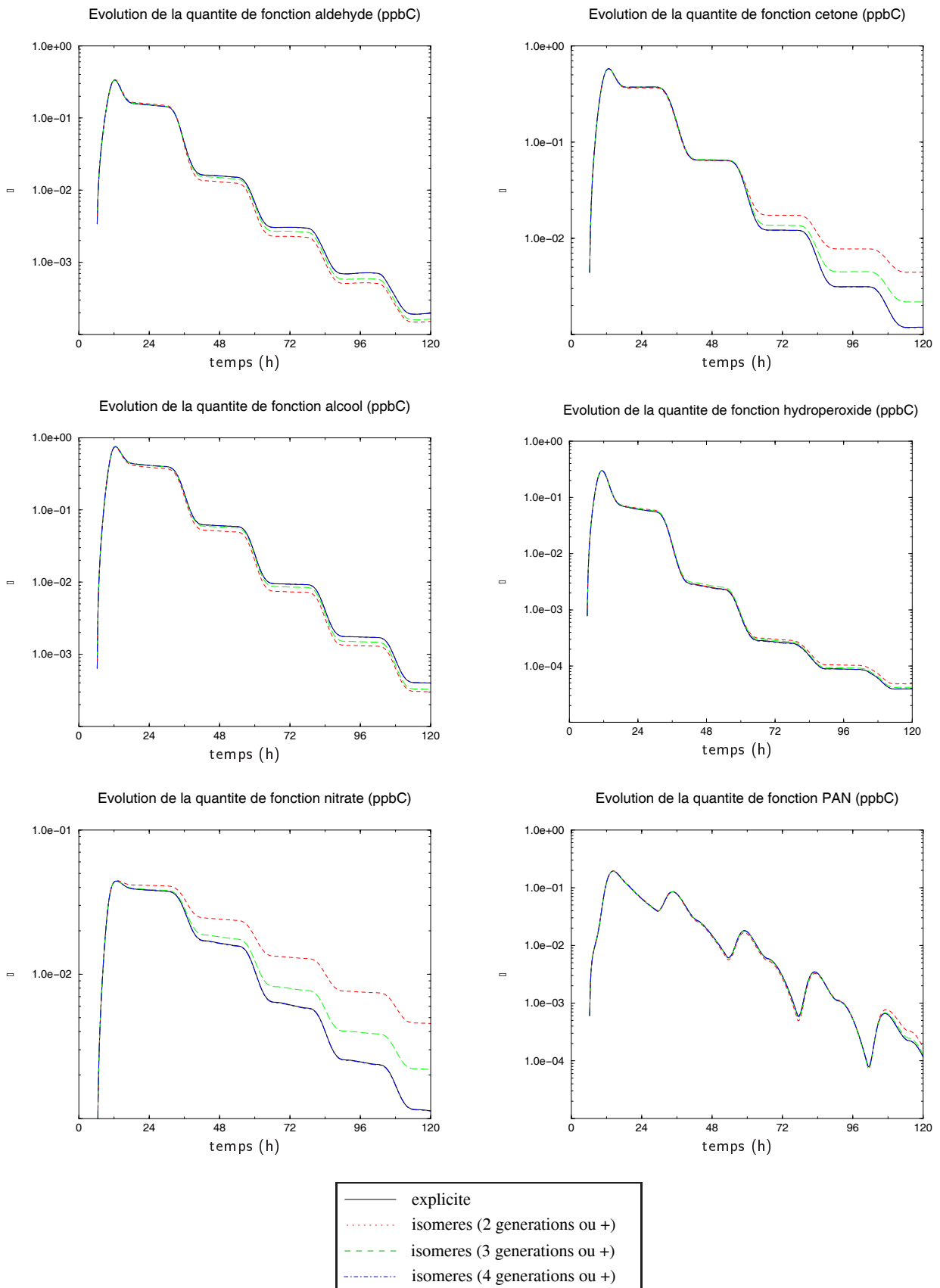




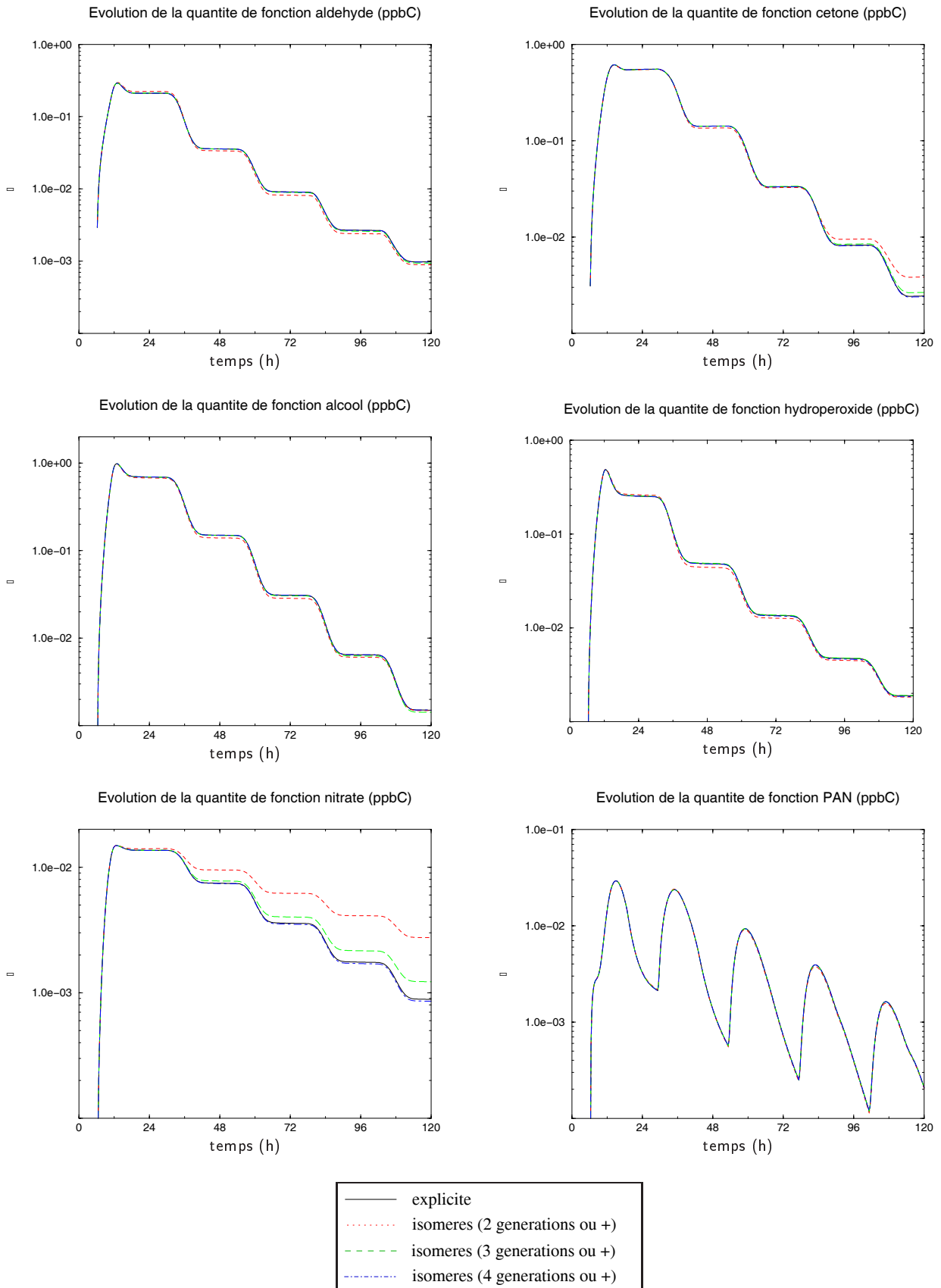
◇ **Isoprène** - 1 ppb de NO<sub>x</sub> maintenu constant tout au long de la simulation



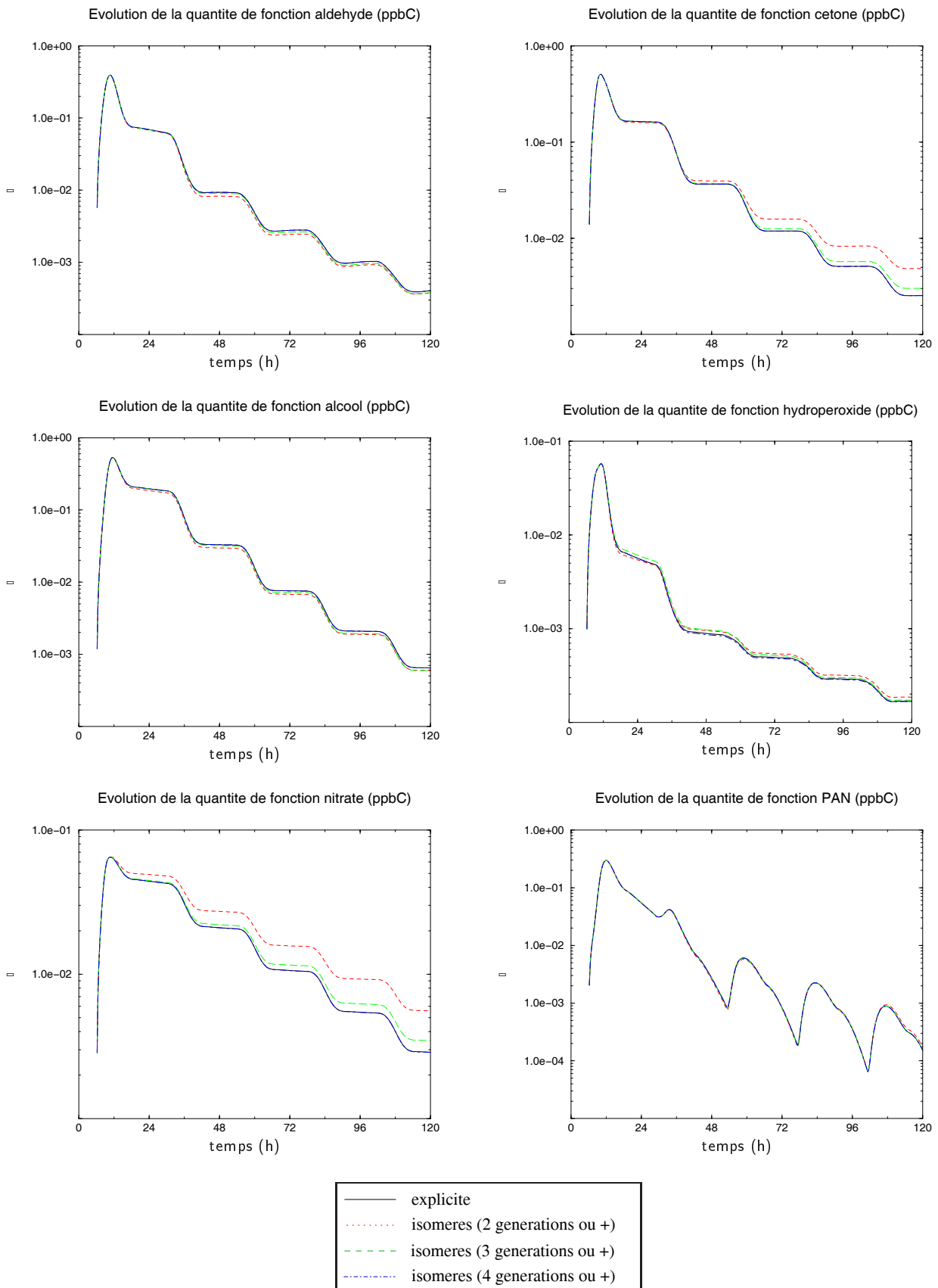
◇ **Isoprène** - 100 ppt de NO<sub>x</sub> maintenus constants tout au long de la simulation



◇ **Isoprène** - 10 ppt de NO<sub>x</sub> maintenus constants tout au long de la simulation



◇ **Isoprène** - 1 ppb de NO<sub>x</sub> initialement / Évolution libre



### Remarques générales sur ces simulations

A notre connaissance des simulations de ce type, avec un schéma totalement explicite, sont les premières. Si on s'attarde sur la simulation effectuée avec le schéma explicite de l'hexane à 1 ppb de NO<sub>x</sub> fixé, on observe, dans ces conditions, que 80% de la quantité initiale d'hexane est consommée en 1 jour (Figure 3.6). Cependant, au bout d'un jour et demi, seule la moitié du carbone organique a été transformée en CO et CO<sub>2</sub> et la quantité de carbone organique reste significative, même après deux jours simulés. Tout au long de la simulation, l'essentiel de ce carbone organique est contenu dans les espèces à six carbones dont le degré de fonctionnalisation, représentée sur la figure 3.7, croît tout au long de la simulation. On note par ailleurs, sur la figure 3.8, que la fonction prédominante est la fonction cétone, puis les fonctions nitrates et PAN (pour les trois cas simulés avec des valeurs de NO<sub>x</sub> différentes, on retrouve cette très nette prépondérance de la fonction cétone). Ces espèces à longues chaînes carbonées fonctionnalisées sont susceptibles d'avoir des constantes de Henry suffisamment élevées pour être incorporées dans la phase aqueuse et des pressions de vapeur saturante assez basses pour permettre leur condensation sur des aérosols et permettre ainsi la formation d'aérosols organiques secondaires.

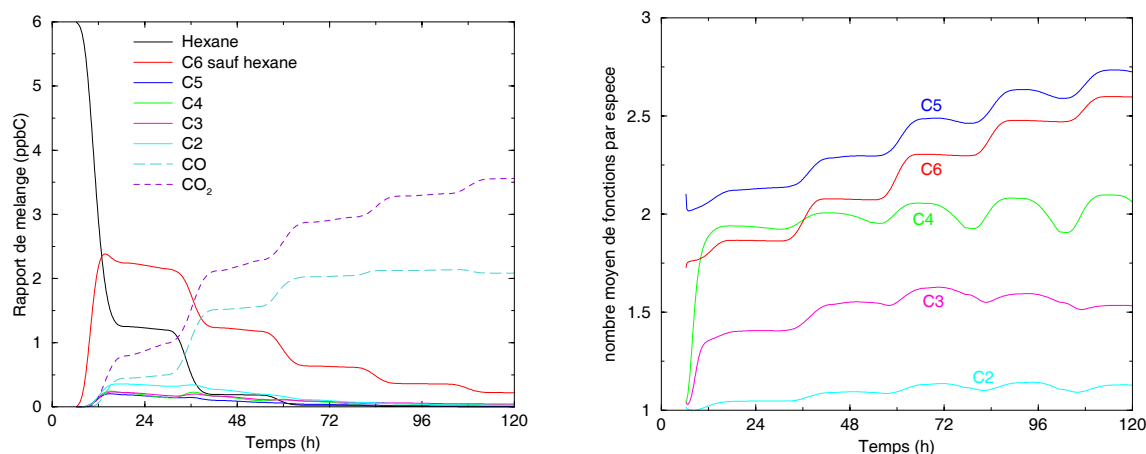


FIG. 3.6 – *A gauche : Distribution des produits en fonction du nombre de carbone (simulation à 1 ppb de NO<sub>x</sub> maintenu constant - 1 ppb d'hexane)*

FIG. 3.7 – *A droite : Nombre moyen de fonctions portées par l'espèce en fonction du nombre de carbone à l'exclusion de l'hexane (simulation à 1 ppb de NO<sub>x</sub> maintenu constant - 1 ppb d'hexane) - Pour les C6, l'hexane n'est pas pris en compte dans le calcul.*

Plus généralement, ce type de simulation permet d'entrevoir les possibilités du générateur quant à la chimie multiphasique. En effet, la connaissance explicite des structures secondaires doit permettre, à terme, d'estimer les pressions de vapeur saturantes et constantes de Henry des espèces secondaires, et, ainsi, de suivre le devenir de la matière organique au sein des phases gazeuse et condensées.

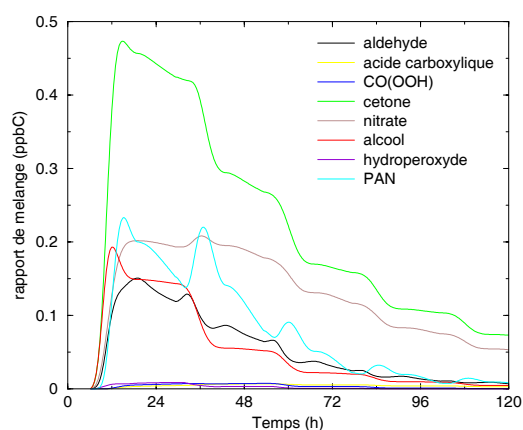


FIG. 3.8 – Évolution de la quantité de chaque fonction organique pour les espèces secondaires de plus de deux carbones (simulation à 1 ppb de  $NO_x$  maintenu constant - 1 ppb d'hexane)

### Qu'en est-il pour les composés insaturés ?

Pour l'isoprène, comme l'on pouvait s'y attendre, les résultats obtenus sont assez différents. En raison de sa réactivité plus importante que celle de l'hexane, il est consommé beaucoup plus rapidement (intégralement disparu en seulement six heures). D'autre part, les espèces qui prédominent sont les espèces à 4 carbones. En effet, l'addition de OH va se faire de manière à former les radicaux stabilisés par délocalisation électronique ( $CH(OH)-C(\cdot)(CH_3)CH=CH_2$ ) et  $CH_2=C(CH_3)C(\cdot)-CH(OH)$ ), ces radicaux évoluent vers des alcoxy qui, par décomposition, donnent  $HO_2$ , du formaldéhyde, et, respectivement, de la méthylvinylcétone ( $CH_2=CHCOCH_3$ ) et de la méthacroléine ( $CH_2=C(CH_3)CHO$ ).

Les fonctions diffèrent également, avec une part de fonctions alcool équivalente à celle des fonctions cétone.

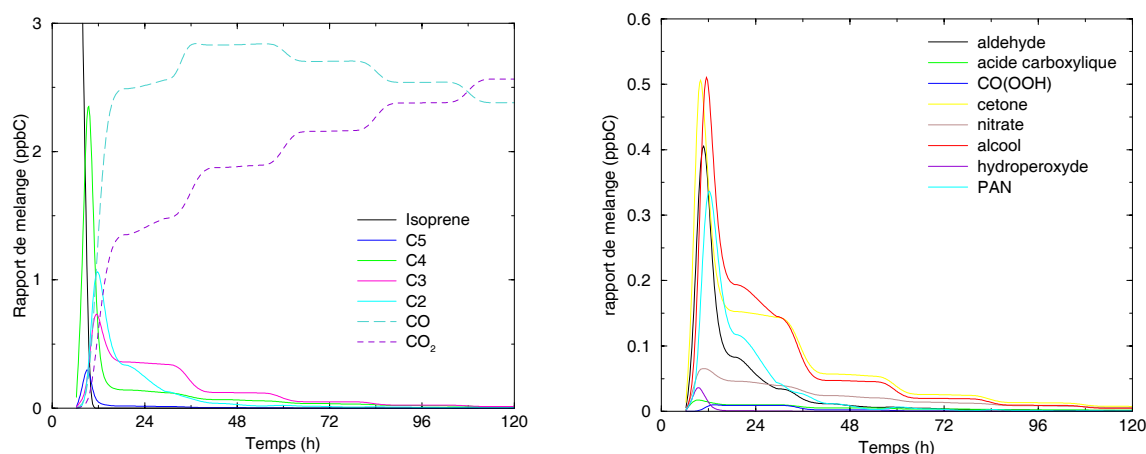


FIG. 3.9 – A gauche : Distribution des produits en fonction du nombre de carbone (simulation à 1 ppb de  $NO_x$  maintenu constant - 1 ppb d'isoprène)

FIG. 3.10 – A droite : Évolution de la quantité de chaque fonction organique pour les espèces secondaires de plus de deux carbones (simulation à 1 ppb de  $NO_x$  maintenu constant - 1 ppb d'isoprène)

## 3.6 Conclusion

Sur la base du schéma développé dans SAPRC 1999 par Carter et remis à jour à l'aide des revues d'Atkinson *et al.* (IUPAC 1997 [26] et 1999 [27]) et de De More *et al.* (NASA 1997 [24] et 2000 [25]), un mécanisme à jour décrivant la chimie inorganique et celle du méthane a été construit. Il contient 32 espèces et 76 réactions. Ce schéma est ajouté aux schémas d'oxydation des COV produits par le générateur.

Une sélection de COV anthropiques primaires a été retenue sur la base de Derwent et Jenkin (1991 [139]). Elle a été choisie de manière à être représentative de la diversité des COV émis. Trois composés biogéniques ont été ajoutés à cette liste de COV primaires. Ils représentent les deux familles majoritaires identifiées dans les émissions biogéniques : isoprène et monoterpènes.

L'objet de ce travail est de tester les réductions de schémas chimiques dans des conditions réalistes. Il nous est donc apparu indispensable, au vu de la part prise par les aromatiques dans la réactivité des masses d'air en atmosphères polluées d'inclure ces composés. Le générateur automatique de schémas chimiques ne traite pas en l'état actuel les composés cycliques. Pour ces composés, les paramétrisations de Carter SAPRC 1999 ont été employées et les produits secondaires de ces paramétrisations ont été traités par le générateur.

La sélection de composés émis a été utilisée en entrée du générateur automatique de schéma d'oxydation des COV dans la troposphère. Le générateur a été utilisé dans une configuration particulière permettant de réduire la dimension (nombre d'espèces et de réactions) des schémas chimiques. Cette 'pré-réduction' repose sur le remplacement des espèces de 3<sup>ème</sup> génération par des isomères de fonction déjà produits lors de l'écriture du même schéma par le générateur. Au préalable, il a été vérifié, pour l'oxydation de l'isoprène et de l'hexane, que cette 'pré-réduction' n'affectait pas significativement la nature des composés secondaires, ni les bilans des espèces inorganiques impliquées dans l'oxydation des COV.

Le schéma de référence ainsi obtenu décrit la chimie de 67 COV primaires. Il comporte 359 860 espèces et 2 270 159 réactions. Les résultats obtenus avec ce schéma seront présentés page 124 après la description des différents scénarios et du modèle employé.

# Chapitre 4

## Les scénarios pour l'évaluation des réductions

Le générateur automatique nous a permis de développer un schéma chimique de référence permettant d'évaluer les biais induits par la réduction des schémas chimiques et construire ainsi un schéma chimique adapté aux modèles multi-échelles.

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, la chimie active diffère d'un milieu à un autre en fonction de paramètres physiques du milieu et de la disponibilité en composés oxydables et oxydes d'azote. Il est donc nécessaire, pour tester les différentes chimies actives, de se placer dans de multiples cas couvrant l'ensemble des situations troposphériques pertinentes pour l'étude du système Ox-VOC-NO<sub>x</sub>.

Pour reproduire la variabilité chimique entre les différents milieux, il est nécessaire d'identifier les variables qui conditionnent les régimes chimiques. Ces variables sont : les rapports de concentrations des différentes espèces, la température et le flux actinique.

Outre la chimie, les rapports de concentrations vont dépendre de l'état initial de l'atmosphère, des émissions anthropiques et biogéniques, du dépôt sec de ces espèces et des quantités transportées par advection ou convection. Quant à la température et au flux actinique, ils sont fonctions notamment, de l'heure, de la saison, de l'altitude, de l'endroit géographique considéré et de la nébulosité.

Ce chapitre a pour objectif de décrire le modèle gérant ces variables et les scénarios développés pour représenter les différents régimes chimiques. Le but de ces scénarios n'est pas de simuler des cas réels mais uniquement d'éprouver le réalisme du mécanisme chimique construit dans des situations réalistes.

### 4.1 Le modèle de boîtes

Pour reproduire les variations de ces paramètres, nous avons choisi d'utiliser un modèle de boîtes. Ce modèle simple permet de simuler différentes conditions typiques de situations atmosphériques réelles associées aux différents régimes chimiques tout en autorisant la résolution de très vastes schémas chimiques. Le modèle utilisé comprend deux boîtes superposées qui représentent la couche limite et la couche résiduelle. Chacune des deux couches est supposée



instantanément bien mélangée.

La couche inférieure, ayant pour but de représenter la couche limite, est soumise aux émissions de composés de sources anthropiques et biogéniques et aux phénomènes de dépôt sec. Les deux couches peuvent être soumises à un balayage par de l'air advecté. La hauteur de la limite entre ces deux couches, paramètre clé puisqu'il conditionne le volume dans lequel sont diluées les émissions, varie selon un profil diurne. Lorsque la hauteur de couche ne varie pas, il n'y a aucun échange entre les deux boîtes. Lorsque celle-ci s'élève, les espèces de la couche du haut sont incorporées dans la couche du bas. Inversement, lors de la diminution de la hauteur de couche de mélange, les espèces de la couche du bas sont transférées dans la couche supérieure.

L'équation gouvernant la variation des concentrations dans la boîte inférieure est :

$$\frac{dC_i}{dt} = \underbrace{\frac{q_i}{h}}_{\text{Émission}} + \underbrace{R_i}_{\text{Chimie}} - \underbrace{\frac{v_d}{h}C_i}_{\text{Dépôt}} + \underbrace{\frac{u}{\Delta x}(C_i^0 - C_i)}_{\text{Advection}} + \underbrace{\frac{1}{h} \frac{dh}{dt}(C_i^a - C_i)}_{\text{Variation de la hauteur de couche si } \frac{dh}{dt} > 0}$$

avec  $h$ , la hauteur de la limite entre les deux boîtes [cm]

$C_i^a$ , la concentration de l'espèce  $i$  dans la boîte du dessus [molécule.cm<sup>-3</sup>]

$q_i$ , le flux surfacique dans la boîte pour les espèces primaires [molécule.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>]

$R_i$ , représente le terme net lié aux réactions de production et consommation de l'espèce  $i$  [molécule.cm<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>]

$v_d$ , la vitesse de dépôt de l'espèce  $i$  [cm.s<sup>-1</sup>]

$u$ , la vitesse du vent [cm.s<sup>-1</sup>]

$\Delta x$ , la dimension horizontale de la boîte [cm]

$C_i^0$ , la concentration de  $i$  à l'extérieur de la boîte [molécule.cm<sup>-3</sup>]

Pour la boîte du haut, seuls les termes liés à la chimie et à l'échange entre les deux couches, le cas échéant, vont intervenir.

La résolution numérique des équations différentielles  $dC_i/dt$  est effectuée par le solveur two-step (Verwer 94 [143][144]).

## 4.2 Les scénarios retenus

L'objectif de ces tests est de définir les biais induits dans les concentrations simulées par la réduction des schémas chimiques. Nous avons pour cela dû utiliser et construire des scénarios faisant varier les domaines de concentrations et les paramètres physiques dans des intervalles réalistes. Ces scénarios doivent nous permettre de considérer la chimie propre aux différents régimes chimiques. Ils n'ont pour autant pas vocation à simuler des cas réels mais uniquement réalistes du point de vue de la chimie.

Nous avons choisi d'utiliser le modèle de boîte dans deux configurations différentes :

◇ **Évolution d'une masse d'air soumise à l'émission de précurseurs**

La première est une configuration dans laquelle la boîte représente un volume fixe dans l'espace, soumis à l'advection d'une masse d'air propre. Pour tester la capacité du schéma chimique à reproduire la production d'ozone au fur et à mesure des réductions, un flux d'émissions surfaciques est ajouté comme source de précurseurs. Deux scénarios de ce type ont été employés :

★ urbain advecté  $\begin{matrix} \nearrow & \text{été} \\ \searrow & \text{hiver} \end{matrix}$

Ce scénario représente des masses d'air soumises à de fortes émissions anthropiques de COV et de NOx et balayées en permanence par une masse d'air de type rural. Ce renouvellement correspond à un temps de résidence de la masse d'air dans la boîte de 6 heures (ce qui correspond à peu près à une boîte de 200 km balayée par un vent de  $10 \text{ m.s}^{-1}$ ).

★ régional advecté  $\begin{matrix} \nearrow & \text{été} \\ \searrow & \text{hiver} \end{matrix}$

Ce scénario représente l'évolution de masses d'air au dessus de zones rurales habitées, c'est à dire soumises à la fois à des émissions biogéniques et anthropiques. Ces masses d'air sont balayées en permanence par une masse d'air de type rural avec un temps de résidence de la masse d'air dans la boîte de 36 heures (ce qui correspond à peu près à une boîte de 1300 km balayée par un vent de  $10 \text{ m.s}^{-1}$ ).

◇ **Relaxation d'une masse d'air sans réalimentation**

Dans la seconde configuration, l'air, chargé en précurseurs, évolue au dessus d'une zone sans émission. Trois scénarios de ce type ont été développés :

★ Évolution libre d'une masse d'air polluée  $\begin{matrix} \nearrow & \text{été} \\ \searrow & \text{hiver} \end{matrix}$

Ce scénario a pour objectif de tester la chimie à bas niveaux de NOx. Il sera intitulé dans la suite de ce travail "panache continental".

★ Évolution libre d'une masse d'air polluée à basses pression et température

Ce scénario représente l'évolution d'une masse d'air chargée en précurseurs injectée dans des conditions de type troposphère libre. Cette masse d'air n'est pas soumise au dépôt et évolue sans réalimentation. Les conditions de photolyse, la teneur en eau  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{vap}}$ , la température et la pression sont représentatives des conditions que l'on peut trouver à 5km d'altitude. Nous avons utilisé les température, pression et humidité relative tabulées dans l'*US Standard Atmosphere* [22] : 256K et 540.5mbar. Ce scénario n'a pas pour vocation d'être typique des situations de troposphère libre, mais simplement de situer les écarts liés aux réductions dans des conditions physiques particulières. Nous l'identifierons cependant dans la suite de ce travail par l'intitulé "troposphère libre".

★ Relaxation d'une masse d'air marine sans réalimentation

L'une des réductions de la dimension des schémas chimiques consiste à réduire le nombre de classes de réactivité pour les réactions de recombinaisons des peroxy. Madronich et Calvert (1990 ([100])) ont montré l'importance de la prise en compte de ces réactions dans un scénario développé à cet effet. Nous avons choisi d'utiliser ce scénario pour tester la réduction du nombre de classes de peroxy.

Pour chacun des scénarios, il est nécessaire de définir :

- la variation de hauteur de la couche de mélange
- l'évolution de la température, de la pression et du contenu en eau
- les vitesses de dépôt
- les constantes de photolyse
- les concentrations initiales et les concentrations de l'air advecté
- les flux d'émissions de COV et NOx.

Les scénarios advectés (urbains et régionaux) ont été développés sur la base des travaux de Aumont *et al.* 2003 [18], Bey 1997 [145] et Bey *et al.* 2001 [33][146].

Les paramètres physiques et chimiques employés dans les différents scénarios sont réunis dans le tableau 4.1 et décrits ci-après.

TAB. 4.1 – Principales caractéristiques des forçages physiques utilisés dans les différents scénarios

Forçage Physique	Scénarios urbain et régional (advectés)		Marin	Remarques
	Conditions Estivales	Conditions Hivernales		
Variation de l'épaisseur de la couche de mélange	150 à 1000 mètres	150 à 500 mètres	1500 mètres (fixe)	Croissance linéaire sur $\sim 7$ heures après le lever du soleil - Décroissance sur 1/2 h avant la tombée de la nuit
Température couche de mélange	293 $\pm$ 8.3K	276 $\pm$ 3K	288K	Profil journalier sinusoïdal, maximum à 13h30
Température couche résiduelle	283K	273K	-	
Pression	Calculée à partir de l'équation hydrostatique		1013 mbar	Pour le scénario à 5km, valeur de l' <i>US standard atmosphere</i> [22] : 540.5 mbar
Humidité relative	66.5 $\pm$ 23%	85 $\pm$ 10%	60%	Profil journalier sinusoïdal, maximum nocturne
Résistances de surface pour le dépôt	Représentative du milieu de l'été, végétation luxuriant	Représentative de la fin de l'automne, après le gel, sans neige au sol	Surface couverte d'eau	Vitesses de dépôt calculées sur la base du modèle de Wesely 1989 [147] (voir annexe page 199)
Variation de l'angle zénithal	21 juillet 1996	21 novembre 1996	21 mars 1996	Fréquences de photolyse calculées à partir du modèle TUV de Madronich et Flocke (1998 [148])

### 4.2.1 Forçages Physiques (Température, pression et contenu en eau)

La température et la pression interviennent sur la cinétique chimique des réactions dont la constante cinétique est donnée par une expression de type Arrhenius ou de type Fall-off. Le contenu en eau agit sur la capacité du milieu à produire des radicaux OH (photolyse de  $O_2$  suivie de la réaction de  $O^1D$  avec  $H_2O$ ). Les choix effectués pour ces paramètres sont réunis dans le tableau 4.1.

Les profils sinusoïdaux ont une équation du type :  $A = A_{moy} + \text{amplitude} \times \sin(\omega t + \Phi)$

avec  $A_{moy}$  = valeur moyenne de A

amplitude = amplitude de variation de A autour de  $A_{moy}$  (dans l'unité de A)

t = temps solaire local (en secondes)

$\omega = 2\pi/\text{période} = 2\pi/(24 \times 3600)$  (en secondes $^{-1}$ )

$\Phi = (\pi/2) - \omega \times t_{max}$

$t_{max}$  = heure du maximum de A (en secondes)

Les paramètres  $t_{max}$ ,  $A_{moy}$  et amplitude proviennent des travaux de Derwent et Jenkin (1991 [139]).

Les profils journaliers des forçages physiques employés pour les scénarios soumis à l'advection sont représentés sur la figure 4.1.

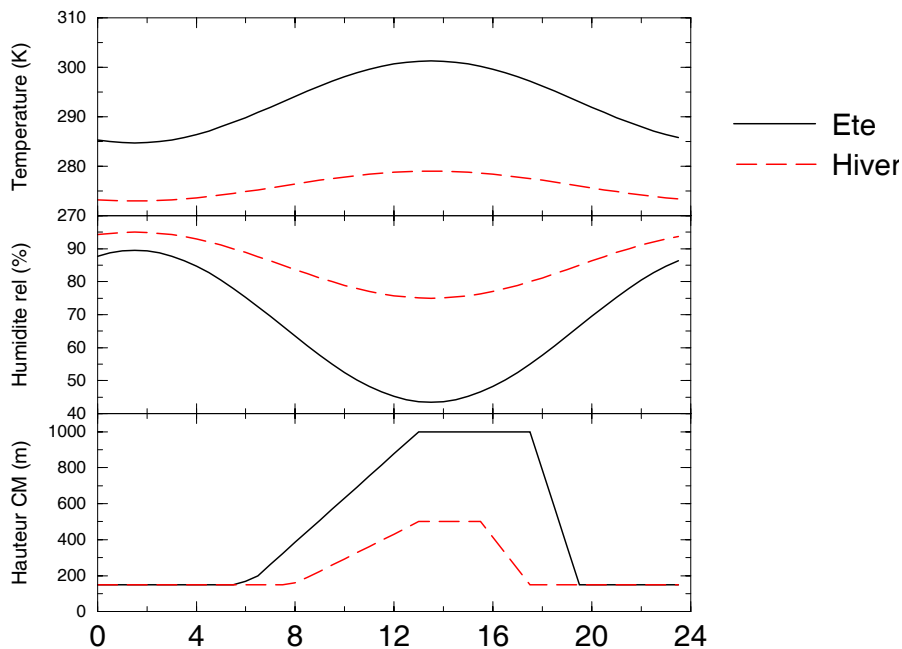


FIG. 4.1 – Variation diurne des paramètres physiques pour les scénarios advectés

### 4.2.2 La photolyse

Pour toutes les espèces photolysables, il est nécessaire de disposer des fréquences de photolyses. Pour une espèce  $i$ , la fréquence de photolyse s'exprime par :

$$J_i = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_i(\lambda) \phi_i(\lambda) I(\lambda) d\lambda$$

avec  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ , les limites du domaine spectral considéré

$\sigma_i(\lambda)$ , la section efficace d'absorption de l'espèce  $i$  [ $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ ]

$\phi_i(\lambda)$ , le rendement quantique de l'espèce  $i$  [ $\text{molécule} \cdot \text{photon}^{-1}$ ]

$I(\lambda)$ , le flux actinique solaire [ $\text{photons} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$ ]

Nous avons vu au chapitre 2.4.2.5 la manière dont ont été sélectionnés, pour chaque espèce, les sections efficaces et rendements quantiques. Les flux actiniques et fréquences de photolyse ont été calculés à l'aide du modèle TUV de Madronich et Flocke (1998 [148]). Les profils d'aérosols et coefficients d'extinction utilisés sont construits sur la base de ceux recommandés par le rapport de la commission radiation du World Climate Programme (1986 [149]), détaillés dans le tableau suivant.

Scénario	Couche (km)	Type d'aérosol	Coefficient d'extinction (550 nm) $\text{km}^{-1}$
Urbain	0-2	urbain/industriel	0.5
	2-12	continental	0.0025
Régional	0-2	urbain/industriel	0.25
	2-12	continental	0.0025
Marin	0-2	maritime	0.025
	2-12	continental	0.0025
Troposphère libre	0-2	continental	0.1
	2-12	continental	0.0025

### 4.2.3 Les conditions initiales et l'air advecté

Les concentrations initiales (et advectées le cas échéant) employées pour les différents scénarios sont réunies dans le tableau 4.2.

Pour les scénarios advectés (urbain et régional), les concentrations initiales et celles présentes dans l'air advecté correspondent à celles utilisées par Aumont *et al.* (2003 [18]).

Pour le scénario marin de Madronich et Calvert (1990 [100]), les concentrations initiales sont celles préconisées par les auteurs.

Dans le cas du **scénario d'évolution de la masse d'air chargée en précurseurs** qui évolue sans réalimentation, les concentrations initiales des espèces inorganiques ( $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) et la quantité initiale de carbone organique proviennent de la simulation du scénario régional. Ces concentrations correspondent aux concentrations simulées après cinq jours, à midi.

Pour la spéciation en COV, il était nécessaire de pouvoir la conserver d'un schéma chimique à un autre quelque soit son niveau de réduction. La charge totale de COV a été répartie sur

TAB. 4.2 – Concentrations initiales dans les différents scénarios (en molécule.cm<sup>-3</sup>)

Scénario →	Urbain et Régional (a)	Panache continental		Marin (b)
		été	hiver	
O <sub>3</sub>	1.0×10 <sup>12</sup>	1.3×10 <sup>12</sup>	7.2×10 <sup>11</sup>	5×10 <sup>11</sup>
NO	6.25×10 <sup>8</sup>	4.4×10 <sup>9</sup>	5.3×10 <sup>10</sup>	0
NO <sub>2</sub>	6.25×10 <sup>9</sup>	2.1×10 <sup>10</sup>	1.4×10 <sup>11</sup>	1.5×10 <sup>8</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.5×10 <sup>10</sup>	3.2×10 <sup>10</sup>	1.6×10 <sup>10</sup>	2.5×10 <sup>10</sup>
SO <sub>2</sub>	2.5×10 <sup>10</sup>	1.2×10 <sup>11</sup>	2.8×10 <sup>11</sup>	
CH <sub>4</sub>	4.0×10 <sup>13</sup>	4.0×10 <sup>13</sup>	4.1×10 <sup>13</sup>	4.14×10 <sup>13</sup>
CO	5.0×10 <sup>12</sup>	5.8×10 <sup>12</sup>	6.7×10 <sup>12</sup>	3.12×10 <sup>12</sup>
PAN	2.0×10 <sup>9</sup>	0	0	1.5×10 <sup>8</sup>
CH <sub>2</sub> O	inclus dans COV <sub>tot</sub>	5.0×10 <sup>10</sup>	3.4×10 <sup>10</sup>	
COV <sub>tot</sub> (c)	6.4×10 <sup>11</sup>	9.5×10 <sup>11</sup>	1.8×10 <sup>12</sup>	1.13×10 <sup>11</sup>
Spéciation COV urbain	Aumont <i>et al.</i> 2003	masse d'air à midi, 5ème jour simulé régional advecté (voir texte)		15 COV, spéciation Madronich et Calvert 1990

(a) Scénarios développés sur la base de Aumont *et al.* 2003, seule la spéciation en COV a été modifiée

(b) Scénario développé sur la base de Madronich et Calvert 1990

(c) Conditions initiales et aux limites de COV exprimées en C.cm-3

les COV primaires uniquement, en utilisant les ratios à midi au 5ème jour de la simulation "régionale-été".

Pour le scénario de troposphère libre, les concentrations initiales sont celles du scénario d'évolution de la masse d'air chargée en précurseurs mais recalculées à l'aide de la loi des gaz parfaits pour une température de 256 K et 540.5 mbar.

#### 4.2.4 Les émissions

Seuls les scénarios urbain et régional sont soumis à des émissions. Nous avons présenté au chapitre 3.3 la spéciation choisie en COV primaires pour construire le schéma de référence. Ces différents COV qu'ils soient d'origines anthropique ou naturelle sont émis selon des profils diurnes dépendant de l'intensité des activités humaines et biogéniques. Concernant les quantités totales émises, les émissions employées sont celles de Aumont *et al.* (2003 [18]) tabulées ci-dessous.

Scénario ↓	COV (1)	COV bio (1)	CO (1)	NOx (2)	Spéciation COV
Urbain (a)	1.2×10 <sup>13</sup>	0	1.5×10 <sup>13</sup>	2.5×10 <sup>12</sup>	sur la base du protocole
Régional (a)	7.2×10 <sup>11</sup>	1.1×10 <sup>12</sup>	9.0×10 <sup>11</sup>	1.5×10 <sup>11</sup>	CMD-EUROTRAC-2
Panache continen- tal	Pas d'émission				
Marin	Pas d'émission				

(a) Scénarios développés sur la base de Aumont 03, seule la spéciation en COV a été modifiée

(1) Émissions de NMHC, COV biogéniques et CO exprimées en C.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>

(2) NOx (molécule.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) émis à 90% sous forme de NO et 10% sous forme de NO<sub>2</sub>

### ◇ Répartition horaire des émissions anthropiques

Cette répartition est celle retenue par Bey (1997 [145]) basée sur un lissage du profil de Hough (1986 [150]). Il est présenté pour les émissions de NO sur la figure 4.2.

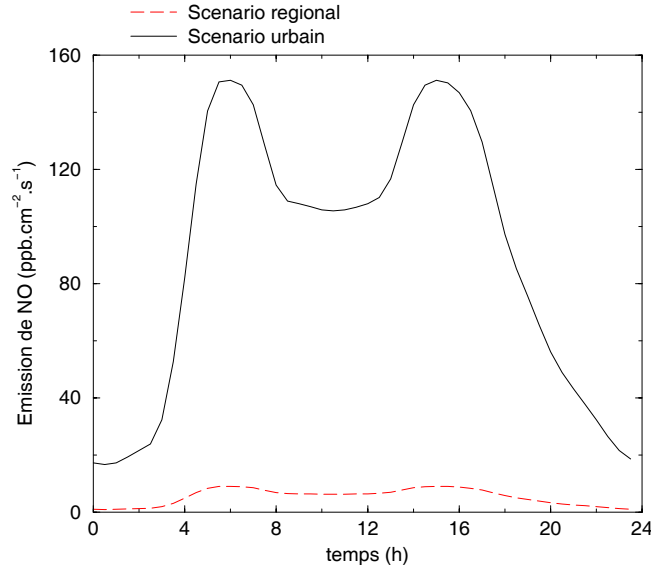


FIG. 4.2 – Émissions de NO dans les scénarios estivaux urbain et régional

### ◇ Répartition horaire des émissions biogéniques

A l'échelle de la journée, l'émission de COV biogéniques par la végétation dépend directement de l'ensoleillement et de la température (Guenther *et al.* 2000 [151]). En pratique, les paramétrisations employées sont celles sélectionnées par Bey (1997 [145]) :

- pour les terpènes, le profil d'émission varie uniquement avec la température selon le profil de Vogel *et al.* (1995 [152])

$$C_i = \exp[0.07(T - 30)]$$

- pour l'isoprène, le profil d'émission dépend de la température et du flux actinique comme préconisé par Guenther *et al.* (1993 [153])

$$C_{isoprène} = C_T \times C_L$$

avec  $C_T$ , l'influence de la température =  $\frac{\exp[C_{T1}(T - T_S)/RTT_S]}{1 + \exp[C_{T2}(T - T_M)/RTT_S]}$

$$C_{T1} = 95000 \text{ J.mole}^{-1}$$

$$C_{T2} = 230000 \text{ J.mole}^{-1}$$

$$T_M = 314 \text{ K}$$

$$T_S = 303 \text{ K, température standard à laquelle les flux d'émissions sont spécifiés}$$

$$R = 8.32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}, \text{ constante des gaz parfaits}$$

$$C_L, \text{ l'influence de l'ensoleillement} = \frac{\alpha C_{L1} L}{\sqrt{1 + \alpha^2 L^2}}$$



$L$  = radiations photosynthétiquement actives (PAR) en  $\mu\text{moles de photons.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$

$\alpha$  = constante = 0.0027

$C_{L1}$  = constante = 1.066

La figure 4.3 présente les émissions quotidiennes d'isoprène et d' $\alpha$ -pinène dans le scénario régional calculées à partir de ces paramétrisations.

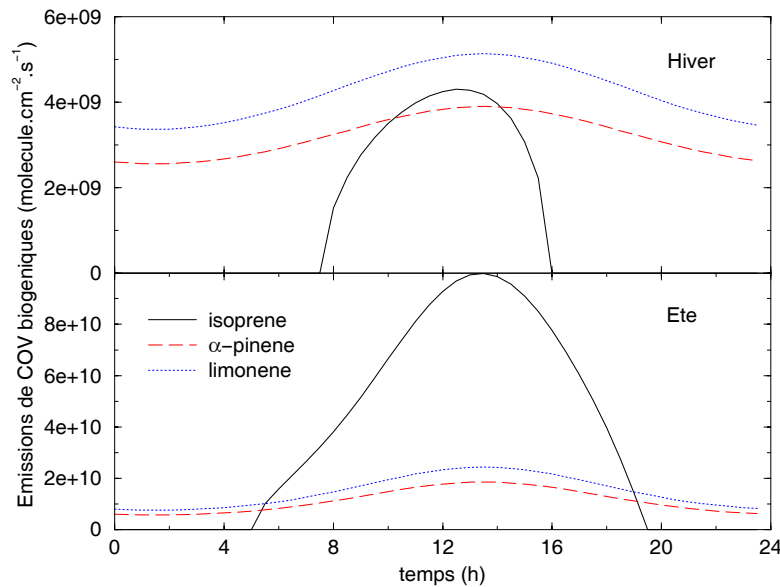


FIG. 4.3 – Émissions d'isoprène, d' $\alpha$ -pinène et de limonène dans le scénario régional pour les conditions hivernales et estivales

### 4.3 Évaluation du schéma de référence

On peut regrouper les scénarios présentés précédemment en deux catégories :

- les scénarios advectés (urbain et régional) dont la vocation est de reproduire des cas typiques de production d'ozone à proximité des sources
- les scénarios de relaxation de masse d'air chargée en précurseurs dans lesquels on utilise le modèle de boîte dans une configuration lagrangienne. Dans ces scénarios, en l'absence de réalimentation, les oxydes d'azote vont peu à peu décroître puisqu'ils vont se déposer soit directement sous forme de  $\text{NO}_x$  soit après avoir été oxydés en  $\text{HNO}_3$ . Ces scénarios vont alors nous permettre d'observer les différences de comportements lors des réductions pour une chimie bas- $\text{NO}_x$ . Dans le scénario de type "troposphère libre", pour lequel les espèces ne sont pas soumises au dépôt, c'est la chimie à basse température et basse pression qui sera testée.

Avant d'évaluer les réductions de schémas chimiques, il a été nécessaire de vérifier la validité du schéma de référence. En effet, si l'automatisation de l'écriture de schémas chimiques permet l'écriture de vastes schémas chimiques et leur remise à jour rapide (notamment en cas d'erreur typographique), elle ne permet pas d'écarter toute erreur lors de la saisie manuelle

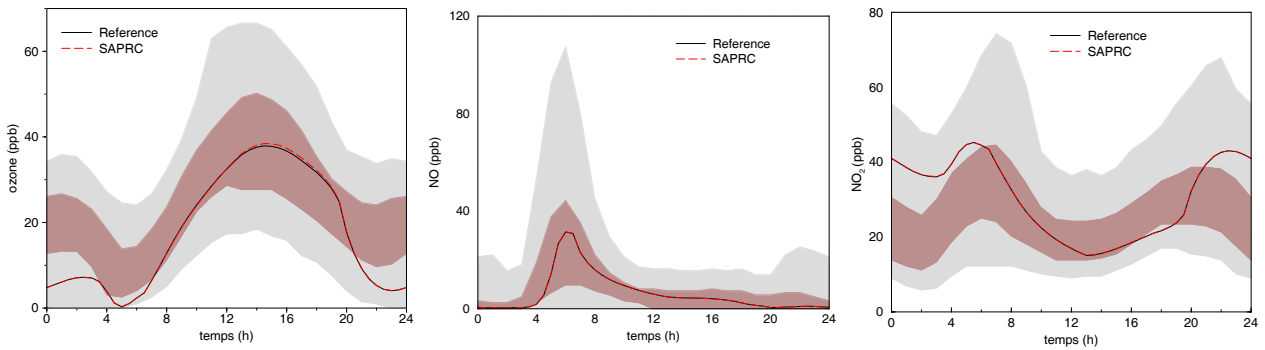
des données d'entrée (constantes cinétiques ou relations structure-réactivité). Par ailleurs, la taille du schéma chimique de référence écarte la possibilité d'une vérification de chacune des réactions. Pour éliminer la possibilité d'erreurs grossières dans les schémas issus du générateur, il a donc été nécessaire de vérifier que les valeurs simulées sur des cas typiques correspondaient aux valeurs typiques mesurées. Pour cela, nous avons comparé les concentrations d'ozone et de NOx simulées aux concentrations mesurées par le réseau de surveillance de la qualité de l'air sur l'agglomération parisienne (AIRPARIF<sup>1</sup>). Les graphiques ci-après représentent, en plus des profils journaliers simulés avec les schémas de référence, les percentiles 5, 25, 75 et 95 pour l'ozone et les NOx sur la station "Paris 18<sup>eme</sup>" pour les comparaisons des scénarios de type "urbain" et sur la station "Rambouillet" pour les comparaisons des scénarios de type "régional". Ces percentiles ont été calculés à partir des valeurs mesurées depuis 1993. Pour l'hiver, les percentiles sont calculés à partir des données enregistrées de novembre à février et pour l'été, les valeurs utilisées sont celles mesurées entre mai et août.

A titre de comparaison, nous avons également effectué des simulations sur l'ensemble des scénarios avec le schéma chimique de Carter SAPRC99. Ce schéma chimique comprend le schéma de base proposé par Carter et les paramétrisations des réactions d'initiation de SAPRC99 pour chacun des composés primaires de la spéciation que nous avons décrite page 91. Pour n'observer que les différences liées à la chimie organique, nous avons remplacé la chimie inorganique du schéma SAPRC99 par le mécanisme inorganique décrit au chapitre 3.1. Il comprend, dans cette configuration, 143 espèces et 320 réactions

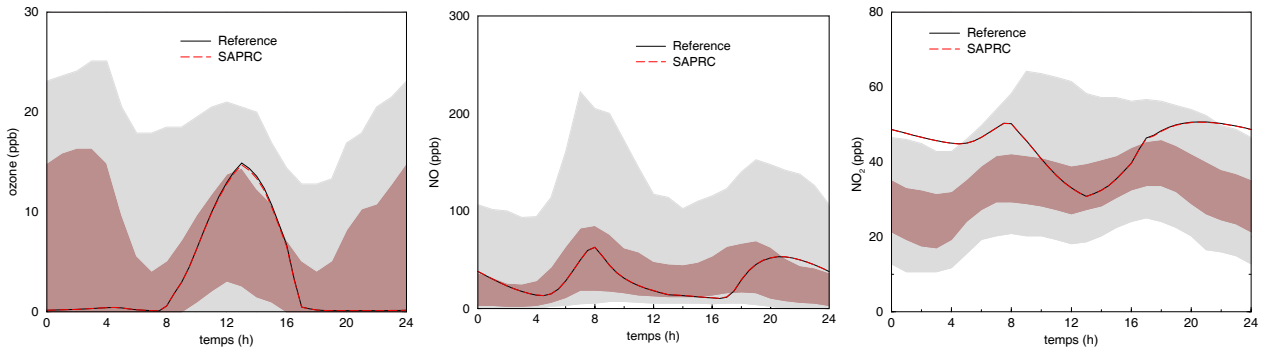
---

<sup>1</sup> données disponibles à <http://www.airparif.asso.fr/>

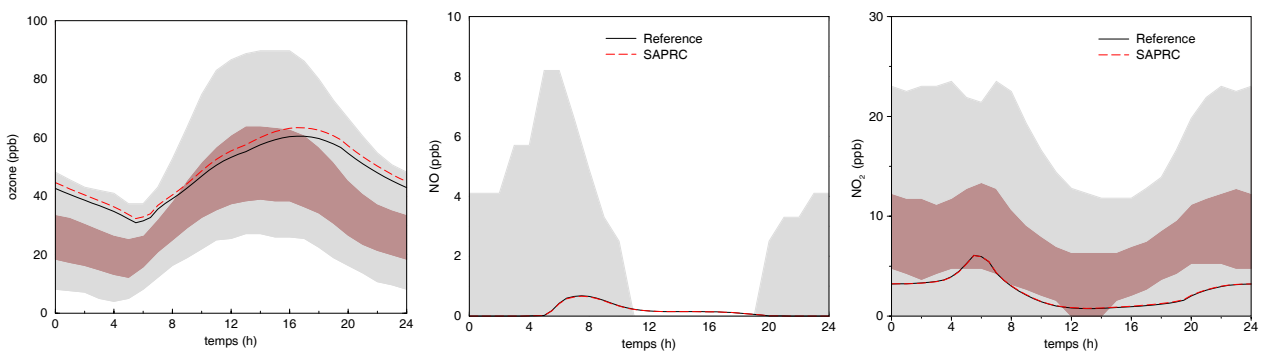
## ★ Scénario Urbain Advecté Été



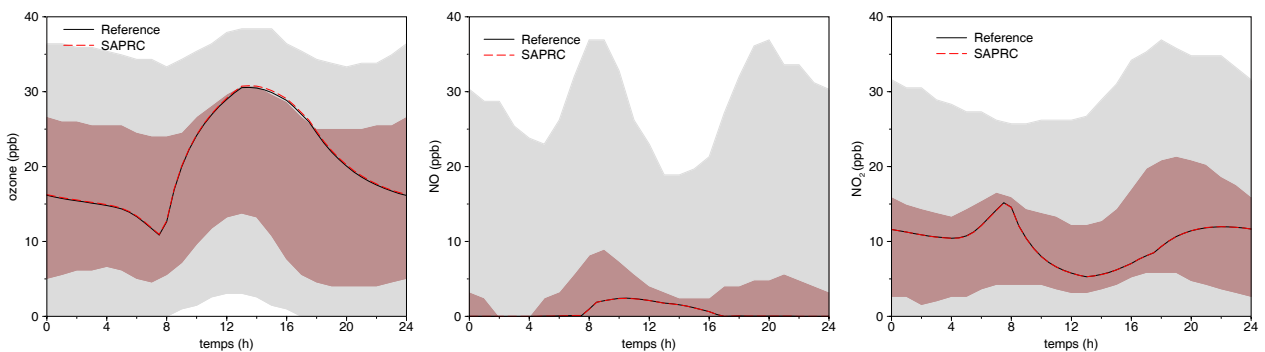
## ★ Scénario Urbain Advecté Hiver



## ★ Scénario Régional Advecté Été



## ★ Scénario Régional Advecté Hiver



Concentrations d' $O_3$ , de  $NO$  et de  $NO_2$  simulées pour les différents scénarios advectés. Les enveloppes hautes et basses en gris pâle représentent les percentiles 5 et 95. Les limites de l'enveloppe foncée représentent les percentiles 25 et 75.

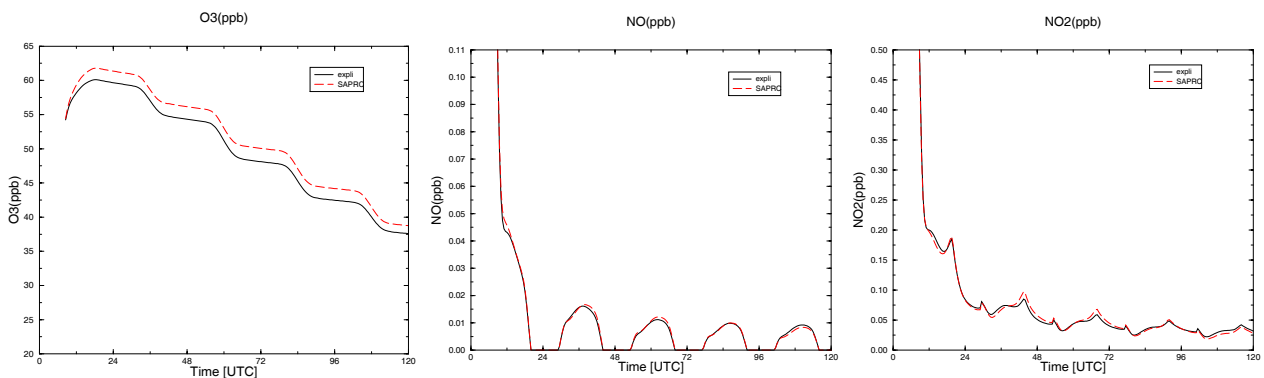
Dans le cas régional en hiver, les percentiles 5, 25, 50 et 75 sont en dessous du seuil de détection (2.5 ppb) pour  $NO$ . Ces percentiles ne sont pas représentés sur le graphique concerné.

L'accord général avec les valeurs obtenues en utilisant SAPRC99 permet d'écartier la potentialité d'erreur grossière dans les schémas issus du générateur. Elles montrent également que les scénarios construits pour représenter les épisodes de production d'ozone en aval des sources reflètent correctement les profils typiques mesurés pour l'ozone et les NOx dans des sites urbain et régionaux.

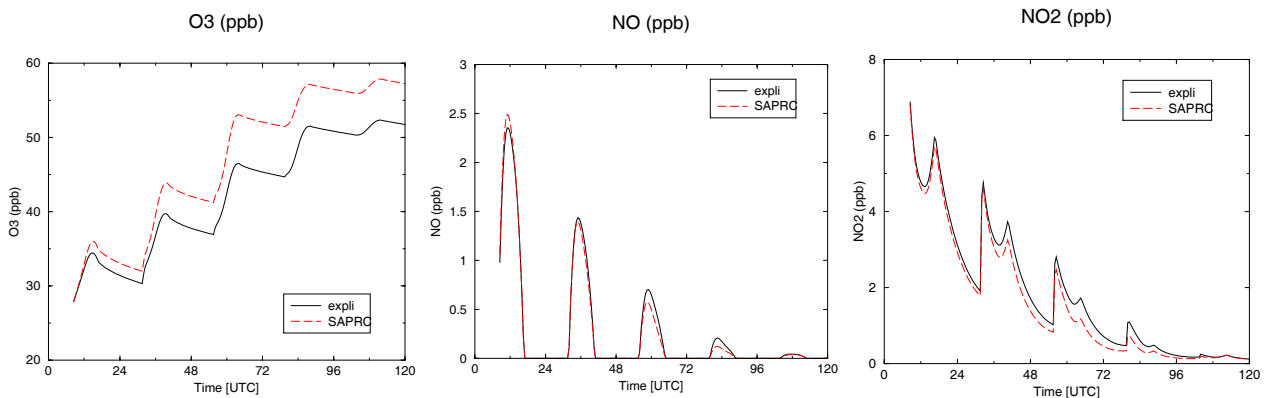
Pour les scénarios de relaxation de masses d'air sans émission, les niveaux de NOx atteints sont très bas (50 ppt et 200 ppt respectivement pour le cinquième jour simulé dans le scénario estival et le scénario hivernal). A ces faibles niveaux, il y a concurrence entre les réactions des peroxy avec NO et avec HO<sub>2</sub> et RO<sub>2</sub>. Ces scénarios permettront alors de tester les réductions pour ces conditions particulières.

Pour les scénarios soumis en permanence à des émissions de précurseurs (urbains et régional), ces simulations mettent en évidence des concentrations simulées très proches en terme d'ozone et de NOx avec le schéma de référence et avec celui de Carter. Néanmoins, comme l'on pouvait s'y attendre, des différences plus importantes sont observées sur les scénarios dans lesquels des masses d'air évoluent sans réalimentation. En effet, le schéma SAPRC est un schéma dont l'objectif principal est la simulation d'épisodes de pollution photooxydante à l'échelle régionale. Les différences les plus importantes sont observées pour les NOx dans le scénario à 5km d'altitude.

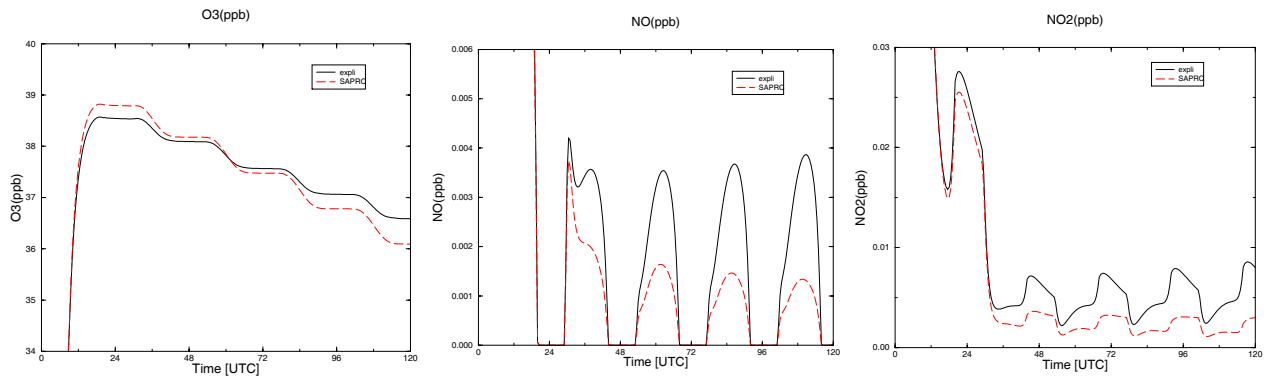
#### ★ Scénario panache continental en été



#### ★ Scénario panache continental en hiver



★ Scénario évolution en conditions de troposphère libre



## 4.4 Conclusion

Pour évaluer les biais induits sur la chimie par les réductions des schémas chimiques, nous avons choisi d'utiliser un modèle de boîte sur des scénarios de type eulérien et lagrangien. Quatre principaux scénarios ont été retenus de manière à couvrir au mieux la gamme de variation des paramètres physiques et des concentrations en précurseurs dans la troposphère aux latitudes moyennes de l'hémisphère nord.

Le réalisme de ces scénarios et la fiabilité du schéma de référence ont ensuite été évalués. Il a ainsi été vérifié que :

- les scénarios permettent de couvrir les teneurs en NO<sub>x</sub> typiques de l'atmosphère et notamment de tester les réductions sur des teneurs en NO<sub>x</sub> particulièrement faibles
- le schéma de référence, dans des scénarios réalistes de production d'ozone, reproduit correctement les concentrations typiques observées pour ce type de situations. La possibilité d'erreurs flagrantes dans les schémas issus du générateur a ainsi pu être écartée.

Nous avons également pu, au travers de ces test préliminaires, constater qu'un schéma tel que SAPRC99 [31] construit pour la simulation d'épisodes régionaux de pollution oxydante, n'est pas adapté pour couvrir l'ensemble des situations troposphériques et diverge significativement par rapport à un schéma explicite pour les conditions pauvres en NO<sub>x</sub>.

# Chapitre 5

## Les réductions

### 5.1 Objectif des réductions

L'objectif de cette partie est de tester la validité de la représentation de la chimie dans différents schémas réduits par rapport à celle du schéma de référence. Ce chapitre décrit les hypothèses de réductions et les biais qu'elles induisent pour différents milieux. Il présente les réductions, leurs mises en œuvre et leur automatisation et les résultats pour les différents scénarios décrits dans le chapitre précédent.

Après avoir réduit le nombre de classes de réactivité pour les réactions de recombinaisons des peroxy (Niveau 1), trois principales méthodes de réduction ont été utilisées pour diminuer les dimensions du schéma chimique (illustré sur la figure 5.1) :

- l'écriture de la chimie radicalaire à l'aide d'opérateurs chimiques (Niveau 2a)
- l'agrégation des espèces primaires sous des espèces modèles (Niveau 2b)
- le remplacement des espèces secondaires par des espèces de mêmes fonctionnalités chimiques (Niveau 3)

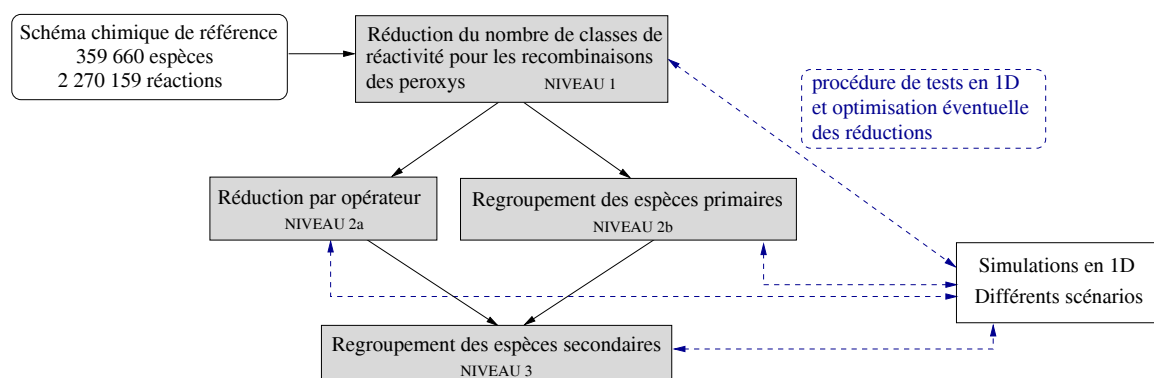


FIG. 5.1 – Organigramme général de la procédure de tests des réductions automatiques de schémas chimiques

## 5.2 Diminution du nombre de classes de peroxy

Dans le schéma de référence, 9 classes de réactivité sont considérées pour les réactions de recombinaisons des peroxy (décrit p. 61). Ce nombre élevé de classes de réactivité se justifie par la variation sur plusieurs ordres de grandeur des constantes de vitesse des réactions de recombinaisons des peroxy.

Ces réactions sont toutefois de faibles importances dans les milieux suffisamment riches en NOx dans lesquels les peroxy évoluent très majoritairement par réaction avec NO. Dans les milieux pauvres en NOx, dans lesquels les réactions de recombinaisons entre RO<sub>2</sub> deviennent importantes, c'est la réaction avec HO<sub>2</sub> qui domine.

Madronich et Calvert 1990 [100] ont étudié par modélisation numérique l'influence de la prise en compte de ces réactions pour des conditions bas-NOx telles que celles rencontrées dans la couche limite marine et l'Amazonie. Ils ont montré que la prise en compte de ces réactions conditionne, pour des conditions bas-NOx, la bonne représentation des concentrations de HO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, PANS, alcools et acides organiques.

Spécifiquement pour tester cette réduction, un des scénarios de Madronich et Calvert (1990) a été mis en œuvre. Ce scénario a la particularité d'être très pauvre en NOx et donc de mettre en évidence la sensibilité à la prise en compte des réactions de recombinaisons des peroxy. Il décrit une masse d'air marin évoluant librement, *i.e.* sans réapport de COV ou de NOx. Comme le précisent les auteurs de l'article, ce type de simulation, sans réalimentation et sans prise en compte des effets de dilution, représente une simple relaxation du système chimique depuis l'état initial et a pour objectif de contraster les différents mécanismes chimiques et de permettre de faire ressortir les origines de ces différences.

Pour ce scénario (détaillé au chapitre 4), l'oxydation de 15 COV a été écrite par le générateur :

- dans un premier schéma, l'ensemble des réactions de recombinaisons (pouvant être écrites par le générateur) sont prises en compte
- un schéma a été développé en regroupant les types de réactivités des peroxy
- un schéma a été mis en œuvre sans autre recombinaison que les réactions RO<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

La figure 5.2 représente les différentes parts dans l'évolution des peroxy simulés pour ce scénario avec le schéma le plus explicite.

Le jour, lorsque les quantités de peroxy sont maximales, on observe une nette prépondérance (de l'ordre de 70% à midi) des réactions des peroxy avec HO<sub>2</sub>. Les réactions de recombinaisons des peroxy (autres que CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) ont une part équivalente à celle des recombinaisons avec CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ce scénario permet de voir que même dans des conditions drastiques du point de vue du contenu en NOx, la part des recombinaisons RO<sub>2</sub> + R'O<sub>2</sub> n'atteint jamais 30%.

Le regroupement a été fait de la manière suivante :

- les acyls peroxy restent seuls dans leur classe en raison de leur grande réactivité à la fois avec eux mêmes et vis à vis des autres peroxy (Rappelons que pour les réactions

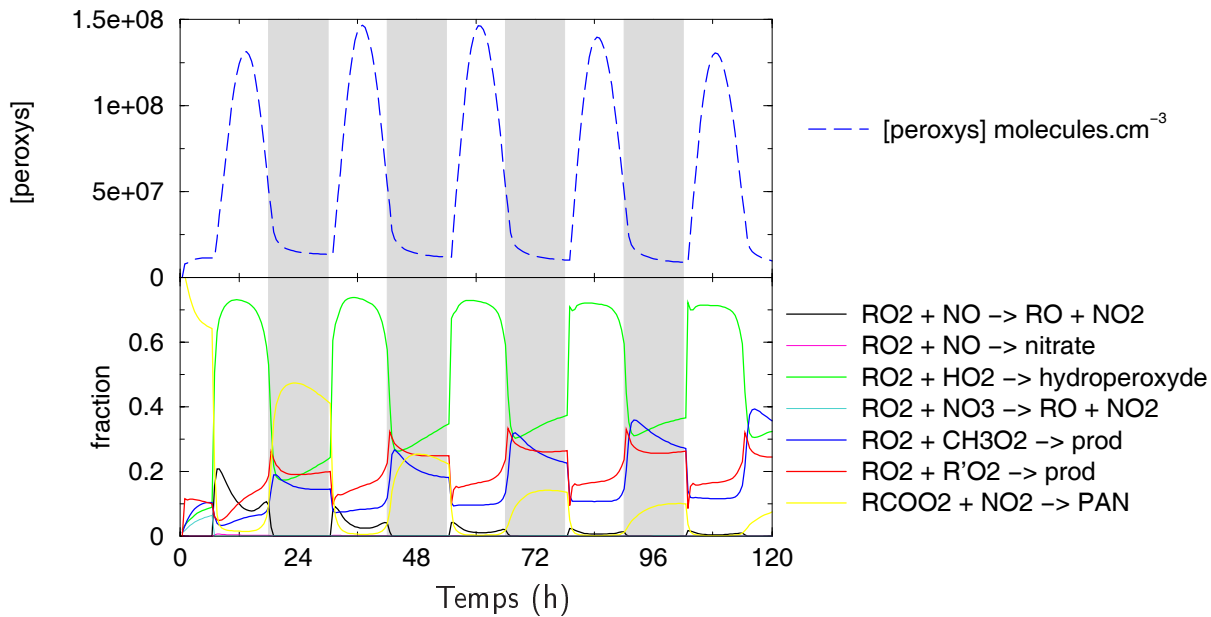


FIG. 5.2 – Ratios d'évolution des radicaux peroxy dans le scénario marin sans émission

$\text{RO}_2 + \text{RCO}_3$ , une constante de  $10^{-11}$  molécule $^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$  est systématiquement appliquée, voir page 65)

- les peroxy ayant une constante de *self-reaction* supérieure à  $10^{-13}$  molécule $^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$  à 298K sont réunis dans la classe des radicaux primaires ramifiés dont la constante de *self-reaction* est de  $1.2 \times 10^{-12}$  molécule $^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$  à 298K.
- les *self* et *cross-reactions* sont négligées pour les peroxy ayant une constante de *self-reaction* inférieure à  $10^{-13}$  molécule $^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$  à 298K.

Comme le montre la figure 5.2, les réactions  $\text{RO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$  ont, à elles seules, un poids quasiment équivalent aux recombinaisons  $\text{RO}_2 + \text{RO}_2$ . Quelle que soit la classe de réactivité à laquelle appartient le peroxy après réduction, les réactions  $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{RO}_2$  sont systématiquement prises en compte.

Les choix de regroupement sont réunis dans le tableau 5.1.

## Résultats

Les résultats obtenus avec les 9 classes de réactivité différentes d'une part, avec seulement 3 types de réactivité d'autre part et, à titre indicatif, sans prise en compte des réactions de recombinaisons (autres que  $\text{RO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$ ) sont présentées sur les figures 5.3 et 5.4.

### • Annulation des réactions $\text{RO}_2 + \text{RO}_2$

Il est important de souligner que l'objectif étant de réduire le nombre de classes de réactivité pour les  $\text{RO}_2$ , l'annulation des réactions  $\text{RO}_2 + \text{RO}_2$  s'est faite sans jamais annuler les réactions  $\text{RO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$ . On constate sur la figure 5.3 que la prise en compte des réactions de recombinaisons des peroxy n'a aucune incidence sur les concentrations simulées d'ozone (dans ces conditions). Madronich et Calvert (1990 [100]) précisent, pour cette simulation, que la réactivité des NMHC influe peu sur l'ozone en raison des faibles teneurs en  $\text{NO}_x$  et de la



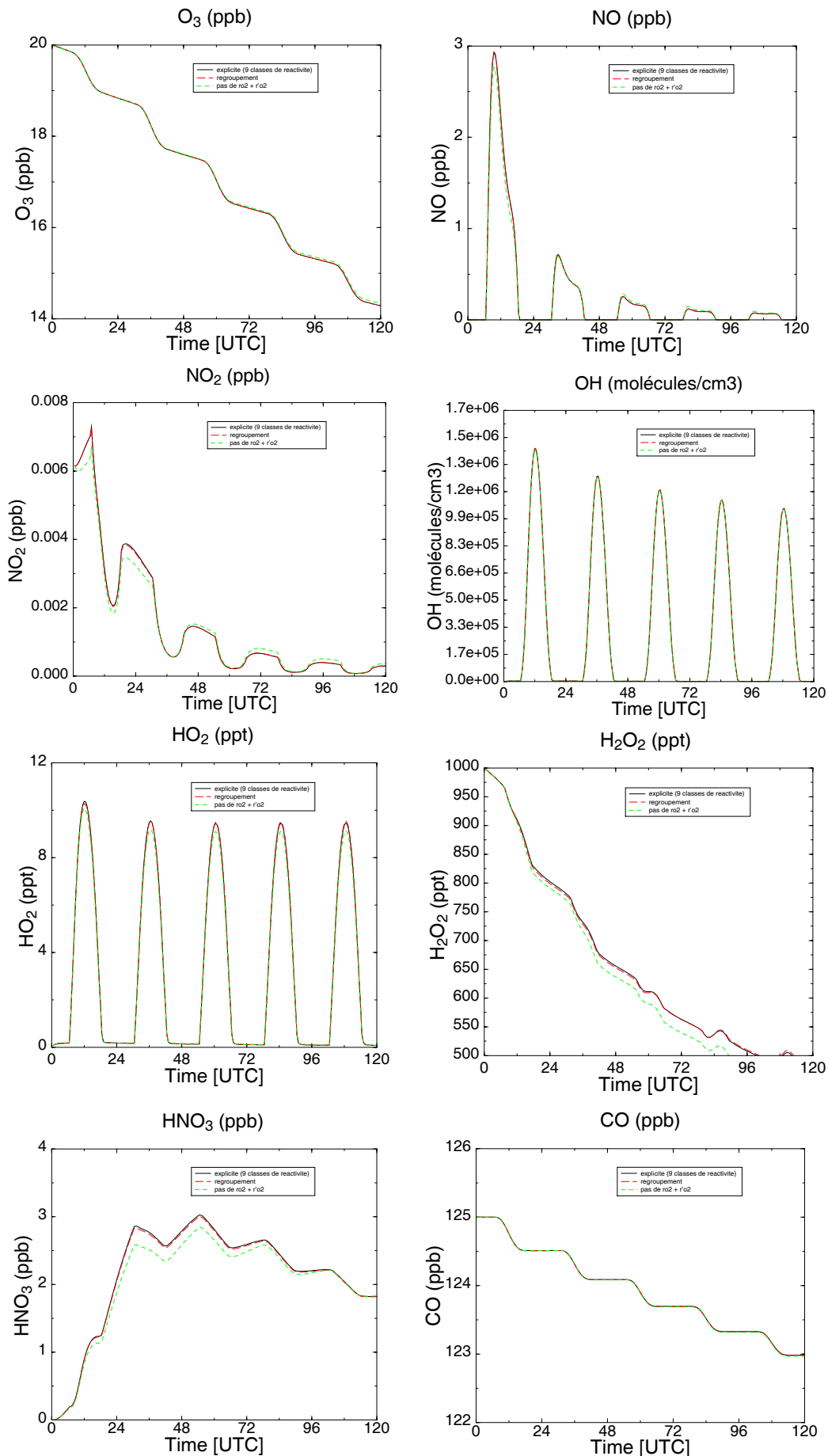


FIG. 5.3 – Comparaisons des concentrations simulées en espèces inorganiques avec le schéma explicite (en noir), avec le schéma comprenant 3 classes de réactivité pour les réactions de recombinaisons (en rouge) et sans prise en compte des réactions de recombinaisons (en vert).

TAB. 5.1 – Réduction du nombre de classes de réactivité pour les réactions de recombinaisons des peroxy. A gauche, les neuf classes présentes par défaut dans le générateur ; à droite les classes restantes après réduction.

Schéma de référence		Réduction
Classe de peroxy	$k_{self-reactions}$ à 298K	$k_{self-reactions}$ à 298K
RC(O)O <sub>2</sub> .	$1.4 \times 10^{-11}$	$1.4 \times 10^{-11}$
Primaires linéaires	$3.0 \times 10^{-13}$	$1.2 \times 10^{-12}$
Primaires ramifiés	$1.2 \times 10^{-12}$	
Primaires substitués par O ou N en $\alpha$ ou $\beta$	$4.0 \times 10^{-12}$	
Iso-propyl peroxy	$1.06 \times 10^{-15}$	recombinaisons négligées
Secondaires	$6.35 \times 10^{-14}$	recombinaisons négligées
Secondaires substitués par O ou N en $\alpha$ ou $\beta$	$6.6 \times 10^{-13}$	$1.2 \times 10^{-12}$
Tertiaires	$3.1 \times 10^{-17}$	recombinaisons négligées
Tertiaires substitués par O ou N en $\alpha$ ou $\beta$	$5.0 \times 10^{-15}$	recombinaisons négligées

k en molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>

NB : les réactions avec CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> ne sont jamais négligées

part de réactivité avec OH des espèces à un seul carbone comme le monoxyde de carbone et le méthane. Il est alors plus pertinent de s'intéresser à la disponibilité à long terme des NOx et aux rendements en espèces tels que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, les hydroperoxydes organiques, les aldéhydes et les acides organiques.

En l'absence des réactions de recombinaisons, les concentrations de peroxy augmentent et entraînent une diminution des espèces réagissant avec les peroxy (NO et HO<sub>2</sub> notamment). Cette augmentation atteint de l'ordre de 10 à 15 % au moment du maximum de RO<sub>2</sub>.

Du point de vue inorganique, on observe, lors de l'annulation des réactions de recombinaisons, un effet sur les concentrations de HO<sub>2</sub> et, en conséquence, de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les maximums de concentrations de HO<sub>2</sub> sont sous-estimés (3.5%) en l'absence des réactions RO<sub>2</sub> + R'O<sub>2</sub>. Ceci s'explique par l'augmentation des concentrations des peroxy qui ne sont plus consommés par les réactions de recombinaisons. Ainsi, les concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont elles-aussi sous-estimées (jusqu'à 6% de moins à la fin des cinq jours simulés).

Pour NO<sub>2</sub>, on assiste à une sous-estimation pour les deux premiers jours simulés puis à une surestimation lorsque le schéma ne prend pas en compte les recombinaisons. Les concentrations d'acyls peroxy étant plus fortes en l'absence de recombinaisons, une quantité plus importante de NOx peut ainsi être piégée au sein des espèces réservoirs telles que les PAN. C'est ce qu'on observe pour les deux premiers jours simulés. Néanmoins, la température de la simulation est suffisamment élevée (288K) pour conduire globalement à une consommation nette des PAN au fur et à mesure de la simulation. La concentration de NOx décroît alors à son tour par dépôt

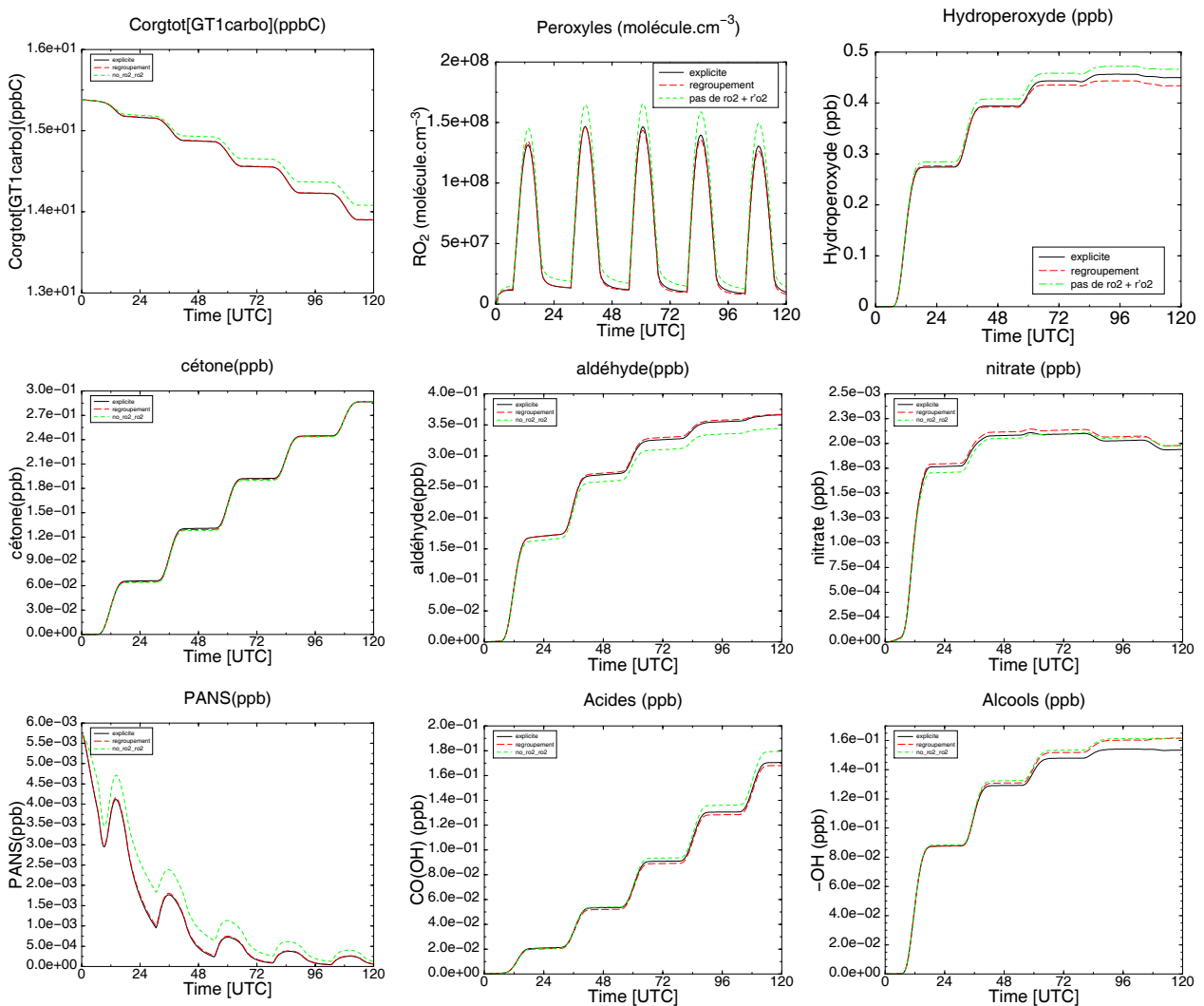
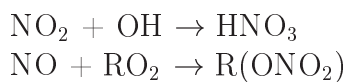


FIG. 5.4 – Comparaisons des concentrations simulées en espèces organiques avec le schéma explicite (en noir), avec le schéma comprenant 3 classes de réactivité pour les réactions de recombinaisons (en rouge) et sans prise en compte des réactions de recombinaisons (en vert).

de ces espèces et par les réactions suivantes :



La concentration de peroxy étant surestimée dans la simulation sans recombinaison, la disparition par piégeage sous forme de nitrate est plus efficace. On observe ainsi une légère surestimation des fonctions nitrates quand les recombinaisons sont négligées. Le piégeage de l'azote au sein des espèces réservoirs, retarde sa consommation globale qui a lieu quand l'azote est sous sa forme réactive (NO ou NO<sub>2</sub>).

Concernant les autres fonctions organiques, les concentrations en fonctions -CO(OOH) et -CO(OH), formées à partir des acyls peroxy, sont surestimées lorsque les réactions de recombinaison sont négligées (en raison des concentrations plus élevées en peroxy).

Ces tests montrent donc qu'il n'est pas envisageable, pour un schéma utilisé pour simuler des conditions de faibles teneurs en NOx, de négliger totalement les réactions  $RO_2 + R'O_2$ .

• **Regroupement des classes de réactivité des peroxy**

Les tableaux 5.2.a et 5.2.b présentent les paramètres de régression linéaire des diagrammes de dispersion pour les espèces inorganiques, d'une part, et, d'autre part, les écarts relatifs pour les fonctions organiques entre le schéma comprenant neuf classes de réactivité pour les réactions de recombinaison et le schéma n'en ayant plus que 3.

TAB. 5.2 – a et b : *Bilan de la réduction par diminution du nombre de classes de réactivité pour les réactions de recombinaisons des peroxy : à gauche, les paramètres de régression pour les espèces inorganiques ; à droite, les écarts relatifs maximum pour les fonctions organiques.*

Paramètres de régression				
Espèce	Pente	R <sup>2</sup>	Fonction	Écarts relatifs maximums (%)
O <sub>3</sub>	1.0001	1.0000	Hydroperoxyde	-3.9
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.99983		Alcool	5.9
CO	1.0021	1.0000	Aldéhyde	1.2
CO <sub>2</sub>	0.99890	1.0000	Nitrate	2.3
HNO <sub>3</sub>	0.99190	0.99996	Peroxy acide	3.5
HNO <sub>2</sub>	0.98982	0.99998	Acide carboxylique	-3.8
OH+HO <sub>2</sub>	1.0008	0.99992		
NOx	0.99452	0.99997		

Pour les espèces inorganiques, l'examen du regroupement effectué pour les classes de réactivité des peroxy montre une excellente restitution des concentrations simulées avec le schéma explicite.

Concernant les espèces organiques, on observe, sur les profils temporels, un léger biais induit par ce regroupement pour les fonctions hydroperoxyde, aldéhyde, nitrate, acide carboxylique, peroxy acide et alcool. Les biais maximums obtenus (écarts relatifs en %) entre le deuxième et le cinquième jour simulés pour ces fonctions, présentés dans le tableau 5.2.b, n'excèdent pas quelques %.

Ces biais nous ont paru acceptables et cette réduction a été mise en place sur l'ensemble du schéma chimique de référence. Cette diminution du nombre de classes de réactivité pour les peroxy permet d'abaisser d'environ 20% le nombre de réactions.

## 5.3 Réduction par opérateurs chimiques

La mise en place d'opérateurs dans un schéma chimique a pour but de simplifier les étapes redondantes de la chimie des radicaux organiques. En effet, pour tous les schémas d'oxydation des COV, on constate que :

- l'étape cinétiquement limitante est toujours l'initiation de la chaîne radicalaire organique

- les bilans inorganiques sont peu variables, exception faite des rapports de branchement pour la réaction avec NO (pour l'essentiel consommation de NO, consommation et/ou production de HO<sub>2</sub>, production de NO<sub>2</sub>).

Ce point est illustré figure 5.5 où sont représentées les schémas d'oxydation du propane et du 2-méthyl-2propène.

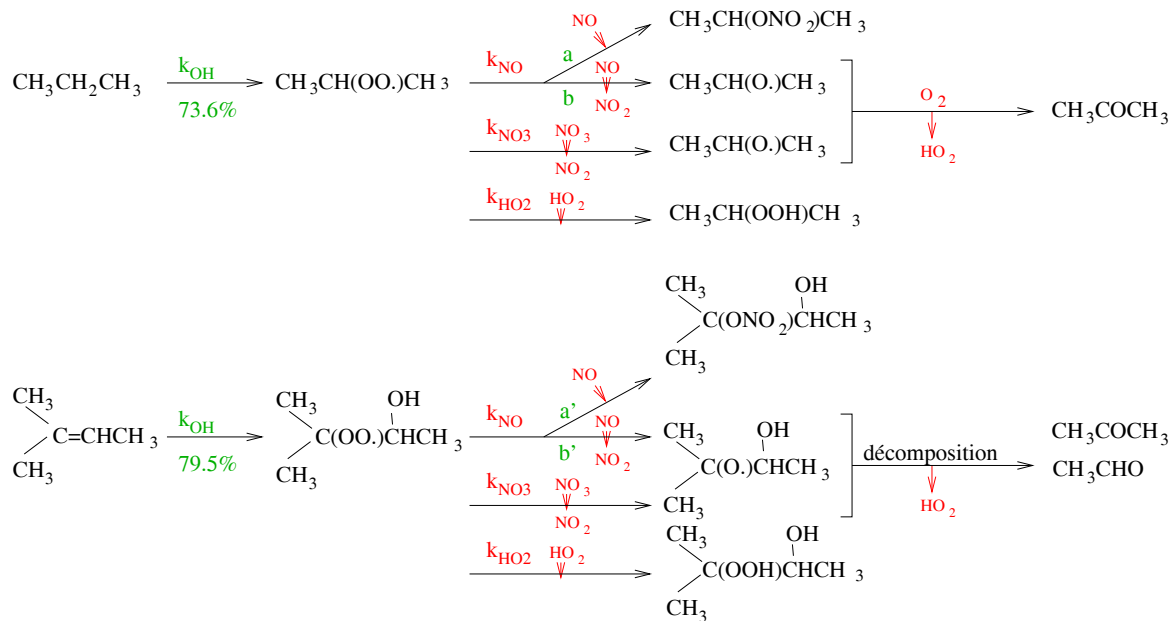


FIG. 5.5 – Oxydations comparées de 2 COV de structures différentes (les réactions de recombinaisons n'ont pas été représentées) - en vert, les éléments cinétiques qui diffèrent entre les deux chaînes; en rouge, les éléments redondants entre les deux chaînes

L'objectif de l'approche par opérateurs chimiques est de permettre de traiter séparément le bilan organique, qui diffère d'une chaîne d'oxydation à une autre, du bilan inorganique qui sera traité par des espèces modèles, valables pour l'ensemble des chaînes d'oxydation. Ces espèces modèles sont appelées opérateurs et notées ici <opérateurs>.

L'application pratique consiste à représenter les mécanismes d'oxydation de chaque COV par une équation bilan de type :



avec COVsec<sub>*i*</sub> représentent les produits secondaires organiques issus de l'oxydation des COV. Ces espèces sont spécifiques du COV considéré.

<opérateur<sub>*i*</sub>> sont les espèces modèles introduites pour représenter la contribution des COV au bilan des espèces inorganiques. Ces espèces modèles sont communes à l'ensemble des COV.

L'application de la méthode des opérateurs suppose donc de définir, pour chaque COV, la liste des COV secondaires (et leurs rendements) et la nature des opérateurs pour le bilan inorganique.

Du point de vue organique, la nature des produits stables organiques et leurs rendements dépendent des rapports de branchement au niveau des peroxy. Dans cette méthode, l'ensemble des espèces secondaires de la chaîne d'oxydation d'un COV sont représentées par les espèces issues de l'alcoxy. Cette hypothèse recoupe ainsi très bien la réalité dans le cas des situations riches ou moyennement riches en NOx où l'essentiel des peroxy évolue vers la formation d'alcoxy.

Dans le cas des situations faibles NOx, les réactions de recombinaisons deviennent importantes et on pourrait alors penser, *a priori*, que cette approximation sur les espèces organiques conduit à une erreur importante sur le bilan organique. Rappelons cependant que les réactions  $RO_2 + R'O_2$  conduisent pour 30 à 100%<sup>1</sup>, suivant le peroxy considéré, à la formation d'alcoxy et donc aboutissent à la formation des produits issus des alcoxy. Dans ces situations, la production d'hydroperoxydes par réactions des peroxy avec  $HO_2$  est également significative. Ces hydroperoxydes vont alors réagir soit par photolyse pour donner des alcoxy, soit avec OH pour restituer majoritairement les peroxy dont ils sont issus ou des aldéhydes et OH. D'un point de vue organique, le bilan est donc équivalent en terme de produits même s'ils sont formés "plus tôt" : après une seule étape d'initiation.

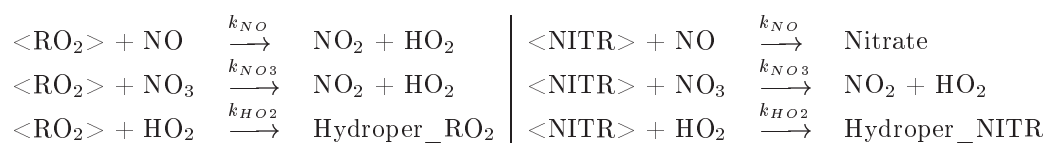
Du point de vue inorganique, comme le montre la figure 5.5, il est nécessaire de représenter les conversions NO/NO<sub>2</sub> dans les chaînes d'oxydation, la production/consommation de HO<sub>2</sub>, la consommation de NO lors de la formation des nitrates, tout en respectant les rendements du schéma original. Ces rendements dépendent des rapports de branchement au niveau des peroxy. Les opérateurs représentent donc des radicaux RO<sub>2</sub> modèles, sans masse, introduits dans le schéma chimique pour effectuer les transformations inorganiques tout en respectant les bilans.

Si on reprend l'exemple de l'oxydation du propane présentée précédemment sur la figure 5.5, l'écriture à l'aide d'opérateurs de cette chaîne d'oxydation initiée par OH aura la forme suivante :



avec  $\langle RO_2 \rangle$ , l'opérateur qui représente la conversion de NO en NO<sub>2</sub> et la formation de HO<sub>2</sub> en fin de chaîne  
 $\langle NITR \rangle$ , l'opérateur qui représente la consommation de NO dans la voie formant un nitrate

Leur chimie s'écrit :



NB : Hydroper\_RO<sub>2</sub> et Hydroper\_NITR sont des hydroperoxydes modèles présentés dans la suite de ce paragraphe.

Un problème se pose alors pour représenter certaines spécificités des produits organiques de réaction : si l'ensemble de la matière organique est représentée par les produits issus des réactions avec NO, comment représenter le piégeage de NOx ou radicaux dans des espèces organiques (comme les PANS, hydroperoxydes, acides carboxyliques et peroxy-acides) ?

<sup>1</sup>Voir le rendement des voies radicalaires pour ces réactions présenté dans le tableau 2.15, page 64.

Pour cela, des espèces modèles ne contenant pas de carbone sont également utilisées. Elles sont formées par réaction d'un opérateur (par exemple <opérateur> + HO<sub>2</sub>) et peuvent, par photolyse ou réaction avec OH, restituer cet opérateur ultérieurement (ce point est abordé en détail dans la section 5.3.1). Ces espèces contiennent donc dans leur nom, le nom de l'opérateur dont elles sont issues de manière à pouvoir ensuite aisément écrire leur chimie et leurs produits de dégradation. Les fonctions réactives des produits formés en conditions bas NO<sub>x</sub> (hydroperoxydes, acides carboxyliques etc.) et les fonctions nitrates sont donc conservées au sein du schéma avec opérateurs.

Ainsi, les séquences réactionnelles redondantes du point de vue de la chimie inorganique sont représentées par les mêmes opérateurs. Cette réduction permet alors d'abaisser considérablement le nombre d'espèces au sein du schéma.

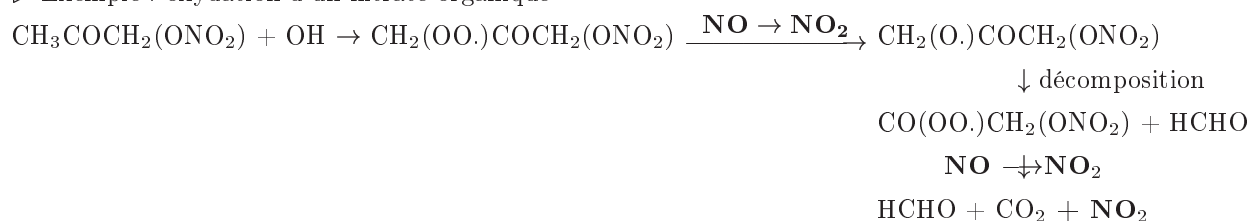
### 5.3.1 Mise en œuvre

Différentes successions d'évènements inorganiques doivent être représentées par les opérateurs. Elles se distinguent par la nature des espèces radicalaires inorganiques restituées en fin de chaîne :

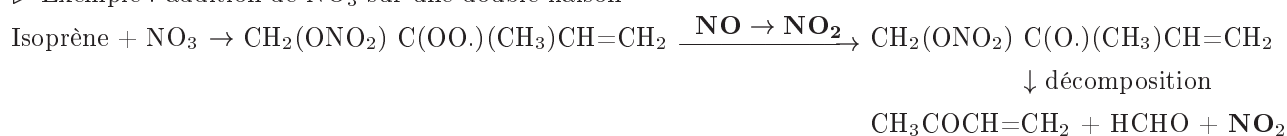
◇ restitution de HO<sub>2</sub> : succession de conversions de NO en NO<sub>2</sub> pour laquelle le radical ayant initié l'oxydation (le plus souvent OH) est restitué sous forme de HO<sub>2</sub>, après réaction de l'alcoxy avec O<sub>2</sub>. Ce type de séquence, que nous venons de voir dans l'exemple précédent pour le propane, est le plus commun. Il est représenté par les opérateurs <RO<sub>2</sub>>.

◇ restitution de NO<sub>2</sub>

▷ Exemple : oxydation d'un nitrate organique



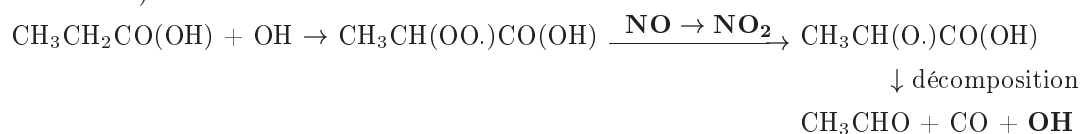
▷ Exemple : addition de NO<sub>3</sub> sur une double liaison



Les opérateurs correspondants sont notés <2NO<sub>2</sub>>

◇ restitution de OH

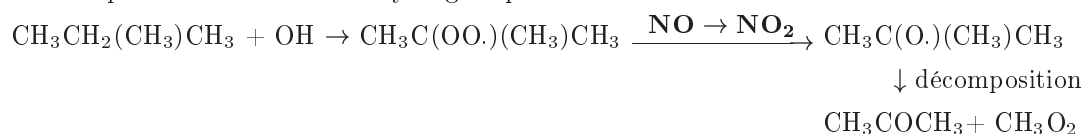
▷ Exemple : arrachement d'un hydrogène par OH en α d'un acide carboxylique (provenant de l'ozonolyse des alcènes)



On note ces opérateurs <OHRO<sub>2</sub>>.

- ◇ des séquences dans lesquelles les conversions NO/NO<sub>2</sub> sont suivies d'une décomposition en produits stables et CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

▷ Exemple : arrachement d'un hydrogène par OH



Ces séquences sont représentées par les opérateurs <NONO<sub>2</sub>\_C>.

- ◇ formation d'un nitrate organique par réaction du peroxy avec NO : suite à une série de conversions de NO en NO<sub>2</sub> ou dès la première réaction d'un peroxy avec NO, peut être formé un nitrate organique. On représente cette suite de réactions par les opérateurs <NITR> (illustrés dans l'exemple du propane).

Au sein de chaque famille d'opérateur, le nombre de conversions de NO en NO<sub>2</sub> (correspondant au nombre d'intermédiaires peroxy entre l'initiation et la génération de produits organiques stables) peut varier. De plus, différentes classes de réactivité existent pour les réactions de recombinaisons des radicaux peroxy. Les opérateurs, qui représentent la chimie inorganique des peroxy, doivent alors également reproduire ces nuances du schéma chimique initial. Il est donc nécessaire de conserver, pour chaque opérateur les informations suivantes :

- la famille à laquelle il appartient (<RO<sub>2</sub>>, <NITR>, <2NO<sub>2</sub>>, <OHRO<sub>2</sub>>, <NONO<sub>2</sub>>)
- le nombre de conversions de NO en NO<sub>2</sub> avant restitution finale de HO<sub>2</sub>, OH, NO<sub>2</sub> ou CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>
- les classes de réactivité (pour les réactions de RO<sub>2</sub> + R'O<sub>2</sub>) des peroxy successifs impliqués dans cette séquence réactionnelle.

La nomenclature utilisée pour conserver ces informations et les différents types d'opérateurs sont résumés dans la boîte 10.

*Boîte 10 : Nomenclature pour la dénomination des opérateurs*

**Les différents types d'opérateurs**

<RO<sub>2</sub>> : conversions NO/NO<sub>2</sub> successives, restitution de HO<sub>2</sub> en fin de séquence

<OHRO<sub>2</sub>> : conversions NO/NO<sub>2</sub> successives, restitution de OH en fin de séquence

<2NO<sub>2</sub>> : conversions NO/NO<sub>2</sub> successives, restitution de NO<sub>2</sub> en fin de séquence

<NONO<sub>2</sub>> : conversions NO/NO<sub>2</sub> successives

<NONO<sub>2</sub>\_C> : conversions NO/NO<sub>2</sub> successives, restitution de CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> en fin de séquence

<NITR> : conversions NO/NO<sub>2</sub> successives, restitution d'un nitrate en fin de séquence

**Informations contenues dans le nom de l'opérateur**

↗ type d'opérateur

<xRO<sub>2</sub>\_ab...n>

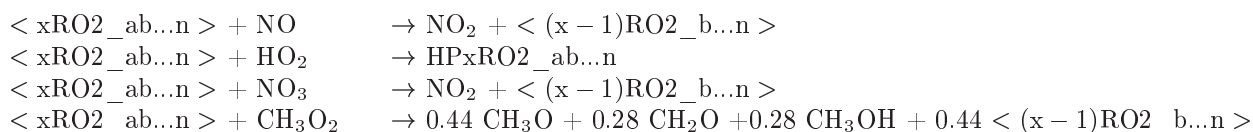
↓ ↙ réactivités des RO<sub>2</sub> par "ordre d'apparition" pour les *cross-reactions*  
 nombre de conversion NO/NO<sub>2</sub>

ab..n sont des chiffres représentant la classe du RO<sub>2</sub>, à l'exception des acylperoxy qui sont représentés par un "A"

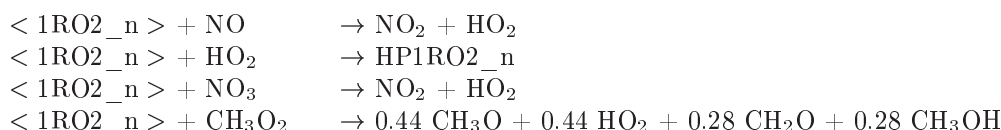


Différents opérateurs ont ainsi été créés :

$\langle x\text{RO}_2\_ab\dots n \rangle$  représente le bilan inorganique d'une chaîne d'oxydation comprenant  $x$  conversions  $\text{NO}/\text{NO}_2$  et libérant un  $\text{HO}_2$  lors de la formation du produit organique stable. Les classes des peroxy impliqués dans cette chaîne d'oxydation sont représentées par les chiffres  $ab\dots n$ . Ces classes permettent de conserver les différentes vitesses pour les réactions de recombinaisons des peroxy. Parmi cette succession de classes de réactivité peut se trouver celle des acyls peroxy, la chimie de l'opérateur sera alors celle d'un acyl peroxy (ce point sera abordé page 142). La chimie affectée à l'opérateur  $\langle x\text{RO}_2\_ab\dots n \rangle$  est décrite ci-dessous (pour alléger la présentation, les réactions de recombinaisons ne sont pas représentées mais sont présentes dans les schémas chimiques).



L'opérateur  $\langle (x-1)\text{RO}_2\_b\dots n \rangle$  issu de cette conversion permet à son tour d'effectuer la conversion  $\text{NO}/\text{NO}_2$  et fournit un nouvel opérateur. Enfin, l'opérateur final  $\langle 1\text{RO}_2\_n \rangle$  réagit comme suit pour restituer  $\text{HO}_2$ .



### 5.3.1.1 Réactions avec $\text{HO}_2$ et réactivité des hydroperoxydes

La réactivité des peroxy vis à vis de  $\text{HO}_2$  augmente avec le nombre de carbones dans la molécule. Cependant, dans les schémas avec opérateurs, les peroxy sont des espèces modèles représentant une séquence de réactions inorganiques et ne comportant aucun carbone. Cette information de la longueur de chaîne est donc perdue lorsqu'il s'agit de faire réagir les opérateurs avec  $\text{HO}_2$ . En conséquence, une unique réactivité a été définie pour ce type de réactions.

Pour ces réactions, Lesclaux recommande (à 298K, en molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>) :

- Espèces à deux ou trois carbones	$1.0-1.2 \times 10^{-11}$
- Espèces à quatre carbones ou plus et acyls peroxy	$1.3-1.8 \times 10^{-11}$

Il souligne d'autre part que ces réactions ont toutes une dépendance négative à la température avec des  $E_a/R$  d'environ -1000 à -1500K.

Pour ces réactions "opérateurs +  $\text{HO}_2$ ", nous avons choisi de conserver, comme au sein du générateur, un rapport  $E_a/R$  moyen de -1250 K. Le facteur d'Arrhenius a été fixé à  $1.96 \times 10^{-13}$  molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>, qui correspond à une constante de réaction à 298 K de  $1.3 \times 10^{-11}$  molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>.

Ces réactions entraînent la formation d'hydroperoxydes modèles qui peuvent redonner les opérateurs dont ils sont issus (c'est la raison pour laquelle chaque hydroperoxyde contient dans son nom, le nom de l'opérateur qui a permis de le former). En conséquence, une espèce modèle de type hydroperoxyde a été créée pour chaque opérateur. L'ensemble de ces hydroperoxydes réagissent comme suit :



La réaction A correspond à l'arrachement par OH de l'hydrogène de la fonction hydroperoxyde. Cette réaction conduit à la formation d'un peroxy, représenté ici par l'opérateur dont est issu l'hydroperoxyde. La vitesse de la réaction correspond à celle recommandée par Atkinson *et al.* (1999 [27]) pour le méthyl hydroperoxyde.

La réaction B représente la séquence réactionnelle liée à l'arrachement d'hydrogène sur le carbone portant la fonction hydroperoxydique. Cet arrachement est favorisé par la présence du groupement (-OOH). Cette réaction conduit à la formation d'un radical qui se décompose très rapidement en une cétone et OH. Cette réaction est donc nulle du point de vue inorganique (consommation puis restitution d'un OH). Cependant, elle est essentielle pour ne pas accumuler d'hydroperoxydes de manière excessive. La vitesse de réaction est celle calculée pour l'éthyl hydroperoxyde selon la méthode décrite page 25.

La photolyse des hydroperoxydes entraîne la rupture de la liaison RO-OH. Elle produit un alcoxy et le radical OH. Dans la réaction C, il est considéré du point de vue inorganique que cet alcoxy évolue vers une restitution d'un radical HO<sub>2</sub>.

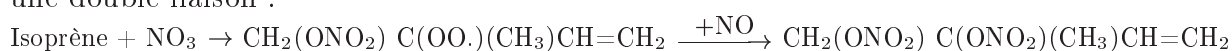
Chaque hydroperoxyde permet de restituer l'opérateur dont il est issu. Nous avons donc, dans un premier temps, créé autant d'hydroperoxydes que d'opérateurs.

### 5.3.1.2 Les Nitrates

Les opérateurs <NITR> conduisent, par réaction avec NO, à la formation de nitrates. Pour diminuer le nombre d'espèces dans le schéma, nous avons choisi de ne pas conserver l'ensemble des nitrates formés par cette voie.

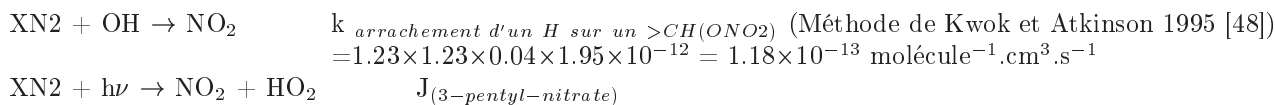
- ◇ Lorsque ces nitrates comprennent 4 carbones ou moins, le nitrate formé par l'opérateur est celui effectivement formé dans le schéma explicite. En conséquence, l'information du nom du nitrate formé doit être conservé dans l'opérateur. Celui-ci est alors noté <nom\_du\_nitrate>.
- ◇ Lorsque le nitrate formé contient cinq carbones ou plus dans l'oxydation explicite, il est remplacé lors de l'écriture sous forme d'opérateurs par une espèce modèle. Nous avons choisi d'affecter à cette espèce les produits de réaction de CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(ONO<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>. Concernant la réactivité des nitrates en C5 vis à vis de OH, elle s'échelonne entre 10<sup>-12</sup> et 10<sup>-10</sup> molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>, en fonction des groupes fonctionnels portés par la molécule. En pratique, cinq espèces modèles ont été créées correspondant à 5 vitesses de réaction avec OH (1×10<sup>-12</sup> ; 2.5×10<sup>-11</sup> ; 5×10<sup>-11</sup> ; 7.5×10<sup>-11</sup> ; 1×10<sup>-10</sup> molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>). L'espèce modèle est choisie en fonction de sa réactivité avec OH à 298 K.

Afin d'être conservatif en azote au sein du schéma réduit, lors du remplacement des nitrates par des nitrates en C5, une compensation doit être faite si l'espèce remplacée comprenait plus d'une fonction nitrate. C'est le cas, par exemple, des nitrates formés après addition de NO<sub>3</sub> sur une double liaison :



Pour cela, une espèce a été introduite (XN2). Cette espèce représente un azote au sein d'une

fonction nitrate organique, on a donc considéré qu'elle peut réagir comme suit :

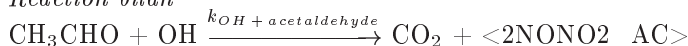


### 5.3.1.3 Le cas des acyls peroxy - Les PAN, Acides Carboxyliques et Peroxy-acides

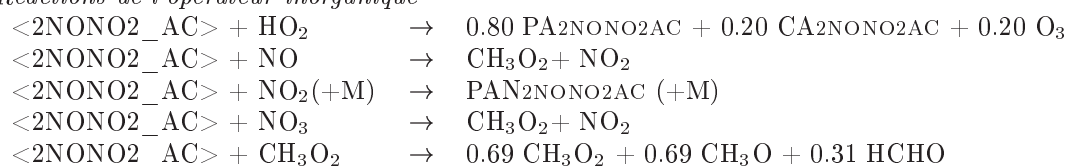
Les acyls peroxy réagissent à la fois avec NO et NO<sub>2</sub>. Il est donc nécessaire, pour estimer la distribution des COV secondaires de connaître le rapport NO/NO<sub>2</sub>. Nous avons malgré tout choisi de représenter les acyl peroxy à l'aide d'opérateurs. Pour cela, les produits organiques sont ceux issus de la réaction du peroxy avec NO. Les espèces de type PAN, les acides carboxyliques et les peroxy-acides, formés lors de la réaction de RCO<sub>3</sub> avec NO<sub>2</sub> ou avec HO<sub>2</sub>, ne sont alors plus représentées que par des espèces modèles ne contenant pas de carbone. Une fois encore, ces espèces pouvant réagir et restituer les opérateurs dont elles proviennent, elles contiennent dans leur nom, celui d'un opérateur (PANope pour les espèces de type PAN, CAope pour les acides carboxyliques et PAope pour les peracides).

En utilisant les opérateurs, l'oxydation de l'acétaldéhyde initiée par OH s'écrira comme suit :

*Réaction bilan*

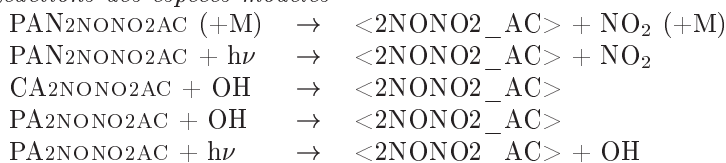


*Réactions de l'opérateur inorganique*



Les réactions de recombinaisons avec les autres peroxy ne sont pas représentées mais sont dans le mécanisme chimique.

*Réactions des espèces modèles*



Pour la réaction de l'opérateur avec NO<sub>2</sub>, la valeur haute pression (correspondant à la valeur appliquée aux acyls peroxy de trois carbones ou plus dans le générateur) est employée. Une exception est faite pour l'opérateur <2NONO2\_AC> car cet opérateur provient principalement de l'acyl peroxy CH<sub>3</sub>C(=O)(OO.). Cet opérateur réagit donc avec NO<sub>2</sub>, selon une réaction Fall-off comme le CH<sub>3</sub>C(=O)(OO.).

Concernant la réactivité du PAN, la décomposition des espèces modèles PAN correspond à celle des espèces de plus de trois carbones, à l'exception du PAN<sub>2NONO2AC</sub>. Cette espèce modèle représente en pratique principalement le Peroxy Acétyl Nitrate, sa vitesse de décomposition est donc de type Fall-off et les paramètres de cette expression sont ceux de l'espèce PAN.

Les différentes espèces modèles créées lors de la mise en place des opérateurs et la nomenclature pour leur dénomination sont réunies dans la boîte 11.

*Boîte 11 : Nomenclature pour la dénomination des espèces modèles introduites lors de la mise en place des opérateurs*

### Les différents types d'espèces modèles

NITRréactivité : nitrate organique (cette espèce contient du carbone)

HPope : hydroperoxyde (cette espèce ne contient pas de carbone)

PAope : peracide (cette espèce ne contient pas de carbone)

CAope : acide carboxylique (cette espèce ne contient pas de carbone)

PANope : espèce de type PAN (cette espèce ne contient pas de carbone)

XN2 : azote réactif au sein d'un nitrate organique

### Informations contenues dans le nom de l'opérateur

HPope

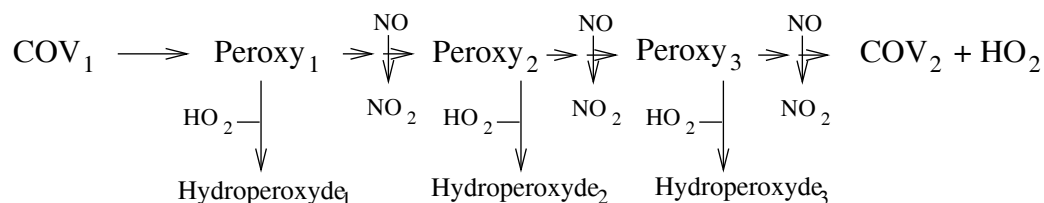
↓ ↳ opérateur pouvant être restitué lors de la dégradation de ce composé  
type d'espèce modèle

NITRréactivité

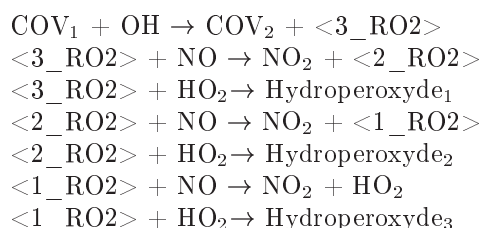
↳ réactivité du nitrate formé par réaction de l'opérateur avec NO

#### 5.3.1.4 Traitement en parallèle des conversions NO/NO<sub>2</sub>

Pour les COV de longues chaînes carbonées, de nombreuses conversions de NO en NO<sub>2</sub> vont avoir lieu successivement avant la restitution du radical HO<sub>2</sub> (ou celle de OH ou NO<sub>2</sub>) comme le montre la figure suivante.

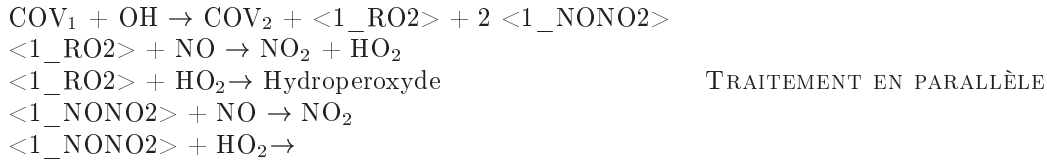


Il est alors possible de traiter ces conversions NO/NO<sub>2</sub> en série, à l'instar de ce qui se passe dans la troposphère, ou en parallèle comme le fait Carter dans SAPRC99. Lorsque ces conversions sont traitées en série, l'opérateur correspondant à la n<sup>ième</sup> conversion possible n'est formé qu'après l'étape de conversion (n-1) et en quantité dépendante du rapport de branchement de réaction de l'opérateur précédent avec NO ou avec les réactions concurrentes (pour simplifier, seule la réaction concurrente avec HO<sub>2</sub> est mentionnée ici). Pour l'exemple ci-dessus, l'écriture sous forme d'opérateurs sera alors :



TRAITEMENT EN SÉRIE

La méthode de traitement en parallèle possède l'avantage de diminuer considérablement le nombre d'opérateurs, néanmoins elle n'est pas rigoureusement identique à ce qui se passe dans la réalité dans les situations bas NOx. Pour l'exemple précédent, elle s'écrirait :



Dans une situation où les peroxy évoluent à parts égales par réaction avec NO et par réaction avec HO<sub>2</sub>, la quantité de conversion de NO en NO<sub>2</sub> est, dans la réalité, divisée par deux à chaque génération de peroxy. Ainsi, la quantité de Peroxy2 ne pourra excéder 0.5×Peroxy1 et Peroxy3=0.25×Peroxy1. Dans le cas d'un traitement en parallèle des conversions NO/NO<sub>2</sub>, cela revient à considérer que la quantité de peroxy reste la même tout au long de la chaîne d'oxydation alors que cette quantité diminue en réalité de moitié à chaque génération de peroxy. Avec le traitement en parallèle, la capacité de conversion est donc surestimée dans les cas bas-NOx.

Nous avons choisi, pour l'écriture du schéma chimique à l'aide d'opérateurs, d'utiliser principalement un traitement séquentiel (en série) des conversions NO/NO<sub>2</sub>. Cependant, pour réduire le nombre d'opérateurs inorganiques, certaines séquences réactionnelles sont traitées en parallèle. Les choix sont les suivants :

- ◊ pour les opérateurs formant un nitrate en n<sup>ieme</sup> génération, les conversions de NO en NO<sub>2</sub> sont effectuées en parallèle, et la formation du nitrate a lieu en première génération. En conséquence, cette réduction peut entraîner, outre la surestimation des conversions NO en NO<sub>2</sub> qui a lieu pour tout traitement en parallèle, une légère surestimation de la quantité de nitrate formée. Cependant, ces voies de formation de nitrates après plusieurs génération de peroxy sont le plus souvent très faibles.
- ◊ pour tous les autres opérateurs ( $\langle 2NO2 \rangle$ ,  $\langle OHRO2 \rangle$ ,  $\langle RO2 \rangle$ ), dès lors qu'ils correspondent à plus de trois générations successives de peroxy, les premières conversions de NO en NO<sub>2</sub> sont traitées en parallèle par l'opérateur  $\langle NONO2 \rangle$  et les trois dernières conversions, aboutissant à la restitution de HO<sub>2</sub> ou OH ou NO<sub>2</sub>, sont effectuées en série. On peut alors penser que cette réduction va entraîner une légère surestimation de la restitution finale de HO<sub>2</sub> ou OH ou NO<sub>2</sub>. Néanmoins, ce type de séquence réactionnelle (un COV pouvant engendrer plus de trois générations de peroxy avant d'aboutir à un nouveau produit stable) ne concerne que des COV à longues chaînes carbonées. Exception faite des composés biogéniques, les COV à longues chaînes ont des temps de vie relativement brefs et sont oxydés à proximité des zones émettrices, le plus souvent riches en NOx. L'erreur due au traitement en parallèle étant inversement proportionnelle à la disponibilité en NOx, le traitement en parallèle de ces séquences d'oxydation ne devrait donc pas, *a priori*, engendrer de biais importants.

### 5.3.2 Automatisation

Cette réduction nécessite de suivre chaque ramification d'une chaîne d'oxydation depuis les réactifs jusqu'aux produits stables organiques. Cette réduction ne peut donc se faire qu'*a*

*posteriori*. Certaines informations vont donc être stockées lors de l'écriture du schéma chimique explicite par le générateur en vue de cette réduction ultérieure. Ces informations sont :

- ★ Pour chaque réaction d'initiation de la chaîne organique :
  - les réactifs
  - la constante d'initiation
  - les parts en produits stables et radicaux
- ★ Pour chaque radical peroxy :
  - sa classe de réactivité pour les réactions  $RO_2 + RO_2$
  - le rapport de branchement pour la réaction avec NO entre conversion NO/NO<sub>2</sub> et formation d'un nitrate (et les produits de ces réactions)
- ★ Pour chaque radical alcoxy :
  - les produits issus de chaque voie
  - les rapports de branchements de chaque voie

Cette réduction a été automatisée pour être mise en place sur tous les schémas chimiques issus du générateur.

L'algorithme du programme développé pour cette réduction est représenté sur la figure 5.6. La lecture de ces informations correspond au premier bloc de l'algorithme. Chaque ramification de chaque voie d'initiation est ensuite suivie par le programme pour déterminer la séquence inorganique mise en jeu (traduite ensuite sous forme d'opérateurs) et les espèces organiques stables produites, soit directement lors de l'initiation, soit en fin de chaîne par les alcoxy. Ces produits stables sont écrits directement dans l'équation globale. Avant d'écrire les opérateurs dans l'équation globale, la séparation des opérateurs qui doivent être traités en parallèle est effectuée. A l'issue de cette étape, sont écrites toutes les réactions de la forme :



La dernière étape (non représentée sur l'algorithme) concerne l'écriture de la chimie des opérateurs et des espèces modèles de type hydroperoxydes, acides carboxyliques, peroxy acyl nitrates et peracides selon les principes évoqués aux paragraphes 5.3.1.1, 5.3.1.2 et 5.3.1.3.

Cette réduction permet un gain considérable à la fois en terme d'espèces et de réactions. Par exemple, cette réduction permet de passer d'un schéma à 345 000 espèces (schéma explicite comprenant trois classes de peroxy) à un schéma à 1 363 espèces (également trois classes de peroxy).

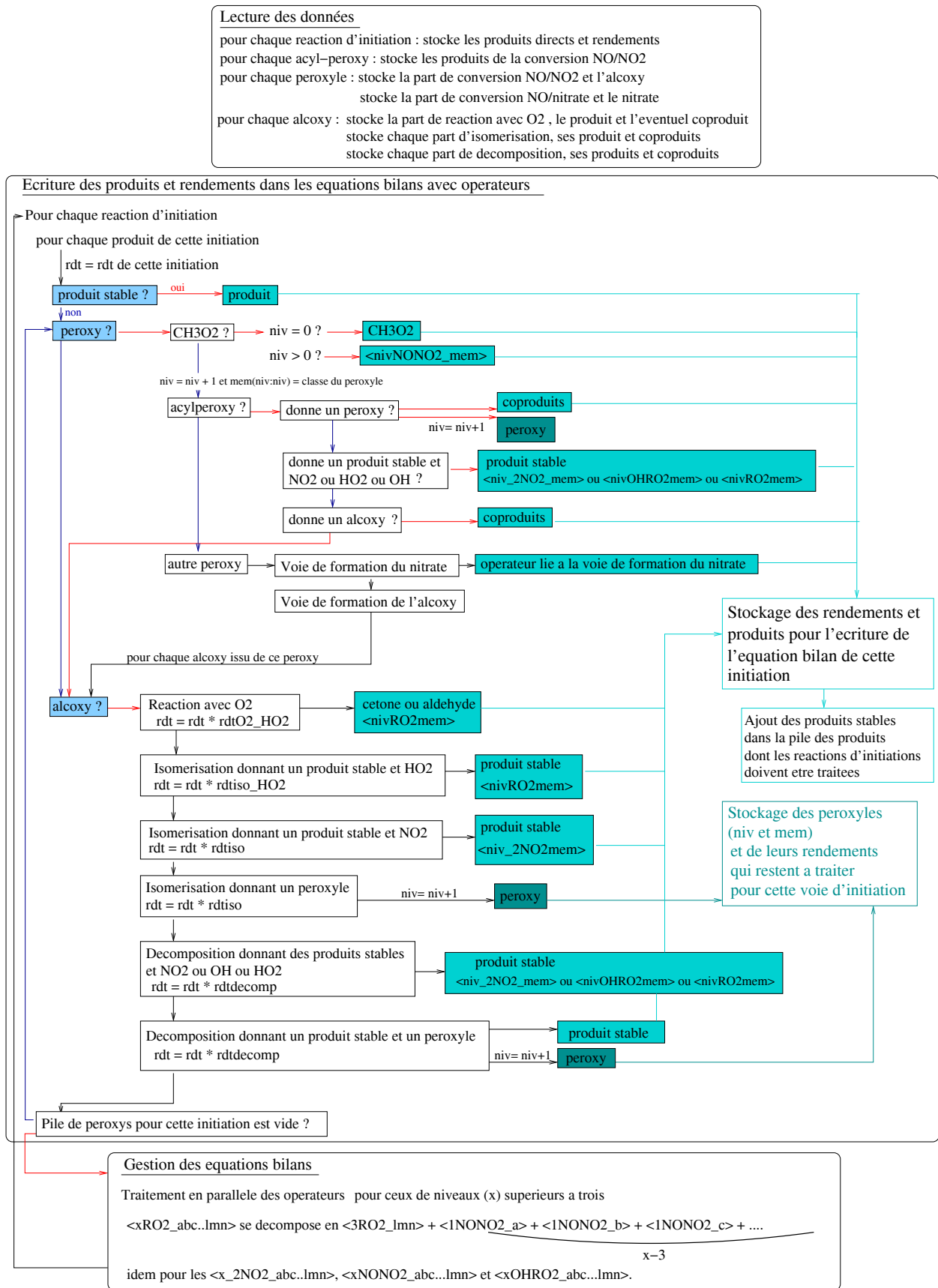


FIG. 5.6 – Algorithme du programme permettant le passage des schémas explicites du générateur en schémas avec opérateurs  
 rdt=rendement, mem=mémoire de l'enchaînement des réactivités des peroxy, niv=nombre de peroxy successifs avant formation des produits stables  
 en vert sombre : la gestion et le stockage des peroxy à traiter, en vert clair : les produits stables et opérateur à écrire dans l'équation bilan, en bleu : les intermédiaires réels de la chaîne d'oxydation explicite du COV

## 5.4 Regroupement des espèces

A proximité des sources, de très nombreux COV sont à prendre en considération pour représenter avec précision la production d'ozone liée à leur oxydation. Ces oxydations diffèrent principalement par leurs vitesses d'initiation et par les mécanismes qu'elles engendrent et donc les produits secondaires formés dans ces réactions. Cependant, au sein d'une famille de composés, on retrouve des comportements chimiques similaires, et, pour des longueurs de chaînes carbonées proches, des réactivités semblables. Il est alors possible de regrouper ces espèces sous une même réactivité chimique en les représentant par une espèce modèle. On peut distinguer quatre approches de regroupement des espèces.

★ La première est le remplacement simple d'une molécule par une molécule présente dans le mécanisme chimique et ayant une réactivité proche. C'est la méthode la moins précise mais la plus simple à mettre en œuvre. C'est celle qui est utilisée le plus généralement pour la représentation des espèces secondaires.

★ La seconde méthode consiste à créer une nouvelle espèce ayant une chimie intermédiaire à même de reproduire au mieux la chimie de l'ensemble des espèces qu'elle représente. Les rendements en produits secondaires et facteurs pour l'agrégation des émissions au sein de l'espèce modèle sont paramétrés en fonction du mélange de COV que l'espèce représente. Cette méthode est précise si l'on s'attache à regrouper des espèces ayant des cinétiques d'initiation proches ou, au moins, ayant le même poids dans la réactivité globale de la masse d'air sur le scénario modélisé. La pondération des paramètres relatifs à l'espèce modèle créée peut se faire selon deux méthodes, brièvement décrites ci-dessous.

L'une est basée sur l'estimation, pour chaque COV que l'on vise à regrouper, de la quantité de ce COV qui va réagir durant toute la simulation. Le mécanisme créé est alors fonction de la situation que l'on souhaite modéliser.

La seconde est une pondération des COV en fonction des quantités émises de chaque COV. Cette méthode est particulièrement adaptée pour les espèces réagissant très rapidement. Cette procédure a l'avantage d'être conservative en nombre de moles émises et de ne dépendre que des émissions (et non des autres conditions de simulations).

Cette approche de regroupement sous des espèces modèles de paramétrisations variables requiert donc l'estimation *a priori* de données propres à la simulation que l'on souhaite mener. Cette approche pose deux problèmes : celui de la dépendance du mécanisme chimique aux données d'émissions dont on sait qu'elles sont pour le moins incertaines et celui de la portabilité du mécanisme chimique qui doit être reconstruit pour chaque cadastre à l'aide de logiciels complexes. Cette méthode, si elle permet de reproduire avec précision les phénomènes chimiques dans les simulations à l'échelle régionale, n'est pas adaptée à la construction d'un mécanisme chimique relatif à l'ensemble de la troposphère aux latitudes moyennes à la fois à cause de la variabilité spatiale des émissions et de la variabilité dans la durée des simulations effectuées avec un modèle multi-échelles.

★ La troisième approche requiert également la paramétrisation de la chimie de l'espèce modèle mais en utilisant cette fois un mélange de composition "typique" de COV ou un profil d'émission représentatif de l'ensemble des applications prévues pour ce mécanisme chimique. Cette stratégie est notamment celle retenue dans la construction de RADM-2 [154] et dans l'un



des mécanismes SAPRC99 [31]. Avec cette approche, l'implémentation du schéma chimique au sein du modèle et le calcul des émissions des espèces primaires sont alors relativement simples. Cette approche est alors d'autant plus précise que la composition des émissions dans les simulations est proche de celle utilisée lors de la création du mécanisme.

★ Enfin, la dernière approche repose sur des structures de regroupement. On considère alors que les différentes fonctions réagissent indépendamment les unes des autres dans la molécule. Cette méthode est notamment employée dans le mécanisme chimique Carbon Bond IV [155]. Elle permet de représenter l'oxydation des COV sous un petit nombre d'espèces mais ne permet pas de prendre en compte les spécificités chimiques liées notamment à la longueur de chaîne (rendement en nitrate, isomérisation des alcoxys, *etc.*).

### 5.4.1 Agrégation des espèces primaires

Pour le schéma de référence, une sélection de 64 COV primaires anthropiques a été retenue (voir page 91). L'une des stratégies de réductions a consisté à regrouper ces espèces émises au sein d'espèces modèles au vu de leurs structures et de leurs réactivités. Par souci de portabilité du schéma chimique et de simplicité de la méthode d'agrégation des émissions, nous avons choisi d'effectuer cette agrégation indépendamment de la part des COV à l'émission. Cette première agrégation est effectuée en triant les espèces par famille, puis par réactivité avec OH. Ce regroupement concerne les alcanes, les alcènes, les aromatiques et les esters. Une fois les composés ayant une chimie singulière écartés, les espèces sont triées en fonction de leurs constantes de vitesse avec OH. Les seuils de ces classes de vitesse de réactions sont ceux fixés par Middleton et al (1990 [137]). Au sein d'une classe donnée, les constantes de vitesse des composés regroupées ne varient jamais de plus d'un facteur deux.

Parmi les produits secondaires formés, l'acétone joue un rôle particulier qui a trait à son temps de vie élevé en regard des autres composés oxygénés. Ainsi, l'acétone peut être transportée sur de longues distances (Arnold *et al.* 1997 [156] et Jacob *et al.* 2002 [157]). Ce composé est suspecté de jouer un rôle significatif à l'échelle globale, notamment comme source de ROx dans la haute troposphère (Wennberg *et al.* 1998 [15] et Jaeglé *et al.* 2001 [23]). Jacob *et al.* (2002 [157]) estiment que l'oxydation des iso-alcanes représente  $\sim 20\%$  des sources globales d'acétone. Cette source serait, selon ces mêmes auteurs, la plus importante dans les régions extratropicales de l'hémisphère nord en hiver.

En conséquence, nous avons également choisi de différencier les espèces pouvant ou non former de l'acétone (en pratique, il s'agit de distinguer les espèces primaires de la forme *iso*).

Les espèces possédant deux ou trois carbones se distinguent généralement par des réactivités plus faibles que leurs homologues supérieurs. De plus, ces espèces sont peu coûteuses en espèces et réactions dans le schéma chimique. En conséquence, ces espèces ne sont pas concernées par le regroupement.

Enfin, certaines espèces apparaissent comme singulières au sein de la sélection d'espèces primaires que nous avons retenues (voir page 94) en raison de leur réactivité ou de leur fonctionnalisation. Ces espèces n'ont pas été regroupées avec d'autres. C'est le cas du benzaldéhyde, de la méthyl-éthyl cétone, de la méthyl-isobutyl cétone, du butylène et du benzène.

Pour les **alcanes**, la quantité de carbone émise est conservée lors du report d'une espèce sur une autre espèce. Pour cela, la quantité émise d'espèce modèle est exprimée sur la base de l'émission de l'espèce vraie selon :

$$E_{\text{modele}} = \sum_i E_{\text{vraie},i} \times \frac{n_{C_{\text{vraie},i}}}{n_{C_{\text{modele}}}} \quad \text{avec } n_c = \text{nombre de carbone et } E = \text{émissions}$$

Pour les **alcènes**, la réactivité est principalement due à la double liaison. D'autre part, cette réactivité est conditionnée par le nombre de groupements alkyls portés par cette double liaison. En conséquence, nous avons choisi de conserver le nombre total de doubles liaisons émises. Ainsi, pour le report d'une molécule d'un alcène sur un alcène de réactivité proche, si le nombre de carbone dans l'espèce modèle est différent de celui de l'espèce regroupée, cette différence est compensée par un report du carbone sur un alcane. Le carbone "coupé" de l'alcène provient d'alcènes comportant 4 à 5 carbones. Rappelons que la longueur de chaîne conditionne le rendement en nitrate pour les peroxy et la possibilité d'isomérisation pour les alcoxy. Pour conserver ces caractéristiques, nous avons choisi de reporter le carbone sur un alcane modèle en C4 : le n-butane.

Soit par exemple le 3,méthyl,but-1-ène, l'approche de regroupement proposée précédemment conduit à reporter cette espèce selon :



En pratique, du point de vue de la réactivité avec OH (à 298K), on a :

$$k \text{ OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2 = 3.18 \times 10^{-11} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k \text{ OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 = 3.14 \times 10^{-11} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k \text{ OH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 = 2.44 \times 10^{-12} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

Dans le cas présent, cela revient à donner à  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$  une réactivité avec OH de  $3.20 \times 10^{-12} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . La réactivité vis à vis de  $\text{O}_3$  est alors celle uniquement de l'espèce modèle (les alcanes ne réagissant pas avec l'ozone). Pour cet exemple, la constante avec  $\text{O}_3$  est de  $9.18 \times 10^{-18} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  pour l'espèce modèle contre  $1.1 \times 10^{-17} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  pour l'espèce réelle.

Pour les **aromatiques**, les espèces sont regroupées de la même manière que pour les alcanes : la priorité est donnée à la conservation de la matière.

Pour les **espèces fonctionnalisées (esters et aldéhydes)**, à l'instar de ce qui est fait pour les alcènes, le nombre de fonctions émises est conservé et le carbone excédentaire est reporté sur le n-butane.

Les catégories retenues pour le regroupement des espèces primaires sont décrites dans le tableau 5.3.

TAB. 5.3 – Regroupement des espèces primaires : à gauche les critères de regroupement pour chaque famille d'espèces (constantes de vitesse et particularités structurales), à droite, les espèces modèles retenues et les espèces regroupées dans ces espèces modèles

Critères de regroupement		Espèces modèles		Espèces regroupées au sein de l'espèce modèle
Réactivité (k en molécule <sup>-1</sup> .cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	Distinction particulière *			
<b>Alcanes</b>				
$k_{OH} < 3.33 \times 10^{-12}$	n-alcanes	n-butane	n-butane	n-butane
	i-alcanes	i-butane	i-butane et 2,2-diméthylbutane	
$3.33 \times 10^{-12} < k_{OH} < 6.66 \times 10^{-12}$	n-alcanes	n-hexane	n-pentane et n-hexane	
	i-alcanes	2méthylpentane	i-pentane, 2méthylpentane et 2,3diméthylpentane	
$6.66 \times 10^{-12} < k_{OH} < 1.33 \times 10^{-11}$	n-alcanes	n-octane	n-heptane, 3méthylhexane, n-octane, 4méthylheptane, 3méthylheptane, n-nonane, 3méthyl-octane, 4méthyl-octane	
	i-alcanes	2méthylheptane	2méthylhexane, 2méthylheptane et 2méthyl-octane	
<b>Alcènes</b>				
$k_{OH} < 5 \times 10^{-11}$	CH <sub>2</sub> =CH-R	but-1-ène	but-1-ène, pent-1-ène et 3méthylbut-1-ène	
	R-CH=CH-R'	but-2-ène	but-2-ène et pent-2-ène	
$5 \times 10^{-11} < k_{OH}$	CH <sub>2</sub> =C<	2méthylbut-1-ène	2méthylbut-1-ène	
	R-CH=C<	2méthylbut-2-ène	2méthylbut-2-ène	
<b>Aromatiques</b>				
$6 \times 10^{-12} < k_{OH} < 1.33 \times 10^{-11}$		toluène	toluène et n-propyl-benzène	
		éthyl-toluène	éthylbenzène, i-propylbenzène, o-éthyltoluène et p-éthyltoluène	
$1.33 \times 10^{-11} < k_{OH}$		124-triméthylbenzène	o-xylène, m-xylène, p-xylène, 123-triméthylbenzène, 124-triméthylbenzène et 135-triméthylbenzène	
<b>Aldéhydes</b>				
		butyraldéhyde	butyraldéhyde et valéraldéhyde	
<b>Esters</b>				
$3.33 \times 10^{-12} < k_{OH} < 6.66 \times 10^{-12}$	n-acétates	éthylacétate	éthylacétate	
	n-acétates	n-butylacétate	n-butylacétate	
	i-acétates	i-propylacétate	i-propylacétate et i-butylacétate	

\* pour les alcanes, distinction entre espèces pouvant former de l'acétone ou non

### 5.4.2 Regroupement des espèces secondaires

Les espèces secondaires ont, elles aussi, été substituées par des espèces de remplacement. Cette réduction intervient après la simplification du schéma chimique à l'aide d'opérateurs et par regroupement des espèces primaires. Comme nous l'avons vu lors de la description des opérateurs, à ce stade, les PAN, acides carboxyliques et peroxy-acides issus des acyls peroxy ont déjà été remplacés par des espèces modèles. Par ailleurs, les nitrates provenant de la réaction de NO avec les peroxy ont eux aussi été remplacés en fonction de leur réactivité lorsqu'ils comprenaient cinq carbones ou plus.

Les espèces à deux carbones, peu nombreuses, ont le plus souvent des réactivités significativement plus faibles que les espèces de plus longues chaînes carbonées. Elles ne sont pas concernées par cette réduction.

L'objectif de cette réduction est de regrouper les espèces secondaires ayant des réactivités semblables sous des espèces modèles. Cette réduction nécessite :

- de définir des fonctions prioritaires au vu de leur réactivité
- de sélectionner les espèces de remplacement pour la représentation de chacune de ces fonctions.

A ce stade, les espèces secondaires concernées par cette réduction vont porter les fonctions suivantes : aldéhydes, cétones, alcools (uniquement ceux provenant de l'isomérisation des alcoxy) et nitrates (uniquement sur des espèces de moins de cinq carbones). De nombreuses espèces secondaires vont contenir plusieurs de ces fonctions ce qui, dans le cas de certaines combinaisons (exemple : deux carbonyles en  $\alpha$  l'un de l'autre), leur confère une réactivité particulière. Nous avons choisi de conserver le nombre de fonctions lors du remplacement. Ainsi, pour une espèce comprenant 6 carbones et 1 seule fonction, si l'espèce de remplacement contient quatre carbones (et une fonction), le carbone excédentaire sera reporté sur du n-butane.

#### Priorités

La priorité est donnée à la conservation des fonctions nitrates. Seuls sont concernés ici, les nitrates provenant de l'addition de  $\text{NO}_3$  sur les doubles liaisons (les autres étant déjà remplacés par des espèces modèles lors du passage en opérateurs). Lorsqu'une espèce contenant une fonction nitrate doit être remplacée, elle est substituée par une molécule de 2-propylnitrate, et l'excédent en carbone est reporté sur du butane si l'espèce est un nitrate simple. Si l'espèce contient une fonction aldéhydique, l'excédent de carbone est reporté sur du propionaldéhyde. Sinon, si l'espèce contient une fonction cétone, c'est sur de la méthyl éthyl cétone que sera reporté le carbone perdu.

Ainsi, une molécule de type  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{COCH}_3$  sera remplacée dans le mécanisme chimique par une molécule de  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_3$  et 1/4 de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ .

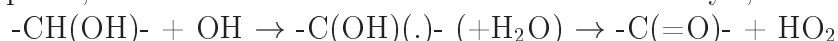
La priorité est ensuite donnée à la fonction la plus réactive : la fonction aldéhydique. Dès lors qu'une espèce contient une fonction aldéhydique, la priorité est donnée à cette fonction et un aldéhyde modèle (le propionaldéhyde) est généré comme espèce de remplacement. Une exception est faite lorsque cette fonction se trouve en  $\alpha$  d'une cétone. Dans ce cas, l'espèce de remplacement est le méthyl-glyoxal.

Si la molécule à remplacer est un aldéhyde simple, l'excédent en carbone est reporté sur du

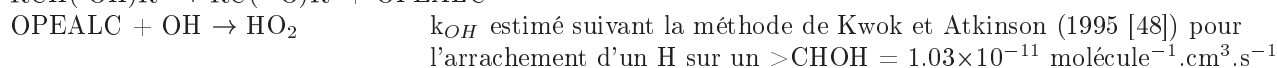
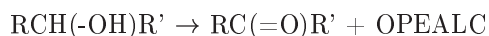
butane. Par contre si l'espèce contient une fonction cétone (pas en  $\alpha$  de la fonction aldéhydique) le carbone est reporté sur de la méthyl-éthyl cétone.

Si on met de côté l'acétone, faiblement réactive, la réactivité des cétones avec OH varie sur deux ordres de grandeurs. Les cétones simples sont remplacées par de la méthyl-éthyl-cétone si  $k_{cétone+OH}$  est inférieur à  $5 \times 10^{-12}$  molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>. Pour les cétones simples de plus fortes réactivités avec OH, une distinction est faite entre celles susceptibles de former de l'acétone (portant un groupement i-alkyl) qui sont alors remplacées par la méthyl-iso-butyl-cétone et celles portées par des chaînes linéaires qui sont remplacées par la méthyl-neo-butyl-cétone.

Dans l'atmosphère, les fonctions alcools évoluent vers des carbonyles, suivant le mécanisme :



En conséquence, elles sont assimilées à des fonctions carbonylées lorsqu'elles sont portées par des molécules contenant déjà des fonctions aldéhydes et cétones. Dans ce cas, une espèce modèle permettant la conversion de OH en HO<sub>2</sub>, est ajoutée.



Les espèces subissent ensuite le même traitement (mentionné précédemment) que les autres aldéhydes ou cétones. Par exemple : CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(OH) sera considéré comme CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CHO + OPEALC. Cette molécule de CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CHO sera alors coupée en propionaldéhyde et 1/4 de méthyl-éthyl cétone.

Les principales espèces secondaires restantes suite à cette réduction sont :

- l'ensemble des espèces spécifiques à la décomposition des aromatiques : crésol, phénol, benzaldéhyde, nitrophénol et autres espèces spécifiques du schéma de Carter (espèces modèles : DCB1, DCB2, DCB3 et opérateurs : RO2R, R2O2, RO2N *etc.*)
- acétone, biacétyl, méthylglyoxal, glyoxal, propionaldéhyde, méthyl éthyl cétone, méthyl-isobutyl-cétone.

Comme nous l'avons abordé lors de la réduction par opérateurs, des espèces modèles PAN, acides carboxyliques, peroxy-acides et hydroperoxydes ont été créées. En pratique, à chaque opérateur correspond un hydroperoxyde modèle ou un "jeu" d'espèces modèles (PAN, CA et PA) s'il s'agit d'un opérateur représentant la séquence réactionnelle d'un acyl peroxy. Pour tous les membres d'un groupe donné, la réactivité est la même, seule change la nature de l'opérateur restitué. Nous avons choisi de diminuer ce nombre d'espèces modèles en ne conservant qu'une seule espèce par famille.

★ Pour les espèces provenant des acyls peroxy, nous les avons remplacées par les espèces issues de l'acétyl peroxy (CH<sub>3</sub>C(=O)OO(.)). Ainsi tous les PAN sont représentés par l'espèce PAN<sub>2</sub>NONO<sub>2</sub>AC, cette espèce correspondant à la séquence réactionnelle présentée page 142.

★ Pour les hydroperoxydes, s'ils proviennent d'un opérateur formant un nitrate par réaction avec NO, ils sont représentés par l'espèce modèle HP<sub>NITRO2</sub>#2. Cette espèce réagit pour redonner

l'opérateur NITR02#2 , qui, par réaction avec NO donne le nitrate NITR02. Le nom de cet opérateur est expliqué ci-dessous :

NITR02#2  
 ↓  $\hookrightarrow$  classe de réactivité pour les *self-reactions* de l'opérateur  
 classe de réactivité du nitrate pouvant être formé par l'opérateur

Si l'hydroperoxyde provient d'un opérateur qui, par réaction avec NO, effectue une conversion NO/NO<sub>2</sub>, il est représenté par l'espèce HP<sub>2NONO2\_22</sub>.

### 5.4.3 Bilan des réductions

Les différents schémas obtenus par réductions successives du schéma explicite et les nombres d'espèces et de réactions qu'ils contiennent sont réunis dans le tableau 5.4.

TAB. 5.4 – *Nombres d'espèces et de réactions dans les différents schémas au fur et à mesure des réductions*

Niveau de réduction	Schéma	Nombres d'espèces	Nombres de réactions	Abréviation sur les graphiques
Référence	Explicite	359 860	2 270 159	expli
Niveau 1	Regroupement des réactivités des RO <sub>2</sub>	345 391	1 798 480	
Niveau 2a	Regroupement des espèces primaires *	84 742	439 641	regprim
Niveau 2b	Opérateurs inorganiques *	1 350	5 616	ope
Niveau 2a+b	Opérateurs et regroupement des primaires *	530	1 934	operegprim
Niveau 3	Opérateurs, regroupement des primaires et des secondaires *	150	506	operegprimsec

\* avec 3 classes de RO<sub>2</sub>

Le schéma obtenu à la suite des trois niveaux de réductions contient 150 espèces et ~500 réactions. Cette dimension est compatible avec une intégration dans des modèles de chimie-transport tri-dimensionnel.

## 5.5 Résultats pour chacun des scénarios

L'ensemble des résultats (concentrations en fonction du temps) pour les espèces inorganiques et les fonction organiques obtenus avec les différents schémas est regroupé dans l'annexe page 201, par type de scénario. Pour l'examen des résultats, certains scénarios, qui montrent des comportements similaires, sont abordés simultanément.

Pour chacune des simulations, les valeurs simulées en utilisant le schéma chimique SAPRC99 [31] seront également représentées. Rappelons que le schéma chimique SAPRC99 est construit sur la base de relations structures réactivité (dont bon nombre ont été reprises pour construire

le générateur de schéma chimique présenté au chapitre 2) puis contraint sur des expériences en chambre de simulations atmosphériques. Ce schéma est de plus largement utilisé dans les modèles de chimie transport pour simuler les épisodes de pollution photo-oxydante. L'écart entre les valeurs obtenues avec le schéma de référence, construit exclusivement sur la base de la littérature, et avec celui de Carter [31] permettra donc de relativiser les biais obtenus lors des réductions du schéma chimique.

### 5.5.1 Scénarios urbains et régionaux

#### • Caractéristiques chimiques des scénarios

L'objet de ce paragraphe est de présenter quelques caractéristiques clés pour l'interprétation des biais obtenus lors des réductions. Il ne s'agit en aucune façon d'effectuer une étude de sensibilité de la chimie mais simplement de replacer les résultats dans leur contexte.

Le temps nécessaire pour atteindre le cycle diurne stationnaire est de cinq jours. Les résultats présentés pour ces scénarios sont donc ceux du cinquième jour simulé.

On rappelle que pour ces scénarios, certaines concentrations sont forcées par le processus d'advection. Leurs niveaux de concentration ne dépendent donc pas uniquement de la chimie. Ceci atténue nécessairement l'impact des réductions chimiques.

Le figure 5.7 présente les sources de radicaux pour chacune de ces simulations sur un cycle diurne. La nuit, cette production de radicaux est évidemment pilotée par l'ozonolyse des alcènes et les réactions d'initiation par  $\text{NO}_3$  (les autres sources étant photolytiques). Cette production de radicaux est néanmoins faible en regard de la production diurne. Le jour, dans le scénario urbain été, la photolyse des composés carbonés domine, suivie par la photolyse de l'ozone. Dans le scénario régional été, ces deux voies ont des parts à peu près équivalentes. En hiver, l'ozonolyse des alcènes est une voie majoritaire le jour dans le cas urbain. Cette voie est du même ordre dans le cas régional que la photolyse des espèces carbonées.

Ces scénarios sont caractérisés par des émissions intenses de COV primaires. L'interprétation des erreurs induites par les réductions nécessite d'évaluer les poids relatifs des COV primaires et des COV secondaires dans la réactivité globale de la masse d'air. Ce point est quantifié ici en évaluant, à chaque pas de temps, le terme  $\sum k_{\text{OH}+\text{COV}_i} \times \text{COV}_i$ . En effet, comme nous l'avons vu au chapitre 1, l'initiation de l'oxydation des COV par OH conditionne la production de  $\text{RO}_2$ , radicaux peroxy qui vont pouvoir convertir NO en  $\text{NO}_2$  et donc permettre la production d'ozone.

Pour cette quantification, la contribution des composés à un carbone est évaluée de manière indépendante car leur chimie n'est pas affectée par les réductions proposées dans cette étude. L'évolution du terme  $\sum k_{\text{OH}+\text{COV}_i} \times \text{COV}_i$  et les proportions dues aux COV primaires, aux COV secondaires et aux composés à un carbone sont reportées sur la figure 5.8.

Comme attendu pour ce type de scénario, les COV primaires jouent un rôle majeur dans la réactivité (*cf* figure 5.8). Ils représentent plus de 80% de la réactivité dans les scénarios urbains et de l'ordre de 40% à 80% dans les scénarios régionaux. La contribution des composés

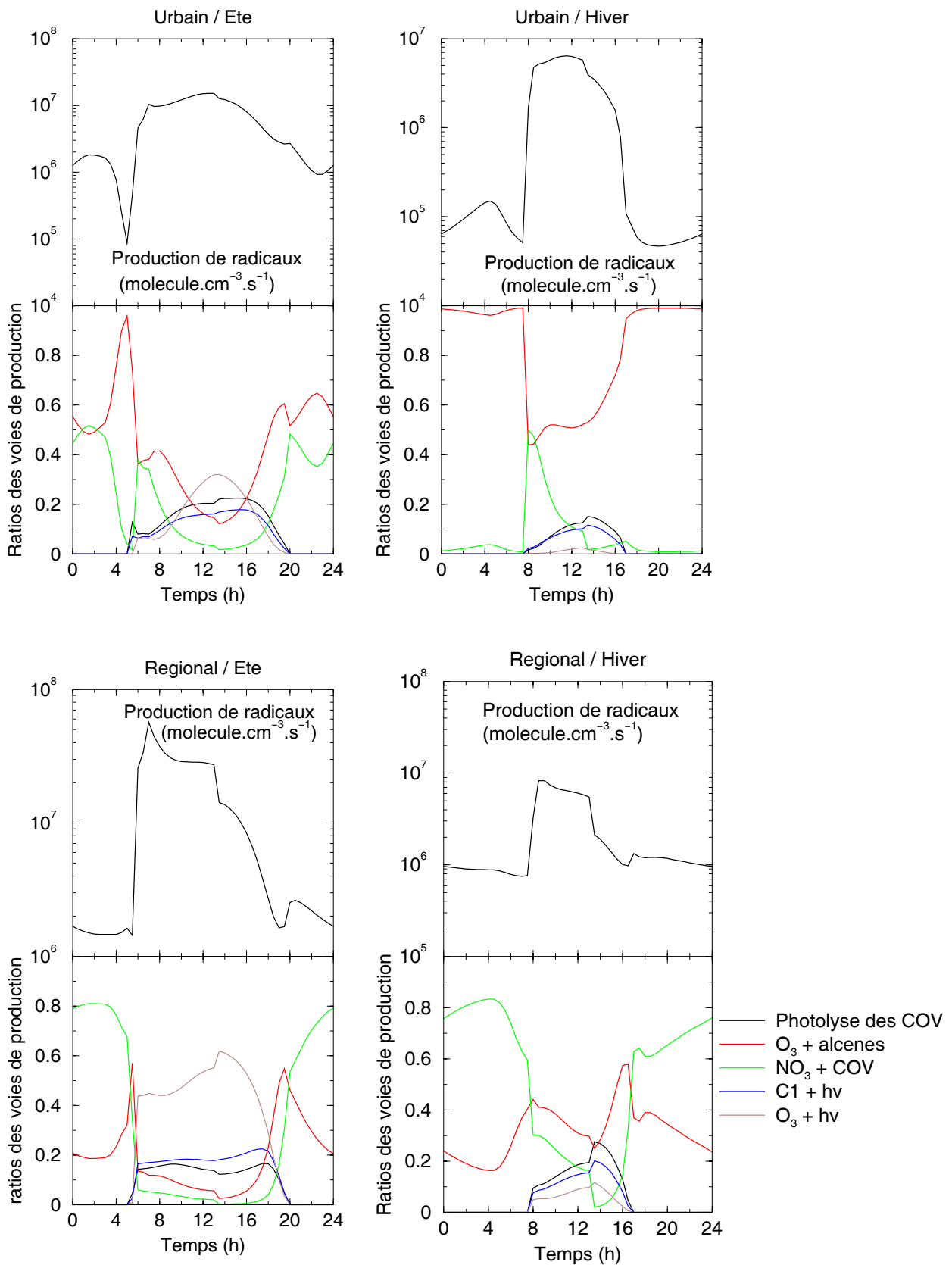


FIG. 5.7 – Cycle journalier de production de radicaux et ratios des principales sources de radicaux dans les scénarios urbains et régionaux (les voies inférieures à 5% ne sont pas représentées)



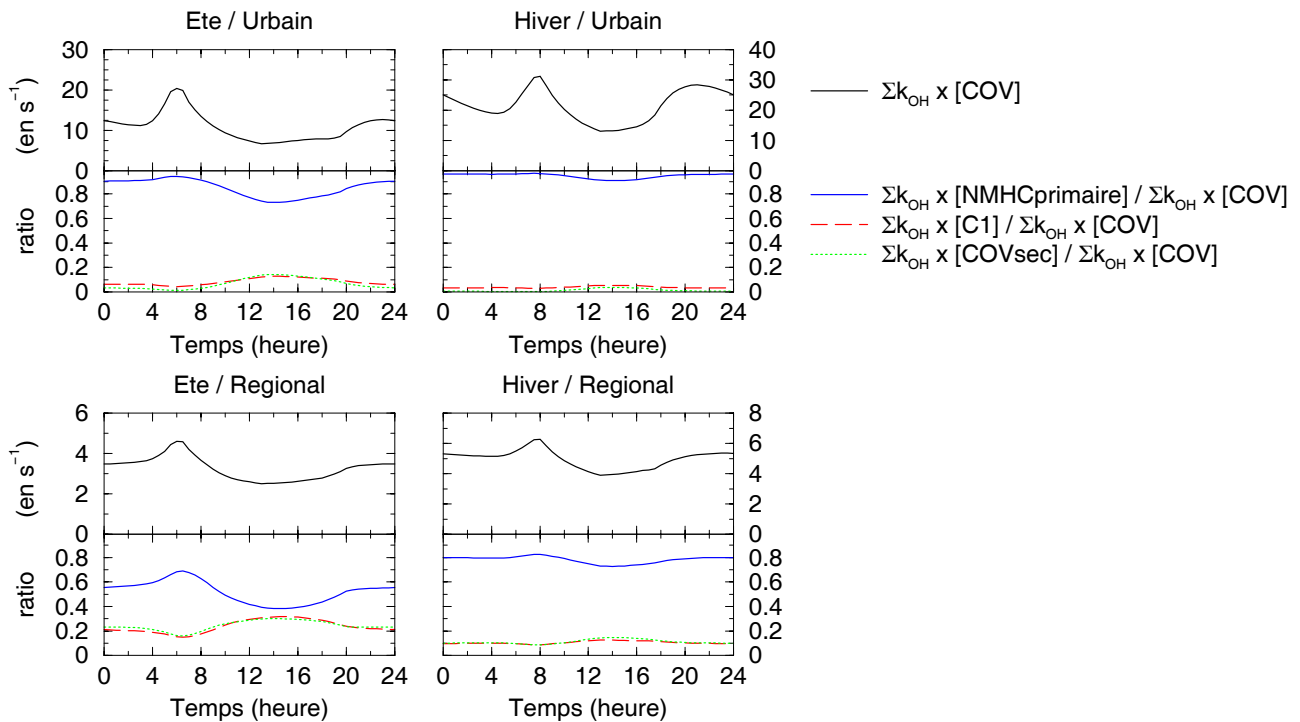


FIG. 5.8 – Évolution du terme  $\sum k_{OH+COV_i} \times COV_i$  en fonction du temps sur un cycle diurne et parts prises par les COV primaires, les COV secondaires et les composés à un carbone dans cette initiation par OH pour les scénarios urbains et régionaux

secondaires et celle des C1 sont faibles dans le scénario urbain et varient de 10 à 30% dans le scénario régional. Il importe donc, dans ces scénarios, de représenter correctement la réactivité des espèces primaires. La réduction par regroupement d'espèces primaires est donc celle qui risque, *a priori*, d'induire le plus de biais sur les concentrations d'ozone et de NOx.

Le scénario régional-été atteint des valeurs de NOx suffisamment faibles pour permettre aux réactions  $RO_2+RO_2$  et  $RO_2+HO_2$  d'avoir un rôle significatif. La figure 5.9 représente, pour ce scénario les ratio des voies d'évolution des radicaux peroxy sur un cycle diurne.

#### • Résultats pour les espèces inorganiques

La figure 5.10 présente les valeurs simulées avec le schéma explicite et les erreurs relatives liées aux réductions en fonction du temps pour l'ozone, les NOx et les radicaux ( $OH+HO_2+RO_2+CH_3O_2$ ) pour le **scénario urbain**.

Pour ce scénario les concentrations d'ozone et de NOx sont très bien reproduites par les différents schémas. L'erreur relative sur l'ozone est de 1,4% et elle est inférieure à 1% sur les NOx. Les concentrations de ROx sont également bien restituées avec cependant une légère surestimation la nuit de l'ordre 10%.

Les résultats pour le **scénario régional**, présentés figure 5.11, sont très satisfaisants pour l'ozone (erreur relative <1%). Les NOx sont également très bien représentés par les schémas réduits pour le cas hivernal. Pour l'été, on constate un biais (jusqu'à 5%) lié à la mise en place des opérateurs. Cet écart s'explique par des quantités relativement faibles en NO (quelques centaines de ppt, voir en annexe, page 208).

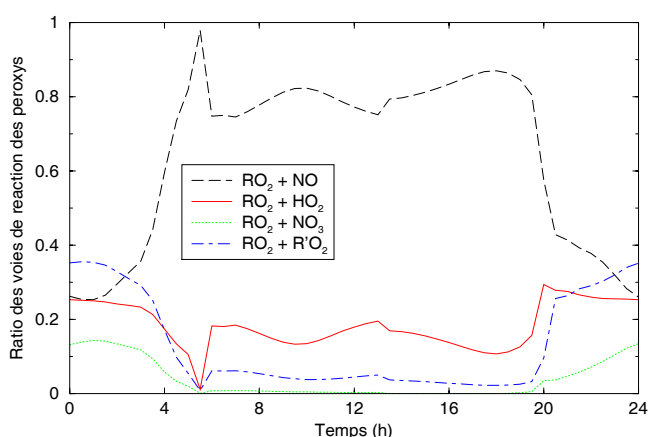


FIG. 5.9 – Cycle journalier des ratios des voies d'évolution des peroxy dans le scénario régional été

Concernant les radicaux, pour les deux situations simulées, les réductions induisent des écarts de  $\pm 10\%$  caractérisés par une sous-estimation nocturne et une surestimation des valeurs diurnes. Les sources de radicaux nocturnes sont les réactions des COV avec  $NO_3$  et  $O_3$ . L'écart de représentation entre le schéma explicite et les schémas réduits est lié au regroupement des espèces primaires comme l'indiquent les écarts entre le schéma noté "regprim" et le schéma de référence. Le jour, ces effets sont principalement dus aux opérateurs. L'été, s'y ajoute le regroupement des espèces secondaires. Rappelons que dans ce scénario, les espèces secondaires participent significativement à la réactivité globale.

#### • Résultats pour les espèces organiques

La figure 5.12 représente la fonctionnalisation des espèces au cours du cinquième jour dans le scénario régional été. Pour l'ensemble de ces scénarios, soumis à des émissions de  $NO_x$  et COV, on observe une prédominance des fonctions alcool, cétone et aldéhyde. Un ordre de grandeur en dessous apparaissent les PANs, nitrates et fonctions acides carboxyliques. Les fonctions les moins formées dans ces scénarios sont les hydroperoxydes et les peracides.

L'évolution des concentrations pour les fonctions organiques sont présentées dans l'annexe page 201. Pour les **scénarios urbains**, elles montrent une bonne restitution (moins de 10% d'écart par rapport au schéma de référence) pour le carbone organique total, les aldéhydes, les cétones, les PANs, les alcools et les acides carboxyliques. Les hydroperoxydes, bien représentés en hiver, sont surestimés en été. Cependant, ces fonctions sont peu formées dans ces scénarios soumis à des émissions de précurseurs. La quantification de l'erreur relative sur ces fonctions est alors peu pertinente.

Pour les **scénarios régionaux**, on note, en hiver, une sous-estimation des nitrates avec le schéma le plus réduit (jusqu'à 15%). L'ensemble des autres fonctionnalisations sont bien représentées ( $\pm 10\%$ ) par les différents schémas réduits.

En été, les fonctions hydroperoxydes sont surestimées après mise en place des opérateurs. Cette erreur est compensée, dans le schéma final, par la sous-estimation due au regroupement des espèces secondaires. On note également une sous-estimation des alcools (jusqu'à 50%), cétones (jusqu'à 25%) et acides carboxyliques (jusqu'à 20%) dans ce scénario.

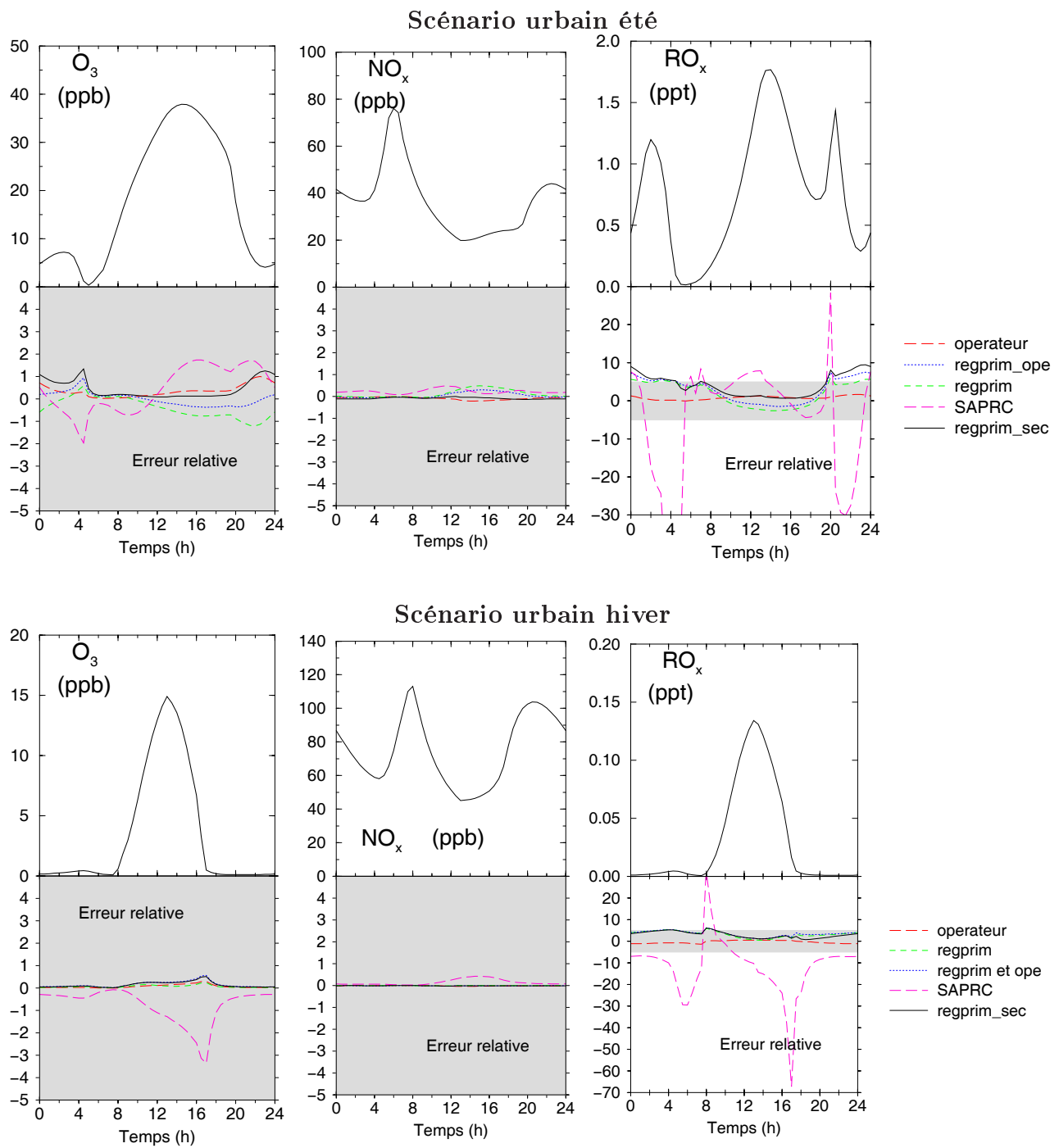


FIG. 5.10 – Concentrations en ozone,  $NO_x$  et  $RO_x$  ( $CH_3O_2 + HO_2 + OH + RO_2$ ) simulées pour le scénario urbain avec le schéma explicite et biais induits par la mise en place des réductions sur ce schéma (la zone grisée correspond à un écart inférieur à 5%)

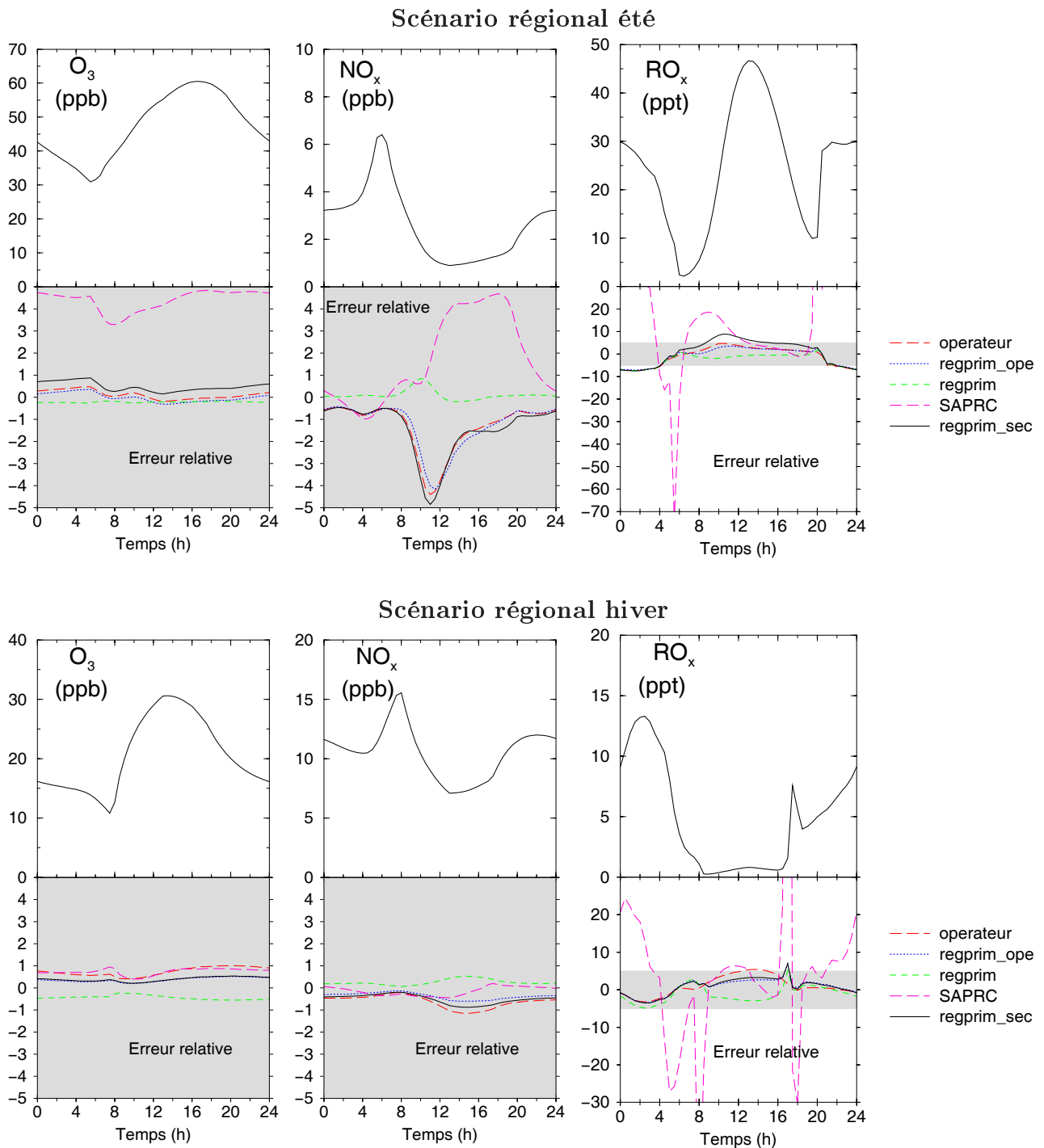


FIG. 5.11 – Concentrations en ozone,  $NO_x$  et  $RO_x$  ( $CH_3O_2 + HO_2 + OH + RO_2$ ) simulées pour le scénario régional avec le schéma explicite et biais induits par la mise en place des réductions sur ce schéma (la zone grisée correspond à un écart inférieur à 5%)

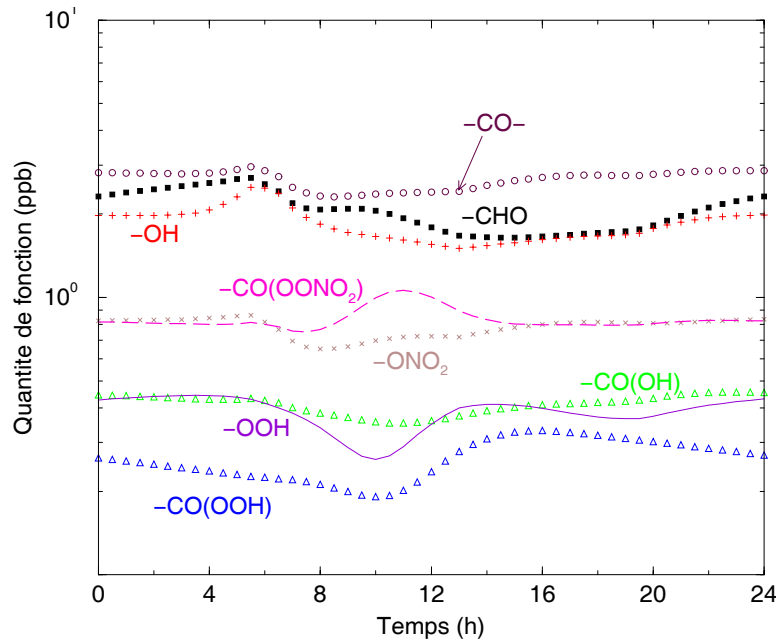


FIG. 5.12 – Évolution journalière des rapports de mélange des différentes fonctions organiques dans le scénario régional été (en ppb)

Dans ces scénarios, soumis à de fortes concentrations de NOx, il importe de produire les bonnes quantités de PANS qui vont potentiellement être exportées vers des milieux pauvres en NOx. La présence de ces fonctions est représentée à  $\pm 10\%$  dans ces scénarios. Les biais les plus importants sont observés dans les scénarios régionaux (ceux où les quantités de PAN sont les plus élevées) avec une surestimation de 5 à 8% en hiver et, en été, une surestimation maximum de 7% liée à la réduction par opérateurs.

#### • Conclusion pour ces scénarios

Ces tests montrent que pour des situations riches en précurseurs d’ozone (COV et NOx), les concentrations des espèces inorganiques sont très peu sensibles aux réductions mises en œuvre. Pour l’ozone, les écarts n’excèdent pas 1.4% après cinq jours simulés. Le regroupement des espèces primaires, réduction *a priori* sensible pour ce type de scénario n’a en pratique que peu d’impact sur les résultats. On notera que les biais liés aux réductions sur l’ozone, les NOx et les ROx sont systématiquement inférieurs aux écarts entre le schéma explicite et SAPRC99. Enfin, les profils des fonctions organiques majoritairement formées dans ces scénarios sont relativement bien reproduits par les schémas réduits. Les concentrations de PAN, composés clés pour l’export de NOx, sont reproduites à  $\pm 10\%$ , celles de nitrates à  $\pm 15\%$ .

### 5.5.2 Scénario urbain sans advection

Ce scénario (non présenté au chapitre 4) vise à accentuer les biais induits par les réductions pour les scénarios urbains. En effet, pour ces scénarios, une part importante de la réactivité est liée aux composés aromatiques. La chimie de ces espèces est peu modifiée par les différentes étapes de réductions. L’objectif est ici de souligner les différences de production d’ozone

lorsqu'un rôle plus important est donné à la chimie des COV secondaires et des espèces primaires à plus longues durées de vie. Dans ce but, des simulations ont également été conduites en maintenant les émissions urbaines pendant cinq jours, sans soumettre la masse d'air à l'advection. Ce scénario conduit donc à des concentrations d'ozone et de NOx élevées (150 à 250 ppb).

La figure 5.13 présente les concentrations d'ozone, NOx, OH et HO<sub>2</sub> simulées avec les différents schémas pour ce scénario.

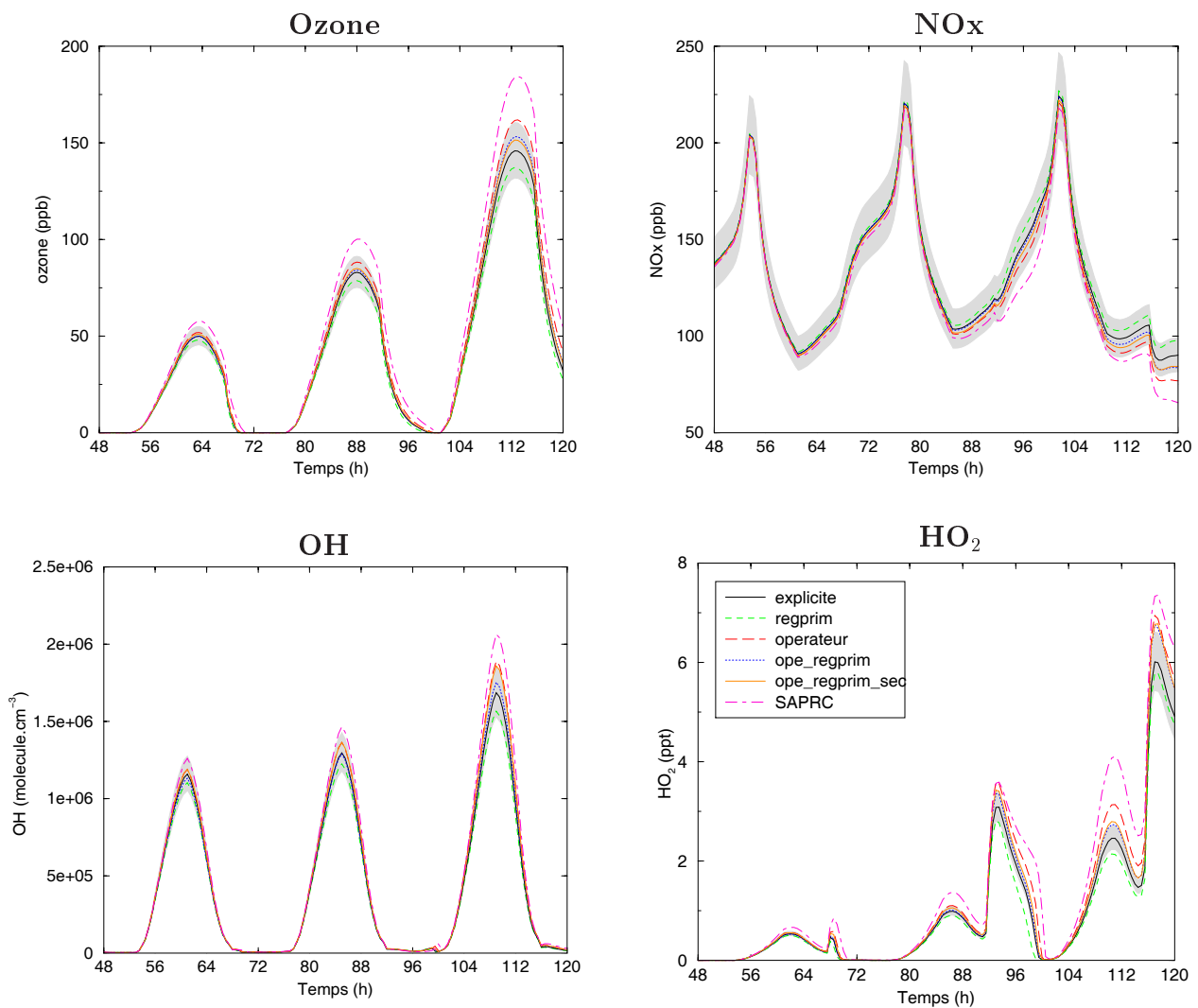


FIG. 5.13 – Profils temporels des concentrations d'ozone, NOx, OH et HO<sub>2</sub> simulés avec différents schémas pour le scénario urbain estival, sans advection. L'enveloppe grisée représente un écart de 10% autour des valeurs simulées avec le schéma explicite.

Pour plus de lisibilité, les deux premiers jours ne montrant pas d'erreur significative, ils ne sont pas représentés.

Les écarts entre les différents schémas sont effectivement amplifiés dans ce scénario. Ainsi, pour l'ozone, on constate que le regroupement des espèces primaires conduit à une

diminution du potentiel de production d'ozone pour cette masse d'air (-5% et -5.9% pour les pics du quatrième et cinquième jour respectivement), tandis que les opérateurs entraînent une augmentation de cette production d'ozone (+6.4% et 10.8% pour les mêmes pics). Par compensation d'erreur, les schémas combinant ces réductions conduisent à une surproduction moindre d'ozone (par exemple pour le schéma le plus réduit, 2.4% et 3.7% pour les deux derniers pics). Les ordres de grandeurs des niveaux d'OH simulés sont également bien restitués. Les radicaux OH représentent la capacité oxydante de la masse d'air. Leur concentration varie selon un profil diurne. Il n'est donc pas pertinent de regarder les écarts sur une valeur isolée mais il est plus approprié de regarder l'intégrale de OH sur toute une journée. Cette intégrale de OH est surestimée de 9% par le schéma le plus réduit, pour le dernier jour simulé. Cet écart est faible en regard des conditions extrêmement chargées en précurseurs. Les profils de NOx sont bien représentés mais leurs concentrations divergent toutefois légèrement en fin de simulation (6% pour le schéma le plus réduit). Ces biais s'interprètent par la surestimation des niveaux de OH. La consommation de NO<sub>2</sub> est en effet contrôlée par la réaction OH + NO<sub>2</sub>. Enfin, on constate pour HO<sub>2</sub>, au bout de 5 jours, des écarts allant jusqu'à une vingtaine de % sur le pic diurne lors de la mise en place de opérateurs.

On retiendra pour ces tests, que même dans des conditions de hauts niveaux en NOx, les schémas réduits s'accordent correctement au mécanisme explicite.

### 5.5.3 Scénarios "panaches continentaux"

#### • Caractéristiques chimiques des scénarios

Ces scénarios sans émission, ni advection se caractérisent par une rapide consommation des NOx. Les concentrations atteintes après seulement deux jours de simulation sont donc faibles : quelques dizaines de ppt dans le scénario estival et inférieures à 3 ppb dans le scénario hivernal. Ces scénarios sont donc sensibles à la compétition entre réactions RO<sub>2</sub> + NO d'une part et RO<sub>2</sub> + ROx, d'autre part (ce point est illustré sur la figure 5.14).

Dans le cas estival, le premier jour, les peroxy réagissent à part presque égales avec NO et HO<sub>2</sub> (respectivement 48% et 40% à midi) tandis que dès le deuxième jour, les réactions avec HO<sub>2</sub> deviennent prépondérantes (55% à midi contre 25% avec NO et 20% avec R'O<sub>2</sub>).

Dans le scénario hivernal, pour les trois premiers jours, les peroxy réagissent totalement avec NO, les quatrième et cinquième jours, les réactions des RO<sub>2</sub> avec HO<sub>2</sub> prennent de l'importance (de l'ordre de 10% le quatrième jour et 20% le cinquième jour). Les réactions RO<sub>2</sub> + RO<sub>2</sub> ne sont significatives que pour le dernier jour (~5%). La nuit, en revanche, les peroxy réagissent en majorité (~70%) avec NO<sub>3</sub>, les réactions avec HO<sub>2</sub> sont de l'ordre d'une vingtaine de %, le reste des peroxy réagissant par recombinaison.

Étant données les hypothèses sur lesquelles reposent les opérateurs (produits stables uniquement de la voie fort-NOx et vitesse de la réaction RO<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub> indépendante de la longueur de chaîne notamment), cette réduction est, *a priori*, sensible pour ce type de scénario.

Comme pour les scénarios précédemment étudiés, nous avons quantifiés les parts, dans la réactivité de la masse d'air, dues aux COV primaires, secondaires et C1. Ces ratios sont représentés pour le cas estival et le cas hivernal sur la figure 5.15. Ces scénarios d'évolution

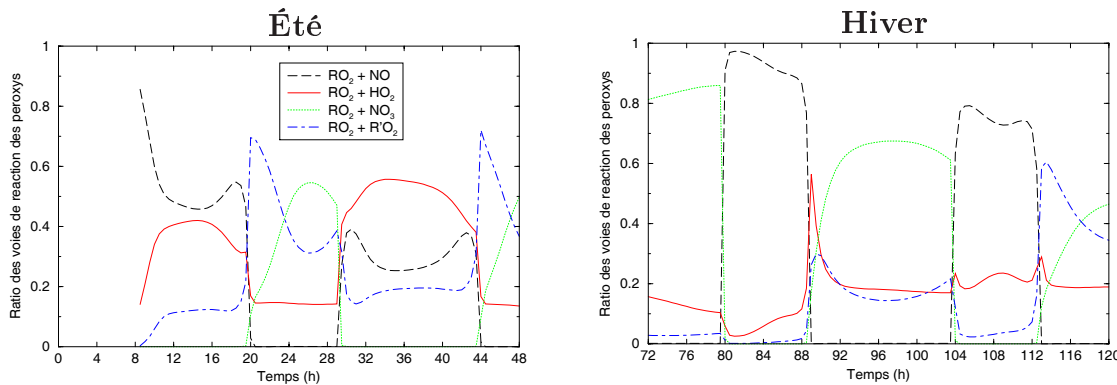


FIG. 5.14 – Ratios des voies d'évolution des peroxy pour les scénarios d'évolution de panaches continentaux

A gauche, pour l'été, seuls sont représentés les deux premiers jours, les jours suivants ayant un profil quasi-identique à celui du 2<sup>ième</sup> jour. A droite, pour l'hiver, les trois premiers jours ayant un cycle quasi-identique à celui du 4<sup>ième</sup> jour, seuls les 4<sup>ième</sup> et 5<sup>ième</sup> sont représentés.

de panache au dessus d'une zone sans émission se distinguent par la place prise par les COV secondaires dans la réactivité (voir figure 5.15). Cette part est d'une trentaine de % dans le cas estival et atteint plus de 60% dans le cas hivernal.

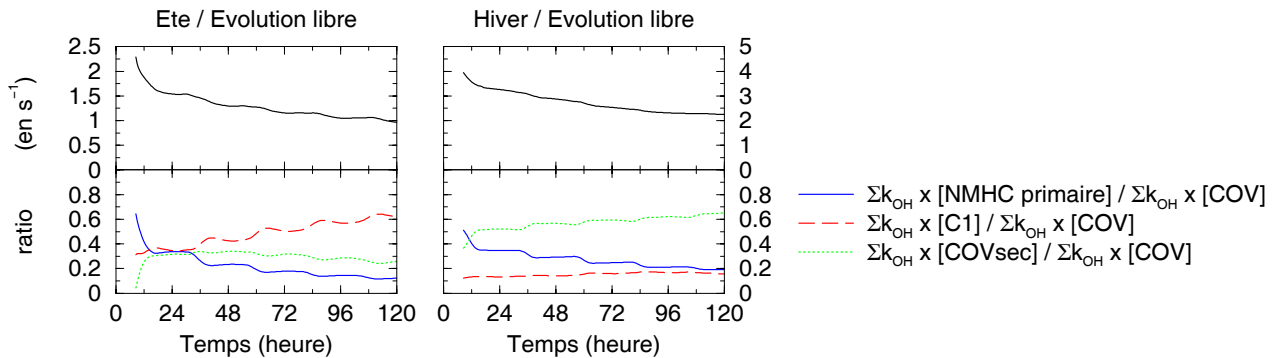


FIG. 5.15 – Parts de réactivité vis à vis de OH dues aux COV primaires, aux composés à un carbone et aux COV secondaires pour les scénarios d'évolution libre de masse d'air (à gauche, en été; à droite, en hiver)

Ces scénarios, vont donc être, *a priori*, sensibles au regroupement des COV secondaires (particulièrement le cas hivernal) et à la mise en place d'opérateurs (particulièrement l'été).

#### • Résultats pour les espèces inorganiques

La figure 5.16 présente les concentrations d'ozone, NOx et ROx simulées avec le schéma de référence et les biais induits par les réductions de ce schéma chimique.

Dans le cas estival, un régime de consommation d'ozone se met rapidement en place au deuxième jour simulé. Ce changement correspond au changement de régime pour les réactions des peroxy. Pour ce scénario pauvre en NOx, les concentrations des espèces inorganiques sont relativement bien reproduites malgré une dérive au fur et à mesure de la simulation.



Ainsi, même après cinq jours dans ces conditions, l'erreur relative sur l'ozone est inférieure à 5% dans ce scénario estival. On souligne que cette erreur est principalement due aux opérateurs. Dans ces simulations, les réductions par opérateurs et regroupement des espèces secondaires amènent toutes deux à une diminution des NOx, atteignant, en fin de simulation, 8 ppt (20%) avec le schéma le plus réduit. Ce biais s'explique par un stockage trop important au sein des réservoirs organiques de NOx (voir en annexe, page 214). Les erreurs sur les valeurs diurnes de radicaux ROx restent inférieures à 5% mais sont sous-estimées la nuit de 10%.

En hiver, les concentrations d'ozone sont peu affectées par les réductions (biais <3%). Par contre, les concentrations de NOx sont sous-estimées, jusqu'à 0.26 ppb (33% au maximum) après la mise en place des opérateurs. Cet écart est lié au stockage trop important au sein des espèces de type PANS (voir annexe, page 217). Concernant les radicaux, le regroupement des espèces primaires conduit à une légère sous estimation des radicaux à partir du troisième jour (jusqu'à -10%), tandis que la mise en place d'opérateurs amène, pour la même période, à une surestimation des radicaux. Cette surestimation atteint jusqu'à 30% pour des valeurs nocturnes mais ne dépasse pas une dizaine de % pour les valeurs diurnes.

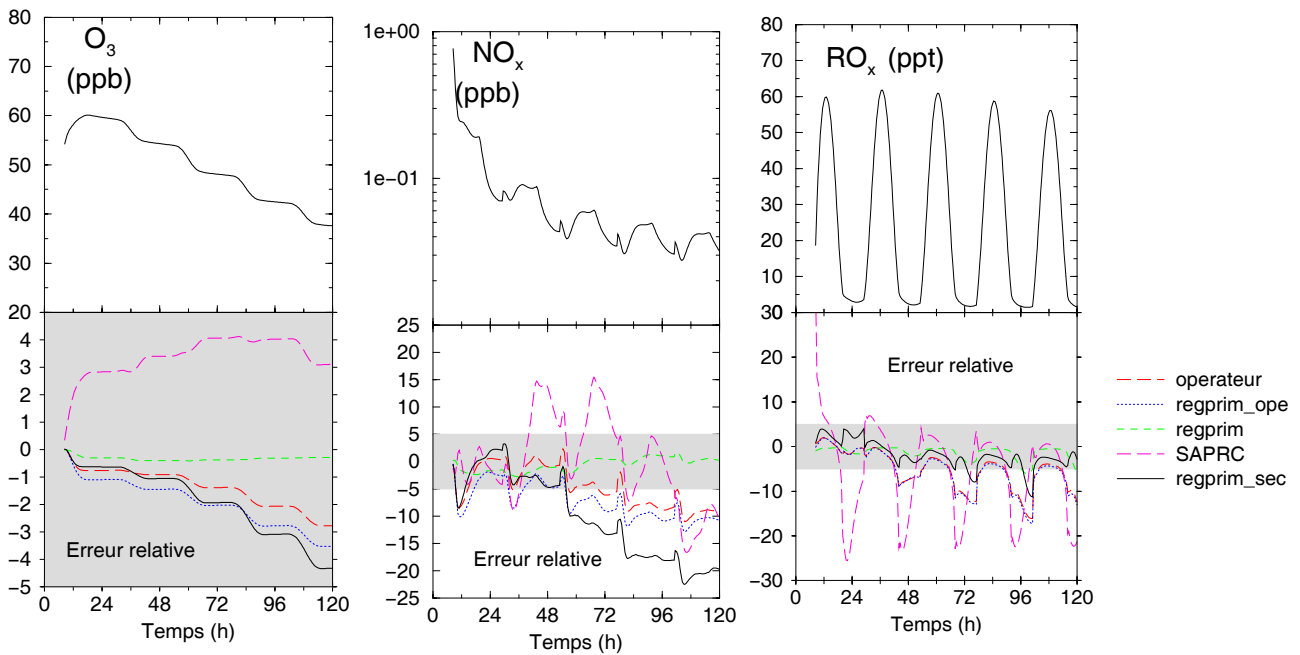
#### • Résultats pour les espèces organiques

Pour ces scénarios, la fonctionnalisation des espèces organiques (représentée figure 5.17) se rapproche en hiver de celle obtenue dans les scénarios urbains et régionaux (prédominance des alcools, cétones et aldéhydes, formation importante de nitrates et PAN). En été, cette fonctionnalisation est différente de celle des scénarios "riches" en NOx. On assiste en effet à une nette prépondérance des cétones, tout au long de la simulation. Après 36 heures simulées, les acides et peracides prennent de l'importance. On trouve ensuite les hydroperoxydes, aldéhydes et alcools. Les fonctions les moins représentées sont les nitrates et PAN.

On assiste, après la mise en place des opérateurs, à une consommation trop rapide du carbone organique. Cette oxydation plus rapide de la matière organique vers CO<sub>2</sub> s'explique, dans les cas faibles NOx, par une transformation immédiate des composés primaires en composés carbonylés, sans le passage par les hydroperoxydes et alcools (issus normalement des réactions RO<sub>2</sub> + RO<sub>2</sub> ou HO<sub>2</sub>).

Dans le scénario estival, les radicaux peroxy vont évoluer avec une part croissante et significative par réactions avec les ROx et tout particulièrement avec le radical HO<sub>2</sub>. On observe, pour les hydroperoxydes et nitrates, un biais le premier jour simulé qui se propage ensuite sans nécessairement augmenter. Cette première journée correspond à une diminution rapide des NOx, diminution exagérée avec les schémas comprenant des opérateurs. Bien que ce biais disparaisse ensuite sur les concentrations de NOx, il se traduit par une "anticipation" du régime bas NOx pour les peroxy (réactions avec HO<sub>2</sub> > réactions avec NO) dès le premier jour simulé avec les schémas contenant des opérateurs. Ce stockage excédentaire de l'azote réactif au sein des nitrates s'explique par la gestion en parallèle des opérateurs représentant cette voie de réaction (*cf* chapitre 5.3.1.4) qui surestime le rendement en nitrate dans les situations pauvres en NOx.

## Scénario panache continental été



## Scénario panache continental hiver

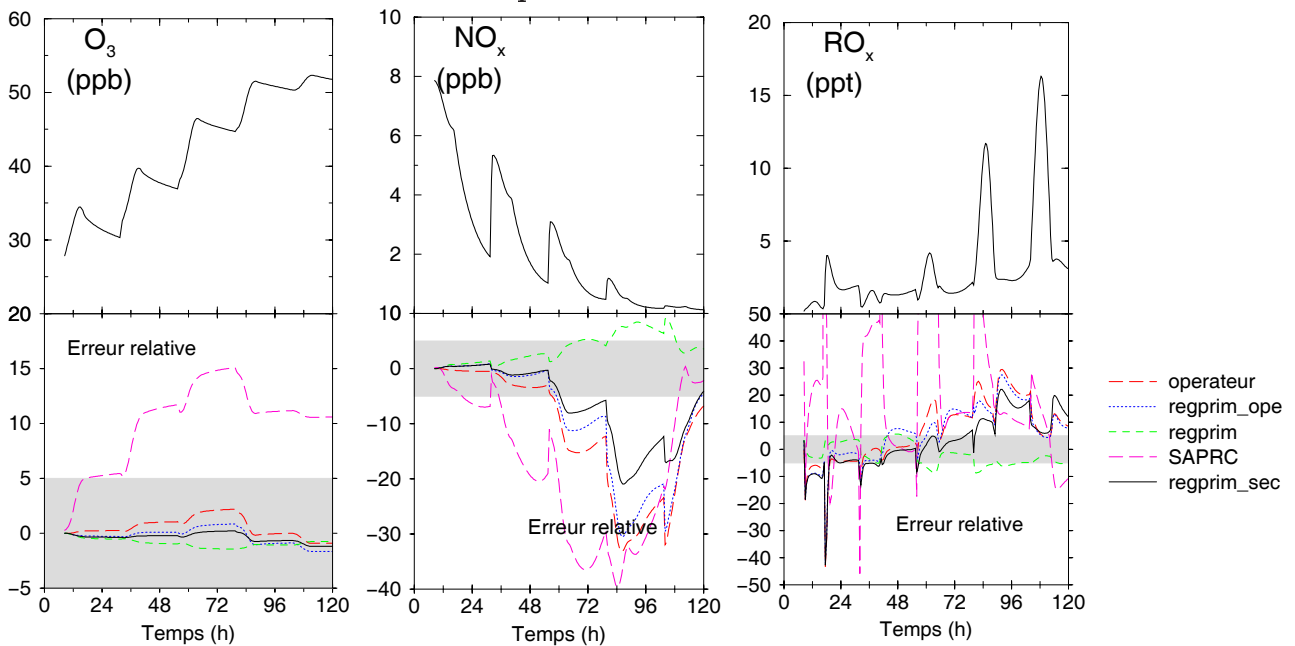


FIG. 5.16 – Concentrations en ozone,  $NO_x$  et  $RO_x$  ( $CH_3O_2 + HO_2 + OH + RO_2$ ) simulées pour le scénario d'évolution libre sans réalimentation avec le schéma explicite et biais induits par la mise en place des réductions sur ce schéma (la zone grisée correspond à un écart inférieur à 5%)

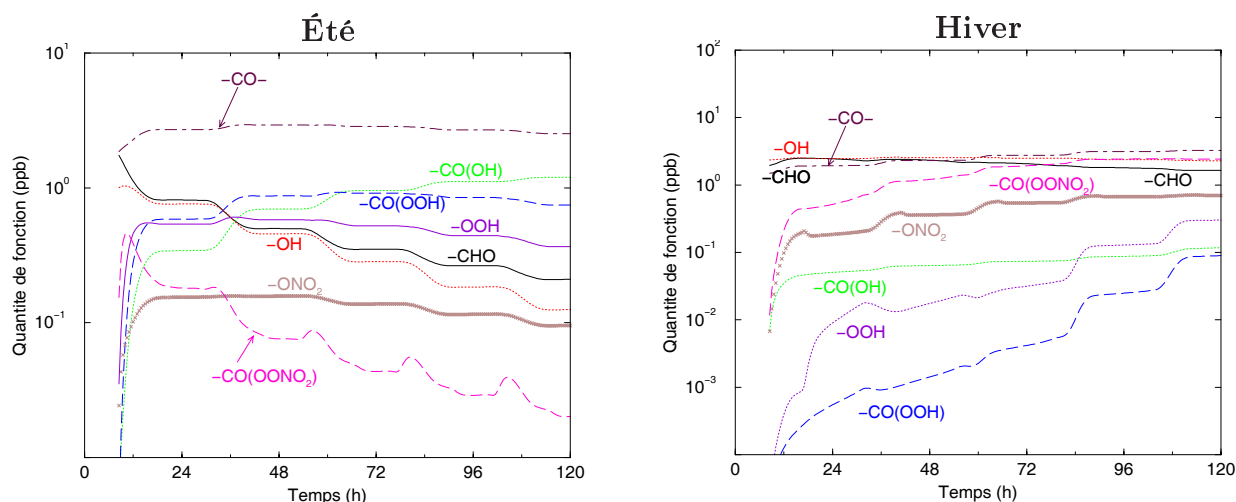


FIG. 5.17 – Évolution de la fonctionnalisation des espèces au cours du temps pour les masses d'air non ré-alimentées. A gauche, scénario estival, à droite, scénario hivernal (schéma explicite).

Cette mise en place des opérateurs, qui, du point de vue organique se place sous l'hypothèse d'une conversion totale des peroxy en alcoxy (par réaction avec NO), conduit à des biais importants sur l'ensemble des fonctions organiques. Cette simulation permet également de mettre en évidence les biais induits par les paramétrisations (au sein d'espèces ne contenant pas de carbone) des fonctions hydroperoxydes, PAN, peracides et acides carboxyliques. Ainsi, la mise en place des opérateurs induit une sous estimation des hydroperoxydes (après deux jours simulés) et des fonctions acides-carboxyliques

Les fonctions alcools et cétones sont également sous estimées lors de la mise en place des opérateurs. Ce biais sur les alcools s'ajoute ensuite au biais lié au regroupement des espèces secondaires et aboutit à une forte sous estimation de cette fonction. Les fonctions nitrates sont très surestimées par le schéma avec opérateur, mais cette erreur est compensée (en partie) lors du regroupement des COV secondaires.

Dans le scénario hivernal, les opérateurs entraînent une surestimation des PAN (cette erreur reste inférieure à 10% pour le schéma le plus réduit), hydroperoxydes (jusqu'à 50% lié aux opérateurs, mais l'erreur ne dépasse pas 10% avec le schéma le plus réduit), aldéhydes (jusqu'à 20%) et peracides (jusqu'à 75% et 30% dans le schéma le plus réduit); une sous-estimation des alcools (jusqu'à -30% avec le schéma le plus réduit), acides carboxyliques (23% en fin de simulation) et cétones (14% en fin de simulation). L'erreur sur les fonctions de type PAN explique les erreurs constatées précédemment sur les NOx.

#### • Conclusion pour ces scénarios

Le scénario estival permet de tester les réductions dans des conditions pauvres en NOx. Le comportement global des espèces inorganiques est bien reproduit par les différents schémas. Comme l'on pouvait s'y attendre au vu des hypothèses sur lesquelles elle est bâtie, la méthode des opérateurs est celle qui induit les écarts les plus importants par rapport au schéma explicite.

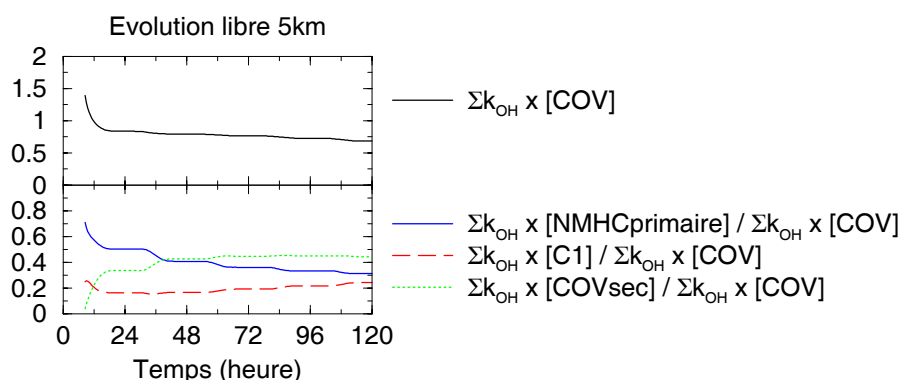


FIG. 5.18 – Parts de réactivité vis à vis de OH dues aux COV primaires, aux composés à un carbone et aux COV secondaires pour les scénarios d'évolution d'une masse d'air à 5 km d'altitude

Le scénario hivernal montre des divergences plus élevées sur les espèces inorganiques.

Si les concentrations d'ozone sont très bien reproduites avec l'ensemble des schémas, les concentrations de NOx sont sous-estimées après mise en place des opérateurs à cause d'un stockage trop important au sein des réservoirs organiques d'azote (nitrate en été et PAN en hiver). Cette sous-estimation reste toutefois inférieure aux écarts entre le schéma de référence et le schéma SAPRC99.

#### 5.5.4 Scénario en conditions de "troposphère libre"

La figure 5.18 représente les parts de réactivité liées au COV primaires, secondaires et aux C1. Les composés secondaires sont responsables dès le deuxième jour, et avec une part croissante, de la réactivité du système. La part prise par la chimie des C1 n'excède pas 25%, il reste donc pertinent de regarder les biais liés aux réductions de la chimie des COV non méthaniques dans ce scénario.

C'est pour ce scénario, dans lequel la chimie se déroule à basses température (256 K) et pression (540.5 mbar), que les erreurs les plus importantes sont observées lors des réductions. Les résultats des simulations pour l'ozone, les NOx et les ROx sont représentés sur la figure 5.19.

L'ozone n'est quasiment pas affecté par ces réductions. Les NOx, en revanche, sont largement sous-estimés par les schémas réduits (de l'ordre de 40% après 24 heures) après mise en place des opérateurs. On notera que l'utilisation du schéma SAPRC conduit à une erreur encore plus grande sur les NOx : jusqu'à -70% après 5 jours. Par ailleurs, l'erreur sur les NOx due aux schémas réduits se stabilise après 30 heures (début de la période de consommation d'O<sub>3</sub>) tandis qu'elle augmente constamment avec le schéma SAPRC. Tout comme dans le scénario de panache continental en été, le biais s'explique par un stockage trop important au sein des nitrates organiques lors du passage d'une chimie fort-NOx à une chimie dans laquelle les peroxy réagissent de manière significatives avec les ROx.

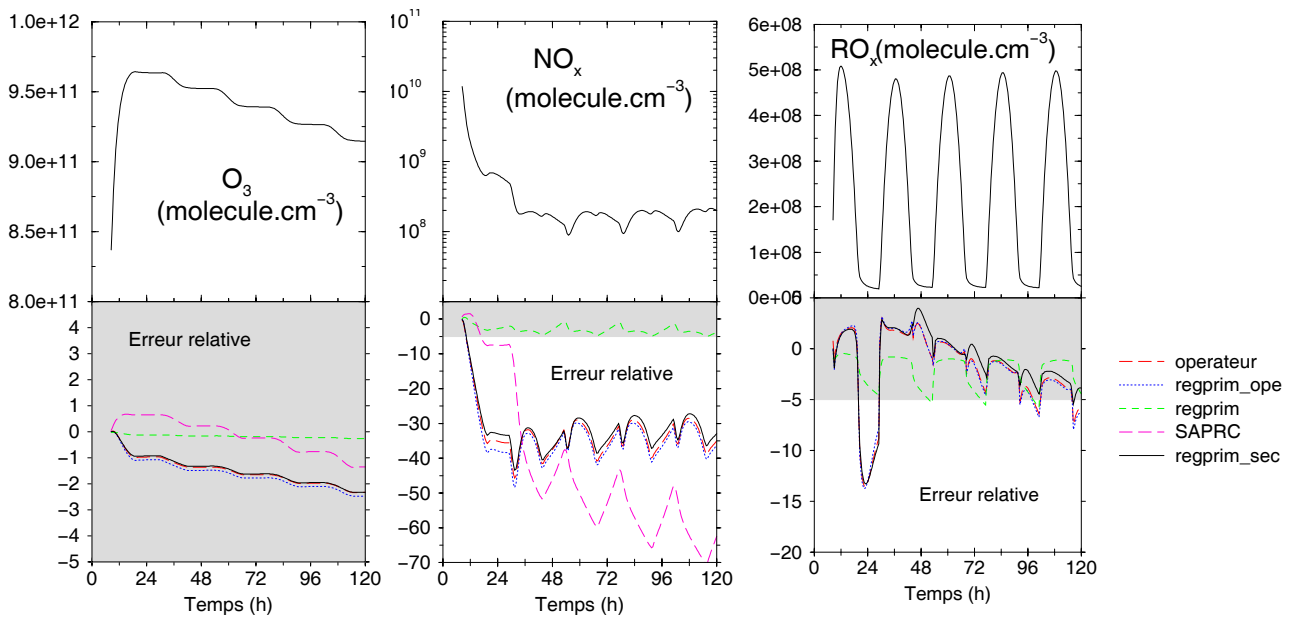


FIG. 5.19 – Concentrations en ozone,  $NO_x$  et  $RO_x$  ( $CH_3O_2 + HO_2 + OH + RO_2$ ) simulées pour le scénario d'évolution libre sans réalimentation à 5km d'altitude avec le schéma explicite et biais induits par la mise en place des réductions sur ce schéma (la zone grisée correspond à un écart inférieur à 5%)

Les espèces organiques sont, pour la plupart, correctement représentées ( $\pm 10\%$ ). C'est le cas de l'acétone, des acides carboxyliques, des PANs et des cétones. A nouveau, le carbone organique non méthanique est rapidement sous-estimé. Les hydroperoxydes et aldéhydes, surestimés au départ, redescendent peu à peu aux niveaux simulés avec le schéma explicite. Les alcools sont sous-estimés après regroupement des espèces secondaires.

Le problème lié au stockage en début de simulation de l'azote réactif dans les nitrates devra être corrigé pour permettre une simulation correcte des transitions entre milieux riches en  $NO_x$  et milieux pauvres en  $NO_x$ .

### 5.5.5 Conclusion

Trois types de réduction ont été automatisés pour diminuer la taille des schémas cinétiques d'oxydation des COV dans la troposphère. Ces réductions, testées par comparaison au schéma de référence, sont :

- Le regroupement des espèces primaires de réactivités comparables.  
Cette réduction n'entraîne aucun biais significatif pour l'ensemble des espèces inorganiques et fonctions organiques étudiées. Au vu des erreurs négligeables qu'elle induit sur les cibles principales (*i.e.* O<sub>3</sub>, OH et NO<sub>x</sub>), elle est justifiée pour l'ensemble des scénarios.
- La mise en place d'opérateurs permettant de gérer la chimie inorganique des chaînes d'oxydation des COV à l'aide d'un nombre limité d'espèces modèles.  
Cette réduction n'entraîne pas de biais significatif pour les régimes saturés en NO<sub>x</sub>, sur les principales espèces d'intérêt. Elle conduit cependant à un biais notable sur les NO<sub>x</sub> dans les milieux pauvres en NO<sub>x</sub>. On assiste alors à une sous-estimation systématique atteignant jusqu'à 30% dans le scénario de suivi d'un panache continental. Ces écarts sont liés à un piégeage trop important au sein des réservoirs organiques (nitrates l'été et PAN l'hiver). Cette réduction induit également un biais sur les RO<sub>x</sub> après cinq jours simulés (jusqu'à 20% dans le scénario "panache continental" et 40% dans les conditions de "troposphère libre"). Dans le cas du scénario marin, cette erreur est limitée au cas hivernal.
- Le remplacement des espèces secondaires par des espèces modèles.  
Ce regroupement n'a pas d'influence significative sur les milieux pollués, soumis constamment à des émissions de COV. Le système chimique est alors principalement gouverné par l'oxydation des COV primaires. Les erreurs induites par le regroupement des COV secondaires s'observent donc essentiellement sur les scénarios sans réalimentation en précurseurs. L'impact sur les RO<sub>x</sub> et NO<sub>x</sub> est alors faible pour les deux à trois premiers jours simulés. On assiste ensuite à une augmentation progressive des écarts pouvant atteindre une dizaine de % après cinq jours simulés.  
L'hiver, le remplacement des COV secondaires induit une surestimation des RO<sub>x</sub>. Elle compense en partie la sous-estimation induite par les opérateurs.

Au terme de ces réductions, la dimension du schéma obtenu, en terme de nombre d'espèces et de réactions, est suffisamment faible pour envisager à terme son implémentation dans un modèle tri-dimensionnel.

Les performances de ce mécanisme sont résumées ci-dessous pour les espèces clés de la chimie troposphérique.

Les concentrations d'**ozone** qu'il permet de simuler ont des écarts, par rapport au schéma de référence, systématiquement inférieurs à 5%. Cet écart correspond à un biais maximum de 1.5ppb.

Le radical **OH** est le principal oxydant de l'atmosphère. Sa bonne représentation est donc un point clé pour étudier la capacité oxydante de l'atmosphère. Sur l'ensemble des situations étudiées, le schéma réduit reproduit l'intégrale de OH avec moins de 4% d'erreur (exception faite du scénario urbain sans advection pour lequel elle atteint près de 10% , mais ces conditions sont peu réalistes).

Les **NO<sub>x</sub>** sont bien représentés dans les situations de type urbaines à continentales. Un problème a cependant été mis en évidence pour le transport longue distance d'azote. Ce problème est lié à un stockage trop élevé dans les réservoirs organiques. On soulignera cependant un excellent accord de tendance malgré ce biais sur les valeurs *absolues* (jusqu'à 20 à 40% de biais dans certains scénarios). Il est alors essentiel d'attirer l'attention sur le caractère drastique des scénarios de panaches continentaux employés. Ceux-ci sont en effet transportés durant cinq jours sans la moindre réalimentation en NO<sub>x</sub>. Les erreurs observées doivent donc être vues comme des biais extrêmes. Cette dérive sur le stockage de l'azote réactif sera un point à retravailler en priorité.

L'**acétone** est un composé ubiquiste dans la troposphère étant donnée sa faible réactivité. Dans les scénarios advectés, représentatifs de situations urbaines et régionale, la quantité d'acétone exportable est sous-estimée de 0,3 à 11%. Dans les scénarios sans réalimentation en précurseurs, la quantité d'acétone croît tout au long des 5 jours simulés. Cette production d'acétone est sous-estimée de 20 à 30% dans ces scénarios.

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** est un oxydant majeur de la phase aqueuse. Sa représentation est directement liée à la bonne représentation de la chimie du radical HO<sub>2</sub>. Sa concentration est estimée avec moins de 10% d'erreur.

L'**acide nitrique** est également un composé caractéristique d'une bonne représentation de la chimie de NO<sub>2</sub> et OH. Les écarts entre les valeurs simulées avec le schéma réduit et le schéma de référence ne dépassent jamais 6%.

L'ensemble des tests effectués montrent donc un très bon accord de tendance entre le schéma réduit et le schéma de référence. Les divergences n'excèdent jamais une vingtaine de % pour la quasi-totalité des espèces clés de la chimie troposphérique.

# Conclusion

Les schémas chimiques utilisés pour modéliser en trois dimensions la pollution photooxydante sont nécessairement réduits. Ils décrivent typiquement l'oxydation des COV dans l'atmosphère au travers d'une centaine d'espèces environ. Ces réductions dépendent alors des objectifs pour lesquels le schéma chimique a été développé : suivi du développement de panaches d'ozone en aval des zones fortement anthropisées ou étude du transport longues distances d'ozone et de ses précurseurs.

L'apparition récente de modèles numériques de chimie-transport multi-échelles pose le problème de l'utilisation de schémas chimiques réduits développés pour une échelle particulière pour les appliquer à la modélisation simultanée de plusieurs échelles spatiales. Dans la réalité, les processus chimiques se déroulant aux différentes échelles sont couplés et les schémas chimiques doivent reproduire correctement, pour les différents milieux, la production d'ozone aussi bien que le stockage de précurseurs au sein d'espèces réservoirs.

Par ailleurs, la construction de mécanismes chimiques réduits repose sur les données expérimentales disponibles lors de leur élaboration et, dans certains cas, sur des cadastres d'émissions. Se pose alors le problème de leur remise à jour, souvent fastidieuse.

L'objectif de ce travail était de développer et d'évaluer une chaîne d'écriture automatique de schémas explicites et réduits pour l'étude de la pollution photooxydante aux différentes échelles. La méthode consiste à développer en premier lieu un outil permettant l'écriture de schémas explicites d'oxydation des COV, puis, dans un deuxième temps d'évaluer les réductions de schémas chimiques par rapport à cette référence.

Pour pallier les problèmes liés au développement de schémas chimiques, nous avons développé un générateur automatique de schémas chimiques explicites pour l'oxydation des COV dans la troposphère. Cet outil, repose sur l'état des connaissances actuelles en terme de réactivité et mécanismes réactionnels pour la chimie des composés organiques dans la troposphère. Il permet l'écriture de l'ensemble des réactions impliquées dans l'oxydation d'un composé primaire depuis son initiation jusqu'à son oxydation totale en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Pour pouvoir simuler la chimie du système Ox/NOx/COV, ces mécanismes d'oxydation des COV sont ensuite couplés à un schéma à jour décrivant les réactions des espèces inorganiques. Ce générateur a permis, pour la première fois, de quantifier le nombre d'intermédiaires impliqués dans l'oxydation des COV : plus d'un million d'espèces pour la simple description explicite de l'oxydation de l'octane.

L'intérêt d'un programme tel que le générateur réside en partie dans son caractère inté-



grateur de données expérimentales. Sa remise à jour régulière est donc un point fondamental. Cette première version a été construite en grande partie sur la base de relations structures réactivités développées et/ou réunies par Carter dans SAPRC99 [31]. Certaines parties souffrent de la connaissance partielle de la cinétique élémentaire des processus mis en jeu. Ces parties devront être revues parallèlement à l'avancée des connaissances dans ce domaine. C'est le cas des rendements en nitrate pour les peroxy, de la chimie des Criegee et de celle des alcoxy. Enfin, certains problèmes techniques devront être résolus pour permettre l'écriture de l'oxydation d'espèces comprenant dix carbones ou plus et la prise en compte d'espèces cycliques.

Un schéma chimique de référence a été construit, à l'aide du générateur, pour une soixantaine de COV primaires représentatifs des COV émis dans la troposphère par les activités anthropiques et naturelles. Il décrit leur oxydation au travers de plus de deux millions de réactions et fait intervenir 350 000 espèces.

Des simulations de situations typiques de la chimie continentale ont été menées avec ce schéma de référence. Elles ont permis d'établir la pertinence des schémas issus du générateur, par confrontations à des valeurs typiques et par comparaisons au schéma chimique SAPRC99 (pour des situations pour lesquelles il a été conçu).

La méthode adoptée ensuite pour évaluer les réductions usuelles de schémas chimiques a consisté à comparer les résultats après réductions à ceux obtenus avec le schéma de référence. Pour ce faire, des cas tests ont été réunis et/ou développés permettant d'évaluer ces réductions. Ces scénarios ont pour but de représenter la gamme de milieux environnementaux auxquels sera confronté un schéma chimique utilisé dans un modèle multi-échelles. Ils varient notamment par leurs paramètres physiques (température, pression, conditions d'irradiation, hauteur de couche limite) et leurs teneurs en NOx.

Des procédures automatiques ont été mises en œuvre pour diminuer les nombres d'espèces et de réactions de ce schéma chimique. Les réductions testées dans ce travail sont :

- le regroupement des espèces primaires de réactivités proches
- la mise en place d'opérateurs permettant de traiter séparément la succession de réactions inorganiques (redundantes d'une chaîne d'oxydation à l'autre) et le bilan organique (propre à chaque COV primaire)
- le regroupement des espèces secondaires

Les tests des schémas ainsi réduits ont permis de quantifier l'impact de chacune d'entre elles pour divers environnements typiques.

Le schéma le plus réduit obtenu contient 150 espèces. Un tel schéma peut, en regard du nombre d'espèces qu'il contient, être intégré dans un modèle tri-dimensionnel. Ce schéma chimique montre un très bon comportement pour l'ensemble des situations soumises à des émissions de précurseurs (urbaines et régionales). Pour les scénarios de plus faibles teneurs en NOx, il induit un biais systématique lors de la transition entre le régime dans lequel les peroxy réagissent totalement avec NO et celui où il y a concurrence effective avec les réactions des peroxy avec les ROx. Ce biais se caractérise par une surestimation du stockage de l'azote réactif au sein des réservoirs organiques (nitrates principalement). L'erreur (au maximum de 30 à 40% pour les scénarios testés) est engendrée lors de la transition entre les deux régimes

puis demeure stationnaire. Ce biais, inférieur à celui généré par l'utilisation de SAPRC99 pour la même situation, devra faire l'objet d'une correction en priorité. Les autres espèces clés de la chimie troposphérique (radicaux, ozone) sont, elles, très bien représentées dans les différentes situations étudiées (respectivement  $\pm 10\%$  et  $\pm 4\%$ ).

Ce schéma chimique réduit, obtenu à l'issue des réductions, devra être confronté à des valeurs mesurées et, pour cela être intégré à un modèle 3D.

Ce travail a donc permis d'élaborer :

◊ une chaîne automatique permettant :

- de construire des mécanismes chimiques explicites intégrant les données cinétiques (constantes de vitesses, mécanismes réactionnels et relations structure-réactivité) à jour. Ce type de mécanisme permet, par son caractère explicite, de contraindre les réductions de schémas chimiques. A terme, ces schémas devraient également permettre de simuler le devenir de la matière organique au sein des différentes phases.
- de construire des mécanismes chimiques réduits sur la base d'hypothèses mises en œuvre dans les schémas réduits actuels. Les biais induits par ces réductions ont été contraints par comparaison aux schémas explicites. Il est alors possible de construire différents schémas réduits au vu des objectifs poursuivis.
- de remettre à jour rapidement les schémas chimiques précités au vu de nouvelles données cinétiques
- d'effectuer facilement le marquage de certaines voies de réaction pour quantifier un processus en particulier.

◊ un schéma chimique réduit, à même de reproduire la chimie de l'ozone et des oxydants dans les différentes situations troposphériques, depuis les milieux riches en NO<sub>x</sub> jusqu'aux atmosphères éloignées des sources continentales.



# Bibliographie

- [1] R. Atkinson. **Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>**. *Atmospheric Environment*, 34 :2063–2101, 2000.
- [2] J.T. Houghton, Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguera, P.J. Van der Lingen, X. Dai, K. Maskell, and C.A. Johnson. **Climate Change 2001 : the scientific basis**. Technical report, Intergovernmental Panel on Climate Change, 2001.
- [3] D.D. Parrish, J.S. Holloway, M. Trainer, P.C. Murphy, G.L. Forbes, and F.C. Fehsenfeld. **Export of North American Ozone Pollution to the North Atlantic Ocean**. *Science*, 259 :1436–1439, 1993.
- [4] W.J. Moxim, H. Levy, and P.S. Kasibhatla. **Simulated global tropospheric PAN : Its transport and impact on NO<sub>x</sub>**. *Journal of Geophysical Research*, 101(D7), 1996.
- [5] D.J. Jacob, J.A. Logan, and Murti P.P. **Effect of rising Asian emissions on surface ozone in the United States**. *Geophysical Research Letters*, 26(14) :2175–2178, 1999.
- [6] A.M. Fiore, D.J. Jacob, I. Bey, R.M. Yantosca, B.D. Field, and A.C. Fusco. **Background ozone over the United States in summer : Origin, trend and contributions to pollution episodes**. *Journal of Geophysical Research*, 107(D15), 2002.
- [7] Q. Li, D.J. Jacob, I. Bey, P.I. Palmer, B.N. Duncan, B.D. Field, R.V. Martin, A.M. Fiore, R.M. Yantosca, D.D. Parrish, P.G. Simmonds, and S.J. Oltmans. **Transatlantic transport of pollution and its effects on surface ozone in Europe and North America**. *Journal of Geophysical Research*, 107(13), 2002.
- [8] A. Stohl, T.B. Ryerson, and J.S. and Parrish D.D. Holloway. **Export of NO<sub>y</sub> from the North american boundary layer during 1996 and 1997 North Atlantic Regional Experiments**. *Journal of Geophysical Research*, 107(D11), 2002.
- [9] B. Längmann and S.E. Bauer. **On the importance of reliable background concentrations of ozone for regional scale photochemical modelling**. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 42 :71–90, 2002.
- [10] H. Levy. **Normal atmosphere : Large radical and formaldehyde concentrations predicted**. *Science*, 173 :141–143, 1971.
- [11] G.P. Brasseur, J.J. Orlando, and G.S. Tyndall. *Atmospheric chemistry and global change*. Oxford University Press, 1999.
- [12] B. Bonsang and C. Boissard. *Reactive hydrocarbons in the atmosphere*, chapter **Global distribution of reactive hydrocarbons in the atmosphere**. Edited by C. Nicholas Hewitt, 1999.
- [13] P. Warneck. *Chemistry of the natural atmosphere*. International Geophysics Series. Academic Press, 2nd edition, 2000.
- [14] G. Megie, J. Bonte, P. Carlier, J. Chavaudra, P. Dizengremel, A. Feugier, C. Granier, D. Hauglustaine, M. Kanakidou, G. Le Bras, A. Marenco, G. Mouvier, B. Tissot, G. Toupance, and R. Truhaut. **Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère**. Technical Report 30, Académie des Sciences, octobre 1993.
- [15] P.O. Wennberg, T.F. Hanisco, L. Jaegle, D.J. Jacob, E.J. Hints, E.J. Lanzendorf, J.G. Anderson, R.S. Gao, E.R. Keim, S.G. Donnelly, L.A. Del Negro, D.W. Fahey, S.A. McKeen, R.J. Salawitch, C.R. Webster, R.D. May, R.L. Herman, M.H. Proffitt, J.J. Margitan, E.L. Atlas, S.M. Schauffler, F. Flocke, C.T. McElroy, and T.B. Bui. **Hydrogen radicals, Nitrogen radicals, and the Production of O<sub>3</sub> in the Upper Troposphere**. *Science*, 279 :49–53, 1998.
- [16] J.F. Müller and G. Brasseur. **Sources of upper tropospheric HO<sub>x</sub> : A three dimensional study**. *Journal of Geophysical Research*, 104(D11) :1705–1715, 1999.

- [17] M.J. Prather and D.J. Jacob. **A persistent imbalance in HO<sub>x</sub> and textscNO<sub>x</sub> photochemistry of the upper troposphere driven by deep tropical convection.** *Geophysical Research Letters*, 24(24), 1997.
- [18] B. Aumont, F. Chervier, and S. Laval. **Contribution of HONO sources to the NO<sub>x</sub>/HO<sub>x</sub>/O<sub>3</sub> chemistry in the polluted boundary layer.** *Atmospheric Environment*, 37 :487–498, 2003.
- [19] G. McFiggans, J.M.C. Plane, B.J. Allan, L.J. Carpenter, H. Coe, and C. O’Dowd. **A modeling study of iodine chemistry in the marine boundary layer.** *Journal of Geophysical Research*, 105(D11) :14371–14385, 2000.
- [20] J.H. Seinfeld. *Reactive hydrocarbons in the atmosphere*, chapter **Global Atmospheric Chemistry of Reactive hydrocarbons**. Edited by C. Nicholas Hewitt, 1999.
- [21] B.J. Finlayson-Pitts and J.N. Pitts Jr. *Chemistry of the upper and lower atmosphere*. Academic Press, 2000.
- [22] J.H. Seinfeld and S.N. Pandis. *Atmospheric chemistry and physics*. Wiley Interscience, 1998.
- [23] L. Jaegle, D.J. Jacob, W.H. Brune, and P.O. Wennberg. **Chemistry of HO<sub>x</sub> radicals in the upper troposphere.** *Atmospheric Environment*, 35 :469–489, 2001.
- [24] W.B. De More, S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, and M.J. Molina. **Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling.** *Jet Propulsion Laboratory*, 1997.
- [25] S.P. Sander, R.R. Friedl, W.B. De More, D.M. Golden, R.F. Hampson, R.E. Huie, M.J. Kurylo, G.K. Moortgat, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, and M.J. Molina. **Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling.** *Jet Propulsion Laboratory*, 2000.
- [26] R. Atkinson, D. L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson, J.A. Kerr, .M.J. Rossi, and J. Troe. **Evaluated kinetics and photochemical data for atmospheric chemistry, Organic species : Supplement V.** *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, 26(521), 1997.
- [27] R. Atkinson, D. L. Baulch, Cox R.A., Hampson R.F., Kerr J.A., and Rossi M.J. **Evaluated kinetics and photochemical data for atmospheric chemistry, Organic species : Supplement VII.** *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, 28 :191–392, 1999.
- [28] I. Bey, D.J. Jacob, R.M. Yantosca, J.A. Logan, B. Field, A.M. Fiore, Q. Li, H. Liu, L.J. Mickleley, and M. Schultz. **Global modeling of tropospheric chemistry with assimilated meteorology : Model description and evaluation.** *Journal of Geophysical Research*, 106 :23073–23096, 2001.
- [29] F. Brocheton. *Représentation des émissions anthropiques dans les modèles globaux de Chimie-Transport : Sensibilité à la représentation spatiale des émissions et au degré de raffinement du schéma chimique*. PhD thesis, LISA - Université Paris 12 - Val de Marne, 1999.
- [30] W.R. Stockwell, F. Kirchner, and S. Seefeld. **A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling.** *Journal of Geophysical Research*, 102(D22) :25847–25879, 1997.
- [31] W.P.L. Carter. *Documentation of the SAPRC-99 chemical mechanism for VOC reactivity assessment*, 2000.
- [32] M. Lattuati. *Contribution à l’étude de l’ozone troposphérique à l’interface de l’Europe et de l’Atlantique Nord : Modélisation lagrangienne et mesures en altitude*. PhD thesis, Université Paris 6, 1997.
- [33] I. Bey, B. Aumont, and G. Toupance. **A modeling study of the nighttime radical chemistry in the lower continental troposphere. 1. Development of a detailed chemical mechanism including nighttime chemistry.** *Journal of Geophysical Research*, 106(D9) :9959–9990, 2001.
- [34] P. Ciccioli, E. Brancaleoni, and M. Frattoni. *Reactive hydrocarbons in the atmosphere*, chapter **Reactive hydrocarbons in the atmosphere at urban and regional scales**. Edited by C. Nicholas Hewitt, 1999.
- [35] J. Lelieveld, W. Peters, F.J. Dentener, J. Dentener, and M.C. Krol. **Stability of tropospheric hydroxyl chemistry.** *Journal of Geophysical Research*, 107(D23), 2002.
- [36] J.G. Calvert, R. Atkinson, K.H. Becker, R.M. Kamens, J.H. Seinfeld, T.J. Wallington, and G. Yarwood. *The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons*. Oxford Press University, 2002.

- [37] M.E. Jenkin, S.M. Saunders, and M.J. Pilling. **The tropospheric degradation of volatile organic compounds : a protocol for mechanism development.** *Atmospheric Environment*, 31 :81–104, 1997. Mécanisme disponible à <http://www.chem.leeds.ac.uk/Atmospheric/MCM/main.html>.
- [38] S. Madronich and J.G. Calvert. **The NCAR Master Mechanism of the Gas Phase Chemistry - Version 2.0.** Technical Report NCAR/TN-333+STR, NCAR Technical Note, 1989.
- [39] H. Niki, P.D. Maker, C.M. Savage, L.P. Breitenbach, and M.D. Hurley. **FTIR spectroscopic study of the mechanism for the gas-phase reaction between ozone and tetramethylene.** *Journal of Physical Chemistry A*, 91 :941–946, 1987.
- [40] J.J. Orlando and G.S. Tyndall. **The atmospheric chemistry of the HC(O)CO radical.** *International Journal of Chemical Kinetics*, 33 :149–156, 2001.
- [41] H.W. Sidebottom, G. LeBras, K.H. Becker, J. Wegner, E. Porter, S. O'Donnell, J. Morarity, E. Collins, A. Mellouki, S. Le Calve, I. Barnes, C. Sauer, K. Wirtz, M. Martin-Revejo, L. Theuner, and J. Bea. **Kinetics and Mechanisms for the Reaction of Hydroxyl Radicals with CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>.** Final Report to Lambiotte and Cie, S.A., September 1997.
- [42] T.J. Wallington, M.D. Hurley, J.C. Ball, A.M. Straccia, J. Platz, L.K. Christensen, J. Schested, and O.J. Nielsen. **Atmospheric Chemistry of Dimethoxymethane (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>) : Kinetics and Mechanism of its Reaction with OH Radicals and Fate of the Alkoxy Radicals CH<sub>3</sub>CHO(.)OCH<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O(.).** *Journal of Physical Chemistry A*, 101 :5302–5308, 1997.
- [43] J. Heicklen. **The correlation of rate coefficients for H-atom abstraction by HO radicals with C-H bond dissociation enthalpies.** *International Journal of Chemical Kinetics*, 13 :651–665, 1981.
- [44] D. Grosjean and E.L. Williams II. **Environmental persistence of organic compounds estimated from structure-reactivity and linear free-energy relationships. Unsaturated aliphatics.** *Atmospheric Environment*, 26A(8) :1395–1405, 1992.
- [45] R. Atkinson. **Estimations of OH radical rate constants from H-atom abstraction from C-H and O-H bonds over the temperature range 250-1000K.** *International Journal of Chemical Kinetics*, 18 :555–568, 1986.
- [46] P. Neeb. **Structure-reactivity based estimation of the rate constants for hydroxyl radical reactions with hydrocarbons.** *Journal of Atmospheric Chemistry*, 35 :295–315, 2000.
- [47] R. Atkinson. **A structure activity relationship for the estimation of rate constants for the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds.** *International Journal of Chemical Kinetics*, 19 :799–828, 1987.
- [48] E.S.C. Kwok and R. Atkinson. **Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship : an update.** *Atmospheric Environment*, 29 :1685–1695, 1995.
- [49] J. Peeters, J. Vertommen, I. Langhans, W. Boullart, J. Van Hoeymissen, and V. Pultau. *Chemical processes in atmospheric oxidation*, chapter **Kinetic Studies of Reactions of Alkylperoxy and Haloalkylperoxy Radicals with NO. A Structure-Activity Relationship for Reactions of OH with Alkenes and Polyalkenes.** EUROTRAC, G. Le Bras edition, 1997.
- [50] E.C. Tuazon. **A product study of the gas-phase reaction of methacrolein with the OH radical in the presence of NO<sub>x</sub>.** *International Journal of Chemical Kinetics*, 22 :591, 1990.
- [51] B. D'Anna, W. Andresen, Z. Gefen, and C.J. Nielsen. **Kinetic study of OH and NO<sub>3</sub> radical reactions with 14 aliphatic aldehydes.** *Physical chemistry chemical physics*, 3(15) :3057–3063, 2001.
- [52] R. Atkinson. **Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the NO<sub>3</sub> radical with organic compounds.** *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, 20 :459–508, 1991.
- [53] R.D. Martinez, A. A. Buitrago, N.W. Howell, C.H. Hearn, and J.A. Joens. **The near UV absorption spectra of several aliphatic aldehydes and ketones at 300K.** *Atmospheric Environment*, 26 :785–792, 1992.
- [54] B. Cabañas, S. Salgado, P. Martín, M.T. Baeza, and E. Martínez. **Night-time atmospheric loss process for unsaturated aldehydes : Reaction with NO<sub>3</sub> radicals.** *Journal of Physical Chemistry A*, 105 :4440–4445, 2001.

- [55] R. Atkinson, E.C. Tuazon, and S.M. Aschmann. **Products of the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with alkenes.** *Environmental Science and Technology*, 29 :1860–1866, 1995.
- [56] A. S. Kwok, J. Arey, and R. Atkinson. **Product Formation from the reaction of the NO<sub>3</sub> Radical with isoprene and rate constants for the reactions of methacrolein and MVK with the NO<sub>3</sub> radical.** *International Journal of Chemical Kinetics*, 28 :925–934, 1996.
- [57] R. Atkinson. **Tropospheric Chemistry of Organic Compounds : Monograph 2.** *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, 1994.
- [58] Y. Rudich, R. K. Talukdar, R. W. Fox, and A. R. Ravishankara. **Rate coefficients for reactions of NO<sub>3</sub> with a few olefins and oxygenated olefins.** *Journal of Physical Chemistry A*, 100(13) :5374–5381, 1996.
- [59] B. Klotz, I. Bierbach, A. and Barnes, and K. H. Becker. **Kinetic and mechanistic study of the atmospheric chemistry of muconaldehydes.** *Environmental Science and Technology*, 29 :2322–2332, 1995.
- [60] R. Atkinson. **Gas-phase tropospheric chemistry of VOC. 1. Alkanes and alkenes.** *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, 26 :215–290, 1997.
- [61] A.G. Lewin, D. Johnson, D.W. Price, and G. Marston. **Aspects of the kinetics and mechanism of the gas-phase reactions of ozone with conjugated dienes.** *Physical chemistry chemical physics*, 3 :1253–1261, 2001.
- [62] A. Kolloff, P. Neeb, S. Koch, and G.K. Moortgat. **Rate constants for the reactions of MVK, methacrolein, methacrylic acid and acrylic acid with ozone.** In U. Schurath and R. Roselieb, editors, *Proceedings of the EC/Eurotrac-2*, Karlsruhe (Germany), 1998. CMD.
- [63] E. Grosjean and D. Grosjean. **Rate constant for the Gas-Phase reaction of Ozone with Unsaturated Oxygenates.** *International Journal of Chemical Kinetics*, 30 :21–29, 1998.
- [64] E. Grosjean, E. L. Williams, and D. Grosjean. **Atmospheric chemistry of isoprene and its Carbonyl products.** *Environmental Science and Technology*, 27 :830, 1993.
- [65] C. R. Greene and R. Atkinson. **Rate constants for the gas phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of cycloalkenes and unsaturated ketones at 296 K.** *International Journal of Chemical Kinetics*, 26 :37–44, 1994.
- [66] X. H. E. Liu, H. E. Jeffries, and K. G. Sexton. **Atmospheric Photochemical Degradation of 1,4-Unsaturated Dicarboxyls.** *Environmental Science and Technology*, 33 :4212, 1999.
- [67] G.S. Tyndall, R.A. Cox, C. Granier, R. Lesclaux, G.K. Moortgat, M.J. Pilling, A.R. Ravishankara, and T.J. Wallington. **Atmospheric chemistry of small organic peroxy radicals.** *Journal of Geophysical Research*, 106 :12157–12182, 2001.
- [68] J.M. Roberts and R. W. Fajer. **UV absorption cross sections of organic nitrates of potential atmospheric importance and estimation of atmospheric lifetimes.** *Environmental Science and Technology*, 23 :945, 1989.
- [69] L. Zhu and D. Kellis. **Temperature dependence of the UV absorption cross sections and photodissociation products of C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> alkyl nitrates.** *Chemical Physics Letters*, 278 :41–48, 1997.
- [70] K. C. Clemitshaw, J. Williams, O.V. Rattigan, D.E. Shallcross, K.S. Law, and R.A. Cox. **Gas-phase ultraviolet absorption cross-sections and atmospheric lifetimes of several C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> alkyl nitrates.** *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 102 :117–126, 1997.
- [71] G.K. Moortgat, K. Wirtz, N. Pons, N. Jensen, J. Horth, R. Winterhalter, I. Ruppert, L. Magneron, J. Tadic, and A. Mellouki. **Trends in atmospheric photodissociation rates of selected carbonyl compounds.** In R. Vogt and G. Axelsdottir, editors, *Proceedings of the EC/Eurotrac-2*, page 28, Aachen (Germany), 1999. CPM and CMD.
- [72] J. H. J. Desai, A. Bahta, and R. Simonatis. **The photooxidation of i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO vapour.** *Journal of Photochemistry*, 34(137), 1986.
- [73] L. Zhu, T. Cronin, and A. Narang. **Wavelength-dependant photolysis of i-pentanal and t-pentanal from 280 to 330 nm.** *Journal of Physical Chemistry A*, 103, 1999.

- [74] H. Plagens, R. Bröske, M. Spittler, L. Ruppert, I. Barnes, and K.H. Becker. **Atmospheric loss processes of hexanal photolysis and reaction with OH and Cl radicals.** In U. Schurath and R. Roselieb, editors, *Proceedings of the EC/Eurotrac-2*, Karlsruhe (Germany), 1998. CMD.
- [75] W.H. Raber and G.K. Moortgat. *Progress and Problems in Atmospheric Chemistry*, volume 3 of *Adv. Ser. in Phys. Chem*, chapter **Photooxidation of selected carbonyl compounds in air : Methyl ethyl ketone, methyl vinyl ketone, methacrolein and methylglyoxal.** World Scientific Publishers, J.R. Barker edition, 1995. p 318-373.
- [76] M. Yuqing and A. Mellouki. **The near-UV absorption cross sections for several ketones.** *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 134(31), 2000.
- [77] E.P. Gardner, Sperry P. D., and J.G. Calvert. **Photodecomposition of acrolein in O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> mixtures .** *Journal of Physical Chemistry A*, 91 :1922–1930, 1987.
- [78] I. Magneron, J. Tadic, F. Sauer, and G.K. Moortgat. **Photolytic studies on glyoxal, crotonaldehyde, acrolein and glycolaldehyde.** In R. Vogt and G. Axelsdottir, editors, *Proceedings of the EC/Eurotrac-2*, page 66, Aachen (Germany), 1999. CPM and CMD.
- [79] W.P.L. Carter and R. Atkinson. **Development and evaluation of a detailed mechanism for the atmospheric reactions of isoprene and NO<sub>x</sub>.** *International Journal of Chemical Kinetics*, 28 :497–53, 1996.
- [80] S. Koch and G. K. Moortgat. **Photochemistry of methylglyoxal in the vapor phase.** *Journal of Physical Chemistry A*, pages 9142–9153, 1998.
- [81] J.G. Calvert, R. Atkinson, J.A. Kerr, S. Madronich, G.K. Moortgat, T.J. Wallington, and G. Yarwood. **The mechanisms of atmospheric oxidation of the alkenes.** Oxford Press University, 2000.
- [82] C.N. Plum, R. Atkinson, W.P.L. Carter, and J.N. Pitts. **OH radical rate constants and photolysis rates of alpha-dicarbonyls.** *Environmental Science and Technology*, 17 :479–484, 1983.
- [83] B. Klotz, I. Barnes, and K.H. Becker. **Study of the gas-phase photolysis and OH radical reaction of E,Z-2,4-Hexadienedial.** *International Journal of Chemical Kinetics*, 31 :689–697, 1999.
- [84] I. Barnes, K. H. Becker, and T. Zhu. **Near UV absorption spectra and photolysis products of difunctional organic nitrates : possible importance as NO<sub>x</sub> reservoirs.** *Journal of Atmospheric Chemistry*, 17 :353–373, 1993.
- [85] C. Bacher, G.S. Tyndall, and J.J. Orlando. **The Atmospheric Chemistry of Glycolaldehyde.** *Journal of Atmospheric Chemistry*, 39 :171–189, 2001.
- [86] J.J. Orlando, G.S. Tyndall, J.M. Fracheboud, E.G. Estupinan, S. Haberkorn, and A. Zimmer. **The rate and mechanism of the gas-phase oxidation of hydroxyacetone.** *Atmospheric Environment*, 33 :1621–1629, 1999.
- [87] S. Bauerle and G.K Moortgat. **Absorption cross-sections of HOCH<sub>2</sub>OOH vapor between 205 and 360 nm at 298 K.** *Chemical physics letters*, 309 :43–48, 1999.
- [88] R.A. Back and S. Yamamoto. **The gas-phase photochemistry and thermal decomposition of glyoxylic acid.** *Canadian Journal of Chemistry*, 63(542), 1985.
- [89] S. Yamamoto and R.A. Back. **The Gas-Phase Photochemistry of Oxalic Acid.** *Journal of Physical Chemistry A*, 89 :622–625, 1985.
- [90] J.G. Calvert and J.N. Pitts. **Photochemistry.** John Wiley and Sons edition, 1966.
- [91] A. Bierbach, I. Barnes, K. H. Becker, and E. Wiesen. **Atmospheric chemistry of unsaturated carbonyls : butenedial, 4-oxo-2-pentenal, 3-hexene-2,5-dione, maleic anhydride, 3H-furan-2-one, and 5-methyl-3H-furan-2-one.** *Environmental Science and Technology*, 28 :715–729, 1994.
- [92] J. Eberhard and C.J. Howard. **Temperature-dependent kinetics studies of the reactions of c<sub>2</sub>h<sub>5</sub>o<sub>2</sub> and n-c<sub>3</sub>h<sub>7</sub>o<sub>2</sub> radicals with NO.** *International Journal of Chemical Kinetics*, 28 :731–740, 1996.
- [93] J. Arey, S.M. Aschmann, and R. Atkinson. **Alkyl nitrate, hydroxyalkyl nitrate, and hydroxycarbonyl formation from the NO<sub>x</sub>-Air photooxydations of C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> n-alkanes.** *Journal of Physical Chemistry A*, 105 :1020–1027, 2001.
- [94] R. Atkinson, S.M. Aschmann, W.P.L. Carter, A.M. Winer, and J.N. Pitts. **Alkyl nitrate formation from the NO<sub>x</sub>-air photooxidation of C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> n-alkanes.** *Journal of Physical Chemistry A*, 86 :4562–4569, 1982.



- [95] R. Atkinson, W.P.L. Carter, and A.M. Winer. **Effects of Temperature and Pressure on Alkyl Nitrate Yields in the NO<sub>x</sub> Photooxidations of n-pentane and n-heptane.** *Journal of Physical Chemistry A*, 87 :2012–2018, 1983.
- [96] R. Atkinson, S.M. Aschmann, W.P.L. Carter, and A.M. Winer. **Formation of alkyl nitrates from the reaction of branched and cyclic alkyl peroxy radicals with NO.** *International Journal of Chemical Kinetics*, 16 :1085–1101, 1984.
- [97] A.A. Boyd, P.M. Flaud, N. Daugey, and R. Lesclaux. **Rate Constants for RO<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub> Reactions measured under a Large Excess of HO<sub>2</sub>.** *Journal of Physical Chemistry A*, 107 :818–821, 2003.
- [98] P.W. Seakins, J. Peeters, H. Sidebottom, R.P. Wayne, M. Jenkin, R. Lesclaux, P. Devolder, R. Zellner, and S. Dobe. **Structure Activity Relationships for the Oxidation of Biogenic Volatile Organic Compounds - SARBVOC.** Final report, EU, 1999.
- [99] R. Lesclaux. *Peroxy Radicals*, chapter **Combination of peroxy radicals in the gas phase.** John Wiley and sons, New York, Z.B. Alfassi edition, 1997. p 69.
- [100] S. Madronich and J.G. Calvert. **Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere.** *Journal of Geophysical Research*, pages 5697–5715, 1990.
- [101] A.A. Boyd, E. Villenave, and R. Lesclaux. **Structure-Reactivity Relationships for the self-reactions of linear secondary alkylperoxy radicals : an experimental investigation.** *International Journal of Chemical Kinetics*, 31 :37–46, 1999.
- [102] C.E. Canosa-Mas, M.D. King, R. Lopez, C.J. Percival, R.P. Wayne, D.E. Shallcross, J.A. Pyle, and V. Daële. **Is the reaction between CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub> and NO<sub>3</sub> important in the night-time troposphere?** *Journal of the Chemical Society of Faraday Transactions*, pages 2211–2222, 1996.
- [103] A. Tomas, E. Villenave, and R. Lesclaux. **Reactions of the HO<sub>2</sub> radical with CH<sub>3</sub>CHO and CH<sub>3</sub>CO(O<sub>2</sub>) in the gas phase.** *Journal of Physical Chemistry A*, 105 :3505–3514, 2001.
- [104] A.S. Hasson, M.Y. Chung, K.T. Kuwata, A.D. Converse, D. Krohn, and S.E. Paulson. **Reaction of Criegee Intermediates with water vapor- An additional source of OH radicals in alkene ozonolysis?** *Journal of Physical Chemistry A*, 107 :6176–6182, 2003.
- [105] J.H. Kroll, N.M. Donahue, V.J. Cee, K.L. Demerjian, and J.G. Anderson. **Gas phase ozonolysis of alkenes : formation of OH from anti carbonyl oxides.** *Journal of the American Chemical Society*, 124 :8518–8519, 2002.
- [106] J.D. Fenske, K.T. Kuwata, K.N. Houk, and S.E. Paulson. **OH radical yield from the Ozone reaction with cycloalkenes.** *Journal of Physical Chemistry A*, 104 :7246–7254, 2000.
- [107] D. Zhang, W. Lei, and R. Zhang. **Mechanism of OH formation from ozonolysis of isoprene : kinetics and product yields.** *Chemical Physics Letters*, 358 :171–179, 2002.
- [108] J.H. Kroll, J.S. Clarke, N.M. Donahue, J.G. Anderson, and K.L. Demerjian. **Mechanism of HO<sub>x</sub> formation in the gas-phase ozone-alkene reaction. 1. Direct, Pressure-dependant measurements of prompt OH yields.** *Journal of Physical Chemistry A*, 105 :1554–1560, 2001.
- [109] J.H. Kroll, S.R. Sahay, J.G. Anderson, K.L. Demerjian, and N.M. Donahue. **Mechanism of HO<sub>x</sub> formation in the gas-phase ozone-alkene reaction. 2. Prompt versus thermal dissociation of carbonyl oxides to form OH.** *Journal of Physical Chemistry A*, 105 :4446–4457, 2001.
- [110] G.E. Orzechowska and S.E. Paulson. **Production of OH radicals from the reactions of C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> internal alkenes and styrenes with ozone in the gas phase.** *Atmospheric Environment*, 36 :571–581, 2002.
- [111] S.E. Paulson, M.Y. Chung, and A.S. Hasson. **OH radical formation from the gas-phase reaction of ozone with terminal alkenes and the relationship between structure and mechanism.** *Journal of Physical Chemistry A*, 103 :8125–8138, 1999.
- [112] A.S. Hasson, G. Orzechowska, and S.E. Paulson. **Production of stabilized Criegee intermediates and peroxides in the gas phase ozonolysis of alkenes - 1. Ethene, trans-2-butene and 2,3-dimethyl-2-butene.** *Journal of Geophysical Research*, 106(D24) :34131–34142, 2001.
- [113] A.S. Hasson, A.W. Ho, K.T. Kuwata, and S.E. Paulson. **Production of stabilized Criegee intermediates and peroxides in the gas phase ozonolysis of alkenes - 2. Asymmetric and biogenic alkenes.** *Journal of Geophysical Research*, 106(D24) :34143–34153, 2001.

- [114] A.R. Rickard, D. Johnson, C.D. Mc Gill, and G. Marston. **OH yields in the gas-phase reactions of ozone with alkenes.** *Journal of Physical Chemistry A*, 103 :7656–7664, 1999.
- [115] J.H. Kroll, T.F. Hanisco, N.M. Donahue, K.L. Demerjian, and J.G. Anderson. **Accurate, direct measurements of OH yields from gas-phase ozone-alkene reactions using an in situ LIF instrument.** *Geophysical Research Letters*, 28 :3863–3866, 2001.
- [116] J.D. Fenske, A.H. Hasson, S.E. Paulson, K.T. Kuwata, A. Ho, and K.N. Houk. **The pressure dependence of the OH radical yield from ozone-alkene reactions.** *Journal of Physical Chemistry A*, 104 :7821–7833, 2000.
- [117] D. Mihelcic, M. Heitlinger, D. Kley, P. Müsgen, and A. Volz-Thomas. **Formation of hydroxyl and hydroperoxy radicals in the gas-phase ozonolysis of ethene.** *Chemical Physics Letters*, 301 :559–564, 1999.
- [118] R. Gutbrod, S. Meyer, M.M. Rahman, and R.N. Schindler. **On the use of CO as scavenger for OH radicals in the ozonolysis of simple alkenes and isoprene.** *International Journal of Chemical Kinetics*, 29 :717, 1997.
- [119] P. Neeb and G.K. Moortgat. **Formation of OH in the gas-phase reaction of propene, isobutene and isoprene with O<sub>3</sub> : yields and mechanistic implications.** *Journal of Physical Chemistry A*, 103 :9003–9012, 1999.
- [120] S.E. Paulson, A.D. Sen, P. Liu, J.D. Fenske, and M.J. Fox. **Evidence for formation of OH radicals from the reactions of O<sub>3</sub> with alkenes in the gas phase.** *Geophysical Research Letters*, 24 :3193–3196, 1997.
- [121] R. Atkinson and S.M. Aschmann. **OH radical production from the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of alkenes under atmospheric conditions.** *Environmental Science and Technology*, 27(7) :1357–1363, 1993.
- [122] M. Siese, K.H. Becker, K.J. Brockmann, H. Geiger, A. Hofzumahaus, F. Holland, D. Mihelcic, and K. Wirtz. **Direct measurement of OH radicals from ozonolysis of selected alkenes : a EU-PHORE simulation chamber study.** *Environmental Science and Technology*, 35 :4660–4667, 2001.
- [123] C.D. Mc Gill, A.R. Rickard, D. Johnson, and G. Marston. **Product yields in the reactions of ozone with Z-but-2-ene, E-but-2-ene and 2-methylbut-2-ene.** *Chemosphere*, 38(6) :1205–1212, 1999.
- [124] A.A. Chew and R. Atkinson. **OH radical formation yields from the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with alkenes and monoterpenes.** *Journal of Geophysical Research*, 101 :28649–28653, 1996.
- [125] N.M. Donahue, J.H. Kroll, and J.G. Anderson. **Direct observation of OH production from the ozonolysis of olefins.** *Geophysical Research Letters*, 25 :59–62, 1998.
- [126] S.E. Paulson, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld. **Atmospheric photooxidation of isoprene, Part II : the ozone-isoprene reaction.** *International Journal of Chemical Kinetics*, 24 :103–125, 1992.
- [127] R. Atkinson, S.M. Aschmann, J. Arey, and B.J. Shorees. **Formation of OH radicals in the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of terpenes.** *Journal of Geophysical Research*, 97 :6065–6073, 1992.
- [128] P. Devolder. **Atmospheric fate of small alkoxy radicals : recent experimental and theoretical advances.** *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 157 :137–147, 2003.
- [129] R. Atkinson. **Atmospheric Reactions of Alkoxy and Beta-hydroxy alkoxy Radicals.** *International Journal of Chemical Kinetics*, 29 :99–111, 1997.
- [130] E.C. Tuazon, S.M. Aschmann, R. Atkinson, and W.P.L. Carter. **The Reactions of selected Acetates with the OH radicals in the presence of NO : Novel Rearrangement of Alkoxy Radicals of structure RC(O)OCH(O.)R.** *Journal of Physical Chemistry A*, 102 :2316–2321, 1998.
- [131] L.K. Christensen, J.C. Ball, and T.J. Wallington. **Atmospheric Oxidation Mechanism of Methyl Acetate.** *Journal of Physical Chemistry A*, 104(2) :345–351, 2000.
- [132] B. Picquet. *Étude cinétique et mécanistique de la photooxydation des acétates en atmosphère simulée.* PhD thesis, LISA - Université Paris 12 - Val de Marne, 2000.
- [133] T. F. Mentel, D. Bleilebens, and A. Wahner. **A study of nighttime nitrogen oxide oxidation in a large reaction chamber : The fate of NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HNO<sub>3</sub> and O<sub>3</sub> at different humidities.** *Atmospheric Environment*, 30(23) :4007–4020, 1996.

- [134] L. Menut. **Adjoint modeling for atmospheric pollution process sensitivity at regional scale.** *Journal of Geophysical Research*, 108(D17) :8562, 2003.
- [135] L. D'Ottone, P. Campuzano-Jost, D. Bauer, and A.J. Hynes. **A pulsed laser photolysis-pulsed laser induced fluorescence study of the kinetics of the gas-phase reaction of OH with NO<sub>2</sub>.** *Journal of Physical Chemistry A*, 105 :10538–10543, 2001.
- [136] J. Troe. **Analysis of the temperature and pressure dependance of the reaction HO + NO<sub>2</sub> + M <=> HONO<sub>2</sub> + M.** *International Journal of Chemical Kinetics*, 33 :878–879, 2001.
- [137] P. Middleton, W.R. Stockwell, and W.P.L. Carter. **Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modeling.** *Atmospheric Environment*, 24(5) :1107–1133, 1990.
- [138] D. Poppe, B. Aumont, B. Ervens, H. Geiger, H. Herrmann, E.P. Röth, W. Seidl, W.R. Stockwell, B. Vogel, S. Wagner, and D. Weise. **Scenarios for modeling multiphase tropospheric chemistry.** *Journal of Atmospheric Chemistry*, 40 :77–86, 2001. <http://www.fz-juelich.de/icg/icg-ii/ALLGEMEIN/cmdform.all.html>.
- [139] R.G. Derwent and M.E. Jenkin. **Hydrocarbons and long-range transport of ozone and PAN across Europe.** *Atmospheric Environment*, 25A(8) :1661–1678, 1991.
- [140] R. Fall. *Reactive hydrocarbons in the atmosphere*, chapter **Biogenic Emissions of Volatile Organic Compounds from Higher Plants.** Edited by C. Nicholas Hewitt, 1999.
- [141] J. Kesselmeier and M. Staudt. **Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC) : An Overview on Emissions, Physiology and Ecology.** *Journal of Atmospheric Chemistry*, 33 :23–88, 1999.
- [142] A. Guenther. *Reactive hydrocarbons in the atmosphere*, chapter **Modeling Biogenic Volatile Organic Compounds Emissions to the Atmosphere.** Edited by C. Nicholas Hewitt, 1999.
- [143] J.G. Verwer. **Gauss-Seidel iteration for stiff odes from chemical kinetics.** *Siam Journal on Scientific Computing*, pages 1243–1250, 1994.
- [144] J.G. Verwer and M. Van Loon. **An evaluation of explicit pseudo-steady-state approximation schemes for stiff ode systems from chemical kinetics.** *Journal of Computational Physics*, 113(2) :347–352, 1994.
- [145] I. Bey. *Contribution des processus nocturnes à la chimie troposphérique : modélisation du flux de radicaux et transformation des précurseurs d'ozone (COV, NO<sub>x</sub>).* PhD thesis, LISA - Université Paris 12 - Val de Marne, 1997.
- [146] I. Bey, B. Aumont, and G. Toupance. **A modeling study of the nighttime radical chemistry in the lower continental troposphere. 2. Origin and evolution of HO<sub>x</sub>.** *Journal of Geophysical Research*, 106(D9) :9991–10001, 2001.
- [147] M. L. Wesely. **Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models.** *Atmospheric Environment*, 23(6) :1293–1304, 1989.
- [148] S. Madronich and S. Flocke. *Handbook of Environmental Chemistry*, chapter **The role of solar radiation in atmospheric chemistry.** Springer - New York, Boule, P. edition, 1998. p. 1-26.
- [149] World Climate Research Programme. **A preliminary cloudiness standard atmosphere for radiation computation.** WMO/TD 24, International Association for Meteorology and Atmospheric Physics - Radiation Commission, 1986.
- [150] A.M. Hough. **The production of photochemical pollution in southern England and the effect on vehicle exhaust emission control strategies.** AERE Report R-12069, Harwell Laboratory, 1986.
- [151] A. Guenther, C. Geron, T. Pierce, B. Lamb, P. Harley, and R. Fall. **Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America.** *Atmospheric Environment*, 34 :2205–2230, 2000.
- [152] B. Vogel, F. Fielder, and H. Vogel. **Influence of topography and biogenic organic compounds emission in the state of Baden-Württemberg on ozone concentrations during episodes of high air temperatures.** *Journal of Geophysical Research*, 100 :22907–22928, 1995.
- [153] A. Guenther, P.C. Zimmerman, P.C. Harley, R.J. Monson, and R. Fall. **Isoprene and monoterpene rate variability : Model evaluations and sensitivity analyses.** *Journal of Geophysical Research*, 98 :12609–12617, 1993.

- [154] W.R. Stockwell, P. Middleton, J.S. Chang, and X. Tang. **The RADM-2 chemical mechanism for regional air quality modelling.** *Journal of Geophysical Research*, 95 :16343–16367, 1990.
- [155] M.G. Gery, G.Z. Whitten, and J.P. Killus. **Development and Testing of the CBM-IV for urban and regional modeling.** Technical Report 600/3-88-012, EPA, January 1988.
- [156] V. Arnold, F. and Bürger, B. Droste-Fanke, F. Grimm, A. Krieger, J. Schneider, and T. Stimp. **Acetone in the upper troposphere and lower stratosphere : Impact on trace gases and aerosols.** *Geophysical Research Letters*, 24(23) :3017–3020, 1997.
- [157] D.J. Jacob, B.D. Field, E.M. Jin, I. Bey, Q. Li, J.A. Logan, R.M. Yantosca, and H.B. Singh. **Atmospheric budget of acetone.** *Journal of Geophysical Research*, 107(D10), 2002.
- [158] T. Gierczak, J. B. Burkholder, R. K. Talukdar, A. Mellouki, S. B. Barone, and A. R. Ravishankara. **Chemistry Atmospheric fate of methyl vinyl ketone and methacrolein.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 110 :1–10, 1997.
- [159] Y. Rudich, R. Talukdar, J.B. Burkholder, and A.R. Ravishankara. **Reaction of methyl butenol with hydroxyl radical : mechanism and atmospheric implication.** *Journal of Physical Chemistry A*, 99 :12188–12195, 1995.
- [160] M. L. Wesely and B. B. Hicks. **A review of the current status of knowledge on dry deposition.** *Atmospheric Environment*, 34(12-14) :2261–2282, 2000.



# Constantes de vitesse mesurées pour l'initiation de l'oxydation des COV disponibles dans le générateur

Dans toute cette annexe, les paramètres de l'expression d'Arrhenius ( $k=A \times T^n \times \exp(-E_a/RT)$ ) sont ordonnés de la manière suivante :

Réactifs                                  A [molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>]      n      E<sub>a</sub>/R [K]      Référence

## RÉACTIONS AVEC OH

### ALCANES

CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	1.52E-17	2.	498.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.55E-17	2.	61.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.69E-17	2.	-145.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	1.16E-17	2.	-225.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2.44E-17	2.	-183.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.70E-12	0.	0.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	1.80E-17	2.	189.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.53E-17	2.	-414.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5.30E-12	0.	0.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5.40E-12	0.	0.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.22E-11	0.	781.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	1.24E-17	2.	-494.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.59E-17	2.	-478.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.40E-12	0.	0.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	5.00E-12	0.	0.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	8.46E-18	2.	-516.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2.76E-17	2.	-378.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4.80E-12	0.	0.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	2.08E-17	2.	-196.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	7.10E-12	0.	0.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	1.91E-17	2.	144.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2.51E-17	2.	-447.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.01E-11	0.	0.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	9.70E-12	0.	0.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	7.90E-12	0.	0.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4.90E-12	0.	0.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.13E-17	2.	-416.	Atkinson 1997a

### ALDÉHYDES

CH <sub>3</sub> CHO	5.60E-12	0.	-310.	Atkinson 1999
---------------------	----------	----	-------	---------------

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	2.00E-11 0. 0.	Atkinson 1999
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	5.26E-12 0. -446.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	6.61E-12 0. -411.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	6.34E-12 0. -448.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$	2.74E-11 0. 0.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{CHO}$	6.82E-12 0. -405.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	2.83E-11 0. 0.	Andresen 2000
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	3.32E-11 0. 0.	Andresen 2000
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$	2.72E-11 0. 0.	Andresen 2000
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	3.22E-11 0. 0.	Andresen 2000
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$	2.84E-11 0. 0.	Andresen 2000
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	2.61E-11 0. 0.	Andresen 2000
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CHO}$	4.12E-11 0. 0.	Andresen 2000

## CÉTONES

$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	2.11E-18 2. -10.	Atkinson 1999
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	2.53E-18 2. -503.	Atkinson 1999
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	4.66E-12 0. 0.	Atkinson 2000
$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	1.58E-12 0. -193.	Le Calve 1998
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$	2.00E-12 0. 0.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	9.10E-12 0. 0.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	6.90E-12 0. 0.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	7.59E-13 0. -834.	Le Calve 1998
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1.17E-11 0. 0.	Atkinson 2000
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	1.33E-12 0. -649.	Le Calve 1998
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	5.38E-12 0. 0.	Atkinson 1989
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1.10E-11 0. 0.	Atkinson 1989
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1.22E-11 0. 0.	Atkinson 1989
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	2.75E-11 0. 0.	Atkinson 1989

## ALCOOLS

$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{OH})$	4.10E-12 0. 70.	Atkinson 1999
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})$	5.50E-12 0. 0.	Atkinson 1999
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	2.70E-12 0. -190.	Atkinson 1999
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})$	8.10E-12 0. 0.	Atkinson 1999
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	8.90E-12 0. 0.	Atkinson 1999
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	4.29E-18 2. -322.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})$	1.11E-11 0. 0.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1.18E-11 0. 0.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	1.22E-11 0. 0.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})$	1.25E-11 0. 0.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1.21E-11 0. 0.	Atkinson 1989
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})$	1.37E-11 0. 0.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH})$	1.44E-11 0. 0.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2.52E-11 0. 0.	Carter 1999
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	3.14E-11 0. 0.	Carter 1999
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2.87E-11 0. 0.	Carter 1999

## NITRATES

$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{ONO}_2)$	6.70E-13 0. 395.	Atkinson 1999
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{ONO}_2)$	6.00E-13 0. 0.	Atkinson 1999
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_3$	6.20E-13 0. 230.	Atkinson 1999
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{ONO}_2)$	1.70E-12 0. 0.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_3$	9.00E-13 0. 0.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1.85E-12 0. 0.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_3$	1.12E-12 0. 0.	Atkinson 1994

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_3$	1.82E-12 0. 0.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{ONO}_2)$	0.85E-12 0. 0.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	3.17E-12 0. 0.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2.70E-12 0. 0.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{C}(\text{ONO}_2)(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1.72E-12 0. 0.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	3.02E-12 0. 0.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	3.69E-12 0. 0.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	3.88E-12 0. 0.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2(\text{ONO}_2)$	0.32E-12 0. 0.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_3$	1.07E-12 0. 0.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2(\text{ONO}_2)$	1.70E-12 0. 0.	Atkinson 1994

## ACIDES CARBOXYLIQUES

$\text{CH}_3\text{CO}(\text{OH})$	8.00E-13 0. 0.	Atkinson 1999
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}(\text{OH})$	1.20E-12 0. 0.	Atkinson 1999

## HYDROPEROXIDES

$\text{CH}_3\text{C}(\text{OOH})(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	3.00E-12 0. 0.	Atkinson 1994
---	----------------	---------------

## ESPÈCES MULTIFONCTIONNELLES

$\text{CHOCHO}$	1.10E-11 0. 0.	Atkinson 1999
$\text{CH}_3\text{COCHO}$	8.40E-13 0. -830.	Tyndall 1995
$\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$	1.40E-18 2. -194.	Atkinson 1994
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	1.15E-12 0. 0.	Atkinson 1989
$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$	1.49E-12 0. -450.	Atkinson 1989
$\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	2.38E-11 0. 0.	Atkinson 1989
$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CHO}$	1.00E-11 0. 0.	Atkinson 1999
$\text{CH}_3\text{COCH}_2(\text{OH})$	3.00E-12 0. 0.	Atkinson 1994
$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$	7.70E-12 0. 0.	Atkinson 1989
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$	1.20E-11 0. 0.	Atkinson 1989

## ALCÈNES

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1.96E-12 0. -438.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	4.85E-12 0. -504.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	6.55E-12 0. -467.	Atkinson 1997a
* $\text{cis-CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	1.10E-11 0. -487.	Atkinson 1997a
* selected value (below) is for trans butene		
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	1.01E-11 0. -550.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	9.47E-12 0. -504.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3.14E-11 0. 0.	Atkinson 1997a
* $\text{cis-CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	6.50E-11 0. 0.	Atkinson 1997a
* selected value (below) is for trans pentene		
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	6.70E-11 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	5.32E-12 0. -533.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	6.10E-11 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3$	1.92E-11 0. -450.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3.70E-11 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	6.30E-11 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	8.90E-11 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3$	6.10E-11 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	1.10E-10 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	2.80E-11 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	4.00E-11 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	6.80E-11 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	1.03E-10 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHCH}_3$	5.50E-11 0. 0.	Atkinson 1997a



CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6.90E-11 0. 0.	Atkinson 1997a
CH <sub>2</sub> =CHCH=CH <sub>2</sub>	1.48E-11 0. -448.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> CH=CHCH=CH <sub>2</sub>	1.01E-10 0. 0.	Atkinson 1997a
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	5.30E-11 0. 0.	Atkinson 1997a
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>2</sub>	2.54E-11 0. -410.	Atkinson 1997a
CH <sub>2</sub> =CHCH=CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.12E-10 0. 0.	Atkinson 1997a
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	9.10E-11 0. 0.	Atkinson 1997a
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	6.20E-11 0. 0.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> CH=CHCH=CHCH <sub>3</sub>	1.34E-10 0. 0.	Atkinson 1997a
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	7.90E-11 0. 0.	Atkinson 1997a
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CH=CHCH <sub>3</sub>	1.36E-10 0. 0.	Atkinson 1997a
CH <sub>2</sub> =CHCH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	1.31E-10 0. 0.	Atkinson 1997a
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	1.22E-10 0. 0.	Atkinson 1997a
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	9.60E-11 0. 0.	Atkinson 1997a
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	1.20E-10 0. 0.	Atkinson 1997a
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHCH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	2.10E-10 0. 0.	Atkinson 1997a

## CARBONYLS INSATURÉS CONJUGUÉS (&gt;C=C-CO-)

CH <sub>2</sub> =CHCHO	6.55E-12 0. -333.	Magneron 98
CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CHO	7.73E-12 0. -379.	Gierczak 97
CH <sub>3</sub> CH=CHCHO	5.77E-12 0. -533.	Magneron 98
CH <sub>2</sub> =CHCOCH <sub>3</sub>	2.67E-12 0. -612.	Gierczak 97
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CHCHO	4.41E-11 0. 0.	Atkinson 95
CHOCH=CHCHO	5.21E-11 0. 0.	Bierbach 94
CHOCH=CHCOCH <sub>3</sub>	5.58E-11 0. 0.	Bierbach 94
CH <sub>3</sub> COCH=CHCOCH <sub>3</sub>	5.30E-11 0. 0.	Atkinson 94
CHOCH=CHCH=CHCHO	7.40E-11 0. 0.	Klotz 99
CHOC(CH <sub>3</sub> )=CHCH=CHCH <sub>3</sub>	1.18E-10 0. 0.	Klotz 95
CH <sub>3</sub> COC(OH)=C(OH)COCH <sub>3</sub>	2.70E-10 0. 0.	Wiesen 95

## ESPÈCES DE TYPE PAN

CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )CO(OONO <sub>2</sub> )	3.2E-11 0. 0.	Orlando et al (2002 AE)
--	---------------	-------------------------

## ETHERS

CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>3</sub>	5.8E-12 0. 220.	Atkinson 99
CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6.60E-12 0. 0.	Starkey 97(NIST)
CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.48E-11 0. 0.	Atkinson 94 (SAPRC 99)
CH <sub>3</sub> -O-C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	5.03E-12 0. 133.	Teton96 (NIST)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	9.06E-13 0. -797.	Mellouki 95 (NIST)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.63E-12 0. -767.	Mellouki 95 (NIST)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	6.60E-12 0. -362.	Teton96 (NIST)
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4.40E-12 0. -210.	Teton96 (NIST)
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-O-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	4.13E-12 0. -274.	Mellouki 95 (NIST)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )-O-CH <sub>3</sub>	6.72E-13 0. -656.	Teton95 (NIST)
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> -O-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	1.95E-11 0. 0.	Stemmler 97 (NIST)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5.50E-12 0. -502.	Semadeni 93 (NIST)
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	2.61E-11 0. 0.	Bennett 89 (NIST)
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )-O-C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	3.85E-12 0. 0.	mean value between (Langer96 et Nielsen95)
* CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	34.7E-12 0. 0.	Wallington 88 (SAPRC 99)
CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>	4.90E-12 0. 0.	average of various measurements tabulated by Sidebottom 97 (SAPRC99)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.84E-11 0. 0.	Thüner 99
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2.63E-11 0. 0.	Thüner 99
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-O-CH <sub>2</sub> -O-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	3.93E-11 0. 0.	Thüner 99

* CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.47E-11 0. 0.	Thüner 99
* CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	3.68E-11 0. 0.	Thüner 99
* CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-O-CH <sub>2</sub> -O-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4.68E-12 0. 0.	Thüner 99
CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (OH)	4.50E-12 0. -325.	Daguat 88 (SAPRC 99)
CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	2.00E-11 0. 0.	mean values Porter 95 and Aschmann 98(SAPRC 99)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (OH)	1.87E-11 0. 0.	Daguat 88 (SAPRC 99)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (OH)	2.20E-11 0. 0.	Daguat 88 (SAPRC 99)
CH <sub>3</sub> -O-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (OH)	2.36E-11 0. 0.	Daguat 88 (SAPRC 99)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (OH)	2.57E-11 0. 0.	mean values Daguat 88, Stemmler 96, Aschmann 98 (SAPRC 99)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	3.76E-11 0. 0.	Aschmann 01
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (OH)	5.72E-11 0. 0.	Aschmann 01
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (OH)	7.44E-11 0. 0.	Aschmann 01

## ESTERS

CHO-O-CH <sub>3</sub>	2.27E-13 0. 0.	Wallington88 (SAPRC)
CHO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.02E-12 0. 0.	Wallington88 (SAPRC)
CHO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2.38E-12 0. 0.	Wallington88 (SAPRC)
CHO-O-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	2.10E-12 0. 0.	Stemmler 97
CHO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.12E-12 0. 0.	Wallington88 (SAPRC)
CHO-O-C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	7.46E-13 0. 0.	Le Calvé 97
CH <sub>3</sub> CO-O-CH <sub>3</sub>	5.30E-13 0. 128.	96ELB*LEC (from NIST)
CH <sub>3</sub> CO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.60E-12 0. 0.	Atkinson94 SAPRC
CH <sub>3</sub> CO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.03E-12 0. -370.	96ELB*LEC (from NIST)
CH <sub>3</sub> CO-O-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	3.01E-13 0. -770.	97LEC*LEB2 (from NIST)
CH <sub>3</sub> CO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2.10E-12 0. -299.	96ELB*LEC (from NIST)
CH <sub>3</sub> CO-O-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7.30E-13 0. -640.	97LEC*LEB2 (from NIST)
CH <sub>3</sub> CO-O-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	1.09E-12 0. -534.	97LEC*LEB2 (from NIST)
CH <sub>3</sub> CO-O-C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	2.22E-12 0. 395.	97LEC*LEB2 (from NIST)
CH <sub>3</sub> CO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2.75E-12 0. -302.	96ELB*LEC (from NIST)
CH <sub>3</sub> CO-O-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>3</sub>	1.44E-11 0. 0.	Carter99 (SAPRC)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO-O-CH <sub>3</sub>	1.03E-12 0. 0.	Wallington88 (SAPRC)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2.14E-12 0. 0.	88WAL*DAG (from NIST)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4.02E-12 0. 0.	88WAL*DAG (from NIST)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO-O-CH <sub>3</sub>	9.60E-13 0. -380.	97LEC*LEB3 (from NIST)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4.37E-12 0. 0.	96FER*ROC (from NIST)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7.42E-12 0. 0.	88WAL*DAG (from NIST)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.06E-11 0. 0.	88WAL*DAG (from NIST)
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CO-O-CH <sub>3</sub>	1.73E-12 0. 0.	Wells 99 (SAPRC)
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CO-O-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	6.50E-12 0. 0.	97STE*MEN (from NIST)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO-O-CH <sub>3</sub>	1.37E-12 0. -401.	97LEC*LEB3 (from NIST)
CH <sub>3</sub> CH(OH)CO-O-CH <sub>3</sub>	2.76E-12 0. 0.	Kwok 96
CH <sub>3</sub> CH(OH)CO-O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.91E-12 0. 0.	Kwok 96
CH <sub>3</sub> -O-COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO-O-CH <sub>3</sub>	1.60E-12 0. 0.	mean value between Aschmann et Atkinson98,Carter97 SAPRC and Cavalli 01
CH <sub>3</sub> -O-COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO-O-CH <sub>3</sub>	2.98E-12 0. 0.	mean value between Aschmann et Atkinson98,Carter97 SAPRC and Cavalli 01
CH <sub>3</sub> -O-COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO-O-CH <sub>3</sub>	6.95E-12 0. 0.	Carter97 SAPRC
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CO-O-CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	6.50E-12 0. 0.	Stemmler 97
CH <sub>3</sub> CO-O-CH <sub>2</sub> C(OH)(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	9.50E-12 0. 0.	Stemmler 97
CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> )CO-O-CH <sub>3</sub>	1.20E-12 0. 0.	Wallington 01

$\text{CH}_3\text{CO-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$	1.06E-11 0. 0.	Williams 93
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$	1.36E-11 0. 0.	Williams 93

## NOTES

- Atkinson 1995 : Int. J. Chem. Kin. 1995.  
 Atkinson 1997a : [60]  
 Atkinson 1997b : [26]  
 Atkinson 1994 : [57]  
 Atkinson 1989 : Kinetics and mechanisms of the gas phase reactions of the OH radical with organic compounds J. Phys. Chem. Ref. Data, monograph 1, 1989  
 Atkinson 2000 : Atmospheric chemistry of 2 pentanone and 2 heptanone Env. Sci. Technol., 623-631, 2000  
 Andresen 2000 : Andresen et al., Study of OH and NO<sub>3</sub> reactions with aldehydes, Eurotrac symposium 2000.  
 Bierbach 1994 : [91]  
 Carter 1999 : [31]  
 Gierczak 1997 : [158]  
 Klotz 1995 : [59]  
 Klotz 1999 : [83]  
 Le Calve 1998 : Le Calve S., D. Hitier, G. Le Bras, and A. Mellouki Kinetic studies of OH reactions with a series of ketones J. Phys. Chem., 102, 4579-4584, 1998  
 Magneron 1998 : Atmospheric Fate of Acrolein and Crotonaldehyde. Eurotrac 2 CMD- Proceeding, GPP11  
 Tyndall 1995 : Tyndall G.S. T.A. Staffelbach, J.J Orlando and J.G. Calvert Int. J. Chem. Kinet., 1009, 1995  
 Rudich 1995 : [159]  
 Wiesen 1995 : Barnes, I., Becker, K. H. "Study of the OH-initiated degradation of the aromatic photooxidation product 3,4-dihydroxy-3-hexene-2,5-dione." Environmental Science and Technology 29, 1380-1386

RÉACTIONS AVEC NO<sub>3</sub>

## ALCANES

$\text{CH}_3\text{CH}_3$	0.14E-17 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	1.70E-17 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2.76E-12 0. 3279.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	3.05E-12 0 3060.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	8.70E-17 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	2.99E-12 0. 2927.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1.10E-16 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1.80E-16 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	2.20E-16 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	4.40E-16 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1.50E-16 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	1.50E-16 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	2.40E-16 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1.90E-16 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	9.00E-17 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2.30E-16 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2.80E-16 0. 0.	Atkinson 1997a

## ALCÈNES

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	4.88E-18 2. 2282.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	4.59E-13 0. 1156.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3.14E-13 0. 938.	Atkinson 1997a
* cis- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	3.50E-13 0. 0.	Atkinson 1997a
* selected value is for trans butene		
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	1.22E-18 2. -382.	Atkinson 1997a

$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	3.32E-13 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3$	9.37E-12 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	5.72E-11 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	1.00E-13 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	1.50E-12 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	3.03E-12 0. 446.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	2.10E-12 0. 0.	Atkinson 1997a
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$	1.60E-11 0. 0.	Atkinson 1997a

## ALDÉHYDES

$\text{CH}_3\text{CHO}$	1.40E-12 0. 1860.	Atkinson 1999
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	0.62E-14 0. 0.	D'Anna 2001
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	1.22E-14 0. 0.	D'Anna 2001
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	1.26E-14 0. 0.	D'Anna 2001
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	1.71E-14 0. 0.	D'Anna 2001
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$	1.86E-14 0. 0.	D'Anna 2001
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{CHO}$	2.59E-14 0. 0.	D'Anna 2001
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	1.54E-14 0. 0.	D'Anna 2001
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	2.68E-14 0. 0.	D'Anna 2001
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$	1.71E-14 0. 0.	D'Anna 2001
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	2.69E-14 0. 0.	D'Anna 2001
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$	2.41E-14 0. 0.	D'Anna 2001
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	1.68E-14 0. 0.	D'Anna 2001
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CHO}$	4.46E-14 0. 0.	D'Anna 2001

## CÉTONES

$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	3.00E-17 0. 0.	Atkinson 1999
$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	5.00E-16 0. 0.	NIST Data Base

## CARBONYLS INSATURÉS CONJUGUÉS (&gt;C=C-CO-)

$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	2.5E-15 0. 0.	Cabanas 2001
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	1.34E-12 0. 1726.	Mean value (Kwok96,Atkinson 94,Chew 98)
$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$	1.2E-16 0. 0.	Rudich 96
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$	4.61E-15 0. 0.	mean value (Atkinson 91, Atkinson 87,Martinez 2000)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$	5.4E-12 0. 1540.	Cabanas 2001
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$	3.35E-14 0. 0.	mean value (Atkinson 95, Martinez 2000)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$	0.8E-12 0. 632.	Cabanas 2001
$\text{CHOCH}=\text{CHCH}=\text{CHCHO}$	5.34E-15 0. 0.	Klotz 95
$\text{CHOC}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}=\text{CHCHO}$	1.02E-14 0. 0.	Klotz 95

## ESPÈCES MULTIFONCTIONNELLES

$\text{CHOCHO}$	2.80E-12 0. 2375.	Estimated by Carter (SAPRC99)
-----------------	-------------------	-------------------------------

## NOTES

Atkinson 1999 : [27]

Atkinson 1997a : [60]

Atkinson 1997b : [26]

Atkinson 1994 : [57]

Atkinson 1989 : inetics and mechanisms of the gas phase reactons of the OH radical with organic compounds

J. Phys. Chem. Ref. Data,monograph 1, 1989

Carter 1999 : [31]

D'Anna 2001 : [51]

Martinez 2000 : Martin P., Salgado S., Baeza M.T. in Eurotrac 2 44  
 Chew 1998 : J.Chem.Soc.Faraday.  
 Kwok 1996 : [56]  
 Klotz 1995 : [59]

### RÉACTIONS AVEC O<sub>3</sub>

#### ALCÈNES

<chem>CH2=CH2</chem>	9.14E-15 0. 2580.	Atkinson 1997a
<chem>CH3CH=CH2</chem>	5.51E-15 0. 1878.	Atkinson 1997a
<chem>CH3CH2CH=CH2</chem>	3.36E-15 0. 1744.	Atkinson 1997a
* <i>cis</i> - <chem>CH3CH=CHCH3</chem>	3.22E-15 0. 968.	Atkinson 1997a
* selected value (below) is for <i>trans</i> butene		
<chem>CH3CH=CHCH3</chem>	6.64E-15 0. 1059.	Atkinson 1997a
<chem>CH3C(CH3)=CH2</chem>	2.70E-15 0. 1632.	Atkinson 1997a
<chem>CH3CH2CH2CH=CH2</chem>	1.00E-17 0. 0.	Atkinson 1997a
<chem>CH3CH(CH3)CH=CH2</chem>	1.10E-17 0. 0.	Atkinson 1997a
<chem>CH3CH2C(CH3)=CH2</chem>	1.60E-17 0. 0.	Atkinson 1997a
<chem>CH3C(CH3)=CHCH3</chem>	6.51E-15 0. 829.	Atkinson 1997a
<chem>CH3CH2CH2CH2CH=CH2</chem>	1.10E-17 0. 0.	Atkinson 1997a
<chem>CH3CH2CH=CHCH2CH3</chem>	1.60E-16 0. 0.	Atkinson 1997a
<chem>CH3CH2CH2C(CH3)=CH2</chem>	1.50E-17 0. 0.	Atkinson 1997a
<chem>CH3CH2CH(CH3)CH=CH2</chem>	4.90E-18 0. 0.	Atkinson 1997a
<chem>CH3CH(CH3)CH2CH=CH2</chem>	9.20E-18 0. 0.	Atkinson 1997a
<chem>CH3CH2C(CH3)=CHCH3</chem>	5.05E-16 0. 0.	Atkinson 1997a
<chem>CH3CH(CH3)C(CH3)=CH2</chem>	1.30E-17 0. 0.	Atkinson 1997a
<chem>CH3C(CH3)(CH3)CH=CH2</chem>	5.20E-18 0. 0.	Atkinson 1997a
<chem>CH3C(CH3)=C(CH3)CH3</chem>	3.03E-15 0. 294.	Atkinson 1997a
<chem>CH3CH2C(CH2CH3)=CH2</chem>	1.30E-17 0. 0.	Atkinson 1997a
<chem>CH3CH2CH2CH2CH2CH=CH2</chem>	1.20E-17 0. 0.	Atkinson 1997a
<chem>CH3C(CH3)(CH3)C(CH3)=CH2</chem>	8.30E-18 0. 0.	Atkinson 1997a
<chem>CH3CH2CH2CH2CH2CH2CH=CH2</chem>	1.40E-17 0. 0.	Atkinson 1997a
<chem>CH3CH2CH2CH=CHCH2CH2CH3</chem>	1.20E-16 0. 0.	Atkinson 1997a
<chem>CH3CH(CH3)CH=CHCH(CH3)CH3</chem>	4.10E-17 0. 0.	Atkinson 1997a
<chem>CH3C(CH3)(CH3)CH=CHCH2CH3</chem>	4.20E-17 0. 0.	Atkinson 1997a
<chem>CH3CH(CH3)C(CH(CH3)CH3)=CH2</chem>	3.30E-18 0. 0.	Atkinson 1997a
<chem>CH3CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH=CH2</chem>	9.30E-18 0. 0.	Atkinson 1997a
<chem>CH3CH2CH(CH2CH3)C(CH2CH3)=CHCH3</chem>	4.20E-18 0. 0.	Atkinson 1997a
<chem>CH2=CHCH=CH2</chem>	1.34E-15 0. 2283.	Atkinson 1997a
<chem>CH3CH=CHCH=CH2</chem>	3.54E-17 0. 0.	Lewin et al 2001 (mean value E and Z)
<chem>CH2=C(CH3)CH=CH2</chem>	7.86E-15 0. 1913.	Atkinson 1997a
<chem>CH3CH=CHCH=CHCH3</chem>	3.40E-16 0. 0.	Atkinson 1997a (mean value EE and EZ)
<chem>CH2=C(CH3)CH2CH=CH2</chem>	1.30E-17 0. 0.	Atkinson 1997a
<chem>CH2=C(CH3)C(CH3)=CH2</chem>	6.90E-15 0. 1668.	Atkinson 1997a
<chem>CH2=C(CH3)CH=C(CH3)CH3</chem>	8.00E-17 0. 0.	Atkinson 1997a
<chem>CH2=C(CH3)CH2CH2C(CH3)=CH2</chem>	1.40E-17 0. 0.	Atkinson 1997a
<chem>CH3C(CH3)=CHCH=C(CH3)CH3</chem>	3.06E-15 0. 0.	Lewin et al 2001
<chem>CH2=CHCH=CHCH(CH3)CH3</chem>	2.39E-17 0. 0.	Lewin et al 2001
<chem>CH2=CHCH=CHC(CH3)(CH3)CH3</chem>	2.53E-17 0. 0.	Lewin et al 2001

CARBONYLS INSATURÉS CONJUGUÉS

(>C=C-CO-)

$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	1.36E-15 0. 2519.	Atkinson 94
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	1.36E-15 0. 2112.	Atkinson 94
$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$	8.90E-16 0. 1521.	Kolloff 98
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$	1.74E-18 0. 0.	Grosjean 98
$\text{CH}_2=\text{CHCO}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$	6.04E-18 0. 0.	Grosjean 93
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CHO}$	1.07E-18 0. 0.	Grosjean 93
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}(\text{CH}_3)$	3.50E-17 0. 0.	Greene 94
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$	2.00E-18 0. 0.	Atkinson 95
$\text{CHOCH}=\text{CHCHO}$	1.60E-18 0. 0.	Liu 99
$\text{CHOCH}=\text{CHCOCH}_3$	4.80E-18 0. 0.	Liu 99
$\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHCOCH}_3$	3.60E-18 0. 0.	Liu 99
$\text{CHOCH}=\text{CHCH}=\text{CHCHO}$	1.00E-19 0. 0.	Klotz 95
$\text{CHOC}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}=\text{CHCHO}$	2.00E-19 0. 0.	Klotz 95

## NOTES

Atkinson 1994 : [57]

Atkinson 1995 : Aschmann S.M., Corchnoy S.B., Shu Y. Rate constants for the gas-phase reactions of cis-3-hexen-1-ol, cis-3-hexenylacetate, trans-2-hexenal and linalool with OH and NO<sub>3</sub> radicals and O<sub>3</sub> at 296 K, and OH radical formation Yields from the O<sub>3</sub> reactions. Int.J.Chem.Kin. 27, 941-955 (1995).

Atkinson 1997a : [60]

Atkinson 1997b : [26]

Atkinson 1994 : [57]

Atkinson 1989 : Kinetics and mechanisms of the gas phase reactions of the OH radical with organic compounds J. Phys. Chem. Ref. Data, monograph 1, 1989

Carter 1999 : [31]

Greene 1994 : [65]

Grosjean 1993 : [64]

Grosjean 1998 : [63]

Klotz 1995 : [59]

Kolloff 1998 : [62]

Le Calve 1998 : Le Calve S., D. Hitier, G. Le Bras, and A. Mellouki

Kinetic studies of OH reactions with a series of ketones

J. Phys. Chem., 102, 4579-4584, 1998

Liu 1999 : [66]

Tyndall 1995 : Tyndall G.S. T.A. Staffelbach, J.J Orlando and J.G. Calvert

Int. J. Chem. Kinet., 1009, 1995

Rudich 1995 : [159]



# Valeurs d'enthalpie de groupes pour le calcul des enthalpies suivant la méthode de Benson

Chaleurs de formation de différents groupes de Benson (kcal/mol)

Ces données ont trois origines :

- les données originales de Benson
- données additionnelles provenant de la documentation SAPRC99 (Table 37 dans la documentation SAPRC99)
- des estimations réalisées pour compléter la base de données. Ces estimations sont très incertaines et nécessiteront d'être revues.

## Données de Benson

C*_(C)	39.10	C_(C)(Cd)(O)	-6.50	Cd_(Cd)(CO)(O)	11.60
C*_(C)(C)	40.95	C_(C)(CO)	-5.20	Cd_(Cd)(O)	8.60
C*_(C)(C)(C)	42.60	C_(C)(NO2)	-14.40	CO_(C)	-29.10
C*_(C)(O)	35.10	C_(C)(O)	-8.10	CO_(C)(C)	-31.40
C*_(CO)	37.90	C_(C)(O)(O)	-16.30	CO_(C)(C*)	-31.40
C_(CO*)	-5.40	C_(C)(O)(O)(O)	-29.60	CO_(C)(CO)	-29.20
C_(CO*)(C)	-0.30	C_(C)(O*)	6.10	CO_(C)(O)	-35.10
C_(CO*)(C)(C)	2.60	C_(C*)	-10.08	CO_(Cd)	-29.10
C_(C)	-10.20	C_(Cd)	-10.20	CO_(CO)	-25.30
C_(C)(C)	-4.93	C_(Cd)(Cd)	-4.29	CO_(CO)(O)	-29.30
C_(C)(C)(C)	-1.90	C_(Cd)(CO)	-3.80	CO_(O)	-32.10
C_(C)(C)(C)(C)	0.50	C_(CO)	-10.20	CO_(O)(O)	-29.70
C_(C)(C)(C)(Cd)	1.68	C_(CO)(CO)	-7.20	O_(C)	-37.10
C_(C)(C)(C)(CO)	1.40	C_(O)	-10.20	O_(C)(C)	-23.20
C_(C)(C)(C)(NO2)	-11.70	C_(O)(O)	-16.20	O_(C)(C*)	-23.20
C_(C)(C)(C)(O)	-6.60	Cd_(C)(C)(Cd)	10.34	O_(C)(Cd)	-30.50
C_(C)(C)(C)(O*)	8.60	Cd_(C)(Cd)	8.59	O_(C)(CO)	-43.10
C_(C)(C)(Cd)	-1.48	Cd_(C)(Cd)(Cd)	8.88	O_(C)(NO2)	-19.40
C_(C)(C)(CO)	-1.70	Cd_(C)(Cd)(CO)	7.50	O_(C)(O)	-4.50
C_(C)(C)(NO2)	-13.60	Cd_(C)(Cd)(O)	10.30	O_(C*)	-37.90
C_(C)(C)(O)	-7.20	Cd_(Cd)	6.26	O_(Cd)(Cd)	-33.00
C_(C)(C)(O)(O)	-18.60	Cd_(Cd)(Cd)	6.78	O_(Cd)(CO)	-45.20
C_(C)(C)(O*)	7.80	Cd_(Cd)(Cd)(Cd)	4.60	O_(CO)	-58.10
C_(C)(C*)	-4.95	Cd_(Cd)(Cd)(O)	8.90	O_(CO)(CO)	-46.50
C_(C)(Cd)	-4.76	Cd_(Cd)(CO)	5.00	O_(CO)(O)	-19.00



O_(NO2)(O)	4.00	CO*(C)	0.00	NO2_(C)	0.00
O_(O)	-16.30	NO2_(C)	0.00		
O_(O)(O)	14.70	NO2_(O)	0.00		

## Données de SAPRC99

CO*(O)	-4.20	C_(C)(C*)(CO)	-3.40	C_(CO)(O)(O*)	-1.22
CO*(ONO2)	-19.40	C_(C)(C*)(CO)(O)	-8.00	C_(CO)(O*)	7.24
C*(C)(C)(CO)	42.25	C_(C)(C*)(CO)(ONO2)	-27.40	C_(CO)(ONO2)	-26.36
C*(C)(C)(O)	31.50	C_(C)(C*)(O)	-9.50	C_(CO)(OO*)	6.05
C*(C)(C)(ONO2)	12.10	C_(C)(C*)(ONO2)	-28.90	C_(O)(O)(O)	-26.92
C*(C)(CO)	38.58	C_(C)(Cd)(ONO2)	-25.90	C_(O)(O)(O)(O)	-40.25
C*(C)(CO)(O)	32.46	C_(C)(CO)(CO)	-4.57	C_(O)(O)(O*)	-12.72
C*(C)(O)(O)	24.50	C_(C)(CO)(CO)(O)	-8.57	C_(O)(O)(O)(O*)	-25.05
C*(C)(ONO2)	15.70	C_(C)(CO)(O)	-6.32	C_(O)(O*)	-1.90
C*(CO)(O)	34.95	C_(C)(CO)(O)(O)	-17.70	C_(O)(ONO2)	-35.50
C*(CO)(ONO2)	15.55	C_(C)(CO)(O)(O*)	-2.50	C_(O)(OO*)	-4.00
C*(O)	35.75	C_(C)(CO)(O*)	7.87	C_(O*)(ONO2)	-21.30
C*(O)(O)	29.93	C_(C)(CO)(ONO2)	-25.72	C_(ONO2)	-29.60
C*(ONO2)	16.35	C_(C)(NO2)(NO2)	-9.90	C_(OO*)	2.49
C_(CO*)(C)(C)(C)	5.70	C_(C)(O)(O)(ONO2)	-49.00	CO_(C)(Cd)	-34.09
C_(CO*)(C)(ONO2)	-20.53	C_(C)(O)(O*)	-2.10	CO_(C)(O*)	-39.36
C_(CO*)(CO)	-2.41	C_(C)(O)(ONO2)	-35.70	CO_(C)(OO*)	-30.91
C_(CO*)(O)	-1.76	C_(C)(O)(OO*)	-4.20	CO_(C*)	-29.10
C_(CO*)(ONO2)	-21.71	C_(C)(O*)(ONO2)	-21.50	CO_(C*)(CO)	-31.10
C_(C)(C)(C)(C*)	-1.20	C_(C)(ONO2)	-27.50	CO_(C*)(O)	-34.10
C_(C)(C)(C)(ONO2)	-26.00	C_(C)(OO*)	3.34	CO_(CO)(CO)	-26.89
C_(C)(C)(C)(OO*)	5.50	C_(C*)(CO)	-6.90	CO_(O)(O*)	-34.10
C_(C)(C)(C*)	-3.60	C_(C*)(CO)(O)	-8.02	CO_(O)(OO*)	-25.51
C_(C)(C)(C*)(O)	-8.90	C_(C*)(CO)(ONO2)	-27.42	CO_(O*)	-36.84
C_(C)(C)(C*)(ONO2)	-28.30	C_(C*)(O)	-9.73	O_(CO*)	-42.64
C_(C)(C)(CO)(CO)	-1.47	C_(C*)(O)(O)	-18.60	O_(CO*)(C)	-27.30
C_(C)(C)(CO)(O)	-5.70	C_(C*)(ONO2)	-29.13	O_(C*)(CO)	-40.65
C_(C)(C)(CO)(O*)	9.50	C_(Cd)(O)	-8.05	O_(C*)(NO2)	-12.45
C_(C)(C)(CO)(ONO2)	-25.10	C_(Cd)(O*)	5.25	O_(C*)(O)	-4.50
C_(C)(C)(O)(O*)	-3.40	C_(Cd)(OO*)	3.39	O_(Cd)	-44.86
C_(C)(C)(O)(ONO2)	-38.00	C_(CO)(CO)(O)	-9.19	O_(O)(O*)	17.50
C_(C)(C)(O)(OO*)	-6.50	C_(CO)(CO)(O*)	5.81	O_(O*)(ONO2)	14.00
C_(C)(C)(O*)(ONO2)	-23.80	C_(CO)(CO)(ONO2)	-28.59	ONO2_(C*)	6.95
C_(C)(C)(ONO2)	-26.60	C_(CO)(O)	-6.95		
C_(C)(C)(OO*)	4.90	C_(CO)(O)(O)	-15.42		

## Données estimées

O_(CO*)(O)	-3.40	C_(C)(CO)(CO)(ONO2)	-27.97	C_(CO*)(C)(O)	-1.30
O_(CO)(ONO2)	-15.00	C*(C)(CO)(ONO2)	20.01	CO_(CO*)(CO)	-18.50
ONO2_(O)	0.00	C_(C)(CO)(CO)(O*)	5.62	C_(CO*)(CO)(O)	-0.80
O_(CO*)(ONO2)	0.60	C_(CO)(CO)(CO)(O)	-5.50	C_(Cd)(CO)(O*)	6.98
CO_(CO*)	-16.90	C*(CO)(CO)(O)	30.96	CO_(Cd)(CO)	-29.20
CO*(CO)	0.00	C_(CO)(CO)(CO)	-5.00	C_(C)(Cd)(O*)	6.95
CO_(CO*)(C)	-20.65	C*(CO)(CO)	37.10	C_(Cd)(CO)(O)	-4.92
CO_(CO*)(O)	-20.75	C_(CO)(CO)(CO)(O*)	8.69	C_(C*)(Cd)	-4.78

Cd_(C*)(Cd)	4.85	C*_(C)(CO)(CO)	40.75	C_(CO*)(Cd)(ONO2)	-19.35
C*_(Cd)	35.84	C_(CO)(CO)(CO)(CO)	-2.8	C_(C*)(Cd)(ONO2)	-28.05
CO_(Cd)(O)	-35.10	C*_(CO)(CO)(CO)	36.3	C_(CO*)(CO)(CO)(CO)	1.25
C_(CO*)(CO)(ONO2)	-18.64	C_(C*)(CO)(CO)	-3.72	CO_(CO*)(Cd)	-20.65
C_(C)(C*)(Cd)	-3.43	C_(CO*)(CO)(CO)	-0.58	C_(C*)(CO)(CO)(CO)	1.52
Cd_(C*)(Cd)(CO)	3.76	C_(C)(C*)(CO)(CO)	-0.22	C_(Cd)(CO)(CO)(O*)	6.51
Cd_(Cd)(CO)(CO)	3.91	C_(CO*)(C)(CO)(CO)	5.68	C_(C)(C)(Cd)(O)	-4.95
C_(C)(C)(Cd)(O*)	7.75	ONO2_(CO)	0.	C_(C)(C)(Cd)(CO)	3.00
C_(C)(Cd)(CO)	-0.30	CO_(C)(ONO2)	-27.5	C*_(C)(C)(Cd)	39.94
C*_(C)(Cd)	37.89	CO_(ONO2)	-29.6	C_(C)(Cd)(CO)(O)	-4.30
CO_(C*)(Cd)	-31.40	CO_(CO)(ONO2)	-26.36	C_(C)(C)(Cd)(ONO2)	-25.30
C_(CO*)(C)(C)(ONO2)	-19.35	C_(C)(CO)(O)(ONO2)	-17.7	C_(C)(C*)(Cd)(ONO2)	-26.70
C_(CO*)(C)(C)(O)	1.8	C*_(C)(O)(ONO2)	24.50	C_(Cd)(CO)(CO)(O)	-7.17
C_(CO*)(C)(CO)(O)	-0.84	C_(C*)(O)(ONO2)	-33.68	C_(C)(Cd)(CO)(ONO2)	-23.70
C_(CO*)(C)(CO)(ONO2)	-15.54	C_(CO*)(O)(ONO2)	-21.99	C_(Cd)(CO)(CO)(ONO2)	-26.57
C_(CO*)(CO)(CO)(O)	0.16	C_(CO*)(O)(O)	1.88	C_(Cd)(CO)(CO)	0.88
C_(CO)(CO)(CO)(ONO2)	-30.82	C_(CO)(O*)(ONO2)	-20.36	C*_(Cd)(CO)	36.00
C*_(CO)(CO)(ONO2)	17.03	C_(CO*)(Cd)	0.88	Cd_(C)(C*)(Cd)	7.18
C_(CO*)(C)(CO)	2.69	C_(C*)(CO)(CO)(O)	-6.31	C_(C)(C*)(Cd)(O)	-9.10
C_(C)(C)(C*)(CO)	0.10	C_(CO*)(Cd)(O)	-0.12	C_(C*)(Cd)(CO)(O)	-0.79
C_(CO*)(C)(C)(CO)	5.89	C*_(Cd)(O)	31.84	C_(CO*)(Cd)(CO)(O)	2.27
CO_(CO)(O*)	-36.94	C_(Cd)(CO)(ONO2)	-24.32	C_(CO)(CO)(O)(O)	12.91
C_(CO)(O)(ONO2)	-22.47	C_(C*)(Cd)(O)	-9.33	C*_(CO)(O)(O)	32.0
C*_(O)(ONO2)	12.35	C_(C*)(CO)(CO)(ONO2)	-25.71	C_(CO)(CO)(O)(ONO2)	-9.44
O_(CO*)(CO)	-48.64	C_(Cd)(ONO2)	-27.45	C*_(CO)(O)(ONO2)	12.6
C_(O*)	4.40	C_(C)(Cd)(CO)(O*)	8.68	C_(CO)(CO)(O)(O*)	-0.54
C_(C)(CO)(CO)(CO)	-2.37	C_(CO*)(CO)(CO)(ONO2)	-14.97		



# Paramétrisation du dépôt sec

Le dépôt sec constitue, pour certaines espèces chimiques traces, une part importante de leur retrait de la troposphère (Wesely et Hicks 2000 [160]). Les processus de dépôt sec peuvent être décomposés en trois étapes :

- le transfert des gaz de la couche limite de surface vers la couche laminaire (directement en contact avec la surface)
- la diffusion des gaz au travers de la couche laminaire
- le piégeage potentiel des gaz par la surface, cette étape dépend de la solubilité et de la réactivité du gaz considéré et de l'état de surface.

Pour les gaz, les modèles de dépôt sec calculent la vitesse de dépôt à partir d'une formule analogue à la loi d'Ohm dans les circuits électriques, c'est à dire comme une succession de résistances au transfert. Pour une espèce  $i$ , cette expression est donc de la forme :

$$V_d^i = (R_a + R_b^i + R_c^i)^{-1}$$

$R_a$ , la résistance aérodynamique, représente les processus micro-météorologiques dans la couche de surface. Cette résistance est indépendante de l'espèce considérée.

$R_b^i$ , la résistance de la couche de surface, représente la résistance quasi-laminaire au transport dans la fine couche en contact avec la surface. Cette résistance varie avec la diffusivité de l'espèce considérée.

$R_c^i$ , la résistance de surface, dépend à la fois des caractéristiques du composé et de la surface considérée.

Il est nécessaire de documenter, pour chaque espèce, le rapport de coefficients de diffusion ( $D_{H_2O}/D_i$ ), la constante de Henry effective à pH=7 et le facteur de réactivité (calculé à partir de la réactivité du composé avec S(IV) et de son potentiel standard d'oxydoréduction en solution aqueuse neutre) [22]. Pour ces paramètres, nous avons utilisé les valeurs tabulées par Seinfeld et Pandis (1998 [22]).

Pour les différents scénarios, des types de surface ont été définis pour lesquels il est nécessaire de documenter : la hauteur de rugosité qui intervient dans le calcul de la résistance aérodynamique et différentes résistances liées à la couverture végétale de la surface et nécessaires au calcul de la résistance de transfert  $R_c$ .

Cinq types de surface ont été paramétrés dans le modèle : urbain, forêt de feuillus, forêt de conifères, culture et eau. Pour chacune d'elles, les résistances nécessaires au calcul de la résistance de transfert  $R_c$ , proviennent de Wesely (1989 [147]). La hauteur de rugosité est fixée

à 1 mètre pour les zones urbaines et les forêts [145], 0.05 mètre pour le terrain de type culture [145] et  $10^{-3}$  m pour les surfaces couvertes d'eau [22].

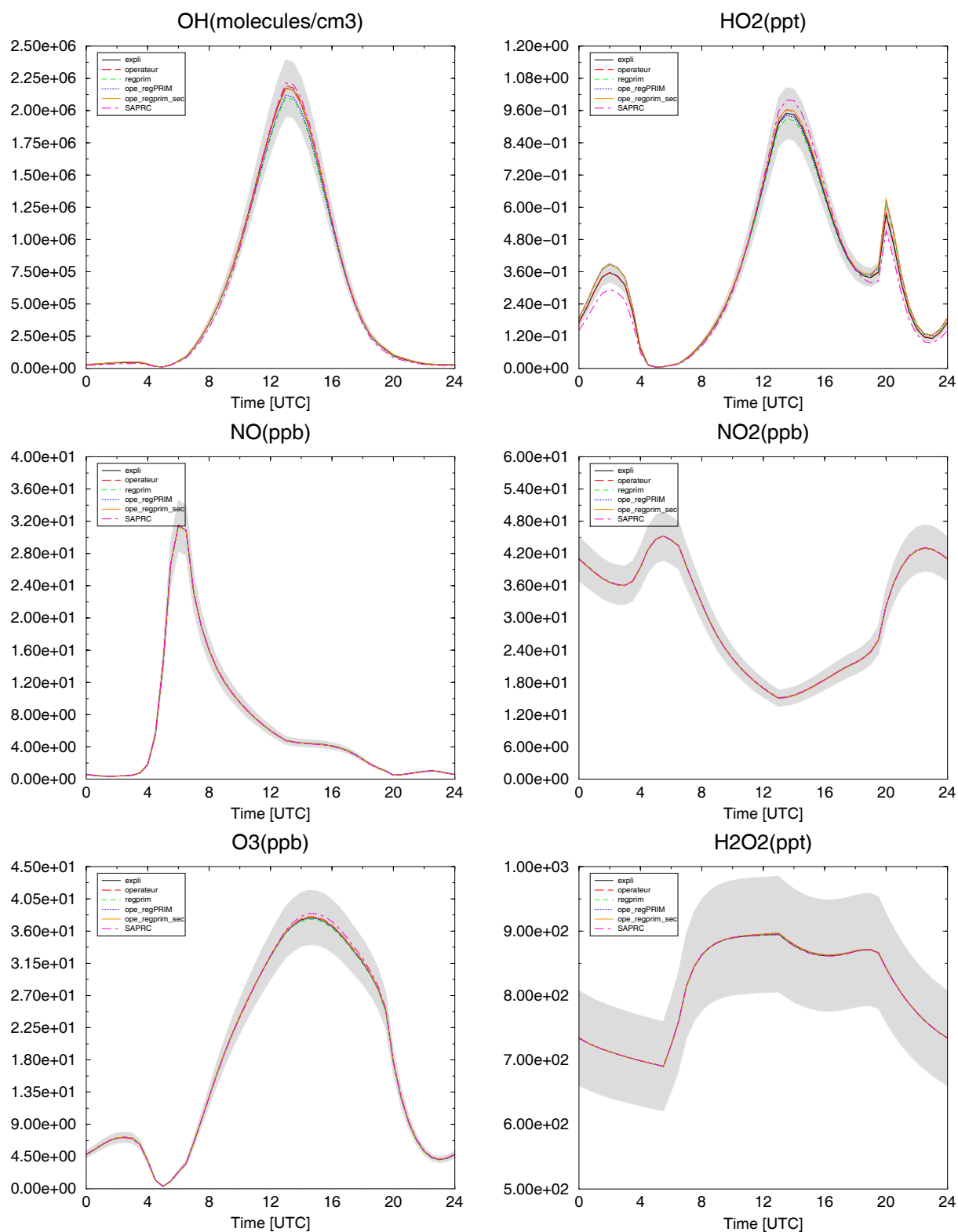
Pour le scénario urbain, la surface est considérée comme totalement urbanisée. Dans le scénario régional perturbé, l'utilisation des sols considérée est : 15% surface urbaine + 58% surface agricole (culture) + 18 % forêt de feuillus + 9% forêt de conifères. Les scénarios marins et d'évolution de la masse d'air sans réalimentation s'emploient avec une surface totalement couverte d'eau. Le scénario d'évolution de la masse d'air à basse température et basse pression n'est pas affecté par les processus de dépôt.

# Résultats des réductions pour chaque scénario

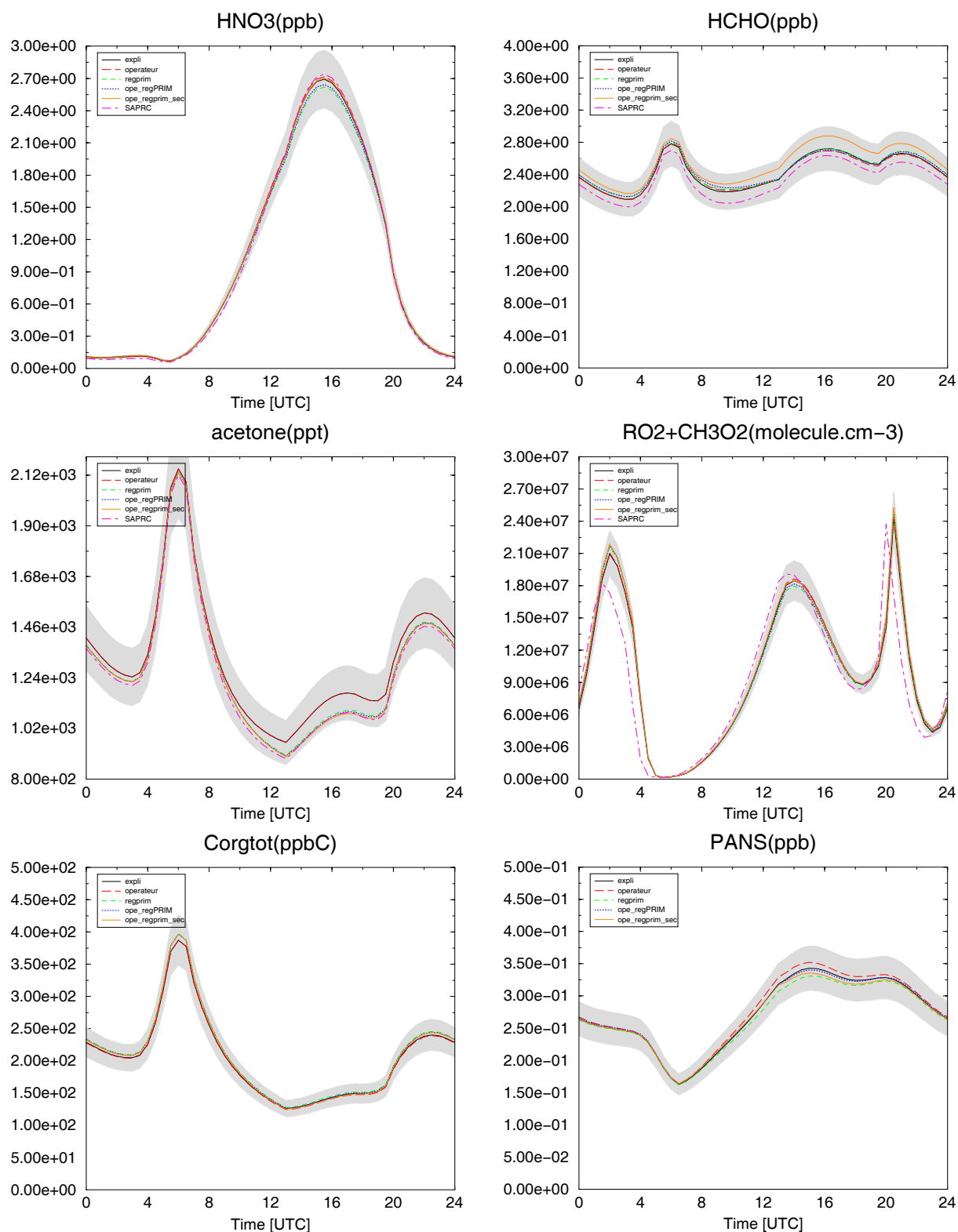
Cette annexe présente les résultats pour les différents niveaux de réductions pour chaque scénario. Ces résultats sont triés par scénario :

- Urbain été, page 202
- Urbain hiver, page 205
- Régional été, page 208
- Régional hiver, page 211
- Évolution d'un panache continental en été, page 214
- Évolution d'un panache continental en hiver, page 217
- Évolution d'une masse d'air en conditions de "troposphère libre", page 220

—	Schéma explicite
— —	Schéma avec opérateurs
- - - -	Schéma avec regroupement des espèces primaires
.....	Schéma avec opérateurs et regroupement des espèces primaires
— — — —	Schéma avec opérateurs, regroupement des espèces primaires et secondaires
— — — —	Schéma SAPRC 99

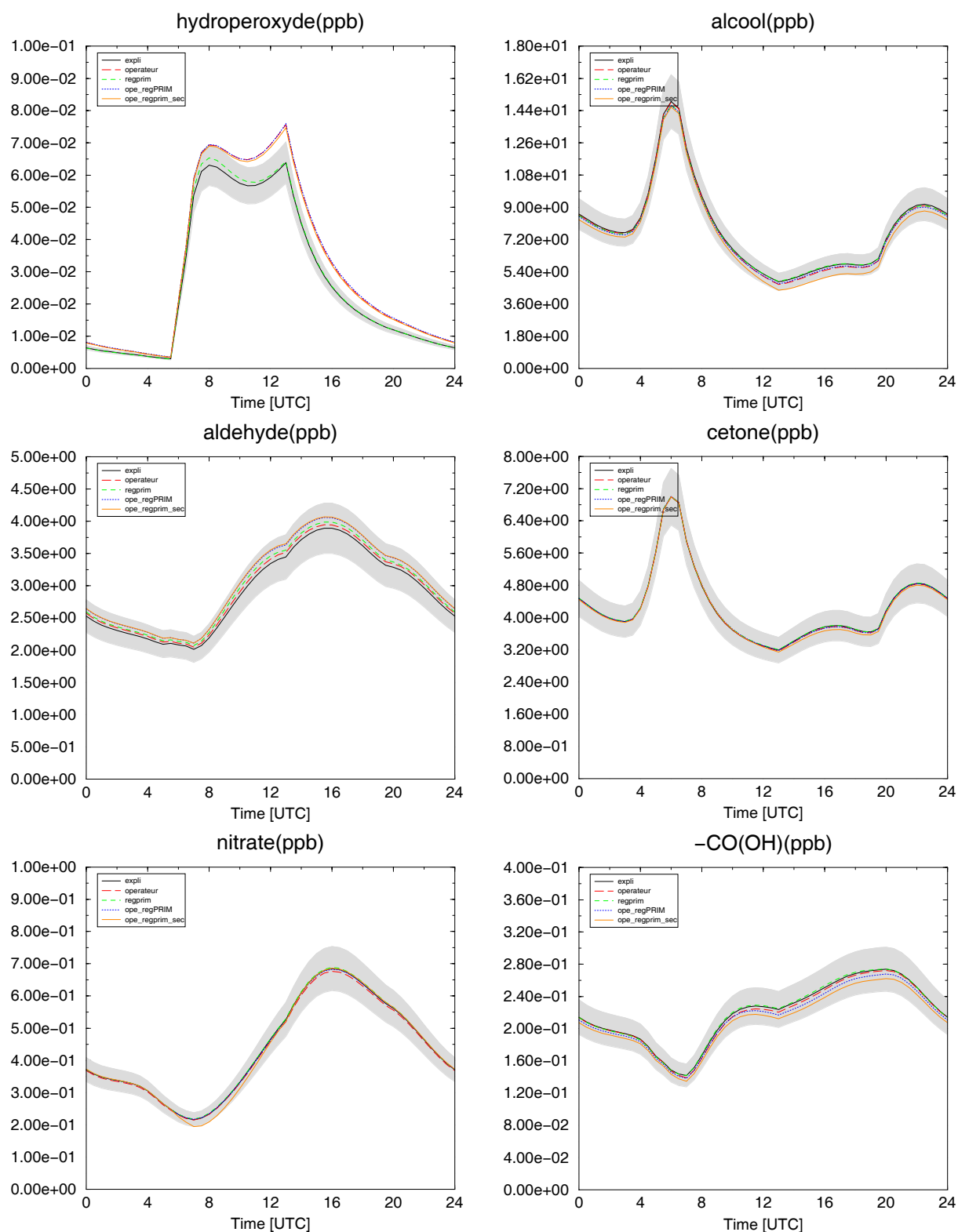


**Scénario Urbain-Été :** Concentrations d'OH, HO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> simulées avec différents schémas chimiques (la zone grisée correspond à un écart de 10% autour des valeurs obtenues avec le schéma explicite)

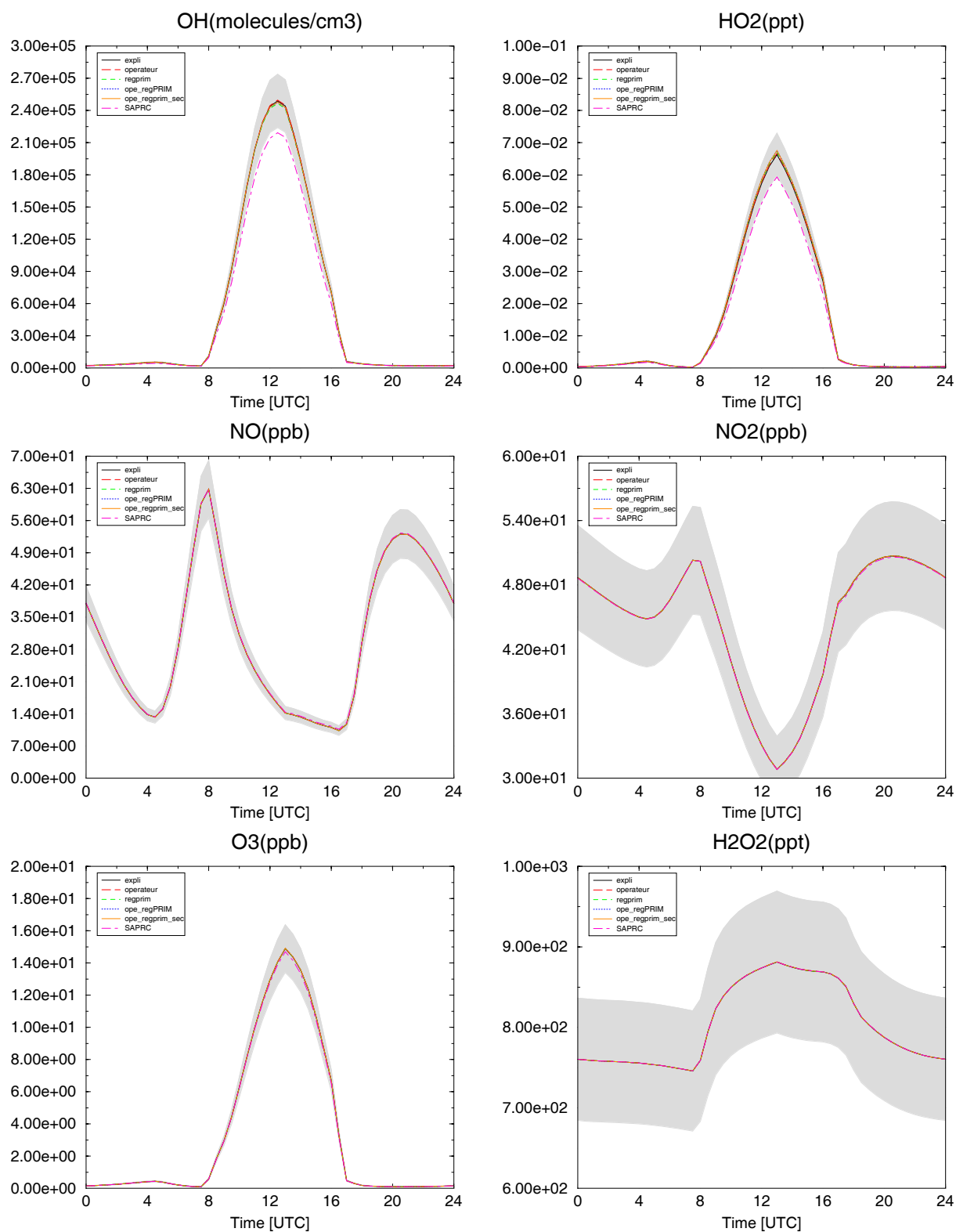


**Scénario Urbain-Été :** Concentrations d' $\text{HNO}_3$ , HCHO, acétone, peroxy, carbone organique total non méthanique et des fonctions PANS simulées avec différents schémas chimiques (la zone grisée correspond à un écart de 10% autour des valeurs obtenues avec le schéma explicite)

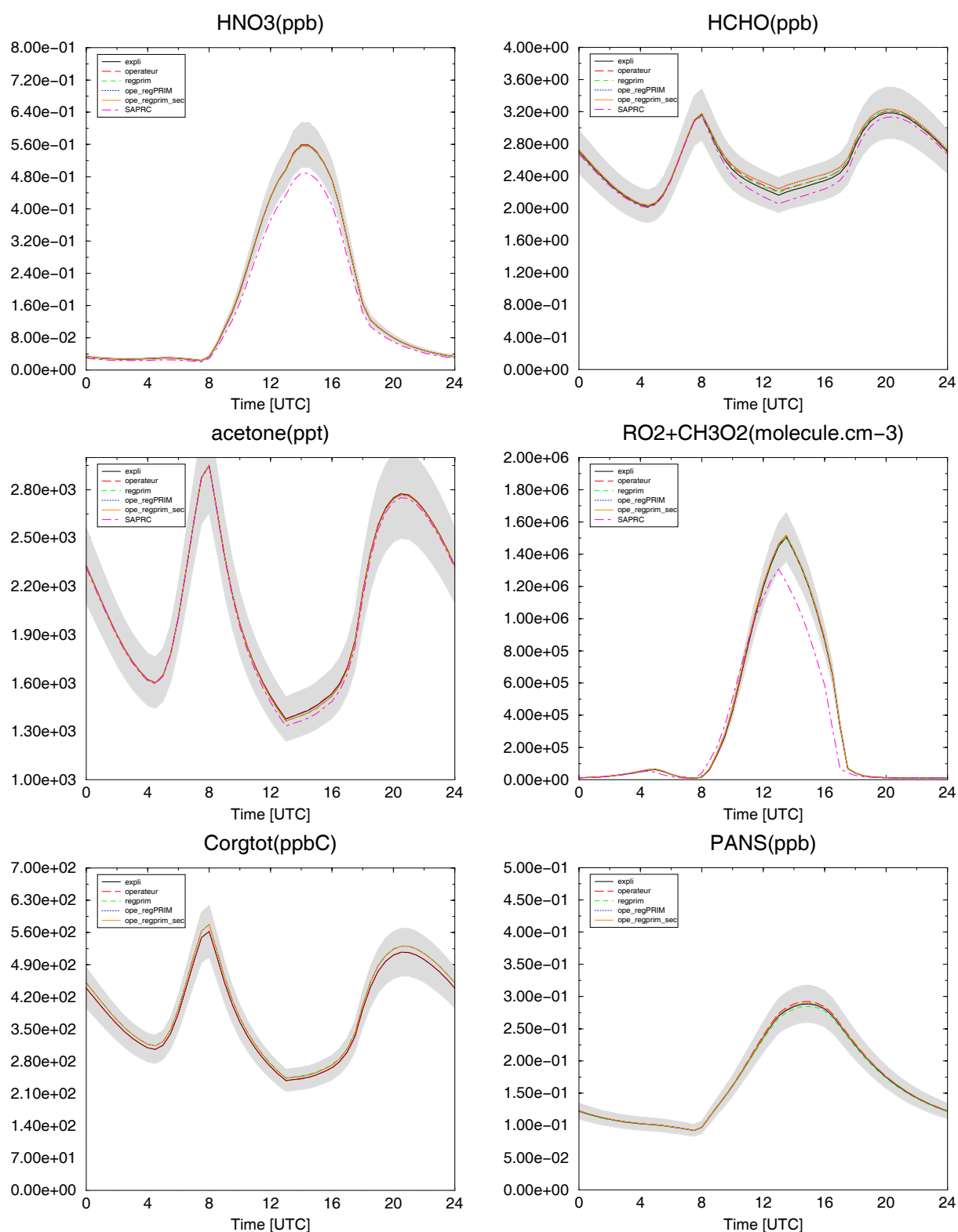




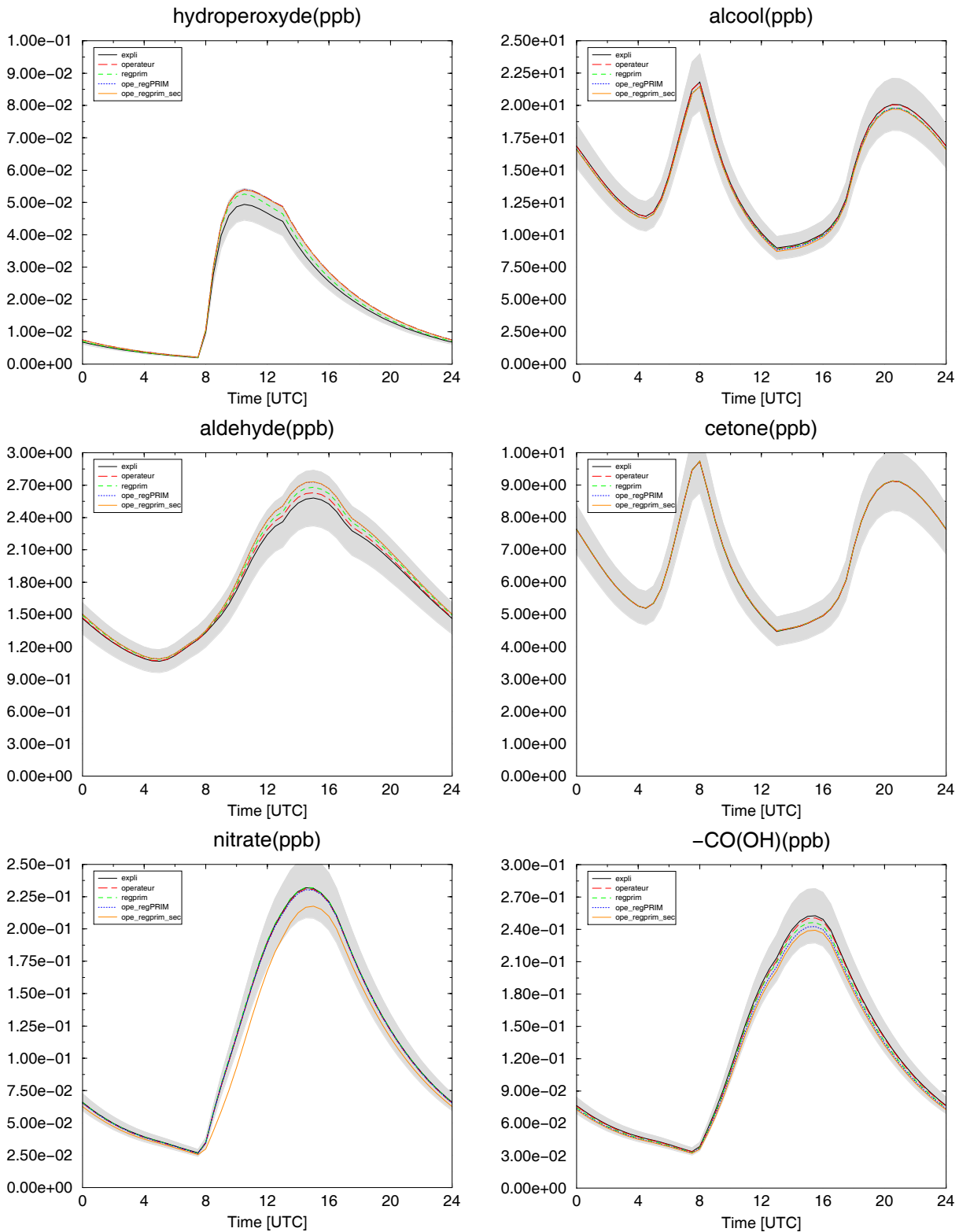
**Scénario Urbain-Été :** Concentrations des fonctions hydroperoxydes, alcools, aldéhydes, cétones et nitrates simulées avec différents schémas chimiques (la zone grisée correspond à un écart de 10% autour des valeurs obtenues avec le schéma explicite)



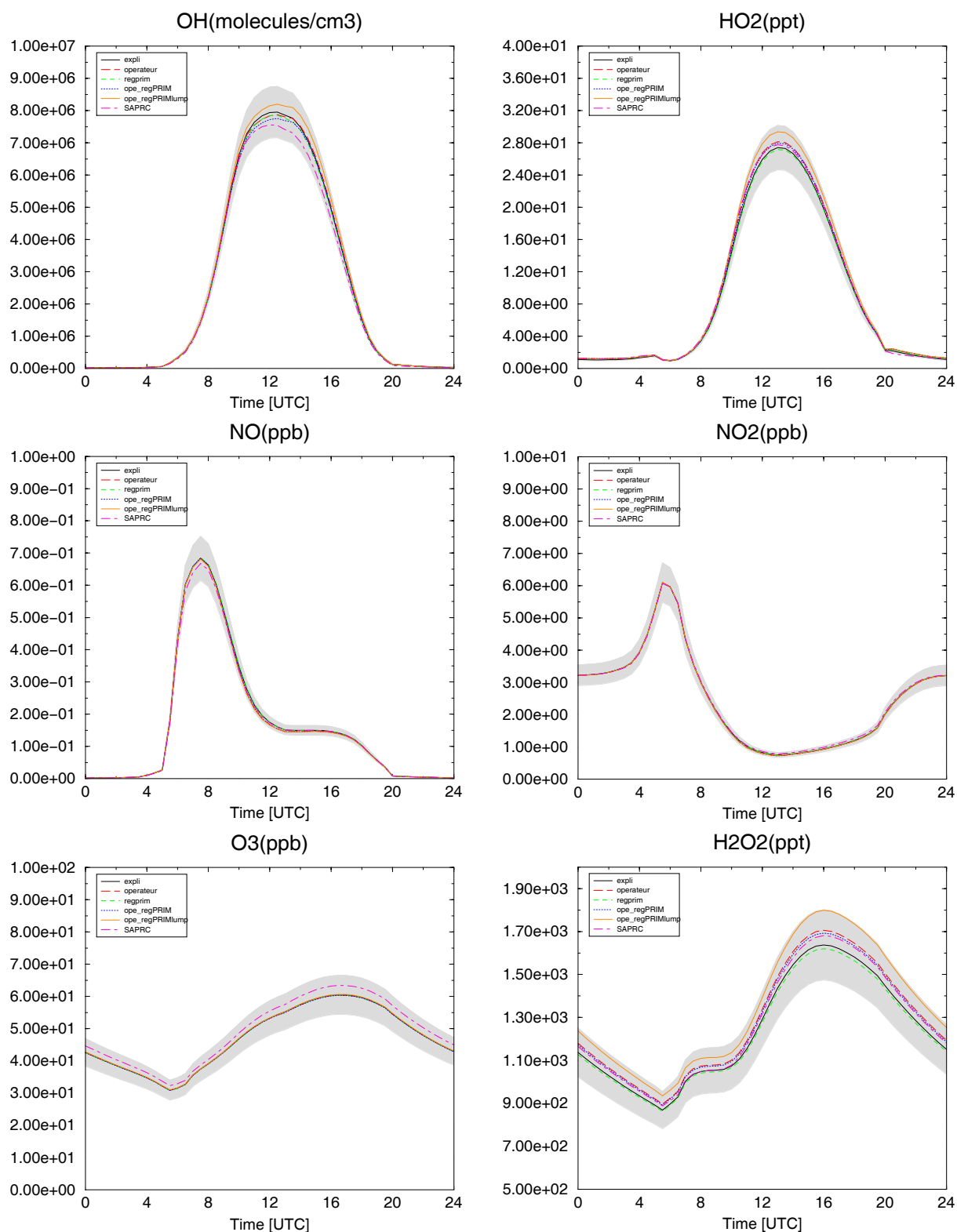
**Scénario Urbain-Hiver** : Concentrations d'OH, HO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> simulées avec différents schémas chimiques (la zone grisée correspond à un écart de 10% autour des valeurs obtenues avec le schéma explicite)



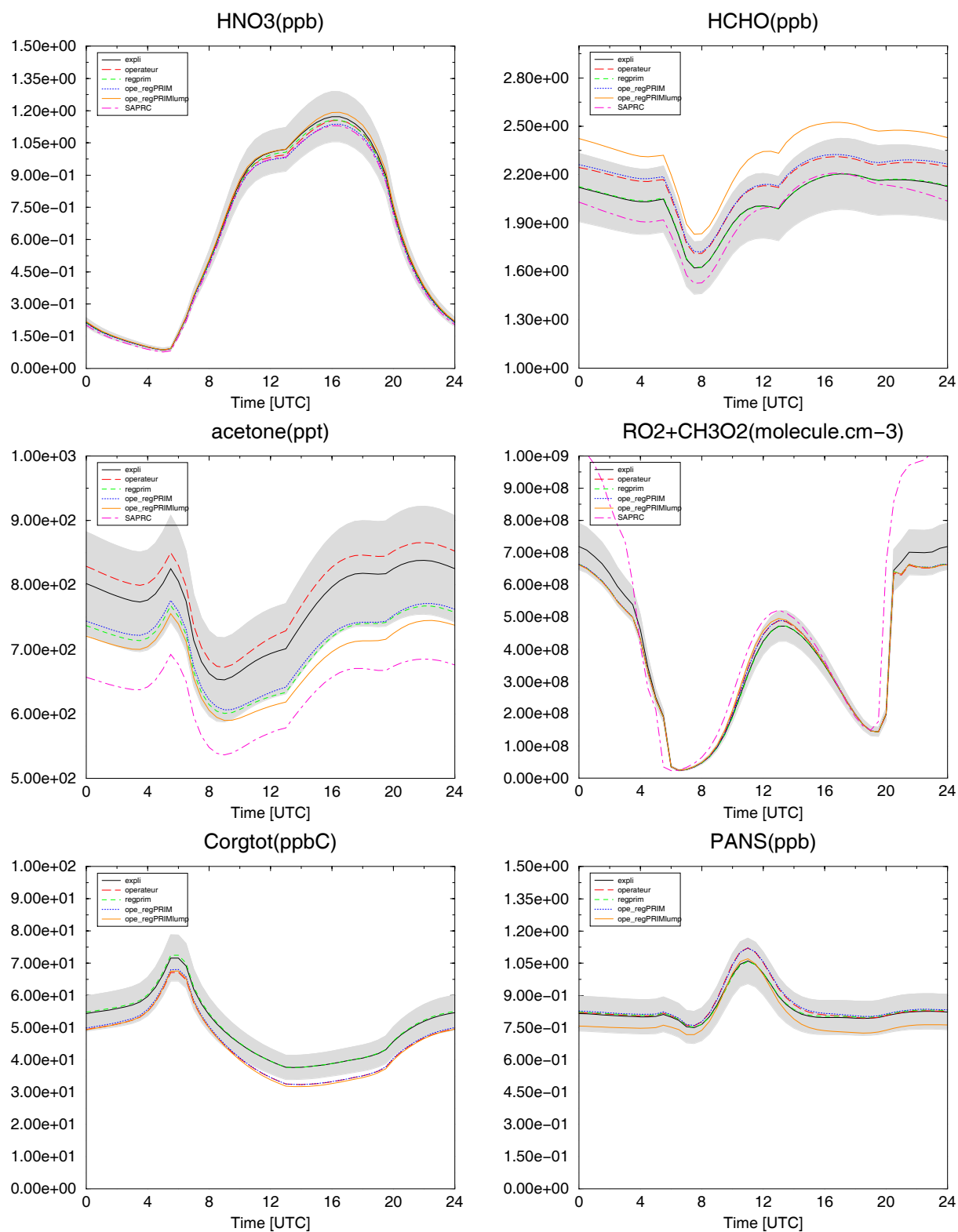
**Scénario Urbain-Hiver** : Concentrations d'HNO<sub>3</sub>, HCHO, acétone, peroxy, carbone organique total non méthanique et des fonctions PANS simulées avec différents schémas chimiques (la zone grisée correspond à un écart de 10% autour des valeurs obtenues avec le schéma explicite)



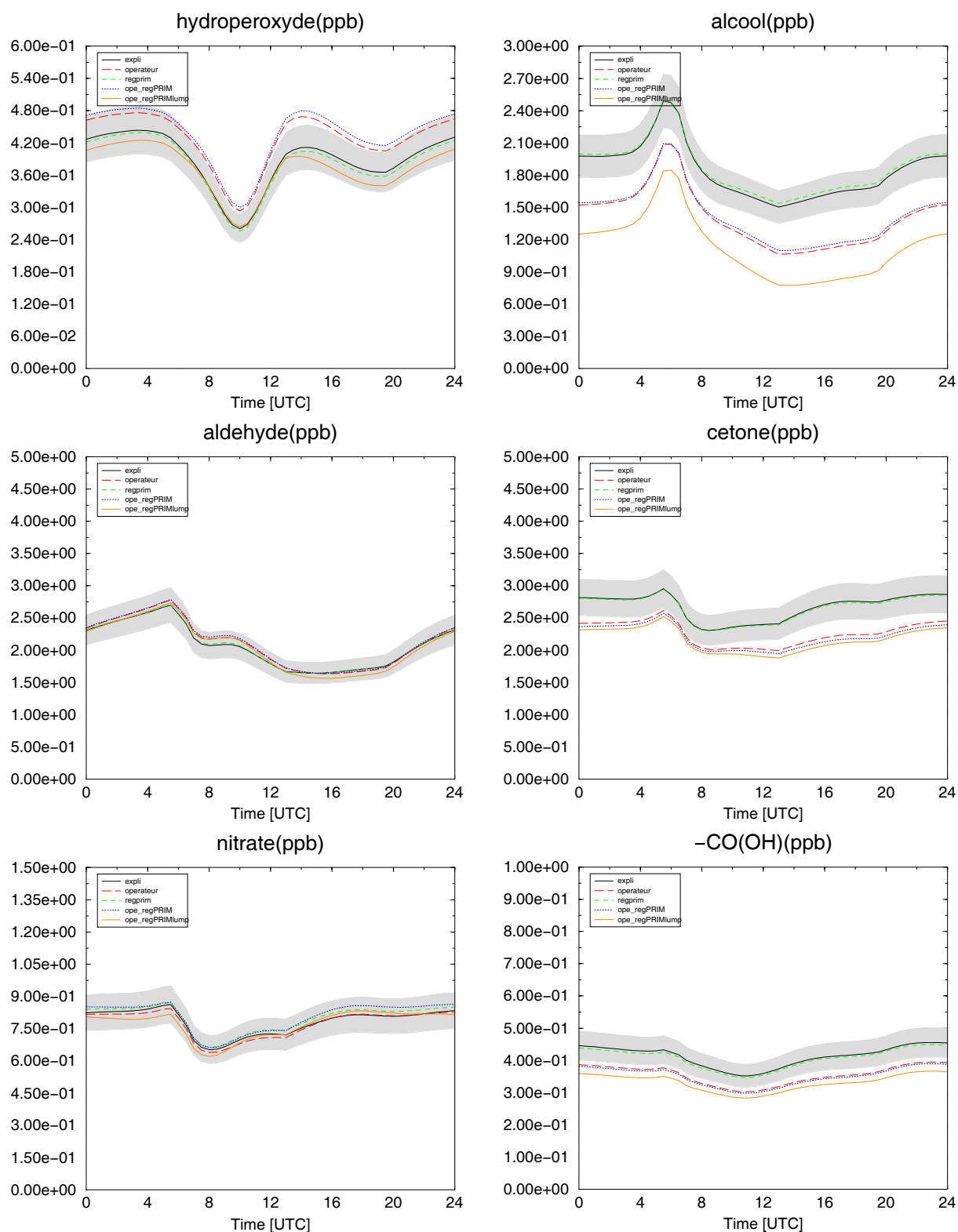
**Scénario Urbain-Hiver** : Concentrations des fonctions hydroperoxydes, alcools, aldéhydes, cétones et nitrates simulées avec différents schémas chimiques (la zone grisée correspond à un écart de 10% autour des valeurs obtenues avec le schéma explicite)



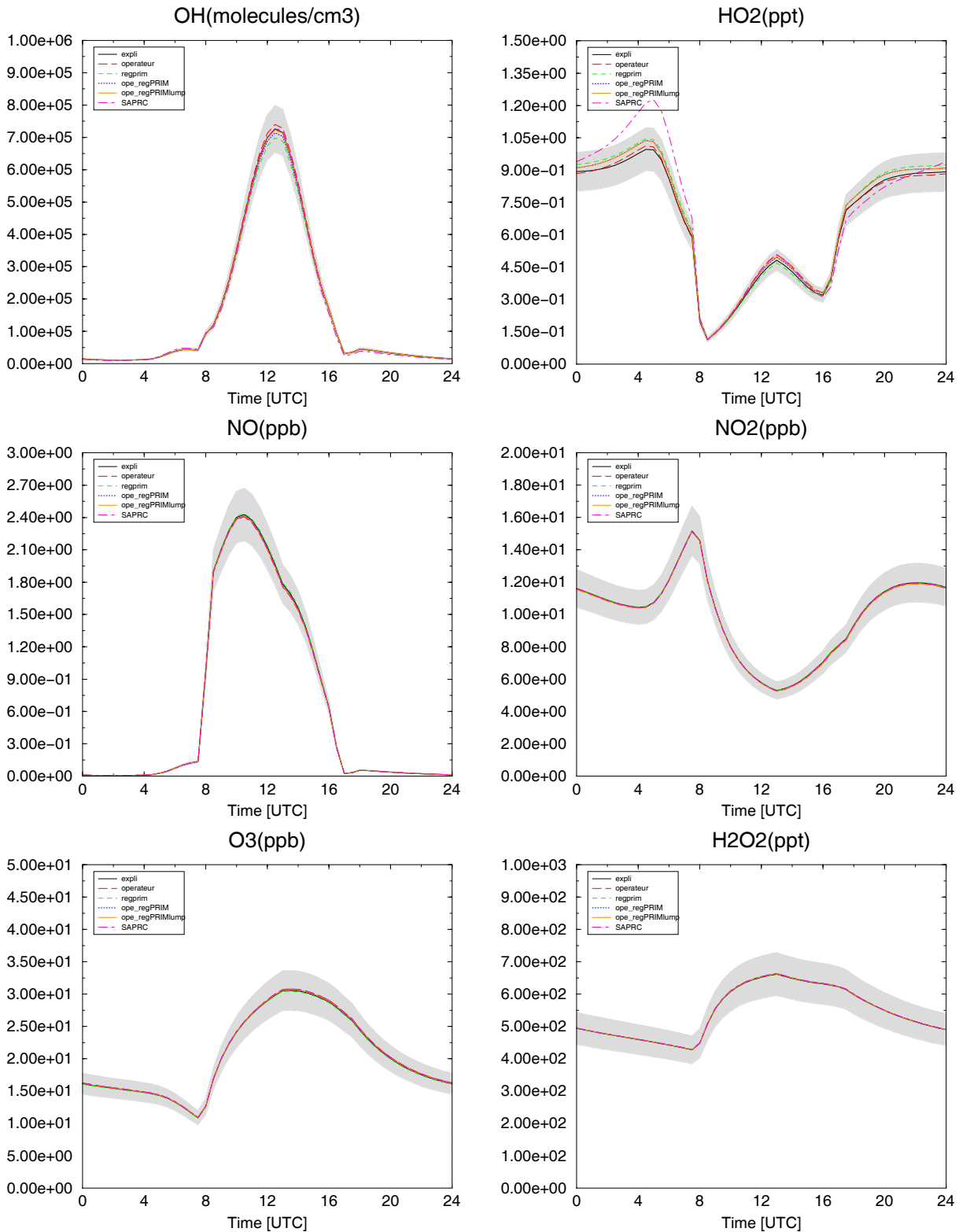
**Scénario Regional-été** : Concentrations d'OH, HO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> simulées avec différents schémas chimiques (la zone grisée correspond à un écart de 10% autour des valeurs obtenues avec le schéma explicite)



**Scénario Régional-été** : Concentrations d'HNO<sub>3</sub>, HCHO, acétone, peroxy, carbone organique total non méthanique et des fonctions PANS simulées avec différents schémas chimiques (la zone grisée correspond à un écart de 10% autour des valeurs obtenues avec le schéma explicite)

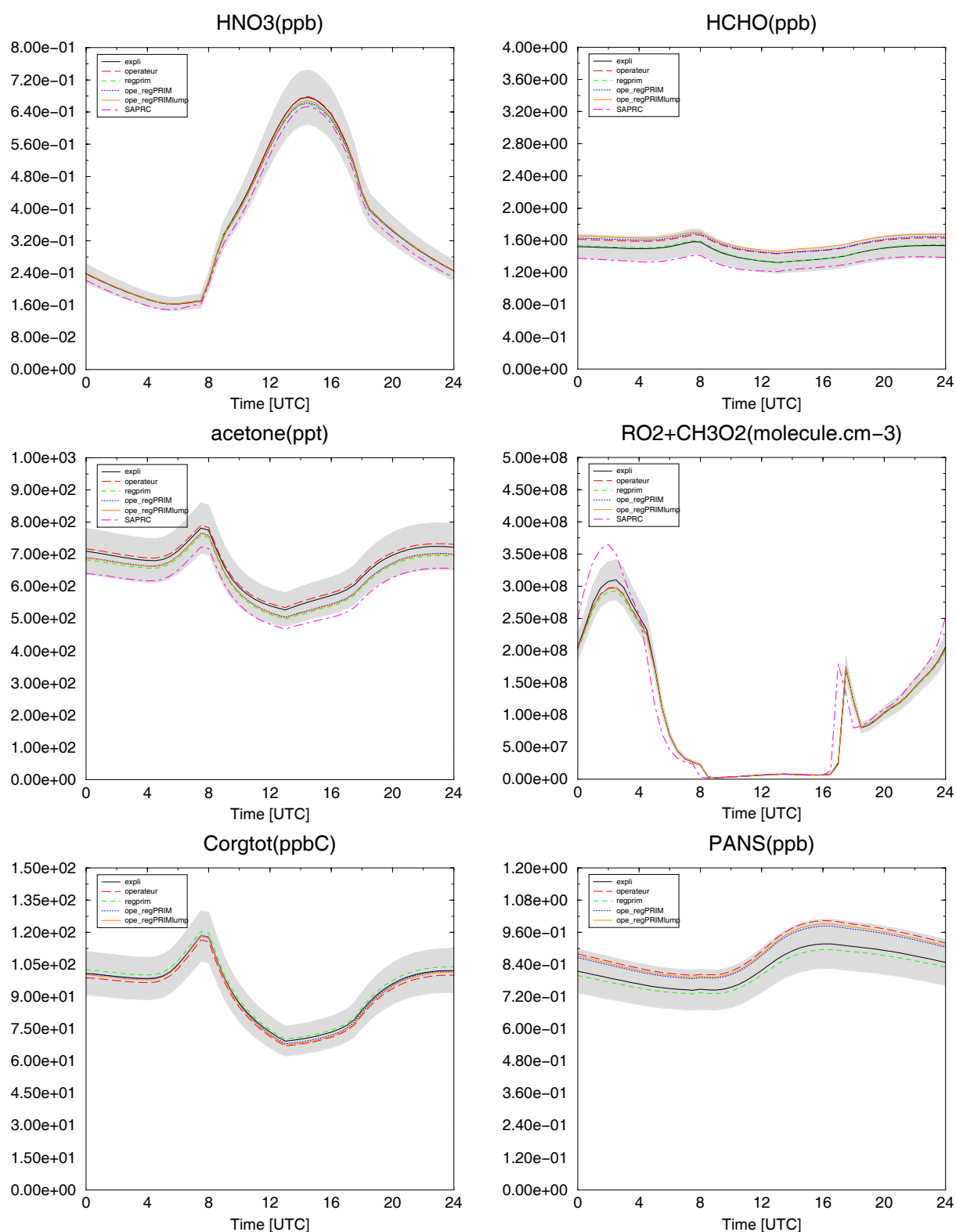


**Scénario Regional-été** : Concentrations des fonctions hydroperoxydes, alcools, aldéhydes, cétones, nitrates et acides carboxyliques simulées avec différents schémas chimiques (la zone grisée correspond à un écart de 10% autour des valeurs obtenues avec le schéma explicite)

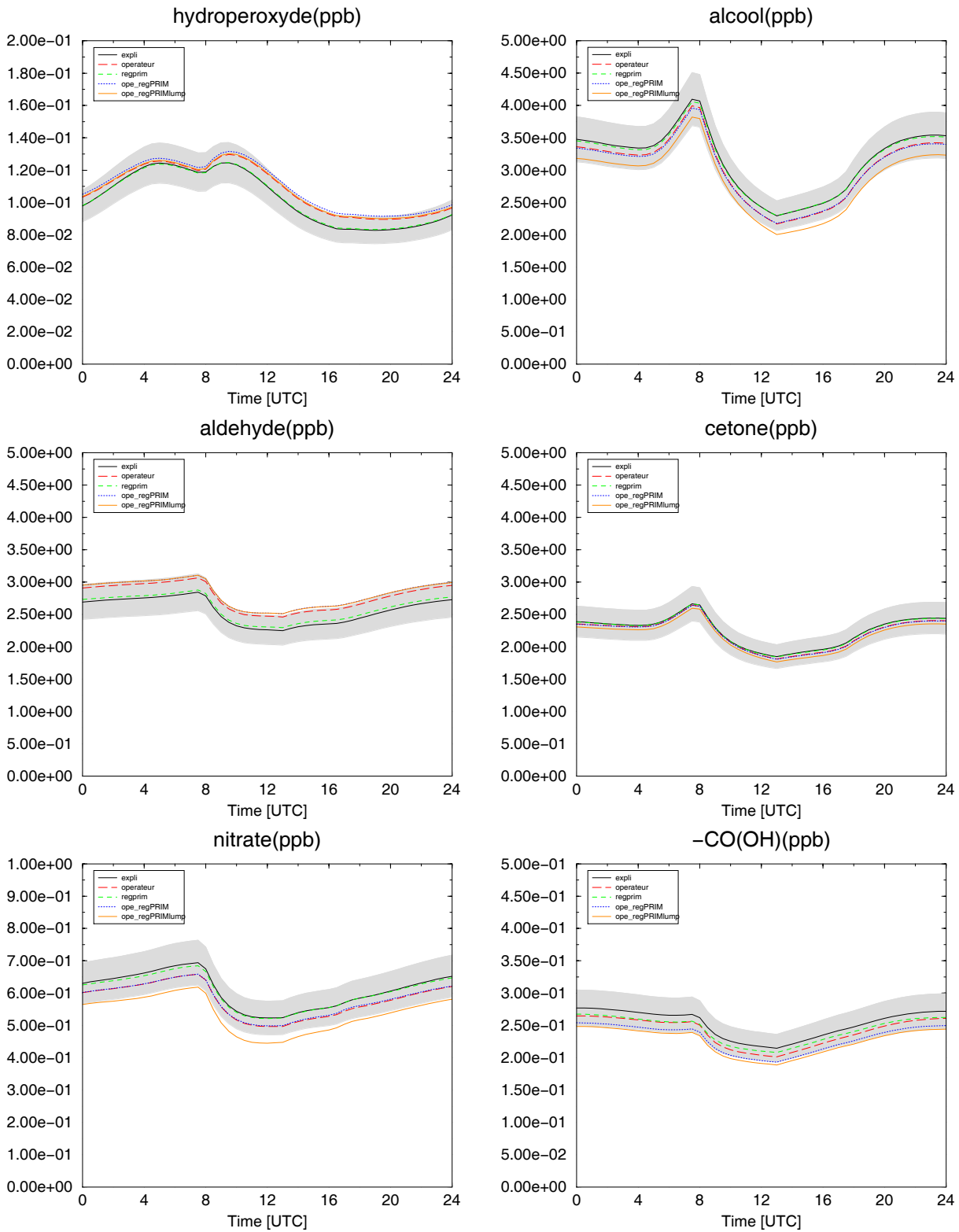


**Scénario Régional-Hiver** : Concentrations d'OH, HO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> simulées avec différents schémas chimiques (la zone grisée correspond à un écart de 10% autour des valeurs obtenues avec le schéma explicite)

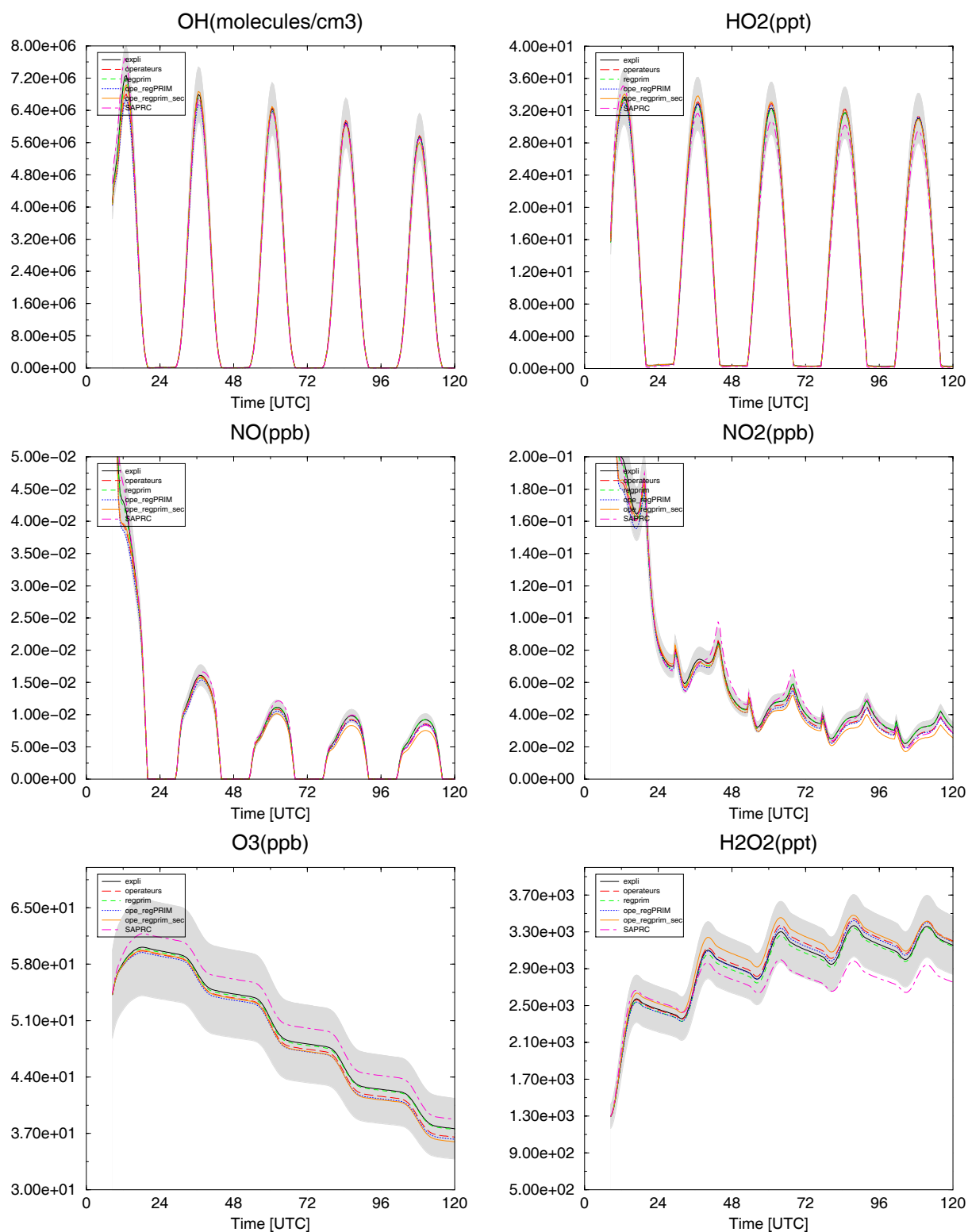




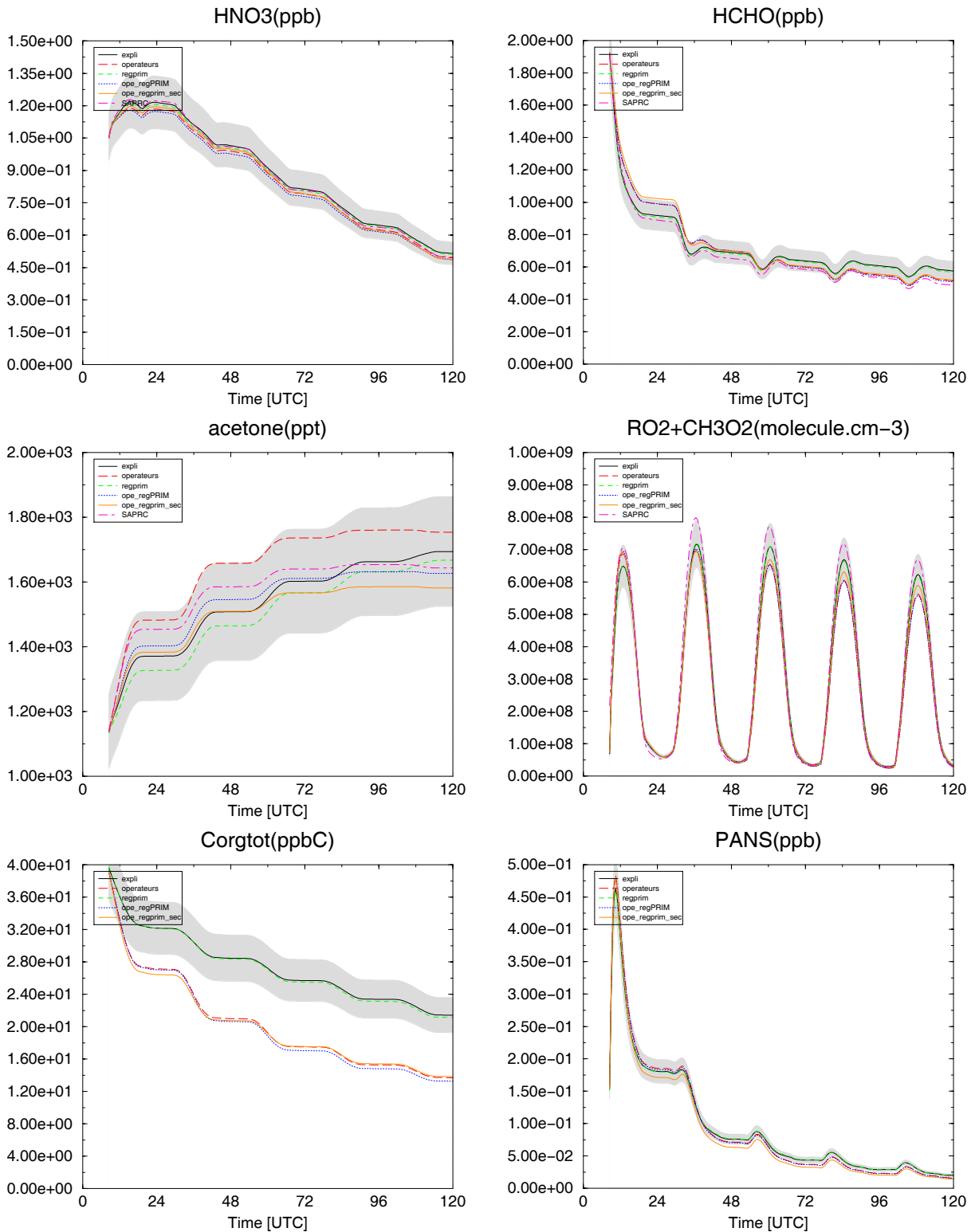
**Scénario Régional-Hiver** : Concentrations d'HNO<sub>3</sub>, HCHO, acétone, peroxy, carbone organique total non méthanique et des fonctions PANS simulées avec différents schémas chimiques (la zone grisée correspond à un écart de 10% autour des valeurs obtenues avec le schéma explicite)



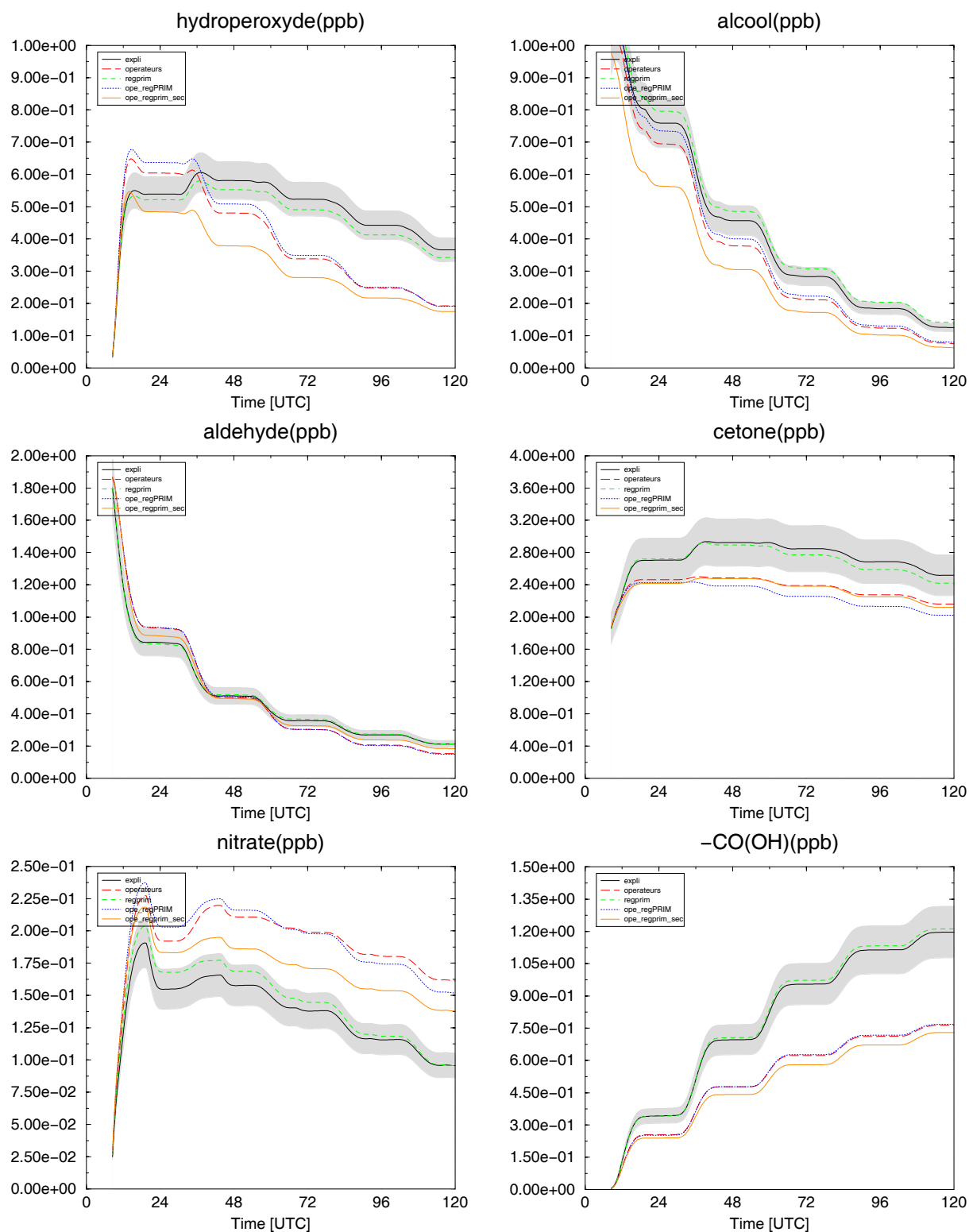
**Scénario Régional-Hiver** : Concentrations des fonctions hydroperoxydes, alcools, aldéhydes, cétones et nitrates simulées avec différents schémas chimiques (la zone grisée correspond à un écart de 10% autour des valeurs obtenues avec le schéma explicite)



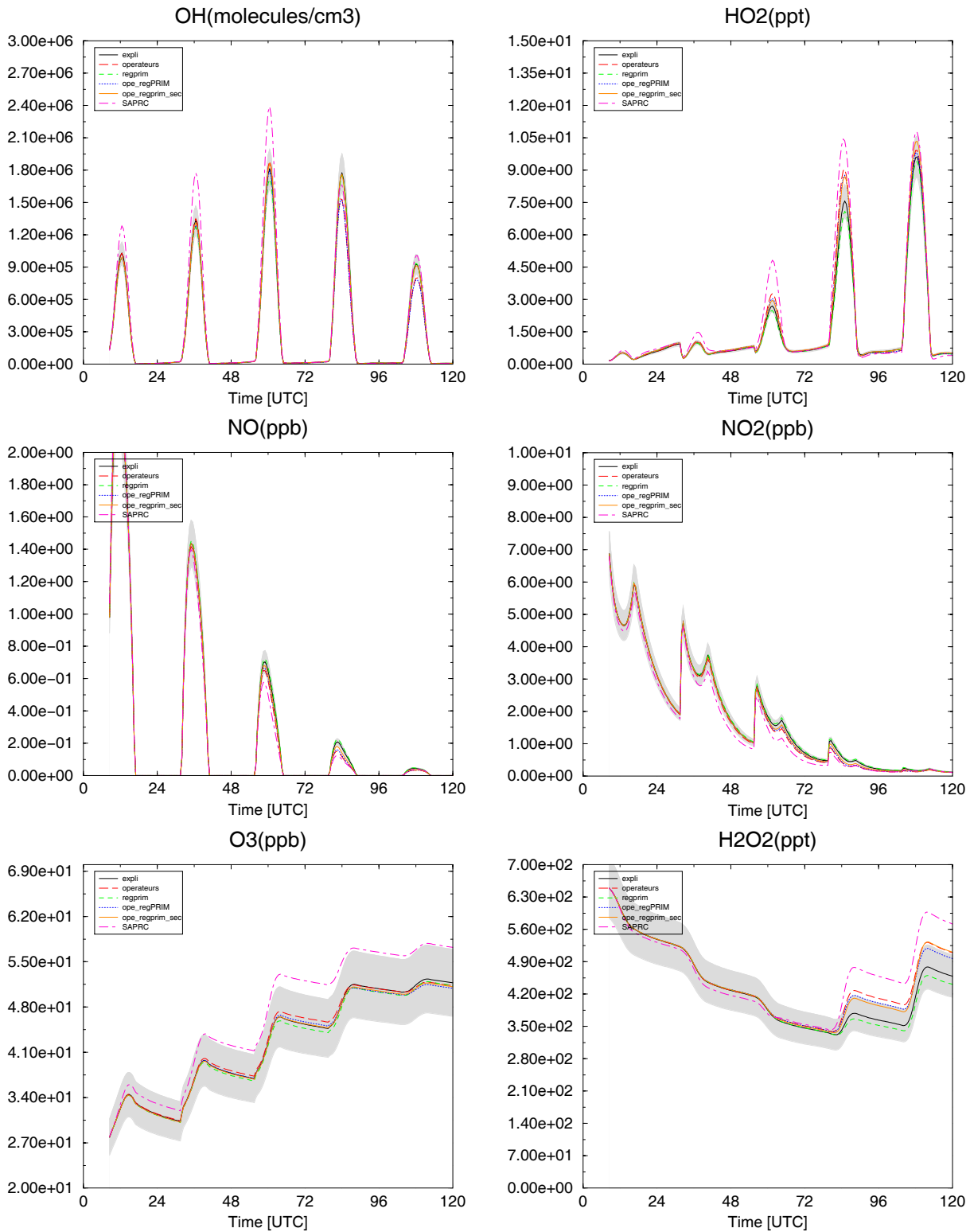
**Scénario Panache continental - Été :** Concentrations d'OH, HO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> simulées avec différents schémas chimiques (la zone grisée correspond à un écart de 10% autour des valeurs obtenues avec le schéma explicite)



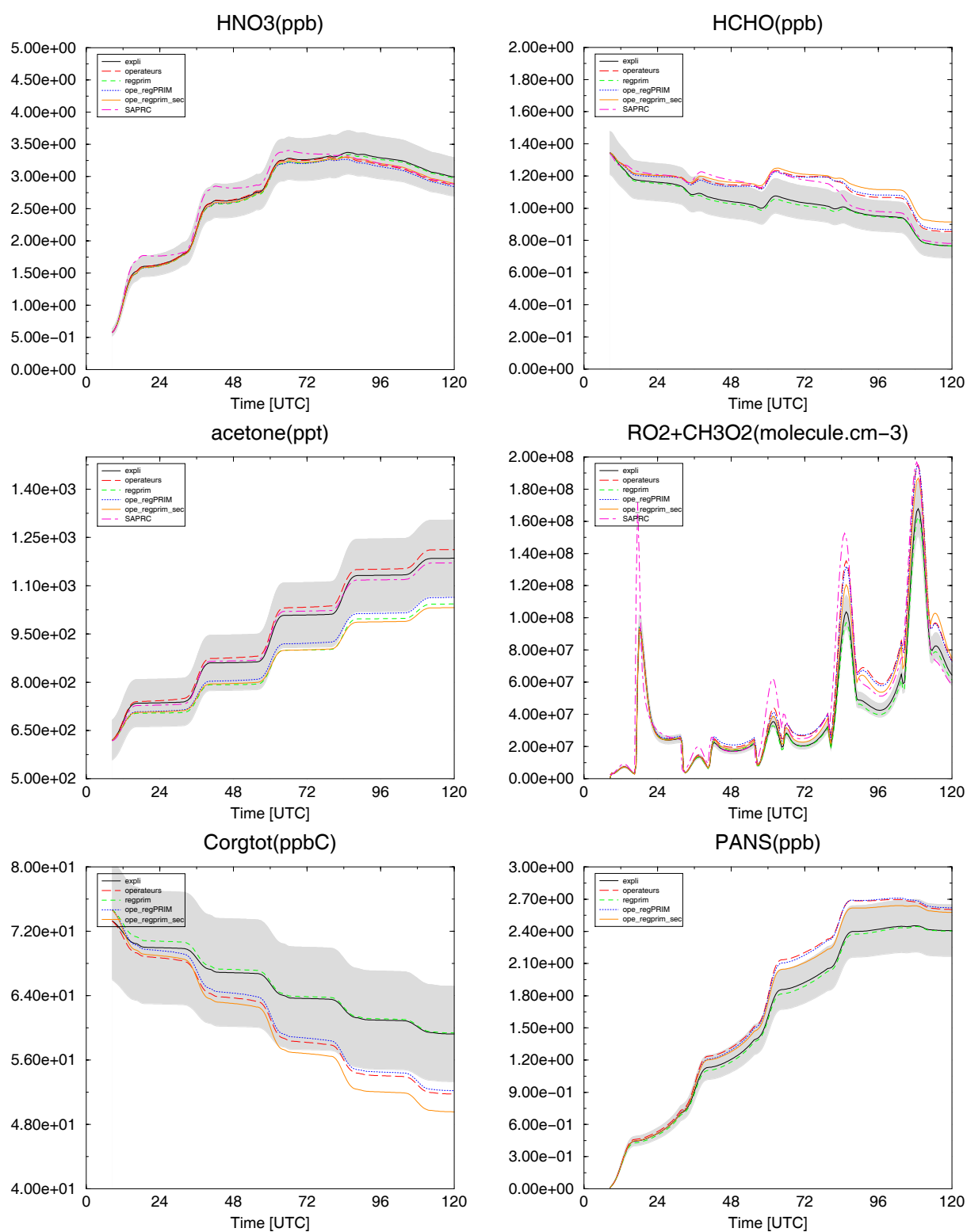
**Scénario Panache continental - Été :** Concentrations d'HNO<sub>3</sub>, HCHO, acétone, peroxy, carbone organique total non méthanique et des fonctions PANS simulées avec différents schémas chimiques (la zone grisée correspond à un écart de 10% autour des valeurs obtenues avec le schéma explicite)



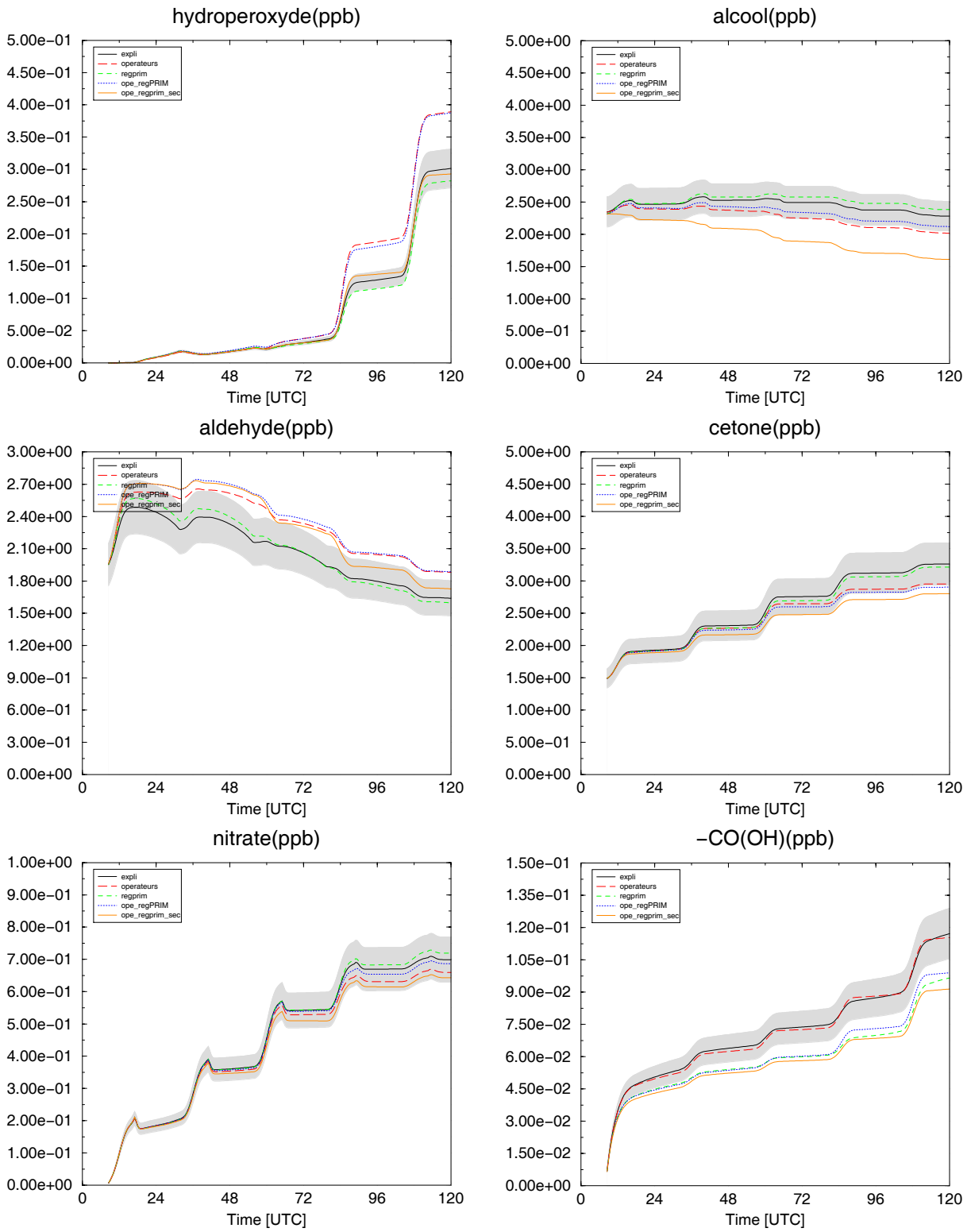
**Scénario Panache continental - Été :** Concentrations des fonctions hydroperoxydes, alcools, aldéhydes, cétones et nitrates simulées avec différents schémas chimiques (la zone grisée correspond à un écart de 10% autour des valeurs obtenues avec le schéma explicite)



**Scénario Panache continental - Hiver** : Concentrations d'OH, HO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> simulées avec différents schémas chimiques (la zone grisée correspond à un écart de 10% autour des valeurs obtenues avec le schéma explicite)

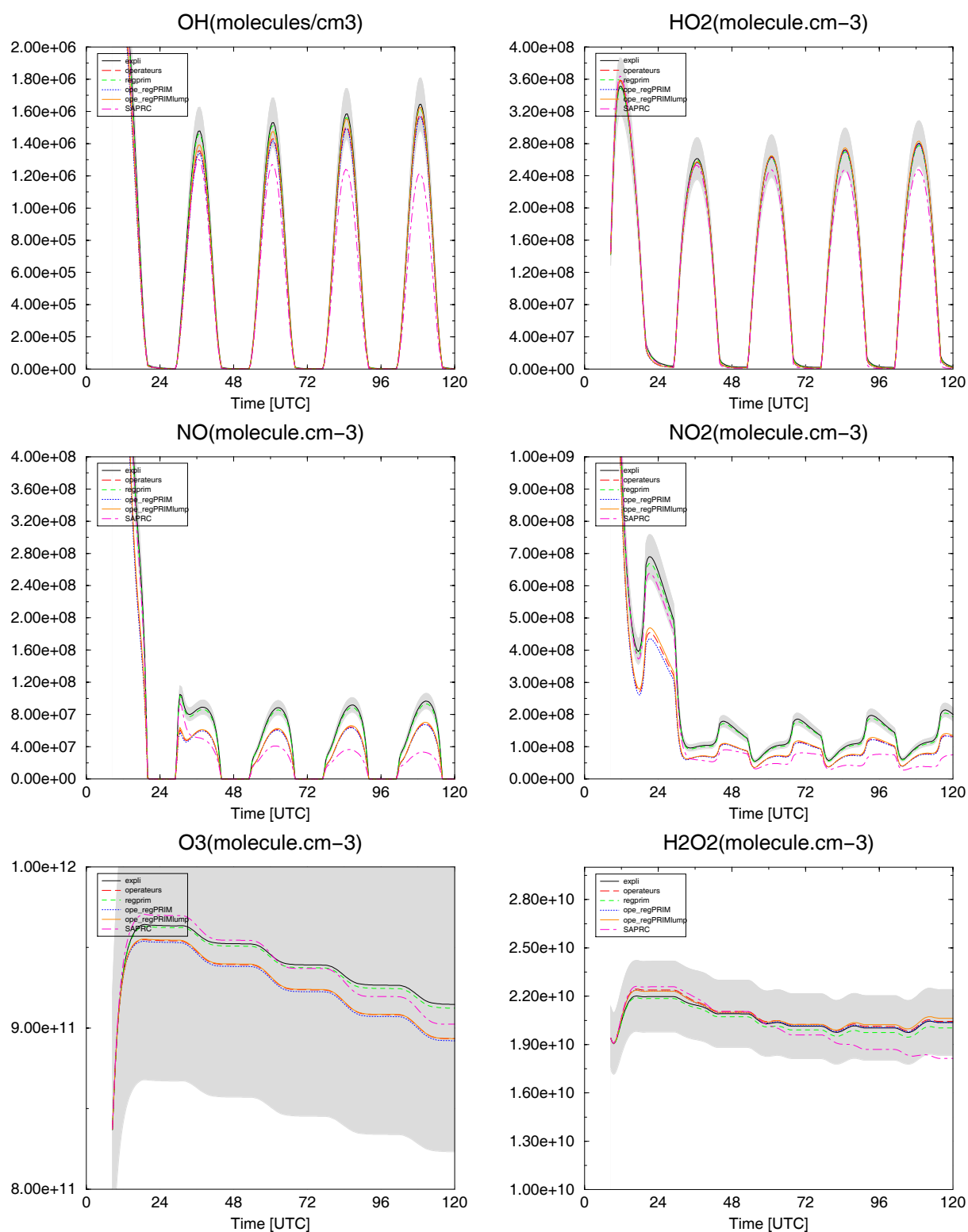


**Scénario Panache continental - Hiver** : Concentrations d'HNO<sub>3</sub>, HCHO, acétone, peroxy, carbone organique total non méthanique et des fonctions PANS simulées avec différents schémas chimiques (la zone grisée correspond à un écart de 10% autour des valeurs obtenues avec le schéma explicite)

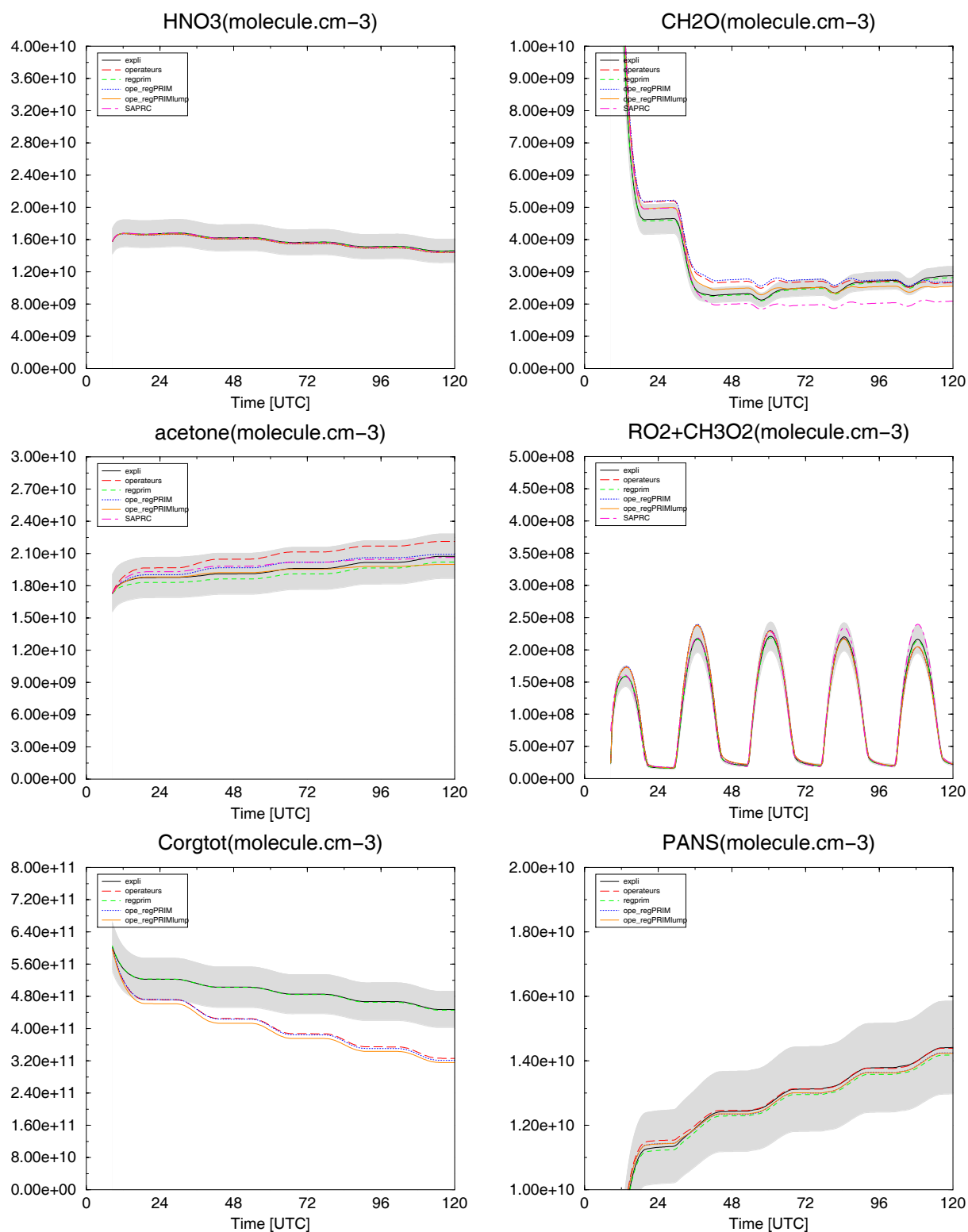


**Scénario Panache continental - Hiver** : Concentrations des fonctions hydroperoxydes, alcools, aldéhydes, cétones et nitrates simulées avec différents schémas chimiques (la zone grisée correspond à un écart de 10% autour des valeurs obtenues avec le schéma explicite)

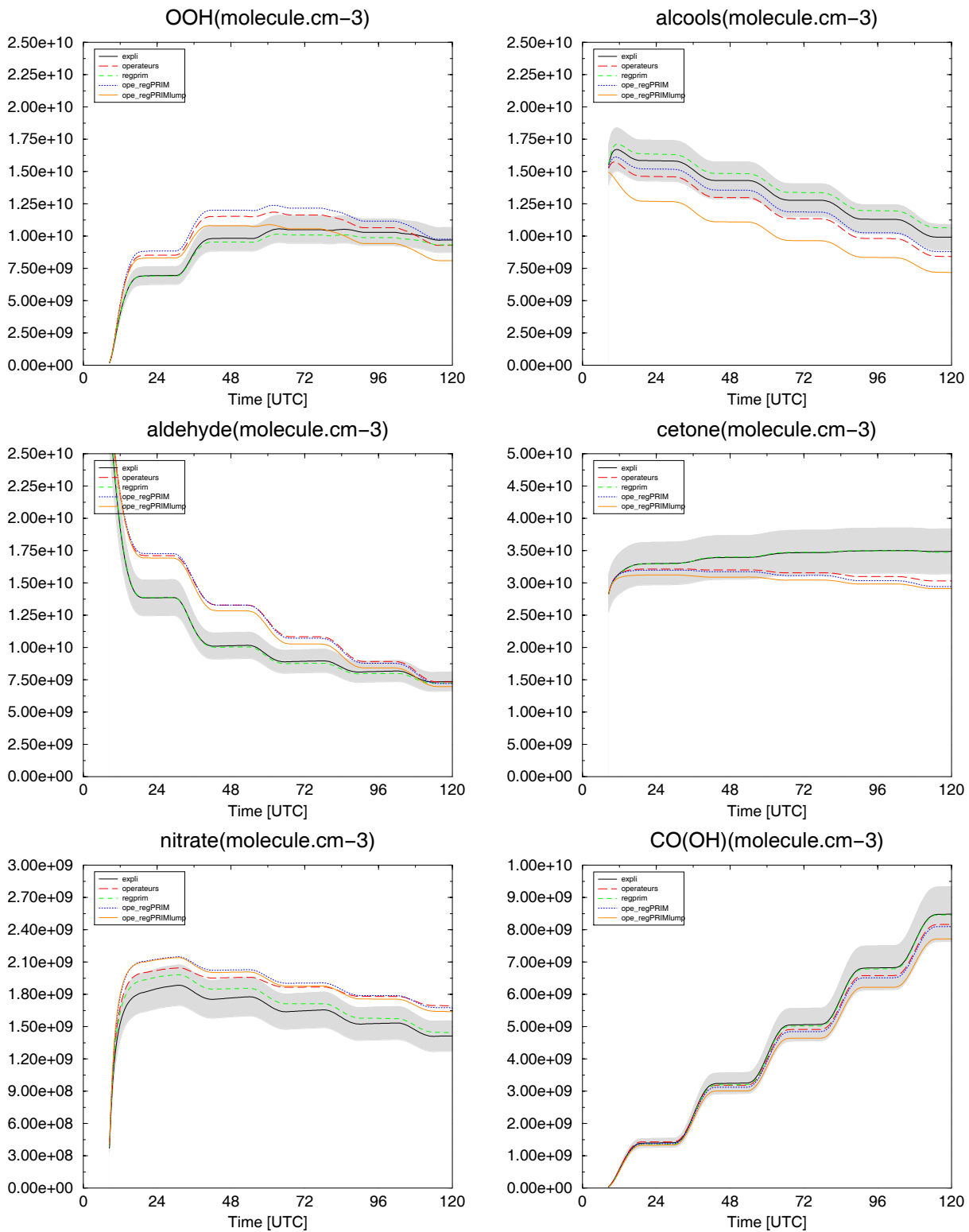




**Scénario 5km d'altitude :** Concentrations d'OH, HO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> simulées avec différents schémas chimiques (la zone grisée correspond à un écart de 10% autour des valeurs obtenues avec le schéma explicite)



**Scénario 5km d'altitude :** Concentrations d'HNO<sub>3</sub>, HCHO, acétone, peroxy, carbone organique total non méthanique et des fonctions PANS simulées avec différents schémas chimiques (la zone grisée correspond à un écart de 10% autour des valeurs obtenues avec le schéma explicite)



**Scénario 5km d'altitude :** Concentrations des fonctions hydroperoxydes, alcools, aldéhydes, cétones et nitrates simulées avec différents schémas chimiques (la zone grisée correspond à un écart de 10% autour des valeurs obtenues avec le schéma explicite)

# Le schéma chimique réduit

Cette annexe présente le schéma chimique le plus réduit développé dans la thèse :

- liste des espèces du schéma chimique, page 224

- liste des réactions du schéma chimique, page 226

Les paramètres de l'expression d'Arrhenius ( $k=A \times T^n \times \exp(-E_a/RT)$ ) sont ordonnés de la manière suivante : A [molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>]    n    E<sub>a</sub>/R [K]

- correspondance entre les labels de réactions de photolyse et les structures photolysables affectées à ces réactions pour le calcul des fréquences de photolyse, page 234

NB : les réactions inorganiques et celles affectant les espèces à un carbone sont présentées aux chapitres 3.1 et 3.2.

# Liste des espèces

## Espèces liées au traitement par opérateurs

PAN2NONO2AC	espèces modèles représentant les PAN (OC)
CA2NONO2AC	espèce modèle représentant les acides carboxyliques (OC)
PA2NONO2AC	espèce modèle représentant les aperacides (OC)
HP2RO2_22	espèce modèle représentant un hydroperoxyde (OC)
HP1NTR02	espèce modèle représentant un hydroperoxyde (OC)
<1RO2_2>	opérateur restituant HO <sub>2</sub> après une conversion NO/NO <sub>2</sub>
<1RO2_7>	opérateur restituant HO <sub>2</sub> après une conversion NO/NO <sub>2</sub>
<1RO2_A>	opérateur restituant HO <sub>2</sub> après une conversion NO/NO <sub>2</sub>
<2RO2_2A>	opérateur restituant HO <sub>2</sub> après deux conversions NO/NO <sub>2</sub>
<2RO2_A2>	opérateur restituant HO <sub>2</sub> après deux conversions NO/NO <sub>2</sub>
<2RO2_22>	opérateur restituant HO <sub>2</sub> après deux conversions NO/NO <sub>2</sub>
<2RO2_72>	opérateur restituant HO <sub>2</sub> après deux conversions NO/NO <sub>2</sub>
<2RO2_27>	opérateur restituant HO <sub>2</sub> après deux conversions NO/NO <sub>2</sub>
<2RO2_77>	opérateur restituant HO <sub>2</sub> après deux conversions NO/NO <sub>2</sub>
<2RO2_A7>	opérateur restituant HO <sub>2</sub> après deux conversions NO/NO <sub>2</sub>
<3RO2_727>	opérateur restituant HO <sub>2</sub> après trois conversions NO/NO <sub>2</sub>
<3RO2_772>	opérateur restituant HO <sub>2</sub> après trois conversions NO/NO <sub>2</sub>
<3RO2_722>	opérateur restituant HO <sub>2</sub> après trois conversions NO/NO <sub>2</sub>
<3RO2_2A2>	opérateur restituant HO <sub>2</sub> après trois conversions NO/NO <sub>2</sub>
<1_2NO2_2>	opérateur restituant NO <sub>2</sub> après une conversion NO/NO <sub>2</sub>
<1_2NO2_7>	opérateur restituant NO <sub>2</sub> après une conversion NO/NO <sub>2</sub>
<1_2NO2_A>	opérateur restituant NO <sub>2</sub> après une conversion NO/NO <sub>2</sub>
<2_2NO2_2A>	opérateur restituant NO <sub>2</sub> après deux conversions NO/NO <sub>2</sub>
<2_2NO2_72>	opérateur restituant NO <sub>2</sub> après deux conversions NO/NO <sub>2</sub>
<1OHRO2_2>	opérateur restituant OH après une conversion NO/NO <sub>2</sub>
<2OHRO2_A2>	opérateur restituant OH après deux conversions NO/NO <sub>2</sub>
<1NONO2_2>	opérateur de conversion NO/NO <sub>2</sub>
<1NONO2_7>	opérateur de conversion NO/NO <sub>2</sub>
<1NONO2_A>	opérateur de conversion NO/NO <sub>2</sub>
<2NONO2_7C>	opérateur de conversion NO/NO <sub>2</sub>
<2NONO2_2C>	opérateur de conversion NO/NO <sub>2</sub>
<2NONO2_AC>	opérateur de conversion NO/NO <sub>2</sub>
<3NONO2_2AC>	opérateur de conversion NO/NO <sub>2</sub>
<3NONO2_AAC>	opérateur de conversion NO/NO <sub>2</sub>
<1NTR01#2>	opérateur donnant un nitrate modèle
<1NTR01#7>	opérateur donnant un nitrate modèle
<1NTR02#2>	opérateur donnant un nitrate modèle
<1NTR02#7>	opérateur donnant un nitrate modèle
<1NTR03#2>	opérateur donnant un nitrate modèle
<1N03001#2>	opérateur donnant un nitrate modèle
<1N03001#7>	opérateur donnant un nitrate modèle
GR2O2	opérateur R2O2 de Carter (SAPRC99)
GR2R	opérateur RO2N de Carter (SAPRC99)
GNITR01	opérateur RO2R de Carter (SAPRC99)
GNITR02	nitrate modèle
	nitrate modèle

## GNITR03

nitrate modèle

## Espèce introduite lors du remplacement des espèces secondaires

GOPEALC espèce modèle (alcool → carbonyl)

## Espèces inorganiques

GO3	O3
GH	H
GH2	H2
GH2O2	H2O2
GHCO	HCO
GHNO2	HNO2
GHNO4	HNO4
GHO	HO
GHO2	HO2
GHO2O2	HO2O2
GN2	N2
GN2O5	N2O5
GNO	NO
GNO2	NO2
GNO3	NO3
GO1D	O1D
GO2	O2
GO3P	O3P
GP01001	
GSO2	SO2
GSULF	SULF
GXC	carbone perdu
GHCOO2H	HCOO2H
GHCOO2	HCOO2
GCO	CO
GCO2	CO2
GH2O	H2O
GHNO3	HNO3
GXXN2	azote perdu

## Espèces à un carbone

GCH4	CH4
GHCOOH	CHO(OH)
GCH2O	CH2O
GCH3O	CH3(O.)
GCH3OH	CH3(OH)
GCH3OOH	CH3(OOH)
GN01001	CH3(ONO2)
GCH3O2	CH3(OO.)

## Espèces liées aux paramétrisations de Carter (SAPRC99)

GT124B	124_ trimethylbenzene
GBUTYN	2_ butyne

GACTYN	acetylene	GEK6000	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -O-COCH <sub>3</sub>
GAPIN	alphapinene	GC08000	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
GDCEB1	fragment de dégradation des aromatiques DCB1	GC06000	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
GDCEB2	fragment de dégradation des aromatiques DCB2	GK06000	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>
GDCEB3	fragment de dégradation des aromatiques DCB3	GC04000	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
GBALD	benzaldehyde	GD04000	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO
GBENZ	benzene	GC03000	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
GBZCOO2	benzylacylperoxy	GD03000	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO(OH)
GRES	creso1	GA03000	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO(OOH)
GETBNZ	ethylbenzene	GG03000	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO(OH) <sub>3</sub>
GLIMO	limonene	GK04000	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cd(CH <sub>3</sub> )=CdH <sub>2</sub>
GXN	nitrogenloss	GU05004	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CdH=CdH <sub>2</sub>
GNPHE	nitrophenol	GU04000	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
GBZNO2O	nitrophenoxy	GC02000	CH <sub>3</sub> CHO
GPBZN	peroxybenzylnitrate	GD02000	CH <sub>3</sub> CO(OH)
GPHEN	phenol	GA02000	CH <sub>3</sub> CO-O-CH <sub>3</sub>
GBZO	phenoxy	GEK3000	CH <sub>3</sub> CO-O-CHO
GTOL	toluene	GED3000	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> (ONO <sub>2</sub> )
<b>Espèces primaires et secondaires organiques</b>			
GDO2000	CH <sub>2</sub> (OH)CHO	GNK3000	CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub> (OOH)
GDK3000	CH <sub>2</sub> (OH)COCHO	GHK3000	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>
GND2000	CH <sub>2</sub> (ONO <sub>2</sub> )CHO	GACETO	CH <sub>3</sub> COCHO
GNN3001	CH <sub>2</sub> (ONO <sub>2</sub> )COCH <sub>2</sub> (ONO <sub>2</sub> )	GMGLYO	CH <sub>3</sub> COCHO
GND3000	CH <sub>2</sub> (ONO <sub>2</sub> )COCHO	GMVKEF	CH <sub>3</sub> COCOCH <sub>3</sub>
GNU4000	CH <sub>2</sub> (ONO <sub>2</sub> )COCdH=CdH <sub>2</sub>	GU05003	CH <sub>3</sub> COCCdH=CdH <sub>2</sub>
GNU3000	CH <sub>2</sub> (ONO <sub>2</sub> )CdH=CdH <sub>2</sub>	GMEA.CR	CH <sub>3</sub> Cd(CH <sub>3</sub> )=CdHCH <sub>3</sub>
GEK5001	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-O-COCH <sub>3</sub>	GU04002	CH <sub>3</sub> Cd(CHO)=CdH <sub>2</sub>
GC08005	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	GGLYOX	CH <sub>3</sub> CCdH=CdHCH <sub>3</sub>
GC06001	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	GDD3002	CHOCHO
GK06001	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	GAN2000	CHOCOCOCHO
GC04001	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>3</sub>	GAD3000	CO(OH)CH <sub>2</sub> (ONO <sub>2</sub> )
GD04001	CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CHO	GAD2000	CO(OH)CH <sub>2</sub> CHO
GN03001	CH <sub>3</sub> CH(ONO <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>	GISO	CO(OH)CHO
GN03002	CH <sub>3</sub> CH(ONO <sub>2</sub> )CHO	GU02000	CdH <sub>2</sub> =Cd(CH <sub>3</sub> )CdH=CdH <sub>2</sub>
GO02000	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> (OH)	GU03000	CdH <sub>2</sub> =CdH <sub>2</sub>
GEK4000	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -O-COCH <sub>3</sub>	GACROL	CdH <sub>2</sub> =CdHCH <sub>3</sub>
GH03000	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (OOH)	GO04000	CdH <sub>2</sub> =CdHCHO
GN05001	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(ONO <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>

















GHO + GAN2000	→	0.003 GAD2000 + 0.003 GHO2 + 0.406 GCO + 0.997 GCH2O + 0.406 GHO + 0.409 GHNO3 + 0.591 GNO2 + 0.591 GCO2	0.897E-12 0.0 0.
HV + GAN2000	→	0.008 GAD2000 + 0.008 GHO2 + 0.992 GCO + 0.992 GCH2O + 0.992 GHO + GNO2	HV /10100 1.00/
GHO + GNN3001	→	0.062 GND3000 + 0.062 GNO2 + 1.876 GCH2O + 0.938 GCO2 + 0.938 <1_2NO2_A> + 0.938 GHNO3	0.776E-12 0.0 0.
HV + GNN3001	→	2. GCH2O + GCO2 + <1_2NO2_A> + GNO2	HV /10100 2.00/
HV + GNN3001	→	2. GCH2O + GCO2 + <1_2NO2_A> + GNO2	HV /30100 1.00/
GHO + GACROL	→	0.674 GCO2 + 0.126 GGLYOX + 0.674 <1RO2_A> + 0.863 GCO + 0.688 GCH2O + 0.008 <1N03001#2> + 0.318 <1RO2_2> + 0.002 GDK3000 + 0.245 GDO2000	0.655E-11 0.0 -333.
GO3 + GACROL	→	0.050 GCH2O + 0.550 GCO + 0.189 GHO2 + 0.139 GHO + 0.148 GCO2 + 0.950 GGLYOX + 0.352 GHCOOH + 0.123 GH2 + 0.361 GH2O	0.136E-14 0.0 2519.
GNO3 + GACROL	→	GCO2 + 0.083 GGLYOX + <1RO2_A> + 0.917 GCO + 0.917 GCH2O + GHNO3	0.250E-14 0.0 0.
HV + GACROL	→	GCO2 + 0.083 GGLYOX + <1RO2_A> + 0.917 GCO + 0.917 GCH2O + GHO2	HV / 4000 1.00/
HV + GACROL	→	0.083 GGLYOX + 2. GHO2 + 1.917 GCO + 0.917 GCH2O	HV / 4100 1.00/
HV + GACROL	→	0.340 GA02000 + 0.140 GCO2 + 0.140 GCH4 + 1.520 GCO + 0.520 GHO + 0.520 GCH3O2	HV / 4200 1.00/
GNO3 + GNPHE	→	GHNO3 + GBZNO2O	0.378E-11 0.0 0.
GHO + GDK3000	→	0.151 GDD3002 + 0.151 GHO2 + 0.849 GCO2 + 0.849 GCH2O + 0.849 <1RO2_A> + 0.849 GCO	0.152E-10 0.0 0.
GNO3 + GDK3000	→	GCO2 + GCH2O + <1RO2_A> + GHNO3 + GCO	0.240E-14 0.0 0.
HV + GDK3000	→	GCO2 + GCH2O + <1RO2_A> + GCO + GHO2	HV /21400 1.00/
HV + GDK3000	→	GDO2000 + GCO	HV /21500 1.00/
HV + GDK3000	→	GCH3OH + 2. GCO	HV /21600 1.00/
GNO2 + GBZNO2O	→	2. GXN + 6. GXC	0.230E-10 0.0 -151.
GHO2 + GBZNO2O	→	GNPHE	0.190E-12 0.0 -1298.
GBZNO2O	→	GNPHE	0.100E-02 0.0 0.
GHO + GDD3002	→	GCO2 + 2. GCO + <1RO2_A>	0.253E-10 0.0 0.
GNO3 + GDD3002	→	GCO2 + 2. GCO + <1RO2_A> + GHNO3	0.480E-14 0.0 0.
HV + GDD3002	→	2. GCO + GCO2 + <1RO2_A> + GHO2	HV /21400 2.00/
HV + GDD3002	→	GGLYOX + GCO	HV /21500 2.00/
HV + GDD3002	→	GCH2O + 2. GCO	HV /21600 2.00/

### Notes

EXTRA 402 : Le réactif 'EXTRA' est la somme de tous les peroxy ayant une constante de *self-reaction* supérieure à  $10^{-13}$  molécule<sup>-1</sup>.cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> à 298K.

EXTRA 409 : Le réactif 'EXTRA' est la somme de tous les acyls peroxy.

Espèce modèle photolysable	Label	Voie de photolyse
DCB2	12	DCB2 → product
DCB3	13	DCB3 → product
BENZAL	14	BALD → nothing
C3H7ONO2	400	i-C3H7ONO2 + hv → i_C3H7O. + NO2
2-C5H11ONO2	900	2-C5H11ONO2 + hv → 2_C5H11H9O. + NO2
PAN	1400	PAN + hv → CH3C(O)OO. + NO2
CH3CHO	1700	CH3CHO + hv → CH3. + CHO.
C2H5CHO	1800	C2H5CHO + hv → C2H5. + CHO.
nC3H7CHO	1900	n-C3H7CHO + hv → n-C3H7. + CHO.
nC3H7CHO	2000	n-C3H7CHO + hv → C2H4 + CH3CHO Norrish II
iC3H7CHO	2100	i-C3H7CHO + hv → C3H7. + CHO.
acetone	3000	Acetone + hv → CH3CO + CH3
CH3COC2H5	3100	CH3COC2H5 + hv → C2H5. + CH3CO.
CH3COC2H5	3200	CH3COC2H5 + hv → CH3. + C2H5CO.
CH3COCH2CH(CH3)2	3600	CH3COCH2CH(CH3)2 + hv → CH3CO. + CH2(.)
CH3COCH2CH(CH3)2	3700	CH3COCH2CH(CH3)2 + hv → CH3COCH3 + CH2=CH(CH3) Norrish II
CH2=CHCHO	4000	CH2=CHCHO + hv → CH2CH=CHCO. + HO2.
CH2=CHCHO	4100	CH2=CHCHO + hv → CH2=CH. + CHO.
CH2=CHCHO	4200	CH2=CHCHO + hv → CH3C(.)(.)H + CO
CH2=C(CH3)CHO	4300	CH2=C(CH3)CHO + hv → CH2=C(.)CH3 + CHO.
CH2=C(CH3)CHO	4400	CH2=C(CH3)CHO + hv → CH3C(.)(.)CH3 + CO
CH2=C(CH3)CHO	4500	CH2=C(CH3)CHO + hv → CH2=C(CH3)C(.)O
CH2=CHCOCH3	4900	CH2=CHCOCH3 + hv → CH2=CHCH3 + CO
CH2=CHCOCH3	5000	CH2=CHCOCH3 + hv → CH2=CH. + CH3CO.
CHOCHO	5100	CHOCHO + hv → H2 + 2CO
CHOCHO	5200	CHOCHO + hv → 2 CHO.
CHOCHO	5300	CHOCHO + hv → HCHO + CO
CH3COCHO	5400	CH3COCHO + hv → CHO. + CH3CO.
CH3COCHO	5500	CH3COCHO + hv → CO + CH3CHO
CH3COCHO	5600	CH3COCHO + hv → 2 CO + CH4
CH3COCOCH3	5700	CH3COCOCH3 + hv → 2 CH3CO.
OHCH2CHO	7400	OHCH2CHO + hv → OHCH2. + .CHO
CHOCOOH	7800	CHOCOOH + hv → CO2 + HCHO
CHOCOOH	7900	CHOCOOH + hv → 2 CO + H2O
2-C4H9ONO2	10200	2-C4H9ONO2 + hv → 2_C4H9O. + NO2
aldehyde	20300	linear aldehyde (no gamma-H + Calpha primary)
RCOCHO	21400	RCOCHO + hv → RC(.)O + CHO.
CH3COCHO	21500	CH3COCHO + hv → CO + RCHO
CH3COCHO	21600	CH3COCHO + hv → 2 CO + RH
n-ketone	30100	n-ketone (no gammaH) + hv → RC(.)O + R.
n-ketone	30200	n-ketone + hv → RC(.)O + R.
n-ketone	30300	n-ketone + hv → Norrish II
CH2=CHCOCH3	31600	CH2=CHCOCH3 + hv → = + CO
CH2=CHCOCH3	31700	CH2=CHCOCH3 + hv → =. + RC(.)O
OHCH2COR	31900	OHCH2COR + hv → RC(.)O + C(OH)(.)H2
CH3OOH	40100	CH3OOH + hv → CH3O. + OH.

# Summary

Millions of compounds are involved in atmospheric chemistry. Chemical schemes must then be reduced to model the photo-oxidant pollution using chemistry-transport models (CTM). Such reduced schemes describe the atmospheric VOC oxidation using typically a hundred of species. The reduction methods depend actually on the particular case under consideration.

The recent emergence of multi-scale CTM sets the problem of the use of reduced chemical schemes developed for a specified scale to the simultaneous modeling of several space scales.

The objective of this work was to develop and assess an automatic procedure allowing to write explicit and reduced chemical schemes suited to the study of photo-oxidant pollution at different scales. The method is based on (1) the development of a tool dedicated to the writing of explicit schemes for VOC oxidation and (2) the assessment of reduced schemes using the explicit scheme as a reference.

In order to minimize the problems involved in the development of chemical schemes, an automatic generator of explicit chemical schemes was developed for the tropospheric VOC oxidation. This generator is based on state of the art in terms of reactivity and mechanisms. It allows the writing of the whole set of reactions implied in the oxidation of a given primary compound, from its initiation to its total oxidation in  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

A reference chemical scheme was built, using the generator, for about seventy primary VOC, chosen to be representative of both anthropogenic and biogenic emissions. The scheme describes their oxidation through more than 2 millions of reactions and 350 000 species.

Three methods were applied to reduce the size of the chemical scheme : (i) use of operators, based on the redundancy of inorganic chemistry implied in the VOC oxidation, (ii) lumping of primary species having similar reactivities and (iii) lumping of secondary products into surrogate species. The number of species in the final reduced scheme is 150, i.e. low enough for 3D modeling purposes using CTM. Tests were carried out with a box model for several typical tropospheric conditions. These tests showed the capacity of the reduced chemical scheme to accurately model the ozone and oxidant chemistry in various tropospheric situations, from polluted to remote conditions.



# Résumé

Pour modéliser en trois dimensions la pollution photooxydante, les schémas chimiques utilisés sont nécessairement réduits. Ils décrivent typiquement l'oxydation des COV dans l'atmosphère au travers d'une centaine d'espèces environ. Ces réductions dépendent alors des objectifs pour lesquels le schéma chimique a été développé.

L'apparition récente de modèles numériques de chimie-transport multi-échelles pose le problème de l'utilisation de schémas chimiques réduits développés pour une échelle particulière pour les appliquer à la modélisation simultanée de plusieurs échelles spatiales.

L'objectif de ce travail était de développer et d'évaluer une chaîne d'écriture automatique de schémas explicites et réduits pour l'étude de la pollution photooxydante aux différentes échelles. La méthode a consisté tout d'abord à développer un outil permettant l'écriture de schémas explicites d'oxydation des COV, puis, à évaluer, par rapport à cette référence, les biais induits par les réductions de schémas chimiques.

Pour pallier les problèmes liés au développement de schémas chimiques, nous avons développé un générateur automatique de schémas chimiques explicites pour l'oxydation des COV dans la troposphère. Cet outil, repose sur l'état des connaissances actuelles en terme de réactivité et mécanismes réactionnels. Il permet l'écriture de l'ensemble des réactions impliquées dans l'oxydation d'un composé primaire depuis son initiation jusqu'à son oxydation totale en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

Un schéma chimique de référence a été construit, à l'aide du générateur, pour une soixantaine de COV primaires représentatifs des COV émis dans la troposphère par les activités anthropiques et naturelles. Il décrit leur oxydation au travers de plus de deux millions de réactions et fait intervenir 350 000 espèces.

Trois méthodes de réduction ont été testées pour réduire la dimension de ce schéma : (i) la mise en place d'opérateurs, basés sur le caractère redondant des étapes inorganiques de l'oxydation des COV, (ii) le regroupement des espèces primaires de réactivités proches et (iii) le remplacement des espèces secondaires par des espèces modèles. A l'issue de ces réductions, un schéma chimique, suffisamment réduit pour être implémenté dans un modèle 3D de chimie-transport, a été obtenu. A partir de tests effectués avec un modèle de boîte sur une large gamme de scénarios typiques de la troposphère, nous avons montré que ce schéma permet de reproduire la chimie de l'ozone et des oxydants dans les différentes situations troposphériques, depuis les milieux pollués jusqu'aux atmosphères éloignées des sources.

La caractère automatique des procédures mises en œuvre pour écrire des schémas chimiques explicites et réduits permet la remise à jour rapide de ces schémas. Cette chaîne automatique constitue surtout un outil particulièrement adapté aux études de processus en permettant d'effectuer facilement le marquage de certaines voies de réaction.

**MOTS-CLÉS** : ozone, troposphère, modèle chimique, schéma cinétique, photochimie, composés organiques volatiles, oxydes d'azote.