



HAL
open science

Modélisation du comportement de l'iode dans l'atmosphère

Julien Trincal

► **To cite this version:**

Julien Trincal. Modélisation du comportement de l'iode dans l'atmosphère. Sciences de la Terre. Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2015. Français. NNT : 2015LIL10121 . tel-04394587

HAL Id: tel-04394587

<https://theses.hal.science/tel-04394587v1>

Submitted on 15 Jan 2024

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 DE DOCTORAT

PRÉSENTÉE À L'UNIVERSITÉ DE LILLE 1 PAR

JULIEN TRINCAL

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE
DOCTEUR EN SCIENCES ET TECHNOLOGIES

ECOLE DOCTORALE :
SCIENCES DE LA MATIÈRE, DU RAYONNEMENT ET DE L'ENVIRONNEMENT
FILIÈRE :
OPTIQUE ET LASERS, PHYSICO-CHEMIE, ATMOSPHERE

TITRE DE LA THÈSE :
**MODÉLISATION DU COMPORTEMENT DE L'IODE
DANS L'ATMOSPHERE**

Thèse soutenue le 30 Octobre 2015 devant la commission d'examen :

Pr. Anne MONOD	Université Aix-Marseille – LCE	Rapporteur
Pr. Christian SEIGNEUR	Ecole des ponts Paris Tech – CEREAS	Rapporteur
Pr. Laurent GASNOT	Université Lille 1 – PC2A	Examinateur
Pr. Sébastien PAYAN	Université Paris VI – LATMOS	Examinateur
Dr. Etienne TERRENOIRE	CNRS – LSCE	Examinateur
Dr. Olivier MASSON	IRSN/PRP-ENV – LERCM	Invité

Thèse dirigée et encadrée par :

Dr. Valérie FÈVRE-NOLLET	Université Lille 1 – PC2A	Directrice
Dr. Laurent CANTREL	IRSN/PSN-RES/SAG – LETR	Co-Directeur
Dr. Frédéric COUSIN	IRSN/PSN-RES/SAG – LETR	Encadrant
Dr. Patrick LEBÈGUE	Université Lille 1 – PC2A	Co-Encadrant

« Il faut parfois savoir taper du poing sur les i »

Remerciements

Au cours de ces trois années de thèse, j'ai eu grandement l'occasion de m'enrichir sur le plan professionnel ainsi que personnel, de par les nombreuses personnes que j'ai eu l'occasion de rencontrer.

Je souhaite ainsi remercier tout d'abord l'ensemble du LETR qui m'a accueilli durant la totalité de mon travail, et plus particulièrement Didier Vola et Joëlle Fleurot qui ont successivement dirigé ce laboratoire tout en apportant leurs précieuses expériences et leur disponibilité, ainsi que Caroline Theuret pour sa faculté à simplifier la vie au sein du laboratoire.

Une attention particulière va à mon directeur Laurent Cantrel et mon encadrant Frédéric Cousin de l'IRSN pour m'avoir guidé tout au long de ce travail, et m'avoir suivi depuis mon premier stage de master tout en m'apportant de précieux conseils à tous les niveaux. Je garde cependant une certaine rancœur envers Frédéric qui ne fait preuve d'aucune pitié durant les parties de billard...

Un grand merci également à ma directrice Valérie Fèvre-Nollet, mon encadrant Patrick Lebègue ainsi que Laurent Gasnot du PC2A, qui ont su m'accueillir dans le nord et me procurer une aide précieuse en restant toujours chaleureux malgré les aléas climatiques. J'espère simplement que Valérie trouvera quelqu'un pour lui cueillir les herbes de provence dont elle semble si friande...

Au cours des trois années, mes travaux m'ont amené à rencontrer le BMCA (Bureau de Modélisation des transferts dans l'environnement pour l'étude des Conséquences des Accidents, IRSN), et en particulier Damien Didier, Maryline Tombette et Anne Mathieu avec qui les échanges ont toujours été amicaux et très fructueux.

De plus, je souhaiterais mettre en avant le travail conséquent qu'a réalisé Camille Fortin durant son stage de master, sans qui le dernier chapitre de ma thèse serait bien moins abouti. Je tiens entre autres à souligner son énergie et sa patience lors de son apprentissage du C++. Je lui souhaite ainsi plein de courage pour la thèse qu'elle entreprend suite à la mienne.

Je suis par ailleurs reconnaissant envers chacun des membres de mon jury pour avoir accepté ce rôle, et en particulier aux deux rapporteurs Anne Monod et Christian Seigneur. J'espère que chacun d'eux appréciera leur séjour dans le beau décor de Cadarache.

Je tiens à souligner l'intérêt de l'institut Bel-V pour mon travail et leur support financier.

Je voudrais enfin remercier les nombreux amis que j'ai eu l'occasion de me faire durant ces trois années, je citerais en particulier Laura, Faoulat, Riri, Poupri, Lucie, Clément, Djipi, Kévinou, Sylvain, Manon, Sidi, François, et tous les autres...

Pour terminer, je me dois de remercier ce qui m'a permis de me dépasser, de toujours aller plus loin sans jamais m'arrêter, d'être toujours à 200 %. Je parle évidemment de la machine à café sans laquelle les trois années n'auraient largement pas suffi.

Table des Matières

Introduction	17
1 Le parc nucléaire français	19
2 Scénario d'accident grave	19
3 Conséquences radiologiques	20
4 Outils de prédiction	23
5 Réactivité de l'iode dans l'atmosphère	24
6 Objectifs des travaux	25
1 Aspects théoriques – Outils de simulation	27
1.1 Théorie de la cinétique chimique	29
1.1.1 Réactions thermiques	30
1.1.2 Réactions de photolyse	34
1.2 Principe et outils des simulations 0D	37
1.3 Principe et outils des simulations 3D	39
2 Constitution du mécanisme réactionnel de l'iode dans l'atmosphère	43
2.1 Revue bibliographique	45
2.1.1 Contexte nucléaire	45
2.1.2 Contexte atmosphérique	47
2.2 Chimie atmosphérique	51
2.2.1 Origine des polluants atmosphériques	51
2.2.2 La réactivité des polluants atmosphériques	53
2.2.3 Le mécanisme RACM	54
2.3 Mécanisme réactionnel de l'iode	55
2.3.1 Stratégie de collecte des réactions	55
2.3.2 Couplage avec le mécanisme RACM	56
2.3.3 Détermination des taux de photolyse	58
2.3.4 Schéma de la réactivité de l'iode gazeux	61
2.3.5 Récapitulatif du mécanisme réactionnel de l'iode	64

3	Simulations 0D - Box-Model	65
3.1	Paramètres généraux des simulations	67
3.1.1	Température et Pression	67
3.1.2	Concentrations initiales	68
3.1.3	Conditions de photolyse	68
3.1.4	Rejet de l'iode	69
3.1.5	Emissions des polluants	71
3.2	Réactivité des espèces iodées inorganiques	72
3.2.1	Cas de base inorganique	72
3.2.2	Etude des polluants inorganiques	76
3.2.3	Etude des taux de photolyse	85
3.2.4	Etude du rejet d'iode	90
3.2.5	Conclusions sur la réactivité de l'iode inorganique	96
3.3	Réactivité des espèces iodées organiques	97
3.3.1	Etude de la réactivité des espèces atmosphériques	97
3.3.2	Cas de base organique	108
3.3.3	Etude de l'émission des polluants	111
3.3.4	Etude du rejet d'iode	116
3.3.5	Conclusions sur la réactivité des espèces iodées organiques	124
4	Simulations 3D - Chimie-Transport	125
4.1	Modélisation de la qualité de l'air	127
4.1.1	Choix du domaine et de la période d'étude	127
4.1.2	Outils statistiques de comparaison	128
4.1.3	Validation des données météorologiques	129
4.1.4	Validation des niveaux de pollution	133
4.1.5	Conclusions sur la modélisation de la qualité de l'air	138
4.2	Modélisation d'un rejet d'iode à Gravelines	139
4.2.1	Etude de la dispersion de l'iode	139
4.2.2	Etude de la réactivité de l'iode	143
4.2.3	Conclusions sur la modélisation d'un rejet à Gravelines	151
4.3	Modélisation d'un rejet d'iode à Fukushima	152
4.3.1	Choix du domaine et de la période d'étude	152
4.3.2	Calculs préprocesseurs	153
4.3.3	Comparaison avec les mesures	154
4.3.4	Etude de la dispersion de l'iode	158
4.3.5	Etude de la réactivité de l'iode	158
4.3.6	Conclusions sur la modélisation d'un rejet à Fukushima	164

Conclusion Générale – Perspectives	167
1 Mécanisme réactionnel de l'iode dans l'atmosphère	169
2 Etude par simulations 0D en modèle de boîte	170
3 Etude par simulations 3D de chimie-transport	172
4 Perspectives à l'issue des travaux de thèse	172
Annexes	175
A Dictionnaires	177
A.1 Espèces Chimiques	177
A.2 Catégories	182
B Conversion des réactions organiques	186
C Données cinétiques	195
C.1 Mécanisme de l'iode inorganique	195
C.2 Mécanisme IRACM	205
C.3 Mécanisme RACM	213
Bibliographie	237

Liste des Figures

Introduction

1	Centrales et réacteurs du parc électro-nucléaire français	19
2	Principe de fonctionnement d'un réacteur à eau pressurisée	20
3	Schéma représentatif de la contamination des populations suite à un rejet de radionucléides vers l'environnement	22
4	Illustration de la dispersion calculée par le logiciel pX pour l'accident de Fukushima	23
5	Schéma simplifié de la photochimie de l'iode en atmosphère	24

Chapitre 1 : Aspects théoriques – Outils de simulation

6	Schéma de la variation de l'énergie au cours d'une réaction chimique caractéristique	32
7	Variation de la constante cinétique en fonction de la pression	33
8	Schéma de principe des simulations 0D	37
9	Organisation de la plateforme Polyphémus autour du code de calcul Polair3D-Chemistry	39
10	Discrétisation spatiale du domaine étudié	40

Chapitre 2 : Constitution du mécanisme réactionnel de l'iode dans l'atmosphère

11	Schéma simplifié de la réactivité de l'iode lors d'un scénario accidentel	46
12	Cycles catalytiques de destruction de l'ozone	49
13	Schéma simplifié de la réactivité des oxydes d'azote	52
14	Réactivité des polluants en atmosphère propre	53
15	Réactivité des polluants en atmosphère polluée	54
16	Profil du flux actinique obtenu via QuickTUV	59
17	Interpolation linéaire du flux actinique	60
18	Approximation de l'intégrale pour le calcul du taux de photolyse	60
19	Schéma simplifié de la réactivité de l'iode inorganique	61
20	Schéma simplifié de la réactivité de l'iode organique	63

Chapitre 3 : Simulations 0D - Box-Model

21	Evolution caractéristique de la température et de la pression suivant les couches de l'atmosphère	67
22	Cas I-Base, teneur des espèces iodées prépondérantes	73
23	Cas I-Base, répartition de l'iode élémentaire	73
24	Comparaison du cas I-Base avec les cas I-Poll-1 et I-Poll-2, répartition de l'iode élémentaire	77
25	Comparaison du cas I-Base avec les cas I-Poll-3 et I-Poll-4, répartition de l'iode élémentaire	80
26	Comparaison du cas I-Base avec les cas I-Poll-5 et I-Poll-6, répartition de l'iode élémentaire	82
27	Comparaison des flux actiniques (janvier/août) et domaines de définition des paramètres de photolyse	85
28	Profil horaire des taux de photolyse d'I ₂ et HI (janvier, août)	86
29	Comparaison du cas I-Base avec les cas I-Photo-1 et I-Photo-2, répartition de l'iode élémentaire	88
30	Comparaison du cas I-Base avec les cas I-Inject-1 à I-Inject-4, répartition de l'iode élémentaire	91
31	Comparaison du cas I-Base avec les cas I-Inject-1 et I-Inject-4, concentrations des espèces iodées prépondérantes	93
32	Comparaison du cas I-Base avec le cas I-Inject-5, répartition de l'iode élémentaire	95
33	Régimes de formation de l'ozone en fonction du rapport des concentrations $R = \text{COV}/\text{NO}_x$	98
34	Cas O-Emis-0, teneur des espèces inorganiques prépondérantes	100
35	Comparaison du cas O-Emis-0 avec les cas O-Emis-1 à O-Emis-3	102
36	Comparaison du cas O-Emis-0 avec les cas O-Emis-4 à O-Emis-7	104
37	Comparaison du cas O-Emis-7 avec le cas O-Emis-8	107
38	Cas O-Base, teneur des polluants et répartition de l'iode atomique	110
39	Cas O-Base, répartition de l'iode atomique parmi les produits de réaction inconnus	110
40	Comparaison du cas O-Base avec les cas O-NO _x -1 et O-NO _x -2	113
41	Comparaison du cas O-Base avec les cas O-COV-1 et O-COV-2	115
42	Comparaison du cas O-Base avec le cas O-Inject-1	117
43	Comparaison du cas O-Base avec les cas O-Inject-2 et O-Inject-3	119
44	Comparaison du cas O-Inject-1 avec les cas O-Inject-4 et O-Inject-5	121
45	Comparaison des cas O-Base et O-Inject-1 avec les cas O-Inject-6 et O-Inject-7	123
46	Schéma récapitulatif de la réactivité de l'iode dans l'atmosphère	124

Chapitre 4 : Simulations 3D - Chimie-Transport

47	Illustration et paramètres de discrétisation spatiale du domaine d'étude	127
48	Répartition des stations de mesure Météo-France sur le territoire français	129
49	Domaines pour le calcul des données météorologiques	130
50	Courbes de comparaison de la température et de la vitesse du vent entre les mesures et les différents résultats de simulation	132
51	Répartition des stations du réseau ATMO-Nord-Pas-de-Calais	133
52	Couverture du sol calculée pour le domaine	135
53	Courbes de comparaison des niveaux de pollution entre les mesures et les résultats de simulation	136
54	Dispersion d'un rejet continu à Gravelines	140
55	Dispersion d'un rejet sous forme de bouffée à Gravelines	142
56	Dispersion et spéciation d'un rejet continu à Gravelines	144
57	Evolution de la répartition moyenne de l'iode atomique dans le premier niveau vertical pour un rejet continu d'iode sous forme I_2	145
58	Evolution de la répartition moyenne de l'iode atomique dans le premier niveau vertical pour un rejet d' I_2 sous forme de bouffée	146
59	Transport de l'iode après plusieurs jours	147
60	Evolution de la répartition moyenne de l'iode atomique dans le premier niveau vertical pour un rejet continu d'iode sous forme CH_3I	148
61	Evolution de la répartition moyenne de l'iode atomique dans le premier niveau vertical pour un rejet de CH_3I sous forme de bouffée	150
62	Illustration et paramètres de discrétisation spatiale du domaine d'étude	152
63	Couverture du sol par les plans d'eau calculée pour le domaine	153
64	Positions et caractéristiques des stations de mesures du territoire japonais	154
65	Comparaison des données météorologiques	155
66	Courbes de comparaison de la température et de la vitesse du vent entre les mesures et les résultats de simulation	155
67	Courbes de comparaison des niveaux de pollution entre les mesures et les résultats de simulation	157
68	Dispersion d'un rejet d'iode à Fukushima	159
69	Evolution de la répartition moyenne de l'iode élémentaire dans le premier niveau pour un rejet continu sous forme I_2	160
70	Evolution de la répartition moyenne de l'iode élémentaire dans le premier niveau pour un rejet continu sous forme CH_3I	161
71	Evolution de la répartition moyenne de l'iode élémentaire dans le premier niveau pour un rejet bouffée sous forme I_2	162
72	Evolution de la répartition moyenne de l'iode élémentaire dans le premier niveau pour un rejet bouffée sous forme CH_3I	163
73	Evolution temporelle des rejets d'iode suite à l'accident de Fukushima	165

Liste des Tableaux

Chapitre 2 : Constitution du mécanisme réactionnel de l'iode dans l'atmosphère

1	Gammes de concentrations des espèces iodées	47
2	Temps de vie des COV	52
3	Récapitulatif des réactions et espèces/catégories du mécanisme complet	64

Chapitre 3 : Simulations 0D - Box-Model

4	Concentrations de fond des espèces non-iodées inorganiques	69
5	Taux d'émission des polluants	71
6	Répartition des émissions de COV après conversion au format RACM	71
7	Paramètres du cas de base inorganique I-Base	72
8	Réactions de photolyse des espèces iodées inorganiques	74
9	Paramètres des cas I-Poll-1 et I-Poll-2	77
10	Paramètres des cas I-Poll-3 et I-Poll-4	80
11	Paramètres des cas I-Poll-5 et I-Poll-6	82
12	Variation de la concentration des espèces prédominantes entre le cas I-Base et les différents cas d'étude	84
13	Paramètres des cas I-Photo-1 et I-Photo-2	88
14	Paramètres des cas I-Inject-1 à I-Inject-4	91
15	Paramètres de cas I-Inject-5	95
16	Paramètres du cas O-Emis-0	100
17	Paramètres des cas O-Emis-1 à O-Emis-3	102
18	Paramètres des cas O-Emis-4 à O-Emis-7	104
19	Paramètres du cas O-Emis-8	107
20	Paramètres du cas de base organique O-Base	108
21	Paramètres des cas O-NO _x -1 et O-NO _x -2	113
22	Paramètres des cas O-COV-1 et O-COV-2	115
23	Paramètres du cas O-Inject-1	117
24	Paramètres des cas O-Inject-2 et O-Inject-3	119
25	Paramètres des cas O-Inject-4 et O-Inject-5	121
26	Paramètres des cas O-Inject-6 et O-Inject-7	123

Chapitre 4 : Simulations 3D - Chimie-Transport

27	Caractéristiques des grilles de données météorologiques	131
28	Comparaison statistique des paramètres météorologiques entre les mesures des stations Météo-France et les résultats de simulation	132
29	Caractéristiques des stations du réseau ATMO–Nord-Pas-de-Calais	134
30	Comparaison statistique des niveaux de pollution entre les mesures et les résultats de simulation	138
31	Comparaison statistique des paramètres météorologiques entre les mesures des stations et les résultats de simulation	155
32	Comparaison statistique des niveaux de pollution entre les mesures et les résultats de simulation	157

Annexes

33	Dictionnaire des espèces	177
34	Définition des catégories RACM	182
35	Définition des catégories IRACM	185
36	Conversion des réactions de l'iode organique vers les catégories RACM et IRACM	186
37	Mécanisme de l'iode inorganique – Données cinétiques	195
38	Mécanisme de l'iode inorganique – Paramètres de photolyse	200
39	Mécanisme de l'iode organique (IRACM) – Données cinétiques	205
40	Mécanisme de l'iode organique (IRACM) – Paramètres de photolyse	212
41	Mécanisme RACM – Données cinétiques	213
42	Mécanisme RACM – Paramètres de photolyse	225

Introduction

Dans ce premier chapitre d'introduction, le contexte générale de la thèse est abordé, depuis la description des installations nucléaires et des scénarios accidentels jusqu'aux conséquences radiologiques et aux problématiques soulevées suite à l'évènement de Fukushima en Mars 2011.

Les différents objectifs des travaux de thèse sont ici détaillés, ainsi que la stratégie mise en œuvre dans le but de les atteindre.

Sommaire

1	Le parc nucléaire français	19
2	Scénario d'accident grave	19
3	Conséquences radiologiques	20
4	Outils de prédiction	23
5	Réactivité de l'iode dans l'atmosphère	24
6	Objectifs des travaux	25

1 Le parc nucléaire français

A l'heure actuelle, les installations nucléaires produisent près de 80 % de l'électricité en France. Le parc français comporte 19 centrales, pour un total de 59 réacteurs dont la puissance électrique varie de 900 à 1600 MW. Ces centrales sont réparties sur l'ensemble du territoire tel que l'illustre la figure 1.



Figure 1 – Centrales et réacteurs du parc électro-nucléaire français [1]

Ces réacteurs sont de type REP (Réacteur à Eau Pressurisée), leur fonctionnement est schématisé par la figure 2. Le principe consiste à récupérer l'énergie dégagée lors de la fission de l'uranium ou du plutonium contenu dans les crayons de combustible en chauffant l'eau du circuit primaire. En traversant les générateurs de vapeur, la chaleur est transmise à l'eau du circuit secondaire, la vapeur alors produite est dirigée vers une turbine permettant ainsi la production d'électricité.

2 Scénario d'accident grave

Lors du fonctionnement du réacteur, la fission du combustible mène à la formation d'éléments plus légers, les produits de fission, généralement radioactifs tels que certains isotopes de l'iode, du césium, du ruthénium ou encore du cadmium. Ces éléments radio-toxiques sont confinés par trois barrières successives, à savoir les gaines des crayons de combustible, le circuit primaire et l'enclume de confinement du réacteur.

Cependant lors d'un scénario accidentel majeur impliquant à la fois une perte du refroidissement (brèche du circuit primaire) et des systèmes de sauvegarde, les crayons de combustible montent en température jusqu'à la rupture des gaines vers 1200°C. Les produits de fission sont alors progressivement relâchés dans le circuit primaire, puis partiellement transportés jusqu'à la brèche pour finalement atteindre l'enclume de confinement.

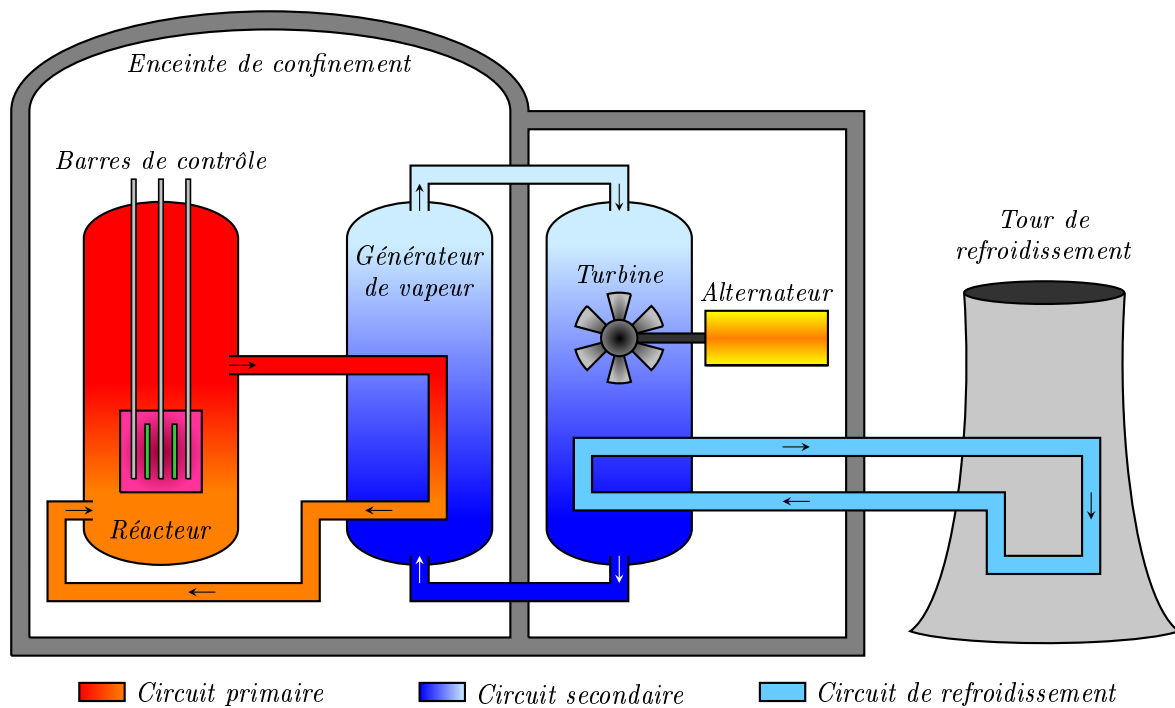


Figure 2 – Principe de fonctionnement d'un réacteur à eau pressurisée [2]

Suivant les conditions de l'accident (montée en pression, explosion, ...), les éléments radioactifs sont susceptibles d'être libérés de l'enceinte de confinement et alors se retrouver dans l'environnement.

3 Conséquences radiologiques

Le rejet des produits de fission vers l'environnement peut entraîner des conséquences radiologiques, en particulier sur les populations voisines de l'accident.

En effet les radionucléides se désintègrent de manière plus ou moins rapide suivant leur stabilité. Lors de leurs désintégrations, ils libèrent de l'énergie sous la forme de rayonnements ionisants provoquant des dommages sur les tissus biologiques. Il y a alors plusieurs grandeurs permettant de décrire ces différents aspects de la radioactivité.

Activité : Elle représente le nombre de désintégrations d'un radio-isotope par unité de temps. Elle est donnée en Becquerels ($\text{Bq} = 1 \text{ désintégration} \cdot \text{s}^{-1}$) et peut s'exprimer en fonction de la constante radioactive de l'élément λ (s^{-1}) et du nombre d'atomes radioactifs $N(t)$ à l'instant t (Eq. 1). La constante radioactive représente alors la probabilité de désintégration de l'élément par unité de temps.

$$A(t) = \lambda N(t) \quad (1)$$

Par ailleurs le nombre N diminue au cours du temps du fait des désintégrations successives. Sa variation $dN(t)$ à l'instant t peut être donnée en fonction de N , λ et d'un intervalle de temps dt :

$$dN(t) = -\lambda N(t)dt \quad (2)$$

L'intégration de cette expression permet alors de faire apparaître la quantité initiale N_0 pour la détermination de la quantité $N(t)$, et ainsi dans l'expression de l'activité :

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad \rightarrow \quad A(t) = \lambda N_0 e^{-\lambda t} \quad (3)$$

Activité spécifique : Elle permet de déterminer l'activité à partir de la masse totale m (kg) du radio-isotope, elle se note A_0 et s'exprime en Bq.kg^{-1} .

$$A = A_0 \times m \quad (4)$$

A_0 peut être défini à partir de l'équation 1 et de la relation entre m et N (avec M la masse molaire du radioélément en kg.mol^{-1} et N_a la constante d'Avogadro en mol^{-1}) :

$$A_0 \times m = \lambda \times N \quad , \quad N = \frac{N_a \times m}{M} \quad \rightarrow \quad A_0 = \frac{N_a}{M} \times \lambda \quad (5)$$

Période – Demi-vie : Pour un échantillon comportant N_0 atomes radioactifs, la période de l'élément ou sa demi-vie (notée T) correspond au temps nécessaire pour que la moitié de l'échantillon se soit désintégrée : $N(T) = N_0/2$. D'après la relation 3, la période peut être donnée en fonction de la constante radioactive λ :

$$\frac{N(T)}{N_0} = \frac{1}{2} = e^{-\lambda T} \quad \rightarrow \quad \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -\lambda T \quad \rightarrow \quad T = \frac{\ln(2)}{\lambda} \quad (6)$$

Dose : Permet d'exprimer les dommages provoqués par les rayonnements ionisants lorsqu'ils rencontrent des tissus biologiques. La dose absorbée D_R représente la quantité d'énergie reçue par unité de masse pour le rayonnement R , elle s'exprime en Gray ($\text{Gy} = \text{J.kg}^{-1}$). La dose absorbée totale D est alors la somme des D_R :

$$D = \sum_R D_R$$

Cependant les rayonnements ionisants peuvent être de natures différentes, telles que des particules (électrons, protons, neutrons) ou des photons (rayons X ou γ). Afin de prendre en compte le type du rayonnement, la dose équivalente H a été définie (en Sievert Sv), elle correspond à la dose absorbée pondérée par un facteur w_R spécifique au rayonnement R :

$$H = \sum_R (w_R \times D_R)$$

Enfin les tissus biologiques ont des sensibilités différentes face aux rayonnements ionisants. La dose équivalente peut à son tour être pondérée par cette sensibilité notée w_T spécifique au tissu T , il est alors question de dose efficace E (Sv) :

$$E = \sum_T (w_T \times H_T)$$

Conséquences : Les différentes notions précédentes mettent en avant la spécificité des conséquences suivant le produit de fission considéré. En effet, la radiotoxicité dépend de l'activité, du type de rayonnement et de l'énergie libérée lors de la désintégration, qui sont différents suivant l'isotope. De plus, certains radionucléides ont la faculté de rester longtemps dans le corps humain, cette durée est donnée par la période radiologique (temps nécessaire à l'élimination par l'organisme de la moitié des radioéléments absorbés).

Parmi les produits de fission, certains sont plus dangereux que d'autres. C'est le cas en particulier de l'iode et du césium qui vont avoir tendance à se fixer facilement dans le corps humain une fois absorbés. Le césium est en effet stocké par les os, l'iode est quant à lui capté par la thyroïde, les formes organiques étant plus favorablement assimilées. Ces zones du corps vont par conséquent subir une irradiation plus importante.

Ainsi les conséquences radiologiques découlent d'un grand nombre de paramètres, dont le plus important est la quantité susceptible d'entrer en contact avec le corps humain. Cette quantité correspond généralement aux éléments se retrouvant au niveau du sol pouvant être ingérés (chaîne alimentaire) ou aux éléments en suspension dans l'atmosphère pouvant être inhalés. A titre d'exemple, les radionucléides se déposant sur l'herbe d'un pré peuvent être ingérés par des animaux tels que les vaches. La viande ou le lait alors produits sont contaminés, et risquent d'être consommés par les populations. Le schéma de la figure 3 illustre les voies de contamination des populations suite à un rejet de radionucléides vers l'environnement.

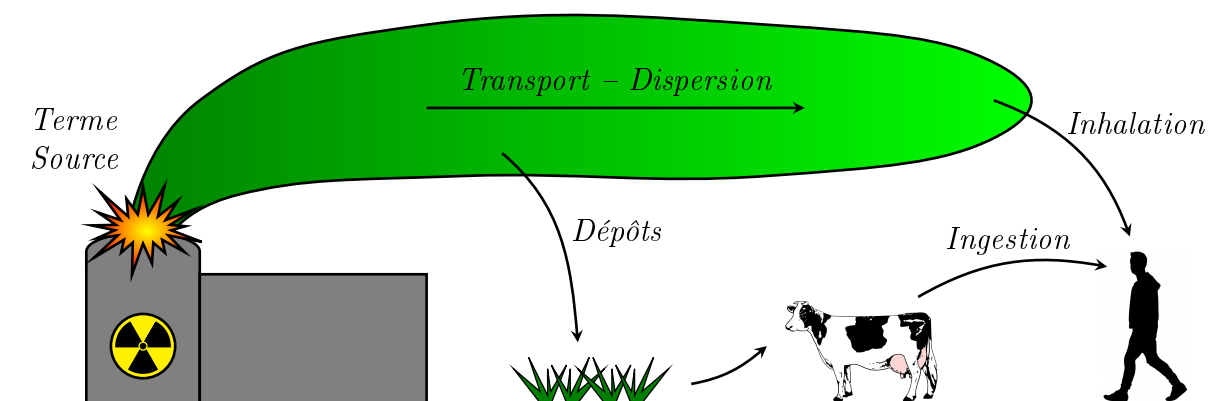


Figure 3 – Schéma représentatif de la contamination des populations suite à un rejet de radionucléides vers l'environnement

4 Outils de prédiction

De manière générale, la prédiction des conséquences radiologiques revient à déterminer la dispersion et le rabattement de chaque radionucléide (quantités déposées), ce qui peut être fait à l'aide d'outils numériques de simulation. Ces logiciels ont dans un premier temps besoin de connaître le terme source de l'accident, c'est à dire la quantité et la forme physico-chimique de chacun des radionucléides relâchés, ainsi que la cinétique des rejets.

Par la suite le transport atmosphérique des différentes espèces est calculé en fonction des données météorologiques, puis des constantes de rabattement sont utilisées afin d'évaluer les quantités déposées. En cas de précipitations, les constantes de rabattement utilisées sont plus importantes en raison du lessivage de l'atmosphère par la pluie.

Ce type de logiciel est notamment utilisé en situation d'urgence, les prévisions devant être obtenues le plus rapidement possible afin d'informer les populations des risques et d'aider à la gestion de crise. Ainsi ces codes de calcul ne peuvent considérer l'ensemble des phénomènes physiques et chimiques intervenant durant de tels scénarios, des approximations et des hypothèses doivent être appliquées pour avoir un outil de diagnostic rapide.

Dans le logiciel de modélisation pX [3] développé à l'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire), une approximation est faite sur le terme source avec la prise en compte de l'iode sous trois formes uniquement : moléculaire (I_2), organique (CH_3I) et particulaire. Le calcul des dépôts est par la suite réalisé à l'aide de constantes de rabattement spécifiques à ces trois formes. La figure 4 illustre le transport calculé par pX (modèle de bouffées gaussiennes).

Or dans la littérature, de nombreuses publications traitent de la réactivité de l'iode dans l'atmosphère. Ces publications mettent en évidence d'une part des échanges entre les formes moléculaires et organiques de l'iode, mais également entre la phase gazeuse et les aérosols.

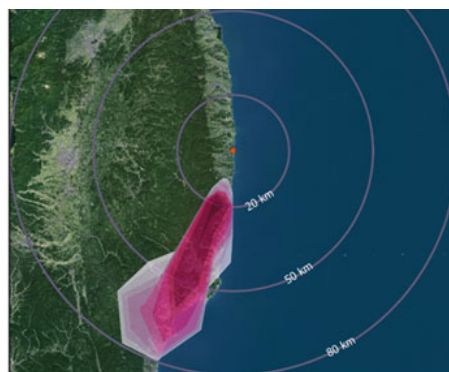


Figure 4 – Illustration de la dispersion calculée par le logiciel pX pour l'accident de Fukushima

5 Réactivité de l'iode dans l'atmosphère

La réactivité chimique d'un élément est directement liée à son nombre d'électrons, ce nombre étant identique pour l'ensemble des isotopes de l'élément. Ainsi l'iode radioactif a une réactivité similaire à celle de l'iode stable (naturel), les données de la littérature peuvent alors être considérées dans leur totalité. Par ailleurs, la période radioactive de l'iode 131 (isotope d'intérêt) est d'environ 8 jours, ce qui permet d'envisager sa réactivité durant son transport dans l'atmosphère.

La figure 5 illustre les connaissances sur la réactivité de l'iode dans l'atmosphère, elle est issue de la publication de Saiz-Lopez & *al.* (2012, [4]). Le schéma souligne la complexité du mécanisme réactionnel de l'iode, avec le rôle central des radicaux I et IO, l'importance des phénomènes de photolyse, ainsi que la formation d'aérosols et d'ultrafines particules. De nombreuses données sont connues (voies réactionnelles, cinétiques de réaction), mais il subsiste des manques de connaissances, notamment sur le devenir des oxydes d'iode de forme I_xO_y .

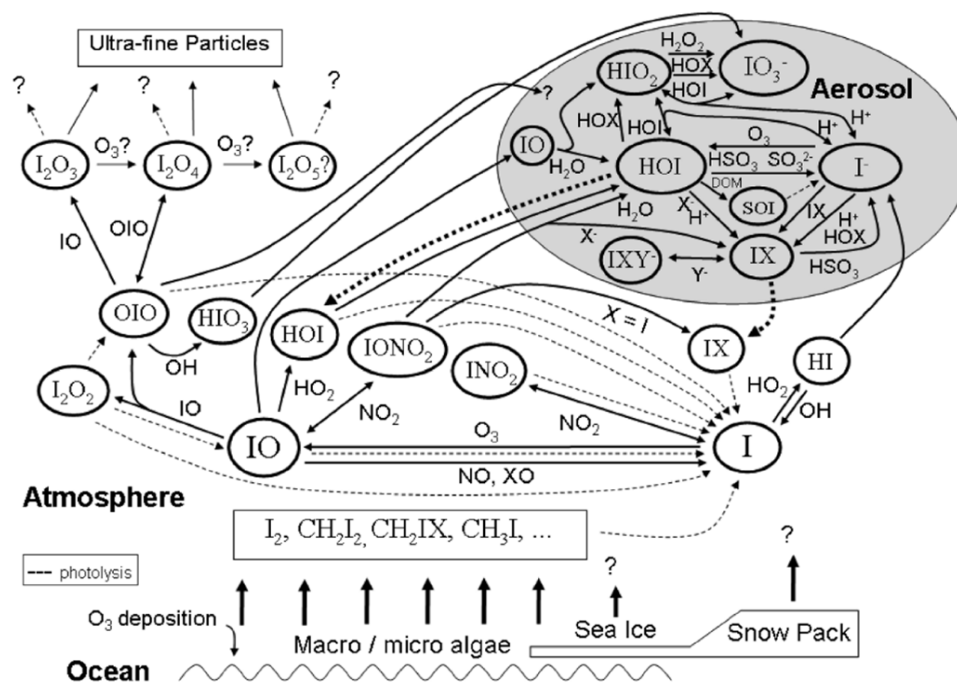


Figure 5 – Schéma simplifié de la photochimie de l'iode en atmosphère marine [4]

De plus, le schéma réactionnel fait intervenir l'ozon (O_3) et les NO_x (NO , NO_2), qui font partie des principaux polluants que l'on peut trouver dans la basse atmosphère. Toutefois il est à noter l'absence des réactions impliquant les composés organiques volatils (COV), qui sont également des polluants atmosphériques d'intérêt. Les seules espèces iodées organiques présentes dans le schéma sont directement issues du relâchement depuis les algues marines, il n'y a pas de reformation d'iodocarbones. Ce point constitue un autre axe d'amélioration des connaissances sur la réactivité de l'iode en atmosphère.

6 Objectifs des travaux

Suite à l'accident sur la centrale nucléaire de Fukushima-Daiichi, une comparaison des quantités déposées de radionucléides a été faite entre les mesures et les résultats de modélisation [5]. Concernant le césium, un bon accord a été obtenu, ce qui n'a pas été le cas pour l'iode. En effet, des écarts significatifs ont été observés avec une sous-estimation des dépôts d'iode.

Ces observations peuvent en partie s'expliquer par l'impact de la réactivité des espèces une fois dans l'atmosphère, celle-ci n'étant pas considérée dans les outils de prévision. Pour ce qui est du césium, sa réactivité est relativement faible dans l'atmosphère et il est essentiellement relâché sous forme aérosol, ses dépôts sont alors bien reproduits dans les modélisations. L'iode peut quant à lui être relâché sous formes gazeuses et aérosols et sa réactivité bien plus importante peut permettre la formation de particules à partir d'espèces gazeuses atmosphériques, modifiant par conséquent les dépôts.

L'objectif principal des travaux est de quantifier l'impact éventuel de la prise en compte de la réactivité de l'iode sur les résultats de modélisation.

Afin de déterminer l'importance de la réactivité de l'iode durant son transport, plusieurs étapes ont été définies. Dans un premier temps, un mécanisme réactionnel de l'iode dans l'atmosphère a été constitué via une revue critique exhaustive des données bibliographiques. Cette étape est détaillée dans le chapitre 2.

Ce mécanisme a ensuite été étudié par simulations 0D en modèle de boîte, dans des conditions représentatives de l'atmosphère afin de mieux appréhender le comportement global de l'iode ainsi que l'influence de différents paramètres (pollution, photolyse, terme source). Les résultats obtenus seront présentés dans le chapitre 3.

En complément de ces études 0D, le mécanisme a été intégré dans la plateforme de calcul Polyphémus [6] afin de réaliser des simulations 3D de chimie-transport. Les calculs alors effectués mettent en jeu des conditions réelles de pollution, de météorologie ou encore de photolyse, permettant ainsi une étude plus réaliste de la réactivité de l'iode dans l'atmosphère.

Ces simulations 3D sont abordées dans le chapitre 4, avec dans un premier temps la validation du modèle sur les mesures de stations (météorologie, pollution), puis la modélisation d'un accident fictif sur la centrale de Gravelines (Nord-Pas-de-Calais), et enfin une première application au scénario accidentel de Fukushima intégrant les aspects réactifs de l'iode dans l'atmosphère.

Chapitre 1

Aspects théoriques – Outils de simulation

Les travaux réalisés au cours de cette thèse portent sur la modélisation de la réactivité de l'iode en atmosphère, ce qui implique des connaissances d'une part au niveau de la théorie des réactions photochimiques et de leurs cinétiques, et d'autre part du traitement de ces cinétiques par les logiciels de modélisation.

Ce chapitre a pour but de rappeler les concepts généraux ainsi que de présenter les différents outils numériques utilisés lors de cette étude.

Sommaire

1.1	Théorie de la cinétique chimique	29
1.1.1	Réactions thermiques	30
1.1.2	Réactions de photolyse	34
1.2	Principe et outils des simulations 0D	37
1.3	Principe et outils des simulations 3D	39

1.1 Théorie de la cinétique chimique

Lors d'un rejet de radionucléides dans l'environnement, ceux-ci sont susceptibles de réagir avec les espèces atmosphériques. Les concentrations alors impliquées sont souvent très faibles, de l'ordre du ppb (part per billion, 1 molécule sur 10^9 molécules d'air) ou du ppt (part per trillion, 1 molécule sur 10^{12} molécules d'air). De plus les températures ne sont pas élevées, généralement autour de 20°C à basse altitude. La pression quant à elle est de l'ordre du bar (10^5 Pa), et diminue avec l'altitude.

Ces différents paramètres atmosphériques peuvent entraîner des limitations cinétiques (faibles vitesses de réaction), ce qui influence directement la spéciation (I_2 , CH_3I , autres espèces iodées) et la forme (gaz, aérosol, particules) des espèces d'intérêt au cours du temps, et donc plus largement les conséquences radiologiques.

Il est ainsi important de prendre en compte correctement la cinétique des réactions chimiques lors des simulations. Pour cela, différentes relations permettent de calculer la vitesse d'une réaction chimique en fonction des conditions atmosphériques telles que la température, l'ensoleillement ou encore la concentration des réactifs dans l'air.

Cette partie présente les différentes relations et lois utilisées au cours de ces travaux permettant de décrire les réactions de photochimie.

1.1.1 Réactions thermiques

Les réactions thermiques correspondent aux réactions inter-moléculaires impliquant un ou plusieurs réactifs et formant un ou plusieurs produits. Dans le cas d'une réaction bimoléculaire quelconque, l'écriture est de la forme :



Avec - A et B : les réactifs
 - C et D : les produits
 - a, b, c et d : les coefficients stoechiométriques

1.1.1.1 Vitesse de réaction

A partir de la loi de conservation de la quantité de matière, la relation suivante peut être obtenue :

$$\frac{-dn_A}{a} = \frac{-dn_B}{b} = \frac{dn_C}{c} = \frac{dn_D}{d} = \xi \quad (1.2)$$

Avec - dn_i : la variation de la quantité n_i de l'espèce i (mol)
 - ξ : l'avancement de la réaction (mol)

En considérant la variation sur un intervalle de temps, pour un volume constant, la vitesse de la réaction peut être définie par la formule suivante :

$$\frac{-1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{-1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = v \quad (1.3)$$

Avec - $d[i]$: la variation de la concentration $[i]$ de l'espèce i (mol.m^{-3})
 - dt : l'intervalle de temps (s)
 - v : la vitesse de la réaction ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)

1.1.1.2 Loi de vitesse

La loi de vitesse est une relation mathématique entre la vitesse de la réaction et la concentration des espèces. L'observation des résultats expérimentaux à température constante montre que la vitesse de la réaction peut s'exprimer en fonction de la concentration des réactifs de la façon suivante :

$$v = k \times \prod [i]^{\alpha_i} \quad (1.4)$$

Avec - α_i : l'ordre partiel du réactif i , équivalent au coefficient stoechiométrique pour des réactions élémentaires
 - $[i]$: la concentration des réactifs i (mol.m^{-3})
 - k : la constante cinétique ($\text{m}^{3(n-1)}.\text{mol}^{(1-n)}.\text{s}^{-1}$)
 - n : l'ordre global de la réaction (somme des α_i)

1.1.1.3 Constante d'équilibre

La constante cinétique k qui décrit la vitesse de la réaction dans le sens d'écriture est la constante directe k_d . Dans le cas où la réaction inverse est possible, sa constante est appelée constante retour k_r , et se définit par la relation :

$$K_{eq} = \frac{k_d}{k_r} \quad (1.5)$$

K_{eq} est la constante d'équilibre de la réaction élémentaire. Lorsque les fonctions de Gibbs de toutes les espèces intervenant dans la réaction sont connues, K_{eq} peut être calculée via la formule suivante :

$$K_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}\right) \quad (1.6)$$

Avec $\Delta_r G^0(T)$ l'enthalpie libre de la réaction à la température T .

1.1.1.4 Formulations de la constante cinétique

D'un point de vue théorique, la constante cinétique d'une réaction dépend de la température, de la pression et de l'énergie d'activation de la réaction. Cependant les constantes sont généralement mesurées ou calculées en fonction d'une seule de ces variables. Elles sont alors décrites par une fonction approchée.

Plusieurs lois peuvent être utilisées impliquant différents paramètres. La liste suivante n'est pas exhaustive, mais correspond aux formes les plus communes.

Loi d'Arrhénius : loi empirique prenant en compte l'évolution de la constante cinétique en fonction de la température, elle est généralement de la forme :

$$k = A_0 \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1.7)$$

Avec - A_0 : le facteur pré-exponentielle ou facteur de fréquence, de la même unité que k

- E_a : l'énergie d'activation de la réaction (J.mol⁻¹)

- R : la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

- T : la température (K)

Le paramètre A_0 permet de décrire la fréquence des collisions et les effets stériques lors de la réaction. Dans une première approximation, A_0 peut être considéré comme indépendant de la température. Cependant pour une forte variation de T ou une faible valeur de E_a , la dépendance de A_0 avec T doit être prise en compte.

Pour cela, A_0 peut s'exprimer en fonction des deux paramètres A et α indépendants de T , donnant la forme étendue de la loi d'Arrhénius :

$$k = A \times T^\alpha \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1.8)$$

Concernant l'énergie d'activation, elle représente la quantité d'énergie nécessaire pour que la réaction se produise. La figure 6 présente les différentes étapes d'une réaction chimique, avec tout d'abord à gauche les réactifs séparés, puis au centre un état de transition, et enfin à droite les produits. L'énergie d'activation correspond à la hauteur de la barrière énergétique entre l'état initial et l'état de transition.

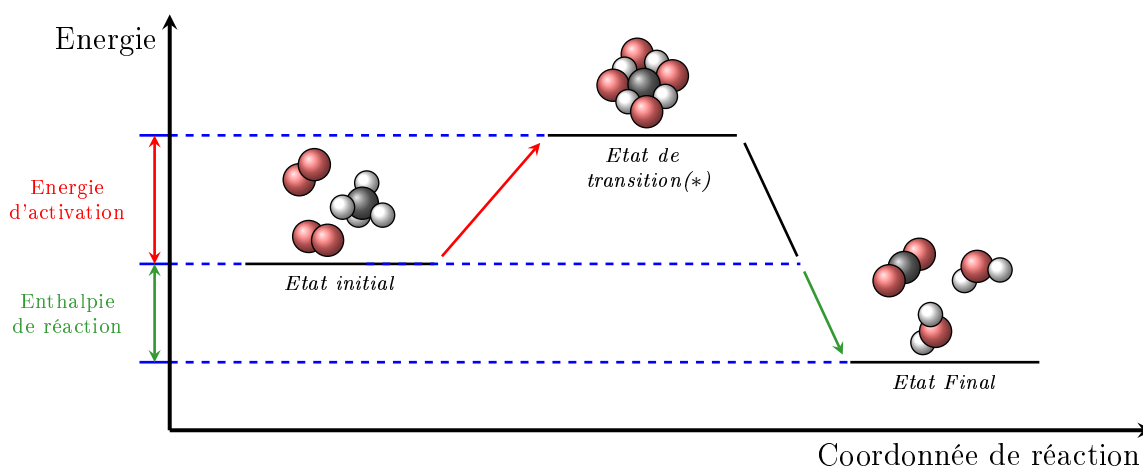


Figure 6 – Schéma de la variation de l'énergie au cours d'une réaction chimique caractéristique, ici $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. (*) : illustration non représentative de la réalité

Loi de Troe : loi permettant de prendre en compte l'influence de la pression sur la constante cinétique. Ainsi à partir d'une mesure à basse pression, la valeur de la constante cinétique pour des pressions plus importantes peut être obtenue. La loi est de la forme :

$$k = \frac{k_0 \cdot M}{1 + \frac{k_0 \cdot M}{k_\infty}} \times F \quad F = C_5 \left(1 + \left[\log_{10} \left(\frac{k_0 \cdot M}{k_\infty} \right) \right]^2 \right)^{-1} \quad (1.9)$$

- Avec - M : la concentration du milieu ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)
- F : le facteur d'élargissement calculé à partir du paramètre C_5
- k_0 et k_∞ : de la forme $C_1(T/300)^{-C_2}$ et $C_3(T/300)^{-C_4}$
- C_i : $i = 1$ à 5 , paramètres spécifiques à la réaction

La figure 7 illustre l'évolution de la constante cinétique en fonction de la pression, telle que la décrit la loi de Troe.

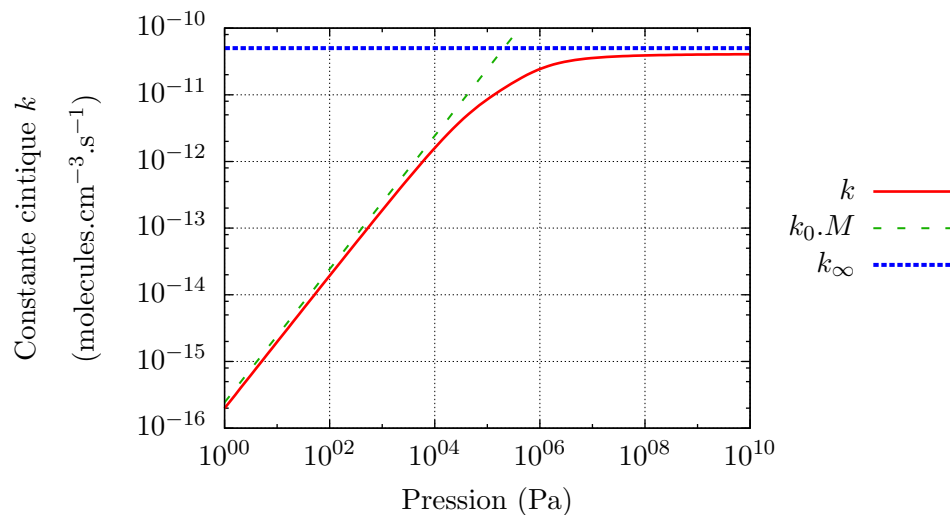


Figure 7 – Variation de la constante cinétique en fonction de la pression d'après la loi de Troe

La valeur de M peut être obtenue par la loi des gaz parfaits :

$$PV = nRT \quad \rightarrow \quad M = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad (1.10)$$

En conditions atmosphériques standards ($P = 10^5$ Pa, $T = 298$ K), M a une valeur d'environ $40,36 \text{ mol.m}^{-3}$, soit $2,43 \times 10^{19} \text{ moléculaires.cm}^{-3}$.

Loi de type RCFE : Reactions Calculated From Equilibria, décrit la constante cinétique à l'aide de six paramètres. Elle peut se trouver sous la forme :

$$k = C_5 \times \exp\left(\frac{-C_6}{T}\right) \times \frac{k_0 \cdot M}{1 + \frac{k_0 \cdot M}{k_\infty}} \times 0.6 \left(1 + \left[\log_{10}\left(\frac{k_0 \cdot M}{k_\infty}\right)\right]^2\right)^{-1} \quad (1.11)$$

Avec - k_0 et k_∞ : de la forme $C_1(T/300)^{-C_2}$ et $C_3(T/300)^{-C_4}$
 - C_i : paramètres spécifiques à la réaction

1.1.2 Réactions de photolyse

Le phénomène de photolyse est initié par l'absorption d'un photon $h\nu$ par une molécule AB entraînant sa transition vers un état excité noté AB^* :



La molécule excitée est alors susceptible d'évoluer selon différents processus physiques ou chimiques :

- luminescence : $AB^* \rightarrow AB + h\nu$ émission d'un photon
- quenching : $AB^* + M \rightarrow AB + M$ collisions avec les molécules du milieu
- ionisation : $AB^* \rightarrow AB^+ + e^-$ émission d'un ou plusieurs électrons
- ...

La photolyse correspond à la rupture des liaisons chimiques de la molécule, menant à sa dissociation en plusieurs espèces radicalaires. Ainsi la réaction globale peut se mettre sous la forme :



- Avec
- AB : la molécule initiale
 - AB^* : la molécule initiale excitée
 - $h\nu$: le photon incident
 - A^\bullet et B^\bullet : les radicaux produits

1.1.2.1 Energie du photon incident

La réaction de photolyse n'est possible que si le photon incident possède suffisamment d'énergie pour rompre la liaison entre A et B. Cette énergie est fonction de la longueur d'onde du photon, tel que le décrit la relation suivante :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.14)$$

- Avec
- E : l'énergie du photon incident ($J = \text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$)
 - h : la constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
 - ν : la fréquence de l'onde électromagnétique équivalente au photon (s^{-1})
 - c : la célérité de la lumière ($3,0 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)
 - λ : la longueur d'onde du photon incident (m)

1.1.2.2 Section efficace d'absorption

Pour que la réaction de photolyse ait lieu, il faut également que le photon rentre en contact avec la molécule en question.

La probabilité d'une telle rencontre s'appelle la section efficace d'absorption, notée σ , elle s'exprime généralement en $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$. Sa valeur peut être obtenue expérimentalement à l'aide de la loi de Beer-Lambert :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \times \exp(-\sigma(\lambda) \cdot [AB] \cdot L) \quad (1.15)$$

$$\sigma(\lambda) = \frac{1}{[AB] \cdot L} \times \ln \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right)$$

- Avec
- $I_0(\lambda)$: le flux incident de photon de longueur d'onde λ ($\text{photon} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
 - $I(\lambda)$: le flux transmis ($\text{photon} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
 - $[AB]$: la concentration de l'espèce AB (en $\text{molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$)
 - $[L]$: le trajet optique (cm)

1.1.2.3 Rendement quantique primaire

L'absorption par une molécule d'un photon dont l'énergie est suffisante ne conduit pas forcément à sa destruction par photolyse. La probabilité que la réaction de photolyse se produise est appelée le rendement quantique primaire, noté $\Phi(\lambda)$, il est exprimé en $\text{molécules} \cdot \text{photon}^{-1}$.

D'un autre point de vue, $\Phi(\lambda)$ correspond au nombre moyen de molécules subissant la photolyse par photon de longueur d'onde donnée. Sa valeur est donc comprise entre 0 et 1.

Avec la section efficace et le rendement quantique, il est alors possible de calculer la probabilité de photolyse par photon incident, via la relation suivante :

$$P_{photo}(\lambda) = \sigma(\lambda) \times \Phi(\lambda) \quad (1.16)$$

Avec $P_{photo}(\lambda)$: la probabilité qu'un photon de longueur d'onde λ provoque une réaction de photolyse ($\text{cm}^2 \cdot \text{photon}^{-1}$)

1.1.2.4 Flux actinique

Dans le but de déterminer la vitesse d'une réaction de photolyse, il est nécessaire de connaître la quantité totale de photons susceptibles de provoquer les réactions de photolyse. Pour cela, le flux actinique (ou flux sphérique) est utilisé, il est noté $F(\lambda)$, et s'exprime en $\text{photons} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$.

Connaissant $F(\lambda)$, il est possible de calculer la quantité totale de réactions de photolyse provoquées par l'ensemble des photons d'une longueur d'onde donnée, via la relation suivante :

$$\begin{aligned} N_{photo}(\lambda) &= P_{photo}(\lambda) \times F(\lambda) \\ &= \sigma(\lambda) \times \Phi(\lambda) \times F(\lambda) \end{aligned} \quad (1.17)$$

Avec $N_{photo}(\lambda)$ le nombre de réactions de photolyse provoquées par les photons de longueur d'onde λ et par unité de temps ($s^{-1} \cdot nm^{-1}$)

Le flux actinique dépend d'un grand nombre de paramètres tels que la situation géographique (latitude, longitude, altitude), les conditions atmosphériques (couverture nuageuse, niveau de pollution), la date et l'heure de la journée, ou encore la nature du sol (albedo).

Des modèles permettant de calculer leurs profils en fonction de ces paramètres sont disponibles dans la littérature, tels que le modèle TUV (Tropospheric Ultraviolet and Visible radiation model, [7]).

1.1.2.5 Calcul du taux de photolyse

Le taux de photolyse traduit le nombre total de réactions de photolyse pour la molécule considérée, par unité de temps. Il se note J , s'exprime en s^{-1} et correspond à l'intégrale suivante :

$$\begin{aligned} J &= \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} N_{photo}(\lambda) \cdot d(\lambda) \\ &= \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot d(\lambda) \end{aligned} \quad (1.18)$$

Avec λ_1 et λ_2 : les bornes du spectre de longueurs d'onde permettant la réaction de photolyse, en nm

En comparant avec les réactions thermiques, le taux de photolyse correspond à la constante cinétique d'une réaction d'ordre 1. Pour un volume constant, la vitesse de la réaction de photolyse de l'espèce AB peut se mettre sous la forme :

$$v = \frac{-d[AB]}{dt} = J_{AB} \times [AB] \quad (1.19)$$

- Avec - $[AB]$: la concentration de l'espèce AB ($mol \cdot m^{-3}$)
- $d[AB]$: la variation de $[AB]$ ($mol \cdot m^{-3}$)
- dt : l'intervalle de temps (s)
- v : la vitesse de la réaction ($mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$)
- J_{AB} : le taux de photolyse de la réaction (s^{-1})

1.2 Principe et outils des simulations 0D

L'objectif principal du travail de thèse est de comprendre la réactivité de l'iode une fois qu'il est relâché dans l'environnement. Cependant le mécanisme réactionnel peut s'avérer très complexe, faisant intervenir un nombre important d'espèces et de réactions photochimiques (voir chapitre 2).

De plus, la composition chimique de l'atmosphère est très variable, avec l'évolution continue des niveaux de pollution, le cycle journalier de la photolyse, les changements météorologiques... Ces divers aspects rendent la compréhension de la réactivité difficile, de par le nombre de paramètres mis en jeu mais également du point de vue de la modélisation où les temps de calculs peuvent rapidement devenir conséquents.

C'est dans l'idée de mieux appréhender le comportement global de l'iode que les simulations 0D en box-model ont été réalisées. Ces calculs vont mettre en jeu les phénomènes de photochimie uniquement (réactions thermiques et de photolyse) en faisant abstraction des autres processus atmosphériques (transport, dépôts, nucléation, ...), permettant ainsi une étude centrée sur la réactivité.

Les résultats de simulation attendus sont l'évolution de la quantité de chacune des espèces au cours du temps dans un volume donné, en fonction de certains paramètres représentant l'atmosphère (figure 8). Il faut ainsi définir les concentrations initiales (CI) des espèces atmosphériques (air, polluants, ...), la température, la pression, les apports en polluants (émissions) et enfin un terme source pour l'iode (quantité, forme, spéciation).

Enfin les réactions doivent être renseignées, avec la définition des réactifs et des produits ainsi que les paramètres cinétiques associés.

Afin de mener à bien ces simulations 0D, le code de calcul ASTEC [8] (Accident Source Term Evaluation Code) développé au sein de l'IRSN a été choisi. Il a pour but de modéliser l'intégralité d'un scénario accidentel sur un réacteur nucléaire et permet *in fine* d'évaluer le terme source résultant de l'accident.

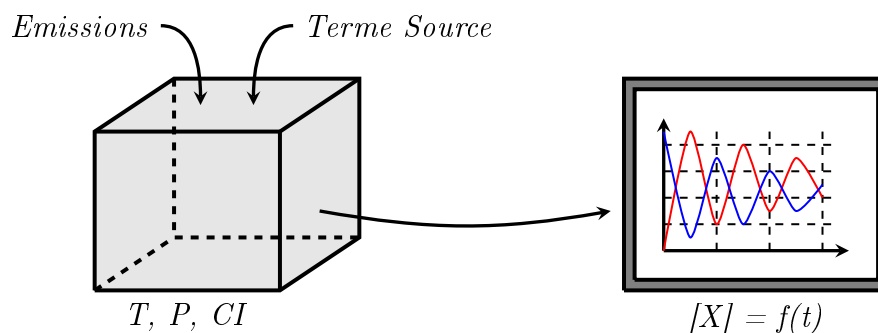


Figure 8 – Schéma de principe des simulations 0D

ASTEC est divisé en plusieurs modules spécifiques, avec en particulier le module SOPHAEROS traitant le transport et la chimie des radionucléides dans le circuit primaire. Ce module a été utilisé car il comporte un solveur chimique basé sur la méthode de Newton-Raphson [9].

Cependant ASTEC permet la modélisation des phénomènes se déroulant dans les différentes parties d'un réacteur nucléaire, mais n'est pas adapté aux conditions atmosphériques avec en particulier les réactions de photolyse qui ne sont pas traitées. La gestion de ces réactions a alors été implémentée dans le module SOPHAEROS, étendant les possibilités du code au delà de l'enceinte de confinement.

Les taux de photolyse doivent cependant être calculés au préalable en fonction de la localisation et de la date de la modélisation, ils ne sont pas déterminés par le code lui-même car cela nécessite l'implémentation d'un modèle de flux actinique.

1.3 Principe et outils des simulations 3D

Dans une seconde partie de la thèse, la réactivité de l'iode a été étudiée dans les conditions réelles de l'atmosphère. Pour cela, un modèle 3D de chimie-transport (CTM) a été employé, par l'intermédiaire de la plateforme de calcul Polyphémus et le code Polair3D.

Cette plateforme est développée par le CEREА (Centre d'Enseignement et de Recherche en Environnement Atmosphérique, [10]), et permet la modélisation à la fois du transport et de la chimie des espèces atmosphériques, dans le cadre d'études sur la qualité de l'air.

L'intérêt principal de la plateforme Polyphémus est qu'elle comporte différents modèles traitant le transport (eulérien 3D, bouffées, panaches gaussiens, lagrangiens à particules). De plus, il est possible d'ajouter des sources d'émission tel qu'un rejet radioactif, via la définition d'un point source ou par un modèle hybride de type "Plume-in-Grid". Enfin le mécanisme réactionnel utilisé lors du calcul peut être défini manuellement, ce qui permet d'inclure les réactions de l'iode.

Les simulations 3D ont été réalisées avec le code de calcul Polair3D-Chemistry basé sur un modèle de maille eulérien. C'est un logiciel offline, les données nécessaires aux calculs sont précalculées à l'aide de différents programmes spécifiques. L'organisation de la plateforme autour de Polair3D-Chemistry est illustrée dans la figure 9, les programmes, préprocesseurs et données brutes sont détaillés ci-après.

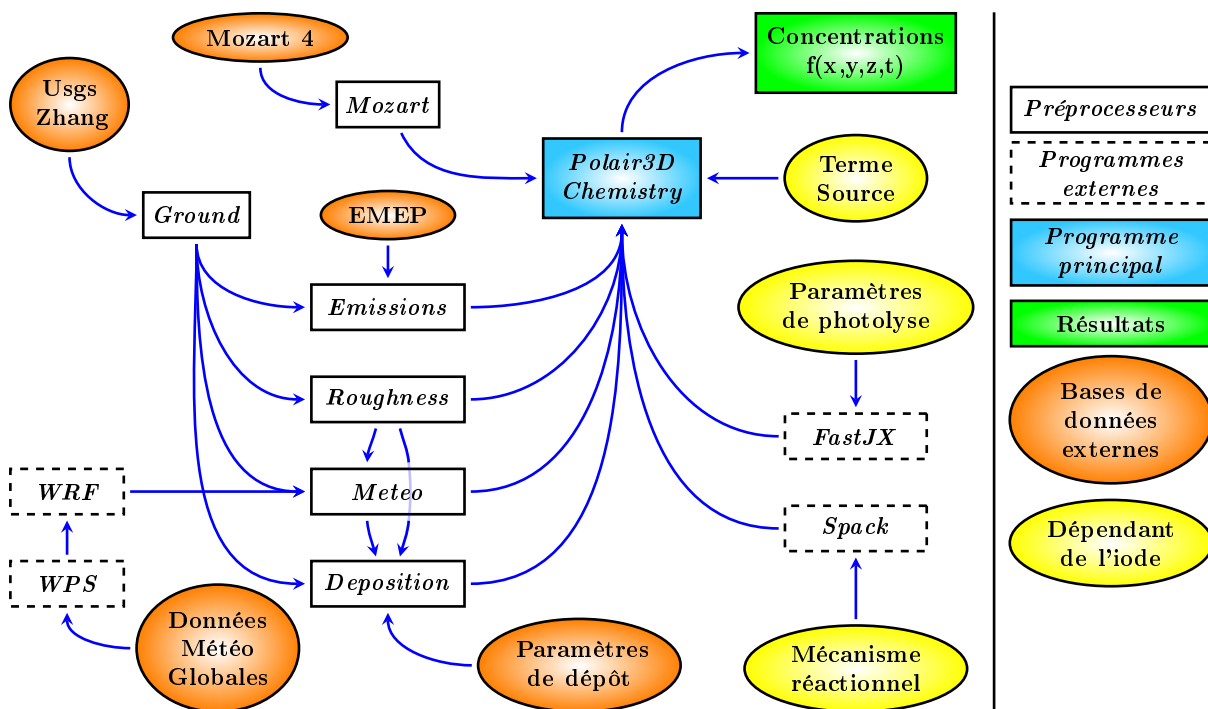


Figure 9 – Organisation de la plateforme Polyphémus autour du code de calcul Polair3D-Chemistry

Usgs, zhang : Description de la couverture du sol, suivant 24 catégories pour le format USGS (United State Geological Survey, [11]), et 14 pour le format Zhang [12].

Mozart 4 : Concentrations issues des calculs MOZART (Model for OZone And Related chemical Tracers, [13]). Ces données permettent de fixer les conditions initiales et aux limites du domaine avec les concentrations des différents constituants de l'atmosphère, tels que l'ozone, les NO_x ou les principaux COV.

EMEP : Cadastre des émissions de polluants issu des données EMEP (European Monitoring and Evaluation Program, [14]). Les polluants y sont regroupés en catégories (NO_x , SO_x , ...), et suivant différentes sources (anthropiques, biogéniques, ...).

Données Météo Globales : Données météorologiques réanalysées [15], ensuite traitées et affinées par WRF (Weather Research & Forecasting models, [16]) et WPS (WRF Processing System) pour correspondre au domaine.

Paramètres de dépôt : Constantes spécifiques à chaque espèce (diffusivité, réactivité, constante de Henry, ...), utilisées pour calculer les vitesses de dépôt.

Mécanisme réactionnel : Liste des réactions thermiques et de photolyse avec leurs paramètres cinétiques. Cette liste est traitée par le programme SPACK (Simplified Pre-processor for Atmospheric Chemical Kinetics, [17]), qui convertit les données sous la forme d'un module pour Polair3D-Chemistry.

Paramètres de photolyse : Valeurs de sections efficaces et rendements quantiques des réactions de photolyse permettant le calcul des taux de photolyse par le programme FastJX [18].

Terme Source : Description de la source d'iode (coordonnées, débit, forme, spéciation, modèle d'injection).

Polair3D-Chemistry est un modèle eulérien, il s'appuie ainsi sur un maillage en trois dimensions du domaine étudié, comme l'illustre la figure 10.

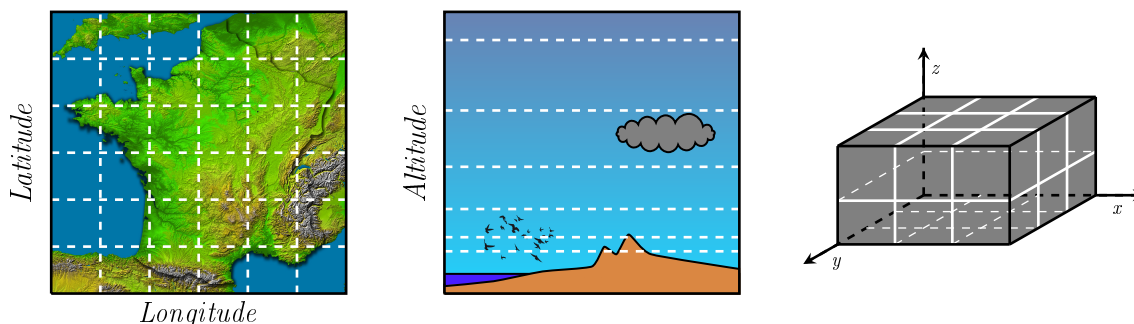


Figure 10 – Discrétisation spatiale du domaine étudié

Le code résout ensuite au cours du temps le système d'équations de chimie-transport pour chaque espèce i dans chaque maille du domaine :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + V_x \frac{\partial C_i}{\partial x} + V_y \frac{\partial C_i}{\partial y} + V_z \frac{\partial C_i}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) + R(C_1, C_2, \dots, C_n, T) + S(x, y, z, t) - L(x, y, z, t)$$

- Avec
- C_i : la concentration moyenne de l'espèce i dans la maille
 - $V_x, V_y, \text{ et } V_z$: les composantes spatiales du vecteur de vitesse du vent : advection
 - $K_x, K_y \text{ et } K_z$: les composantes du tenseur de la diffusivité turbulente : diffusion
 - R : la production ou destruction par réaction (thermique, photolyse)
 - S : les sources (rejets d'iode, émissions de polluants)
 - L : les pertes (dépôts secs et humides)
 - T : la température
 - n : le nombre total d'espèces chimiques

En ce qui concerne la modélisation du terme source d'iode, la plateforme Polyphémus permet différents modes de rejet.

Le mode "Point source" correspond à une injection directe dans la maille, la quantité mise en jeu est dans ce cas instantanément disponible dans l'intégralité de la maille, le transport est alors possible vers les mailles voisines. Ce mode a été utilisé tout au long des simulations.

Le mode "Plume-in-Grid" permet quant à lui de traiter le rejet sous la forme d'un ensemble de bouffées gaussiennes constituant un panache, qui se développe indépendamment jusqu'à atteindre une taille définie où il est introduit dans le maillage global. Ce mode ne sera pas employé dans les simulations car il décrit la dispersion à l'échelle locale, or les travaux réalisés concernent l'étude du comportement de l'iode sur un territoire plus étendu comme les territoires français et japonais.

Chapitre 2

Constitution du mécanisme réactionnel de l'iode dans l'atmosphère

La première étape des travaux a été d'élaborer un mécanisme réactionnel de l'iode dans l'atmosphère. Cette étape a consisté à rassembler le maximum d'informations concernant la réactivité de l'iode, c'est à dire des réactions chimiques ou de photolyse accompagnées de leurs données cinétiques.

Ce chapitre présente les connaissances acquises au cours de la revue bibliographique, au niveau de la réactivité de l'iode en général ainsi que le comportement global de la chimie atmosphérique. Le mécanisme réactionnel de l'iode alors constitué est présenté ainsi que les incertitudes associées.

Sommaire

2.1	Revue bibliographique	45
2.1.1	Contexte nucléaire	45
2.1.2	Contexte atmosphérique	47
2.2	Chimie atmosphérique	51
2.2.1	Origine des polluants atmosphériques	51
2.2.2	La réactivité des polluants atmosphériques	53
2.2.3	Le mécanisme RACM	54
2.3	Mécanisme réactionnel de l'iode	55
2.3.1	Stratégie de collecte des réactions	55
2.3.2	Couplage avec le mécanisme RACM	56
2.3.3	Détermination des taux de photolyse	58
2.3.4	Schéma de la réactivité de l'iode gazeux	61
2.3.5	Récapitulatif du mécanisme réactionnel de l'iode	64

2.1 Revue bibliographique

Afin de constituer le mécanisme réactionnel de l'iode dans l'atmosphère, une large recherche bibliographique a été réalisée autour de la réactivité de l'iode. La stratégie a été de compiler et d'analyser l'ensemble des données disponibles sur la réactivité de l'iode, permettant alors la constitution d'un mécanisme réactionnel le plus complet possible.

Les publications traitant de cette réactivité proviennent principalement de deux domaines bien distincts, la sûreté nucléaire d'un côté, la recherche en climatologie et en pollution atmosphérique de l'autre.

2.1.1 Contexte nucléaire

Dans le cadre de la sûreté nucléaire, l'objectif principal est de déterminer quelles seront les conséquences radiologiques à l'issue d'un accident sur une installation. Dans ce but, il est nécessaire de connaître le plus précisément possible la phénoménologie de l'accident, depuis l'évènement initiateur jusqu'au relâchement dans l'atmosphère (terme source).

Parmi les phénomènes impliqués, la réactivité des radioéléments au cours de leur transport est étudiée car elle peut avoir des conséquences importantes sur le terme source. Ces études sont notamment réalisées à l'IRSN, ce qui a facilité leur compilation.

Concernant l'iode durant un scénario de perte de refroidissement (*cf.* Introduction, section 2), les radioéléments sont tout d'abord transportés depuis le coeur du réacteur vers le circuit primaire. L'iode réagit alors avec l'eau et l'hydrogène présents, et plus généralement avec les espèces chimiques issues de la radiolyse de l'eau et de l'air. Dans le but de connaître la spéciation de l'iode en cas de rejet, l'IRSN a mené des études autour de cette réactivité, avec des calculs de chimie théorique [19] ou des programmes expérimentaux tels que CHIP [20] ou GAEC [21].

Dans la continuité du scénario accidentel, l'iode peut se retrouver dans l'enceinte de confinement. Il peut alors réagir avec des espèces organiques issues de la dégradation des huiles, joints, résines, isolants ou peintures présents dans l'enceinte, ajoutant des espèces organiques au mécanisme réactionnel de l'iode étudié par l'IRSN.

Par la suite, le terme de "système élémentaire" sera employé pour décrire les espèces impliquées dans le mécanisme étudié. Ainsi le système élémentaire {I-H-O-N} correspond à l'ensemble des espèces formées à partir d'atomes d'iode, d'hydrogène, d'oxygène et/ou d'azote. Le système {I-H-O-N-C} inclut quant à lui les espèces organiques.

Les connaissances de la réactivité de l'iode en phase gazeuse peuvent être schématisées dans la figure 11.

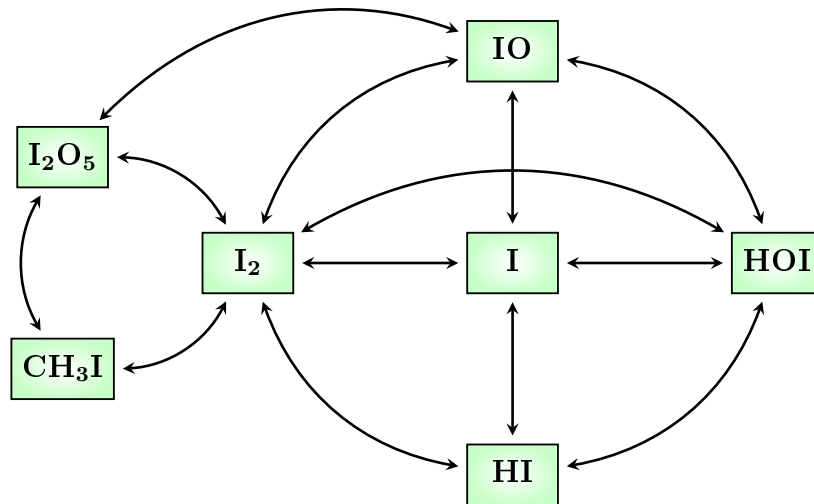


Figure 11 – Schéma simplifié de la réactivité lors d'un scénario accidentel, pour le système élémentaire {I-H-O-C}

Les conditions de température et de pression dans les installations nucléaires sont relativement extrêmes par rapport aux conditions atmosphériques. En effet, les températures peuvent varier de 20°C dans l'enceinte à plus de 1400°C dans la branche chaude du circuit primaire. La pression également s'étend sur une large gamme de variation, de quelques bars dans l'enceinte de confinement jusqu'à plusieurs dizaines de bars dans le circuit primaire.

Cependant les données cinétiques disponibles dans le cadre nucléaire restent utilisables pour une modélisation dans l'atmosphère, les constantes cinétiques étant généralement exprimées sous les formes d'Arrhénius à deux ou trois paramètres dépendantes de la température (*cf.* paragraphe 1.1).

2.1.2 Contexte atmosphérique

De nombreuses études ont été réalisées afin de déterminer l'impact de l'iode dans les domaines de la qualité de l'air ou de la climatologie. L'iode naturellement présent dans l'atmosphère est majoritairement relâché par les océans, en grande partie lors de l'exposition des algues à marée basse. L'iode ainsi libéré est sous forme I_2 ou de composés organiques halogénés (C_xH_yIX , $X = I, Cl, Br$).

Le tableau 1 présente les gammes de concentrations de différentes espèces iodées mesurées à diverses localisations (Saiz-Lopez & al., 2012, [4]). L'iode naturel est ainsi présent dans l'atmosphère avec des teneurs de l'ordre du ppt pour les espèces organiques et jusqu'à quelques centaines de ppt pour les espèces inorganiques.

Espèces Iodées	Teneur (ppt)	
	Minimum	Maximum
I_2	4,00	300
I	10,0	22
OIO	3,00	27
IO	0,40	54
CH_3I	0,43	3,78
CH_2I_2	0,01	0,46
C_2H_5I	0,06	0,46
1- C_3H_7I	0,18	0,20
2- C_3H_7I	0,47	2,00
CH_2ICl	0,04	1,42
CH_2IBr	0,01	0,08

Tableau 1 – Gammes de concentrations des espèces iodées [4]

L'iode étant un halogène, il est capable de réagir fortement avec les espèces présentes dans l'environnement. La réactivité de l'iode dans l'atmosphère marin d'après Saiz-Lopez est rappelée dans la figure 5-*bis*.

Ce schéma permet d'observer le rôle central des radicaux I et IO qui réagissent avec les polluants (O_3 , NO_x) et mènent à la formation des aérosols (HI, HOI, HIO_3 , OIO) et des particules ultra-fines (I_xO_y), sachant que le distinguo est purement formel à ce niveau.

Cependant, ce mécanisme est incomplet. En effet, les connaissances sur la réactivité de l'iode avec les composés organiques volatils restent encore très limitées, tout comme celles concernant la réactivité des particules d'iode.

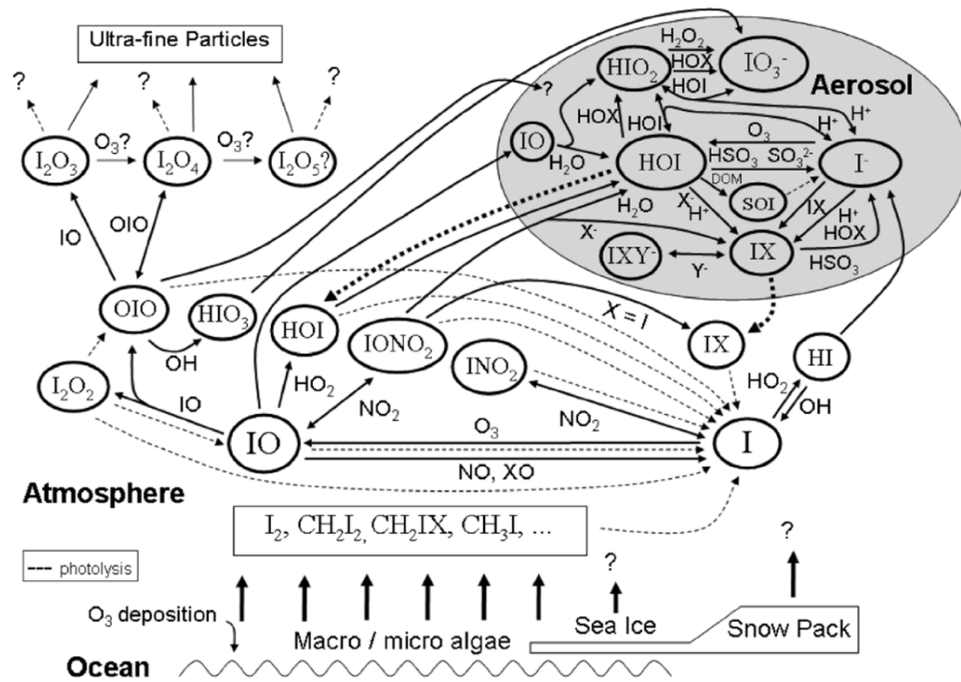


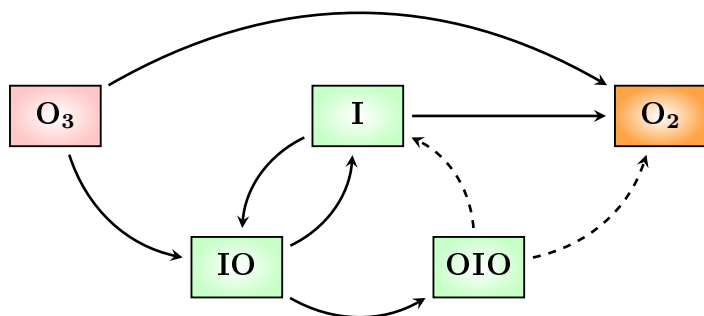
Figure 5-bis – Schéma simplifié de la photochimie de l'iode en atmosphère marine [4]

Comme mentionné précédemment, un premier contexte d'étude de la chimie de l'iode dans l'atmosphère concerne la climatologie et en particulier la destruction de l'ozone. Celle-ci a été étudiée dans la couche limite polaire (Calvert & al., 2004, [22]) et dans la couche limite marine (Vogt & al., 1999, [23]).

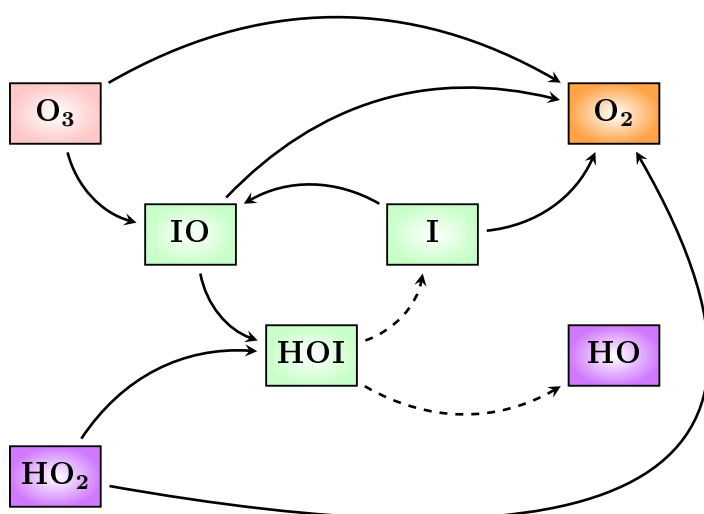
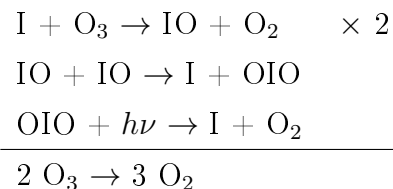
A travers ces différentes études, trois cycles catalytiques de destruction de l'ozone par l'iode ont été mis en avant (Mahajan & al., 2009, [24]). Ces cycles sont détaillés dans la figure 12.

La réaction de I avec O_3 permet d'initialiser chacun des cycles, le radical I étant issu de la photolyse des espèces iodées durant la journée. L'ozone est ainsi consommé pour former le radical IO , qui réagit ensuite suivant les conditions de pollution.

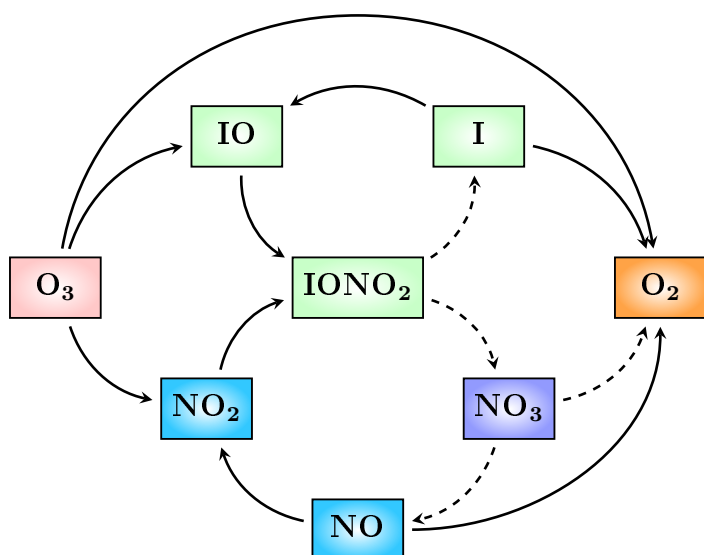
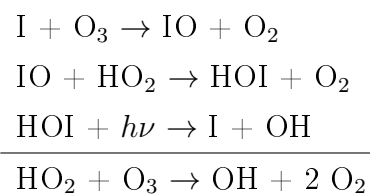
Dans une atmosphère peu polluée avec faible concentration de NO_x et de COV (cycle 1), IO réagit avec lui-même pour former OIO qui se détruit alors par photolyse pour reformer I . En présence de COV (cycle 2), le radical HO_2 est formé (*cf.* paragraphe 2.2.2.2), il réagit alors avec IO pour former HOI , redonnant I par photolyse. Enfin pour un forte concentration en NO_x (cycle 3), IO réagit avec NO_2 pour former $IONO_2$, qui donne lui aussi I par photolyse. La destruction de l'ozone catalysée par l'iode est ainsi présente pour différentes conditions de pollution.



Cycle 1



Cycle 2



Cycle 3

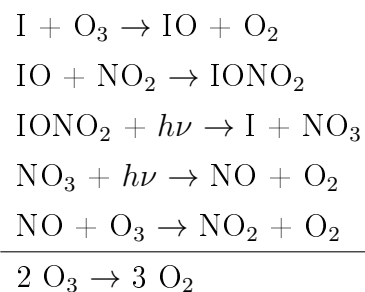


Figure 12 – Cycles catalytiques de destruction de l'ozone [24]

D'autre part, il a été montré que l'iode influe sur les ratios NO/NO₂ [25, 26, 27] et OH/HO₂ [25, 26, 27, 28], ce qui a pour conséquence une modification de la chimie dans l'atmosphère. En effet, le radical OH est l'espèce centrale gouvernant la réactivité atmosphérique (COV, NO_x, O₃, ...), les niveaux de NO et NO₂ déterminent quant à eux le comportement des polluants (*cf.* section 2.2).

Des campagnes de mesures sur le terrain ont par ailleurs mis en évidence la présence de particules ultra-fines dans l'atmosphère (3 – 10 nm), dont la formation a été corrélée aux cycles des marées, et donc au relâchement de l'iode.

Cette corrélation a par la suite été confirmée expérimentalement [29, 30, 31, 32]. Ces particules proviennent ainsi de la recombinaison des espèces IO et OIO, formant des oxydes d'iode successifs de type I_xO_y.

Enfin des mesures ont montré la présence d'aérosols iodés dans l'atmosphère, avec des concentrations allant de 0,08 ng.m⁻³ (pôle sud, [33]) à plus de 20 ng.m⁻³ (Irlande, [34]).

Les études réalisées jusqu'à présent ont permis de mettre en avant les transformations physico-chimiques de l'iode dans l'atmosphère. Il apparaît en particulier une forte réactivité de l'iode avec les polluants atmosphériques O₃ et NO_x.

2.2 Chimie atmosphérique

Au travers de nombreuses études, l'importance des réactions entre l'iode et les espèces atmosphériques a été établie, il est donc indispensable de prendre en compte cette réactivité lors des modélisations.

Pour cela, les données disponibles dans la littérature sont vastes, la qualité de l'air étant largement considérée par la communauté scientifique dont le but principal est l'étude du comportement des polluants atmosphériques tels que les oxydes d'azote (NO_x), les composés organiques volatils (COV), l'ozone (O_3), ou les particules ($\text{PM}_{2.5}$, PM_{10}).

Ces espèces peuvent entraîner des effets néfastes sur la santé (augmentation des risques de bronchites chroniques, de difficultés respiratoires, de maladies cardio-vasculaires, ...). Les études de qualité de l'air ont pour but de prédire l'évolution des taux de pollution, permettant alors de limiter l'impact sanitaire via différentes actions visant à diminuer les émissions de polluants lorsque certains seuils sont dépassés.

2.2.1 Origine des polluants atmosphériques

Les polluants atmosphériques se divisent en deux catégories, avec d'une part les polluants primaires directement relâchés depuis les sources d'émission (NO_x , COV), et d'autre part les polluants secondaires formés à l'issue de réactions photochimiques tels que l'ozone par exemple.

2.2.1.1 Emissions des NO_x

Les NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) sont principalement émis sous forme de NO , de 80 à 95 % d'après Chevalier & *al.* (2007, [35]). Dans la troposphère (partie de l'atmosphère au contact du sol, jusqu'à 15 km d'altitude), ils sont produits à 75 % par des sources anthropiques lors de la combustion à haute température des hydrocarbures et de la biomasse (moteurs thermiques, industries, ...). Les sources naturelles correspondent à la production par les éclairs, le transport depuis la stratosphère (couche au dessus de la troposphère, jusqu'à 50 km d'altitude), et les émissions par les sols et les océans.

Les NO_x ont une forte réactivité photochimique dans la troposphère, leur durée de vie varie de 6 heures au niveau du sol jusqu'à 10 jours à la tropopause (limite entre troposphère et stratosphère). De manière plus générale, les NO_x sont au centre d'un cycle réactionnel impliquant d'autres formes d'oxydes d'azotes, notés NO_y (NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , HNO_x , nitrates organiques). Ce cycle est illustré en figure 13, construit à partir du mécanisme RACM [36] (*cf.* paragraphe 2.2.3). Le schéma met en avant le caractère central des NO_x (NO et NO_2), ainsi que les nombreux échanges possibles entre les différentes espèces azotées.

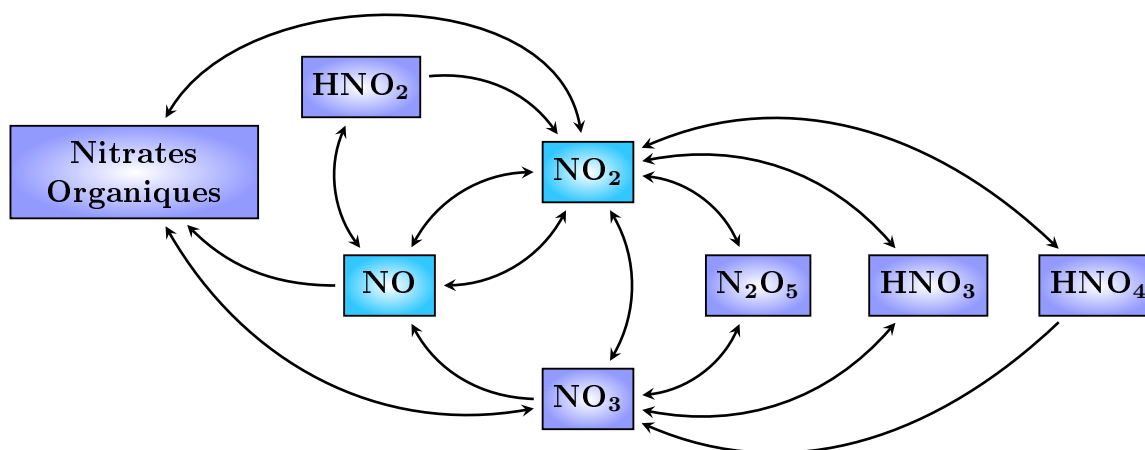


Figure 13 – Schéma simplifié de la réactivité des oxydes d'azote [36]

2.2.1.2 Emissions des COV

Les COV sont en majorité émis depuis les sources naturelles (90 %), principalement sous formes d'isoprène et de terpène [35]. Les 10 % issus des sources anthropiques résultent de la combustion des hydrocarbures et de la biomasse ou d'installations industrielles.

Les COV représentent une large variété d'espèces organiques ayant des durées de vie très différentes dans l'atmosphère, comme l'indique les valeurs présentées dans le tableau 2. Cette durée de vie correspond au temps de séjour moyen de l'espèce dans l'atmosphère depuis sa production jusqu'à sa destruction, elle est généralement liée à la réactivité du composé avec le radical OH.

Composés	Temps de vie
acétone	53 jours
méthanol	12 jours
propane	10 jours
benzène	9,4 jours
toluène	1,9 jours
éthène	1,4 jours
formaldéhyde	1,2 jours
m-xylène	5,9 heures
propène	5,3 heures
méthacroleïne	4,1 heures
α -pinène	2,6 heures
d-limonène	50 minutes

Tableau 2 – Temps de vie des COV [37]

2.2.2 La réactivité des polluants atmosphériques

L'étude de la réactivité des polluants atmosphériques peut s'avérer très complexe car elle fait intervenir un grand nombre d'espèces chimiques, avec des répartitions très variables suivant la localisation (zones urbaines, zones rurales, proximité de forêts).

2.2.2.1 Réactivité en atmosphère propre

Il est question d'atmosphère propre lorsqu'il y a peu ou pas d'émission de COV. Il apparaît dans ce cas un équilibre dynamique entre O_3 , NO et NO_2 (cycle de Leighton). Celui-ci est illustré dans le schéma de la figure 14. Durant la journée (photolyse), ce cycle réactionnel a un bilan nul, il est appelé cycle photo-stationnaire.

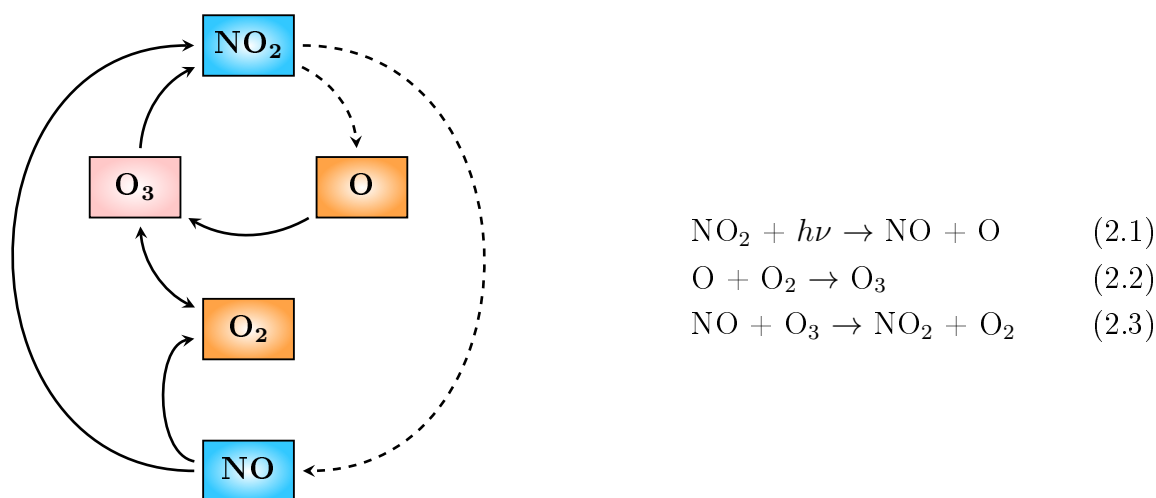


Figure 14 – Réactivité des polluants en atmosphère propre

2.2.2.2 Réactivité en atmosphère polluée

En présence de COV (atmosphère polluée), le cycle présenté dans le paragraphe précédent (figure 14) est perturbé. Les COV, principalement composés de CO et d'hydrocarbures (RH) réagissent avec le radical OH, et en présence d' O_2 vont respectivement former du CO_2 et des peroxydes organiques RO_2 , ainsi que HO_2 (réactions 2.4 et 2.5).

Le radical OH provient de l'oxydation des hydrocarbures, de la photolyse des composés organiques oxygénés ou celle de l'ozone. Il est également produit suite à la réaction du radical HO_2 avec NO (réaction 2.6).

De manière globale, les réactions 2.4 à 2.7 permettent la formation de NO_2 à partir de NO, sans consommer l'ozone qui va ainsi s'accumuler. Le schéma de la figure 15 regroupe la réactivité des polluants, avec les interactions entre les différents cycles menant à l'accumulation de l'ozone.

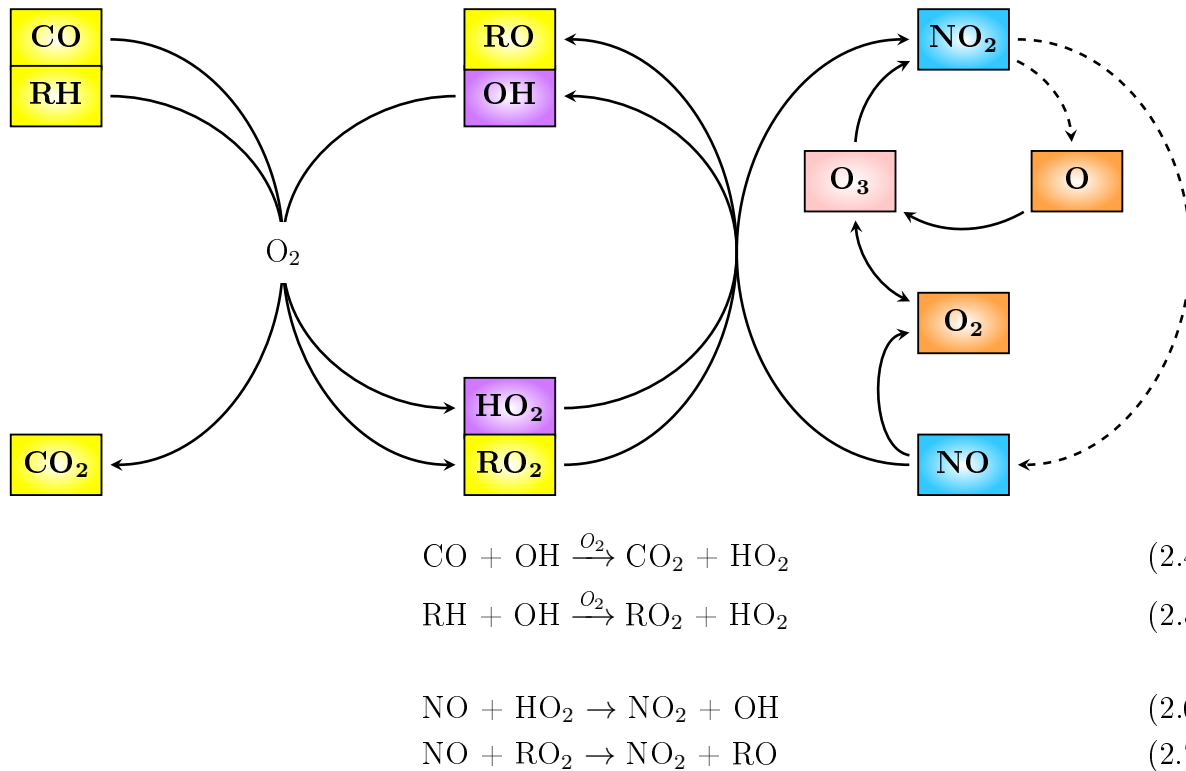
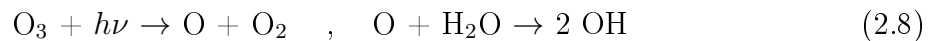


Figure 15 – Réactivité des polluants en atmosphère polluée

L'ozone formé est essentiellement éliminé de l'atmosphère par dépôt sec et photodissociation pour reformer OH (réactions 2.8).



2.2.3 Le mécanisme RACM

La chimie atmosphérique peut s'avérer très complexe car elle fait intervenir un nombre élevé d'espèces. Les paragraphes précédents ont montré que la réactivité de ces espèces atmosphériques est primordiale notamment pour les problématiques de qualité de l'air.

Dans le cadre des simulations numériques réalisées au cours des travaux de thèse, cette réactivité doit être prise en compte. Pour cela, des mécanismes réactionnels sont disponibles dans la littérature, tels que RACM [36], RADM2 [38], ou encore CB05 [39]. Ces mécanismes fonctionnent sur un principe de regroupement des espèces en familles suivant la similarité de leur réactivité avec le radical OH, ce qui simplifie le modèle et permet un gain de temps de calcul considérable.

Parmi ces mécanismes, RACM (Régional Atmospheric Chemistry Mechanism, [36]) a été retenu. Il comporte un total de 237 réactions dont 23 de photolyse, et regroupe les espèces atmosphériques en 72 catégories. L'annexe A.2.1 comporte la définition de ces différentes catégories, les annexes C.3.1 et C.3.2 quant à elles détaillent les données cinétiques des 237 réactions constituant le mécanisme.

2.3 Mécanisme réactionnel de l'iode

La première étape des travaux de thèse a été de constituer un mécanisme réactionnel de l'iode dans l'atmosphère le plus complet possible à partir de l'ensemble des informations disponibles.

Cependant la réactivité atmosphérique est très complexe, avec un nombre important d'éléments et donc d'espèces chimiques, existant sous différentes formes (gaz, particules).

Ainsi dans une première approche, seule la réactivité en phase gazeuse des espèces composées des éléments {I-H-O-N-C} a été considérée. Par la suite et suivant les conclusions de cette thèse, le mécanisme réactionnel pourra être étendu afin d'inclure par exemple d'autres halogènes également présents dans l'atmosphère ou encore les interactions entre les espèces gazeuses et particulaires.

2.3.1 Stratégie de collecte des réactions

Afin de balayer au mieux les connaissances disponibles autour de la chimie de l'iode, les publications mentionnées dans la section (2.2) ont été prises en compte, de même que la base de données IUPAC [40]. Dans le cas d'études présentant une modélisation, les réactions et leurs données cinétiques alors utilisées ont été répertoriées, constituant ainsi une première liste de réactions pour l'iode.

Cependant ces études traitent généralement de l'impact de l'iode sur la réactivité des espèces atmosphériques, mais l'intérêt n'est pas porté sur l'iode lui-même. Les mécanismes employés sont par conséquent réduits, incluant seulement les réactions prédominantes de l'iode pour les conditions atmosphériques étudiées.

A partir de cette première liste de réactions, la totalité des espèces iodées apparaissantes ont été recherchées dans la base de données du NIST [41], qui propose un inventaire des connaissances autour des réactions impliquant l'espèce recherchée. De cette manière, la liste a été complétée par les réactions non utilisées dans les publications, considérées généralement comme ayant un impact plus faible sur la chimie atmosphérique, et en particulier sur l'ozone.

Par ailleurs au cours de la collecte, les données cinétiques spécifiques à une réaction ont pu provenir de sources différentes avec des valeurs parfois en désaccord. Dans ce cas là, des critères de sélection ont été appliqués tels que le suivi des recommandations (IUPAC) ou encore le choix de considérer tout d'abord les données expérimentales, puis celles issues de calculs théoriques, et enfin les approximations.

Au terme de cette première étape, les données cinétiques concernant 246 réactions impliquant l'iode ont été collectées. Elles sont détaillées dans l'annexe C.1 pour la partie inorganique et dans l'annexe B pour la partie organique.

L'étape suivante consiste alors à coupler le mécanisme de la qualité de l'air RACM avec celui qui a été établi pour l'iode.

2.3.2 Couplage avec le mécanisme RACM

Le mécanisme RACM regroupe les espèces organiques en différentes catégories tandis que les espèces inorganiques restent identifiées comme telles. Le couplage des réactions impliquant uniquement des espèces inorganiques (système {I-H-O-N}) ne nécessite donc aucun regroupement.

En ce qui concerne les réactions mettant en jeu des espèces organiques (système {I-H-O-N-C}), il est indispensable de convertir ces espèces suivant le format RACM, et ainsi conserver l'homogénéité du schéma réactionnel. Dans ce but, les catégories IRACM ont été définies pour les espèces iodées organiques.

2.3.2.1 Catégories IRACM

Dans les réactions, les espèces organiques comportant de l'iode (iodocarbones) sont notées RI, les non-iodées sont notées R. Le caractère radicalaire est indiqué par l'ajout du point •. Les espèces organiques sont ainsi distinguées suivant quatre catégories.

Espèces R : Elles correspondent à des familles RACM, elles peuvent ainsi être directement converties.

Espèces R• : Elles sont considérées par le mécanisme RACM mais n'apparaissent cependant pas explicitement dans le mécanisme. En effet, ces espèces sont généralement considérées comme réagissant rapidement avec O₂ pour former des peroxydes, elles sont ainsi prises en compte à travers les différents produits de réaction et constantes cinétiques.

Dans le cas de IRACM, des catégories permettant de prendre en compte ces espèces radicalaires ont été définies, elles correspondent aux catégories RACM pour lesquelles un atome d'hydrogène a été arraché, et sont notées (RACM -H).

Espèces RI : Elles sont décrites par des catégories IRACM construites à partir des familles RACM auxquelles un à trois atomes d'hydrogène ont été substitués par des atomes d'iode. Ces espèces sont de la forme (RACM - x H + x I), avec $x = [1,2,3]$.

Espèces RI[•] : Ces espèces sont issues des formes RI auxquelles un atome d'hydrogène a été arraché. Elles sont de la forme (RACM $-xH +yI$), avec $x = [2,3]$ et $y = x - 1$.

A titre d'exemple, l'espèce CH_3CH_2 est représentée par la catégorie ETH dans RACM. Différentes familles IRACM ont été définies à partir de cette espèce, elles sont décrites dans le tableau suivant :

Espèces	Forme (RACM $-xH +yI$)	Familles IRACM
CH_3CH_2	ETH -H	ETHR
CH_3CH_2I	ETH -H +I	I-ETH
CH_3CHI / CH_2CH_2I	ETH -2H +I	I-ETHR

L'ensemble des catégories IRACM est détaillé dans l'annexe A.2.2.

2.3.2.2 Constitution du mécanisme de l'iode organique

Dans un premier temps, le devenir des espèces R[•] a été implémenté dans le mécanisme. Pour cela, des réactions ont été ajoutées (décomposition thermique, réactions avec O₂), permettant ainsi de décrire en deux étapes ce qui est directement pris en compte dans RACM.

Par la suite, l'ensemble des réactions a été converti suivant les catégories IRACM et RACM, puis le mécanisme final a été construit. Pour cela, les réactions ayant des réactifs identiques ont été regroupées en une seule. La constante cinétique $k(\text{conv})$ associée a été déterminée à partir des constantes initiales $k(\text{ini})$, suivant plusieurs cas.

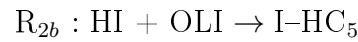
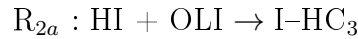
Pour une réaction convertie provenant d'une unique réaction initiale, la constante est celle de la littérature. C'est le cas de la réaction $HI + C_2H_4 \rightarrow CH_3CH_2I$ qui se convertit en $HI + ETE \rightarrow I-ETH$ avec les mêmes paramètres cinétiques k_0 , E_a et α .

Dans les autres cas, la constante est déterminée par la somme des constantes initiales calculées à 298 K. Lorsque les produits des réactions initiales ont des conversions différentes, les coefficients stoechiométriques correspondants sont donnés par le rapport $k(\text{ini})/k(\text{conv})$. Ainsi les différentes voies réactionnelles sont prises en compte par la constante cinétique globale et les coefficients stoechiométriques.

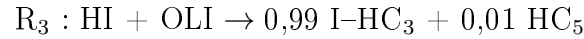
A titre d'exemple, les réactions R_{1a} et R_{1b} ci-dessous sont définies dans la littérature avec des constantes cinétiques calculées à 298 K de respectivement $k_1 = 1,08 \times 10^{-30}$ et $k_2 = 9,75 \times 10^{-33}$ (cm³.molec⁻¹.s⁻¹).



Ces réactions se convertissent sous les formes R_{2a} et R_{2b} dont les réactifs sont identiques.



La réaction finale est alors donnée sous la forme R_3 , dont la constante cinétique k_3 est donnée par la somme $k_1 + k_2 = 1,09 \times 10^{-30}$.



Le coefficient stoechiométrique de HC_3 est issu du ratio $\frac{k_1}{k_3} = \frac{1,08 \times 10^{-30}}{1,09 \times 10^{-30}} = 0,99$.

Celui correspondant à HC_5 est donné par le ratio $\frac{k_2}{k_3} = \frac{9,75 \times 10^{-33}}{1,09 \times 10^{-30}} = 0,01$.

Les détails pour chaque réaction de la littérature ainsi que leur forme convertie sont présentés en annexe B. Le mécanisme IRACM final et les données cinétiques associées sont détaillés dans l'annexe C.2.

2.3.3 Détermination des taux de photolyse

Le mécanisme réactionnel comporte un total de 36 réactions de photolyse (*cf.* annexes C.1.1, C.2.1 et C.3.1). Le calcul des taux de photolyse J fait intervenir le flux actinique $F(\lambda)$ correspondant aux conditions de la modélisation (date, localisation), ainsi que les sections efficaces $\sigma(\lambda)$ et rendements quantiques $\Phi(\lambda)$ spécifiques à chaque réaction, d'après la relation rappelée ci-dessous (*cf.* paragraphe 1.1.2).

$$J = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot d(\lambda) \quad (2.9)$$

Lors des simulations 0D, le solveur chimique utilisé ne détermine pas les taux de photolyse contrairement à la plateforme Polyphémus, il faut ainsi déterminer au préalable les profils suivant les conditions de chaque calcul.

2.3.3.1 Calcul du flux actinique

Les profils de flux actinique ont été récupérés à l'aide de l'outil QuickTUV [7]. Son interface permet d'indiquer l'ensemble des paramètres nécessaires au calcul, tels que l'heure et les coordonnées (latitude, longitude) ou l'angle zénithal, la date, ainsi que la hauteur de la colonne d'ozone (absorption des UV), l'albedo (réflexion du sol), les altitudes du sol et du point d'étude.

L'outil fournit ensuite très rapidement le profil actinique pour les paramètres renseignés sous la forme d'un fichier texte récupérable via un URL spécifique. Le tracé du flux actinique en fonction de la longueur d'onde obtenu pour la localisation de Gravelines, le 13 Août 2013 à midi est présenté dans la figure 16.

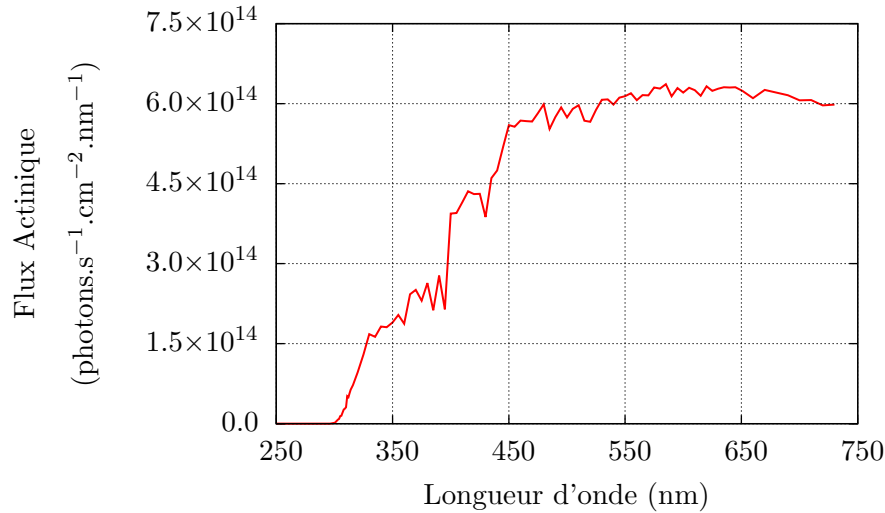


Figure 16 – Profil du flux actinique obtenu via QuickTUV, Gravelines (2,11°E, 51,0°N), 13 Août 2013, 12h00

2.3.3.2 Interpolation des données brutes

Dans la littérature, les données de sections efficaces (σ) et de rendements quantiques (Φ) sont discrétisés sur un domaine de longueurs d'onde spécifique à la réaction considérée (λ_R). Cette discrétisation étant différente de celle obtenue via QuickTUV (λ_Q), il est nécessaire d'effectuer certaines approximations lors du calcul du taux de photolyse.

La première étape consiste à déterminer N_{photo} (nombre de réactions de photolyse à une longueur d'onde donnée) pour chaque λ_R (*cf.* paragraphe 1.1.2), ce qui nécessite l'interpolation de la valeur du flux actinique pour chaque longueur d'onde λ_{Ri} .

La figure 17 illustre la méthode alors utilisée. Les points A et B correspondent aux longueurs d'onde λ_Q encadrant le λ_{Ri} considéré. L'équation de la droite (Eq. 2.10) permet ensuite de calculer le flux actinique correspondant, et donc $N_{photo}(\lambda_{Ri})$ (Eq. 2.11).

Une fois le profil de N_{photo} établi, il doit être intégré sur tout le domaine des longueurs d'onde λ_R . Pour cela, la méthode décrite dans la figure 18 a été appliquée. L'intégrale étant l'aire sous la courbe $N_{photo} = f(\lambda_R)$, celle-ci est découpée en trapèzes, dont la somme des aires fournit une approximation du taux de photolyse (Eq. 2.12).

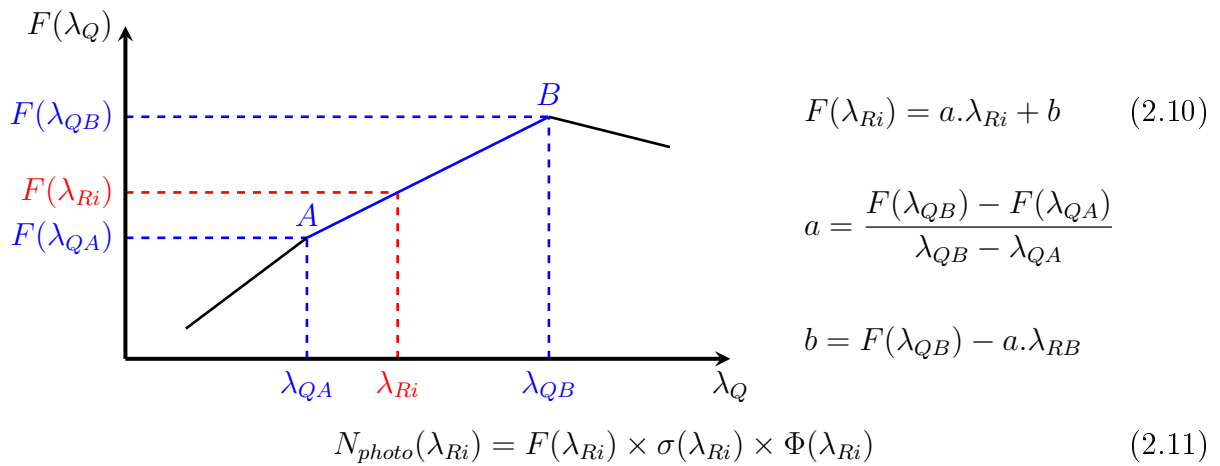


Figure 17 – Interpolation linéaire du flux actinique à la longueur d'onde λ_{Ri} définissant la section efficace et le rendement quantique de la réaction de photolyse

Les valeurs des taux de photolyse ainsi calculées sont donc des approximations. Elles ont été utilisées lors des simulations 0D dont le but n'est pas d'être complètement représentatif mais de dégager un comportement global de la réactivité de l'iode dans l'atmosphère suivant la variation de certains paramètres (voir chapitre 3).

Pour les applications 3D, les taux de photolyse sont calculés par le code en cours de simulation, directement à partir des données initiales de sections efficaces et de rendements quantiques. Les valeurs utilisées sont donc plus précises et tiennent compte de l'évolution des différents paramètres (albédo, hauteur d'ozone, ...).

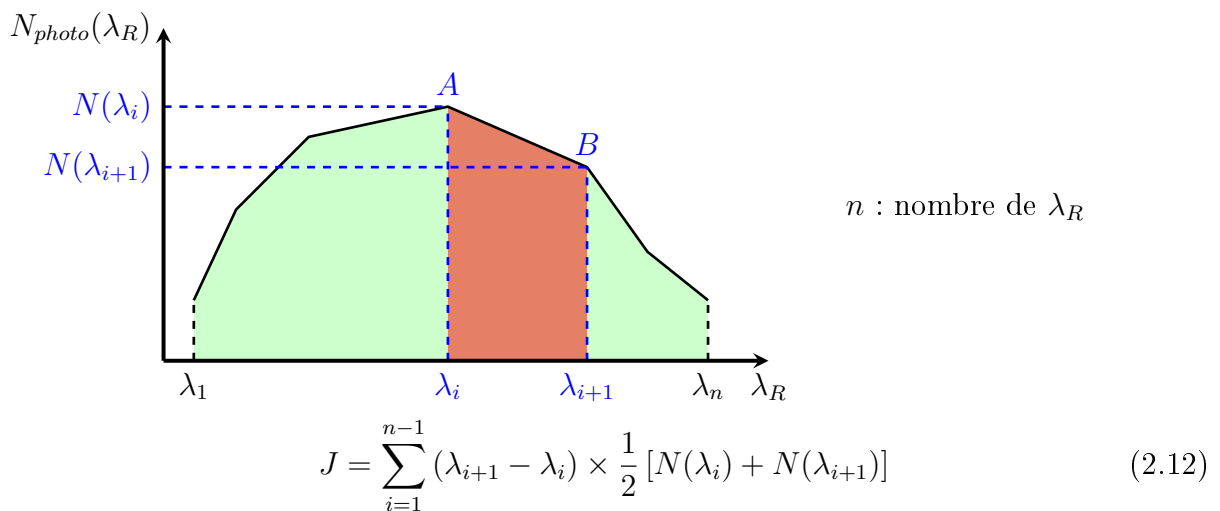


Figure 18 – Approximation de l'intégrale pour le calcul du taux de photolyse

2.3.4 Schéma de la réactivité de l'iode gazeux

L'ensemble des réactions en phase gazeuse de l'iode dans l'atmosphère peut être présenté en deux sous-mécanismes, avec d'un côté le mécanisme inorganique qui est relativement bien connu, et de l'autre le mécanisme organique qui comporte de nombreuses incertitudes.

2.3.4.1 Mécanisme de l'iode inorganique

La partie inorganique du mécanisme de l'iode comporte 99 réactions au total, incluant 11 réactions de photolyse et faisant intervenir 23 espèces iodées. Celles-ci sont détaillées dans l'annexe A.1, les données cinétiques relatives aux réactions sont présentées dans l'annexes C.1.

La figure 19 comporte le schéma simplifié de la réactivité des espèces inorganiques ainsi que les interactions avec les espèces organiques. Il a été réalisé à partir de celui proposé par Saiz-Lopez (figure 5-bis) et complété suite à la revue bibliographique.

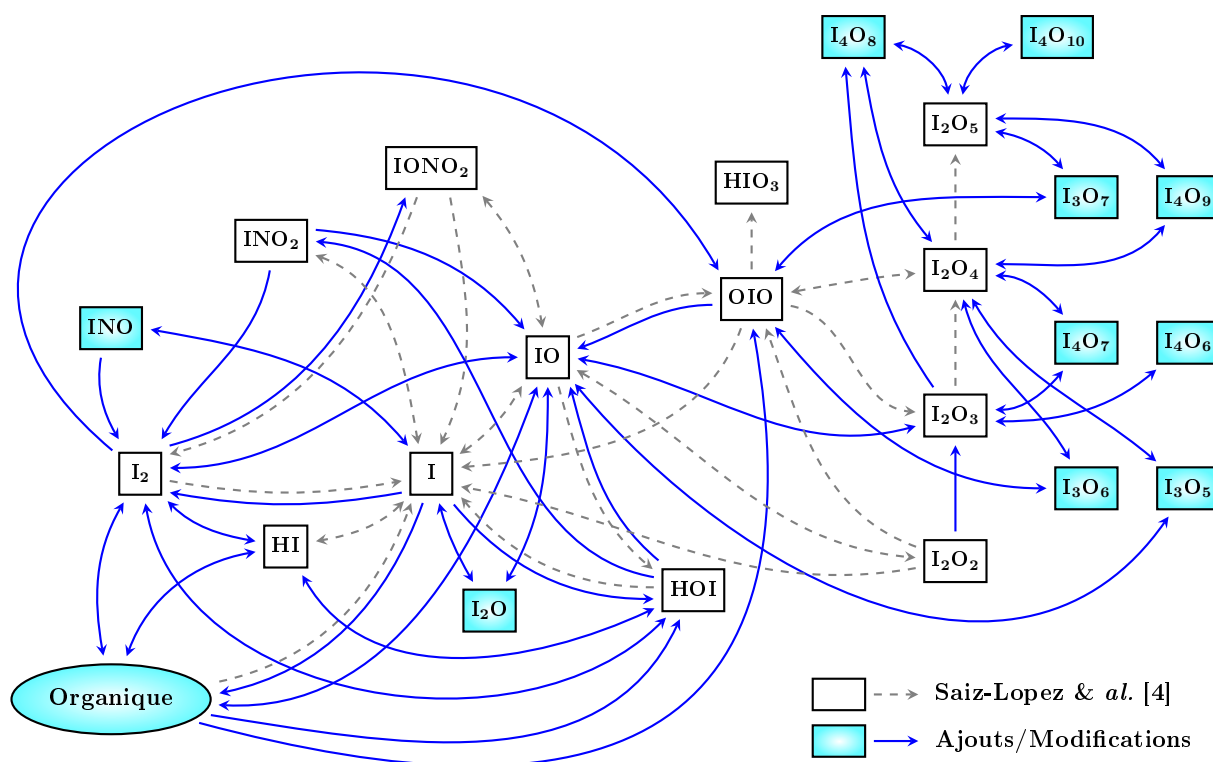


Figure 19 – Schéma simplifié de la réactivité de l'iode inorganique basé sur celui de Saiz-Lopez & al. (2012, [4])

Les ajouts concernent principalement les oxydes d'iode de forme I_xO_y et leurs inter-réactions. Ces réactions et espèces ont principalement été ajoutées suite aux travaux de Gomez-Martin & al. (2013, [42]) sur la réactivité des oxydes d'iode, renforçant le mécanisme dans cette partie peu connue.

Il est à noter que l'espèce HIO_3 formée suite à la réaction de OIO avec OH est susceptible de former des aérosols. Cependant aucune réaction de destruction en phase gazeuse n'est connue, c'est la seule espèce inorganique non détruite par le mécanisme réactionnel. Il faut néanmoins mentionner qu'il existe probablement un pseudo-équilibre en HIO_3 et I_2O_5 suivant la réaction $\text{I}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{HIO}_3$.

De manière générale, le schéma réactionnel met en avant le caractère central des radicaux I et IO . En effet, ces radicaux sont présents dans la majorité des réactions photochimiques, que ce soit en tant que réactifs ou produits. Ils jouent ainsi un rôle fondamental dans la réactivité de l'iode.

2.3.4.2 Mécanisme de l'iode organique

La partie organique du mécanisme de l'iode est composée de 133 réactions dont 2 de photolyse, pour un total de 55 espèces iodées supplémentaires (détaillées en annexe A.1) réparties en 23 catégories IRACM (définies en annexe A.2.2). Les données cinétiques sont présentées en annexe C.2.

La réactivité de l'iode inorganique est relativement bien connue mais ce n'est pas le cas de la réactivité organique. Le schéma de la figure 20 représente la somme des connaissances issues de la revue bibliographique autour de la réactivité des iodocarbones.

Ce schéma met en avant le manque de connaissances autour de l'iode organique. Il y a en effet 5 catégories sans chemin réactionnel de destruction identifié (en jaune : I-ETHR , I-OLI , I-HCHO , $\text{I}_2\text{-MR}$ et $\text{I}_2\text{-ETH}$), et 3 catégories sans voies de production (en orange : I-OP_1 , $\text{I}_2\text{-ETE}$ et $\text{I}_3\text{-CH}_4$). De plus, le mécanisme comporte 19 réactions dont les produits ne sont pas identifiés. Pour ces réactions, les données cinétiques sont obtenues expérimentalement par observation de l'évolution de la concentration des réactifs, il n'y a pas d'information disponible concernant les produits.

Dans son schéma, Saiz-Lopez considère uniquement les espèces organiques iodées émises naturellement dans l'atmosphère depuis l'océan. Les seules réactions qu'il présente sont leur destruction par photolyse produisant le radical I .

Cette approximation peut s'avérer justifiée dès l'instant où les réactions de photolyse sont rapides, mais la littérature comporte uniquement des données pour CH_3I (catégorie I-CH_4) et CH_2I_2 (catégorie $\text{I}_2\text{-CH}_4$). Il y a un manque conséquent de données autour de la photochimie des iodocarbones.

2.3.5 Récapitulatif du mécanisme réactionnel de l'iode

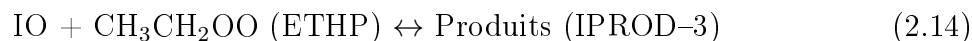
Le tableau 3 présente un récapitulatif du mécanisme réactionnel de l'iode en phase gazeuse, avec le nombre de réactions thermiques et de photolyse de chaque sous-système, le nombre d'espèces ou de catégories iodées impliquées, ainsi que le nombre d'espèces non produites et non détruites (connues ou non).

Sous-systèmes	Réactions		Espèces / Catégories iodées			
	Thermiques	Photolyse	Total	non produites	non détruites	
					connues	inconnues
IHON	88	11	23	-	1	-
IRACM	131	2	23	3	5	19
RACM	214	23	-	-	-	-
Total	433	36	46	3	6	19
	469				25	

Tableau 3 – Récapitulatif des réactions et espèces/catégories du mécanisme complet

Ce tableau montre qu'il reste encore des lacunes importantes au niveau de la connaissance de la réactivité de l'iode, avec en particulier 2 réactions de photolyse sur 23 catégories organiques iodées. De plus 26 formes iodées ne sont pas détruites, ce qui peut avoir pour conséquence leur accumulation lors des simulations, ce qui n'est probablement pas représentatif de la réalité. Enfin les 3 espèces non produites par la photochimie ne peuvent être introduites que par des émissions.

Suite à ces conclusions, des travaux ont été engagés afin de compléter le mécanisme. Ainsi l'étude des réactions 2.13 à 2.15 par calcul de chimie théorique sont actuellement en cours [43].



Chapitre 3

Simulations 0D - Box-Model

Une fois le mécanisme réactionnel de l'iode constitué, il a été introduit dans le code de calcul ASTEC afin de permettre l'étude 0D en box-model. Des simulations ayant pour but de comprendre le comportement de l'iode en fonction de divers paramètres atmosphériques ont alors été réalisées.

Ainsi l'influence des polluants (concentrations de fond, émissions), des paramètres de photolyse et des caractéristiques de rejet sur la spéciation de l'iode a été étudiée.

Sommaire

3.1 Paramètres généraux des simulations	67
3.1.1 Température et Pression	67
3.1.2 Concentrations initiales	68
3.1.3 Conditions de photolyse	68
3.1.4 Rejet de l'iode	69
3.1.5 Emissions des polluants	71
3.2 Réactivité des espèces iodées inorganiques	72
3.2.1 Cas de base inorganique	72
3.2.2 Etude des polluants inorganiques	76
3.2.3 Etude des taux de photolyse	85
3.2.4 Etude du rejet d'iode	90
3.2.5 Conclusions sur la réactivité de l'iode inorganique	96
3.3 Réactivité des espèces iodées organiques	97
3.3.1 Etude de la réactivité des espèces atmosphériques	97
3.3.2 Cas de base organique	108
3.3.3 Etude de l'émission des polluants	111
3.3.4 Etude du rejet d'iode	116
3.3.5 Conclusions sur la réactivité des espèces iodées organiques	124

3.1 Paramètres généraux des simulations

Dans les simulations 0D, la réactivité de l'iode est étudiée pour des conditions atmosphériques représentatives (*cf.* section 1.2). Dans les modélisations réalisées, ces conditions sont appliquées à un volume fixe pris par défaut égal à 10^4 m^3 .

3.1.1 Température et Pression

La cinétique des réactions chimiques dépend de la température et de la pression, comme le détaille la section 1.1. Dans l'atmosphère, ces deux paramètres varient en fonction de l'altitude, comme schématisé en figure 21.

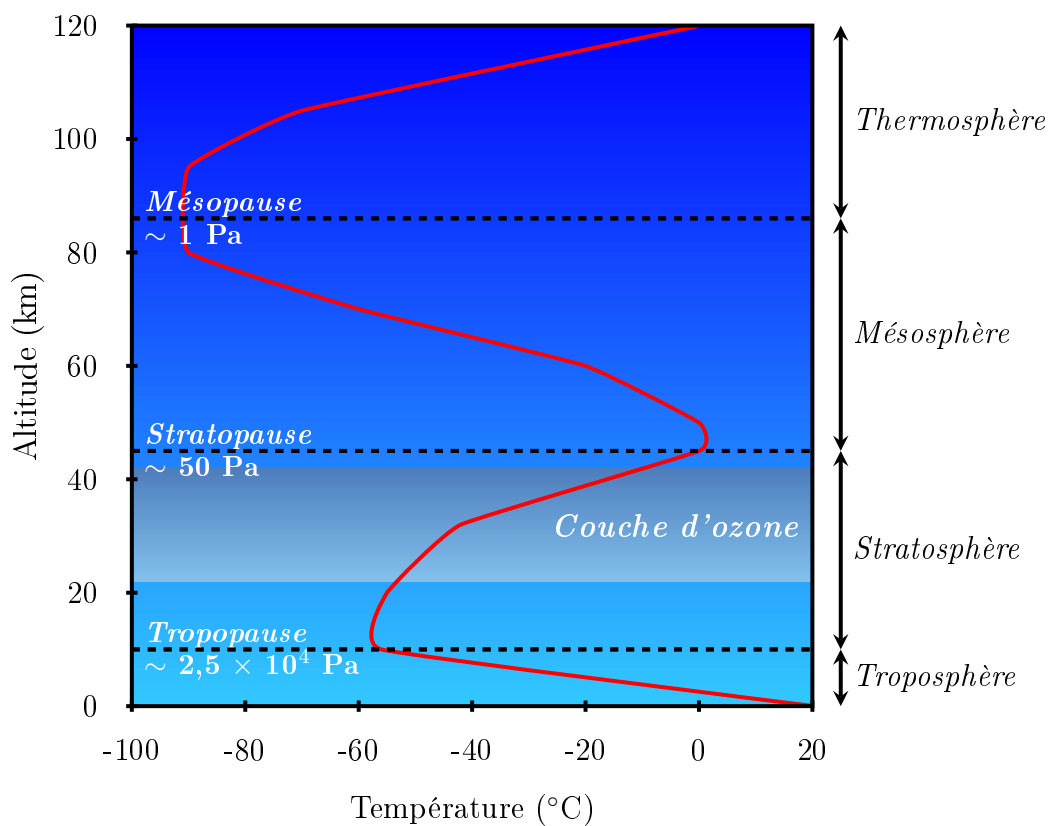


Figure 21 – Evolution caractéristique de la température (ligne rouge) et de la pression suivant les couches de l'atmosphère [44]

Lors d'un scénario accidentel, les conséquences radiologiques sont dues aux quantités de radionucléides présents dans les basses altitudes. Ainsi les conditions choisies pour les simulations seront celles rencontrées au niveau du sol, à savoir une température de 20°C et une pression de 1 bar (10^5 Pa).

Il faut toutefois garder à l'esprit que ces valeurs constituent une première approximation des conditions dans la mesure où elles ne tiennent pas compte de la température des rejets ou des variations de pression et température lors du transport.

3.1.2 Concentrations initiales

Le mécanisme réactionnel de l'iode fait intervenir un grand nombre d'espèces atmosphériques, depuis les composants classiques de l'air (N_2 , O_2 , H_2O , ...) jusqu'aux polluants (O_3 , NO_x , COV). Lors de la modélisation, la connaissance des concentrations de chacune de ces espèces est indispensable afin de reproduire au mieux l'atmosphère ambiante au rejet d'iode.

Dans la littérature, il est possible de trouver des valeurs caractéristiques pour les espèces atmosphériques, appelées concentrations de fond. Ces valeurs sont obtenues par moyenne des concentrations sur un large intervalle de temps pour des conditions de faible pollution, elles varient suivant la période de l'année et la localisation.

Les concentrations de fond des espèces inorganiques sont relativement bien connues, ce n'est en revanche pas le cas pour les espèces organiques dont les quantités varient fortement selon la situation géographique.

Le tableau 4 donne la liste des espèces non-iodées inorganiques accompagnées de leurs concentrations de fond. Parmi toutes les espèces apparaissant dans le mécanisme réactionnel, seules trois espèces non-iodées inorganiques sont absentes du tableau. Il s'agit des radicaux H et $O(^3P)$ dont les concentrations atmosphériques sont négligeables (très forte réactivité), et HNO_4 pour lequel aucune valeur n'a été trouvée dans la littérature.

Ainsi lors des simulations, les concentrations de fond (min, max, moyenne) seront définies en tant que conditions initiales de la modélisation.

3.1.3 Conditions de photolyse

La cinétique des réactions de photolyse est définie par le taux de photolyse, qui se calcule en faisant intervenir le flux actinique (*cf.* sous-section 1.1.2). Ce flux actinique dépend de la position géographique et de la période modélisée, il est donc nécessaire de choisir ces paramètres pour les simulations.

Ce choix s'est porté sur la localisation de la centrale nucléaire de Gravelines ($51,0^\circ N$, $2,11^\circ E$) en région Nord-Pas-de-Calais, pour laquelle les mesures de concentration des polluants sont disponibles (réseau de stations AASQA [45]). De plus, les périodes du 1^{er} au 10 Janvier 2013, et du 8 au 18 Août 2013 ont été étudiées car elles présentent peu de précipitations, celles-ci entraînant un lessivage de l'atmosphère.

Ce choix a également été fait car par la suite, les simulations 3D (*cf.* chapitre 4) seront réalisées sur un domaine centré sur Gravelines, pour les mêmes périodes, permettant alors la comparaison entre les résultats des simulations 0D et 3D.

Espèces	Concentrations (ppb)			Références
	Min	Max	Moyenne	
H ₂	–	–	$5,5 \times 10^{+02}$	[46]
H ₂ O	$8,4 \times 10^{+06}$	$1,7 \times 10^{+07}$	$1,3 \times 10^{+07}$	30 à 60 % RH à 20°C
H ₂ O ₂	$5,0 \times 10^{-02}$	$6,2 \times 10^{+00}$	$3,0 \times 10^{-01}$	[47]
HNO ₂	–	–	$2,5 \times 10^{-01}$	[48]
HNO ₃	$3,5 \times 10^{-02}$	$1,8 \times 10^{-01}$	$1,1 \times 10^{-01}$	[48]
HO	$4,1 \times 10^{-05}$	$4,1 \times 10^{-04}$	$2,3 \times 10^{-04}$	[49]
HO ₂	$4,1 \times 10^{-03}$	$4,1 \times 10^{-02}$	$2,3 \times 10^{-02}$	[49]
N ₂	–	–	$8,0 \times 10^{+08}$	80 % de l'air
N ₂ O ₅	$1,0 \times 10^{-02}$	$5,0 \times 10^{-01}$	$2,6 \times 10^{-01}$	[50]
NO	$2,7 \times 10^{-01}$	$3,6 \times 10^{+01}$	$1,8 \times 10^{+01}$	Stations AASQA [45]
NO ₂	$5,4 \times 10^{-01}$	$6,9 \times 10^{+01}$	$3,5 \times 10^{+01}$	Stations AASQA [45]
NO ₃	$1,0 \times 10^{-02}$	$1,0 \times 10^{-01}$	$2,0 \times 10^{-01}$	[50]
O ₂	–	–	$2,0 \times 10^{+08}$	20 % de l'air
O ₃	$5,2 \times 10^{-01}$	$5,7 \times 10^{+01}$	$2,9 \times 10^{+01}$	Stations AASQA [45]

Tableau 4 – Concentrations de fond des espèces non-iodées inorganiques. En rouge : valeurs calculées par moyenne de Min et Max

3.1.4 Rejet de l'iode

Lors d'un accident grave, l'iode peut être relâché sous la forme d'une bouffée (quelques grammes sur un court instant), suite à une perte soudaine du confinement de l'enceinte par exemple. Il peut également être rejeté de manière continue (faible quantité sur une longue durée), en cas de brèche plus réduite ou de procédures particulières (relâchement contrôlé vers l'environnement).

En ce qui concerne la spéciation de l'iode rejeté, les espèces I₂ et CH₃I ont été retenues car elles représentent les espèces gazeuses susceptibles d'être relâchées lors d'un accident [51]. Suivant les simulations, différentes répartitions entre ces espèces ont été utilisées.

Lors d'un scénario accidentel typique, la quantité totale d'iode élémentaire mise en jeu est de l'ordre du gramme. Afin de retrouver cette valeur totale pour un rejet continu, un taux d'injection de $0,02 \text{ ppt.s}^{-1}$ pour l'iode élémentaire a été choisi. Les relations suivantes permettent de faire le lien entre le taux d'injection (en ppt.s^{-1}) et la masse totale d'iode mise en jeu lors des modélisations (g).

D'après la loi des gaz parfaits :

$$PV = nRT \quad \rightarrow \quad V = \frac{nRT}{P} \quad (3.1)$$

- Avec
- P : la pression (10^5 Pa)
 - V : le volume modélisé (10^4 m³)
 - n : la quantité de matière (mol)
 - R : la constante des gaz parfaits ($8,31$ J.mol⁻¹.K⁻¹)
 - T : la température (298 K)

Avec la définition du ppt :

$$1 \text{ ppt} = \frac{1 \text{ molécule}}{10^{12} \text{ molécules}} = \frac{1 \text{ mol}}{10^{12} \text{ mol}}$$

$$F = \frac{1 \text{ mol}}{V(10^{12} \text{ mol})} = \frac{P}{10^{12}RT} \text{ mol.m}^{-3} \quad (3.2)$$

Avec F le facteur de conversion des ppt vers les mol.m⁻³ dépendant de P et T .

La quantité totale d'iode est alors donnée par :

$$n_{tot} = \Gamma_{iode} \times F \times V \times \Delta t \quad (3.3)$$

- Avec
- n_{tot} : la quantité totale de l'espèce (mol)
 - Γ_{iode} : le taux d'injection de l'iode (ppt.s⁻¹)
 - Δt : le temps total d'injection (10 jours = $8,64 \times 10^5$ s)

La masse totale correspondante peut alors être obtenue en fonction de la masse molaire de l'espèce :

$$m_{tot} = n_{tot} \times M = \Gamma_{iode} \times F \times V \times \Delta t \times M \quad (3.4)$$

- Avec
- m_{tot} : la masse totale de l'espèce (kg)
 - M : la masse molaire de l'espèce (kg.mol⁻¹)

Un taux d'injection d'iode élémentaire $\Gamma_I = 0,02$ ppt.s⁻¹ et une masse molaire M de $0,127$ kg.mol⁻¹ donne une quantité totale d'iode de $8,86 \times 10^{-4}$ kg, soit environ 1 gramme :

$$m_{tot} = 0,02 \times \frac{10^5}{10^{12} \times 8,31 \times 298} \times 10^4 \times 8,64.10^5 \times 0,127 = 8,86.10^{-4} \quad (3.5)$$

Ainsi pour la modélisation d'un rejet continu sur 10 jours, un taux de rejet de $0,01$ ppt.s⁻¹ pour l'iode sous forme I₂ a été utilisé, et un taux de $0,02$ ppt.s⁻¹ pour CH₃I.

3.1.5 Emissions des polluants

L'objectif des simulations est de reproduire au mieux les conditions atmosphériques. Pour cela, il est nécessaire de prendre en compte les sources d'émission et plus particulièrement celles des polluants (NO_x , COV).

Les valeurs utilisées dans les simulations 0D proviennent de la publication de Kuhn & *al.* (1998, [52]) qui propose les taux d'émissions présentés dans le tableau 5. Une remarque peut être faite sur l'émission des NO_x composées à 100 % de NO, sachant que NO_2 peut également être émis en plus faible quantité (< 10 %). L'impact d'une répartition différente des NO_x sera par la suite étudié.

Espèces	Taux d'émission (ppt.s^{-1})
NO	$4,53 \times 10^{-02}$
NO_2	–
SO_2	$9,05 \times 10^{-03}$
CO	$9,87 \times 10^{-02}$
CH_4	–
COV	$1,23 \times 10^{-01}$

Tableau 5 – Taux d'émission des polluants [52]

La publication de Kuhn & *al.* fournit également une liste de 67 COV avec leur répartition au sein des émissions. Les espèces ont été converties suivant les catégories RACM, la répartition correspondante est détaillé dans le tableau 6.

Espèces	% molaire	Espèces	% molaire
ALD	0,51	HCHO	1,97
CSL	5,90	KET	6,25
ETE	6,46	OLI	2,55
HC_3	40,5	OLT	3,20
HC_5	12,6	TOL	6,24
HC_8	5,63	XYL	4,53

Tableau 6 – Répartition des émissions de COV [52] après conversion au format RACM

3.2 Réactivité des espèces iodées inorganiques

Dans une première étape, seul le mécanisme de l'iode inorganique a été utilisé. Il comprend les réactions du système élémentaire {I-H-O-N} uniquement, soit 88 réactions thermiques et 11 réactions de photolyse (*cf.* paragraphe 2.3.4.1), les données cinétiques correspondantes sont détaillées dans l'annexe C.1.

Le mécanisme ici utilisé ne permettant pas de traiter la réactivité des différents polluants atmosphériques, les concentrations des espèces non-iodées sont maintenues constantes tout au long des simulations, et les émissions ne sont pas prises en compte.

3.2.1 Cas de base inorganique

Le cas de base inorganique (I-Base) a pour but d'être comparé par la suite à chacun des autres cas. Les concentrations de fond choisies correspondent ainsi aux valeurs moyennes, la photolyse est calculée pour le mois d'août, et un rejet d'iode moyen sous forme I_2 à un taux de $0,01 \text{ ppt.s}^{-1}$ est imposé. L'ensemble des paramètres est détaillé dans le tableau 7.

Paramètres	Valeurs
Température, pression	20°C, 1 bar
Concentrations de fond	inorganique : valeurs moyennes (tableau 4)
Conservation des concentrations initiales	oui
Conditions de photolyse	Gravelines, août 2013
Rejet de l'iode	I_2 , $0,01 \text{ ppt.s}^{-1}$
Emissions de polluants	non

Tableau 7 – Paramètres du cas de base inorganique I-Base

A l'issue du calcul, l'évolution de la concentration des espèces iodées a été observée. La figure 22 présente cette évolution pour les espèces iodées prépondérantes sur les dix jours de simulation. La figure 23 quant à elle présente la répartition de l'iode dans ses différentes formes.

Les zones grisées verticales représentent les périodes nocturnes (taux de photolyse nuls). La concentration (teneur) est exprimée en ppb (1 molécule pour 10^9 molécules d'air). La répartition de l'iode est donnée en pourcentage, la valeur associée à l'espèce X_i correspond au nombre d'atomes d'iode contenu dans les molécules X_i sur le nombre total d'atomes d'iode dans le volume.

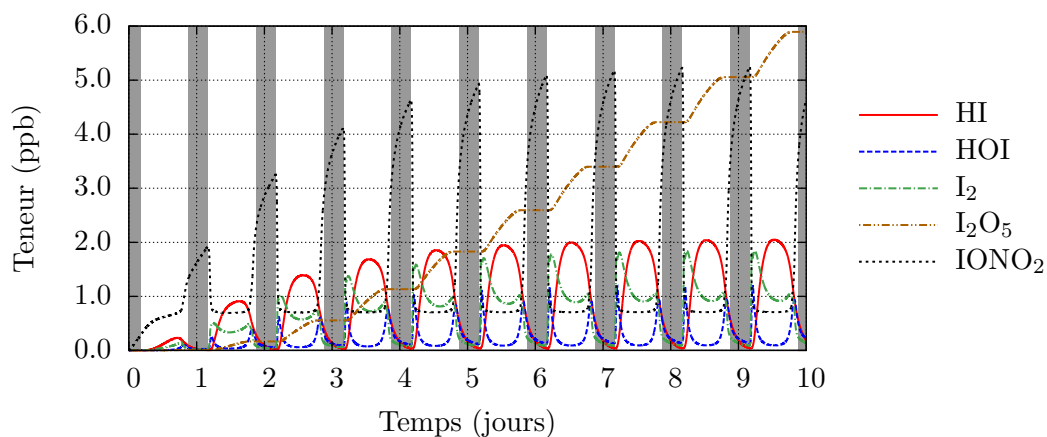


Figure 22 – Cas I-Base, teneur des espèces iodées prépondérantes

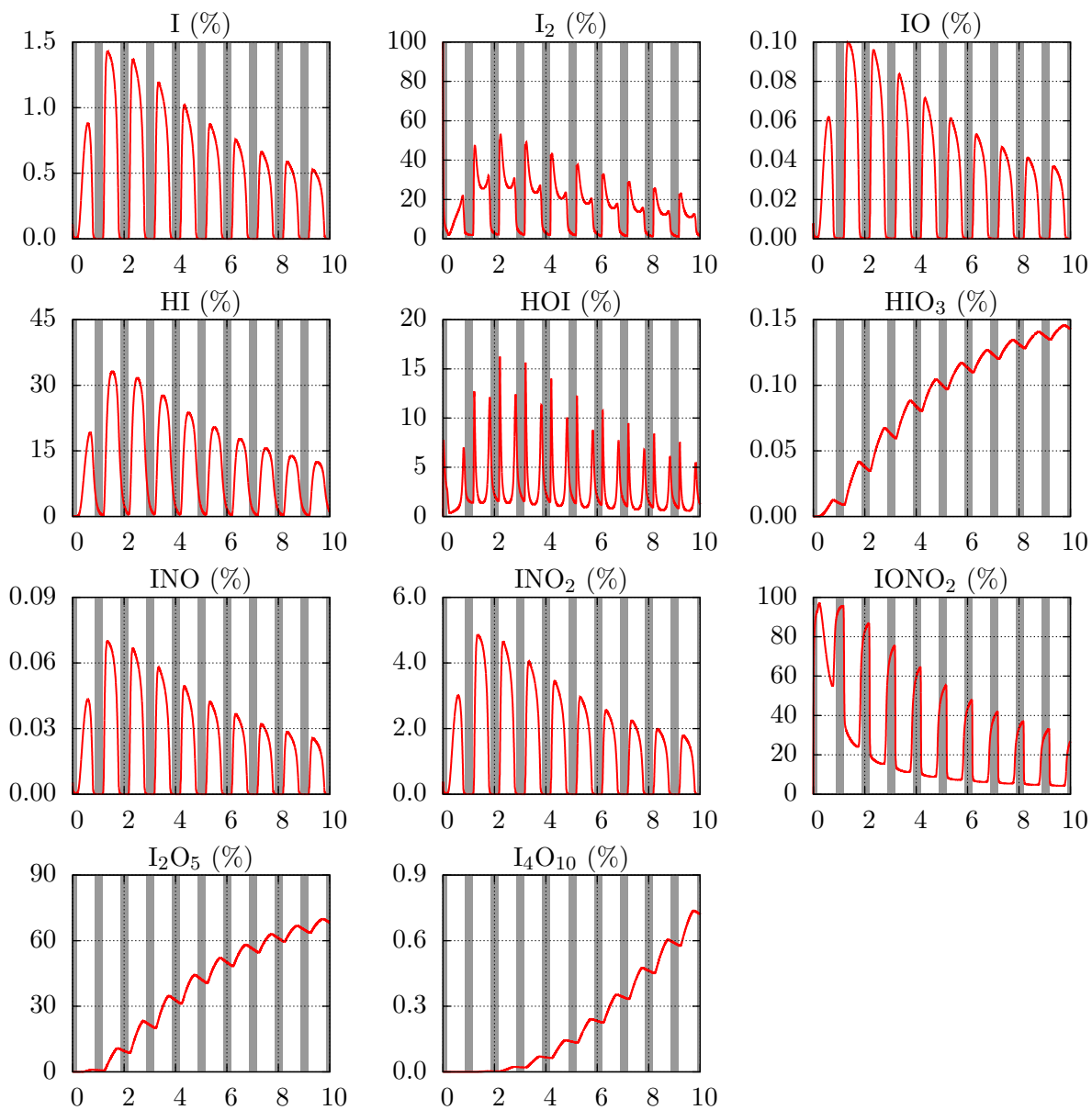


Figure 23 – Cas I-Base, répartition de l'iode élémentaire

3.2.1.1 Réactivité de l'iode rejeté

Dans cette simulation, l'iode est injecté de manière continue sous forme I_2 . La courbe de concentration de cette espèce montre que bien qu'injecté tout au long de la simulation, I_2 ne s'accumule pas. Cela montre qu'il réagit avec les espèces présentes, l'iode change ainsi de forme chimique sous conditions atmosphériques.

Par ailleurs, la concentration d' I_2 se maintient à une valeur plus ou moins constante suivant l'heure de la journée, autour de 1,5 ppb le jour et 2,5 ppb la nuit. Cela montre que I_2 n'est pas seulement détruit au cours du temps, il existe des voies réactionnelles permettant sa reformation. Une des voies principales est initiée par la photolyse d' $IONO_2$ dès le début de la journée, le radical I alors produit réagit avec les INO_x pour reformer I_2 .

Enfin, l'allure des courbes met en avant l'importance du cycle jour/nuit, donc des réactions de photolyse sur la spéciation de l'iode.

3.2.1.2 Rôle des réactions de photolyse

Le mécanisme de l'iode inorganique utilisé dans ce cas comporte 11 réactions de photolyse. Ces réactions entraînent la destruction des molécules iodées et permettent en particulier la formation des radicaux I et IO. Ces réactions de photolyse sont rappelées dans le tableau 8.

$HI \rightarrow I + H$	$INO \rightarrow I + NO$
$HOI \rightarrow I + HO$	$INO_2 \rightarrow 0,5 I + 0,5 IO + 0,5 NO + 0,5 NO_2$
$I_2 \rightarrow 2 I$	$IO \rightarrow I + O(^3P)$
$I_2O_2 \rightarrow 2 IO$	$IONO_2 \rightarrow I + NO_3$
$I_2O_3 \rightarrow IO + OIO$	$OIO \rightarrow I + O_2$
$I_2O_4 \rightarrow 2 OIO$	

Tableau 8 – Réactions de photolyse des espèces iodées inorganiques

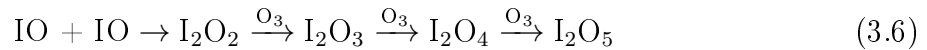
Or ces radicaux ont un rôle central dans la réactivité de l'iode (*cf.* figure 19, paragraphe 2.3.4.1). En effet, ils réagissent avec les espèces atmosphériques et permettent la formation des espèces iodées observées dans les courbes des figures 22 et 23, telles que I_2 , HI, HOI, $IONO_2$ ou encore I_2O_5 pour les plus présentes.

Ainsi la photolyse semble être un phénomène primordial pouvant influencer la spéciation de l'iode. Celle-ci est alors différente suivant l'heure de la journée (cycle jour/nuit), mais peut également être influencée par la date et la localisation géographique (longitude, latitude, altitude) de la modélisation, les taux de photolyse variant en fonction de ces paramètres.

3.2.1.3 Rôle des polluants atmosphériques

Les courbes de concentration montrent que seulement quelques espèces iodées sont prépondérantes dans les conditions du calcul, à savoir HI, HOI, I₂O₅ et IONO₂.

Parmi ces espèces, I₂O₅ et IONO₂ sont celles qui atteignent les concentrations les plus importantes au cours de la simulation. Elles sont majoritairement issues des réactions 3.6 et 3.7. Le radical IO est quant à lui produit lors de la photolyse des espèces I₂O₂, I₂O₃ et INO₂ (*cf.* tableau 8), mais il est également formé en présence d'ozone par la réactions 3.8.



Les radicaux formés par photolyse des espèces iodées réagissent avec O₃ et NO₂ au travers des réactions 3.6 à 3.8. Les espèces alors produites sont majoritaires, ce qui permet d'affirmer que les polluants atmosphériques (ozone et NO_x) jouent un rôle important au niveau de la réactivité de l'iode en atmosphère et de sa spéciation.

3.2.1.4 Conclusions sur le cas de base inorganique

Au regard des résultats du cas de base inorganique, plusieurs paramètres de la modélisation semblent avoir une forte influence sur la réactivité de l'iode dans l'atmosphère. Afin de mieux comprendre le rôle de chacun de ces paramètres, ils ont été étudiés séparément.

Dans un premier temps, la concentration des polluants O₃ et NO_x a été modifiée par l'intermédiaire du rapport [O₃]/[NO_x], des concentrations de fond ou encore de la répartition des NO_x entre NO et NO₂.

Par la suite, les taux de photolyse obtenus pour le mois d'août ont été remplacés par ceux calculés pour le mois de Janvier, permettant d'observer l'influence des réactions de photolyse.

Enfin une modification du rejet de l'iode a été effectuée afin d'étudier d'une part l'influence de la quantité d'iode totale mise en jeu, et d'autre part l'influence du mode de rejet (continu ou bouffée).

3.2.2 Etude des polluants inorganiques

Le cas de base inorganique a mis en avant l'influence des polluants atmosphériques O_3 et NO_2 sur la spéciation de l'iode. Afin de mieux comprendre cette influence, les niveaux de pollution ont été modifiés, les résultats des simulations alors réalisées sont détaillés ci-dessous.

3.2.2.1 Influence du rapport $[O_3]/[NO_x]$

Dans le contexte de la pollution atmosphérique, la relation entre les taux d'ozone et de NO_x est un indicateur de la capacité oxydante de l'atmosphère. Ainsi dans une première étude, le rapport $[O_3]/[NO_x]$ imposé dans les concentrations initiales a été modifié.

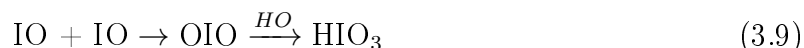
Pour cela, les valeurs de fond minimum et maximum d' O_3 et des NO_x ont été utilisées afin d'avoir des rapports opposés. Le tableau 9 présente la modification des paramètres depuis le cas I-Base vers les deux cas d'étude I-Poll-1 et I-Poll-2.

Le cas I-Base peut être considéré comme représentatif d'un milieu urbain en condition d'accumulation (fort ensoleillement, pas de vent) où le rapport $[O_3]/[NO_x]$ est voisin de l'unité.

Les cas I-Poll-1 et I-Poll-2 quant à eux correspondent à une situation différente dans laquelle les NO_x sont transportés vers le milieu rural où ils forment l'ozone. Le milieu urbain (faible O_3 , fort NO_x) est alors représenté par la cas I-Poll-1, et le milieu rural (fort O_3 , faible NO_x) par le cas I-Poll-2.

La figure 24 présente la répartition de l'iode dans les différentes espèces iodées, et permet la comparaison du cas I-Base avec les cas I-Poll-1 et I-Poll-2. Au travers des courbes, l'influence des niveaux de pollution sur la spéciation de l'iode est clairement observable.

Cas I-Poll-1 : Dans ce cas, l'utilisation de la valeur minimale d'ozone et maximale des NO_x donne un ratio $[O_3]/[NO_x]$ de 0,005, ce qui indique que la concentration des NO_x est nettement supérieure à celle de O_3 . Dans ces conditions, les espèces issues des réactions de l'iode avec O_3 deviennent négligeables, telles que I_2O_5 et $IONO_2$ qui sont ici minoritaires. Le radical IO (réaction 3.8) et HIO_3 (réaction 3.9) sont également ici quasi-inexistants.



Ces espèces étant très faiblement produites, l'iode se retrouve sous les formes issues des réactions n'impliquant pas O_3 . Ainsi I_2 , HOI ou encore INO_2 sont observés à des concentrations plus importantes.

	I-Base	I-Poll-1	I-Poll-2
O ₃	Moy	Min	Max
NO _x	Moy	Max	Min
Rapport O ₃ /NO _x	0,54	0,005	69,8

Tableau 9 – Paramètres des cas I-Poll-1 et I-Poll-2 pour l'étude de l'influence du rapport [O₃]/[NO_x]

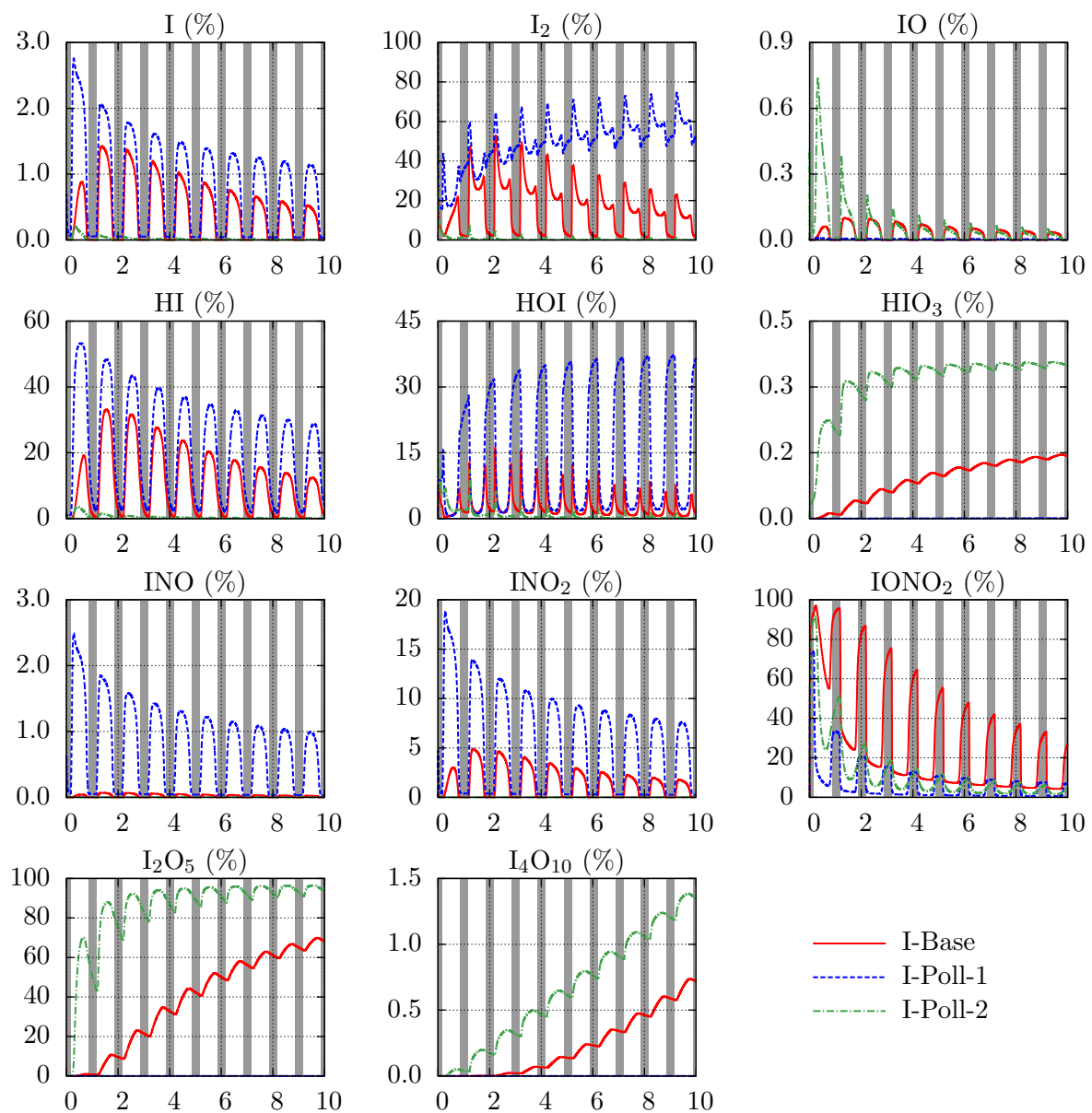


Figure 24 – Comparaison du cas I-Base avec les cas I-Poll-1 et I-Poll-2, répartition de l'iode élémentaire

Concernant I_2 , il a tendance à s'accumuler durant la nuit. Cela est dû à la concentration de O_3 moins importante, limitant la destruction d' I_2 par la réaction 3.10.



Par ailleurs, en présence d' O_3 et de NO_x (cas I-Base) et durant la nuit, l'iode forme rapidement $IONO_2$. Lorsqu'un des réactifs est absent, la formation d' $IONO_2$ n'est plus prédominante, l'iode a alors tendance à former HOI par réaction avec les espèces atmosphériques (H_2 , H_2O , OH , HO_2).

Enfin les espèces INO et INO_2 (réaction 3.11 et 3.12) sont produites de manière plus importante durant la journée, le radical I n'étant pas consommé par l'ozone.



Cas I-Poll-2 : Ce cas met en jeu la valeur maximale d'ozone et minimale des NO_x , soit un rapport d'environ 70, la concentration en O_3 est ici supérieure à celle des NO_x . L'ozone étant en plus grande quantité, les espèces issues de ses réactions avec l'iode sont favorisées, comme l'illustrent les courbes des espèces I_2O_5 , I_4O_{10} , HIO_3 ou encore IO dans les premiers jours de la simulation.

L'iode moléculaire est pour ce cas essentiellement transformé en I_2O_5 , les autres formes sont alors minoritaires. C'est le cas en particulier pour I_2 , qui est rapidement consommé par O_3 (réactions 3.10), formant les précurseurs des formes I_xO_y .

Conclusions : La comparaison entre le cas I-Base avec les cas I-Poll-1 et I-Poll-2 montre que la modification du rapport $[O_3]/[NO_x]$ entraîne une forte variation de la spéciation de l'iode dès les premiers instants de la simulation. C'est un paramètre important pour la réactivité de l'iode en atmosphère.

Lorsque la concentration d' O_3 est négligeable devant celle des NO_x , les formes moléculaires (I_2 , HI , HOI) deviennent prédominantes au détriment des formes oxydées ($IONO_2$, I_2O_5).

En revanche pour une concentration d' O_3 supérieure à celle des NO_x , les oxydes lourds issus des réactions successives de l'iode avec l'ozone deviennent prédominants (I_2O_5 , I_4O_{10}).

3.2.2.2 Influence des niveaux de fond $[O_3]$ et $[NO_x]$

La pollution atmosphérique est principalement issue des émissions anthropiques, et son devenir dépend des conditions météorologiques (vent, température, pluie). Ainsi les niveaux de pollution sont susceptibles de varier au cours du temps, avec des épisodes de fortes ou faibles concentrations.

Afin d'étudier la réactivité de l'iode au cours de ces épisodes, les concentrations de fond minimum et maximum ont été utilisées, le rapport $[O_3]/[NO_x]$ restant pratiquement constant. Le tableau 10 détaille les paramètres modifiés pour les deux cas d'étude I-Poll-3 et I-Poll-4 par rapport au cas I-Base.

La figure 25 présente une comparaison des cas I-Poll-3 et I-Poll-4 avec le cas I-Base au travers de la répartition de l'iode suivant les différentes espèces iodées. Les courbes montrent que la variation des niveaux de pollution a un impact sur la spéciation de l'iode.

Cas I-Poll-3 : Ce cas met en jeu les concentrations de fond minimum pour les polluants O_3 et NO_x , il représente ainsi des conditions de faible pollution.

L'iode radicalaire issu des réactions de photolyse est alors moins consommé par ces polluants, la fraction d'iode sous forme I et IO est alors plus importante.

En ce qui concerne les oxydes d'azote iodés (INO_x , $x = 1,2,3$), ils sont majoritairement produits par réaction de l'iode avec les NO_x , ici en faible concentration. Ils représentent ainsi une fraction moins importante de l'iode.

Les espèces I_2O_5 , I_4O_{10} et particulièrement HIO_3 sont quant à elles formées de manière plus conséquente. Cela est dû au fait que le radical IO, à l'origine de leur formation (réactions 3.6, 3.9, 3.13) est ici présent en plus grande quantité.



Enfin pour ce qui est de l'espèce I_2 , l'évolution de sa concentration durant la nuit est dans ce cas différente de celle du cas I-Base où elle reste relativement constante. Ce phénomène nocturne a également été observé dans le cas I-Poll-1 (faible O_3 , fort NO_x), il est lié à la faible concentration en O_3 .

	I-Base	I-Poll-3	I-Poll-4
O ₃	Moy	Min	Max
NO _x	Moy	Min	Max
Rapport O ₃ /NO _x	0,54	0,63	0,54

Tableau 10 – Paramètres des cas I-Poll-3 et I-Poll-4 pour l'étude de l'influence des concentrations de fond en O₃ et NO_x

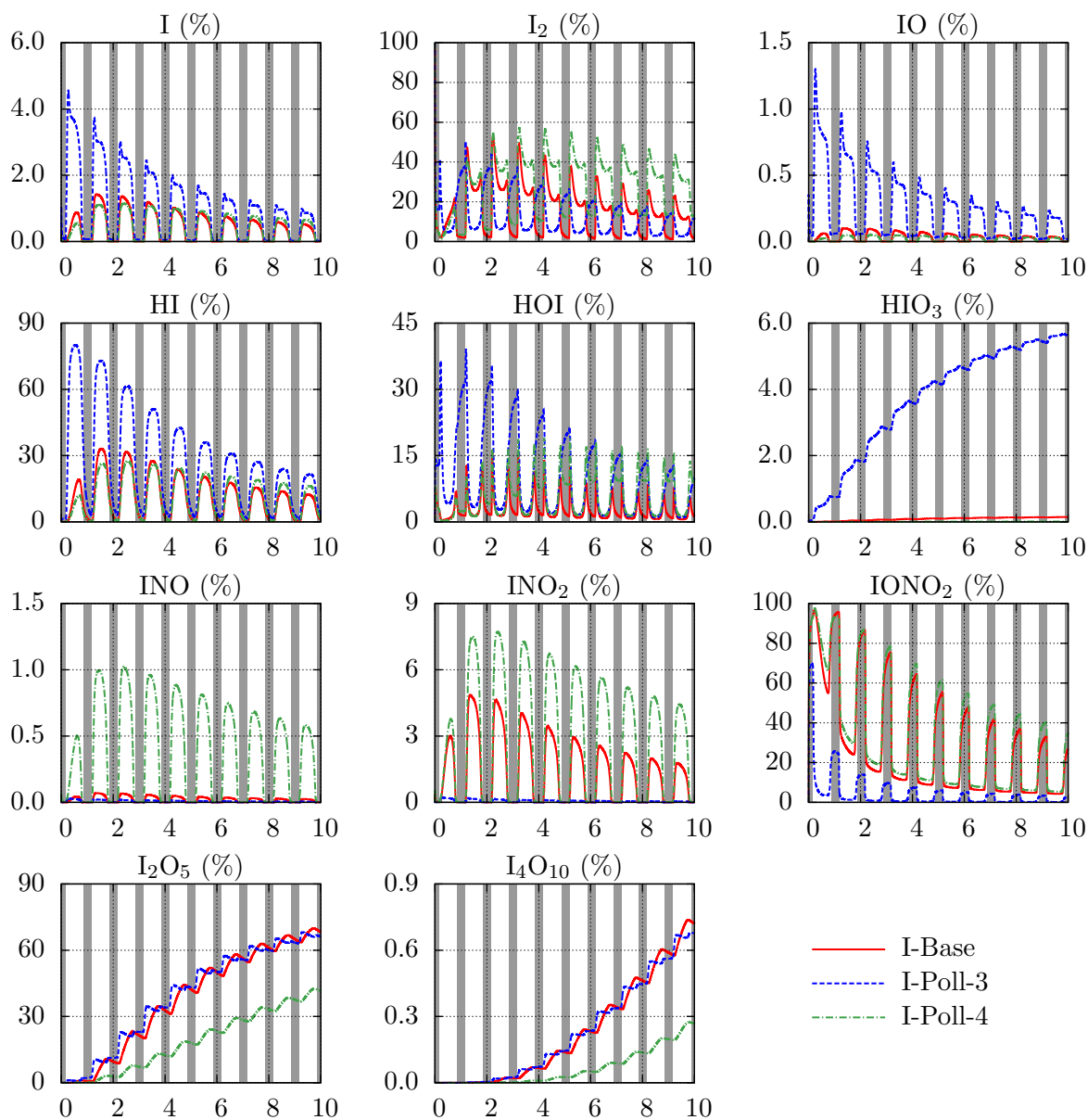


Figure 25 – Comparaison du cas I-Base avec les cas I-Poll-3 et I-Poll-4, répartition de l'iode élémentaire

Cas I-Poll-4 : Pour ce cas, les concentrations de fond maximales des polluants O_3 et NO_x ont été utilisées, traduisant des conditions de plus forte pollution atmosphérique.

Ces conditions sont favorables à la formation des espèces de forme INO_x issues des réactions de l'iode avec O_3 et les NO_x , elles sont ici prédominantes comme le montrent les courbes de la figure 25.

Au niveau des espèces de forme I_xO_y , leurs concentrations deviennent moins importantes, l'iode réagissant préférentiellement avec les NO_x .

Conclusions : Les cas I-Poll-3 et I-Poll-4 ont montré que la modification des niveaux de fond des polluants atmosphériques O_3 et NO_x entraîne une variation de la répartition de l'iode.

En conditions de faible pollution, les formes radicalaires I et IO se retrouvent en quantités plus importantes durant la journée, conduisant à des concentrations supérieures pour les I_xO_y et HIO_3 . Les formes INO_x sont dans ce cas minoritaires, et la reformation d' I_2 est plus faible (O_3 moins présent), il ne s'accumule pas au cours du temps.

Pour une plus forte pollution, les formes INO_x sont favorisées au détriment des I_xO_y , et la reformation d' I_2 est plus importante durant la journée.

3.2.2.3 Influence de la spéciation des NO_x

Dans les simulations précédentes, les NO_x sont composés à 34 % de NO et à 66 % de NO_2 . Ces fractions ont été obtenues à partir des concentrations utilisées lors des simulations (*cf.* tableau 4), via la formule $F(X) = [X]/([NO]+[NO_2])$, avec $X = NO$ ou NO_2 .

Cependant lors de leur émission par les sources anthropiques (75 % des sources totales), la répartition des NO_x est différente avec 80 à 95 % de NO. Une fois dans l'atmosphère, le cycle photo-stationnaire (*cf.* section 2.2.2) entraîne un équilibre entre NO et NO_2 , dépendant de plusieurs paramètres tels que les conditions de photolyse et le taux d'ozone.

Dans le but d'observer le comportement de l'iode en fonction de la répartition des NO_x , celle-ci a été modifiée en prenant 100 % des NO_x sous forme NO puis 100 % sous forme NO_2 . Les paramètres des deux cas d'étude ainsi constitués sont détaillés dans le tableau 11.

Les résultats des cas I-Poll-5 et I-Poll-6 sont présentés dans les courbes de la figure 26, avec l'évolution de la répartition de l'iode dans les espèces prédominantes. Ces courbes mettent en avant l'influence de la spéciation des NO_x sur celle de l'iode.

	I-Base	I-Poll-5	I-Poll-6
O_3	Moy	Moy	Moy
NO_x	Moy	Moy	Moy
Rapport O_3/NO_x	0,54	0,54	0,54
Répartition NO/NO_2	34/66	100/0	0/100

Tableau 11 – Paramètres des cas I-Poll-5 et I-Poll-6 pour l'étude de l'influence de la répartition des NO_x entre NO et NO_2

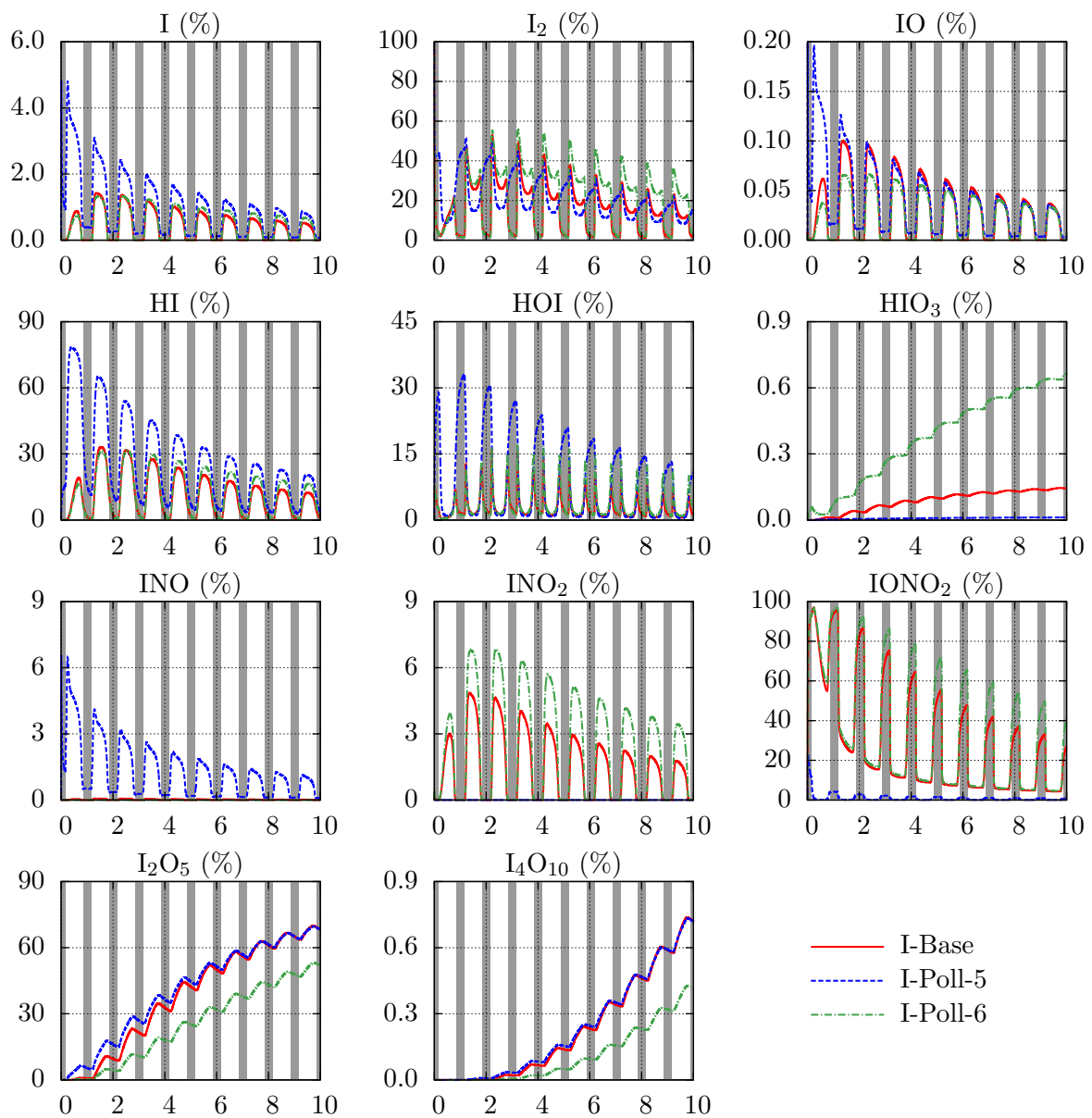


Figure 26 – Comparaison du cas I-Base avec les cas I-Poll-5 et I-Poll-6, répartition de l'iode élémentaire

Cas I-Poll-5 : Dans ce cas, les NO_x sont exclusivement sous forme NO , ce qui peut être assimilé à un environnement très proche des sources d'émission anthropiques.

La comparaison avec le cas de base montre sans surprise que les espèces les plus impactées sont celles issues des réactions impliquant NO et NO_2 . Ainsi INO_2 et IONO_2 (réactions 3.7 et 3.12) sont ici négligeables, alors que INO (réactions 3.11) est produit en plus grande quantité durant la journée.

Par ailleurs, NO permet la formation des radicaux I et IO (réactions 3.14 et 3.15). En absence de NO_2 , ces radicaux vont réagir avec l'ozone pour former les espèces de type I_xO_y .



Cas I-Poll-6 : Pour ce cas, les NO_x sont considérés comme uniquement sous forme NO_2 . L'iode a alors tendance à former INO_2 et IONO_2 tel que le montre les courbes de la figure 26. Cela se répercute sur les I_xO_y qui sont alors produits en plus faible quantité.

En ce qui concerne HIO_3 , sa production est ici plus conséquente (réaction 3.9). Son unique précurseur iodé OIO réagit avec NO (réaction 3.14) ici en plus faible concentration. Ainsi dans ce cas OIO est moins détruit ce qui conduit à la production de HIO_3 .

Conclusions : L'étude faite sur la répartition des NO_x entre NO et NO_2 ne correspond pas à des situations réelles, mais permet toutefois d'observer le rôle des oxydes d'azote NO et NO_2 dans la réactivité de l'iode.

En considérant uniquement les NO_x sous forme NO , l'augmentation de la production des formes iodées I_xO_y a été observée, les INO_x étant alors négligeables. Le cas opposé avec seulement NO_2 fait faiblement apparaître HIO_3 , et la quantité de l'iode sous forme INO_x est plus conséquente.

3.2.2.4 Conclusions sur l'influence des polluants inorganiques

Dans la littérature, les recherches sur les cycles de destruction de l'ozone (*cf.* paragraphe 2.1.2) ont montré l'influence de l'iode sur la réactivité des polluants atmosphériques.

Les études présentées précédemment ont pour but d'observer l'influence des polluants sur la réactivité de l'iode. Les différents résultats ont alors mis en avant la complexité du système modélisé (nombre important de paramètres et d'espèces), avec cependant le rôle prépondérant de l'ozone et des NO_x sur la spéciation de l'iode inorganique dans des conditions atmosphériques représentatives.

Le tableau 12 résume les conclusions de chacun des cas réalisés au travers de la variation de concentration des espèces iodées prédominantes par rapport au cas de base inorganique I-Base.

Cas	Concentrations		Rapport O_3/NO_2	Répartition NO/NO_2	Espèces prédominantes				
	O_3	NO_x			I_2	HI	HOI	I_2O_5	IONO_2
I-Base	Moy	Moy	0,54	34/66	–	–	–	–	–
I-Poll-1	Min	Max	0,005	34/66	↗	↗	↗	↘	↘
I-Poll-2	Max	Min	69,8	34/66	↘	↘	↘	↗	↘
I-Poll-3	Min	Min	0,63	34/66	↘	↗	↗	↗	↘
I-Poll-4	Max	Max	0,54	34/66	↗	↘	↘	↘	↗
I-Poll-5	Moy	Moy	0,54	100/0	↘	↗	↗	↗	↘
I-Poll-6	Moy	Moy	0,54	0/100	↘	↘	↘	↘	↗

Tableau 12 – Variation de la concentration des espèces prédominantes entre le cas I-Base et les différents cas d'étude

3.2.3 Etude des taux de photolyse

Le schéma réactionnel de l'iode inorganique comporte un total de 11 réactions de photolyse. Ces réactions permettent la formation des radicaux I et IO, espèces centrales gouvernant la réactivité de l'iode.

Ainsi ces réactions peuvent avoir un fort impact sur la spéciation de l'iode au cours du temps. Pour cela, des simulations représentatives des mois de janvier et août à Gravelines (Nord-Pas-de-Calais) ont été réalisées, permettant une comparaison entre une période de forte photolyse (août) et une période où celle-ci est plus faible (janvier).

3.2.3.1 Variation des taux de photolyse (janvier/août)

Les profils de flux actiniques correspondants aux périodes estivale et hivernale ont été récupérés via l'outil QuickTUV (*cf.* paragraphe 1.1.2). Les courbes de la figure 27 représentent les profils obtenus en fonction de la longueur d'onde.

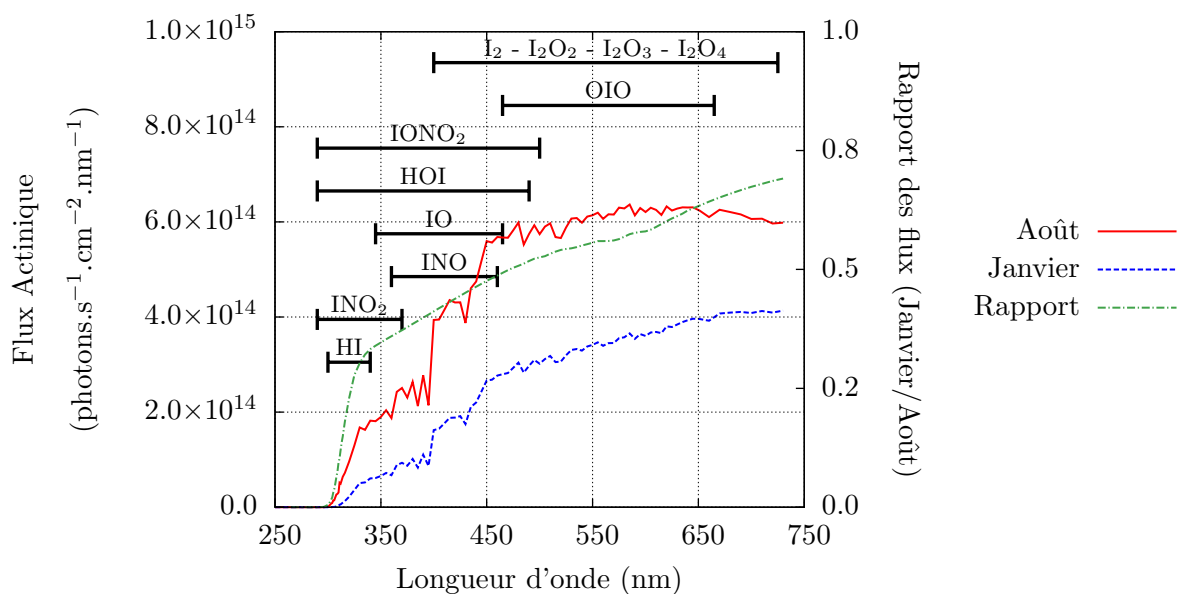


Figure 27 – Comparaison des flux actiniques (janvier/août) et domaines de définition des paramètres de photolyse

Ces courbes mettent en avant un flux actinique correspondant au mois de janvier nettement plus faible que celui du mois d'août. En effet, le rapport des flux actiniques (janvier/août) varie d'environ 0 à 0,7 selon la longueur d'onde.

Au niveau des taux de photolyse, leur calcul fait intervenir les profils de sections efficaces et de rendements quantiques, définis sur un intervalle de longueurs d'onde d'absorption spécifique à chaque réaction (figure 27, *cf.* paragraphe 1.1.2).

Par ailleurs, la durée d'ensoleillement quotidienne au mois de janvier est d'environ 10 heures (7h à 17h), elle est plus courte que celle du mois d'août qui est d'environ 16 heures (4h à 20h).

Ainsi suivant le mois de l'année étudié et le domaine de définition des paramètres de photolyse, les taux associés à chaque réaction seront différents. La figure 28 présente à titre d'exemple la comparaison des taux de photolyse pour les espèces I_2 et HI.

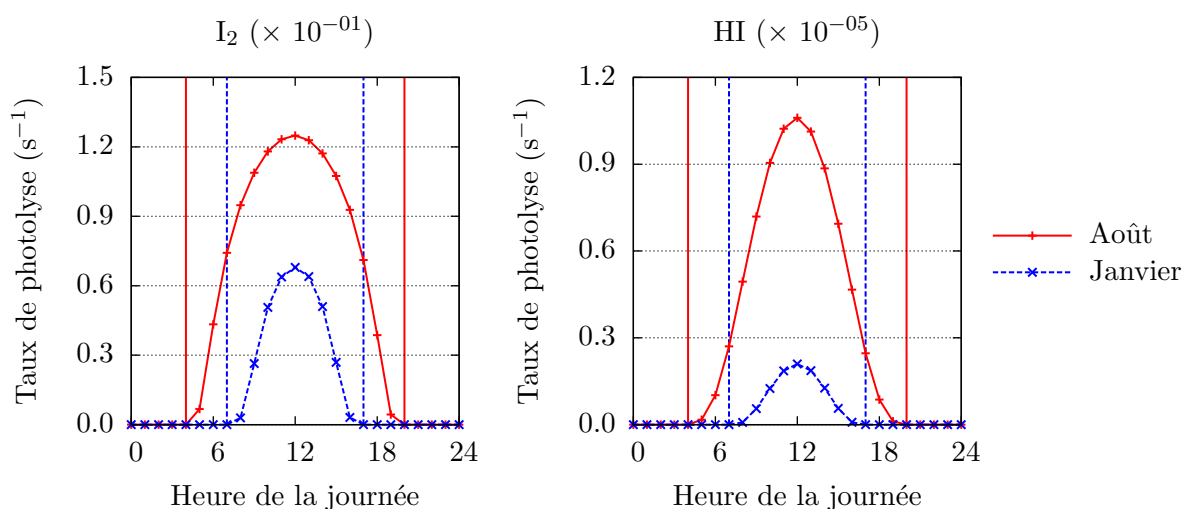


Figure 28 – Profil horaire des taux de photolyse d' I_2 et HI (janvier, août). Traits verticaux : début et fin de la période d'ensoleillement

Au travers des courbes, il apparaît que les taux de photolyse ne varient pas de la même manière selon les espèces, ce qui s'explique par le fait que les domaines d'absorption spécifiques sont très différents.

Dans le cas d' I_2 , sa photolyse est définie entre 400 et 725 nm, où le rapport des flux actiniques est compris entre 0,4 et 0,7. Le rapport des taux de photolyse entre janvier et août est alors du même ordre de grandeur, autour de 0,5 à midi.

En ce qui concerne HI, son domaine de définition est plus restreint (300 à 340 nm). Sur ce domaine, le rapport des flux actiniques est très faible, il varie de 0 à 0,3 environ. Le rapport des taux de photolyse correspondant est alors proche de 0,2 à midi.

La variation des taux de photolyse entre les mois de janvier et août s'avère donc spécifique à chacune des réactions de photolyse, ce qui peut mener à un comportement différent de la réactivité de l'iode en atmosphère selon la période de l'année.

3.2.3.2 Influence des taux de photolyse

Afin d'évaluer l'impact de la variation des taux de photolyse en fonction de la date à laquelle ils sont calculés, et plus globalement le rôle des réactions de photolyse dans la réactivité de l'iode, deux cas d'étude ont été réalisés.

Le premier cas I-Photo-1 est représentatif du mois de janvier, où les taux de photolyse sont plus faibles que pour le cas I-Base (août). Pour le second cas I-Photo-2, les réactions de photolyse ont été supprimées du mécanisme réactionnel. Ce dernier cas extrême n'est pas représentatif de conditions réelles mais permettra d'apporter des informations complémentaires. Les paramètres de ces deux cas sont rappelés dans le tableau 13.

Les résultats obtenus à l'issue des simulations sont présentés dans la figure 29 avec la répartition de l'iode dans les espèces iodées prédominantes.

Cas I-Photo-1 : Ce cas prend en compte les taux de photolyse calculés pour le mois de janvier. La comparaison avec le cas I-Base montre des écarts plus ou moins importants suivant les espèces.

Ces écarts s'expliquent par le fait que la photolyse des espèces iodées est plus faible au mois de janvier. Ces espèces sont ainsi en quantités plus importantes, principalement durant la journée, c'est le cas d' I_2 , HOI et $IONO_2$.

Pour ce qui est des espèces directement issues des réactions de photolyse (I, IO, OIO), elles se retrouvent alors en plus faibles quantités. De ce fait, les espèces iodées formées à partir de ces radicaux sont également moins produites, telles que I_2O_5 (réaction 3.6), HIO_3 (réaction 3.9) et I_4O_{10} (réaction 3.13), qui sont diminuées d'un facteur 2 environ.

Cas I-Photo-2 : Pour ce cas, les réactions de photolyse ont été complètement supprimées du mécanisme réactionnel. La spéciation de l'iode est alors très différente, comme l'indiquent les courbes de la figure 29.

Les résultats montrent en effet que les espèces I_2 , HOI et $IONO_2$ sont dans ce cas majoritaires. Pour ces espèces, la principale voie de destruction dans l'atmosphère est la photolyse, leurs courbes de concentration chutant brutalement dès l'arrivée du soleil. Ces espèces s'accumulent ainsi tout au long de la simulation lorsque la photolyse n'est pas activée.

Par ailleurs, les espèces majoritairement formées à partir des radicaux I et IO (HI , I_xO_y) sont dans ce cas très faiblement produites.

	I-Base	I-Photo-1	I-Photo-2
Période	Août	Janvier	Pas de photolyse

Tableau 13 – Paramètres des cas I-Photo-1 et I-Photo-2 pour l'étude de l'influence des taux de photolyse

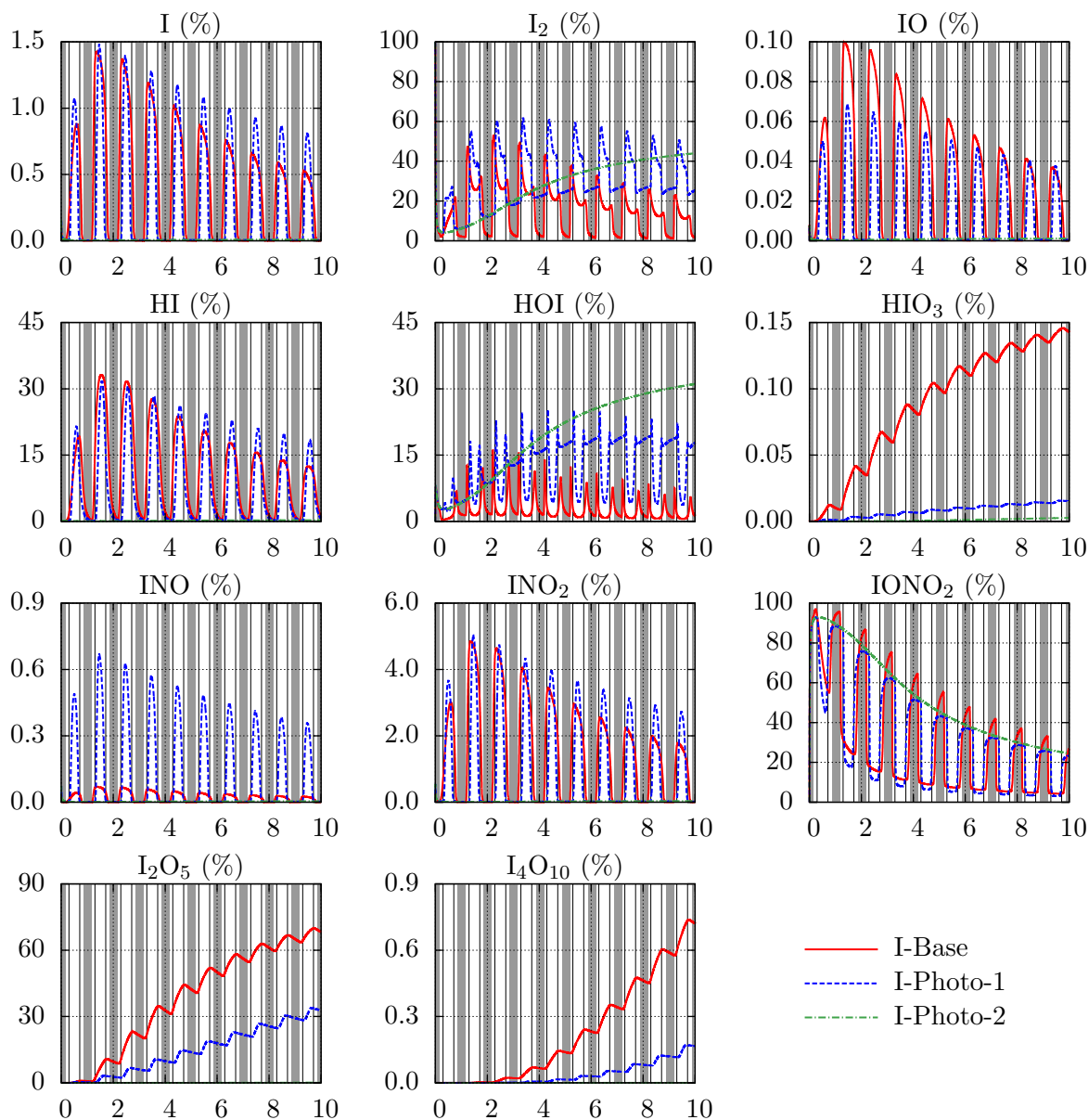


Figure 29 – Comparaison du cas I-Base avec les cas I-Photo-1 et I-Photo-2, répartition de l'iode élémentaire.

Bandes grisées : périodes nocturnes pour le mois d'août,

Traits verticaux : début et fin des périodes d'ensoleillement pour le mois de janvier

Conclusions : Au travers des résultats de ces cas d'étude, le rôle des réactions de photolyse apparaît comme primordial pour la réactivité de l'iode dans l'atmosphère.

En effet pour un fort ensoleillement (août), l'iode se répartit globalement entre les formes moléculaires (I_2 , HI, HOI) et les formes oxydées (I_xO_y , INO_x).

Avec la diminution de l'ensoleillement (janvier), les formes I_xO_y sont plus faiblement produites au profit des formes moléculaires I_2 et HOI.

Enfin pour un cas idéal sans réactions de photolyse, seules les espèces I_2 , HOI et $IONO_2$ sont formées.

Au delà des phénomènes de photolyse, ces conclusions mettent en avant le rôle central des radicaux I et IO qui en sont issus, radicaux gouvernant le devenir de l'iode atmosphérique.

Toutefois il ne faut pas oublier que le mécanisme réactionnel fait intervenir un total de 23 espèces iodées inorganiques, mais seulement 11 réactions de photolyse. Le radical I ne pouvant pas être dissocié par photolyse (un seul atome), cela laisse 11 espèces iodées pour lesquelles aucune réaction de photolyse n'est connue, à savoir HIO_3 et toutes les formes I_xO_y excepté I_2O_2 , I_2O_3 et I_2O_4 .

Sachant que I_2O_5 représente plus de 50 % de la répartition de l'iode en fin de simulation, l'ajout de sa photolyse pourrait fortement modifier les résultats, conduisant à une stabilité accrue d' I_2 par exemple.

3.2.4 Etude du rejet d'iode

Dans les simulations, l'injection de l'iode dans le volume de modélisation permet de reproduire le terme source issu d'un scénario accidentel.

Dans le cas de base inorganique I-Base, une injection continue a été choisie avec un taux de $0,01 \text{ ppt.s}^{-1}$ d'iode sous forme I_2 . Sur les 10 jours modélisés, cette valeur correspond à une quantité totale d'iode élémentaire d'environ 1 gramme, ce qui est l'ordre de grandeur du rejet total pour un accident.

Cependant, les scénarios accidentels sont soumis à de nombreux paramètres, ce qui conduit à des termes sources pouvant être très différents au niveau de la quantité d'iode relâché, mais également sur la chronologie des rejets (continue, bouffée).

Afin d'évaluer l'influence des caractéristiques du rejet sur la spéciation de l'iode, différents cas ont été élaborés.

3.2.4.1 Influence du taux d'injection

Dans un premier temps, le taux d'injection de l'iode a été étudié. Pour cela, le taux initialement de $0,01 \text{ ppt.s}^{-1}$ a été multiplié et divisé par les facteurs 10 et 100. Les paramètres des quatre cas d'étude ainsi constitués sont précisés dans le tableau 14.

La cinétique des réactions chimiques dépend de la concentration des réactifs. Ainsi la modification de la quantité d'iode peut impacter la cinétique de l'ensemble du mécanisme, et par conséquent l'évolution de la spéciation de l'iode.

La comparaison des cas I-Inject-1 à I-Inject-4 avec le cas I-Base est présentée dans les différentes courbes de la figure 30. Ces courbes montrent que suivant les taux d'injection, la spéciation de l'iode peut être très différente.

Cas I-Inject-1 : Ce cas correspond à la valeur de taux d'injection la plus faible parmi les cas réalisés ($10^{-4} \text{ ppt.s}^{-1}$).

Pour ces conditions d'injection, les résultats indiquent que l'iode se retrouve exclusivement sous forme IONO_2 . Les autres formes présentes dans le cas I-Base sont ici mineures, voire négligeables.

Cette répartition de l'iode s'explique par le fait que celui-ci réagit préférentiellement avec les NO_x pour former IONO_2 , qui devient l'espèce prédominante. Cependant la quantité globale d'iode est relativement faible, ce qui entraîne une diminution des vitesses de réaction, avec en particulier celle de la photolyse d' IONO_2 , ce qui en fait ici l'espèce dont la production est favorisée et la destruction est lente.

	I-Base	I-Inject-1	I-Inject-2	I-Inject-3	I-Inject-4
Taux de rejet d'I ₂ (ppt.s ⁻¹)	10 ⁻⁰²	10 ⁻⁰⁴	10 ⁻⁰³	10 ⁻⁰¹	1,0

Tableau 14 – Paramètres des cas I-Inject-1 à I-Inject-4 pour l'étude de l'influence du taux d'injection de l'iode

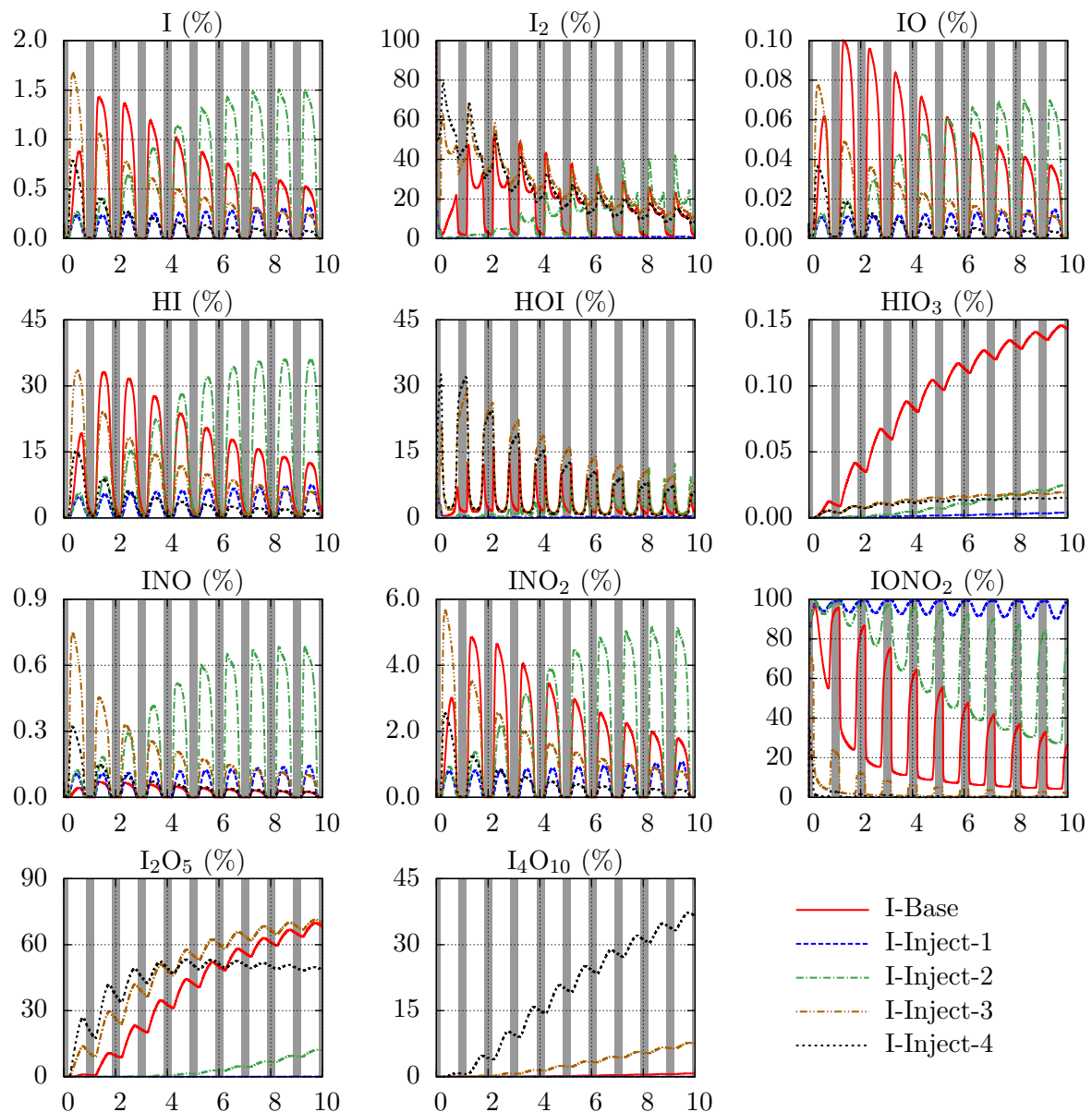


Figure 30 – Comparaison du cas I-Base avec les cas I-Inject-1 à I-Inject-4, répartition de l'iode élémentaire

Cas I-Inject-2 : Le taux d'injection est ici plus faible d'un facteur 10 par rapport au cas I-Base, soit 10^{-3} ppt.s⁻¹.

La prédominance d'IONO₂ est ici retrouvée durant la nuit uniquement, mais sa destruction par la photolyse est plus importante. Cette photolyse permet la formation du radical I, qui par réaction avec les espèces atmosphériques mène à la production des formes I₂, HI et INO₂ principalement.

Cas I-Inject-3 : Pour ce cas, le taux d'injection devient plus grand que celui du cas I-Base d'un facteur 10 (10^{-1} ppt.s⁻¹).

La spéciation de l'iode est alors opposée à celle des deux cas précédents. Il est en effet possible d'observer la prédominance des oxydes lourds (I₂O₅ et I₄O₁₀) et la part minoritaire d'IONO₂.

Par ailleurs, la somme de l'iode contenue dans I₂ et HOI est plus importante durant les premiers jours de la simulation, elle s'équilibre ensuite progressivement avec l'augmentation des I_xO_y.

Cas I-Inject-4 : Enfin le dernier cas correspond à une injection maximale de l'iode, soit 100 fois supérieure à celle du cas I-Base (1,0 ppt.s⁻¹).

De manière générale, la spéciation de l'iode est similaire au cas précédent. La seule différence notable concerne la répartition entre les I_xO_y. En effet, la fraction d'I₂O₅ est plus faible que dans le cas I-Inject-3, et celle d'I₄O₁₀ est plus importante. Cela s'explique par la réaction de formation I₄O₁₀ à partir d'I₂O₅ (réaction 3.13). La production d'I₂O₅ augmentant avec le taux d'injection, il en est de même pour I₄O₁₀.

Conclusions : La modification du taux d'injection de l'iode dans la modélisation entraîne une variation majeure de la spéciation de l'iode, principalement autour d'IONO₂ et des I_xO_y.

Pour les cas de faible injection, la forme prédominante de l'iode est IONO₂, les I_xO_y sont alors minoritaires. Avec une forte injection, les résultats opposés sont observés avec la majorité de l'iode sous forme I_xO_y et une fraction négligeable d'IONO₂.

Afin de comprendre plus en détail ce comportement, les concentrations d' I_2 , $IONO_2$ et I_2O_5 ont été tracées en fonction du temps, pour les cas I-Base, I-Inject-1 et I-Inject-4. Les courbes obtenues sont présentées par la figure 31.

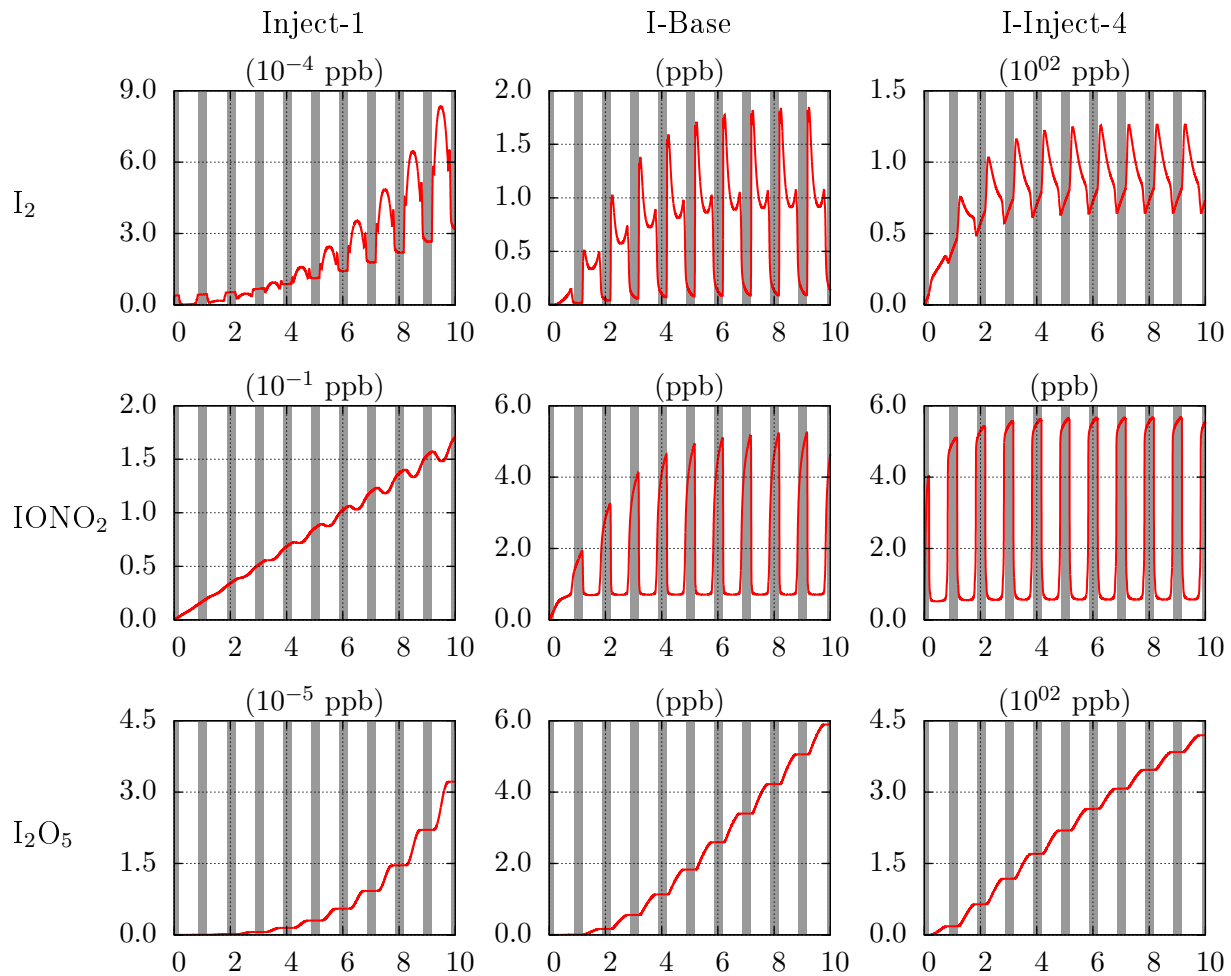


Figure 31 – Comparaison du cas I-Base avec les cas I-Inject-1 et I-Inject-4, concentrations des espèces iodées prépondérantes

Au travers des profils de concentration, un certain équilibre journalier apparaît pour les espèces I_2 et $IONO_2$. En effet, les concentrations maximales observées durant la journée deviennent similaires d'un jour à l'autre, il en est de même pour les valeurs maximales de nuit. Cet équilibre est atteint d'autant plus rapidement que l'injection est grande, il ne l'est pas dans le cas I-Inject-1 où l'injection est trop faible.

En regardant plus particulièrement $IONO_2$, sa valeur minimale est identique pour les cas de base et I-Inject-4, à hauteur de 0,5 ppb. Dans le cas I-Inject-1, sa concentration croît de manière linéaire jusqu'à environ 0,17 ppb, soit une valeur inférieure à 0,5 ppb.

Enfin pour ce qui est d' I_2O_5 , sa concentration augmente très peu avant l'équilibre, puis sa production s'accélère une fois celui-ci atteint.

L'évolution des courbes de concentration permet alors de conclure sur la réactivité rapide de l'iode avec les NO_x pour former IONO_2 . Il est cependant détruit durant la journée par les processus de photolyse, mais a toujours une concentration minimale proche de 0,5 ppb.

Ainsi l'iode une fois dans l'atmosphère forme IONO_2 jusqu'à sa valeur d'équilibre, il est ensuite disponible pour former I_2O_5 , lui-même donnant I_4O_{10} .

3.2.4.2 Influence du mode d'injection

Lors d'un scénario accidentel, l'augmentation de la pression à l'intérieur de l'enceinte de confinement peut entraîner une explosion, propulsant dans l'atmosphère une grande quantité de produits de fission sur un temps très court, on parle alors de bouffée.

Afin d'étudier l'impact du mode de rejet sur l'évolution de la spéciation de l'iode, le cas I-Inject-5 a été défini (tableau 15), il est représentatif d'un rejet sous forme de bouffée.

Dans le but de permettre une comparaison avec le cas I-Base, la quantité totale d'iode relâché (0,89 g) a été dans ce cas injectée pendant le premier pas de temps de la simulation, soit entre 0 et 10^{-4} secondes. Les résultats alors obtenus sont présentés par les courbes de la figure 32.

Dans les premiers jours de la simulation, l'évolution de la répartition est similaire au cas I-Inject-4 (forte injection d'iode). Ainsi I_2O_5 est prédominant, IONO_2 étant limité par sa valeur de seuil.

Par la suite, l'iode n'étant plus injecté, les espèces I_2O_5 , I_4O_{10} et HIO_3 s'accumulent au détriment des autres formes de l'iode. Pour les I_xO_y , leur accumulation vient du fait qu'il y a peu de réactions les détruisant comme par exemple des réactions de photolyse. HIO_3 quant à lui n'a aucune voie de destruction.

	I-Base	I-Inject-5
Mode d'injection	Continu	Bouffée

Tableau 15 – Paramètres du cas I-Inject-5 pour l'étude de l'influence du mode d'injection de l'iode

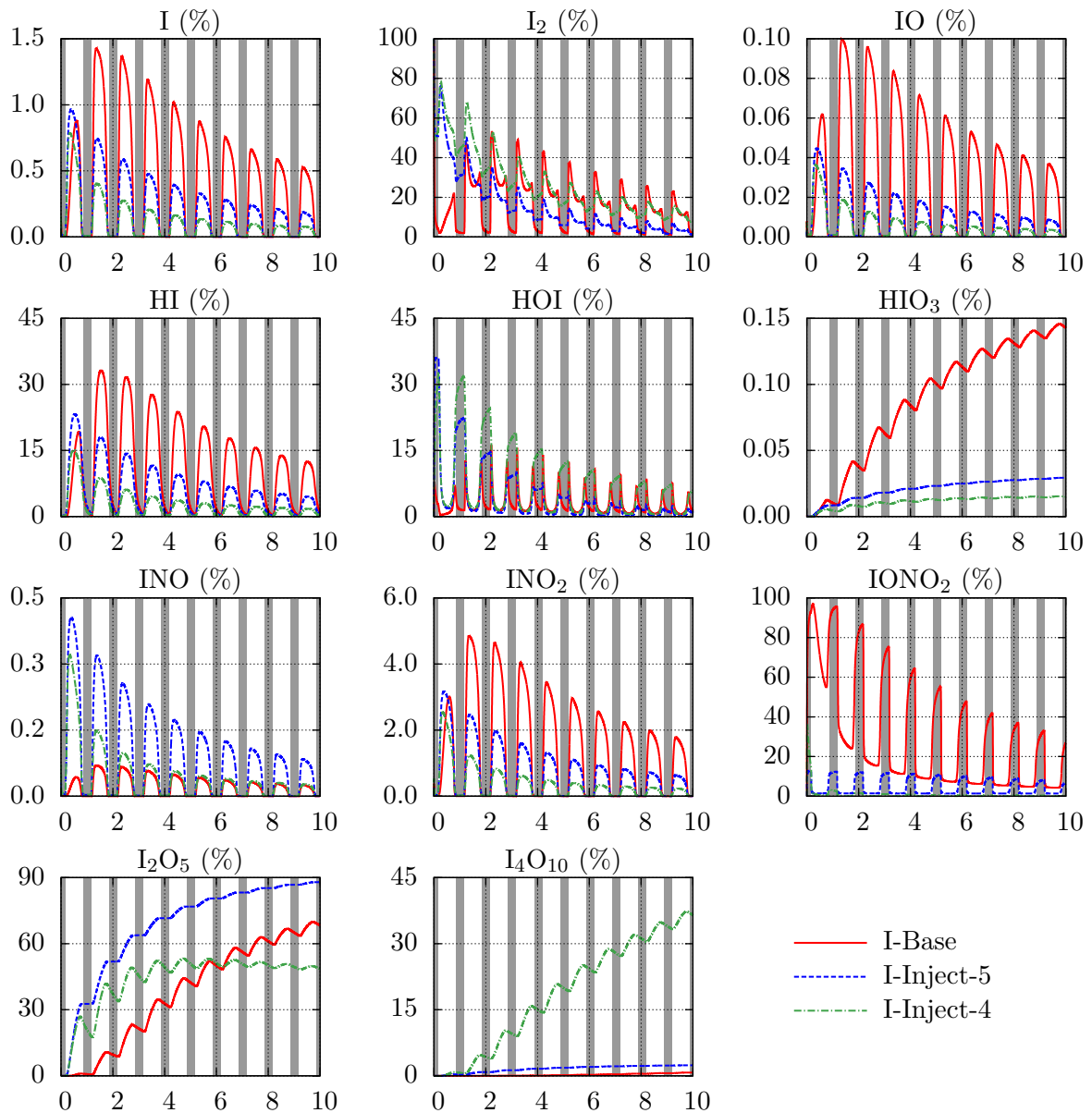


Figure 32 – Comparaison du cas I-Base avec le cas I-Inject-5, répartition de l'iode élémentaire

3.2.5 Conclusions sur la réactivité de l'iode inorganique

Au travers des études réalisées précédemment, la réactivité de l'iode une fois relâché dans l'environnement est susceptible de varier fortement suivant les conditions atmosphériques. Le comportement de l'iode est ainsi dépendant des niveaux de pollution, des paramètres de photolyse ou encore des caractéristiques de rejet.

De manière générale, l'iode se répartit entre les formes moléculaires (I_2 , HI, HOI), les I_xO_y (I_2O_5 , I_4O_{10}) et les INO_x (IONO₂, INO₂).

Suivant les conditions de calcul, certaines formes sont favorisées au détriment des autres. Le comportement global observé est une forte réactivité de l'iode avec les NO_x, conduisant à la formation de IONO₂ jusqu'à une valeur seuil. Une fois ce seuil atteint, les autres formes de l'iode voient leur production augmenter.

Sur le long terme, un équilibre s'installe entre les espèces moléculaires et les INO_x , mais les I_xO_y ont tendance à s'accumuler. Cela met en avant le manque possible de voies de destruction concernant ces espèces, et en particulier les réactions de photolyse.

Par ailleurs il ne faut pas oublier que les modélisations réalisées portent sur la réactivité en phase gazeuse uniquement. Des voies de destruction par chimie hétérogène sont en effet envisagées telles que la nucléation ou l'agglomération des espèces iodées sur des particules atmosphériques.

3.3 Réactivité des espèces iodées organiques

Dans une seconde étape, le mécanisme complet a été étudié. Il est composé des 99 réactions de l'iode inorganique (IHON), auxquelles ont été ajoutées les 133 réactions de l'iode organique (IRACM) couplées aux 237 du mécanisme RACM.

Les simulations alors réalisées permettent de prendre en compte l'intégralité de la réactivité de l'iode dans l'atmosphère, ainsi que celle des différentes espèces atmosphériques. Il n'est alors plus nécessaire de maintenir constante la concentration des espèces non iodées, comme c'était le cas pour l'étude inorganique. De plus, les émissions des polluants (NO_x , COV) ont été ajoutées à la modélisation.

Cependant l'activation de la réactivité des espèces atmosphériques peut conduire à des profils de concentration des polluants pouvant fortement varier au cours de la simulation. Ainsi en premier, des simulations ne faisant pas intervenir l'iode seront réalisées, permettant l'observation du comportement des espèces atmosphériques.

En second, l'injection de l'iode sera simulée afin de comprendre sa réactivité dans l'atmosphère.

3.3.1 Etude de la réactivité des espèces atmosphériques

La réactivité de l'atmosphère peut être très variable suivant les conditions, et en particulier au niveau de la concentration des polluants O_3 , NO_x et COV. En effet, il existe un certain équilibre entre ces trois espèces (*cf.* paragraphe 2.2.2).

Les NO_x et les COV (polluants primaires) conduisent à la formation de l'ozone (polluant secondaire). Cependant cette production d'ozone n'est pas linéaire, tel que l'illustre les courbes isoplètes de la figure 33, adaptées de la publication de Seinfeld & Pandis (1998, [53]). La production d'ozone peut être classée suivant différents régimes en fonction du rapport $R = [\text{COV}]/[\text{NO}_x]$. Suivant la valeur de R , les trois régimes suivants sont définis :

$R > 15$: régime dit "limité en NO_x ". Dans cette zone du graphique (en bas à droite), les NO_x sont en faibles quantités devant les COV, la formation d'ozone augmente alors avec la concentration des NO_x , et est peu influencée par celle des COV.

$4 < R < 15$: régime "standard". La production d'ozone dépend ici à la fois des NO_x et des COV (zone centrale), la diminution d'un des deux entraîne ainsi une formation plus faible d' O_3 .

$R < 4$: régime dit "limité en COV". Pour ce régime (zone en haut à gauche), la quantité de COV est faible devant celle des NO_x . La production d'ozone a alors tendance à diminuer avec l'augmentation des NO_x .

Dans les simulations, les différents régimes ont été modélisés par l'intermédiaire des émissions des NO_x et des COV. Les résultats permettent d'observer l'évolution des espèces atmosphériques suivant le régime choisi, ainsi que l'influence de l'ajout d'une source d'iode.

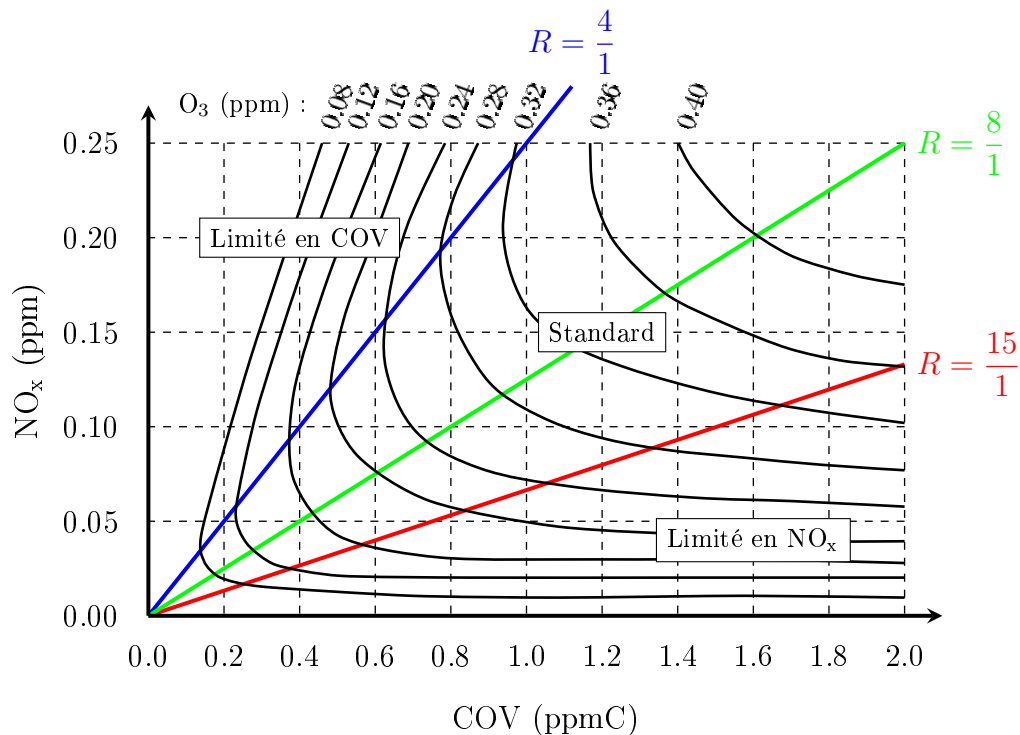


Figure 33 – Régimes de formation de l'ozone en fonction du rapport des concentrations $R = [\text{COV}]/[\text{NO}_x]$ [53]. ppmC = ppm \times nombre de carbones

3.3.1.1 Cas sans émissions

Dans une première simulation, aucune émission (polluant ou iode) n'a été prise en compte. Pour ce cas (O-Emis-0), seules les concentrations des espèces atmosphériques sont initialisées (*cf.* tableau 4).

Le tableau 16 présente la configuration du cas O-Emis-0, les résultats obtenus suite à la modélisation sont représentés par les courbes de concentration de la figure 34.

Ce cas ne fait pas intervenir de COV, il représente ainsi une atmosphère propre (*cf.* paragraphe 2.2.2.1). Dans ces conditions, la réactivité des espèces O₃, NO et NO₂ est gouvernée par le cycle photo-stationnaire rappelé en figure 14-*bis*.

Ainsi durant la journée, l'ozone est formé suite à la photolyse de NO₂ (réactions 3.16 et 3.17). Cette production d'O₃ est retrouvée durant la journée, accompagnée de celle de NO, et de la destruction de NO₂. En absence de photolyse, le comportement inverse peut être observé via la réaction 3.18 (destruction de O₃ et NO, reformation de NO₂).

Cependant au cours du temps, les concentrations en NO_x et en O₃ diminuent au profit de HNO₃, qui s'accumule principalement durant la journée. Ce dernier est majoritairement issu de la réaction 3.19 faisant intervenir le radical OH, ce dernier étant essentiellement issu des réactions de photolyse des HNO_x (HONO, HNO₃, HNO₄), de H₂O₂ et d'O₃.



L'accumulation de HNO₃ vient du fait que chacune de ses voies de destruction (photolyse et réaction avec OH) est lente. En effet, le radical OH est ici très peu présent (< 0,1 ppt), et le taux de photolyse maximal de HNO₃ est de $6,4 \times 10^{-07}$ (mi-Août, midi). A titre de comparaison, le taux de photolyse de NO₂ est de $1,0 \times 10^{-02}$ dans les mêmes conditions.

Cependant de manière générale, les résultats de ce cas sont cohérents avec la réactivité en atmosphère propre, et en particulier au niveau du cycle photo-stationnaire O₃ - NO_x.

	O-Emis-0
NO _x (ppt.s ⁻¹)	0,0
COV (ppt.s ⁻¹)	0,0
I ₂ (ppt.s ⁻¹)	0,0
Répartition NO/NO ₂	-

Tableau 16 – Paramètres du cas O-Emis-0 pour l'étude de l'influence des émissions

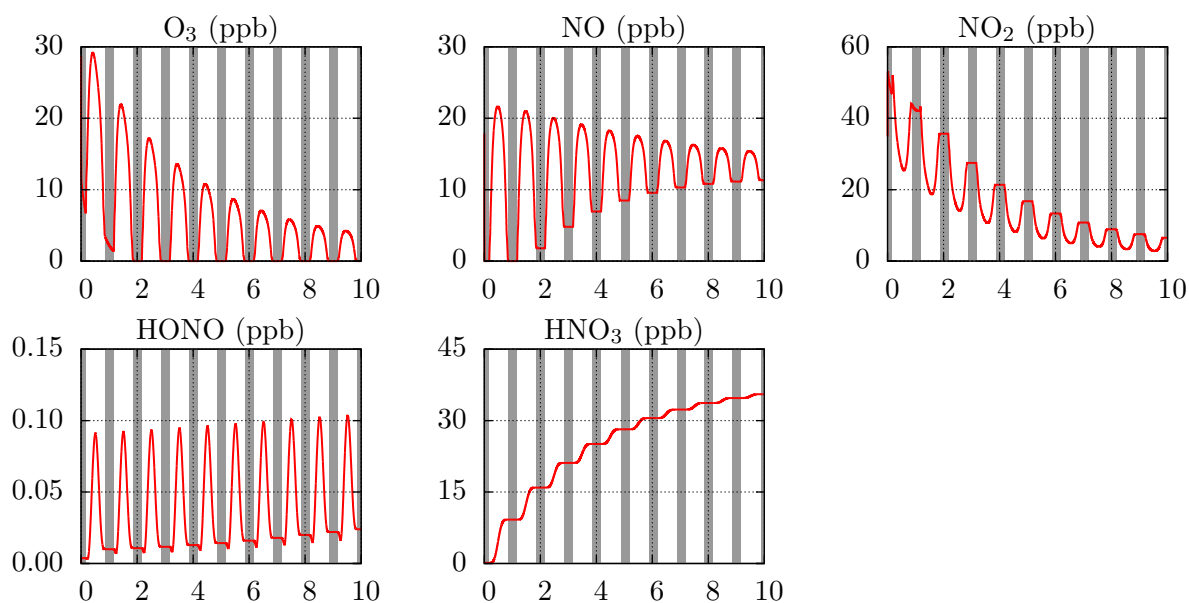


Figure 34 – Cas O-Emis-0, teneur des espèces inorganiques prépondérantes

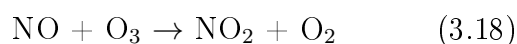
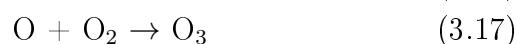
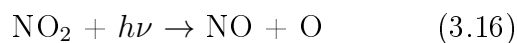
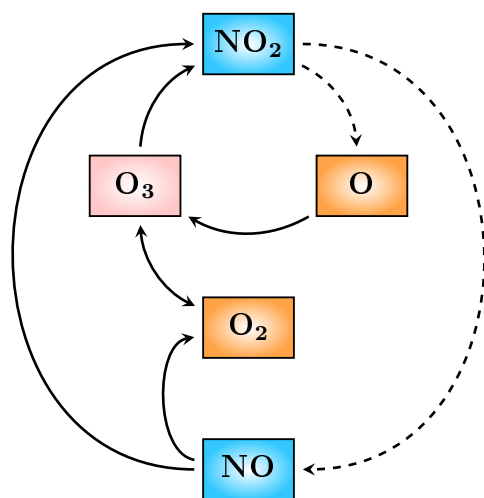


Figure 14-bis – Réactivité des polluants en atmosphère propre

3.3.1.2 Influence des émissions de NO_x

Par la suite, les émissions de NO_x ont été ajoutées aux paramètres de la modélisation. Un taux d'émission de $0,045 \text{ ppt.s}^{-1}$ a été choisi, valeur issue de la publication de Kuhn & al. (1998, [52]).

Afin d'évaluer l'impact de la répartition des NO_x entre NO et NO_2 , plusieurs configurations ont été étudiées. Les paramètres des cas O-Emis-1 à O-Emis-3 sont détaillés dans le tableau 17.

Les résultats sont présentés au travers des courbes de la figure 35. Ils montrent que la prise en compte des émissions de NO_x modifie l'évolution des concentrations d' O_3 , NO et NO_2 .

Cas O-Emis-1 : Dans ce cas, les émissions sont uniquement sous forme de NO , d'où l'augmentation de sa concentration tout au long du calcul.

L'ozone a alors tendance à diminuer par rapport au cas sans émission (O-Emis-0), ce qui est dû à la réaction 3.18 qui est ici favorisée. NO_2 se retrouve par conséquent en plus grande quantité.

La diminution de la concentration d'ozone entraîne une production de OH plus faible (photolyse d' O_3), qui se répercute sur HNO_3 alors moins formé.

Cas O-Emis-2 et O-Emis-3 : Ces deux cas mettent en jeu des émissions de NO_2 , avec respectivement 50 et 100 % des émissions de NO_x .

Par l'intermédiaire des réactions 3.16 et 3.17, la production d'ozone est favorisée. Sa concentration est d'autant plus élevée que la quantité de NO_2 est grande.

Par l'intermédiaire du cycle photo-stationnaire (figure 14-*bis*), la production de NO augmente également.

Conclusions : De manière générale, l'augmentation des émissions de NO_x entraîne une variation de la concentration des polluants O_3 , NO et NO_2 .

Les résultats des différents cas montrent en effet que la production d'ozone est favorisée lors d'une injection de NO_2 , et légèrement défavorisée pour une injection de NO . Ce comportement est ainsi cohérent avec le cycle photo-stationnaire $\text{O}_3 - \text{NO}_x$ gouvernant la réactivité en atmosphère propre.

	O-Emis-0	O-Emis-1	O-Emis-2	O-Emis-3
NO _x (ppt.s ⁻¹)	0,0	0,045	0,045	0,045
COV (ppt.s ⁻¹)	0,0	0,0	0,0	0,0
Répartition NO/NO ₂	-	100/0	50/50	0/100

Tableau 17 – Paramètres des cas O-Emis-1 à O-Emis-3 pour l'étude de l'influence des émissions de NO_x

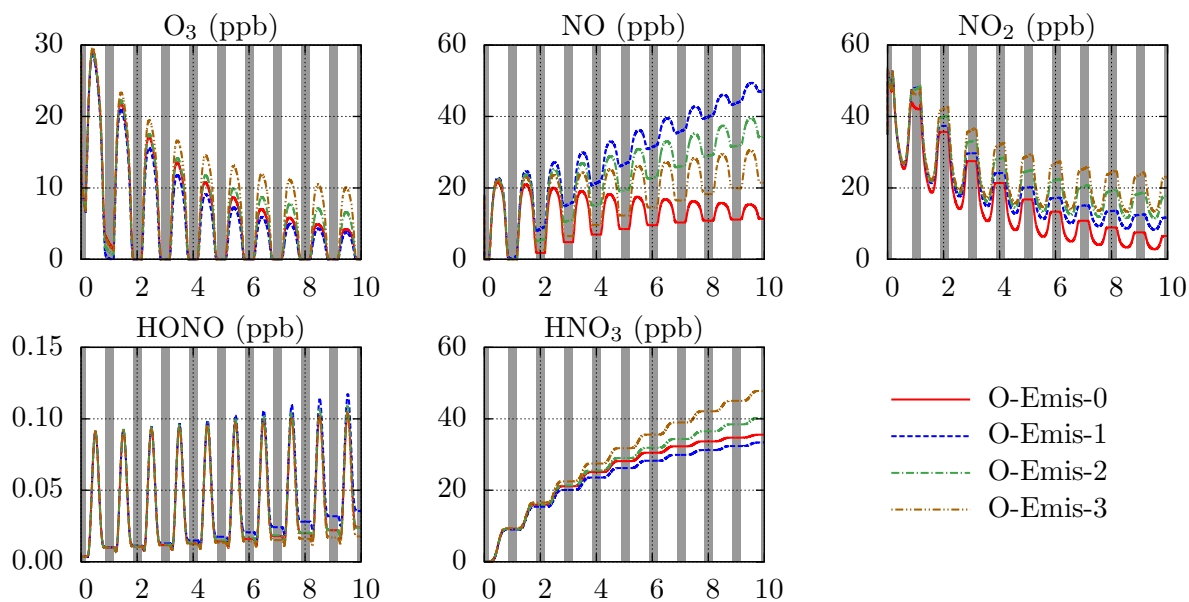


Figure 35 – Comparaison du cas O-Emis-0 avec les cas O-Emis-1 à O-Emis-3

3.3.1.3 Influence des émissions de COV

Afin d'observer le comportement de la réactivité en atmosphère polluée, l'émission des COV a été incorporée dans les simulations avec un taux d'émission de $0,12 \text{ ppt}\cdot\text{s}^{-1}$ [52].

A partir de la répartition des COV dans les familles RACM et du nombre d'atomes de carbone moyen définissant ces mêmes familles, le taux d'émission des COV est de l'ordre de $0,5 \text{ pptC}\cdot\text{s}^{-1}$ ($\text{ppt} \times \text{nombre de carbones}$). Le rapport des taux d'émission COV/NO_x est alors d'environ 11, il correspond au régime standard (figure 33), où la production d'ozone dépend à la fois de la concentration des NO_x et de celle des COV.

Par ailleurs en présence de COV, le cycle photo-stationnaire $\text{O}_3 - \text{NO}_x$ est perturbé (*cf.* paragraphe 2.2.2.2). Le schéma de la réactivité correspondante est rappelé dans la figure 15-*bis*.

Les cas O-Emis-4 à O-Emis-7 ont alors été étudiés, leurs paramètres sont détaillés dans le tableau 18, les résultats sont quant à eux présentés par les courbes de la figure 36.

L'évolution des espèces est alors très différente des cas où les COV sont absents. En effet les NO_x présents en début de calcul sont rapidement consommés, leur concentration est quasi-nulle après 4 jours de simulation. Cela met en avant le fort impact des COV sur la réactivité atmosphérique.

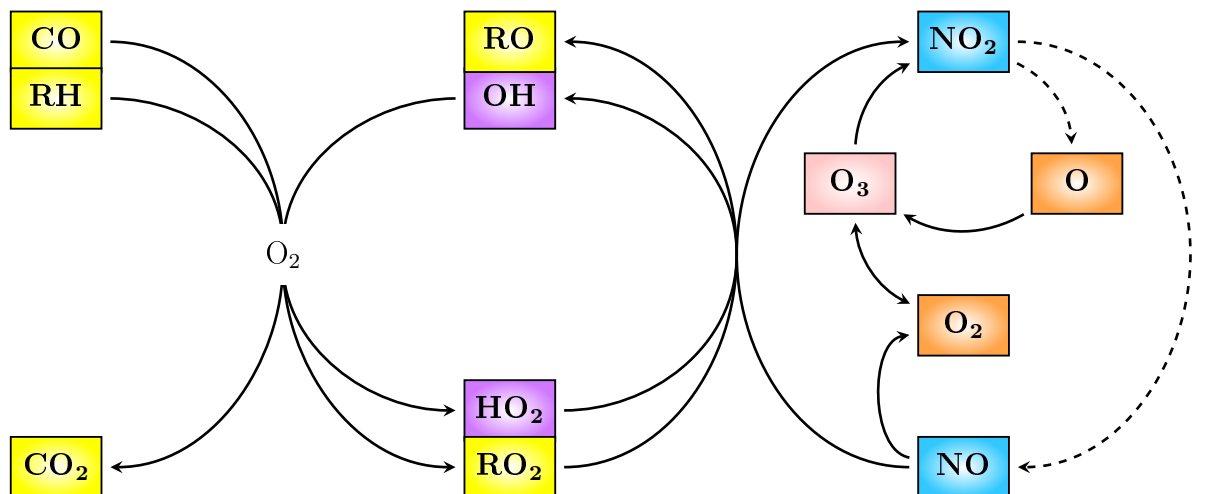


Figure 15-*bis* – Réactivité des polluants en atmosphère polluée

	O-Emis-0	O-Emis-4	O-Emis-5	O-Emis-6	O-Emis-7
NO _x (ppt.s ⁻¹)	0,0	0,0	0,045	0,045	0,045
COV (ppt.s ⁻¹)	0,0	0,12	0,12	0,12	0,12
Répartition NO/NO ₂	-	-	100/0	0/100	50/50

Tableau 18 – Paramètres des cas O-Emis-4 à O-Emis-7 pour l'étude de l'influence des émissions de COV

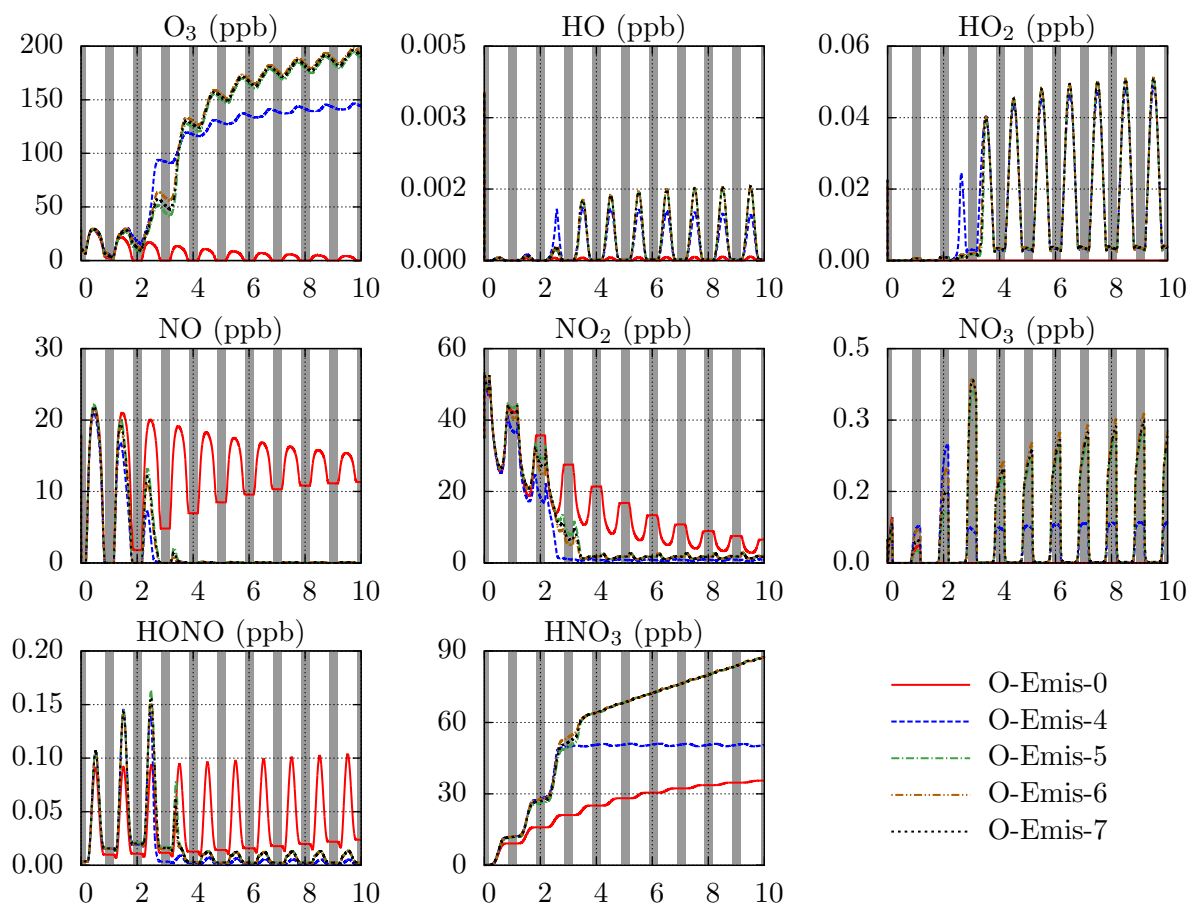


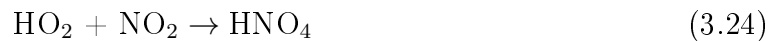
Figure 36 – Comparaison du cas O-Emis-0 avec les cas O-Emis-4 à O-Emis-7

Cas O-Emis-4 : Ce premier cas met en jeu les émissions de COV uniquement, les NO_x sont uniquement indiqués dans les concentrations initiales. Ainsi au cours de la simulation, le rapport des concentrations $[\text{COV}]/[\text{NO}_x]$ va augmenter, ce qui correspond au régime "limité en NO_x " défini précédemment. Dans ce régime, l'ozone est d'autant plus formé que la concentration des NO_x est importante.

La courbe d'évolution d' O_3 obtenue pour ce cas est cohérente avec ce régime. En effet, dans les premiers jours de la simulation où les NO_x sont présents, la production d'ozone est très importante. Par la suite les NO_x disparaissent, l'ozone est alors formé plus faiblement.

Le comportement des NO_x vient du fait que le radical OH est ici produit de manière plus importante suite à la photolyse de O_3 . Par l'intermédiaire des réactions 3.20 et 3.21, le radical HO_2 est également formé comme l'indiquent les résultats.

Les radicaux OH et HO_2 étant ici produits en plus grandes quantités, ils vont consommer les NO_x et en particulier NO_2 pour former les espèces HNO_3 et HNO_4 (réactions 3.19 et 3.24).



Enfin l'espèce NO_3 peut également être observée dans les différents cas. Sa présence est due à la réaction 3.25, mais n'apparaît cependant que durant la nuit, sa photolyse étant très rapide.



Cas O-Emis-5 à O-Emis-7 : Ces trois cas sont représentatifs du régime "standard" pour la production d' O_3 (rapport des taux d'émission COV/ NO_x de 11). Pour ce régime, l'ozone est formé de manière plus importante si les COV et/ou les NO_x augmentent.

L'évolution de la concentration d' O_3 alors obtenue dans les différents cas est en accord avec ce régime, l'ozone est en effet produit tout au long de la simulation.

Conclusions : Les différentes simulations réalisées en 0D avec les émissions de NO_x et de COV conduisent à des résultats en accord avec la réactivité attendue de l'atmosphère polluée telle qu'elle peut être décrite dans la littérature, avec en particulier les différents régimes de production d'ozone suivant les quantités de NO_x et de COV.

3.3.1.4 Influence des émissions d'iode

Dans une dernière étape pour l'étude des émissions, une source d'iode a été ajoutée à la modélisation. Tout comme lors des études sur le mécanisme de l'iode inorganique, une injection continue d'iode sous forme I_2 a été imposée avec un taux de $0,01 \text{ ppt.s}^{-1}$.

Pour ce qui est de l'émission des NO_x et des COV, elles sont telles que définies pour le cas O-Emis-7, avec $0,045 \text{ ppt.s}^{-1}$ pour les NO_x (répartition $NO/NO_2 = 50/50$) et $0,12 \text{ ppt.s}^{-1}$ pour les COV. Le tableau 19 résume la configuration pour le cas O-Emis-8.

Les résultats de ce cas sont comparés au cas O-Emis-7 au travers des courbes de la figure 37.

Les études portant sur la réactivité de l'iode ont montré son impact sur les espèces atmosphériques, et plus particulièrement à travers différents cycles catalytiques de destruction de l'ozone (*cf.* paragraphe 2.1.2). Ce comportement est également observé dans cette simulation, l'ozone se retrouve en effet en concentration plus faible en présence d'iode.

Les espèces azotées quant à elles sont peu influencées par la présence de l'iode.

3.3.1.5 Conclusions sur la réactivité des espèces atmosphériques

Dans la littérature, de nombreuses études portant sur la réactivité atmosphérique permettent d'avoir une idée relativement précise des différents comportements susceptibles d'être observés suivant les conditions (atmosphère propre ou polluée, présence d'iode).

Les cas d'étude réalisés précédemment ont pour but de reproduire de manière caractéristique ces différentes conditions. Les résultats ont alors permis de retrouver les tendances attendues. En effet, pour des conditions représentant une atmosphère propre (pas de COV), le rôle principal du cycle photo-stationnaire $O_3 - NO_x$ a pu être observé. Avec l'ajout des COV (atmosphère polluée), la formation des radicaux OH et HO_2 ainsi que la perturbation du cycle qu'ils induisent ont été mises en avant. Enfin l'introduction d'une source d'iode a conduit à une production plus faible de l'ozone en raison des différents cycles catalytiques de destruction.

Cette cohérence des résultats des simulations avec la littérature permet ainsi de valider le modèle 0D utilisé jusqu'à présent ainsi que le mécanisme réactionnel complet (iode inorganique, iode organique, RACM).

	O-Emis-7	O-Emis-8
NO _x (ppt.s ⁻¹)	0,045	0,045
COV (ppt.s ⁻¹)	0,12	0,12
I ₂ (ppt.s ⁻¹)	0,0	0,01
Répartition NO/NO ₂	50/50	50/50

Tableau 19 – Paramètres du cas O-Emis-8 pour l'étude de l'influence des émissions d'iode

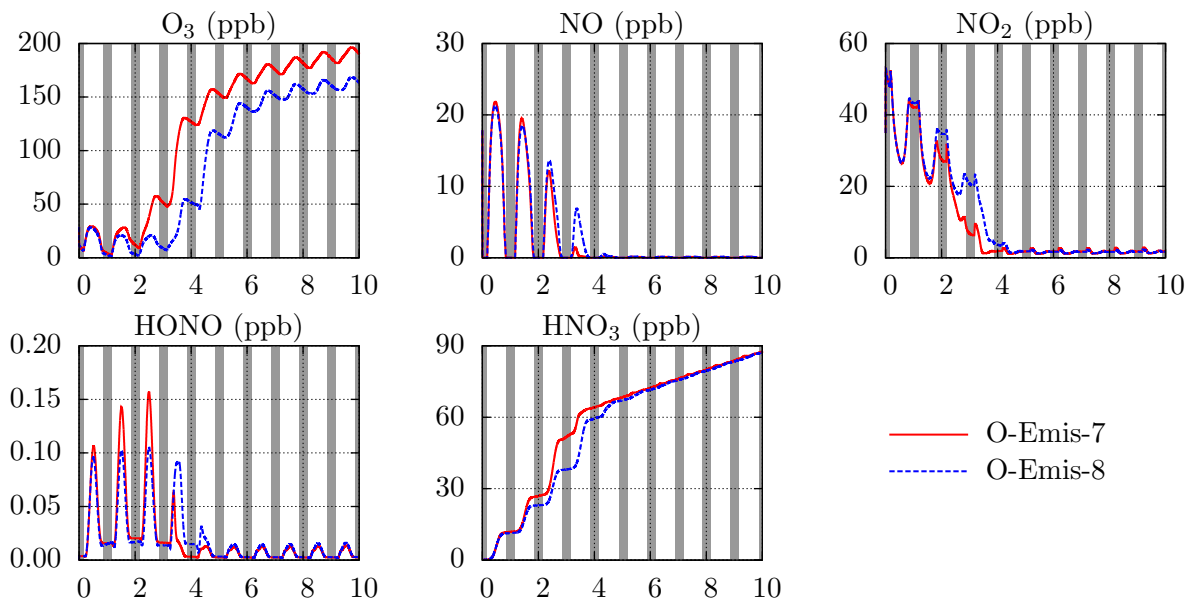


Figure 37 – Comparaison du cas O-Emis-7 avec le cas O-Emis-8

3.3.2 Cas de base organique

De la même manière que lors de l'étude du mécanisme inorganique, un cas de base organique O-Base a été défini afin de permettre la comparaison avec différents cas d'étude.

Les paramètres de ce cas sont identiques à ceux du cas I-Base, avec l'ajout des émissions de NO_x et de COV. De plus, le mécanisme réactionnel complet est utilisé ce qui permet de traiter la réactivité des espèces non iodées. Ainsi les conditions initiales ne sont plus conservées tout au long de la simulation comme c'était le cas pour les études inorganiques. Les différents paramètres sont rappelés dans le tableau 20.

Paramètres	Valeurs
Température, pression	20°C, 1 bar
Concentrations de fond	inorganique : valeurs moyennes (tableau 4)
Conservation des conditions initiales	non
Conditions de photolyse	Gravelines, Août 2013
Rejet de l'iode	I_2 , 0,01 ppt.s ⁻¹
Emissions des polluants	NO_x , 0,045 ppt.s ⁻¹ ($\text{NO}/\text{NO}_2 = 90/10$) COV, 0,12 ppt.s ⁻¹

Tableau 20 – Paramètres du cas de base organique O-Base

Pour ce cas et l'ensemble des études suivantes, les résultats seront présentés sous la forme de courbes avec d'une part l'évolution de la concentration des polluants (O_3 , NO_x , COV), et d'autre part la répartition de l'iode atomique suivant différentes espèces ou familles d'espèces, telles que I_2 , HI, les INO_x ($\text{INO} + \text{INO}_2 + \text{IONO}_2$), les I_xO_y ($\text{I}_2\text{O}_5 + \text{I}_4\text{O}_{10}$) et les IPROD (somme des iodocarbones de nature inconnue).

Les courbes correspondant au cas O-Base sont présentées par la figure 38. Elles permettent tout d'abord de constater une relation entre l'iode et les polluants. En effet, dans les premiers instants de la simulation, la concentration des NO_x est relativement importante (conditions initiales) et les COV commencent tout juste à être injectés, ce qui entraîne une faible production d'ozone.

Durant la période de faible concentration d'ozone (4 premiers jours environ), l'iode est majoritairement sous les formes inorganique I_2 et HI durant la journée et INO_x la nuit. Cependant cette tendance disparaît avec l'augmentation de la concentration d'ozone et la diminution des NO_x . Dans ces conditions, l'iode est principalement sous forme I_xO_y du fait de ses réactions successives avec O_3 .

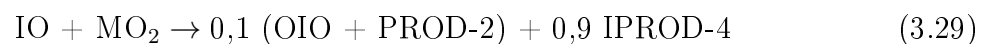
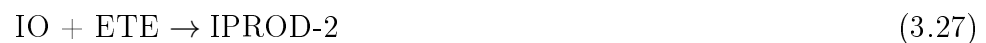
Le comportement de l'iode en fonction des conditions de pollution en atmosphère propre (*cf.* paragraphe 3.2.2) est ainsi retrouvé. Cependant la présence des COV dans cette simulation conduit à la formation des iodocarbones (RI) principalement composés de produits inconnus (IPROD).

La courbe correspondante (figure 38) montre en effet que les formes organiques de l'iode s'accumulent tout au long de la simulation, jusqu'à représenter plus de 50 % de l'inventaire total de l'iode atomique après 10 jours de calcul.

Cette observation peut avoir de lourdes répercussions en ce qui concerne les conséquences radiologiques, l'impact sanitaire de l'iode étant différent entre les formes organiques et inorganiques (*cf.* Introduction, paragraphe 3).

La répartition de l'iode parmi les produits inconnus est présentée par la figure 39. Les courbes montrent que les IPROD sont répartis entre 5 produits de réaction inconnus (sans voie de destruction).

Ces produits sont ainsi formés tout au long du calcul suite aux réactions 3.26 à 3.30. Ces réactions indiquent ainsi une forte réactivité de l'iode sous formes radicalaires (I et IO) avec les COV, en particulier MO₂ (méthyle peroxyde), ETE (éthène), ETHP (éthyle peroxyde) et OLT (alcène terminal).



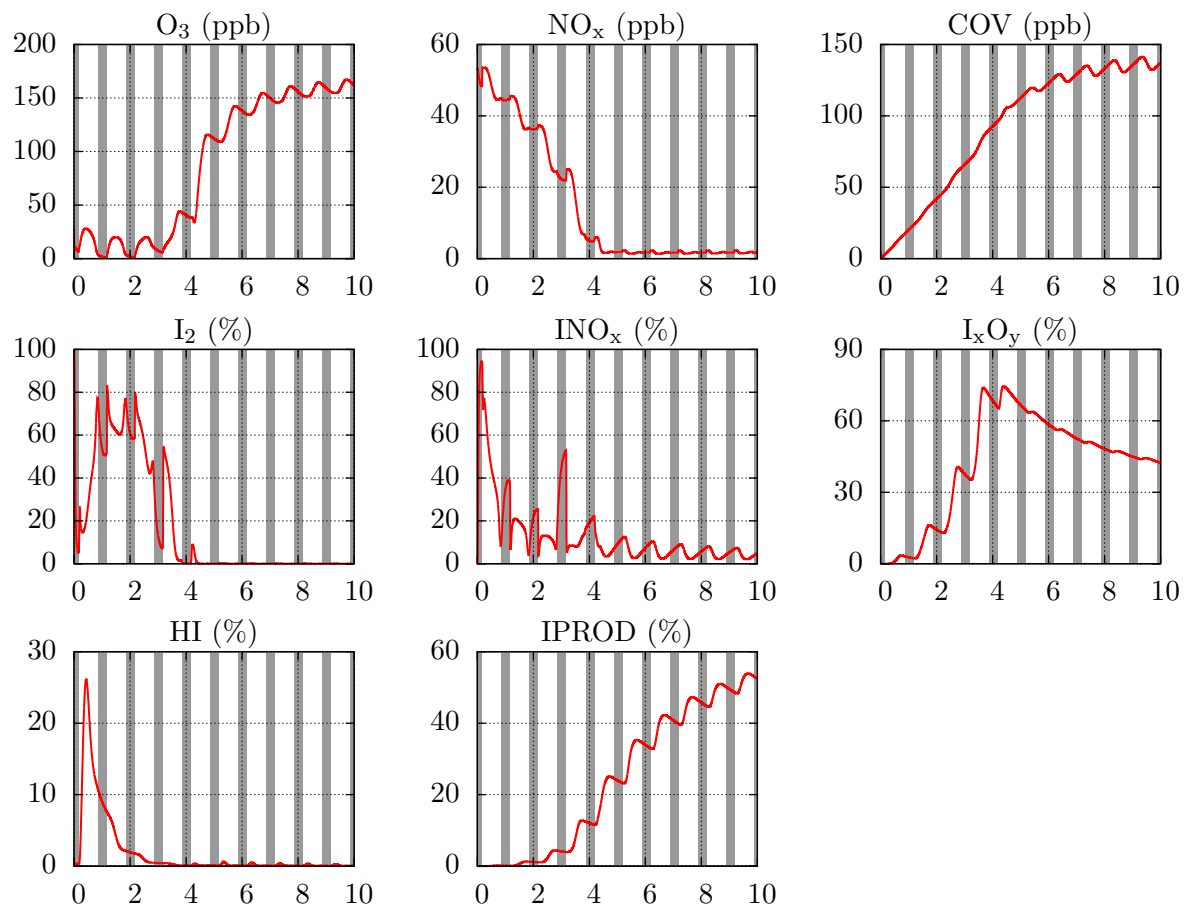


Figure 38 – Cas O-Base, teneur des polluants et répartition de l'iode atomique

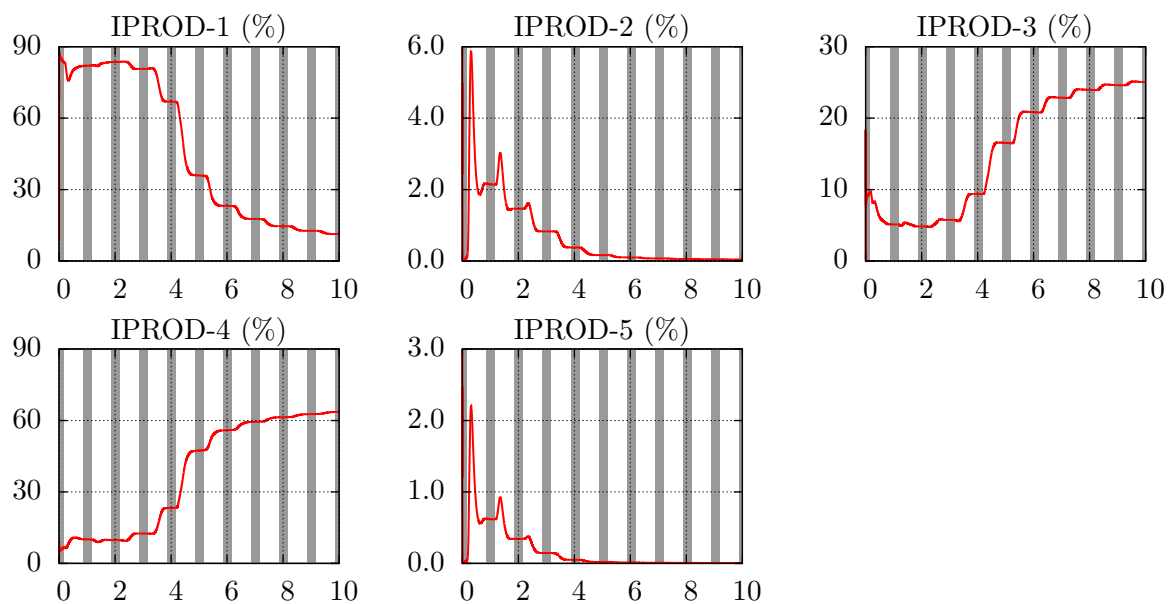


Figure 39 – Cas O-Base, répartition de l'iode atomique parmi les produits de réaction inconnus

3.3.3 Etude de l'émission des polluants

A partir du cas de base organique O-Base, une étude a été réalisée sur l'influence des émissions des polluants primaires NO_x et COV. Les taux d'émissions utilisés dans le cas O-Base ont été modifiés et le comportement de l'iode a été observé dans chacune des configurations.

3.3.3.1 Influence des émissions de NO_x

Dans le cas de base organique, les émissions de NO_x sont définies avec un taux de $0,045 \text{ ppt.s}^{-1}$ [52].

Afin d'évaluer l'impact de l'émission des NO_x sur la réactivité de l'iode en présence de COV, la valeur de référence a été multipliée et divisée par un facteur 10. Pour ces conditions d'émission, le régime de formation d'ozone change entre le régime standard (cas O-Base), le régime limité en NO_x (faibles émissions de NO_x) et le régime limité en COV (fortes émissions de NO_x). Les paramètres des deux cas ainsi définis O-NOx-1 et O-NOx-2 sont détaillés dans le tableau 21.

Les résultats obtenus à l'issue de ces simulations sont présentés par la figure 40. Ils mettent en évidence l'impact du changement de régime de formation de l'ozone sur la spéciation de l'iode au cours du temps.

Cas O-NOx-1 : Dans ce premier cas, les conditions sont favorables à la production de l'ozone au détriment de celle des NO_x .

Ainsi dans les premiers jours de la simulation quand les NO_x sont relativement présents, l'iode se répartit entre les formes moléculaires (I_2 , HI) et les INO_x . Il apparaît alors un équilibre entre I_2 formé durant la journée, et les INO_x formés la nuit.

Par la suite, les NO_x diminuent rapidement menant à une forte production de l'ozone (régime limité en NO_x). L'iode est alors consommé par O_3 pour former les espèces I_xO_y qui deviennent prédominantes.

Cependant, l'iode réagit également avec les espèces organiques. Dans les premiers instants de la simulation, cette réactivité n'est pas prépondérante, mais dès que la concentration des NO_x devient négligeable et que l'iode est majoritairement sous forme I_xO_y (après 4 jours environ), la formation des iodocarbones s'accélère. En fin de simulation, ils représentent jusqu'à 60 % de l'inventaire total d'iode.

Cas O-NO_x-2 : Ce second cas met en jeu des émissions plus fortes des NO_x par rapport au cas de base organique. Les conditions correspondent alors à un régime de formation d’ozone limité en COV, il apparaît en effet une production très faible d’O₃ tout au long du calcul.

L’ozone étant ici très peu présent et les NO_x en concentrations très élevées, l’iode va essentiellement se trouver sous les formes moléculaires (I₂, HI, HOI) et INO_x. En absence d’ozone, les INO_x sont composés de INO et INO₂ produits la journée à partir du radical I, et reforment I₂ la nuit.

En ce qui concerne les autres formes de l’iode (I_xO_y, IPROD), elles sont peu formées dans ces conditions. En effet, l’iode réagit ici de manière préférentielle avec les NO_x (très forte concentration).

De plus, l’ozone est minoritaire d’où l’absence des espèces I_xO_y. Enfin pour ce qui est des iodocarbonés, ils sont pour la plupart initiés par les radicaux I et IO qui sont ici rapidement consommés par les NO_x.

Conclusions : La modification du taux d’émission des NO_x conduit à une variation significative de la spéciation de l’iode. Le comportement global est cependant proche de celui observé lors de l’étude du mécanisme inorganique avec la formation des I_xO_y pour une forte concentration d’ozone et la prédominance de I₂ et des INO_x pour une forte concentration de NO_x.

Les réactions de l’iode avec les COV peuvent conduire à l’accumulation des formes iodocarbonées. Celles-ci sont principalement formées à partir des radicaux I et IO dont les niveaux sont en partie contrôlés par la quantité de NO_x dans l’atmosphère.

	O-Base	O-NOx-1	O-NOx-2
Emission des NO _x (ppt.s ⁻¹)	$4,5 \times 10^{-02}$	$4,5 \times 10^{-03}$	$4,5 \times 10^{-01}$
Emission des COV (ppt.s ⁻¹)	0,12	0,12	0,12
Régime de formation d'ozone	standard	limité en NO _x	limité en COV

Tableau 21 – Paramètres des cas O-NOx-1 et O-NOx-2 pour l'étude de l'influence du taux d'émission des NO_x

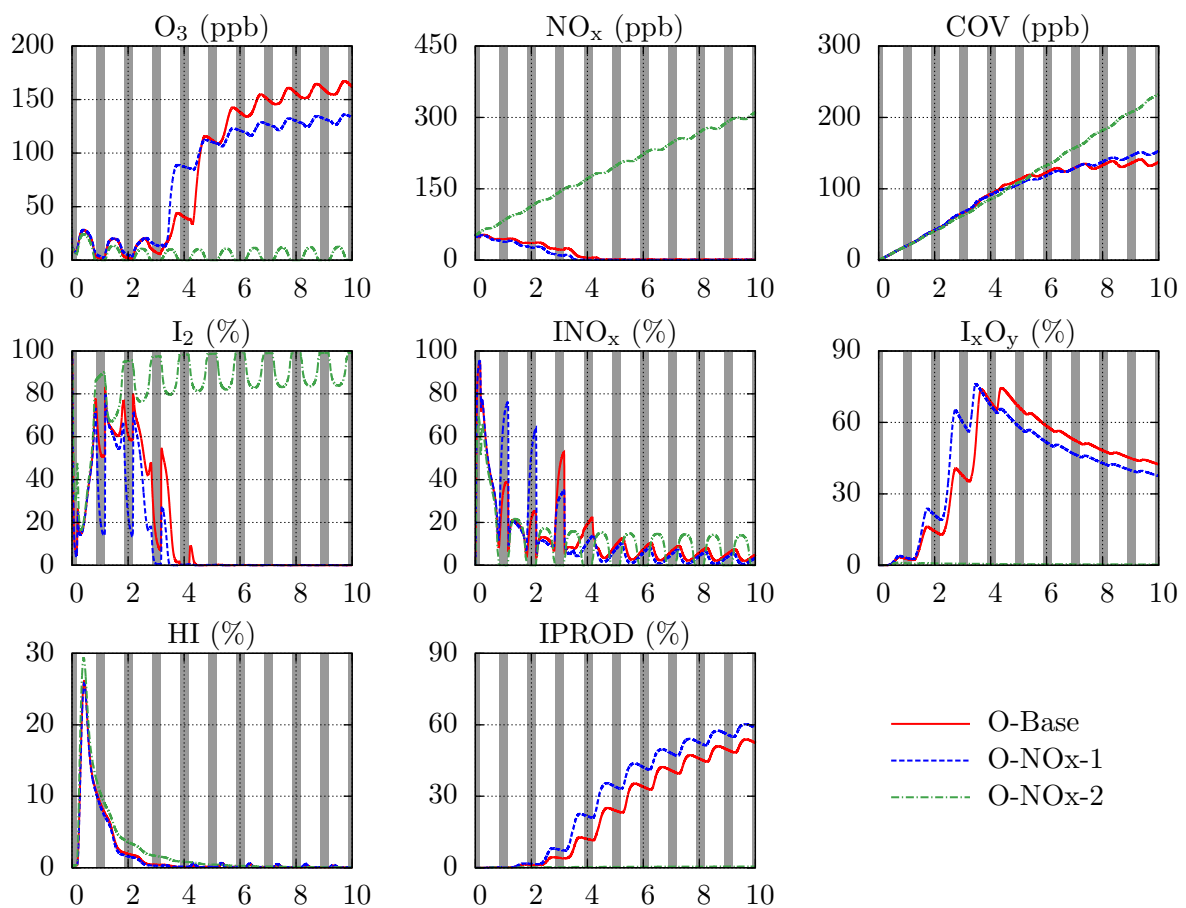


Figure 40 – Comparaison du cas O-Base avec les cas O-NOx-1 et O-NOx-2

3.3.3.2 Influence des émissions de COV

Le cas O-Base inclut également les émissions de COV avec un taux de $0,12 \text{ ppt.s}^{-1}$ [52]. Tout comme précédemment pour les NO_x , cette valeur a été multipliée et divisée par un facteur 10, permettant ainsi d'évaluer l'impact des émissions de COV sur la réactivité de l'iode. Les paramètres des cas O-COV-1 et O-COV-2 ici définis sont détaillés dans le tableau 22. Les résultats obtenus suite aux simulations sont présentés par la figure 41.

Cas O-COV-1 : Dans ce cas, l'émission des COV est divisée par 10 par rapport au cas de base organique. Le régime de formation de l'ozone est alors limité en COV. Le comportement de l'iode observé dans ces conditions est similaire au cas O-NOx-2 précédent (forte émission de NO_x), pour lequel le régime de formation d'ozone est identique. En effet, l'iode se retrouve majoritairement sous forme I_2 .

Il y a cependant une différence au niveau des INO_x qui sont ici produits en plus faible quantité, et des I_xO_y formés de manière plus importante. Cet écart avec le cas O-NOx-2 est dû à la concentration différente des NO_x qui ne consomment pas intégralement les radicaux I et IO alors disponibles pour former les I_xO_y .

Cas O-COV-2 : Ce cas met en jeu une émission de COV 10 fois plus importante que pour le cas O-Base ce qui entraîne une variation conséquente de la spéciation de l'iode. En ce qui concerne les polluants, ce cas peut être assimilé à un régime de formation d'ozone limité en NO_x où l'ozone est d'autant plus formé que les NO_x sont en fortes concentrations. Ainsi en début de calcul, les NO_x dont la quantité est imposée dans les conditions initiales conduisent à une très forte production de l'ozone durant la première journée.

D'après le comportement observé en absence de COV, l'iode est supposé former majoritairement des I_xO_y en présence d' O_3 . Ce n'est cependant pas ce qui est observé, l'iode est en effet sous forme d'iodocarbone à plus de 80 % dès le deuxième jour de la simulation. Cela provient des réactions de l'iode radicalaire I et IO qui sont plus favorables avec les COV menant à la formation des iodocarbone (réactions 3.26 à 3.30). Ces iodocarbone n'étant pas détruits, ils deviennent très rapidement la forme principale de l'iode.

Conclusions : Les deux cas O-COV-1 et O-COV-2 ont montré un très fort impact du taux d'émission des COV sur la spéciation de l'iode. En effet pour une faible émission, les formes moléculaires (I_2 , HI) sont prédominantes, et une légère fraction de l'iode est sous formes INO_x et I_xO_y .

Pour une forte émission en revanche, les iodocarbone deviennent très rapidement majoritaires. Il ne faut toutefois pas oublier que ces espèces restent peu connues avec notamment leurs voies de destruction, ce qui conduit à leur accumulation dans la modélisation, phénomène sans doute surestimé.

	O-Base	O-COV-1	O-COV-2
Emission des NO _x (ppt.s ⁻¹)	0,045	0,045	0,045
Emission des COV (ppt.s ⁻¹)	0,12	0,012	1,2
Régime de formation d'ozone	standard	limité en COV	limité en NO _x

Tableau 22 – Paramètres des cas O-COV-1 et O-COV-2 pour l'étude de l'influence du taux d'émission des COV

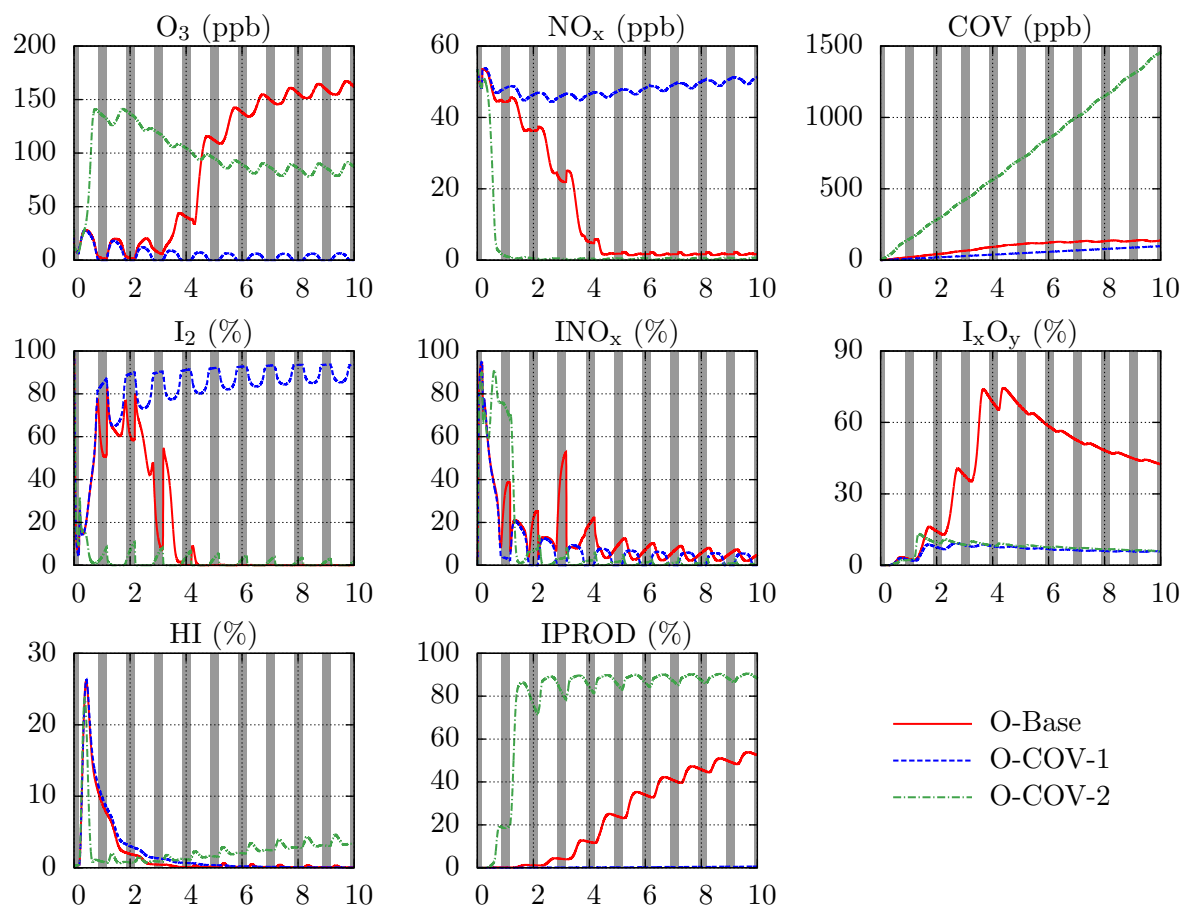


Figure 41 – Comparaison du cas O-Base avec les cas O-COV-1 et O-COV-2

3.3.4 Etude du rejet d'iode

De manière similaire à l'étude du mécanisme inorganique, les paramètres de rejet de l'iode ont été modifiés afin d'évaluer leur impact sur l'évolution de la spéciation de l'iode.

Ainsi la nature de l'espèce injectée, le taux d'injection et le mode de rejet ont été investigués par différents cas d'étude.

3.3.4.1 Influence de la nature de l'injection

Lors d'un accident, les espèces iodées gazeuses susceptibles d'être relâchées sont globalement réparties entre les formes I_2 et CH_3I . Jusqu'à présent, les modélisations réalisées ont considéré le rejet uniquement sous forme I_2 , ainsi une étude sur la nature de ce rejet a été effectuée.

Pour cela, une injection de CH_3I a été définie, avec un taux de $0,02 \text{ ppt.s}^{-1}$ afin de conserver la quantité totale d'iode élémentaire mise en jeu. Les paramètres du cas O-Inject-1 sont détaillés dans le tableau 23.

Les résultats sont présentés dans les courbes de la figure 42. Ils montrent que de manière générale, la spéciation de l'iode est très proche du cas de base où l'iode est injecté sous forme I_2 .

Il y a cependant de légères différences, principalement dans les premiers instants de la simulation. La fraction de l'iode sous forme I_2 est alors plus faible au détriment du CH_3I ce qui vient directement de la nature du rejet. Néanmoins la destruction de CH_3I mène rapidement à la formation du I_2 , ce qui est particulièrement visible au deuxième jour.

La baisse de la quantité de I_2 vient alors perturber les échanges entre l'iode et les INO_x , ce qui a pour conséquence une baisse des niveaux de NO_x , alors moins reformés par destruction des INO_x . Dans ces conditions, l'ozone est formé de manière plus importante et l'iode radicalaire issu de la photolyse du CH_3I va mener à la production des I_xO_y plus rapidement que dans le cas O-Base.

Enfin l'injection étant sous forme organique, les COV augmentent légèrement ce qui conduit à une fraction plus importante de l'iode sous forme IPROD ($\simeq 5 \%$).

Ainsi la nature du rejet d'iode mis en jeu pour les conditions de modélisation n'a pas un fort impact sur la spéciation de l'iode au delà d'une journée. Cela permet de conclure sur le fait que l'iode, quelque soit sa nature, se décompose rapidement pour former les espèces radicalaires I et IO, réagissant ensuite avec les espèces atmosphériques pour donner les INO_x , les I_xO_y et les IPROD.

	O-Base	O-Inject-1
Forme de l'iode rejeté	I ₂	CH ₃ I
Taux de rejet de l'iode (ppt.s ⁻¹)	0,01	0,02

Tableau 23 – Paramètres du cas O-Inject-1 pour l'étude de l'influence de la forme de l'iode rejeté

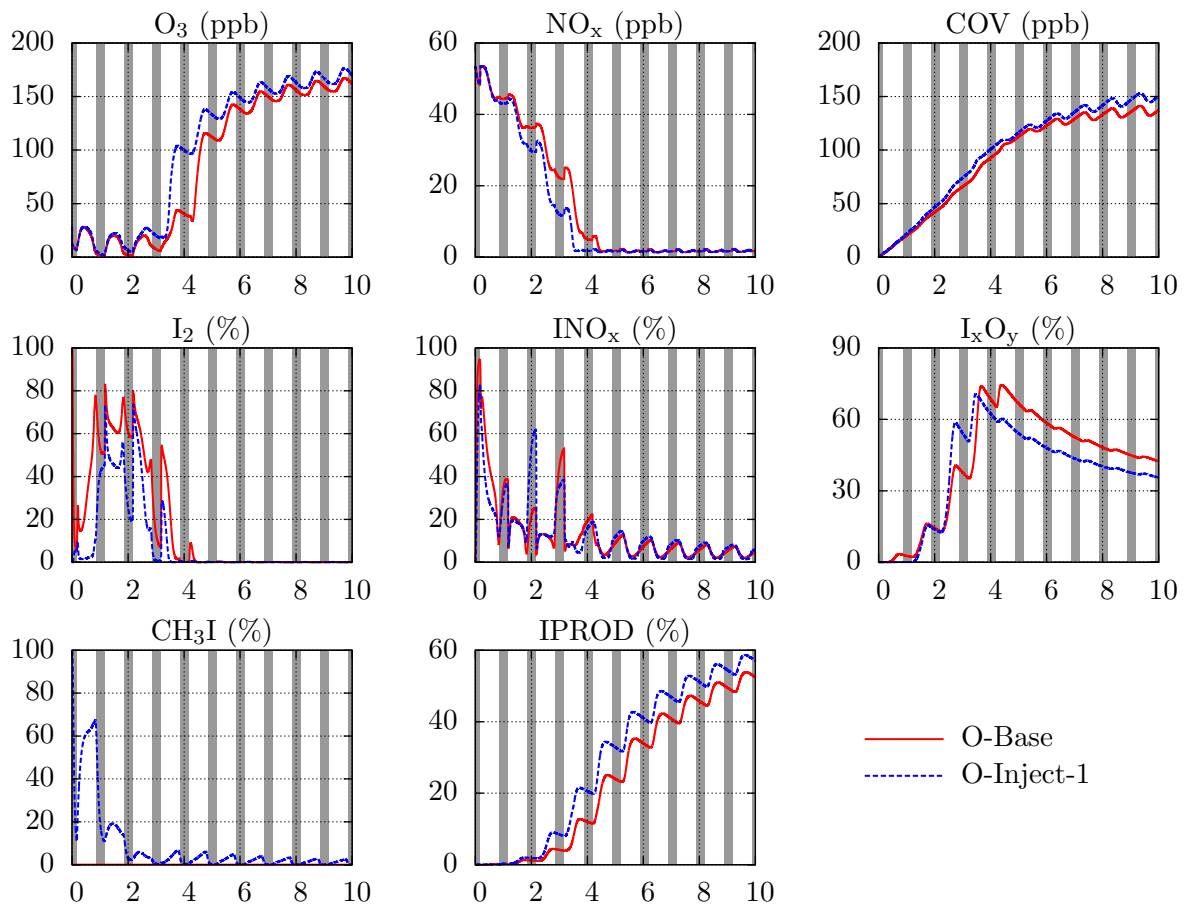


Figure 42 – Comparaison du cas O-Base avec le cas O-Inject-1

3.3.4.2 Influence du taux d'injection

Suivant les scénarios accidentels, la quantité d'iode rejeté peut fortement varier. Ainsi une étude sur le taux d'injection de l'iode a été réalisée avec un rejet sous forme I_2 ou CH_3I . Pour cela, le taux d'injection a été multiplié et divisé par 100 par rapport aux cas O-Base (I_2) et O-Inject-1 (CH_3I).

Les paramètres des cas O-Inject-2 et O-Inject-3 (injection de I_2) sont précisés dans le tableau 24, les résultats sont présentés dans la figure 43. Les paramètres des cas O-Inject-4 et O-Inject-5 quant à eux sont détaillés dans le tableau 25 et la figure 44 comporte les résultats associés.

O-Inject-2 : Ce cas met en jeu une faible injection de l'iode sous forme I_2 , il est ainsi similaire au cas I-Inject-1 défini lors des études inorganiques, où la prédominance des formes INO_x a été observée. Ce comportement est ici retrouvé, les formes INO_x sont en effet très rapidement majoritaires dans ce cas.

Cependant les concentrations des espèces non iodées peuvent ici varier, c'est en particulier le cas des NO_x qui sont consommés pour former HNO_3 . Ainsi les formes INO_x sont produites dans les premiers jours de la simulation, mais ils sont rapidement détruits lorsque les NO_x se retrouvent en faible quantité.

A ce moment là, l'iode réagit préférentiellement avec les COV, il se retrouve majoritairement sous forme iodocarbonée.

O-Inject-3 : Dans le cas opposé avec une forte injection d'iode sous forme I_2 , les conditions sont similaires au cas I-Inject-2, dans lequel l'iode est principalement sous forme I_xO_y .

Cette tendance n'est cependant pas retrouvée ici, l'iode reste en effet sous sa forme injectée I_2 tout au long de la simulation en raison d'un défaut d'ozone (rapidement consommé par la grande quantité d'iode).

L'ozone étant le principal responsable de la formation du radical IO, les espèces iodées formées à partir de ce radical sont alors peu produites, c'est en effet le cas des INO_x et des I_xO_y .

	O-Base	O-Inject-2	O-Inject-3
Forme de l'iode rejeté	I ₂	I ₂	I ₂
Taux de rejet (ppt.s ⁻¹)	10 ⁻⁰²	10 ⁻⁰⁴	1,0

Tableau 24 – Paramètres des cas O-Inject-2 et O-Inject-3 pour l'étude de l'influence du taux de rejet de l'iode sous forme I₂

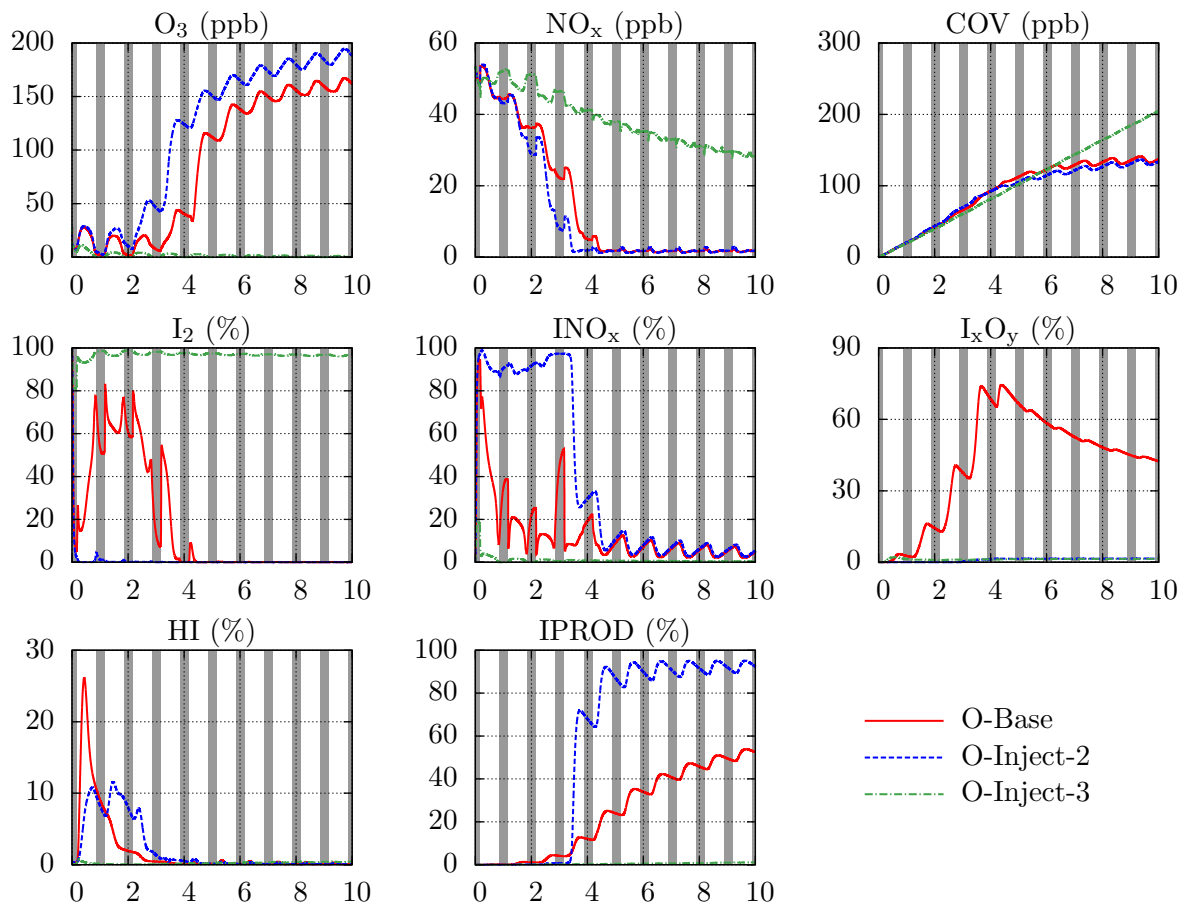


Figure 43 – Comparaison du cas O-Base avec les cas O-Inject-2 et O-Inject-3

O-Inject-4 : Ce cas met en jeu un faible rejet d'iode sous forme CH_3I .

La tendance observée est alors proche du cas O-Inject-2, les formes INO_x sont en effet majoritaires dans les premiers jours, puis les formes iodocarbonées deviennent prédominantes une fois les NO_x consommés. Les espèces I_2 et I_xO_y sont quant à elles très peu produites.

Une légère différence peut toutefois être observée au niveau des INO_x dont la fraction chute durant la journée, l'iode sous forme CH_3I étant présent en plus grande quantité du fait de sa plus faible réactivité en comparaison avec I_2 .

O-Inject-5 : Lors d'une forte injection de l'iode sous forme CH_3I , la spéciation de l'iode est très différente avec une prédominance des formes iodocarbonées tout au long de la simulation.

Dans ces conditions, les polluants O_3 et NO_x sont rapidement consommés, ce qui limite les réactions produisant les INO_x et les I_xO_y . Les seules espèces iodées formées sont issues des réactions du radical I produit par photolyse du CH_3I . Ce radical réagit alors avec les COV pour former HI (jusqu'à 3 % de l'iode) et avec les iodocarbonés produisant I_2 .

Conclusions : La modification des taux d'injection de l'iode entraîne de fortes conséquences sur la spéciation de l'iode au cours du temps.

Pour de faibles injections, les formes INO_x sont prédominantes jusqu'à la disparition des NO_x , puis l'iode est majoritairement réparti dans les formes iodocarbonées. Dans ces cas, la nature du rejet d'iode n'a pas d'impact sur la spéciation finale.

En revanche pour de fortes sources, un comportement différent est observé suivant l'espèce injectée. Pour un rejet d' I_2 , l'iode reste sous sa forme injectée, alors qu'avec un rejet de CH_3I les produits organiques inconnus s'accumulent rapidement. Dans les deux cas cependant, les formes INO_x et I_xO_y restent minoritaires.

	O-Inject-1	O-Inject-4	O-Inject-5
Forme de l'iode rejeté	CH ₃ I	CH ₃ I	CH ₃ I
Taux de rejet (ppt.s ⁻¹)	2 × 10 ⁻⁰²	2 × 10 ⁻⁰⁴	2,0

Tableau 25 – Paramètres des cas O-Inject-4 et O-Inject-5 pour l'étude de l'influence du taux de rejet de l'iode sous forme CH₃I

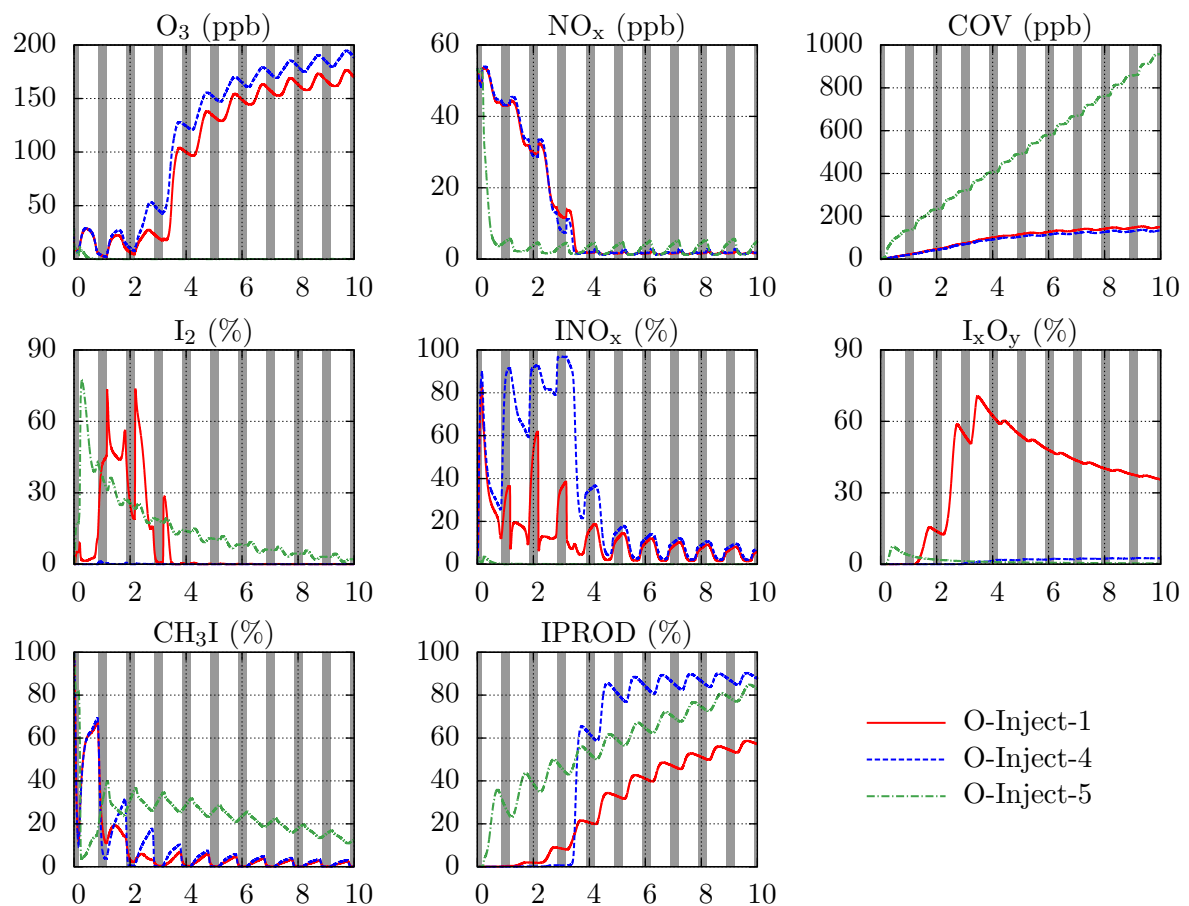


Figure 44 – Comparaison du cas O-Inject-1 avec les cas O-Inject-4 et O-Inject-5

3.3.4.3 Influence du mode de rejet

Dans une dernière étude, un rejet sous forme de bouffée a été modélisé (grande quantité sur une période très courte). Les paramètres des cas O-Inject-6 et O-Inject-7 alors définis pour un rejet respectif de I_2 et de CH_3I sont détaillés dans le tableau 26. Les résultats obtenus suite aux simulations sont présentés par les courbes de la figure 45.

O-Inject-6 : Ce cas fait intervenir un rejet d'iode I_2 sous la forme d'une bouffée, il est ainsi proche du cas I-Inject-5 (*cf.* paragraphe 3.2.4.2) où la spéciation de l'iode dans les premiers instants est comparable à celle obtenue pour une forte injection continue, puis tend vers la spéciation de l'injection moyenne.

Les tendances du cas O-Inject-6 sont similaires, l'iode est ainsi principalement sous forme I_2 en début de simulation, puis les I_xO_y et IPROD sont produits. Cependant la production d'iode sous forme I_xO_y est plus importante ici au détriment de celle des IPROD.

Cela provient du fait que l'iode détruit l'ozone pour former les I_xO_y par l'intermédiaire du radical IO. Dans le cas de l'injection continue (I-Base), la faible quantité d'iode et la forte réactivité de celui-ci avec les COV conduit à une fraction plus importante des IPROD en fin de simulation. Cependant pour l'injection sous forme de bouffée, la plus grande quantité d'iode défavorise la production des formes organiques qui sont alors moins présentes au profit des formes I_xO_y .

O-Inject-7 : Dans le cas d'une bouffée de CH_3I , celui-ci présent en grande quantité dès le début du calcul permet une production très importante de I_2 durant la première journée, mais entraîne également une diminution des NO_x par les COV issus de la dégradation du CH_3I .

Le comportement de l'iode est alors comparable à celui d'une bouffée de I_2 , avec toutefois une formation plus rapide des I_xO_y car l'ozone est dans ce cas disponible plus rapidement (perturbation du cycle $O_3 - NO_x$).

Conclusions : A travers les résultats des deux cas précédents, l'importance du mode de rejet de l'iode a pu être observée.

En effet dans les deux cas (I_2 ou CH_3I), la spéciation finale de l'iode est quasi-identique, avec près de 75 % de l'iode sous forme I_xO_y et 25 % sous forme IPROD.

Les écarts avec les injections continues sont dus aux quantités plus faibles d'iode tout au long de la simulation, ce qui a pour conséquence un plus fort impact des réactions prédominantes de l'iode avec les COV, et donc une production plus importante des iodo-carbones, jusqu'à plus de 50 % en fin de simulation.

	O-Base	O-Inject-1	O-Inject-6	O-Inject-7
Forme de l'iode rejeté	I ₂	CH ₃ I	I ₂	CH ₃ I
Mode de rejet	Continu	Continu	Bouffée	Bouffée

Tableau 26 – Paramètres des cas O-Inject-6 et O-Inject-7 pour l'étude de l'influence du mode de rejet de l'iode

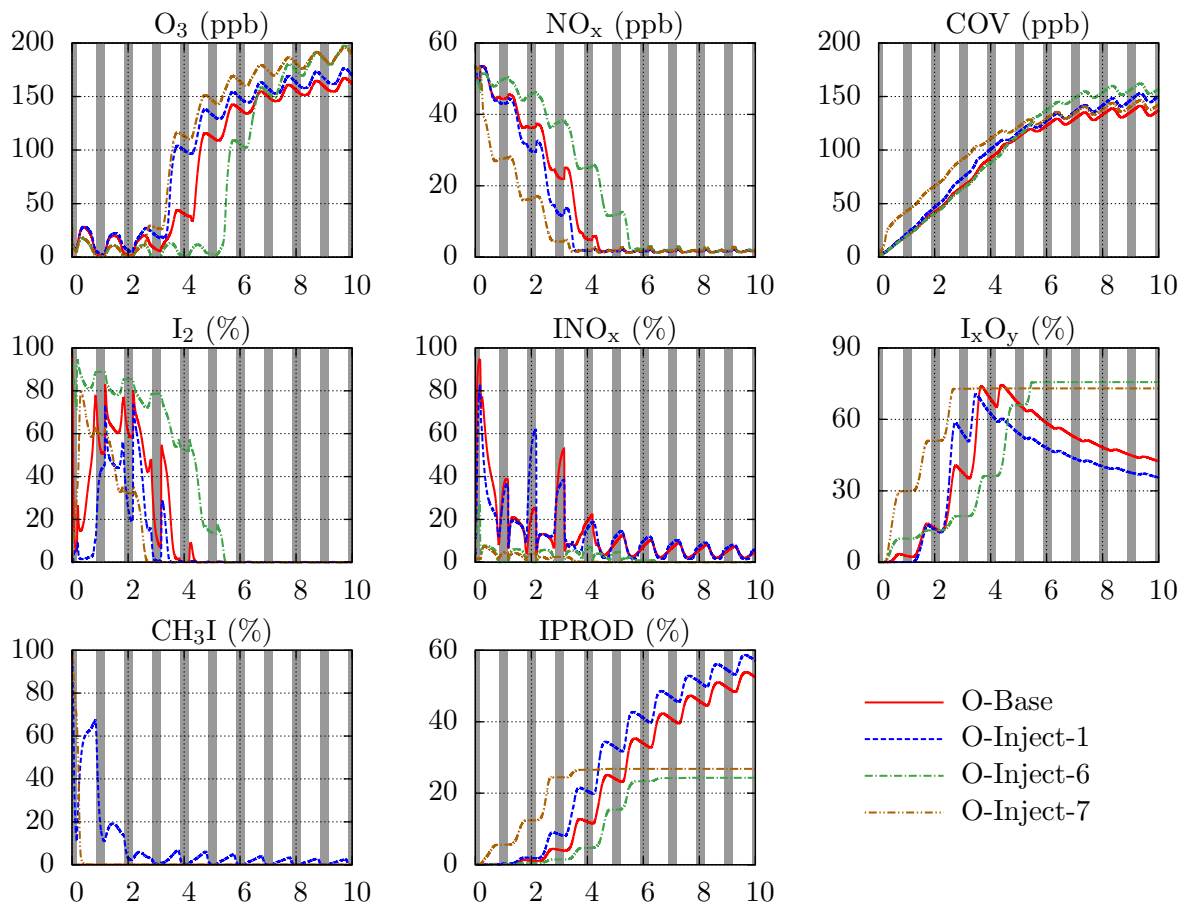


Figure 45 – Comparaison des cas O-Base et O-Inject-1 avec les cas O-Inject-6 et O-Inject-7

3.3.5 Conclusions sur la réactivité des espèces iodées organiques

La modélisation de la réactivité atmosphérique avec le mécanisme complet de l'iode a permis de retrouver les comportements caractéristiques présents dans la littérature, avec en particulier les différents régimes de formation de l'ozone en fonction des quantités de NO_x et de COV, ainsi que la destruction de l'ozone par les espèces iodées.

Au travers des cas d'études présentés précédemment, la spéciation de l'iode apparaît comme très dépendante de nombreux paramètres tels que les taux d'émission des polluants (NO_x , COV) ou encore les caractéristiques du rejet d'iode (nature, taux, mode).

De manière générale cependant, l'iode se retrouve principalement réparti entre les formes moléculaires, les INO_x , et les I_xO_y en présence d'ozone. Les iodocarbones quant à eux s'accumulent tout au long des calculs car ils sont essentiellement composés de produits de réaction inconnus, pour lequel il n'y a pas de voies de destruction dans le mécanisme actuel.

Dans les cas où l'ozone est absent, la formation des iodocarbones devient prédominante, les espèces précurseurs des formes oxydées (IO principalement) n'étant alors plus formées.

La figure 46 représente le comportement global de la réactivité de l'iode tel qu'il a pu être observé au cours des simulations 0D.

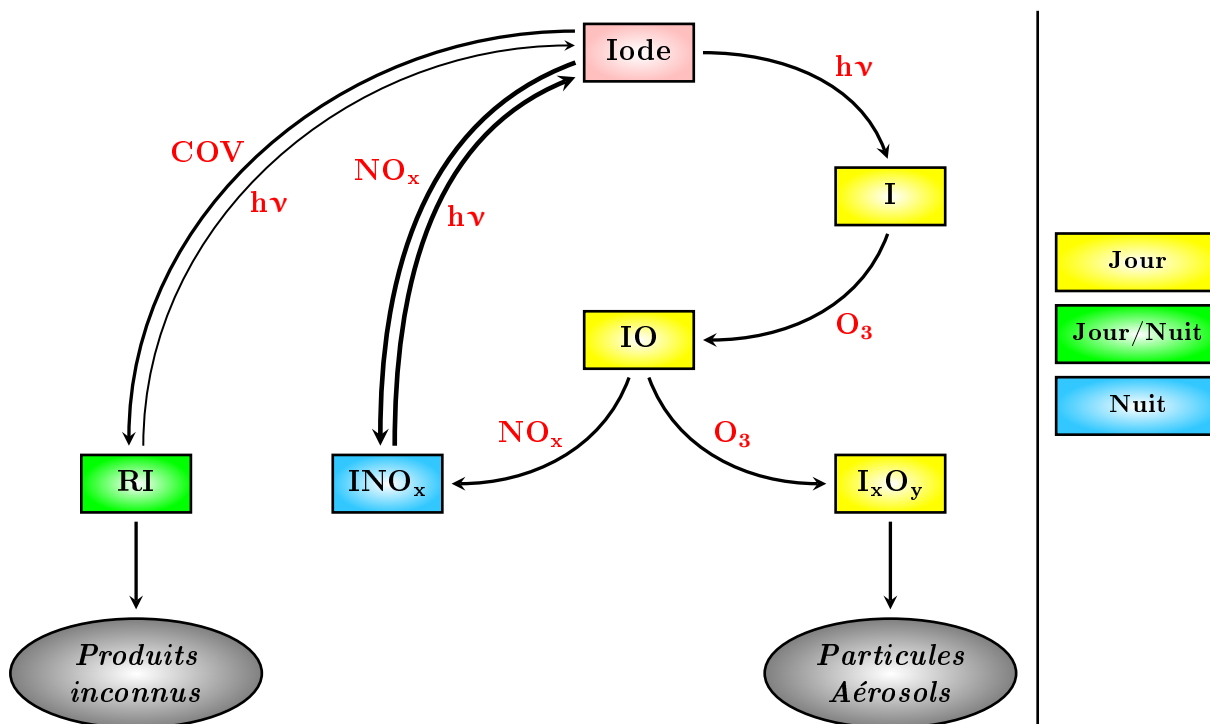


Figure 46 – Schéma récapitulatif de la réactivité de l'iode dans l'atmosphère, construit à partir des résultats de simulations 0D

Chapitre 4

Simulations 3D - Chimie-Transport

Les simulations 0D ont permis d'identifier une réactivité caractéristique de l'iode suivant des conditions représentatives de l'atmosphère. Afin de mettre en jeu des conditions plus réalistes, des simulations 3D de chimie-transport ont été réalisées.

Ce chapitre présente les différents calculs avec tout d'abord une validation du modèle par comparaison des résultats avec les valeurs des stations de mesures (météorologie, pollution). Par la suite, une modélisation d'un rejet d'iode provenant de la centrale de Gravelines (Nord-Pas-de-Calais) a été réalisée. Enfin un relâchement d'iode dans les conditions de l'accident de Fukushima a été modélisé.

Sommaire

4.1	Modélisation de la qualité de l'air	127
4.1.1	Choix du domaine et de la période d'étude	127
4.1.2	Outils statistiques de comparaison	128
4.1.3	Validation des données météorologiques	129
4.1.4	Validation des niveaux de pollution	133
4.1.5	Conclusions sur la modélisation de la qualité de l'air	138
4.2	Modélisation d'un rejet d'iode à Gravelines	139
4.2.1	Etude de la dispersion de l'iode	139
4.2.2	Etude de la réactivité de l'iode	143
4.2.3	Conclusions sur la modélisation d'un rejet à Gravelines	151
4.3	Modélisation d'un rejet d'iode à Fukushima	152
4.3.1	Choix du domaine et de la période d'étude	152
4.3.2	Calculs préprocesseurs	153
4.3.3	Comparaison avec les mesures	154
4.3.4	Etude de la dispersion de l'iode	158
4.3.5	Etude de la réactivité de l'iode	158
4.3.6	Conclusions sur la modélisation d'un rejet à Fukushima	164

4.1 Modélisation de la qualité de l'air

Les calculs de chimie-transport font intervenir un nombre important de données, qui sont précalculées par la plateforme Polyphémus. Au regard de la prévision des conséquences radiologiques, certaines données peuvent avoir un rôle primordial. C'est le cas en particulier des conditions météorologiques et des taux d'émission des polluants qui vont gouverner le transport et la réactivité de l'iode dans l'atmosphère.

Ainsi dans un premier temps, il est nécessaire de valider ces données afin d'être sûr que les conditions atmosphériques sont correctement reproduites. Pour cela, une modélisation de la qualité de l'air ne faisant pas intervenir d'iode a été réalisée à l'aide du code de chimie-transport Polair3D (*cf.* paragraphe 1.3). Dans ce calcul, la photochimie est décrite par le mécanisme réactionnel RACM.

Les résultats de simulation obtenus sont comparés aux valeurs des stations de mesure, les stations Météo-France [54] pour les données météorologiques, les stations du réseau AASQA [45] pour la concentration des polluants.

4.1.1 Choix du domaine et de la période d'étude

Dans un premier temps, un domaine de modélisation a été défini. Celui-ci englobe le territoire français, il est détaillé par la carte et le tableau de la figure 47.

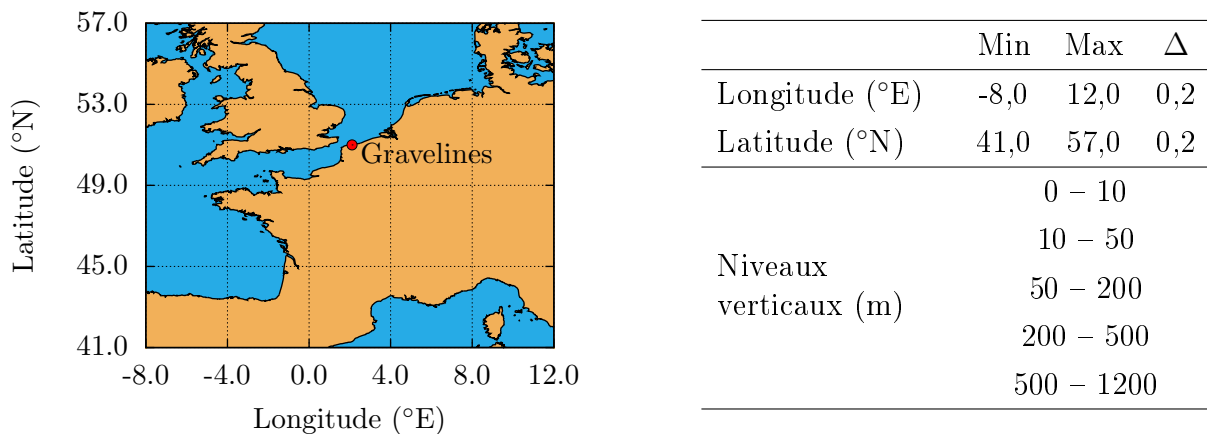


Figure 47 – Illustration et paramètres de discrétisation spatiale du domaine d'étude

Ce domaine a été choisi car il inclut les différentes stations de mesures qui seront par la suite utilisées pour valider la modélisation de la qualité de l'air. Il sera également utilisé lors de la modélisation d'un rejet fictif d'iode à la centrale de Gravelines (2,11 °E, 51,0°N). Il est relativement étendu afin de permettre l'étude du transport de l'iode sur plusieurs jours.

Pour ce qui est de la période d'étude, elle s'étend du 8 au 18 Août 2013 discrétisée en pas de temps de 10 minutes. Cette période a été sélectionnée car elle comporte peu de précipitations, ce qui élimine les phénomènes de lessivage de l'atmosphère ou de dépôt humide dont les paramètres sont encore peu connus pour les espèces iodées.

De plus durant la période estivale, la durée d'ensoleillement est importante, les températures sont fortes, et les concentrations des polluants O_3 et NO_x sont élevées. Ces différents aspects entraînent une forte réactivité atmosphérique, ce qui permet une analyse plus contrastée des résultats.

4.1.2 Outils statistiques de comparaison

Dans le but de comparer les mesures avec les résultats de simulation, différents outils statistiques ont été employés. Ils permettent d'évaluer l'écart entre les séries de valeurs suivant plusieurs méthodes décrites ci-dessous, avec :

- $M(s)$: nombre de mesures de la station s
- $Mes(s, m)$: $m^{\text{ième}}$ valeur mesurée à la station s
- $Mod(s, m)$: valeur modélisée associée à $Mes(s, m)$, extraite dans la maille incluant la station de mesure s , au pas de temps équivalent à m

Biais moyen BM : Permet d'obtenir la différence moyenne entre les mesures et les simulations. Les résultats sont d'autant plus proches des mesures que BM tend vers 0.

$$BM(s) = \frac{1}{M(s)} \times \sum_{m=1}^{M(s)} (Mod(s, m) - Mes(s, m)) \quad (4.1)$$

Facteur de biais BF : Donne le rapport moyen entre les simulations et les mesures. Les résultats sont d'autant plus proches des mesures que BF tend vers 1. D'après Derwent & al. (2010, [55]), le modèle peut être considéré comme valide pour un facteur de biais compris entre 0,5 et 2.

$$BF(s) = \frac{1}{M(s)} \times \sum_{m=1}^{M(s)} \left(\frac{Mod(s, m)}{Mes(s, m)} \right) \quad (4.2)$$

Erreur quadratique moyenne EQM : Correspond à la dispersion des valeurs modélisées par rapport aux mesures.

$$EQM(s) = \sqrt{\frac{1}{M(s)} \times \sum_{m=1}^{M(s)} (Mod(s, m) - Mes(s, m))^2} \quad (4.3)$$

4.1.3 Validation des données météorologiques

Lors de l'utilisation d'un modèle de chimie-transport, les données météorologiques peuvent avoir un rôle très important. En effet, les paramètres tels que la température, la pression ou encore la couverture nuageuse peuvent modifier la photochimie de l'atmosphère. Les champs de vent ou la couverture du sol quant à eux vont définir le transport et les dépôts des différentes espèces au cours du temps.

Il est ainsi primordial de valider la modélisation de la météorologie. Pour cela, les données météorologiques issues des stations du réseau de Météo-France [54] ont été comparées à celles résultantes du calcul de qualité de l'air.

4.1.3.1 Stations du réseau Météo-France

Météo-France est un organisme chargé de la prévision et de l'étude des phénomènes météorologiques. Pour cela, il emploie des modèles permettant de déterminer l'état de l'atmosphère pour différents domaines et résolutions, tels qu'Arpège (planète, $\simeq 12$ km), Aladin (Europe de l'Ouest, < 10 km), Arome (France, 2,5 km).

Cependant afin de corriger les erreurs pouvant s'accumuler lors des simulations, Météo-France réajuste les résultats toutes les 6 heures à l'aide des valeurs mesurées par de nombreuses stations, réparties sur l'ensemble du territoire tel que l'illustre la figure 48.

Parmi toutes les stations disponibles, les mesures correspondant aux stations de Dunkerque (2,34°E, 51,06°N) et de Lesquin (3,10°E, 50,57°N) ont été récupérées et seront utilisées pour la validation du modèle. Ces deux stations ont été sélectionnées car elles sont respectivement représentatives de l'influence maritime et urbaine sur la météorologie. Par ailleurs l'accès aux valeurs mesurées de Météo-France étant tarifé, le nombre de stations a ainsi été limité à deux.

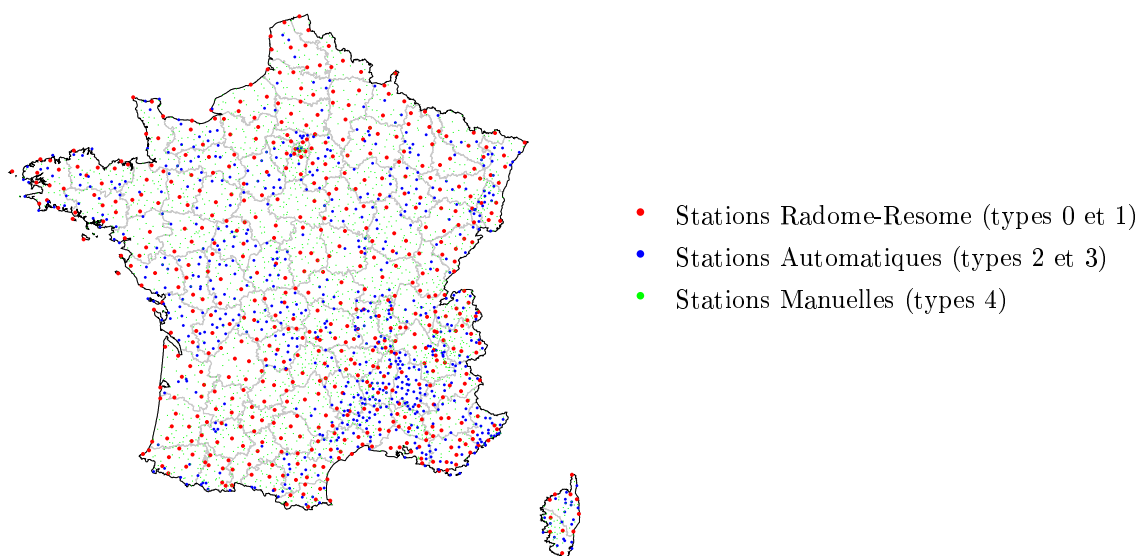


Figure 48 – Répartition des stations de mesure Météo-France sur le territoire français [54]

4.1.3.2 Calcul des données météorologiques

Dans le but de modéliser les données météorologiques, le modèle WRF (Weather Research and Forecasting, [16]) a été mis en œuvre. C'est un outil de prévision numérique utilisé par le service national de la météorologie des Etats-Unis ainsi que par de nombreux groupes de recherche en simulation de l'atmosphère. WRF est un modèle méso-échelle avec une résolution des équations de mécanique des fluides et de thermodynamique appliquées aux conditions atmosphériques, il utilise des données météorologiques globales.

Dans le cadre de ce travail, la météorologie a été calculée à l'aide du modèle WRF-Chem 3.4 couplé au modèle ARW (Advanced Research WRF, [56]). Les données météorologiques globales proviennent du NCEP (National Center for Environmental Prediction, [15]).

La création de la grille de données correspondant au domaine de modélisation fait intervenir plusieurs étapes. La première consiste à convertir les données globales vers le format WRF. Les données sont alors calculées sur des domaines successifs permettant le raffinement progressif des données (nesting). La figure 49 présente la projection des deux domaines utilisés ainsi que le domaine d'étude. Le premier domaine (rouge) contient les informations concernant la circulation synoptique générale, le second (vert) est quant à lui plus resserré autour du domaine d'étude.

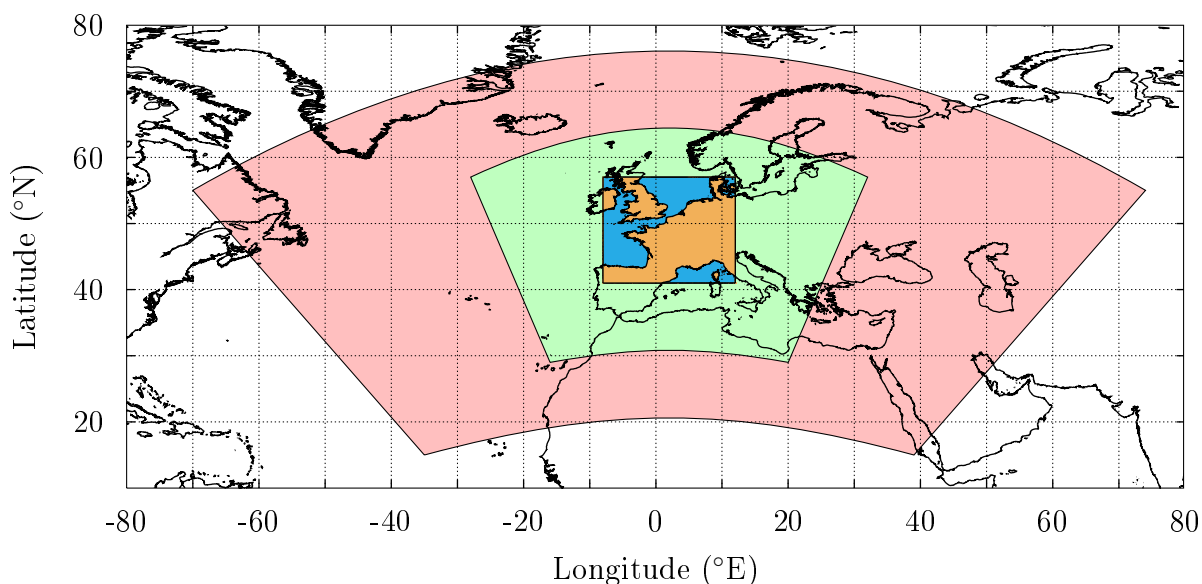


Figure 49 – Domaines pour le calcul des données météorologiques

La seconde étape permet la conversion de la grille de donnée WRF finale (second domaine) vers le format de la plateforme Polyphémus. Cette étape est réalisée à l'aide du préprocesseur traitant la météorologie.

Au cours des diverses conversions, les paramètres des grilles de données successives évoluent, que ce soit la résolution spatiale ou temporelle, le format de coordonnées ou encore le nombre de niveaux verticaux. Ces paramètres sont détaillés dans le tableau 27.

Grilles	NCEP	WRF		Polyphémus
		domaine 1	domaine 2	
Résolution spatiale	1°	120 km	40 km	0,2°
Niveaux Verticaux	26	26	26	5
Résolution temporelle	6h	1h	1h	1h

Tableau 27 – Caractéristiques des grilles de données météorologiques

4.1.3.3 Comparaison entre mesures et modélisation

Les données météorologiques correspondent à de nombreux paramètres tels que la température, la pression, les champs de vent (vitesse, orientation) ou encore le taux d'humidité. Parmi toutes ces données, la température et la vitesse du vent ont été retenues pour la comparaison avec les mesures des stations Météo-France.

Les courbes de la figure 50 présentent leur évolution au niveau des stations de Dunkerque et Lesquin pour les données issues des mesures et des calculs WRF et Polyphémus. Le tableau 28 présente la comparaison statistique associée.

Au travers des courbes, un bon accord entre les mesures et les résultats de simulation peut être observé. En effet, les valeurs sont proches et les allures sont similaires. Cependant le calcul statistique montre que plus les données sont manipulées (NCEP → WRF → Polyphémus), plus l'écart avec les mesures est grand. A titre d'exemple, le facteur de biais BF pour la vitesse du vent à Lesquin est ainsi de 1,65 pour WRF, puis de 1,85 pour Polyphémus.

Cette augmentation des écarts s'explique par le fait que chaque calcul effectue des interpolations (changement de résolution spatiale et/ou temporelle), ce qui a tendance à diminuer la précision générale.

Toutefois malgré les écarts observés, les valeurs de BF restent comprises entre 0,5 et 2, ce qui permet de valider la modélisation des données météorologiques sur les mesures des stations Météo-France [55].

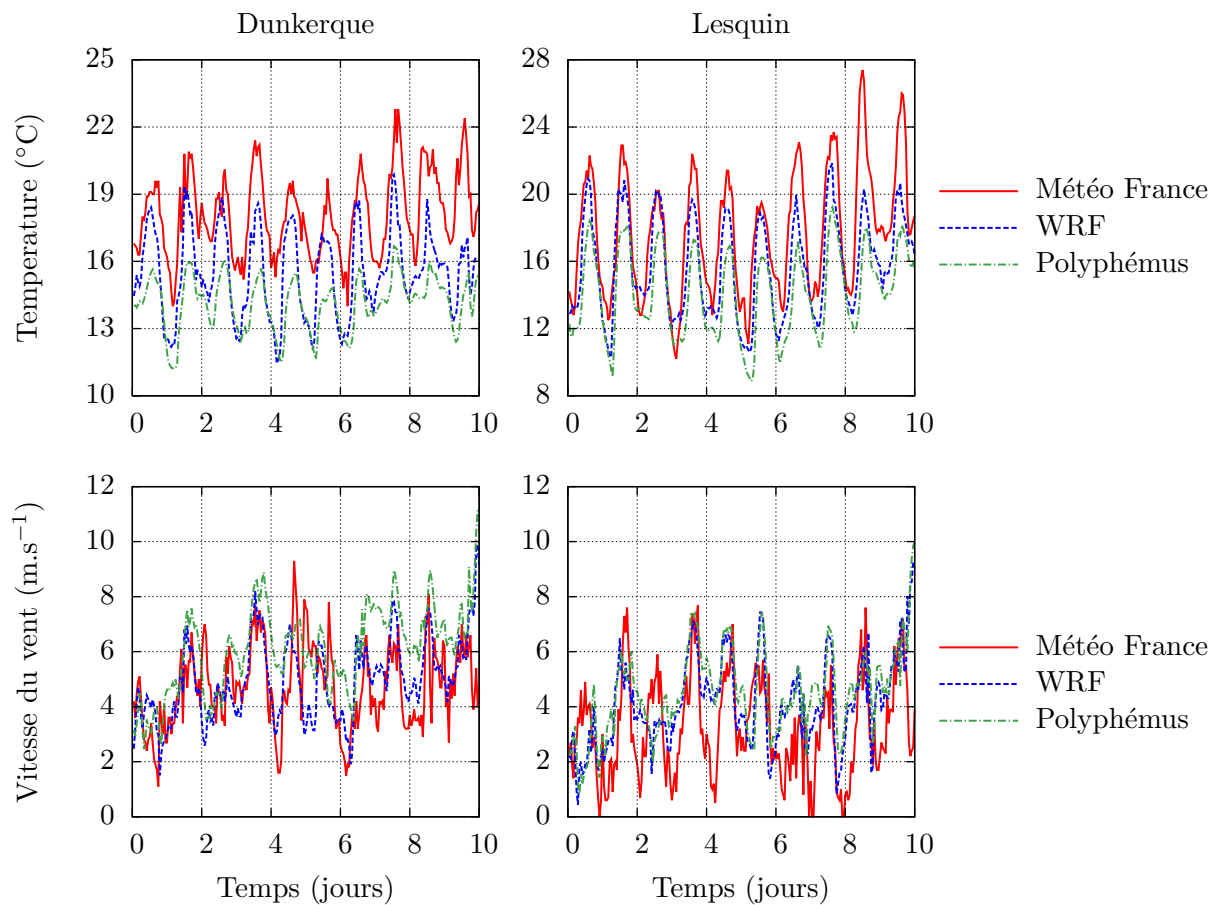


Figure 50 – Courbes de comparaison de la température et de la vitesse du vent entre les mesures des stations Météo-France (Dunkerque, Lesquin) et les différents résultats de simulation (WRF, Polyphémus)

Stations	Résultats	Température			Vitesse du vent		
		BM (K)	BF	EQM (K)	BM (*)	BF	EQM (*)
Dunkerque	WRF	-2,60	0,99	2,91	0,23	1,12	1,56
	Polyphémus	-3,96	1,00	4,15	1,38	1,40	2,14
Lesquin	WRF	-1,99	0,99	2,69	0,88	1,65	1,94
	Polyphémus	-3,56	0,99	4,20	1,28	1,85	2,23

Tableau 28 – Comparaison statistique des paramètres météorologiques entre les mesures des stations Météo-France et les résultats de simulation. * : m.s⁻¹

4.1.4 Validation des niveaux de pollution

L'objectif d'un calcul de qualité de l'air est de prédire la concentration des polluants atmosphériques. Ces concentrations évoluent sous l'influence de nombreux paramètres tels que les taux d'émission (polluants primaires), les processus photochimiques ou les phénomènes de dépôt.

Avant d'introduire l'iode dans les simulations, il est nécessaire de vérifier que la réactivité atmosphérique est correctement reproduite par la modélisation. Pour cela, les concentrations des polluants (O_3 , NO_x) obtenues à l'issue du calcul de qualité de l'air ont été comparées aux mesures du réseau de surveillance AASQA [45].

4.1.4.1 Stations du réseau AASQA

Le réseau national des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA, [45]) diffuse les mesures fournies par ses diverses stations (loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie du 30/12/1996).

Parmi ces associations, le réseau ATMO-Nord-Pas-de-Calais mesure en continu les concentrations en O_3 , NO et NO_2 sur l'ensemble de la région Nord-Pas-de-Calais. Il est composé de 30 stations dont la répartition est illustrée par la figure 51, les caractéristiques de chaque station sont précisées dans le tableau 29 (coordonnées, espèces mesurées, typologie).

Suivant les installations, les relevés en ozone et/ou en oxydes d'azote sont disponibles. Par la suite, la comparaison avec les résultats de modélisation sera réalisée sur les 15 stations fournissant à la fois l' O_3 et les NO_x .

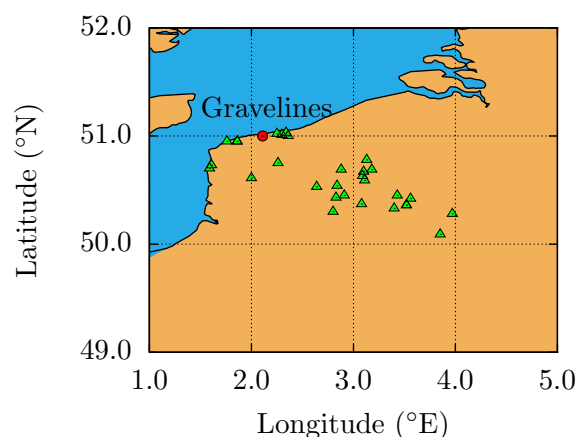


Figure 51 – Répartition des stations du réseau ATMO-Nord-Pas-de-Calais

Code	Nom	Longitude (°E)	Latitude (°N)	O ₃	NO _x	Typologie
AR2	St Laurent Blangy	2,80	50,30	✓	✓	périurbain
BE2	Bethune Stade	2,64	50,53	✓	✓	urbain
BO1	Boulogne sur mer	1,61	50,73	×	✓	urbain
BO2	Outreau	1,59	50,70	✓	✓	périurbain
CA5	Sangatte	1,76	50,95	✓	✓	périurbain
CA7	Calais Parmentier	1,86	50,95	×	✓	industriel
CA9	Calais Parmentier	1,86	50,95	✓	✓	urbain
DK7	St Pol sur Mer Nord	2,34	51,03	✓	✓	urbain
DKC	Mardyck	2,25	51,02	×	✓	industriel
DKH	Cappelle la grande	2,36	51,00	✓	✓	périurbain
DKI	Grande Synthe	2,30	51,01	×	✓	industriel
DO1	Douai Theuriet	3,08	50,37	✓	✓	urbain
LE4	Harnes	2,91	50,45	✓	×	périurbain
LEF	Lens	2,83	50,43	×	✓	urbain
MA1	Maubeuge	3,97	50,28	✓	✓	urbain
MC5	Lille Fives	3,09	50,63	×	✓	urbain
ME2	Lesquin	3,11	50,60	✓	×	périurbain
MN1	Roubaix Serres	3,18	50,69	×	✓	trafic
MN5	Marcq en Baroeul	3,10	50,67	✓	✓	urbain
MN6	Halluin	3,13	50,78	✓	✓	périurbain
MO1	Armentieres	2,88	50,69	✓	✓	urbain
MS4	Salome	2,84	50,54	✓	✓	périurbain
RU1	Campagne les boulonnais	2,00	50,61	✓	×	rural
RU2	Cartignies	3,85	50,09	✓	×	rural
SO1	St Omer	2,26	50,75	✓	✓	urbain
VA1	Valenciennes acacia	3,52	50,36	×	✓	urbain
VA2	Valenciennes wallon	3,52	50,36	×	✓	trafic
VA6	Denain	3,40	50,33	✓	×	urbain
VAA	Escautpont	3,56	50,43	×	✓	industriel
VAC	St Amand les eaux	3,43	50,45	✓	✓	périurbain

Tableau 29 – Caractéristiques des stations du réseau ATMO–Nord-Pas-de-Calais.

✓ : espèce mesurée, × : espèce non-mesurée.

4.1.4.2 Calcul de qualité de l'air

Dans le but de comparer les niveaux de pollution entre les mesures et les résultats de simulation, un calcul de qualité de l'air a été réalisé sur le domaine et la période définis précédemment. Ce calcul fait intervenir différents préprocesseurs traitant l'ensemble des données nécessaires.

Dans un premier temps, la couverture du sol est calculée à partir des données fournies par l'USGS (United States Geological Survey, [11]), qui décrit l'occupation du sol en 24 catégories (zone urbaine, cultures, prairies, plan d'eau, ...). La figure 52 illustre la couverture pour deux de ces catégories.

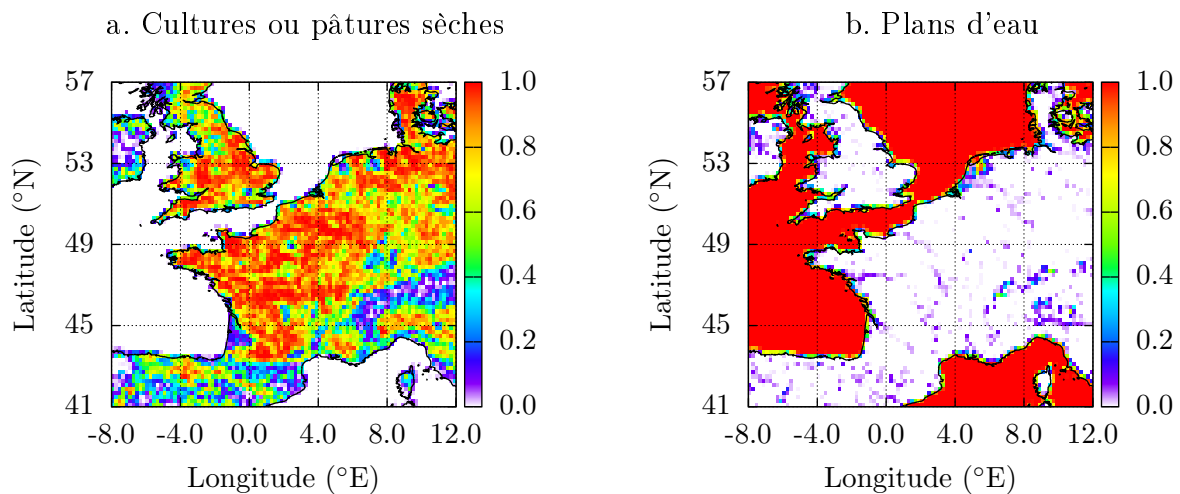


Figure 52 – Couverture du sol calculée pour le domaine

Par la suite, les émissions des polluants sont traitées depuis les cadastres de l'EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme, [14]). Ils répertorient les principaux polluants gazeux par espèces ou familles, telles que les NO_x , les SO_x , CO , CH_4 , les composés organiques volatils non méthaniques (COVNM) ou NH_3 . De plus, les émissions sont réparties suivant 11 secteurs d'activité SNAP (Selected Nomenclature for Air Pollution), chaque secteur ayant des caractéristiques spécifiques (type de polluant, distribution verticale).

L'étape suivante permet de précalculer les vitesses de dépôt pour chacune des espèces susceptibles d'être rabattues. Pour cela, les paramètres spécifiques (diffusivité, réactivité, constante de Henry, ...) sont couplés aux données météorologiques (température, pression, vitesse de vent, pluie, ...) et à la couverture du sol (rugosité).

Enfin la dernière étape permet de traiter les conditions initiales (concentrations des espèces) et aux limites (échanges aux frontières du domaine). Les données alors utilisées ont été obtenues à partir de la base MOZART/GEOS-5 traitées par les simulations MOZART4 (Model for OZone And Related chemical Tracers, [13]).

Une fois chacun des calculs préprocesseurs terminés, la simulation de chimie-transport a été réalisée à l'aide du modèle Polair3D. Pour ce qui est de la photochimie, seul le mécanisme réactionnel RACM [36] a été activé (*cf.* chapitre 2).

4.1.4.3 Comparaison entre mesures et modélisation

A l'issue du calcul de qualité de l'air, les résultats ont été comparés aux mesures des stations AASQA, avec en particulier la concentration des polluants O_3 et NO_x . Les courbes de la figure 53 présentent cette comparaison pour la station de Marcq en Baroeul (MN5).

De manière générale, les tendances observées pour les mesures sont retrouvées dans les résultats, les concentrations sont en effet proches et les variations temporelles identiques. Cependant la station MN5 est située à proximité d'une voie de circulation, les mesures montrent en effet des pics de concentration très importants pour NO. Ces situations ponctuelles ne sont pas reproduites par le modèle, ce qui entraîne des écarts sur l'ensemble des espèces.

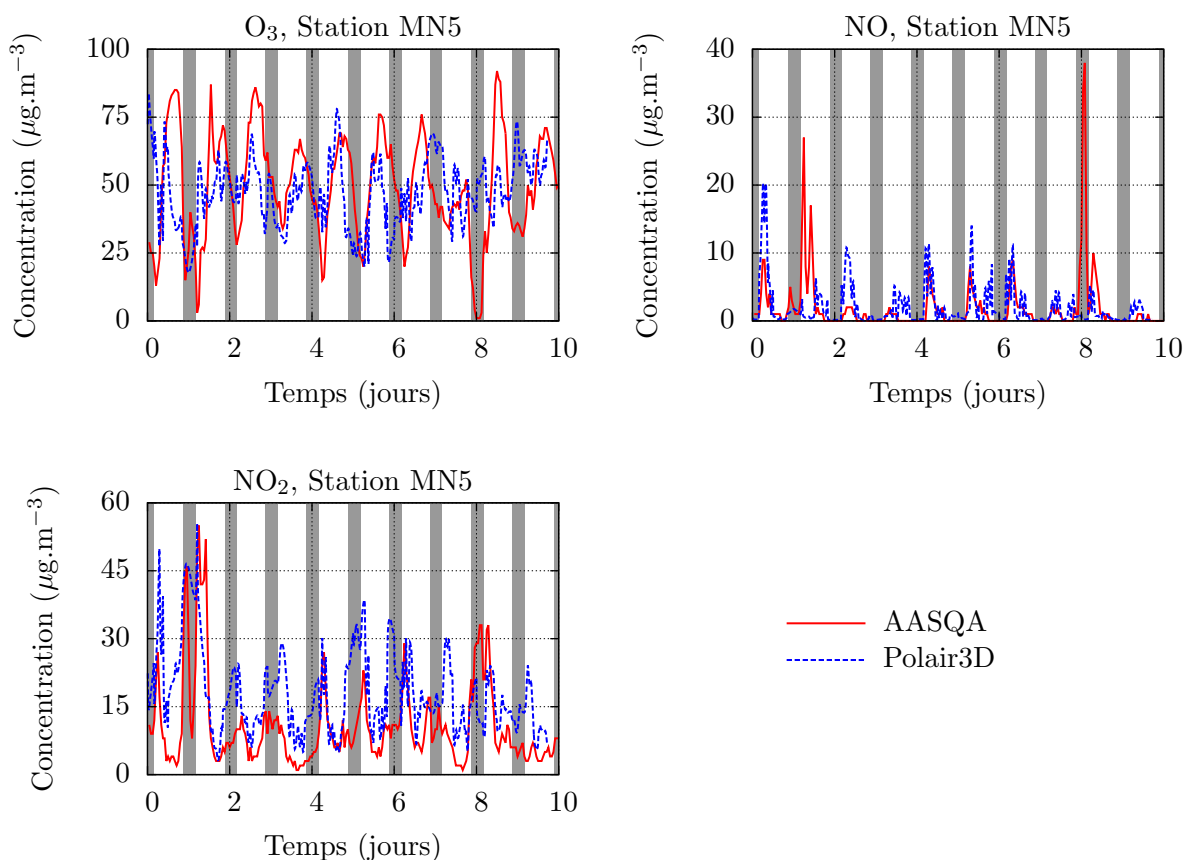


Figure 53 – Courbes de comparaison des niveaux de pollution (O_3 , NO, NO_2) entre les mesures de la station MN5 et les résultats de simulation

Ce phénomène est particulièrement observable pour le 8^{ème} jour de la simulation où il y a un fort pic mesuré de NO. La quantité de NO₂ est alors importante, et O₃ est en très faible concentration. Le pic de NO n'étant pas modélisé, les concentrations d'O₃ et NO₂ obtenues par simulation sont également éloignées des mesures.

Les outils statistiques décrits précédemment ont également été utilisés afin de comparer les résultats de simulation avec l'ensemble des stations mesurant à la fois O₃ et les NO_x. Le tableau 30 présente la comparaison statistique obtenue.

Concernant l'ozone, le facteur de biais BF moyen de 1,64 indique une surestimation de sa concentration par le modèle. Cependant pour la majorité des stations (excepté MN6 et SO1), les résultats obtenus sont corrects car la valeur de BF est comprise entre 0,5 et 2 [55].

Pour ce qui est de NO, le BF moyen de 0,65 indique que les concentrations sont sous-estimées par le modèle. Pour 6 des 15 stations étudiées, la valeur de BF est inférieure à la limite de validité de 0,5.

Cet écart important s'explique par le fait que le NO est principalement émis par les moyens de transport (processus de combustion). Les stations vont alors mesurer des pics de concentration plus ou moins grands suivant l'heure de la journée, le jour de la semaine ou la typologie. Dans le cas particulier des stations périurbaines BO2 et MN6 (éloignées des sources directes de NO), les BF sont excellents avec une valeur de 1,07.

Enfin au niveau de NO₂, de nombreuses valeurs de BF sont supérieures à la limite de validité de 2. Le modèle surestime ainsi sa concentration, et la comparaison suivant la typologie montre des écarts plus importants en zone périurbaine qu'en zone urbaine, soit un comportement inverse à celui observé pour NO.

Stations	Typ.	O ₃			NO			NO ₂		
		BM*	BF	EQM*	BM*	BF	EQM*	BM*	BF	EQM*
Moyenne	U+P	3,59	1,64	24,30	-0,07	0,65	3,84	5,29	2,26	10,68
BE2	U	2,88	1,71	23,69	0,03	0,40	2,43	4,90	2,89	9,00
CA9	U	4,20	1,68	24,28	-0,54	1,07	5,87	9,28	3,65	13,03
DK7	U	-0,53	1,50	25,42	-1,22	1,12	6,99	9,86	2,42	15,86
DO1	U	2,58	1,67	24,07	-0,54	0,33	2,76	1,52	1,73	7,66
MA1	U	-7,25	1,07	24,38	0,41	0,43	1,96	1,93	1,56	7,28
MN5	U	-2,09	1,87	21,93	-0,05	0,73	5,02	7,27	2,46	11,85
MO1	U	5,10	1,63	24,72	-0,63	0,58	4,79	-2,73	1,00	10,87
SO1	U	13,66	2,11	27,41	-0,40	0,38	3,08	0,36	1,55	8,61
Moyenne	U	2,32	1,66	24,49	-0,37	0,63	4,11	4,05	2,15	10,52
AR2	P	4,50	1,86	25,53	-0,69	0,44	4,38	1,59	1,53	8,80
BO2	P	5,77	1,25	21,00	0,88	1,07	2,68	6,89	2,45	10,55
CA5	P	4,77	1,23	21,39	1,12	0,56	3,97	12,07	3,76	14,50
DKH	P	1,91	1,50	27,54	-0,27	0,68	4,14	7,44	2,63	10,92
MN6	P	10,29	2,06	24,77	-0,34	1,07	3,60	7,47	1,94	11,47
MS4	P	4,00	1,81	24,66	0,34	0,41	3,23	4,38	2,33	9,81
VAC	P	4,02	1,61	23,75	0,85	0,48	2,68	7,17	2,00	9,93
Moyenne	P	5,04	1,62	24,09	0,27	0,67	3,53	6,72	2,38	10,85

Tableau 30 – Comparaison statistique des niveaux de pollution (O₃, NO, NO₂) entre les mesures des stations AASQA et les résultats de simulation.

* : en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Typologie U : urbain, P : périurbain.

4.1.5 Conclusions sur la modélisation de la qualité de l'air

Les différents résultats de simulation montrent de manière générale un accord satisfaisant avec les mesures des stations.

Les écarts observés aussi bien sur les paramètres météorologiques que sur les concentrations des polluants peuvent s'expliquer par le fait que la modélisation met en jeu une discrétisation spatiale et temporelle, ce qui ne permet pas de prendre en compte les phénomènes localisés au niveau des points de mesure.

Ainsi les résultats du calcul de qualité de l'air réalisé sur les 10 jours du mois d'Août sont jugés suffisamment représentatifs pour poursuivre l'étude sur le comportement de l'iode et la comparaison avec les tendances observées en 0D.

4.2 Modélisation d'un rejet d'iode à Gravelines

Les comparaisons précédentes avec les mesures des stations ont permis de montrer que la modélisation des conditions atmosphériques ainsi que la gestion de la réactivité chimique étaient satisfaisantes. Ainsi des simulations mettant en jeu un rejet d'iode ont été réalisées.

Afin de conserver les conditions validées, le domaine et la période d'études présentés précédemment ont été utilisés. Un rejet d'iode a alors été ajouté au niveau de la centrale de Gravelines (2,11 °E, 51,0°N), et différents paramètres ont été évalués tels que la spéciation de l'iode (I_2 , CH_3I) ou le mode d'émission (continu ou sous forme de bouffée). Ces paramètres correspondent à ceux étudiés lors des simulations en box-model (*cf.* chapitre 3), ce qui permettra une comparaison entre les résultats des simulations 0D et 3D.

4.2.1 Etude de la dispersion de l'iode

Dans un premier temps, des simulations ne faisant pas intervenir la réactivité de l'iode ont été réalisées. Différents modes d'émission proposés par la plateforme de calcul ont été utilisés, les résultats alors obtenus ont permis de vérifier le bon comportement du calcul de dispersion.

4.2.1.1 Rejet continu

Lors une première simulation, un rejet d'iode continu sous forme I_2 a été modélisé. La quantité d'iode totale est fixée à 1 gramme, soit un taux de $1,157 \mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ pour les 10 jours de la simulation.

Les cartes présentées par la figure 54 illustrent la dispersion à différents instants de la simulation et pour 3 niveaux verticaux. Ces résultats montrent tout d'abord que la dispersion est correctement interprétée lors de la simulation. En effet, le panache se déplace aussi bien horizontalement que verticalement suivant les champs de vent.

Par ailleurs, les concentrations observées sont relativement faibles par rapport à celles obtenues lors des simulations 0D. Ces conditions seront ainsi favorables à la formation des espèces INO_x (*cf.* paragraphe 3.2.4).

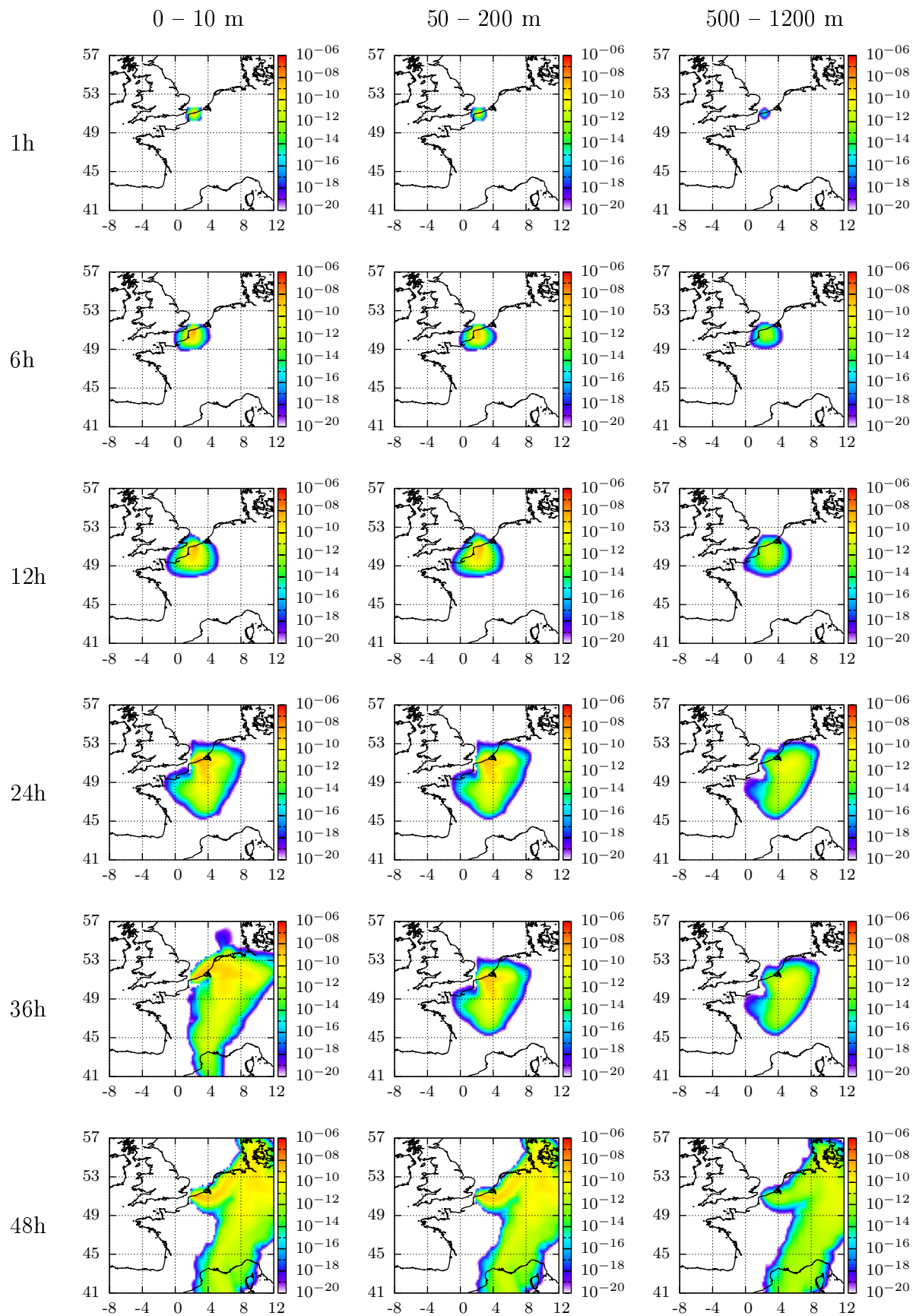


Figure 54 – Dispersion d'un rejet continu à Gravelines.
 Abscisses : longitude ($^{\circ}$ E), ordonnées : latitude ($^{\circ}$ N), palette : I_2 (ppb)

4.2.1.2 Rejet sous forme de bouffée

Lors d'une seconde simulation, le rejet d'iode a été paramétré sous la forme d'une bouffée, où la totalité de l'iode est injectée dans le domaine au début du calcul. Pour ce cas, l'iode a également été injecté sous forme I_2 avec une quantité totale de 1 gramme.

Les graphiques de la figure 55 présentent la dispersion de l'iode alors obtenue. Le code de couleur traduisant les concentrations est identique au cas précédent, il est alors possible d'observer que l'iode est ici présent en plus grande quantité autour du point de rejet et dans les premiers jours, cette tendance s'atténue ensuite au fur et à mesure de la dispersion.

Toutefois le panache se déplace de la même manière que lors du rejet continu, avec une différence liée au changement de direction du vent en cours de calcul. Il est en effet dirigé vers le sud dans les premiers jours, puis s'oriente progressivement vers l'est puis le nord-est. Avec le rejet continu, ce changement de direction conduit à la présence d'iode à l'est du point de rejet, ce qui n'est pas le cas avec un rejet sous forme de bouffée.

4.2.1.3 Conclusions sur le mode de rejet de l'iode

Au travers des deux cas présentés précédemment, le mode de rejet de l'iode peut amener à un transport différent suivant la direction du vent, entraînant ou non une contamination de certaines zones.

Par ailleurs, les concentrations observées dans les deux cas sont relativement faibles avec des valeurs allant jusqu'à 10^{-6} ppb. Or les études 0D ont montré que la concentration était un facteur très influent sur la répartition des espèces iodées.

Le mode de rejet et la quantité totale mise en jeu peuvent ainsi avoir un impact conséquent sur la spéciation chimique de l'iode dans l'atmosphère.

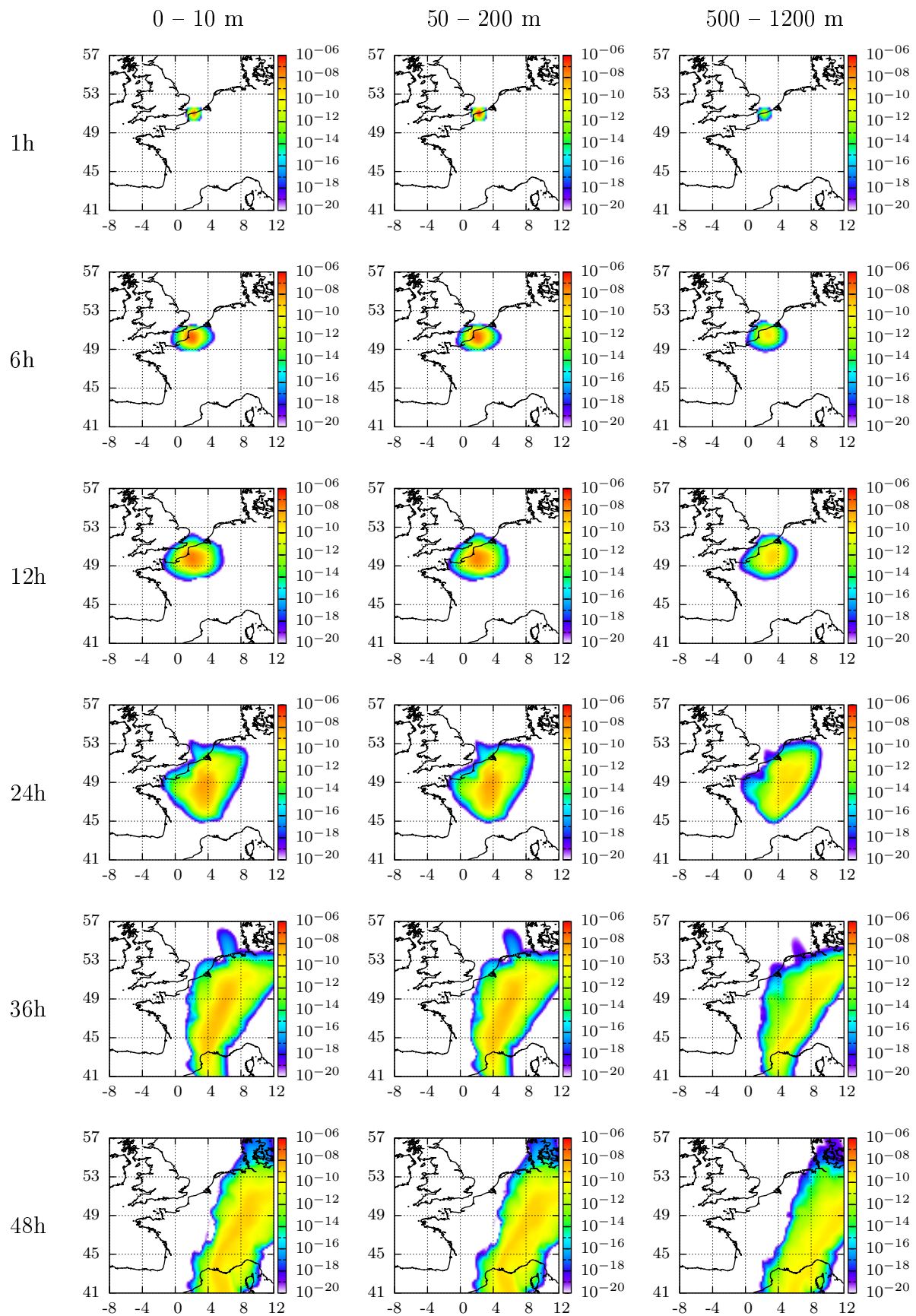


Figure 55 – Dispersion d'un rejet sous forme de bouffée à Gravelines.

Abscisses : longitude (°E), ordonnées : latitude (°N), palette : I_2 (ppb)

4.2.2 Etude de la réactivité de l'iode

Dans un second temps, la réactivité photochimique a été activée dans les simulations. Pour cela, le mécanisme réactionnel complet a été utilisé (*cf.* chapitre 2). Plusieurs calculs ont alors été réalisés afin d'observer l'évolution de la spéciation de l'iode suivant l'espèce source ou le mode d'émission.

Afin d'évaluer l'impact de la réactivité, une comparaison avec les résultats sans photochimie a été faite. Pour cela, le profil temporel de la moyenne des concentrations de chaque espèce sur le premier niveau vertical a été calculée par la formule suivante :

$$Moy(X, z, t) = \frac{1}{N_x \times N_y} \sum_{x=0}^{N_x} \left(\sum_{y=0}^{N_y} (C_X(x, y, z, t)) \right) \quad (4.4)$$

- Avec
- N_x : nombre de maille suivant x (longitude)
 - N_y : nombre de maille suivant y (latitude)
 - z : indice du niveau vertical
 - t : indice du pas de temps
 - $C_X(x, y, z, t)$: concentration de l'espèce X dans la maille d'indices (x, y, z) au pas de temps t
 - $Moy(X, z, t)$: concentration moyenne de l'espèce X sur le niveau z au pas de temps t

4.2.2.1 Rejet d'iode sous forme I_2

Dans un premier cas, l'iode a été injecté sous forme I_2 avec une quantité identique à celle utilisée pour les cas sans réactivité. L'influence de l'activation de la photochimie sur la spéciation de l'iode pour les rejets continus ou sous forme de bouffée sont présentés ci-dessous.

Rejet continu : Tout comme lors des études 0D, un rejet d'iode continu a d'abord été étudié. Afin d'évaluer l'impact de la réactivité, les cartes de dispersion entre les cas avec et sans chimie ont été tracées, elles sont présentées par la figure 56. Ces cartes correspondent au premier niveau vertical (0 – 10 m) pour l'espèce I_2 . $IONO_2$ est également montré car c'est une espèce iodée prédominante.

La comparaison des cartes montre alors qu'avec la photochimie activée, I_2 est rapidement détruit au profit de $IONO_2$, essentiellement durant la journée (6h, 12h, 36h). Il y a ainsi une réactivité prédominante de l'iode avec les NO_x , ce qui correspond aux observations 0D.

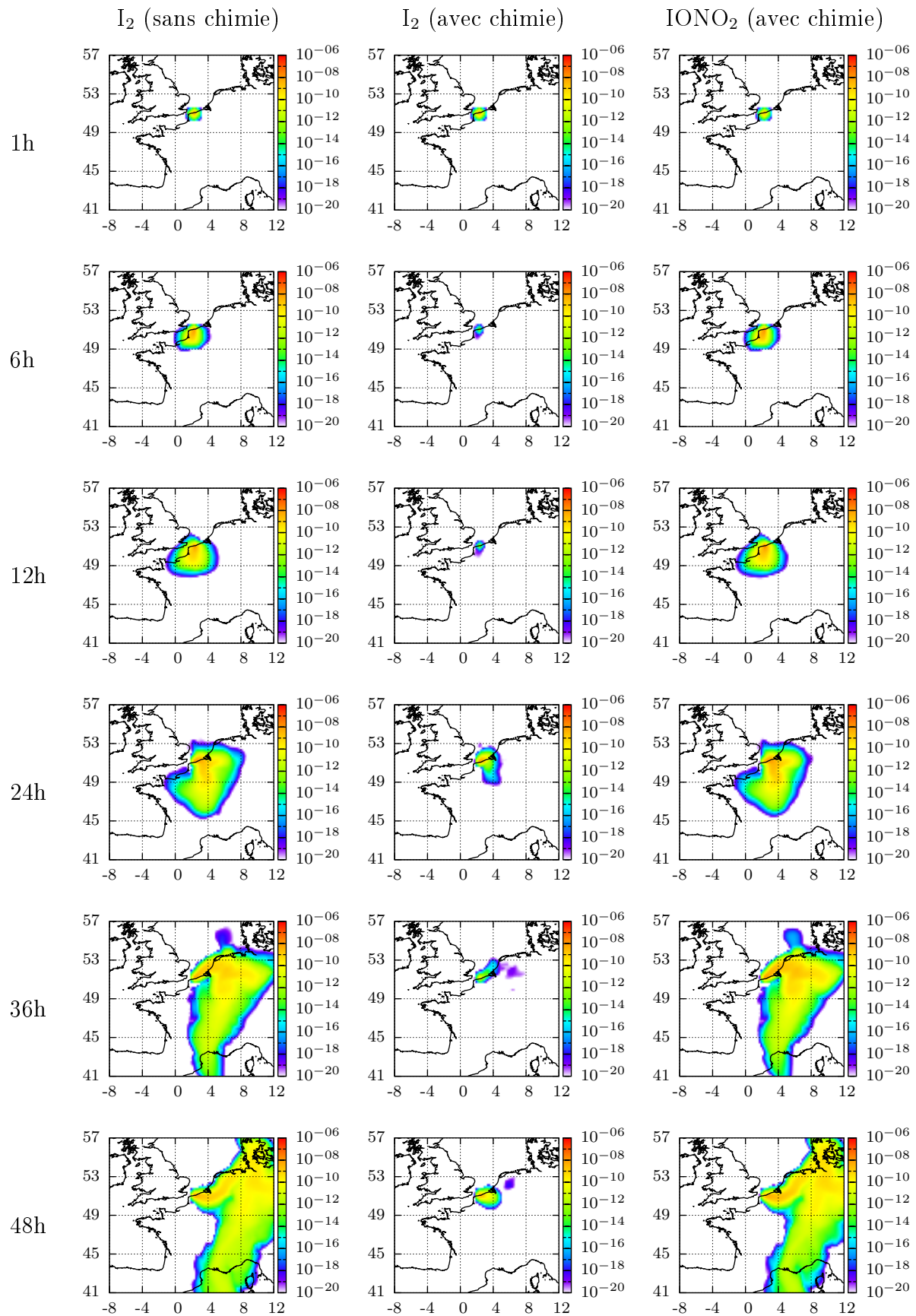


Figure 56 – Dispersion et spéciation d'un rejet continu à Gravelines.
 Abscisses : longitude (°E), ordonnées : latitude (°N), palette : teneur (ppb)

Dans le but de regarder plus précisément la spéciation de l'iode, les courbes de concentration correspondant à la moyenne sur l'ensemble du premier niveau vertical (0 – 10 m) ont été tracées à l'aide de la formule 4.4.

Les courbes de la figure 57 présentent la moyenne de la répartition de l'iode atomique suivant différentes formes chimiques. La courbe de la concentration moyenne en iode élémentaire est également tracée dans ce premier niveau. Le fait que celle-ci n'augmente pas au cours du calcul s'explique par le transport vers les autres niveaux verticaux ainsi que les échanges aux limites du domaine.

Au travers des différentes courbes, l'iode est principalement sous formes moléculaires (I_2 , HI) et INO_x (INO , INO_2 , $IONO_2$), avec des échanges rapides entre ces deux catégories suivant les conditions de photolyse. Par ailleurs, les formes I_xO_y (I_2O_5 , I_4O_{10}) sont très peu formées. Enfin pour ce qui est des espèces organiques inconnues (IPROD), elles correspondent essentiellement à IPROD-4 ($IO + CH_3O_2$), et représentent jusqu'à 12 % de l'inventaire en iode.

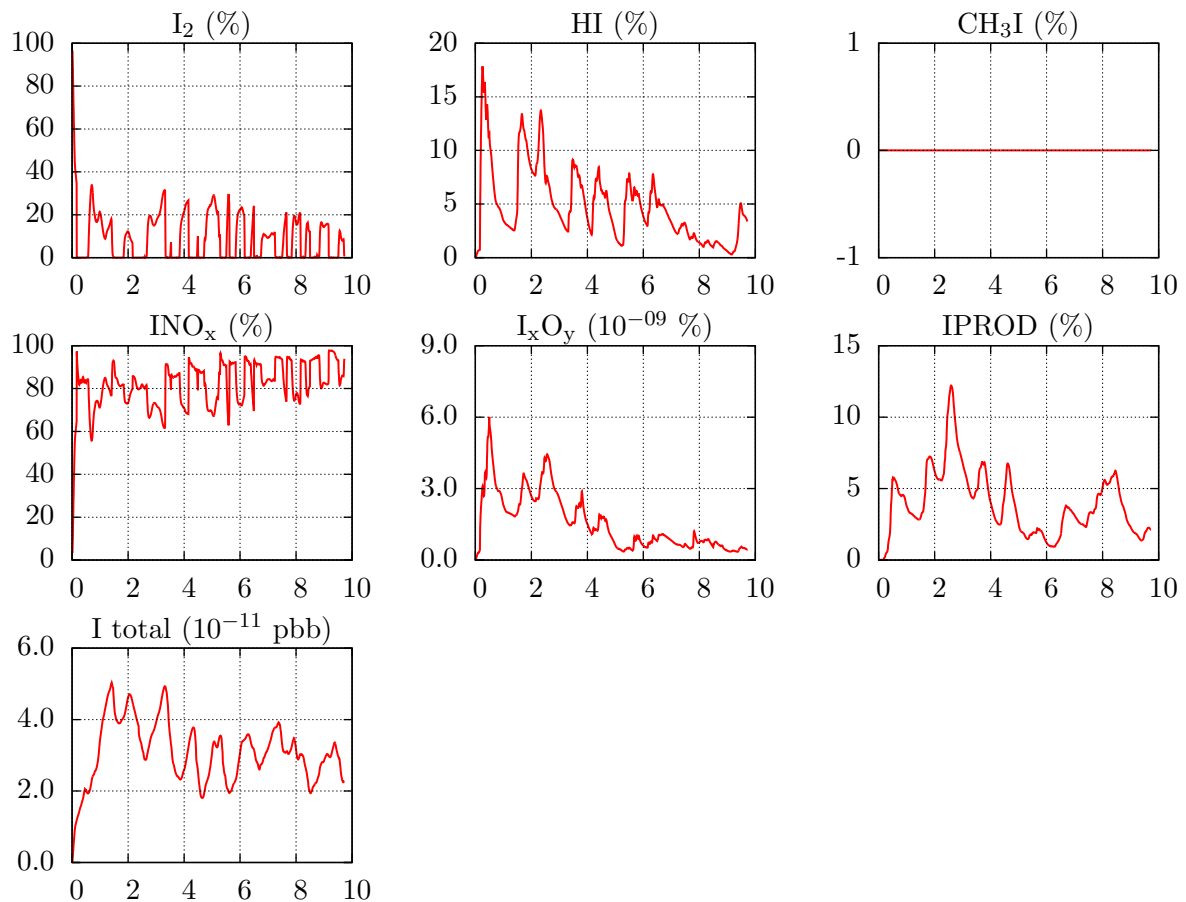


Figure 57 – Evolution de la répartition moyenne de l'iode atomique dans le premier niveau vertical pour un rejet continu d'iode sous forme I_2

Rejet sous forme de bouffée : Un rejet d'iode sous forme de bouffée a ensuite été réalisé. La répartition moyenne de l'iode élémentaire dans les espèces prépondérantes obtenue pour le premier niveau vertical est présentée par les courbes de la figure 58.

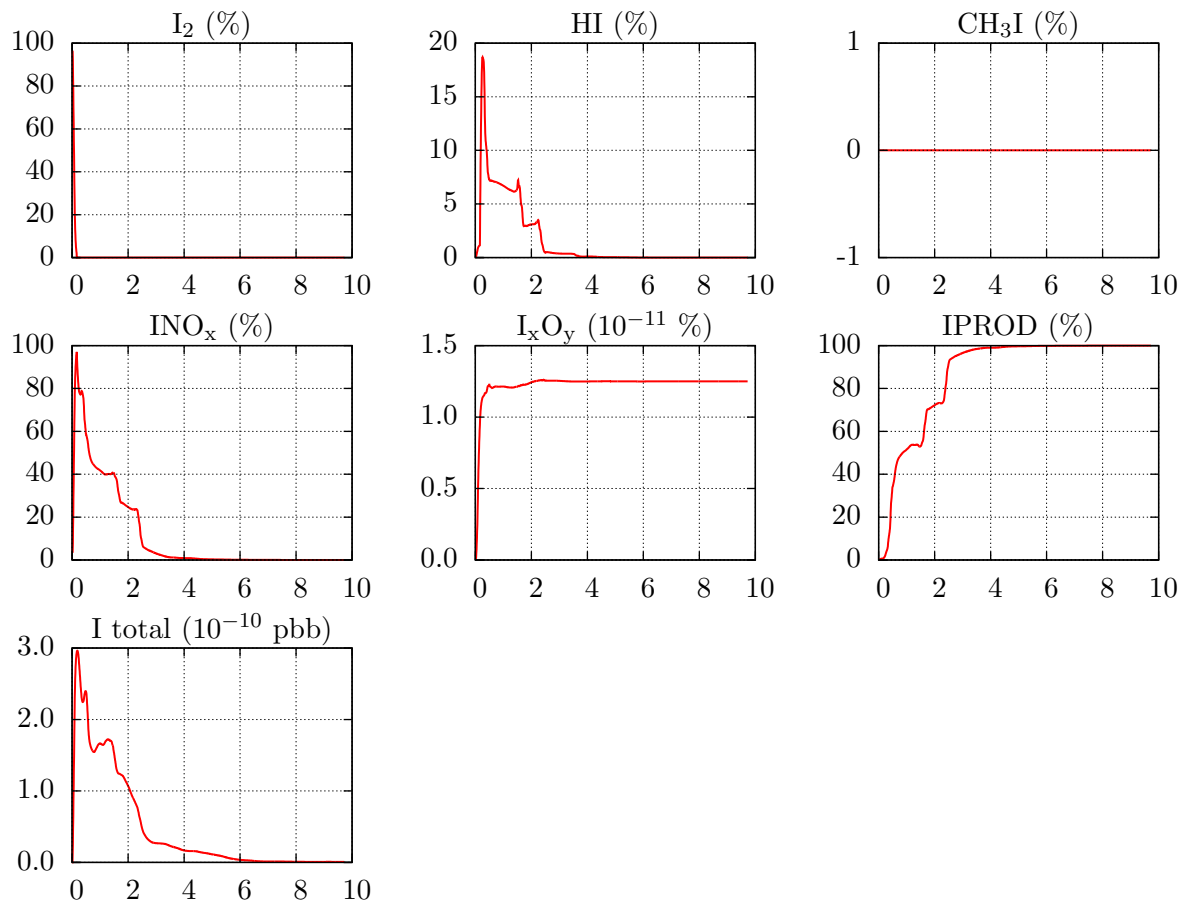


Figure 58 – Evolution de la répartition moyenne de l'iode atomique dans le premier niveau vertical pour un rejet d'I₂ sous forme de bouffée

Les résultats indiquent que dans les premiers instants de la simulation, les formes moléculaires (I₂, HI) et INO_x sont prédominantes. Cependant la fraction d'iode organique augmente rapidement jusqu'à représenter la majorité de l'iode, avec près de 100 % après le 3^{ème} jour. A cet instant, la quantité d'iode devient très faible car le panache a été transporté en dehors des limites du domaine comme le montre la figure 59.

Les iodocarbones ainsi formés sont essentiellement répartis entre les produits inconnus IPROD-4 (80 %, IO + CH₃O₂), IPROD-1 (10 %, I + CH₃O₂) et IPROD-3 (10 %, IO + CH₃CH₂O₂).

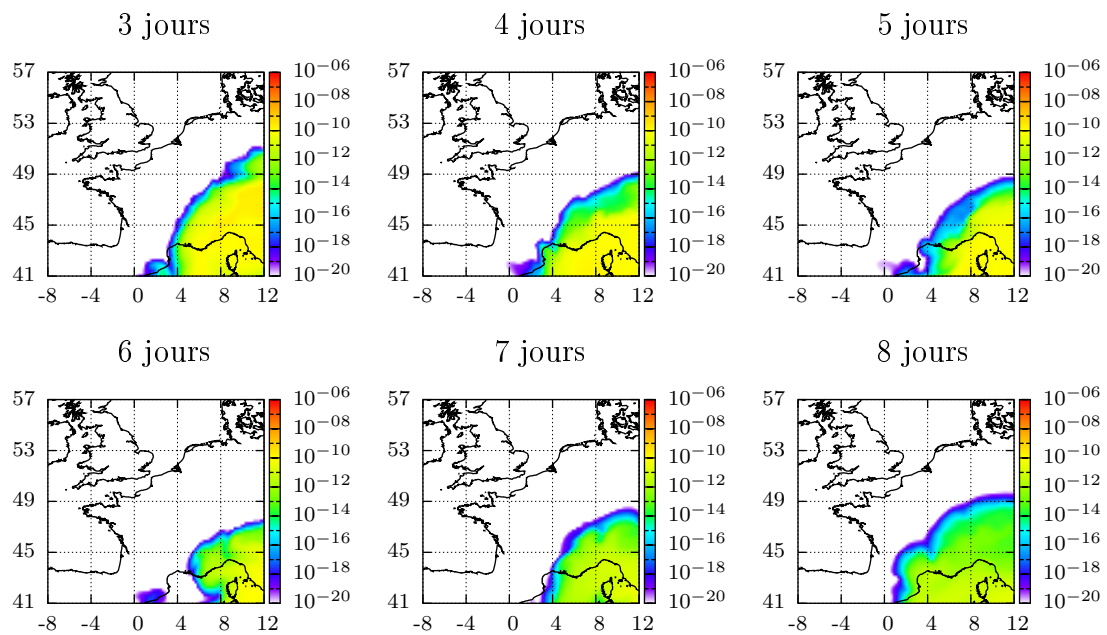


Figure 59 – Transport de l'iode après plusieurs jours, premier niveau vertical (0 – 10 m). Abscisses : longitude (°E), ordonnées : latitude (°N), palette : I_2 (ppb)

Conclusions : Cette étude de la réactivité de l'iode par calcul de chimie-transport 3D montre des tendances similaires à celles observées lors des simulations 0D, et plus particulièrement lors d'une faible injection d'iode (*cf.* paragraphe 3.2.4).

En effet, les résultats 0D ont montré qu'en absence de COV, la forte réactivité de l'iode avec les NO_x menait à la formation des espèces de type INO_x . En présence de COV, cette forte réactivité est également visible mais la fraction d'iode sous forme organique augmente progressivement du fait de la formation des produits inconnus de réaction.

Ces tendances sont également retrouvées dans ce cas, à la différence que l'accumulation des iodocarbones est plus rapide pour le rejet sous forme de bouffée ce qui entraîne leur prédominance rapide. Avec un rejet continu, l'iode est injecté sous forme I_2 tout au long du calcul, il est alors possible de constater la formation des INO_x .

Ces résultats pourraient permettre de conclure que suivant les conditions, l'iode peut se trouver entièrement sous forme organique, ce qui modifie de manière importante la prévision des conséquences radiologiques. Cependant le mécanisme réactionnel est encore incomplet, les espèces organiques observées sont exclusivement des produits de réaction inconnus.

4.2.2.2 Rejet d'iode sous forme CH_3I

L'espèce iodée injectée a ensuite été changée par CH_3I avec une quantité d'iode élémentaire toujours gardée identique. Les résultats obtenus avec un rejet continu ou sous forme de bouffée sont présentés ci-dessous.

Rejet continu : Le rejet continu d'iode sous forme CH_3I est dans ce cas fixé avec un taux de $1,296 \mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$, soit une quantité d'iode élémentaire d'un gramme sur les 10 jours de simulation. Les courbes de la figure 60 montrent la répartition moyenne de l'iode élémentaire parmi les espèces iodées majoritaires pour le premier niveau vertical.

Les résultats mettent alors en avant la prédominance des formes INO_x et des iodo-carbones tout au long du calcul. Contrairement au calcul avec un rejet continu d' I_2 , les iodocarbones sont ici principalement composés de CH_3I , la part des produits inconnus reste inférieure à 15 %.

Cette observation est différente de celle faite lors du calcul équivalent en 0D où le CH_3I était rapidement dégradé, les tendances étant très proches pour les rejets sous forme I_2 ou CH_3I .

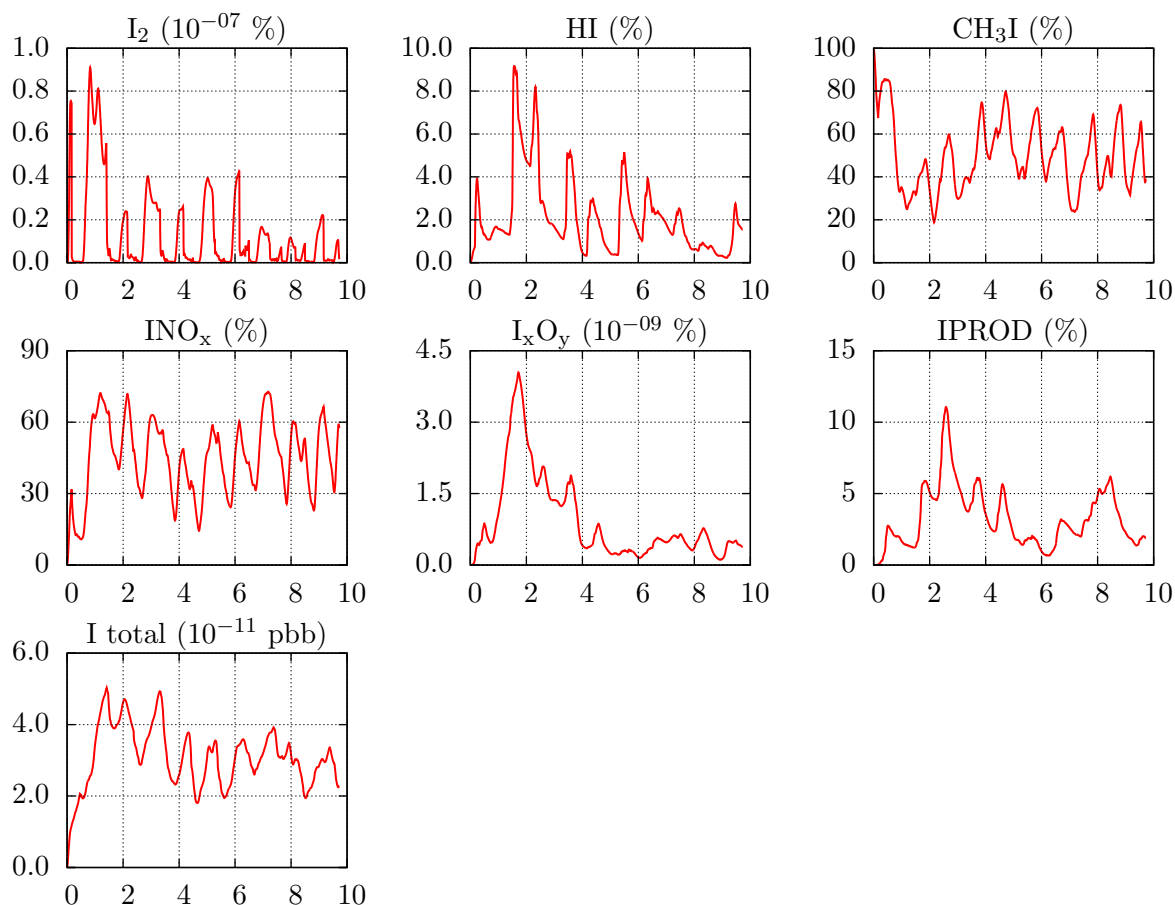


Figure 60 – Evolution de la répartition moyenne de l'iode atomique dans le premier niveau vertical pour un rejet continu d'iode sous forme CH_3I

Ce comportement s'explique par le fait que dans les simulations 0D, les taux de photolyse sont peu précis car il ne tiennent pas compte des nombreux paramètres atmosphériques susceptibles de les influencer. La modélisation 3D prend en compte ces paramètres ce qui a pour conséquence une baisse des constantes cinétiques associées. Le CH_3I étant principalement détruit par photolyse, il est alors présent en plus grande quantité.

Par ailleurs, les faibles quantités d'iode mises en jeu entraînent une baisse globale de sa réactivité, ce qui permet également d'expliquer le maintien de CH_3I .

Rejet sous forme de bouffée : Dans un dernier cas, un rejet de CH_3I sous forme de bouffée a été étudié. La quantité totale d'iode élémentaire relâché est d'un gramme, ce qui permet une comparaison avec l'ensemble des cas jusqu'à présent réalisés. Les courbes de la figure 61 présentent les résultats obtenus avec cette configuration.

De manière générale, les tendances sont ici similaires à celles d'un rejet en bouffée de I_2 , avec la forte réactivité de l'iode avec les NO_x menant à la formation des INO_x . Cependant les iodocarbones deviennent très rapidement prédominants et sont composés essentiellement de produits inconnus.

Par ailleurs, la concentration de CH_3I chute brutalement dans les premiers instants du calcul, ce qui est également observable pour l'injection continue mais dans une moindre mesure. Ce comportement indique que la réactivité de CH_3I est plus importante lorsqu'il est en plus forte concentration et permet la formation des espèces INO_x dans les premiers jours de la simulation.

Conclusions : Les résultats obtenus pour un rejet de l'iode sous forme CH_3I ne sont pas en accord avec les observations des simulations 0D. En effet lors des calculs en box-model, le CH_3I était rapidement détruit menant à des résultats similaires pour les rejets sous formes I_2 ou CH_3I . Dans les simulations 3D, le CH_3I n'est pas autant détruit qu'en 0D, il reste ainsi en plus grande quantité tout au long des calculs et particulièrement pour une injection continue.

Toutefois les INO_x sont également produits ce qui concorde avec la forte réactivité de l'iode avec les NO_x .

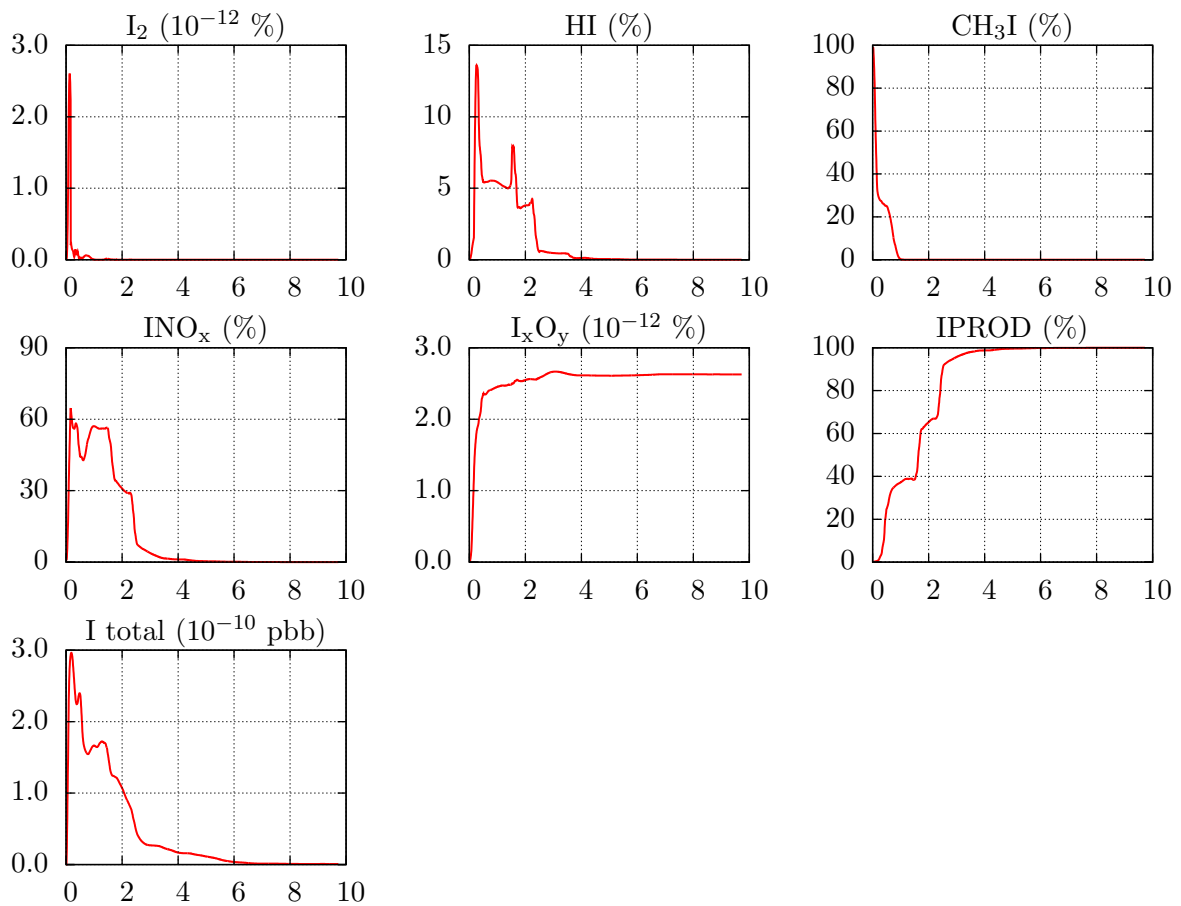


Figure 61 – Evolution de la répartition moyenne de l'iode atomique dans le premier niveau vertical pour un rejet de CH_3I sous forme de bouffée

4.2.3 Conclusions sur la modélisation d'un rejet à Gravelines

La modélisation 3D d'un rejet d'iode à Gravelines dans des conditions réalistes a permis de mettre en évidence une réactivité de l'iode non négligeable une fois relâché dans l'atmosphère.

En effet pour un rejet d'iode continu sous forme I_2 , les espèces majoritaires sont les formes moléculaires (I_2 , HI et HOI) ainsi que les INO_x (INO, INO_2 , $IONO_2$). Les formes I_xO_y sont minoritaires, les iodocarbones sont quant à eux très peu formés (< 10 % de l'inventaire en iode) et sont essentiellement composés de produits inconnus. Pour un rejet instantané, les fortes concentrations entraînent une formation plus rapide des produits inconnus.

Ces résultats confirment les tendances observées lors des simulations 0D où la prédominance des réactions de l'iode avec les NO_x a pu être observée ainsi que l'accumulation des IPRODs en présence de COV.

Cependant avec une injection sous forme CH_3I , les tendances 0D ne sont pas retrouvées. En effet dans ces cas là, l'iode est principalement sous forme organique, il n'est pas autant détruit qu'en 0D. Cela provient des nombreux paramètres différents entre les deux types de simulation, les plus influents étant ceux liés à la photolyse, phénomène principal de destruction des iodocarbones (couverture nuageuse, albédo). De plus, les concentrations de l'iode sont très faibles par rapport à celles rencontrées en 0D ce qui entraîne une réactivité globalement plus faible de l'iode dans l'atmosphère.

Ainsi au travers des études sur le relâchement d'iode à la centrale nucléaire de Gravelines, la spéciation de l'iode apparaît comme étant dépendante des paramètres du rejet, que ce soit l'espèce rejetée (I_2 , CH_3I) ou le mode de rejet (continu, bouffée). Cependant dans l'ensemble des scénarios modélisés, la formation des produits de réaction inconnus a été observée ce qui remet en avant le besoin de compléter le mécanisme réactionnel autour des iodocarbones.

4.3 Modélisation d'un rejet d'iode à Fukushima

Une étude des rejets en iode lors de l'accident de Fukushima a été réalisée. Pour cela, les différentes données nécessaires à un calcul de chimie-transport ont été récupérées sur un domaine de modélisation englobant le site de l'accident.

L'objectif est de reproduire le transport d'un rejet d'iode au niveau de la centrale, et de caractériser la spéciation de l'iode au cours du temps. L'analyse des résultats permettra de conclure sur la nécessité de prendre ou non en compte la réactivité de l'iode dans les outils de simulation mis en œuvre en situation de crise.

4.3.1 Choix du domaine et de la période d'étude

Dans le but de modéliser l'accident de Fukushima, le domaine défini par la carte et le tableau de la figure 62 a été utilisé.

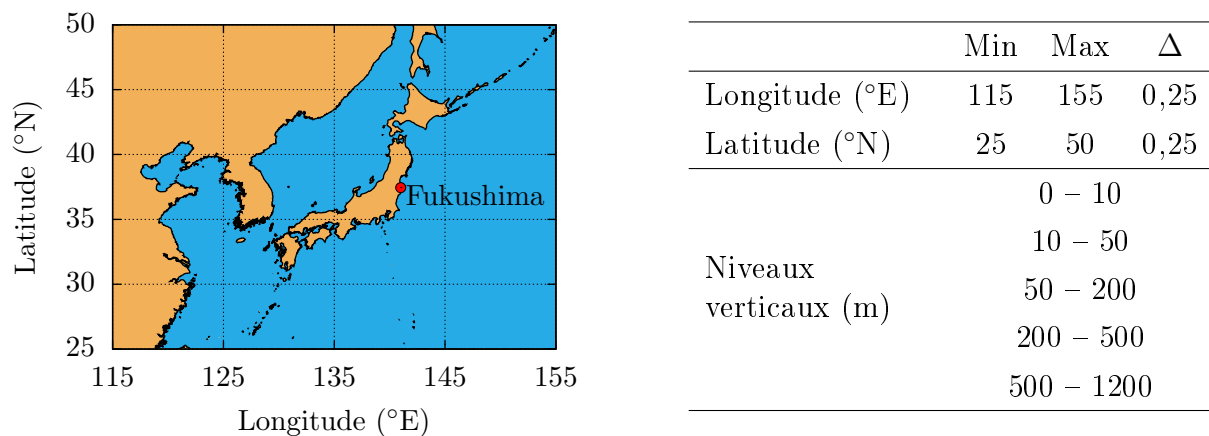


Figure 62 – Illustration et paramètres de discrétisation spatiale du domaine d'étude

Ce domaine a été choisi car il couvre un large territoire ce qui permettra l'étude du transport sur plusieurs jours de simulation. La période modélisée correspond aux deux jours consécutifs à l'accident, elle est discrétisée par pas de temps de 10 minutes.

4.3.2 Calculs préprocesseurs

Tout comme lors du calcul de qualité de l'air sur Gravelines, l'ensemble des données nécessaires au calcul de chimie-transport a été traité à l'aide des préprocesseurs. Ainsi dans un premier temps, la couverture du sol a été obtenue. La carte de la figure 63-a illustre les résultats obtenus pour les plans d'eau. Celle-ci montre que les données ne sont pas complètes pour la zone sud-est du domaine censée être couverte par l'eau.

Ce manque d'information vient du fait que la plateforme Polyphémus permet d'intégrer les données USGS spécifiques aux continents eurasien et africain, la zone asiatique n'est cependant que partiellement décrite. Afin d'éviter les problèmes numériques liés à ces manques de données (divisions par zéro notamment), le choix de considérer les zones incomplètes comme des plans d'eau a été fait. La couverture ainsi complétée est présentée par la carte de la figure 63-b.

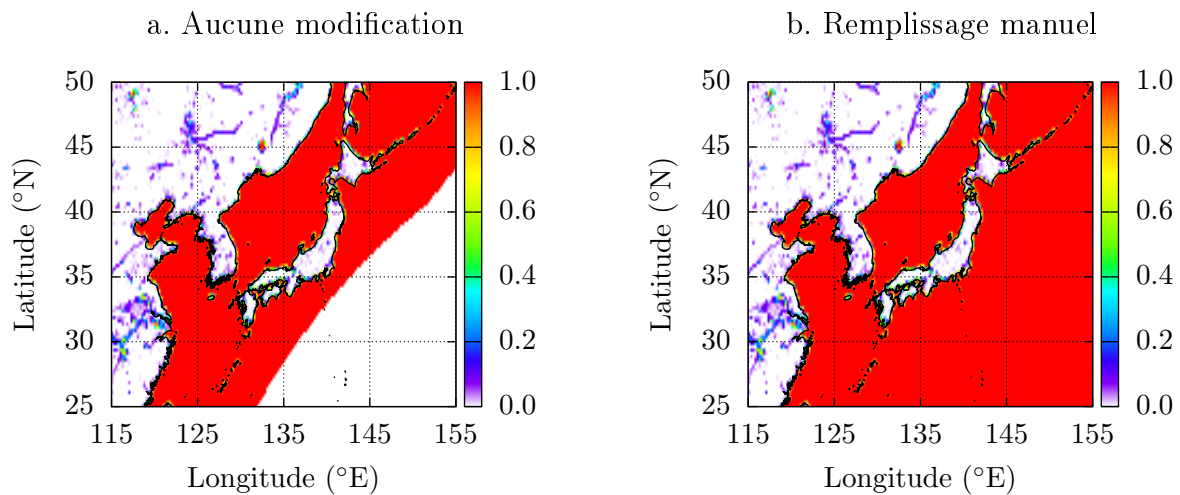


Figure 63 – Couverture du sol par les plans d'eau calculée pour le domaine

Par la suite, les autres informations ont été traitées avec les données météorologiques par les programmes WPS et WRF, les paramètres de dépôt (préprocesseur) et les conditions initiales et aux limites (MOZART).

Pour ce qui est des émissions de polluants, le cadastre d'émissions EMEP ne couvrant pas le domaine étudié, les informations ont été récupérées dans la base de données REAS (Regional Emission inventory in ASia, [57]). Cependant le format des données n'étant pas directement interprétable par la plateforme Polyphémus, un programme a été développé afin de convertir les données brutes (nombre d'espèces, de secteurs, discrétisation spatiale et temporelle). Les paramètres sont précisés dans le tableau suivant :

Format	Espèces	Secteurs	Discrétisation spatiale	Discrétisation temporelle
REAS	20	12	$0,25 \times 0,25^\circ$	annuelle
Polyphémus	15	11	$0,25 \times 0,25^\circ$	horaire

4.3.3 Comparaison avec les mesures

Dans le but de vérifier les données précalculées, la comparaison avec des mesures a été réalisée sur les paramètres météorologiques ainsi que les concentrations de polluants.

Pour cela, les données issues de quelques stations ont été récupérées, leurs positions et caractéristiques sont présentées dans la figure 64

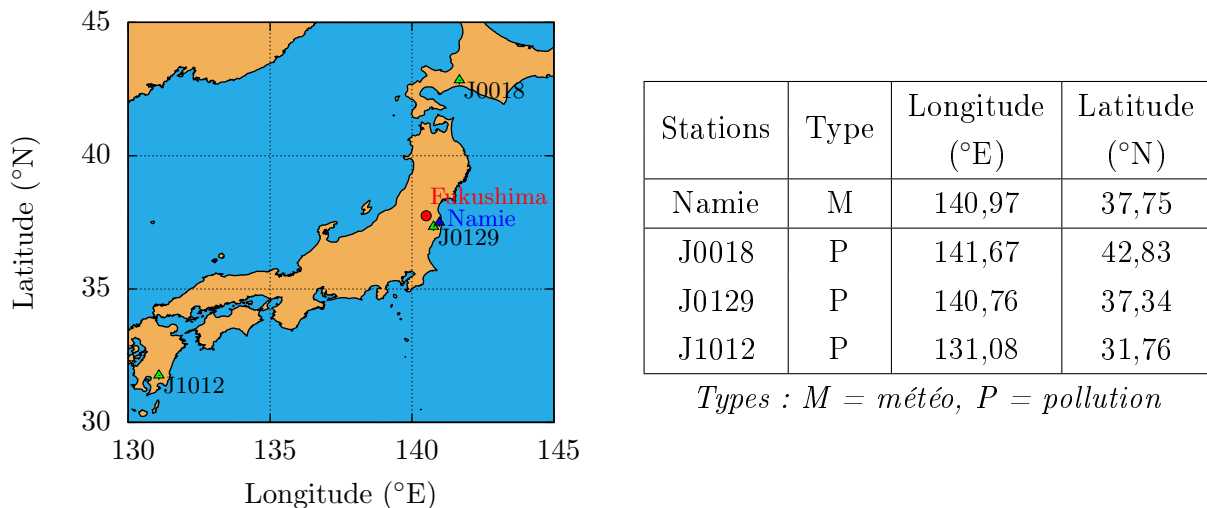


Figure 64 – Positions et caractéristiques des stations de mesures du territoire japonais

4.3.3.1 Comparaison des données météorologiques

Les mesures de la station de Namie ont été utilisées afin de comparer le calcul des données météorologiques avec les données réelles. Les profils de température et de vitesse de vent ont été tracés, ils sont présentés en figure 66. Les bandes grisées apparaissant sur le graphique de température correspondent à l'absence de valeurs liée aux dysfonctionnements de la station suite à l'accident.

Le tableau 31 quant à lui fournit la comparaison statistique associée à l'aide des outils présentés précédemment (*cf.* paragraphe 4.1.2). Les formules ont été appliquées sur deux intervalles de temps, le premier correspondant à la période de modélisation (2 jours), le second sur un intervalle de temps plus grand pour lequel le calcul de la météorologie a été réalisé, soit 25 jours au total.

De part la topographie du territoire japonais, la modélisation des conditions météorologiques peut s'avérer difficile (influence océanique, relief important). Toutefois la comparaison peut être jugée satisfaisante, les facteurs de biais BF étant proches de l'unité pour la température et aux environs de la limite de 2,0 pour la vitesse du vent. Le calcul des données météorologiques sur le domaine de Fukushima est ainsi correct et sera utilisé pour les différentes simulations.

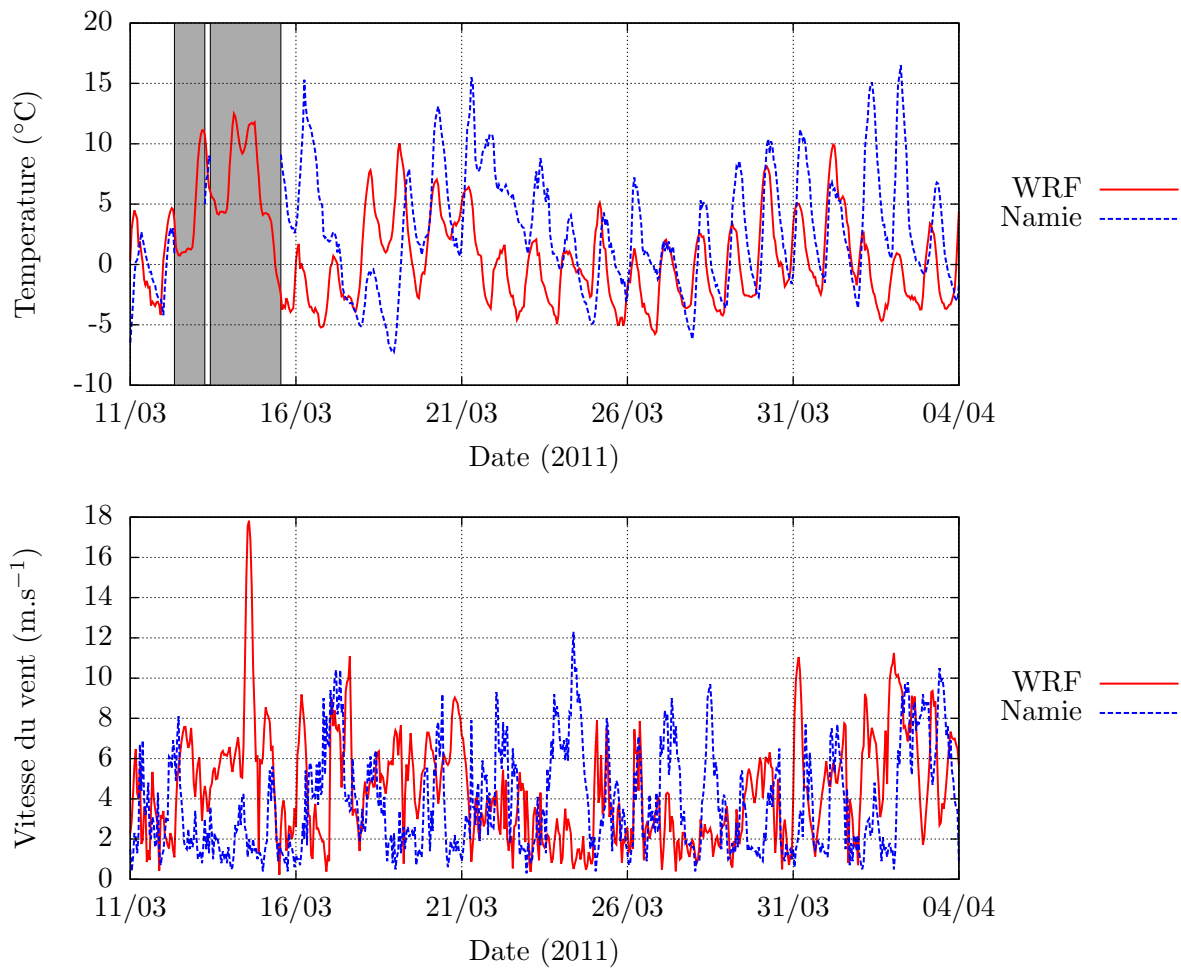


Figure 65 – Comparaison des données météorologiques

Figure 66 – Courbes de comparaison de la température et de la vitesse du vent entre les mesures de la station de Namie et les résultats de simulation

Station	Résultats	Température			Vitesse du vent		
		BM (K)	BF	EQM (K)	BM (m.s ⁻¹)	BF	EQM (m.s ⁻¹)
Namie	2 jours	1,02	1,00	3,15	0,72	1,89	3,21
	25 jours	-2,60	0,99	5,92	0,67	2,11	3,92

Tableau 31 – Comparaison statistique des paramètres météorologiques entre les mesures des stations et les résultats de simulation

4.3.3.2 Comparaison des concentrations de polluants

Par la suite, un calcul de qualité de l'air a été réalisé afin d'évaluer la modélisation du comportement des polluants lors des simulations. De la même manière que lors de l'étude sur Gravelines, le calcul ainsi défini met en jeu le mécanisme réactionnel RACM uniquement, ainsi que les émissions de polluants, les conditions initiales et aux limites. L'iode est ici absent de la modélisation.

Afin de comparer les résultats de simulations, les mesures de stations de qualité de l'air situées sur le territoire japonais ont été récupérées. Cependant les mesures concernant le mois de mars 2011 n'ont pu être obtenues, seuls les relevés des années précédentes sont accessibles.

La figure 67 présente le tracé des concentrations en O_3 , NO et NO_2 correspondants à la station J0018, comparées aux mesures des années 2009 et 2010. Le tableau 32 donne la comparaison statistique pour les stations J0018, J0129 et J1012 pour les deux années.

La comparaison montre que les concentrations obtenues par simulation sont comparables aux mesures des années précédentes, et particulièrement pour O_3 dont les facteurs de biais sont compris entre 0,5 et 2,0 (intervalle de validité).

Au niveau des NO_x , les facteurs de biais sont plus éloignés de l'unité avec des valeurs allant jusqu'à plus de 50 pour NO (station J0129, 2009). Ces écarts importants s'expliquent par les émissions de polluants pouvant être très différentes d'une année sur l'autre. Cependant les valeurs étant globalement du même ordre de grandeur, la modélisation de la qualité de l'air pendant la période de l'accident de Fukushima peut être jugée en accord avec les mesures.

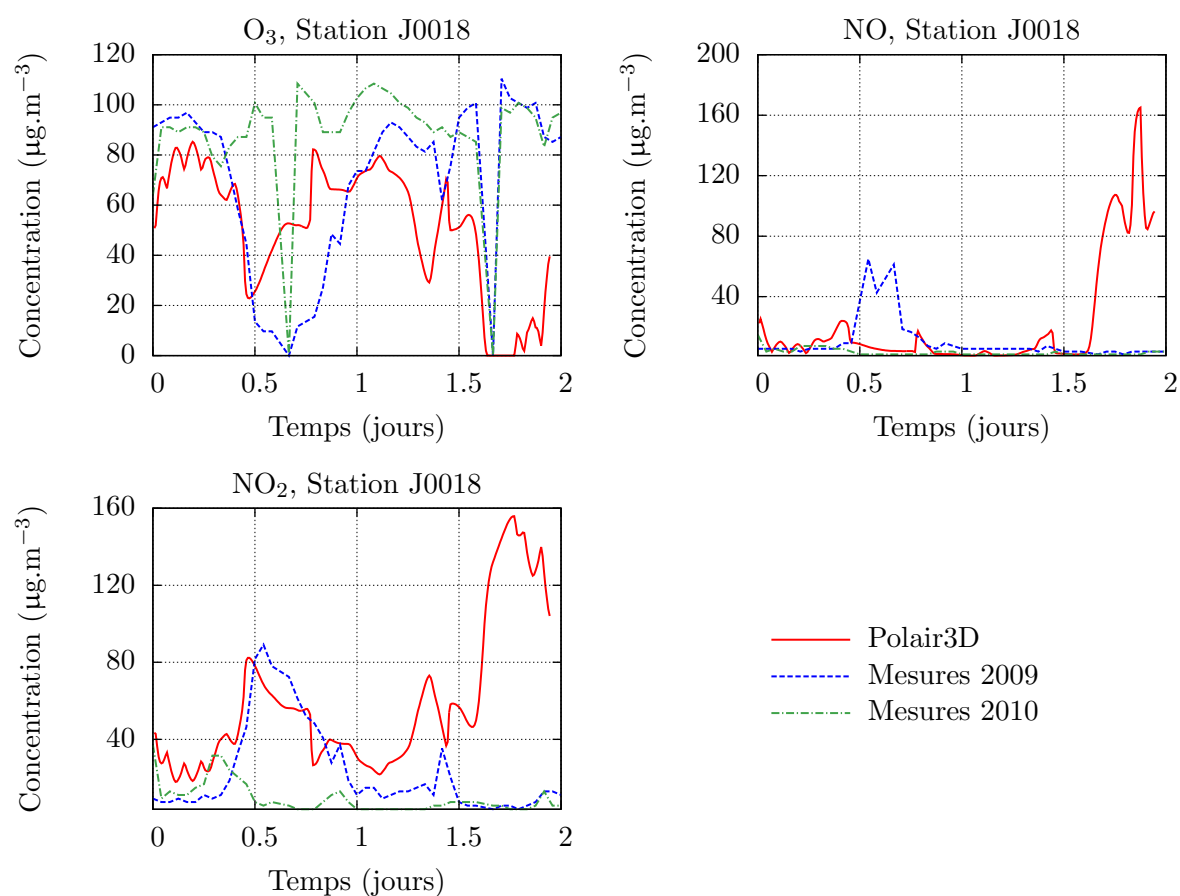


Figure 67 – Courbes de comparaison des niveaux de pollution (O_3 , NO , NO_2) entre les mesures de la station J0018 et les résultats de simulation

Stations	Année	O_3			NO			NO_2		
		BM*	BF	EQM*	BM*	BF	EQM*	BM*	BF	EQM*
J0018	2009	-12,4	1,99	43,4	8,61	5,54	44,1	28,3	4,73	56,3
	2010	-18,1	1,21	44,3	6,78	7,00	49,3	33,5	6,02	58,0
J0129	2009	-34,0	0,69	52,6	68,0	50,7	128,8	63,5	21,2	84,5
	2010	-15,1	0,83	29,4	-1,37	1,25	8,04	30,6	9,12	37,5
J1012	2009	-20,5	1,18	43,6	6,55	5,05	21,7	49,1	5,36	57,8
	2010	-14,1	1,36	42,6	6,10	4,50	21,48	49,5	5,62	58,8

Tableau 32 – Comparaison statistique des niveaux de pollution (O_3 , NO , NO_2) entre les mesures des stations et les résultats de simulation. * : en $\mu\text{g.m}^{-3}$

4.3.4 Etude de la dispersion de l'iode

Une fois l'ensemble des données précalculées et validées, une modélisation d'un rejet d'iode a été faite. Dans un premier temps, seule la dispersion est activée ce qui permet l'observation du transport pendant les deux jours de la simulation.

Tout comme lors de l'étude sur Gravelines, les rejets sont imposés de manière continue ou sous forme de bouffée. Pour ce qui est de la quantité totale d'iode relâchée durant l'intégralité de l'accident de Fukushima, elle est estimée à environ 1,5 kg [58]. Bien que les rejets de Fukushima se soient déroulés sur plus de 25 jours, cette valeur totale a été ramenée aux deux jours de simulation notamment pour le calcul du taux de rejet continu.

Les cartes de la figure 68 présentent la dispersion de cette quantité sous forme I_2 pour les deux modes de rejet. Les résultats indiquent que les champs de vent entraînent tout d'abord les rejets vers l'océan (sud-ouest) puis changent progressivement de direction après 36 h pour ramener l'iode vers le territoire japonais.

La comparaison des deux modes de rejet montre qu'avec un rejet sous forme de bouffée, l'iode est rapidement déplacé au dessus de l'océan ce qui conduit à des conséquences radiologiques relativement faibles. En revanche avec le rejet continu, l'iode est en concentration importante dans la zone proche de la centrale tout au long de la simulation. Les zones contaminées sont ainsi différentes suivant le mode de rejet choisi, ce qui a également été observé pour le rejet à Gravelines.

4.3.5 Etude de la réactivité de l'iode

Par la suite, la réactivité de l'iode a été activée dans la modélisation avec l'utilisation du mécanisme réactionnel complet.

Les modes de rejet continu et bouffée ont été étudiés, pour un relâchement de l'iode sous forme I_2 ou CH_3I avec une quantité totale de 1,5 kg. Cependant cette quantité correspond à l'ensemble des rejets de l'accident. Les modélisations n'étant réalisées que sur les 2 premiers jours, des calculs avec un rejet plus faible d'un facteur 1000 ont été mises en œuvre afin d'observer l'impact de cette quantité totale d'iode sur les résultats de simulation.

Les résultats présentés ci-après correspondent à la répartition de l'iode suivant différentes espèces (I_2 , HI, CH_3I) ou catégories (INO_x , I_xO_y , IPROD), moyennée sur l'ensemble du niveau vertical au contact du sol (0 – 10m). La concentration moyenne de l'iode est également tracée.

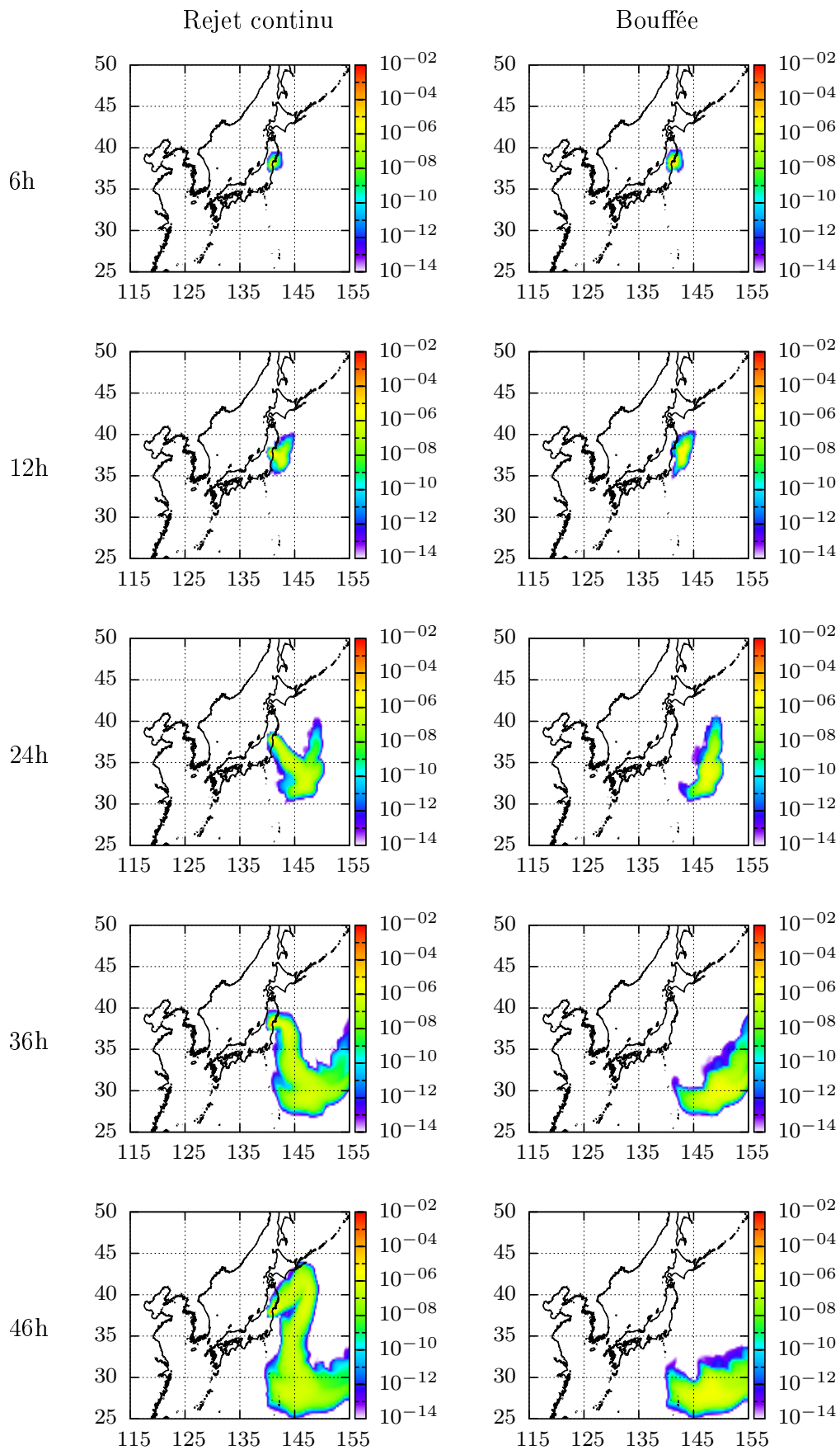


Figure 68 – Dispersion d’un rejet d’iode à Fukushima, premier niveau vertical, à différents instants et pour différents mode de rejet.
 Abscisses : longitude (°E), ordonnées : latitude (°N), palette : I_2 (ppb)

4.3.5.1 Rejet continu de I_2

Dans un premier cas, l'iode est relâché de manière continue sous forme I_2 avec une quantité totale de respectivement 1,5 kg et 1,5 g. Les résultats obtenus à l'issue des simulations sont présentés dans la figure 69. Pour ces conditions, l'iode se retrouve très rapidement sous forme INO_x durant la nuit, et sous forme I_2 la journée.

L'espèce HI est quant à elle relativement présente avec une fraction comprise entre 1 et 3 % environ. Ce n'est pas le cas des I_xO_y qui sont très faiblement représentés avec moins de 10^{-05} %. Enfin le CH_3I n'est ici pas formé.

En ce qui concerne les produits inconnus, ils restent minoritaires tout au long des calculs, avec une fraction maximale de 6 % après 2 jours.

La comparaison des deux simulations réalisées dans ce premier cas montre que les quantités d'iode mises en jeu mènent à une spéciation identique de l'iode, avec la prédominance des formes INO_x et I_2 . D'après les conclusions des simulations 0D, cette répartition correspond à de faibles concentrations d'iode, même dans le cas d'un rejet total très important de plus d'un kilogramme.

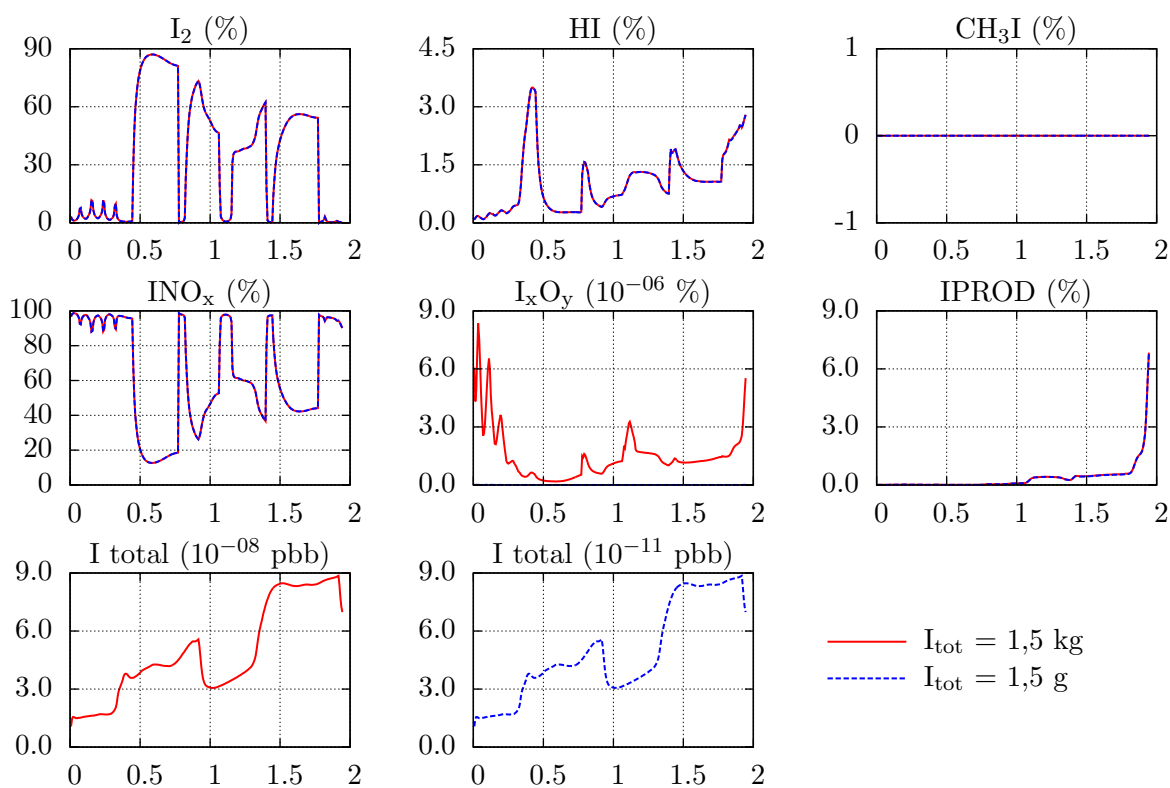


Figure 69 – Evolution de la répartition moyenne de l'iode élémentaire dans le premier niveau pour un rejet continu sous forme I_2

4.3.5.2 Rejet continu de CH_3I

Un second cas mettant en jeu un rejet continu sous forme CH_3I a ensuite été réalisé avec les quantités totales identiques au cas précédent. La figure 70 comporte les courbes obtenues pour les deux simulations.

Les résultats indiquent que l'iode est présent de manière conséquente sous sa forme initiale ce qui montre la faible réactivité du CH_3I dans les conditions de la modélisation. Les INO_x sont toutefois rapidement formés jusqu'à représenter la moitié de l'inventaire en iode.

Les courbes de la catégorie IPROD sont quant à elles identiques à celles issues du rejet sous forme I_2 , les produits inconnus s'accumulent ainsi de la même manière quelle que soit la nature de l'espèce iodée relâchée.

Des différences apparaissent au niveau d' I_2 qui devient négligeable dans ce cas avec une fraction maximale de l'ordre de 10^{-04} %. La formation d'HI est également plus faible (< 2 %) ainsi que celle des I_xO_y ($< 5 \times 10^{-06}$ %).

Pour ce qui est de la quantité totale d'iode, elle a dans ce cas un impact sur les espèces I_2 et I_xO_y dont les fractions semblent proportionnelles à la quantité d'iode.

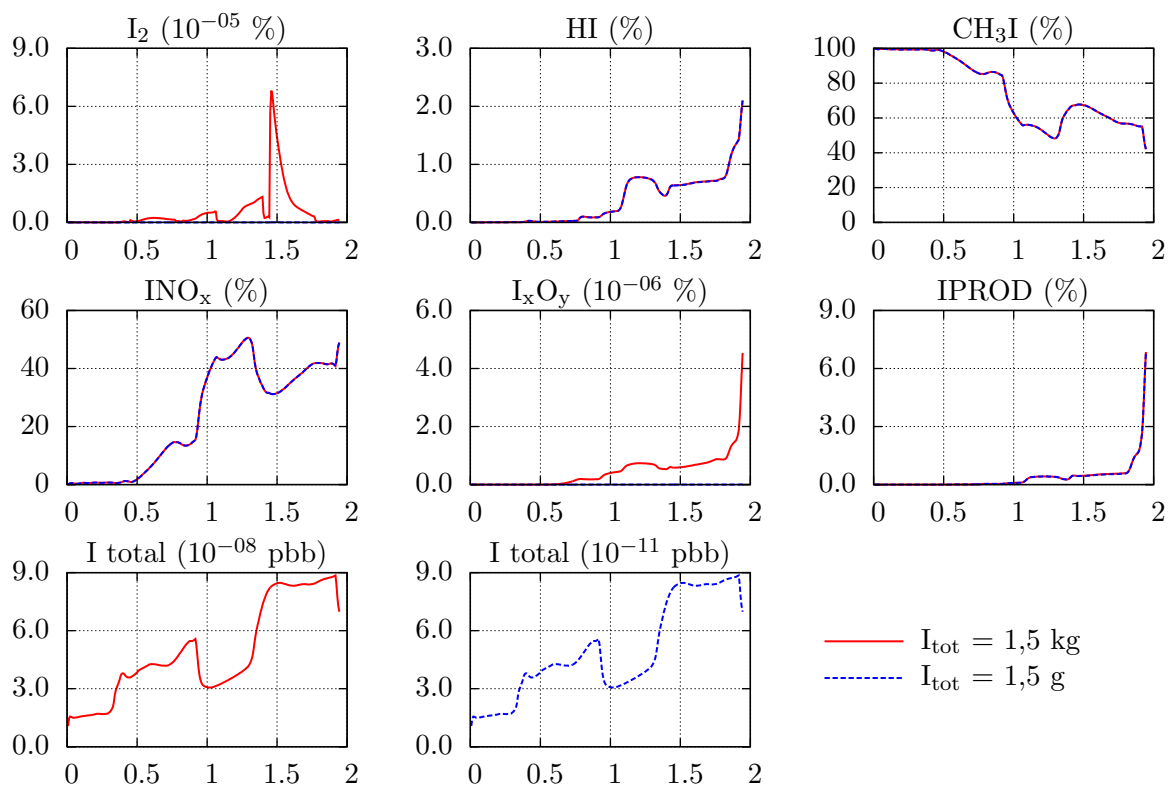


Figure 70 – Evolution de la répartition moyenne de l'iode élémentaire dans le premier niveau pour un rejet continu sous forme CH_3I

4.3.5.3 Rejet bouffée de I_2

La modélisation d'un rejet par bouffée a ensuite été défini. Dans un troisième cas d'étude, 1,5 kg et 1,5 g d'iode sous forme I_2 ont été instantanément relâchés au début de chaque simulation. Les résultats sont présentés par les courbes de la figure 71.

Dès le début de calcul, l'iode est exclusivement sous forme INO_x . Les produits inconnus s'accumulent ensuite progressivement jusqu'à représenter la moitié de l'inventaire en iode.

L'espèce I_2 peut être observée dans les premiers pas de temps avec une fraction proche de 4 %, mais disparaît très rapidement. HI est quant à lui produit lors de la formation des IPROD jusqu'à une fraction supérieure à 6 % après 2 jours.

Pour ce qui est des formes I_xO_y , elles représentent 2×10^{-03} % (1,5 kg) et 2×10^{-06} % (1,5 g) de l'inventaire en iode. Les I_xO_y se retrouvent en quantités plus importantes que lors d'un rejet continu mais restent des espèces minoritaires. C'est également le cas du CH_3I dont la concentration reste insignifiante.

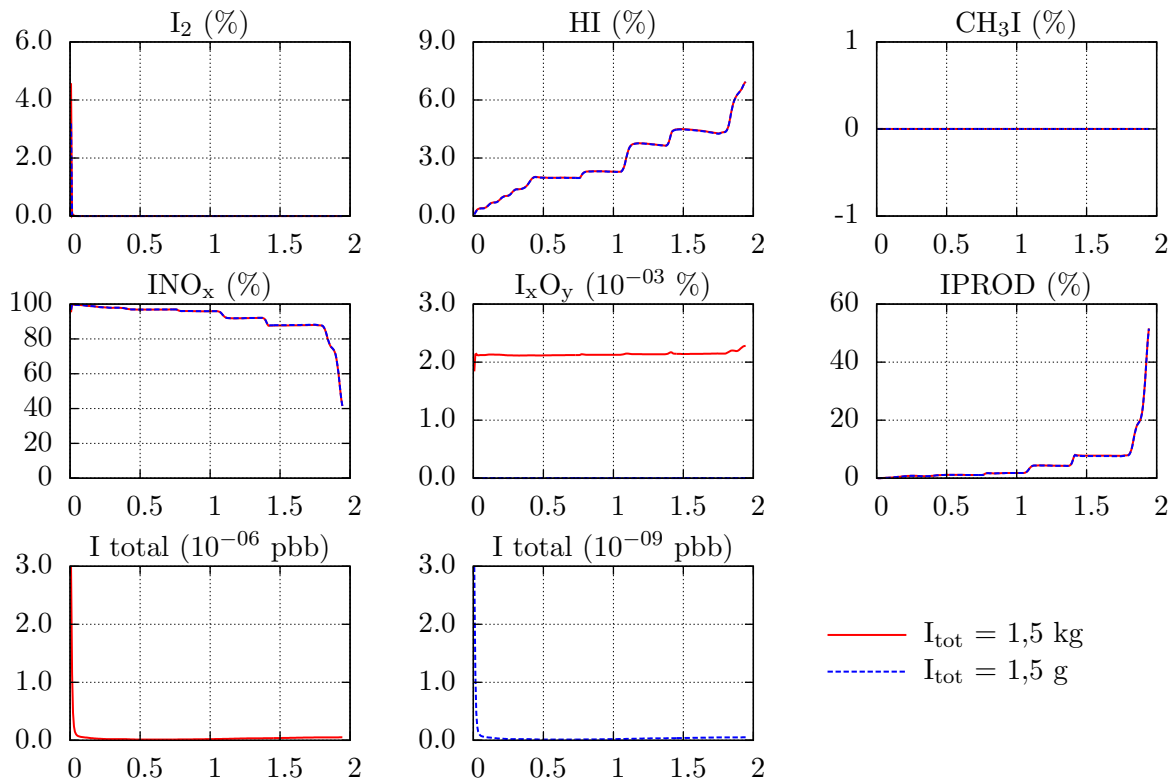


Figure 71 – Evolution de la répartition moyenne de l'iode élémentaire dans le premier niveau pour un rejet bouffée sous forme I_2

4.3.5.4 Rejet bouffée de CH₃I

Un quatrième et dernier cas mettant en jeu un rejet de CH₃I par bouffée a été réalisé avec des quantités totales identiques. Les courbes de la figure 72 présentent les résultats obtenus.

Les tendances observées lors du passage entre les rejets continus d'I₂ à CH₃I sont dans ces cas retrouvées avec le maintien du CH₃I dans les premiers instants des calculs, la formations des INO_x, la disparition d'I₂ et la légère diminution des I_xO_y.

Pour ce qui est des espèces HI et les IPROD, les courbes sont similaires à celle de la bouffée d'I₂, la nature du rejet n'impacte pas leur production.

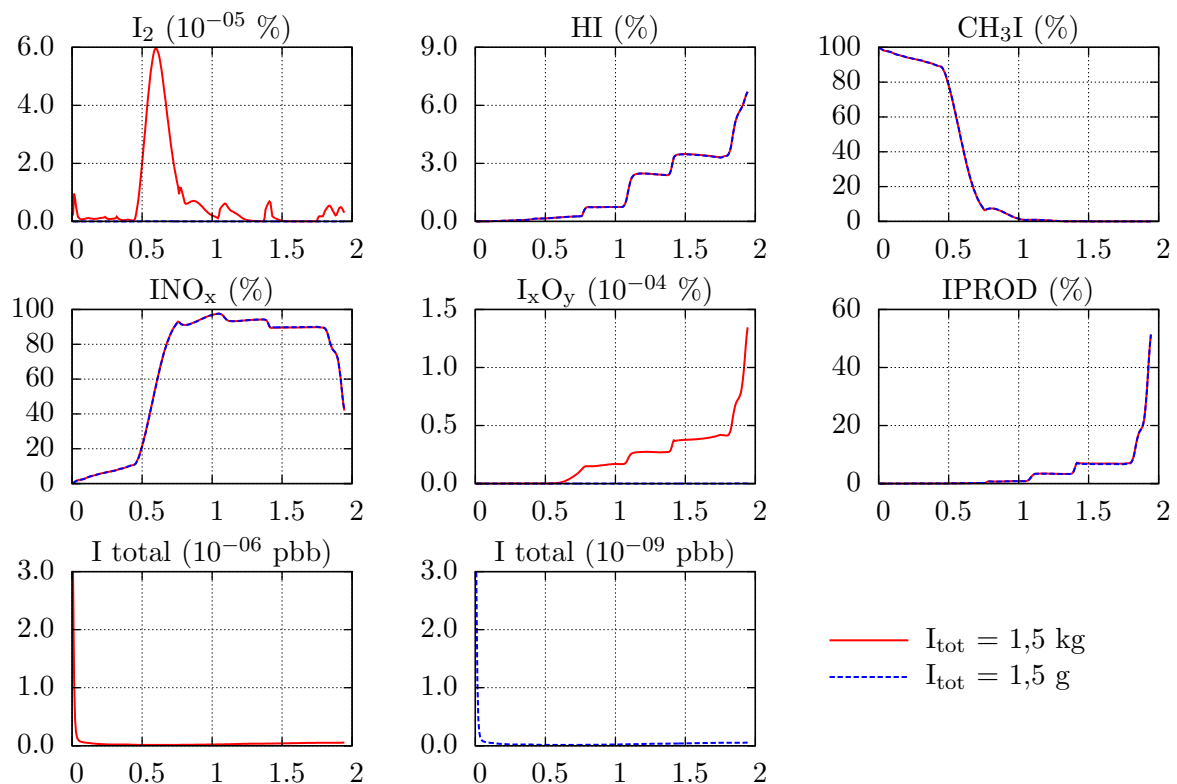


Figure 72 – Evolution de la répartition moyenne de l'iode élémentaire dans le premier niveau pour un rejet bouffée sous forme CH₃I

4.3.6 Conclusions sur la modélisation d'un rejet à Fukushima

Tout comme lors du rejet au niveau de la centrale de Gravelines, la modélisation du relâchement de l'iode à la centrale nucléaire de Fukushima dans les conditions de l'accident a permis de mettre en évidence l'influence de la réactivité photochimique sur la spéciation de l'iode en atmosphère, ainsi que le rôle important des paramètres tels que le mode de rejet (continu, bouffée) ou l'espèce relâchée (I_2 , CH_3I).

En revanche la quantité totale d'iode rejeté (1,5 kg ou 1,5 g) n'a que peu d'impact sur la spéciation. Pour chacune de ces valeurs, les conditions sont favorables à la formation prépondérante des espèces de type INO_x au détriment des formes I_xO_y . Les formes moléculaires (I_2 et HI principalement) varient quant à elles suivant les cas. Enfin les produits inconnus (iodocarbones) s'accumulent dans l'ensemble des cas d'étude, jusqu'à 7 % pour un rejet continu et jusqu'à 50 % avec une bouffée.

Ce comportement global se rapproche ainsi de celui observé lors des simulations 0D pour une faible injection de l'iode (*cf.* paragraphes 3.2.4 et 3.3.4). Les quantités relâchées lors de l'accident sont ainsi relativement faibles et mènent à une spéciation caractéristique de l'iode, réparti suivant l'équilibre photochimique $I_2 \leftrightarrow INO_x$ et l'accumulation des iodocarbones.

Les résultats permettent ainsi de conclure sur le comportement de la réactivité de l'iode pour les conditions accidentelles de Fukushima. Cependant les calculs réalisés ne prennent pas en compte l'intégralité des caractéristiques du terme source telles qu'une cinétique des rejets plus fidèle (différents épisodes de relâchement) ou une répartition plus détaillée entre les différentes espèces rejetées. Les travaux de Winiarek & *al.* ([58], 2012) ou de Katata & *al.* ([59], 2014) ont permis de définir ces informations par modélisation inverse. Ces résultats pourront être pris en compte lors des simulations, ceux issus de Katata & *al.* sont illustrés par la figure 73.

Par ailleurs, le rejet est traité à l'aide du mode "Point Source" de la plateforme Polyphémus, l'iode relâché est ainsi disponible dans l'ensemble de la maille ce qui peut avoir tendance à accélérer la dispersion. Une étude mettant en œuvre le mode de rejet "Plume-in-Grid" (*cf.* paragraphe 1.3) pourra être envisagée dans des conditions similaires à celles présentées dans le cadre de cette thèse, ce qui permettrait d'améliorer la représentativité de la réactivité de l'iode en atmosphère.

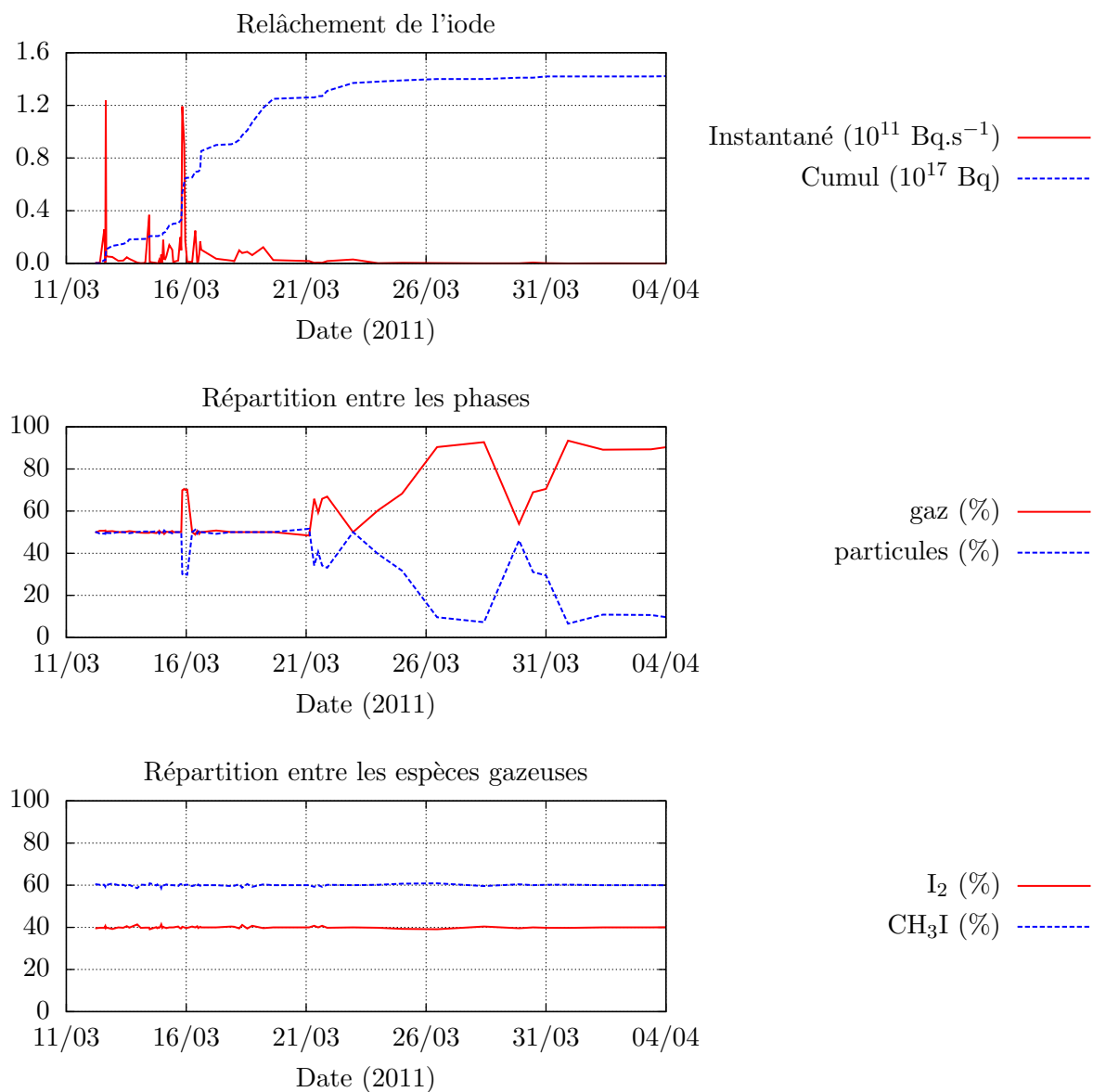


Figure 73 – Evolution temporelle des caractéristiques du rejet d'iode suite à l'accident de Fukushima [59] (quantité relâchée, répartition entre formes gazeuses et particulaires, répartition entre les espèces gazeuses I_2 et CH_3I).

Conclusion Générale – Perspectives

Ce dernier chapitre présente les diverses conclusions auxquelles les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont permis d'aboutir.

Les perspectives de poursuite et de développement de ces travaux seront abordés en mettant en relief les points d'amélioration possibles du mécanisme de l'iode.

Sommaire

1	Mécanisme réactionnel de l'iode dans l'atmosphère	169
2	Etude par simulations 0D en modèle de boîte	170
3	Etude par simulations 3D de chimie-transport	172
4	Perspectives à l'issue des travaux de thèse	172

Les modélisations ayant pour but de reproduire l'accident nucléaire de la centrale de Fukushima en Mars 2011 ont permis d'observer que les approximations faites dans les modèles peuvent entraîner des écarts entre les résultats de simulations et les mesures, en particulier pour les dépôts de l'iode.

L'hypothèse privilégiée pour justifier ces écarts est de considérer le rôle important de la réactivité sur la spéciation de l'iode dans l'atmosphère, celle-ci permettant de nombreuses transformations physico-chimiques des espèces iodées.

Ainsi l'objectif principal des travaux a été de déterminer le comportement caractéristique de la réactivité photochimique de l'iode dans l'atmosphère. Cette réactivité étant très complexe de par le nombre élevé d'espèces chimiques impliquées et de réactions (homogènes et hétérogènes), le choix de n'étudier en première approche que la réactivité en phase gazeuse a été fait.

Pour cela, la stratégie a été de tout d'abord constituer un mécanisme réactionnel de l'iode en phase gazeuse à partir d'une large revue de la littérature. Dans une seconde étape, le mécanisme a été étudié par simulations 0D en modèle de boîte afin d'observer le comportement pour des conditions représentatives de l'atmosphère. Enfin des simulations 3D de chimie-transport ont permis de préciser le rôle de la réactivité de l'iode pour des conditions plus réalistes, avec un premier cas sur un accident fictif survenant à la centrale de Gravelines (Nord-Pas-de-Calais) puis une application sur l'accident de Fukushima.

1 Mécanisme réactionnel de l'iode dans l'atmosphère

Le mécanisme réactionnel constitué lors de la première étape de travail comporte un total de 469 réactions. Il se distingue en trois sous-mécanismes : IHON pour la réactivité de l'iode inorganique, IRACM pour l'iode organique et RACM pour la qualité de l'air. Les caractéristiques de ces sous-mécanismes sont rappelées dans le tableau 3-*bis*.

Sous-systèmes	Réactions		Espèces / Catégories iodées			
	Thermiques	Photolyse	Total	non produites	non détruites	
					connues	inconnues
IHON	88	11	23	-	1	-
IRACM	131	2	23	3	5	19
RACM	214	23	-	-	-	-
Total	433	36	46	3	6	19
	469				25	

Tableau 3-*bis* – Récapitulatif des réactions et espèces/catégories du mécanisme complet

La présence des COV permet quant à elle la formation des iodocarbones RI. Cependant ceux-ci sont majoritairement composés de produits inconnus qui s'accumulent lors des simulations. L'ajout de voies de destruction telles que les réactions de photolyse permettrait alors le retour partiel de l'iode sous forme inorganique, mais cela reste à quantifier.

Enfin la formation des radicaux I et IO par photolyse des espèces iodées est une étape primordiale de la réactivité de l'iode. En effet ces radicaux ont un rôle très important car ils sont impliqués dans la plupart des réactions de l'iode. De plus les réactions successives avec l'ozone conduisent à la production des espèces I_xO_y , celles-ci étant probablement impliquées dans des réactions hétérogènes permettant la formation de particules et d'aérosols.

Par ailleurs, l'impact des caractéristiques du rejet d'iode a été étudié. Les résultats ont montré que la nature de la source d'iode (I_2 , CH_3I) n'avait qu'un faible impact sur la réactivité, la photolyse menant rapidement à la destruction de ces espèces. Pour ce qui est de la quantité totale d'iode impliquée, elle entraîne quant à elle une différence sur la spéciation de l'iode, avec la prédominance des formes INO_x pour une faible quantité, et la formation plus conséquente des I_xO_y pour une quantité plus importante.

Ce dernier point est d'autant plus important que l'iode est naturellement présent dans l'atmosphère, avec des concentrations allant jusqu'à quelques centaines de ppt suivant la localisation. Les valeurs sont rappelées dans le tableau 1-*bis*. La réactivité chimique étant identique pour l'iode naturel et radioactif, il peut s'avérer nécessaire de prendre en compte les niveaux d'iode naturel, ceux-ci étant dépendants de l'environnement (terrestre, littoral, maritime).

Espèces	Teneur (ppt)	
	Minimum	Maximum
I_2	4,00	300
I	10,0	22
OIO	3,00	27
IO	0,40	54
CH_3I	0,43	3,78
CH_2I_2	0,01	0,46
C_2H_5I	0,06	0,46
1- C_3H_7I	0,18	0,20
2- C_3H_7I	0,47	2,00
CH_2ICl	0,04	1,42
CH_2IBr	0,01	0,08

Tableau 1-*bis* – Gammes de concentrations des espèces iodées [4]

3 Etude par simulations 3D de chimie-transport

Les études en modèle de boîte ont permis de définir un comportement global de la réactivité de l'iode suivant les conditions choisies. Bien que ces études soient assez représentatives, elles ne font pas intervenir l'intégralité des phénomènes se déroulant dans l'atmosphère (dispersion, météorologie, ...). Il s'avère ainsi nécessaire d'étudier la réactivité de l'iode dans des conditions plus réalistes, ce qui a été fait à l'aide de simulations 3D de chimie-transport.

La modélisation de l'atmosphère étant relativement complexe, une première étape de validation du modèle utilisé a été réalisée par comparaison des résultats de simulation avec les mesures de stations (conditions météorologiques, niveaux de pollution).

Une fois le modèle qualifié, un rejet fictif sur la centrale de Gravelines a été reproduit pour des conditions validées. L'étude de la spéciation de l'iode au cours du temps a alors permis de retrouver les tendances observées lors des calculs 0D pour de faibles quantités d'iode, avec la prédominance des réactions de l'iode avec les NO_x menant à la formation des INO_x et l'accumulation des produits de réaction organiques inconnus (iodocarbones).

Par la suite une modélisation dans les conditions représentatives de l'accident de Fukushima a été réalisée. Les résultats ont alors montré une spéciation de l'iode évoluant de la même manière que pour le rejet à Gravelines, cela malgré la quantité importante de l'iode mise en jeu (total de 1,5 kg).

4 Perspectives à l'issue des travaux de thèse

Tout au long des travaux, de nombreuses lacunes ont été rencontrées que ce soit lors de la constitution du mécanisme réactionnel ou des paramètres physiques liés aux espèces iodées. Afin de perfectionner la modélisation de l'iode dans l'atmosphère, différents axes de recherche sont d'ores et déjà envisagés.

Dans le but d'améliorer les connaissances, des calculs de chimie théorique sont en projet afin de déterminer la nature des produits de réaction inconnus. Ces travaux seront réalisés dans le cadre du projet MIRE [43].

De plus, des études en chambres atmosphériques réalisées au sein du LCE-IRA de Marseille (Laboratoire Chimie Environnement – Instrumentation et Réactivité Atmosphériques) permettront l'obtention de données cinétiques complémentaires autour des oxydes d'iode I_xO_y et des iodocarbones. Les résultats de ces études expérimentales pourront alors être confrontés à ceux de la modélisation.

Par ailleurs un modèle prenant en compte les réactions hétérogènes de l'iode dans l'atmosphère sera développé (thèse 2015-2018, IRSN – Université de Lille).

De plus les réactions de photolyse des iodocarbones seront étudiées par calculs de chimie théorique (projet de thèse 2016).

Enfin un dernier axe concerne la revue critique des constantes de rabatement et notamment celles spécifiques aux espèces formées dans l'atmosphère.

Les simulations réalisées dans le cadre de cette thèse ont ainsi permis d'orienter les efforts en terme de recherche et de développement, mais elles ont également permis de montrer la faisabilité de la modélisation d'un rejet d'iode vers l'atmosphère dans le cadre d'un accident nucléaire, prenant en compte le couplage entre la photochimie et le transport.

De manière générale, ces travaux représentent une première étape dans l'étude de la réactivité de l'iode. Avec l'amélioration du mécanisme réactionnel et l'ajout des réactions hétérogènes, il sera alors possible de comprendre l'intégralité de cette réactivité et ainsi d'améliorer les outils de prédiction des conséquences radiologiques.

Lors d'un accident nucléaire, ces outils se doivent de donner une estimation le plus rapidement possible. Dans ce but, une ultime étape consistera à la simplification du mécanisme réactionnel en ne retenant que les réactions majeures, diminuant ainsi considérablement les temps de calcul.

Des études analytiques pourront alors être réalisées, portées sur quelques paramètres tels que la nature du rejet, le milieu (urbain, rural, maritime, ...) ou encore les conditions météorologiques (température, vitesse du vent, albedo, ...). Cela permettra de préciser les espèces iodées prédominantes contribuant aux conséquences radiologiques en fonction d'une échelle spatiale et temporelle.

Annexes

Les annexes comportent les informations spécifiques aux nombreuses espèces chimiques mises en jeu dans le mécanisme réactionnel ainsi que la définition des différentes familles d'espèces.

Les données cinétiques des réactions thermiques et les paramètres de photolyse sont détaillés tout comme la conversion des réactions impliquant l'iode organique vers le format IRACM.

Sommaire

A	Dictionnaires	177
A.1	Espèces Chimiques	177
A.2	Catégories	182
B	Conversion des réactions organiques	186
C	Données cinétiques	195
C.1	Mécanisme de l'iode inorganique	195
C.2	Mécanisme IRACM	205
C.3	Mécanisme RACM	213

A Dictionnaires

A.1 Espèces Chimiques

Tableau 33 – Dictionnaire des espèces

Espèces	Formules Brutes	Catégories	MM (g.mol ⁻¹)
benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	ALD	106
benzene	C ₆ H ₆	CSL	78
benzoyl	C ₇ H ₅ O	ALDR	105
benzyl	C ₇ H ₇	TOLR	91
C ₂ H ₂	C ₂ H ₂	HC ₃	26
C ₂ H ₃	C ₂ H ₃	ETER	27
C ₂ H ₃ O ₂	C ₂ H ₃ O ₂	ETEP	59
C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	ETE	28
C ₂ H ₅ CHCH ₃ O ₂	C ₄ H ₉ O ₂	HC ₃ P	89
C ₂ H ₅ COCH ₃	C ₄ H ₈ O	KET	72
C ₂ H ₆	C ₂ H ₆	ETH	30
C ₃ H ₃ O ₂	C ₃ H ₃ O ₂	HC ₃ P	71
C ₃ H ₅ O ₃	C ₃ H ₅ O ₃	OLTP	89
C ₃ H ₇ O ₂	C ₃ H ₇ O ₂	HC ₃ P	75
C ₃ H ₈	C ₃ H ₈	HC ₃	44
C ₃ H ₉ CO ₂	C ₄ H ₉ O ₂	HC ₃ P	89
C ₄ H ₇ O ₂	C ₄ H ₇ O ₂	HC ₃ P	87
C ₄ H ₇ O ₃	C ₄ H ₇ O ₃	ACO ₃	103
C ₅ H ₇ O ₂	C ₅ H ₇ O ₂	OLIP	99
C ₅ H ₉ O ₂	C ₅ H ₉ O ₂	HC ₅ P	101
C ₆ H ₅ CH ₂ OO	C ₇ H ₇ O ₂	TOLP	123
C ₆ H ₅ O ₂	C ₆ H ₅ O ₂	CSLP	109
C ₇ H ₅ O ₃	C ₇ H ₅ O ₃	TCO ₃	137
CH ₂ CH ₂ CH ₂ I	C ₃ H ₆ I	I-HC ₃ R	169
CH ₂ CH ₂ I	C ₂ H ₄ I	I-ETHR	155
CH ₂ CHCH ₂	C ₃ H ₅	OLTR	41
CH ₂ CHCH ₂ I	C ₃ H ₅ I	I-OLT	168
CH ₂ CHCH ₂ OH	C ₃ H ₆ O	OLT	58
CH ₂ CHCH ₂ OO	C ₃ H ₅ O ₂	OLTP	73
CH ₂ CHCHO	C ₃ H ₄ O	ALD	56
CH ₂ CHCO	C ₃ H ₃ O	ALDR	55
CH ₂ CHI	C ₂ H ₃ I	I-ETE	154
CH ₂ CHICH ₃	C ₃ H ₆ I	I-HC ₃ R	169
CH ₂ I	CH ₂ I	I-MR	141
CH ₂ I ₂	CH ₂ I ₂	I ₂ -CH ₄	268
CH ₂ ICH ₂ I	C ₂ H ₄ I ₂	I ₂ -ETH	282

Tableau 33 – Dictionnaire des espèces (suite)

Espèces	Formules Brutes	Catégories	MM (g.mol ⁻¹)
CH ₂ IO	CH ₂ IO	I-HC ₃ R	157
CH ₂ IO ₂	CH ₂ IO ₂	I-MO ₂	173
CH ₂ IOH	CH ₃ IO	I-HC ₃	158
CH ₂ O	CH ₂ O	HCHO	30
CH ₂ OH	CH ₃ O	HC ₃ R	31
CH ₃	CH ₃	MR	15
CH ₃ CC	C ₃ H ₃	HC ₃ R	39
CH ₃ CCH	C ₃ H ₄	HC ₃	40
CH ₃ CH ₂	C ₂ H ₅	ETHR	29
CH ₃ CH ₂ CHI	C ₃ H ₆ I	I-HC ₃ R	169
CH ₃ CH ₂ I	C ₂ H ₅ I	I-ETH	156
CH ₃ CH ₂ OO	C ₂ H ₅ O ₂	ETHP	61
CH ₃ CHCH ₂	C ₃ H ₆	OLT	42
CH ₃ CHCH ₂ I	C ₃ H ₆ I	I-HC ₃ R	169
CH ₃ CHCHCH ₃	C ₄ H ₈	OLI	56
CH ₃ CHI	C ₂ H ₄ I	I-ETHR	155
CH ₃ CHO	C ₂ H ₄ O	ALD	44
CH ₃ CHOCH ₃	C ₃ H ₇ O	HC ₅ R	59
CH ₃ ClCH ₃	C ₃ H ₆ I	I-HC ₃ R	169
CH ₃ CO	C ₂ H ₃ O	ALDR	43
CH ₃ CO ₃	C ₂ H ₃ O ₃	ACO ₃	75
CH ₃ COCH ₂	C ₃ H ₅ O	KETR	57
CH ₃ COCH ₂ OO	C ₃ H ₅ O ₃	KETP	89
CH ₃ COCH ₃	C ₃ H ₆ O	KET	58
CH ₃ COCHCH ₃	C ₄ H ₇ O	KETR	71
CH ₃ COI	C ₂ H ₃ IO	I-ALD	170
CH ₃ I	CH ₃ I	I-CH ₄	142
CH ₃ IO	CH ₃ IO	I-HC ₃	158
CH ₃ IO ₂	CH ₃ IO ₂	I-OP ₁	174
CH ₃ O ₂	CH ₃ O ₂	MO ₂	47
CH ₃ OCH ₂	C ₂ H ₅ O	HC ₃ R	45
CH ₃ OCH ₂ OO	C ₂ H ₅ O ₃	HC ₃ P	77
CH ₃ OCH ₃	C ₂ H ₆ O	HC ₃	46
CH ₃ OH	CH ₄ O	HC ₃	32
CH ₄	CH ₄	-	16
CHI ₂	CHI ₂	I ₂ -MR	267
CHI ₃	CHI ₃	I ₃ -CH ₄	394
CHOHCHCH ₂	C ₃ H ₅ O	OLTR	57
CO	CO	-	28
cyclobutane	C ₄ H ₈	HC ₃	56

Tableau 33 – Dictionnaire des espèces (suite)

Espèces	Formules Brutes	Catégories	MM (g.mol ⁻¹)
cyclobutyl	C ₄ H ₇	HC ₃ R	55
cyclopentadiene	C ₅ H ₆	DIEN	66
cyclopentadienyl	C ₅ H ₅	DIENR	65
cyclopentane	C ₅ H ₁₀	HC ₅	70
cyclopentene	C ₅ H ₈	OLI	68
cyclopentenyl	C ₅ H ₇	OLIR	67
cyclopentyl	C ₅ H ₉	HC ₅ R	69
cyclopropane	C ₃ H ₆	HC ₃	42
E-CHICHI	C ₂ H ₂ I ₂	I ₂ -ETE	280
H	H	–	1
H ₂	H ₂	–	2
H ₂ O	H ₂ O	–	18
H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	–	34
HCO	CHO	HCHOR	29
HCOI	CHIO	I-HCHO	156
HCOO	CHO ₂	ORA ₁ R	45
HCOOH	CH ₂ O ₂	ORA ₁	46
HI	HI	–	128
HIO ₃	HIO ₃	–	176
HNO ₃	HNO ₃	–	155
HNO ₄	HNO ₄	–	79
HO	HO	–	17
HO ₂	HO ₂	–	33
HOI	HIO	–	144
HONO	HNO ₂	–	47
I	I	–	127
i-C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	HC ₃ R	43
i-C ₃ H ₇ I	C ₃ H ₇ I	I-HC ₃	170
i-C ₃ H ₇ OH	C ₃ H ₈ O	HC ₅	60
i-C ₄ H ₈	C ₄ H ₈	OLT	56
i-C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₁₀	HC ₃	58
I ₂	I ₂	–	254
I ₂ O	I ₂ O	–	270
I ₂ O ₂	I ₂ O ₂	–	286
I ₂ O ₃	I ₂ O ₃	–	302
I ₂ O ₄	I ₂ O ₄	–	318
I ₂ O ₅	I ₂ O ₅	–	334
I ₃ O ₅	I ₃ O ₅	–	461
I ₃ O ₆	I ₃ O ₆	–	477
I ₃ O ₇	I ₃ O ₇	–	493

Tableau 33 – Dictionnaire des espèces (suite)

Espèces	Formules Brutes	Catégories	MM (g.mol ⁻¹)
I ₄ O ₆	I ₄ O ₆	–	604
I ₄ O ₇	I ₄ O ₇	–	620
I ₄ O ₈	I ₄ O ₈	–	637
I ₄ O ₉	I ₄ O ₉	–	652
I ₄ O ₁₀	I ₄ O ₁₀	–	668
ICH ₂ CH ₂ CH ₂ I	C ₃ H ₆ I ₂	I ₂ -HC ₃	296
INO	INO	–	157
INO ₂	INO ₂	–	173
IO	IO	–	143
iodobenzene	C ₆ H ₅ I	I-CSL	204
iodocyclopentadiene	C ₅ H ₅ I	I-DIEN	192
iodocyclopentane	C ₅ H ₉ I	I-HC ₅	196
iodocyclopentene	C ₅ H ₇ I	I-OLI	194
iodomethylbenzene	C ₇ H ₇ I	I-TOL	218
iodomethylcyclopropane	C ₄ H ₇ I	I-HC ₃	182
IONO ₂	INO ₃	–	189
IPROD-1	CH ₃ IO ₂	–	174
IPROD-2	C ₂ H ₄ IO	–	171
IPROD-3	CHIO*	–	218
IPROD-4	CH ₃ IO ₃	–	190
IPROD-5	CHIO*	–	185
IPROD-6	CHIO*	–	235
IPROD-7	CHIO*	–	251
IPROD-8	C ₂ H ₆ I	–	157
IPROD-9	C ₂ H ₅ IO	–	172
IPROD-10	CHIO*	–	186
IPROD-11	CH ₂ INO ₂	–	187
IPROD-12	CHIO*	–	185
IPROD-13	CHINO*	–	230
IPROD-14	CHI*	–	216
IPROD-15	CH ₂ I ₂ NO ₃	–	330
IPROD-16	CH ₂ I ₂ O	–	284
IPROD-17	CHIO*	–	301
IPROD-18	C ₂ H ₂ I ₃	–	407
IPROD-19	CHIO*	–	342
methylcyclopropyl	C ₄ H ₇	HC ₃ R	55
n-C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	HC ₃ R	43
n-C ₃ H ₇ I	C ₃ H ₇ I	I-HC ₃	170
n-C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₁₀	HC ₃	58
N ₂	N ₂	–	28

Tableau 33 – Dictionnaire des espèces (suite)

Espèces	Formules Brutes	Catégories	MM (g.mol ⁻¹)
N ₂ O ₅	N ₂ O ₅	–	108
NO	NO	–	30
NO ₂	NO ₂	–	46
NO ₃	NO ₃	–	62
O ₂	O ₂	–	32
O ₃	O ₃	–	48
OIO	IO ₂	–	159
phenyl	C ₆ H ₅	CSLR	77
PROD-1	N ₂ O ₂	–	88
PROD-2	CH ₃ O	–	31
s-C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	HC ₃ R	57
s-C ₄ H ₉ I	C ₄ H ₉ I	I-HC ₃	184
t-C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	HC ₃ R	57
t-C ₄ H ₉ I	C ₄ H ₉ I	I-HC ₃	184
tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O	HC ₈	72
tetrahydrofuranyl	C ₄ H ₇ O	HC ₈ R	71
toluene	C ₇ H ₈	TOL	92

A.2 Catégories

A.2.1 RACM

Tableau 34 – Définition des catégories RACM [36]

Catégories	Définitions	Nb C	MM (g.mol ⁻¹)
ACO ₃	acetyl peroxy and higher saturated acyl peroxy radicals	2	75
ADDC	aromatic-HO adduct from CSL	6,6	157
ADDT	aromatic-HO adduct from TOL	7,1	109
ADDX	aromatic-HO adduct from XYL	8,9	155
ALD	acetaldehyde and higher aldehydes	2,4	44
API	α -pinene and other cyclic terpenes with one double bond	10	136
APIP	peroxy radical formed from API	10	185
CH ₄	methane	1	16
CO	carbon monoxide	1	28
CO ₂	carbon dioxide	1	44
CSL	cresol and other hydroxy substituted aromatics	6,6	108
CSLP	peroxy radical formed from CSL	6,6	157
DCB	unsaturated dicarbonyls	4,2	87
DIEN	butadiene and other antropogenic dienes	4	54
ETE	ethene	2	28
ETEP	peroxy radical formed from ETE	2	77
ETH	ethane	2	30
ETHP	peroxy radical formed from ETH	2	61
GLY	glyoxal	2	58
H ₂	hydrogen	–	2
H ₂ O	water	–	18
H ₂ O ₂	hydrogen peroxide	–	34
HC ₃	alkanes, alcohols, esters and alkynes $k_{(\text{HC}_3 + \text{HO})} < 3,4 (10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}, 298 \text{ K}, 1 \text{ bar})$	2,9	44
HC ₃ P	peroxy radical formed from HC ₃	2,9	75
HC ₅	alkanes, alcohols, esters and alkynes $3,4 < k_{(\text{HC}_5 + \text{HO})} < 6,8 (10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}, 298 \text{ K}, 1 \text{ bar})$	4,8	72
HC ₅ P	peroxy radical formed from HC ₅	4,8	103
HC ₈	alkanes, alcohols, esters and alkynes $k_{(\text{HC}_8 + \text{HO})} > 6,8 (10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}, 298 \text{ K}, 1 \text{ bar})$	7,9	114
HC ₈ P	peroxy radical formed from HC ₈	7,9	145
HCHO	formaldehyde	1	30
HKET	hydroxy ketone	3	74
HNO ₃	nitric acid	–	63

Tableau 34 – Définition des catégories RACM [36] (suite)

Catégories	Définitions	Nb C	MM (g.mol ⁻¹)
HNO ₄	pernitric	–	79
HO	hydroxy radical	–	17
HO ₂	hydroperoxy radical	–	33
HONO	nitrous acid	–	47
ISO	isoprene	5	68
ISOP	peroxy radical formed from ISO and DIEN	5	117
KET	ketones	3,5	72
KETP	peroxy radicals formed from KET	3,9	103
LIM	d-limonene, other cyclic diene-terpenes	10	136
LIMP	peroxy radical formed from LIM	10	185
MACR	methacrolein and other unsaturated monoaldehydes	4	70
MGLY	methylglyoxal and other α -carbonyl aldehydes	3	72
MO ₂	methyl peroxy radical	1	47
N ₂	nitrogen	–	28
N ₂ O ₅	dinitrogen pentoxide	–	108
NO	nitric oxide	–	30
NO ₂	nitrogen dioxide	–	46
NO ₃	nitrogen trioxide	–	62
O ¹ D	excited state oxygen atom O(¹ D)	–	16
O ³ P	ground state oxygen atom O(³ P)	–	16
O ₂	oxygen	–	32
O ₃	ozone	–	48
OLI	internal alkenes	5	68
OLIP	peroxy radical formed from OLI	4,8	117
OLND	NO ₃ -alkene adduct reacting via decomposition	3	136
OLNN	NO ₃ -alkene adduct reacting to form carbonitrates + HO ₂	3	136
OLT	terminal alkenes	3,8	42
OLTP	peroxy radical formed from OLT	3,8	91
ONIT	organic nitrate	4	119
OP ₁	methyl hydrogen peroxide	1	48
OP ₂	higher organic peroxides	2	62
ORA ₁	formic acid	1	46
ORA ₂	acetic acid and higher acids	2	60
PAA	peroxyacetic acid and higher analogs	2	76
PAN	peroxyacetyl nitrate and higher saturated PANs	2	121
PHO	phenoxy radical and similar radicals	6,6	107

Tableau 34 – Définition des catégories RACM [36] (suite)

Catégories	Définitions	Nb C	MM (g.mol ⁻¹)
SO ₂	sulfur dioxide	–	64
SULF	sulfuric acid	–	98
TCO ₃	unsaturated acyl peroxy radicals	4	115
TOL	toluene and less reactive aromatics	7,1	92
TOLP	peroxy radical formed from TOL	7,1	141
TPAN	unsaturated PANs	4	147
UDD	unsaturated dihydroxy dicarbonyl	4,2	119
XO ₂	accounts for additional NO to NO ₂ conversions	–	–
XYL	xylene and more reactive aromatics	8,9	106
XYLP	peroxy radical formed from XYL	8,9	155

A.2.2 IRACM

Tableau 35 – Définition des catégories IRACM

Catégories	Définitions	MM (g.mol ⁻¹)	Catégories	Définitions	MM (g.mol ⁻¹)
<i>Iodocarbones de type (RACM) -xH +xI</i>			<i>Radicaux de type (RACM) -H</i>		
I-ALD	ALD (-H +I)	170	ALDR	ALD (-H)	43
I-CH ₄	CH ₃ I	142	DIENR	DIEN (-H)	53
I-CSL	CSL (-H +I)	234	ETER	C ₂ H ₃	27
I-DIEN	DIEN (-H +I)	180	ETHR	C ₂ H ₅	29
I-ETE	C ₂ H ₃ I (-H +I)	154	CSLR	CSL (-H)	107
I-ETH	C ₂ H ₅ I	156	HC ₃ R	HC ₃ (-H)	43
I-HC ₃	HC ₃ (-H +I)	170	HC ₅ R	HC ₅ (-H)	71
I-HC ₅	HC ₅ (-H +I)	198	HC ₈ R	HC ₈ (-H)	113
I-HCHO	CHIO	156	HCHOR	HCO	29
I-MO ₂	CH ₂ IO ₂	173	KETR	KET (-H)	71
I-OLI	OLI (-H +I)	195	MR	CH ₃	15
I-OLT	OLT (-H +I)	168	OLIR	OLI (-H)	67
I-OP ₁	OP ₁ (-H +I)	174	OLTR	OLT (-H)	41
I-TOL	TOL (-H +I)	218	ORA ₁ R	ORA ₁ (-H)	45
I ₂ -CH ₄	CH ₂ I ₂	268	TOLR	TOL (-H)	91
I ₂ -ETE	CHICHI	280			
I ₂ -ETH	CH ₂ ICH ₂ I	282			
I ₂ -HC ₃	HC ₃ (-2H +2I)	296			
I ₃ -CH ₄	CHI ₃	394			
<i>Iodocarbones de type (RACM) -xH +yI</i>					
I-ETHR	ETH (-2H + I)	155			
I-HC ₃ R	HC ₃ (-2H + I)	169			
I-MR	CH ₄ (-2H + I)	141			
I ₂ -MR	CH ₄ (-3H + 2I)	267			

B Conversion des réactions organiques

Tableau 36 – Conversion des réactions de l'iode organique vers les catégories RACM et IRACM

Littérature	k(298 K)	Refs	Conversion IRACM	Code
Réactions thermiques				
<i>Iode inorganique + RACM</i>				
HI + C ₂ H ₄ → CH ₃ CH ₂ I	3.40 × 10 ⁻³⁷	[60]	HI + ETE → I-ETH	C_001
HI + CH ₃ CHCHCH ₃ → s-C ₄ H ₉ I	1.08 × 10 ⁻³⁰	[61]	HI + OLI → I-HC ₃	C_002
HI + cyclopentene → iodocyclopentane	9.75 × 10 ⁻³³	[62]	HI + OLI → I-HC ₅	
HI + CH ₃ CHCH ₂ → i-C ₃ H ₇ I	2.39 × 10 ⁻³¹	[61]	HI + OLT → I-HC ₃	C_003
HI + i-C ₄ H ₈ → t-C ₄ H ₉ I	3.28 × 10 ⁻²⁸	[63]	HI + OLT → I-HC ₃	
I + benzaldehyde → HI + benzoyl	1.14 × 10 ⁻²³	[64]	I + ALD → HI + ALDR	C_004
I + CH ₂ CHCHO → HI + CH ₂ CHCO	1.01 × 10 ⁻²³	[65]	I + ALD → HI + ALDR	
I + CH ₄ → HI + CH ₃	1.59 × 10 ⁻³⁴	[66]	I + CH ₄ → HI + MR	C_005
I + benzene → HI + phenyl	2.33 × 10 ⁻³⁹	[67]	I + CSL → HI + CSLR	C_006
I + cyclopentadiene → HI + cyclopentadienyl	7.13 × 10 ⁻²¹	[62]	I + DIEN → HI + DIENR	C_007
I + C ₂ H ₆ → HI + CH ₃ CH ₂	7.73 × 10 ⁻³⁰	[68]	I + ETH → HI + ETHR	C_008
I + CH ₃ CCH → HI + CH ₃ CC	6.42 × 10 ⁻²⁸	[69]	I + HC ₃ → HI + HC ₃ R	C_009
I + CH ₃ OCH ₃ → HI + CH ₃ OCH ₂	4.67 × 10 ⁻²⁷	[70]	I + HC ₃ → HI + HC ₃ R	
I + CH ₃ OH → HI + CH ₂ OH	4.12 × 10 ⁻²⁹	[71]	I + HC ₃ → HI + HC ₃ R	
I + cyclobutane → HI + cyclobutyl	1.77 × 10 ⁻²⁹	[72]	I + HC ₃ → HI + HC ₃ R	
I + i-C ₄ H ₁₀ → HI + t-C ₄ H ₉	2.29 × 10 ⁻²⁶	[73]	I + HC ₃ → HI + HC ₃ R	
I + C ₃ H ₈ → HI + 0.4 n-C ₃ H ₇ + 0.6 i-C ₃ H ₇	1.00 × 10 ⁻²⁷	[68]	I + HC ₃ → HI + HC ₃ R	
I + cyclopropane → CH ₂ CH ₂ CH ₂ I	1.00 × 10 ⁻²⁴	[74]	I + HC ₃ → I-HC ₃ R	

Tableau 36 – Conversion des réactions de l'iode organique vers les catégories RACM et IRACM (suite)

Littérature	k(298 K)	Refs	Conversion IRACM	Code
I + cyclopentane → HI + cyclopentyl	8.73×10^{-28}	[62]	I + HC ₅ → HI + HC ₅ R	C_010
I + i-C ₃ H ₇ OH → HI + CH ₃ CHOCH ₃	1.89×10^{-28}	[75]	I + HC ₅ → HI + HC ₅ R	
I + tetrahydrofuran → HI + tetrahydrofuranyl	1.41×10^{-25}	[76]	I + HC ₈ → HI + HC ₈ R	C_011
I + CH ₂ O → HI + HCO	2.28×10^{-23}	[77]	I + HCHO → HI + HCHOR	C_012
I + C ₂ H ₅ COCH ₃ → HI + CH ₃ COCHCH ₃	6.31×10^{-27}	[78]	I + KET → HI + KETR	C_013
I + CH ₃ COCH ₃ → HI + CH ₃ COCH ₂	1.22×10^{-30}	[79]	I + KET → HI + KETR	
I + CH ₃ O ₂ → IPROD-1	2.00×10^{-11}	[80]	I + MO ₂ → IPROD-1	C_014
I + cyclopentene → HI + cyclopentenyl	3.02×10^{-20}	[62]	I + OLI → HI + OLIR	C_015
I + CH ₂ CHCH ₂ OH → HI + CHOCHCH ₂	2.68×10^{-20}	[81]	I + OLT → HI + OLTR	C_016
I + CH ₃ CHCH ₂ → HI + CH ₂ CHCH ₂	1.73×10^{-24}	[82]	I + OLT → HI + OLTR	
I + toluene → HI + benzyl	1.21×10^{-23}	[83]	I + TOL → HI + TOLR	C_017
IO + C ₂ H ₄ → IPROD-2	2.01×10^{-16}	[84]	IO + ETE → IPROD-2	C_018
IO + CH ₃ CH ₂ OO → IPROD-3	1.40×10^{-10}	[85]	IO + ETHP → IPROD-3	C_019
IO + CH ₃ O ₂ → 0.1 OIO + 0.9 IPROD-4 + 0.1 PROD-2	7.39×10^{-11}	[85]	IO + MO ₂ → 0.1 OIO + 0.9 IPROD-4 + 0.1 PROD-2	C_020
IO + CH ₃ CHCH ₂ → IPROD-5	2.01×10^{-16}	[84]	IO + OLT → IPROD-5	C_021
IO + HCOOH → HOI + HCOO	2.91×10^{-15}	[86]	IO + ORA ₁ → HOI + ORA ₁ R	C_022
<i>Iode organique + RACM</i>				
CH ₃ COI → I + CH ₃ CO	6.93×10^{-25}	[87]	I-ALD → I + ALDR	C_101
CH ₃ I + H → HI + CH ₃	6.14×10^{-12}	[88]	I-CH ₄ + H → HI + MR	C_102
CH ₃ I + HO → CH ₂ I + H ₂ O	1.00×10^{-13}	[40, 89]	I-CH ₄ + HO → I-MR + H ₂ O	C_103
CH ₃ I + NO ₃ → I + NO ₂ + CH ₂ OH	4.10×10^{-13}	[90]	I-CH ₄ + NO ₃ → I + NO ₂ + HC ₃ R	C_104
CH ₃ I + O → IO + CH ₃	7.85×10^{-12}	[91]	I-CH ₄ + O ³ P → IO + MR	C_105

Tableau 36 – Conversion des réactions de l'iode organique vers les catégories RACM et IRACM (suite)

Littérature	k(298 K)	Refs	Conversion IRACM	Code
$\text{CH}_3\text{I} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{I} + \text{HO}$	2.35×10^{-12}	[91]	$\text{I-CH}_4 + \text{O}^3\text{P} \rightarrow \text{I-MR} + \text{HO}$	C_106
$\text{CH}_3\text{I} + \text{O} \rightarrow \text{IPROD}$	1.83×10^{-11}	[92]	$\text{I-CH}_4 + \text{O}^3\text{P} \rightarrow \text{IPROD}$	C_107
$\text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{I} + \text{CH}_3$	1.82×10^{-27}	[93]	$\text{I-CH}_4 \rightarrow \text{I} + \text{MR}$	C_108
iodobenzene + H \rightarrow IPROD-6	1.71×10^{-12}	[94]	$\text{I-CSL} + \text{H} \rightarrow \text{IPROD-6}$	C_109
iodobenzene + HO \rightarrow IPROD-7	1.20×10^{-13}	[95]	$\text{I-CSL} + \text{HO} \rightarrow \text{IPROD-7}$	C_110
iodobenzene \rightarrow I + phenyl	4.39×10^{-23}	[96]	$\text{I-CSL} \rightarrow \text{I} + \text{CSLR}$	C_111
$\text{CH}_2\text{CHI} \rightarrow \text{I} + \text{C}_2\text{H}_3$	5.25×10^{-34}	[97]	$\text{I-ETE} \rightarrow \text{I} + \text{ETER}$	C_112
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} + \text{H} \rightarrow \text{IPROD-8}$	1.02×10^{-11}	[98]	$\text{I-ETH} + \text{H} \rightarrow \text{IPROD-8}$	C_113
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} + \text{HO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{I} + \text{CH}_3\text{CHI} + \text{H}_2\text{O}$	6.60×10^{-13}	[40, 89]	$\text{I-ETH} + \text{HO} \rightarrow \text{I-ETHR} + \text{H}_2\text{O}$	C_114
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} + \text{O} \rightarrow \text{IPROD-9}$	3.53×10^{-11}	[92]	$\text{I-ETH} + \text{O}^3\text{P} \rightarrow \text{IPROD-9}$	C_115
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} \rightarrow \text{I} + \text{CH}_3\text{CH}_2$	4.62×10^{-14}	[99]	$\text{I-ETH} \rightarrow \text{I} + \text{ETHR}$	C_116
$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{I} + \text{H} \rightarrow \text{HI} + \text{n-C}_3\text{H}_7$	1.00×10^{-13}	[100]	$\text{I-HC}_3 + \text{H} \rightarrow \text{HI} + \text{HC}_3\text{R}$	C_117
$\text{i-C}_3\text{H}_7\text{I} + \text{H} \rightarrow \text{IPROD}$	1.40×10^{-11}	[98]	$\text{I-HC}_3 + \text{H} \rightarrow \text{IPROD}$	C_118
$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{I} + \text{H} \rightarrow \text{IPROD}$	2.01×10^{-11}	[98]	$\text{I-HC}_3 + \text{H} \rightarrow \text{IPROD}$	
$\text{i-C}_3\text{H}_7\text{I} + \text{HO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHICH}_3 + \text{CH}_3\text{CICH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.20×10^{-12}	[40, 101]	$\text{I-HC}_3 + \text{HO} \rightarrow \text{I-HC}_3\text{R} + \text{H}_2\text{O}$	
$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{I} + \text{HO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHI}$ + $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{I} + \text{H}_2\text{O}$	1.50×10^{-12}	[40, 101]	$\text{I-HC}_3 + \text{HO} \rightarrow \text{I-HC}_3\text{R} + \text{H}_2\text{O}$	
$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{I} + \text{O} \rightarrow \text{IPROD-10}$	3.77×10^{-11}	[92]	$\text{I-HC}_3 + \text{O}^3\text{P} \rightarrow \text{IPROD-10}$	
$\text{i-C}_3\text{H}_7\text{I} + \text{O} \rightarrow \text{IPROD-10}$	4.97×10^{-11}	[92]	$\text{I-HC}_3 + \text{O}^3\text{P} \rightarrow \text{IPROD-10}$	
$\text{CH}_3\text{IO} \rightarrow \text{HI} + \text{CH}_2\text{O}$	2.51×10^{-19}	[102]	$\text{I-HC}_3 \rightarrow \text{HI} + \text{HCHO}$	
$\text{s-C}_4\text{H}_9\text{I} \rightarrow \text{HI} + \text{CH}_3\text{CHCHCH}_3$	1.39×10^{-20}	[103]	$\text{I-HC}_3 \rightarrow \text{HI} + \text{OLI}$	
$\text{i-C}_3\text{H}_7\text{I} \rightarrow \text{HI} + \text{CH}_3\text{CHCH}_2$	2.08×10^{-23}	[104]	$\text{I-HC}_3 \rightarrow \text{HI} + \text{OLT}$	
$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{I} \rightarrow \text{HI} + \text{i-C}_4\text{H}_8$	1.42×10^{-15}	[105]	$\text{I-HC}_3 \rightarrow \text{HI} + \text{OLT}$	
$\text{n-C}_3\text{H}_7\text{I} \rightarrow \text{I} + \text{n-C}_3\text{H}_7$	5.84×10^{-23}	[106]	$\text{I-HC}_3 \rightarrow \text{I} + \text{HC}_3\text{R}$	

Tableau 36 – Conversion des réactions de l'iode organique vers les catégories RACM et IRACM (suite)

Littérature	k(298 K)	Refs	Conversion IRACM	Code
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I} \rightarrow \text{I} + \text{cyclopropane}$	5.18×10^{-23}	[107]	$\text{I-HC}_3\text{R} \rightarrow \text{I} + \text{HC}_3$	C_119
iodocyclopentane $\rightarrow \text{HI} + \text{cyclopentene}$	8.43×10^{-19}	[62]	$\text{I-HC}_5 \rightarrow \text{HI} + \text{OLI}$	C_120
$\text{CH}_2\text{IO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{HO}$	1.60×10^{-10}	[102]	$\text{I-MO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{I-CH}_4 + \text{HO}$	C_121
$\text{CH}_2\text{IO}_2 + \text{HO} \rightarrow \text{CH}_3\text{IO} + \text{O}_2$	1.00×10^{-10}	[102]	$\text{I-MO}_2 + \text{HO} \rightarrow \text{I-HC}_3 + \text{O}_2$	C_122
$\text{CH}_2\text{I} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{I}$	7.31×10^{-09}	[102]	$\text{I-MR} + \text{H} \rightarrow \text{I-CH}_4$	C_123
$\text{CH}_2\text{I} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{O}_2$	6.00×10^{-12}	[102]	$\text{I-MR} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{I-CH}_4 + \text{O}_2$	C_124
$\text{CH}_2\text{I} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{IPROD-11}$	2.20×10^{-11}	[108]	$\text{I-MR} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{IPROD-11}$	C_125
$\text{CH}_2\text{I} + \text{O}_2 \rightarrow 0.2 \text{ IO} + 0.8 \text{ CH}_2\text{IO}_2 + 0.2 \text{ CH}_2\text{O}$	2.00×10^{-12}	[109, 110]	$\text{I-MR} + \text{O}_2 \rightarrow 0.2 \text{ IO} + 0.8 \text{ I-MO}_2 + 0.2 \text{ HCHO}$	C_126
$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{I} + \text{HO} \rightarrow \text{IPROD-12}$	6.00×10^{-11}	[111]	$\text{I-OLT} + \text{HO} \rightarrow \text{IPROD-12}$	C_127
$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{I} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{IPROD-13}$	3.92×10^{-14}	[112]	$\text{I-OLT} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{IPROD-13}$	C_128
$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{I} + \text{O}_3 \rightarrow \text{IPROD-14}$	3.57×10^{-18}	[113]	$\text{I-OLT} + \text{O}_3 \rightarrow \text{IPROD-14}$	C_129
$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{I} \rightarrow \text{I} + \text{CH}_2\text{CHCH}_2$	1.19×10^{-17}	[114]	$\text{I-OLT} \rightarrow \text{I} + \text{OLTR}$	C_130
iodomethylbenzene $\rightarrow \text{I} + \text{benzyl}$	1.13×10^{-17}	[115]	$\text{I-TOL} \rightarrow \text{I} + \text{TOLR}$	C_131
$\text{CH}_2\text{I}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{IPROD-15}$	4.00×10^{-13}	[116]	$\text{I}_2\text{-CH}_4 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{IPROD-15}$	C_132
$\text{CH}_2\text{I}_2 + \text{O} \rightarrow \text{IPROD-16}$	7.36×10^{-11}	[92]	$\text{I}_2\text{-CH}_4 + \text{O}^3\text{P} \rightarrow \text{IPROD-16}$	C_133
$\text{CH}_2\text{I}_2 \rightarrow \text{I} + \text{CH}_2\text{I}$	1.11×10^{-17}	[117]	$\text{I}_2\text{-CH}_4 \rightarrow \text{I} + \text{I-MR}$	C_134
$\text{E-CHICHI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	6.90×10^{-22}	[118]	$\text{I}_2\text{-ETE} \rightarrow \text{I}_2 + \text{HC}_3$	C_135
$\text{CHI}_3 \rightarrow \text{I} + \text{CHI}_2$	6.78×10^{-15}	[119]	$\text{I}_3\text{-CH}_4 \rightarrow \text{I} + \text{I}_2\text{-MR}$	C_136
<i>Iode inorganique + Iode organique</i>				
$\text{HI} + \text{CH}_2\text{I} \rightarrow \text{I} + \text{CH}_3\text{I}$	3.22×10^{-12}	[120]	$\text{HI} + \text{I-MR} \rightarrow \text{I} + \text{I-CH}_4$	C_201
$\text{I} + \text{CH}_3\text{COI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{CH}_3\text{CO}$	2.57×10^{-21}	[121]	$\text{I} + \text{I-ALD} \rightarrow \text{I}_2 + \text{ALDR}$	C_202
$\text{I} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{I}_2 + \text{CH}_3$	2.09×10^{-26}	[93]	$\text{I} + \text{I-CH}_4 \rightarrow \text{I}_2 + \text{MR}$	C_203

Tableau 36 – Conversion des réactions de l'iode organique vers les catégories RACM et IRACM (suite)

Littérature	k(298 K)	Refs	Conversion IRACM	Code
I + iodobenzene → I ₂ + phenyl	5.27 × 10 ⁻³¹	[67]	I + I-CSL → I ₂ + CSLR	C_204
I + iodocyclopentadiene → I ₂ + cyclopentadienyl	1.05 × 10 ⁻¹²	[62]	I + I-DIEN → I ₂ + DIENR	C_205
I + CH ₃ CH ₂ I → I ₂ + CH ₃ CH ₂	4.96 × 10 ⁻²³	[122]	I + I-ETH → I ₂ + ETHR	C_206
I + s-C ₄ H ₉ I → HI + I + CH ₃ CHCHCH ₃	1.96 × 10 ⁻²⁰	[123]	I + I-HC ₃ → HI + I + OLI	C_207
I + iodomethylcyclopropane → I ₂ + methylcyclopropyl	2.02 × 10 ⁻²²	[124]	I + I-HC ₃ → I ₂ + HC ₃ R	
I + n-C ₃ H ₇ I → I ₂ + n-C ₃ H ₇	8.78 × 10 ⁻²⁴	[74]	I + I-HC ₃ → I ₂ + HC ₃ R	
I + t-C ₄ H ₉ I → I ₂ + t-C ₄ H ₉	2.45 × 10 ⁻²⁰	[73]	I + I-HC ₃ → I ₂ + HC ₃ R	
I + iodocyclopentane → I ₂ + cyclopentyl	2.79 × 10 ⁻²²	[62]	I + I-HC ₅ → I ₂ + HC ₅ R	C_208
I + CH ₂ I → CH ₂ I ₂	1.33 × 10 ⁻¹⁰	[125]	I + I-MR → I ₂ -CH ₄	C_209
I + CH ₃ IO ₂ → IPROD-17	1.50 × 10 ⁻¹⁰	[80]	I + I-OP ₁ → IPROD-17	C_210
I + iodomethylbenzene → I ₂ + benzyl	2.54 × 10 ⁻¹⁵	[83]	I + I-TOL → I ₂ + TOLR	C_211
I + CH ₂ I ₂ → I ₂ + CH ₂ I	3.93 × 10 ⁻²¹	[126]	I + I ₂ -CH ₄ → I ₂ + I-MR	C_212
I + E-CHICHI → IPROD-18	9.97 × 10 ⁻²¹	[127]	I + I ₂ -ETE → IPROD-18	C_213
I + ICH ₂ CH ₂ CH ₂ I → I ₂ + CH ₂ CH ₂ CH ₂ I	8.40 × 10 ⁻²⁵	[74]	I + I ₂ -HC ₃ → I ₂ + I-HC ₃ R	C_214
I + CHI ₃ → I ₂ + CHI ₂	7.96 × 10 ⁻¹⁷	[128]	I + I ₃ -CH ₄ → I ₂ + I ₂ -MR	C_215
I ₂ + CH ₂ CH ₂ CH ₂ I → I + ICH ₂ CH ₂ CH ₂ I	2.26 × 10 ⁻¹²	[74]	I ₂ + I-HC ₃ R → I + I ₂ -HC ₃	C_216
I ₂ + CH ₂ I → I + CH ₂ I ₂	3.32 × 10 ⁻¹⁰	[125]	I ₂ + I-MR → I + I ₂ -CH ₄	C_217
IO + CH ₃ I → HOI + CH ₂ I	2.29 × 10 ⁻²⁰	[129]	IO + I-CH ₄ → HOI + I-MR	C_218
<i>Iode organique + Iode organique</i>				
CH ₂ IO ₂ + CH ₂ IO ₂ → CH ₂ IO + 0.5 CH ₂ IOH	9.00 × 10 ⁻¹¹	[40, 130]	I-MO ₂ + I-MO ₂ → I-HC ₃ + 0.5 I-HC ₃ R	C_301
+ 0.5 HCOI + O ₂			+ 0.5 I-HCHO + O ₂	
CH ₂ I + CH ₂ I → CH ₂ ICH ₂ I	4.00 × 10 ⁻¹¹	[130]	I-MR + I-MR → I ₂ -ETH	C_302

Tableau 36 – Conversion des réactions de l'iode organique vers les catégories RACM et IRACM (suite)

Littérature	k(298 K)	Refs	Conversion IRACM	Code
<i>Iode inorganique + (RACM-H)</i>				
HI + CH ₃ CO → I + CH ₃ CHO	1.79 × 10 ⁻¹³	[121]	HI + ALDR → I + ALD	C_401
HI + phenyl → I + benzene	1.47 × 10 ⁻¹²	[67]	HI + CSLR → I + CSL	C_402
HI + cyclopentadienyl → I + cyclopentadiene	9.72 × 10 ⁻¹⁵	[62]	HI + DIENR → I + DIEN	C_403
HI + C ₂ H ₃ → I + C ₂ H ₄	2.63 × 10 ⁻¹¹	[131]	HI + ETER → I + ETE	C_404
HI + CH ₃ CH ₂ → I + C ₂ H ₆	1.66 × 10 ⁻¹¹	[131]	HI + ETHR → I + ETH	C_405
HI + CH ₂ OH → I + CH ₃ OH	1.88 × 10 ⁻¹¹	[132]	HI + HC ₃ R → I + HC ₃	C_406
HI + i-C ₃ H ₇ → I + C ₃ H ₈	3.05 × 10 ⁻¹¹	[131]	HI + HC ₃ R → I + HC ₃	
HI + n-C ₃ H ₇ → I + C ₃ H ₈	1.11 × 10 ⁻¹²	[74]	HI + HC ₃ R → I + HC ₃	
HI + s-C ₄ H ₉ → I + n-C ₄ H ₁₀	3.45 × 10 ⁻¹¹	[131]	HI + HC ₃ R → I + HC ₃	
HI + t-C ₄ H ₉ → I + i-C ₄ H ₁₀	4.00 × 10 ⁻¹¹	[131]	HI + HC ₃ R → I + HC ₃	
HI + cyclopentyl → I + cyclopentane	1.22 × 10 ⁻¹²	[62]	HI + HC ₅ R → I + HC ₅	C_407
HI + HCO → I + CH ₂ O	2.22 × 10 ⁻¹²	[133]	HI + HCHOR → I + HCHO	C_408
HI + CH ₃ → I + CH ₄	4.69 × 10 ⁻¹²	[131]	HI + MR → I + CH ₄	C_409
HI + cyclopentenyl → I + cyclopentene	3.07 × 10 ⁻¹³	[62]	HI + OLIR → I + OLI	C_410
HI + CH ₂ CHCH ₂ → I + CH ₃ CHCH ₂	4.40 × 10 ⁻¹⁵	[134]	HI + OLTR → I + OLT	C_411
HI + benzyl → I + toluene	2.36 × 10 ⁻¹⁵	[83]	HI + TOLR → I + TOL	C_412
I + phenyl → iodobenzene	2.49 × 10 ⁻¹¹	[135]	I + CSLR → I-CSL	C_413
I + C ₂ H ₃ → CH ₂ CHI	1.35 × 10 ⁻¹²	[136]	I + ETER → I-ETE	C_414
I + CH ₃ CH ₂ → CH ₃ CH ₂ I	1.16 × 10 ⁻¹¹	[125]	I + ETHR → I-ETH	C_415
I + CH ₂ OH → HI + CH ₂ O	8.50 × 10 ⁻¹¹	[137]	I + HC ₃ R → HI + HCHO	C_416
I + CH ₃ → CH ₃ I	9.96 × 10 ⁻¹²	[125]	I + MR → I-CH ₄	C_417
I + CH ₂ CHCH ₂ → CH ₂ CHCH ₂ I	1.60 × 10 ⁻¹⁰	[138]	I + OLTR → I-OLT	C_418

Tableau 36 – Conversion des réactions de l'iode organique vers les catégories RACM et IRACM (suite)

Littérature	k(298 K)	Refs	Conversion IRACM	Code
I + benzyl → iodomethylbenzene	8.32×10^{-11}	[115]	I + TOLR → I-TOL	C_419
I ₂ + CH ₃ CO → I + CH ₃ COI	6.61×10^{-12}	[121]	I ₂ + ALDR → I + I-ALD	C_420
I ₂ + phenyl → I + iodobenzene	9.13×10^{-12}	[67]	I ₂ + CSLR → I + I-CSL	C_421
I ₂ + cyclopentadienyl → I + iodocyclopentadiene	2.09×10^{-13}	[62]	I ₂ + DIENR → I + I-DIEN	C_422
I ₂ + CH ₃ CH ₂ → I + CH ₃ CH ₂ I	5.00×10^{-11}	[139]	I ₂ + ETHR → I + I-ETH	C_423
I ₂ + i-C ₃ H ₇ → I + i-C ₃ H ₇ I	3.30×10^{-11}	[140]	I ₂ + HC ₃ R → I + I-HC ₃	C_424
I ₂ + n-C ₃ H ₇ → I + n-C ₃ H ₇ I	5.00×10^{-11}	[139]	I ₂ + HC ₃ R → I + I-HC ₃	
I ₂ + cyclopentyl → I + iodocyclopentane	2.09×10^{-11}	[62]	I ₂ + HC ₅ R → I + I-HC ₅	C_425
I ₂ + CH ₃ → I + CH ₃ I	5.80×10^{-12}	[125]	I ₂ + MR → I + I-CH ₄	C_426
I ₂ + cyclopentenyl → I + iodocyclopentene	5.25×10^{-12}	[62]	I ₂ + OLIR → I + I-OLI	C_427
I ₂ + CH ₂ CHCH ₂ → I + CH ₂ CHCH ₂ I	1.20×10^{-11}	[138]	I ₂ + OLTR → I + I-OLT	C_428
I ₂ + benzyl → I + iodomethylbenzene	9.33×10^{-14}	[83]	I ₂ + TOLR → I + I-TOL	C_429
IO + CH ₂ OH → HOI + CH ₂ O	4.00×10^{-11}	[137]	IO + HC ₃ R → HOI + HCHO	C_430
<i>Iode organique + (RACM -H)</i>				
CH ₃ I + CH ₃ → CH ₂ I + CH ₄	1.40×10^{-21}	[117]	I-CH ₄ + MR → I-MR + CH ₄	C_501
iodobenzene + phenyl → IPROD-19	2.00×10^{-11}	[141]	I-CSL + CSLR → IPROD-19	C_502
iodobenzene + CH ₃ → CH ₃ I + phenyl	2.18×10^{-20}	[142]	I-CSL + MR → I-CH ₄ + CSLR	C_503
CH ₃ CH ₂ I + CH ₃ → CH ₃ I + CH ₃ CH ₂	5.00×10^{-18}	[143]	I-ETH + MR → I-CH ₄ + ETHR	C_504
i-C ₃ H ₇ I + CH ₃ → CH ₃ I + i-C ₃ H ₇	3.94×10^{-18}	[142]	I-HC ₃ + MR → I-CH ₄ + HC ₃ R	C_505
n-C ₃ H ₇ I + CH ₃ → CH ₃ I + n-C ₃ H ₇	2.04×10^{-18}	[142]	I-HC ₃ + MR → I-CH ₄ + HC ₃ R	
CH ₂ I + CH ₃ → CH ₃ CH ₂ I	5.23×10^{-11}	[117]	I-MR + MR → I-ETH	C_506
CH ₂ I ₂ + CH ₃ → CH ₂ I + CH ₃ I	4.07×10^{-17}	[142]	I ₂ -CH ₄ + MR → I-CH ₄ + I-MR	C_507

Tableau 36 – Conversion des réactions de l'iode organique vers les catégories RACM et IRACM (suite)

Littérature	k(298 K)	Refs	Conversion IRACM	Code
<i>Destruction des (RACM -H)</i>				
$\text{CH}_2\text{CHCO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CO}$	1.31×10^{-06}	[144]	$\text{ALDR} \rightarrow \text{CO} + \text{ETER}$	C_601
$\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3$	5.00×10^{-12}	[145]	$\text{O}_2 + \text{ALDR} \rightarrow \text{ACO}_3$	C_602
$\text{O}_2 + \text{benzoyl} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3$	5.71×10^{-12}	[146]	$\text{O}_2 + \text{ALDR} \rightarrow \text{TCO}_3$	
$\text{O}_2 + \text{phenyl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$	5.83×10^{-12}	[147]	$\text{O}_2 + \text{CSLR} \rightarrow \text{CSLP}$	C_603
$\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	1.00×10^{-11}	[148]	$\text{O}_2 + \text{ETER} \rightarrow \text{ETEP}$	C_604
$\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OO}$	8.00×10^{-12}	[149]	$\text{O}_2 + \text{ETHR} \rightarrow \text{ETHP}$	C_605
$\text{O}_2 + \text{cyclobutyl} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$	2.01×10^{-16}	[150]	$\text{O}_2 + \text{HC}_3\text{R} \rightarrow \text{HC}_3\text{P}$	C_606
$\text{O}_2 + \text{methylcyclopropyl} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$	2.01×10^{-16}	[150]	$\text{O}_2 + \text{HC}_3\text{R} \rightarrow \text{HC}_3\text{P}$	
$\text{O}_2 + \text{t-C}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_9\text{CO}_2$	3.50×10^{-12}	[151]	$\text{O}_2 + \text{HC}_3\text{R} \rightarrow \text{HC}_3\text{P}$	
$\text{O}_2 + \text{n-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$	8.00×10^{-12}	[145]	$\text{O}_2 + \text{HC}_3\text{R} \rightarrow \text{HC}_3\text{P}$	
$\text{O}_2 + \text{i-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$	1.10×10^{-11}	[145]	$\text{O}_2 + \text{HC}_3\text{R} \rightarrow \text{HC}_3\text{P}$	
$\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CC} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2$	1.16×10^{-11}	[152]	$\text{O}_2 + \text{HC}_3\text{R} \rightarrow \text{HC}_3\text{P}$	
$\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OCH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OO}$	1.25×10^{-11}	[153]	$\text{O}_2 + \text{HC}_3\text{R} \rightarrow \text{HC}_3\text{P}$	
$\text{O}_2 + \text{s-C}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CHCH}_3\text{O}_2$	1.66×10^{-11}	[154]	$\text{O}_2 + \text{HC}_3\text{R} \rightarrow \text{HC}_3\text{P}$	
$\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	9.60×10^{-12}	[155]	$\text{O}_2 + \text{HC}_3\text{R} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HCHO}$	
$\text{O}_2 + \text{cyclopentyl} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2$	1.69×10^{-11}	[156]	$\text{O}_2 + \text{HC}_5\text{R} \rightarrow \text{HC}_5\text{P}$	C_607
$\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CHOCH}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}_3$	3.42×10^{-15}	[155]	$\text{O}_2 + \text{HC}_5\text{R} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{KET}$	
$\text{O}_2 + \text{HCO} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$	5.20×10^{-11}	[155]	$\text{O}_2 + \text{HCHOR} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$	C_608
$\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{COCHCH}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3$	7.04×10^{-13}	[157]	$\text{O}_2 + \text{KETR} \rightarrow \text{ACO}_3$	C_609
$\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OO}$	1.50×10^{-12}	[145]	$\text{O}_2 + \text{KETR} \rightarrow \text{KETP}$	
$\text{O}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2$	1.79×10^{-12}	[149]	$\text{O}_2 + \text{MR} \rightarrow \text{MO}_2$	C_610
$\text{O}_2 + \text{cyclopentenyl} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$	4.31×10^{-15}	[158]	$\text{O}_2 + \text{OLIR} \rightarrow \text{OLIP}$	C_611

Tableau 36 – Conversion des réactions de l'iode organique vers les catégories RACM et IRACM (suite)

Littérature	k(298 K)	Refs	Conversion IRACM	Code
$O_2 + CH_2CHCH_2 \rightarrow CH_2CHCH_2OO$	5.85×10^{-13}	[159]	$O_2 + OLTR \rightarrow OLTP$	C_612
$O_2 + CHOCHCH_2 \rightarrow C_3H_5O_3$	1.50×10^{-12}	[145]	$O_2 + OLTR \rightarrow OLTP$	
$O_2 + CHO_2 \rightarrow CO_2 + HO_2$	2.09×10^{-12}	[160]	$O_2 + ORA_1R \rightarrow CO_2 + HO_2$	C_613
$O_2 + benzy1 \rightarrow C_6H_5CH_2OO$	7.37×10^{-13}	[161]	$O_2 + TOLR \rightarrow TOLP$	C_614
Réactions de photolyse				
$CH_2I_2 \rightarrow I + CH_2I$	-	[40]	$I_2-CH_4 \rightarrow I + I-MR$	D_001
$CH_3I \rightarrow I + CH_3$	-	[40]	$I-CH_4 \rightarrow I + MR$	D_002

C Données cinétiques

C.1 Mécanisme de l'iode inorganique

C.1.1 Liste des réactions

Tableau 37 – Mécanisme de l'iode inorganique – Données cinétiques, (a : incertitude arbitraire)

Noms	Réactions	k_0 [cm ³ .molec ⁻¹] ⁽ⁿ⁻¹⁾ .s ⁻¹	E_a J.mol ⁻¹	α	$k(298\text{ K})$ $k_0.T^\alpha.e^{(-E_a/RT)}$	n	Incert.	Réf.
A_001	HI + H → I + H ₂	3.605×10 ⁻¹⁶	-8.000×10 ⁺⁰²	1.68	7.141×10 ⁻¹²	2	5	[162]
A_002	HI + HI → I ₂ + H ₂	4.151×10 ⁻¹¹	1.830×10 ⁺⁰⁵	–	3.482×10 ⁻⁴³	2	5 ^a	[163]
A_003	HI + HO → HOI + H	1.495×10 ⁻¹⁸	1.036×10 ⁺⁰⁵	2.28	4.537×10 ⁻³¹	2	1000	[19]
A_004	HI + HO → I + H ₂ O	1.196×10 ⁻¹⁷	-5.900×10 ⁺⁰³	2.09	1.919×10 ⁻¹¹	2	3	[162]
A_005	HI + I → I ₂ + H	9.600×10 ⁻¹⁶	1.642×10 ⁺⁰⁵	1.72	2.863×10 ⁻⁴⁰	2	5	[162]
A_006	HI + IO → HOI + I	2.990×10 ⁻¹⁹	7.800×10 ⁺⁰³	2.36	8.864×10 ⁻¹⁵	2	3	[164]
A_007	HI + NO ₂ → I + HNO ₂	3.601×10 ⁻¹⁴	2.700×10 ⁺⁰⁴	–	6.666×10 ⁻¹⁹	2	1.16	[165]
A_008	HI + NO ₃ → I + HNO ₃	1.300×10 ⁻¹²	1.522×10 ⁺⁰⁴	–	2.795×10 ⁻¹⁵	2	3.2	[166]
A_009	HI + O → I + HO	9.801×10 ⁻¹⁶	8.400×10 ⁺⁰³	1.50	1.699×10 ⁻¹³	2	3	[162]
A_010	HI + O ₂ → I + HO ₂	1.661×10 ⁻¹¹	9.894×10 ⁺⁰⁴	–	7.551×10 ⁻²⁹	2	1.6	[167]
A_011	HOI + H → HI + HO	1.827×10 ⁻¹⁵	-5.200×10 ⁺⁰³	1.50	7.666×10 ⁻¹¹	2	1000	[19]
A_012	HOI + H → I + H ₂ O	9.967×10 ⁻¹⁶	1.310×10 ⁺⁰⁴	1.55	3.447×10 ⁻¹⁴	2	3	[19]
A_013	HOI + H → IO + H ₂	1.595×10 ⁻²³	1.800×10 ⁺⁰⁴	3.64	1.132×10 ⁻¹⁷	2	3	[164]
A_014	HOI + HNO ₂ → INO ₂ + H ₂ O	8.306×10 ⁻¹⁶	–	–	8.306×10 ⁻¹⁶	2	1.5 ^a	[102, 168]
A_015	HOI + HO → IO + H ₂ O	3.654×10 ⁻²⁷	-1.990×10 ⁺⁰⁴	4.41	9.167×10 ⁻¹³	2	3	[164]

Tableau 37 – Mécanisme de l'iode inorganique – Données cinétiques, (a : incertitude arbitraire) (suite)

Noms	Réactions	k_0 [cm ³ .molec ⁻¹].(n-1).s ⁻¹	E_a J.mol ⁻¹	α	$k(298\text{ K})$ $k_0.T^\alpha.e^{(-E_a/RT)}$	n	Incert.	Réf.
A_016	HOI + I → HI + IO	3.654×10^{-18}	$1.194 \times 10^{+05}$	2.29	1.997×10^{-33}	2	3	[164]
A_017	HOI + I → I ₂ + HO	2.608×10^{-16}	$4.390 \times 10^{+04}$	1.72	9.487×10^{-20}	2	5	[19]
A_018	HOI + O → IO + HO	3.405×10^{-28}	$4.400 \times 10^{+03}$	4.90	7.666×10^{-17}	2	3	[164]
A_019	HOI + O ₂ → IO + HO ₂	9.967×10^{-23}	–	–	9.967×10^{-23}	2	1.17	[102, 169]
A_020	HOI → I + HO	7.000×10^{-18}	–	–	7.000×10^{-18}	1	5 ^a	[102]
A_021	I + H → HI	1.338×10^{-07}	–	-1.87	3.160×10^{-12}	2	5	[136]
A_022	I + H ₂ → HI + H	4.003×10^{-16}	$1.373 \times 10^{+05}$	1.93	2.049×10^{-35}	2	5	[162]
A_023	I + H ₂ O → HI + HO	5.100×10^{-17}	$1.847 \times 10^{+05}$	2.26	8.413×10^{-44}	2	3	[162]
A_024	I + H ₂ O → HOI + H	4.153×10^{-18}	$3.126 \times 10^{+05}$	2.48	9.155×10^{-67}	2	3	[19]
A_025	I + H ₂ O ₂ → HI + HO ₂	1.096×10^{-11}	$8.150 \times 10^{+03}$	–	4.087×10^{-13}	2	1.58	[170]
A_026	I + HO → HI + O	4.699×10^{-16}	$1.277 \times 10^{+05}$	1.70	3.125×10^{-34}	2	3	[162]
A_027	I + HO → HOI	6.703×10^{-15}	–	–	6.703×10^{-15}	2	1000	[102]
A_028	I + HO → IO + H	2.492×10^{-10}	$2.675 \times 10^{+05}$	–	3.228×10^{-57}	2	1000	[171]
A_029	I + HO ₂ → HI + O ₂	1.501×10^{-11}	$9.060 \times 10^{+03}$	–	3.874×10^{-13}	2	2	[170]
A_030	I + I → I ₂	1.339×10^{-14}	$-4.780 \times 10^{+03}$	–	9.221×10^{-14}	2	1.5	[163]
A_031	I + I ₂ O → I ₂ + IO	2.101×10^{-10}	–	–	2.101×10^{-10}	2	5 ^a	[172]
A_032	I + INO → I ₂ + NO	1.661×10^{-10}	–	–	1.661×10^{-10}	2	5 ^a	[173]
A_033	I + INO ₂ → I ₂ + NO ₂	8.323×10^{-11}	–	–	8.323×10^{-11}	2	2	[174]
A_034	I + IO → I ₂ O	1.701×10^{-10}	–	–	1.701×10^{-10}	2	5 ^a	[175, 172]
A_035	I + IONO ₂ → I ₂ + NO ₃	9.103×10^{-11}	$1.214 \times 10^{+03}$	–	5.577×10^{-11}	2	5 ^a	[176]
A_036	I + NO → INO	1.701×10^{-11}	–	–	1.701×10^{-11}	2	3.16	[170]
A_037	I + NO ₂ → INO ₂	6.602×10^{-11}	–	–	6.602×10^{-11}	2	2	[170]

Tableau 37 – Mécanisme de l'iode inorganique – Données cinétiques, (*a* : incertitude arbitraire) (suite)

Noms	Réactions	k_0 [cm ³ .molec ⁻¹] ⁽ⁿ⁻¹⁾ .s ⁻¹	E_a J.mol ⁻¹	α	$k(298\text{ K})$ $k_0.T^\alpha.e^{(-E_a/RT)}$	<i>n</i>	Incert.	Réf.
A_038	I + NO ₃ → IO + NO ₂	1.000×10 ⁻¹⁰	-	-	1.000×10 ⁻¹⁰	2	1.3	[40, 177]
A_039	I + O ₃ → IO + O ₂	2.101×10 ⁻¹¹	6.900×10 ⁺⁰³	-	1.297×10 ⁻¹²	2	1.12	[170]
A_040	I ₂ + H → HI + I	1.296×10 ⁻¹³	-2.000×10 ⁺⁰²	1.09	6.990×10 ⁻¹¹	2	5	[162]
A_041	I ₂ + H ₂ → HI + HI	3.221×10 ⁻¹⁰	1.710×10 ⁺⁰⁵	-	3.428×10 ⁻⁴⁰	2	1.3	[163]
A_042	I ₂ + HO → HOI + I	1.993×10 ⁻¹⁷	-1.200×10 ⁺⁰⁴	1.90	1.270×10 ⁻¹⁰	2	5	[19]
A_043	I ₂ + NO ₃ → I + IONO ₂	1.501×10 ⁻¹²	-	-	1.501×10 ⁻¹²	2	3.16	[170]
A_044	I ₂ + O → I + IO	1.250×10 ⁻¹⁰	-	-	1.250×10 ⁻¹⁰	2	1.26	[170]
A_045	I ₂ + O ₃ → 0.5 I + IO + 0.5 OIO + 0.5 O ₂	3.801×10 ⁻¹⁸	-	-	3.801×10 ⁻¹⁸	2	1.7	[178, 179]
A_046	I ₂ → I + I	1.370×10 ⁻¹⁰	1.260×10 ⁺⁰⁵	-	1.126×10 ⁻³²	1	1.2	[163]
A_047	I ₂ O ₂ + O ₃ → I ₂ O ₃ + O ₂	1.000×10 ⁻¹²	-	-	1.000×10 ⁻¹²	2	5 ^a	[175, 30]
A_048	I ₂ O ₂ → I + OIO	1.200×10 ⁻⁰³	-	-	1.200×10 ⁻⁰³	1	5 ^a	[42]
A_049	I ₂ O ₂ → IO + IO	4.000×10 ⁻⁰²	-	-	4.000×10 ⁻⁰²	1	1.5	[175, 178, 176]
A_050	I ₂ O ₃ + I ₂ O ₃ → I ₄ O ₆	1.400×10 ⁻¹²	-	-	1.400×10 ⁻¹²	2	5 ^a	[42]
A_051	I ₂ O ₃ + I ₂ O ₄ → I ₄ O ₇	2.701×10 ⁻¹¹	-	-	2.701×10 ⁻¹¹	2	5 ^a	[42]
A_052	I ₂ O ₃ + I ₂ O ₅ → I ₄ O ₈	1.901×10 ⁻¹¹	-	-	1.901×10 ⁻¹¹	2	5 ^a	[42]
A_053	I ₂ O ₃ + O ₃ → I ₂ O ₄ + O ₂	1.000×10 ⁻¹²	-	-	1.000×10 ⁻¹²	2	5 ^a	[175, 30]
A_054	I ₂ O ₄ + I ₂ O ₄ → I ₄ O ₈	2.701×10 ⁻¹⁰	-	-	2.701×10 ⁻¹⁰	2	5 ^a	[42]
A_055	I ₂ O ₄ + I ₂ O ₅ → I ₄ O ₉	1.200×10 ⁻¹¹	-	-	1.200×10 ⁻¹¹	2	5 ^a	[42]
A_056	I ₂ O ₄ + IO → I ₃ O ₅	1.501×10 ⁻¹¹	-	-	1.501×10 ⁻¹¹	2	5 ^a	[42]
A_057	I ₂ O ₄ + O ₃ → I ₂ O ₅ + O ₂	1.000×10 ⁻¹²	-	-	1.000×10 ⁻¹²	2	5 ^a	[175, 30]
A_058	I ₂ O ₄ + OIO → I ₃ O ₆	2.801×10 ⁻¹²	-	-	2.801×10 ⁻¹²	2	5 ^a	[42]
A_059	I ₂ O ₄ → OIO + OIO	1.100×10 ⁻⁰²	-	-	1.100×10 ⁻⁰²	1	5 ^a	[42]

Tableau 37 – Mécanisme de l'iode inorganique – Données cinétiques, (*a* : incertitude arbitraire) (suite)

Noms	Réactions	k_0 [cm ³ .molec ⁻¹].s ⁻⁽ⁿ⁻¹⁾	E_a J.mol ⁻¹	α	$k(298\text{ K})$ $k_0.T^\alpha.e^{(-E_a/RT)}$	<i>n</i>	Incert.	Réf.
A_060	I ₂ O ₅ + I ₂ O ₅ → I ₄ O ₁₀	7.002×10 ⁻¹¹	–	–	7.002×10 ⁻¹¹	2	5 ^a	[42]
A_061	I ₂ O ₅ + OIO → I ₃ O ₇	1.000×10 ⁻¹³	–	–	1.000×10 ⁻¹³	2	5 ^a	[42]
A_062	I ₃ O ₅ → I ₂ O ₄ + IO	6.200×10 ⁺⁰⁴	–	–	6.200×10 ⁺⁰⁴	1	5 ^a	[42]
A_063	I ₃ O ₆ → I ₂ O ₄ + OIO	3.500×10 ⁺⁰⁴	–	–	3.500×10 ⁺⁰⁴	1	5 ^a	[42]
A_064	I ₃ O ₇ → I ₂ O ₅ + OIO	3.700×10 ⁺⁰⁷	–	–	3.700×10 ⁺⁰⁷	1	5 ^a	[42]
A_065	I ₄ O ₁₀ → I ₂ O ₅ + I ₂ O ₅	1.900×10 ⁺⁰³	–	–	1.900×10 ⁺⁰³	1	5	[42]
A_066	I ₄ O ₆ → I ₂ O ₃ + I ₂ O ₃	7.500×10 ⁻⁰⁵	–	–	7.500×10 ⁻⁰⁵	1	5 ^a	[42]
A_067	I ₄ O ₇ → I ₂ O ₃ + I ₂ O ₄	1.600×10 ⁺⁰⁴	–	–	1.600×10 ⁺⁰⁴	1	5 ^a	[42]
A_068	I ₄ O ₈ → I ₂ O ₃ + I ₂ O ₅	2.800×10 ⁺⁰³	–	–	2.800×10 ⁺⁰³	1	5 ^a	[42]
A_069	I ₄ O ₉ → I ₂ O ₄ + I ₂ O ₅	8.700×10 ⁺⁰⁰	–	–	8.700×10 ⁺⁰⁰	1	5 ^a	[42]
A_070	INO + INO → I ₂ + NO + NO	8.403×10 ⁻¹¹	2.178×10 ⁺⁰⁴	–	1.279×10 ⁻¹⁴	2	2.51	[170]
A_071	INO → I + NO	1.616×10 ⁺⁰¹	–	–	1.616×10 ⁺⁰¹	1	3.16	[170]
A_072	INO ₂ + INO ₂ → I ₂ + NO ₂ + NO ₂	4.702×10 ⁻¹³	1.389×10 ⁺⁰⁴	–	1.728×10 ⁻¹⁵	2	5	[170]
A_073	INO ₂ → I + NO ₂	1.639×10 ⁺⁰¹	–	–	1.639×10 ⁺⁰¹	1	2	[170]
A_074	IO + H ₂ → HOI + H	1.196×10 ⁻²⁴	4.440×10 ⁺⁰⁴	3.98	1.389×10 ⁻²²	2	3	[164]
A_075	IO + H ₂ O → HOI + HO	1.595×10 ⁻²⁷	5.930×10 ⁺⁰⁴	4.63	1.837×10 ⁻²⁶	2	3	[164]
A_076	IO + HO → HOI + O	1.000×10 ⁻¹⁰	–	–	1.000×10 ⁻¹⁰	2	5 ^a	[180]
A_077	IO + HO ₂ → 0.69 HOI + 0.31 I + 0.31 HO + O ₂	1.220×10 ⁻¹⁰	–	–	1.220×10 ⁻¹⁰	2	1.58	[102, 181, 170]
A_078	IO + IO → 0.6 I + 0.05 I ₂ + 0.46 I ₂ O ₂ + 0.38 OIO + 0.16 O ₂	5.402×10 ⁻¹¹	-1.497×10 ⁺⁰³	–	9.883×10 ⁻¹¹	2	1.26	[40, 172]
A_079	IO + NO → I + NO ₂	7.153×10 ⁻¹²	-2.490×10 ⁺⁰³	–	1.954×10 ⁻¹¹	2	1.41	[170]
A_080	IO + NO ₂ → IONO ₂	1.601×10 ⁻¹¹	–	–	1.601×10 ⁻¹¹	2	2	[170]

Tableau 37 – Mécanisme de l'iode inorganique – Données cinétiques, (a : incertitude arbitraire) (suite)

Noms	Réactions	k_0 [cm ³ .molec ⁻¹] ⁽ⁿ⁻¹⁾ .s ⁻¹	E_a J.mol ⁻¹	α	$k(298\text{ K})$ $k_0.T^\alpha.e^{(-E_a/RT)}$	n	Incert.	Réf.
A_081	IO + NO ₃ → OIO + NO ₂	9.003×10 ⁻¹²	-	-	9.003×10 ⁻¹²	2	1.44	[40, 177]
A_082	IO + O → I + O ₂	1.400×10 ⁻¹⁰	-	-	1.400×10 ⁻¹⁰	2	1.58	[170]
A_083	IO + O ₃ → 0.83 I + 0.17 OIO + 1.83 O ₂	1.200×10 ⁻¹⁵	-	-	1.200×10 ⁻¹⁵	2	5 ^a	[40, 182]
A_084	IO + OIO → I ₂ O ₃	4.201×10 ⁻¹¹	-	-	4.201×10 ⁻¹¹	2	5 ^a	[42]
A_085	IONO ₂ → IO + NO ₂	2.100×10 ⁺¹⁵	1.137×10 ⁺⁰⁵	-	2.512×10 ⁻⁰⁵	1	5 ^a	[175, 176]
A_086	OIO + HO → HOI ₃	2.201×10 ⁻¹⁰	2.020×10 ⁺⁰³	-	9.739×10 ⁻¹¹	2	2 ^a	[183]
A_087	OIO + NO → IO + NO ₂	1.100×10 ⁻¹²	-4.510×10 ⁺⁰³	-	6.793×10 ⁻¹²	2	2	[170]
A_088	OIO + OIO → I ₂ O ₄	1.701×10 ⁻¹¹	-	-	1.701×10 ⁻¹¹	2	5 ^a	[42]
Réactions de photolyse								
B_001	HI + hν → I + H	-	-	-	-	1	-	[40]
B_002	HOI + hν → I + HO	-	-	-	-	1	-	[40]
B_003	I ₂ + hν → 2 I	-	-	-	-	1	-	[40]
B_004	I ₂ O ₂ + hν → 2 IO	-	-	-	-	1	-	[24]
B_005	I ₂ O ₃ + hν → IO + OIO	-	-	-	-	1	-	[24]
B_006	I ₂ O ₄ + hν → 2 OIO	-	-	-	-	1	-	[24]
B_007	INO + hν → I + NO	-	-	-	-	1	-	[184]
B_008	INO ₂ + hν → 0.5 I + 0.5 IO + 0.5 NO + 0.5 NO ₂	-	-	-	-	1	-	[40]
B_009	IO + hν → I + O ³ P	-	-	-	-	1	-	[40]
B_010	IONO ₂ + hν → I + NO ₃	-	-	-	-	1	-	[185],[186],[22],[187]
B_011	OIO + hν → I + O ₂	-	-	-	-	1	-	[40]

C.1.2 Paramètres de photolyse

Tableau 38 – Mécanisme de l'iode inorganique – Paramètres de photolyse

λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ
B_001 : HI + $h\nu$ → I + H														
300.0	2.23×10^{-20}	1.00	310.0	1.01×10^{-20}	1.00	320.0	4.09×10^{-21}	1.00	330.0	1.45×10^{-21}	1.00	340.0	4.70×10^{-22}	1.00
305.0	1.52×10^{-20}	1.00	315.0	6.53×10^{-21}	1.00	325.0	2.47×10^{-21}	1.00	335.0	8.30×10^{-22}	1.00			
B_002 : HOI + $h\nu$ → I + HO														
290.0	5.89×10^{-21}	1.00	335.0	3.70×10^{-19}	1.00	375.0	1.94×10^{-19}	1.00	415.0	3.07×10^{-19}	1.00	455.0	3.76×10^{-20}	1.00
295.0	1.37×10^{-20}	1.00	340.0	3.85×10^{-19}	1.00	380.0	2.07×10^{-19}	1.00	420.0	2.75×10^{-19}	1.00	460.0	2.42×10^{-20}	1.00
300.0	2.86×10^{-20}	1.00	345.0	3.77×10^{-19}	1.00	385.0	2.33×10^{-19}	1.00	425.0	2.35×10^{-19}	1.00	465.0	1.50×10^{-20}	1.00
305.0	5.41×10^{-20}	1.00	350.0	3.47×10^{-19}	1.00	390.0	2.66×10^{-19}	1.00	430.0	1.92×10^{-19}	1.00	470.0	9.04×10^{-21}	1.00
310.0	9.26×10^{-20}	1.00	355.0	3.04×10^{-19}	1.00	395.0	2.98×10^{-19}	1.00	435.0	1.50×10^{-19}	1.00	475.0	5.25×10^{-21}	1.00
315.0	1.45×10^{-19}	1.00	360.0	2.58×10^{-19}	1.00	400.0	3.22×10^{-19}	1.00	440.0	1.13×10^{-19}	1.00	480.0	2.96×10^{-21}	1.00
320.0	2.07×10^{-19}	1.00	365.0	2.21×10^{-19}	1.00	405.0	2.32×10^{-19}	1.00	445.0	8.13×10^{-20}	1.00	485.0	1.61×10^{-21}	1.00
325.0	2.72×10^{-19}	1.00	370.0	1.98×10^{-19}	1.00	410.0	2.33×10^{-19}	1.00	450.0	5.63×10^{-20}	1.00	490.0	8.60×10^{-22}	1.00
330.0	3.29×10^{-19}	1.00												
B_003 : I₂ + $h\nu$ → I + I														
400.0	2.90×10^{-20}	1.00	470.0	8.80×10^{-19}	1.00	535.0	2.75×10^{-18}	0.69	600.0	4.66×10^{-19}	0.54	665.0	1.70×10^{-19}	1.00
405.0	3.80×10^{-20}	1.00	475.0	1.07×10^{-18}	1.00	540.0	2.60×10^{-18}	0.71	605.0	4.22×10^{-19}	0.61	670.0	1.74×10^{-19}	1.00
410.0	4.30×10^{-20}	1.00	480.0	1.29×10^{-18}	1.00	545.0	2.41×10^{-18}	0.72	610.0	4.00×10^{-19}	0.67	675.0	1.56×10^{-19}	1.00
415.0	5.30×10^{-20}	1.00	485.0	1.52×10^{-18}	1.00	550.0	2.25×10^{-18}	0.70	615.0	3.36×10^{-19}	0.74	680.0	1.46×10^{-19}	1.00
420.0	5.80×10^{-20}	1.00	490.0	1.75×10^{-18}	1.00	555.0	2.02×10^{-18}	0.69	620.0	3.00×10^{-19}	0.81	685.0	1.37×10^{-19}	1.00
425.0	8.10×10^{-20}	1.00	495.0	2.00×10^{-18}	1.00	560.0	1.74×10^{-18}	0.67	625.0	2.76×10^{-19}	0.88	690.0	1.26×10^{-19}	1.00
430.0	1.33×10^{-19}	1.00	500.0	2.24×10^{-18}	0.93	565.0	1.54×10^{-18}	0.63	630.0	2.74×10^{-19}	1.00	695.0	1.06×10^{-19}	1.00
435.0	1.53×10^{-19}	1.00	505.0	2.45×10^{-18}	0.82	570.0	1.28×10^{-18}	0.59	635.0	2.20×10^{-19}	1.00	700.0	1.01×10^{-19}	1.00

Tableau 38 – Mécanisme de l'iode inorganique – Paramètres de photolyse (suite)

λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ
B_005 : I₂O₃ + hν → IO + OIO														
400.0	2.90×10^{-20}	1.00	470.0	8.80×10^{-19}	1.00	535.0	2.75×10^{-18}	0.69	600.0	4.66×10^{-19}	0.54	665.0	1.70×10^{-19}	1.00
405.0	3.80×10^{-20}	1.00	475.0	1.07×10^{-18}	1.00	540.0	2.60×10^{-18}	0.71	605.0	4.22×10^{-19}	0.61	670.0	1.74×10^{-19}	1.00
410.0	4.30×10^{-20}	1.00	480.0	1.29×10^{-18}	1.00	545.0	2.41×10^{-18}	0.72	610.0	4.00×10^{-19}	0.67	675.0	1.56×10^{-19}	1.00
415.0	5.30×10^{-20}	1.00	485.0	1.52×10^{-18}	1.00	550.0	2.25×10^{-18}	0.70	615.0	3.36×10^{-19}	0.74	680.0	1.46×10^{-19}	1.00
420.0	5.80×10^{-20}	1.00	490.0	1.75×10^{-18}	1.00	555.0	2.02×10^{-18}	0.69	620.0	3.00×10^{-19}	0.81	685.0	1.37×10^{-19}	1.00
425.0	8.10×10^{-20}	1.00	495.0	2.00×10^{-18}	1.00	560.0	1.74×10^{-18}	0.67	625.0	2.76×10^{-19}	0.88	690.0	1.26×10^{-19}	1.00
430.0	1.33×10^{-19}	1.00	500.0	2.24×10^{-18}	0.93	565.0	1.54×10^{-18}	0.63	630.0	2.74×10^{-19}	1.00	695.0	1.06×10^{-19}	1.00
435.0	1.53×10^{-19}	1.00	505.0	2.45×10^{-18}	0.82	570.0	1.28×10^{-18}	0.59	635.0	2.20×10^{-19}	1.00	700.0	1.01×10^{-19}	1.00
440.0	1.99×10^{-19}	1.00	510.0	2.62×10^{-18}	0.70	575.0	9.55×10^{-19}	0.53	640.0	2.33×10^{-19}	1.00	705.0	7.40×10^{-20}	1.00
445.0	2.53×10^{-19}	1.00	515.0	2.76×10^{-18}	0.62	580.0	9.12×10^{-19}	0.46	645.0	2.22×10^{-19}	1.00	710.0	6.30×10^{-20}	1.00
450.0	3.27×10^{-19}	1.00	520.0	2.78×10^{-18}	0.64	585.0	7.29×10^{-19}	0.40	650.0	2.12×10^{-19}	1.00	715.0	5.90×10^{-20}	1.00
455.0	4.32×10^{-19}	1.00	525.0	2.85×10^{-18}	0.66	590.0	6.44×10^{-19}	0.33	655.0	2.03×10^{-19}	1.00	720.0	5.40×10^{-20}	1.00
460.0	5.60×10^{-19}	1.00	530.0	2.82×10^{-18}	0.68	595.0	5.88×10^{-19}	0.35	660.0	1.86×10^{-19}	1.00	725.0	3.10×10^{-20}	1.00
465.0	7.09×10^{-19}	1.00												
B_006 : I₂O₄ + hν → OIO + OIO														
400.0	2.90×10^{-20}	1.00	470.0	8.80×10^{-19}	1.00	535.0	2.75×10^{-18}	0.69	600.0	4.66×10^{-19}	0.54	665.0	1.70×10^{-19}	1.00
405.0	3.80×10^{-20}	1.00	475.0	1.07×10^{-18}	1.00	540.0	2.60×10^{-18}	0.71	605.0	4.22×10^{-19}	0.61	670.0	1.74×10^{-19}	1.00
410.0	4.30×10^{-20}	1.00	480.0	1.29×10^{-18}	1.00	545.0	2.41×10^{-18}	0.72	610.0	4.00×10^{-19}	0.67	675.0	1.56×10^{-19}	1.00
415.0	5.30×10^{-20}	1.00	485.0	1.52×10^{-18}	1.00	550.0	2.25×10^{-18}	0.70	615.0	3.36×10^{-19}	0.74	680.0	1.46×10^{-19}	1.00
420.0	5.80×10^{-20}	1.00	490.0	1.75×10^{-18}	1.00	555.0	2.02×10^{-18}	0.69	620.0	3.00×10^{-19}	0.81	685.0	1.37×10^{-19}	1.00
425.0	8.10×10^{-20}	1.00	495.0	2.00×10^{-18}	1.00	560.0	1.74×10^{-18}	0.67	625.0	2.76×10^{-19}	0.88	690.0	1.26×10^{-19}	1.00
430.0	1.33×10^{-19}	1.00	500.0	2.24×10^{-18}	0.93	565.0	1.54×10^{-18}	0.63	630.0	2.74×10^{-19}	1.00	695.0	1.06×10^{-19}	1.00

Tableau 38 – Mécanisme de l'iode inorganique – Paramètres de photolyse (suite)

λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ
435.0	1.53×10^{-19}	1.00	505.0	2.45×10^{-18}	0.82	570.0	1.28×10^{-18}	0.59	635.0	2.20×10^{-19}	1.00	700.0	1.01×10^{-19}	1.00
440.0	1.99×10^{-19}	1.00	510.0	2.62×10^{-18}	0.70	575.0	9.55×10^{-19}	0.53	640.0	2.33×10^{-19}	1.00	705.0	7.40×10^{-20}	1.00
445.0	2.53×10^{-19}	1.00	515.0	2.76×10^{-18}	0.62	580.0	9.12×10^{-19}	0.46	645.0	2.22×10^{-19}	1.00	710.0	6.30×10^{-20}	1.00
450.0	3.27×10^{-19}	1.00	520.0	2.78×10^{-18}	0.64	585.0	7.29×10^{-19}	0.40	650.0	2.12×10^{-19}	1.00	715.0	5.90×10^{-20}	1.00
455.0	4.32×10^{-19}	1.00	525.0	2.85×10^{-18}	0.66	590.0	6.44×10^{-19}	0.33	655.0	2.03×10^{-19}	1.00	720.0	5.40×10^{-20}	1.00
460.0	5.60×10^{-19}	1.00	530.0	2.82×10^{-18}	0.68	595.0	5.88×10^{-19}	0.35	660.0	1.86×10^{-19}	1.00	725.0	3.10×10^{-20}	1.00
465.0	7.09×10^{-19}	1.00												
B_007 : INO + $h\nu$ → I + NO														
360.0	4.50×10^{-19}	1.00	390.0	7.80×10^{-19}	1.00	410.0	1.10×10^{-18}	1.00	430.0	9.40×10^{-19}	1.00	450.0	6.00×10^{-19}	1.00
370.0	5.90×10^{-19}	1.00	400.0	9.20×10^{-19}	1.00	420.0	1.00×10^{-18}	1.00	440.0	8.00×10^{-19}	1.00	460.0	4.00×10^{-19}	1.00
380.0	6.50×10^{-19}	1.00												
B_008 : INO₂ + $h\nu$ → 0.5 I + 0.5 IO + 0.5 NO + 0.5 NO₂														
290.0	1.73×10^{-18}	1.00	310.0	1.21×10^{-18}	1.00	330.0	5.84×10^{-19}	1.00	350.0	2.04×10^{-19}	1.00	370.0	6.90×10^{-20}	1.00
300.0	1.49×10^{-18}	1.00	320.0	8.87×10^{-19}	1.00	340.0	3.54×10^{-19}	1.00	360.0	1.15×10^{-19}	1.00			
B_009 : IO + $h\nu$ → I + O³P														
345.0	7.80×10^{-19}	1.00	370.0	2.99×10^{-18}	1.00	395.0	6.55×10^{-18}	1.00	420.0	9.04×10^{-18}	1.00	445.0	4.94×10^{-18}	1.00
350.0	1.00×10^{-18}	1.00	375.0	3.57×10^{-18}	1.00	400.0	6.40×10^{-18}	1.00	425.0	4.17×10^{-18}	1.00	450.0	1.02×10^{-18}	1.00
355.0	1.36×10^{-18}	1.00	380.0	4.42×10^{-18}	1.00	405.0	7.09×10^{-18}	1.00	430.0	6.11×10^{-18}	1.00	455.0	2.36×10^{-18}	1.00
360.0	1.85×10^{-18}	1.00	385.0	4.63×10^{-18}	1.00	410.0	7.53×10^{-18}	1.00	435.0	6.92×10^{-18}	1.00	460.0	9.00×10^{-19}	1.00
365.0	2.25×10^{-18}	1.00	390.0	5.65×10^{-18}	1.00	415.0	5.18×10^{-18}	1.00	440.0	1.61×10^{-18}	1.00	465.0	3.90×10^{-19}	1.00
B_010 : IONO₂ + $h\nu$ → I + NO₃														
290.0	2.32×10^{-19}	1.00	335.0	8.62×10^{-20}	1.00	380.0	3.85×10^{-20}	1.00	425.0	1.38×10^{-20}	1.00	465.0	6.52×10^{-21}	1.00
295.0	2.08×10^{-19}	1.00	340.0	8.06×10^{-20}	1.00	385.0	3.37×10^{-20}	1.00	430.0	1.29×10^{-20}	1.00	470.0	5.66×10^{-21}	1.00

Tableau 38 – Mécanisme de l'iode inorganique – Paramètres de photolyse (suite)

λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ
300.0	1.86×10^{-19}	1.00	345.0	7.57×10^{-20}	1.00	390.0	2.97×10^{-20}	1.00	435.0	1.20×10^{-20}	1.00	475.0	4.61×10^{-21}	1.00
305.0	1.65×10^{-19}	1.00	350.0	7.01×10^{-20}	1.00	395.0	2.59×10^{-20}	1.00	440.0	1.11×10^{-20}	1.00	480.0	3.92×10^{-21}	1.00
310.0	1.45×10^{-19}	1.00	355.0	6.52×10^{-20}	1.00	400.0	2.28×10^{-20}	1.00	445.0	1.03×10^{-20}	1.00	485.0	3.97×10^{-21}	1.00
315.0	1.27×10^{-19}	1.00	360.0	5.99×10^{-20}	1.00	405.0	2.01×10^{-20}	1.00	450.0	9.28×10^{-21}	1.00	490.0	2.49×10^{-21}	1.00
320.0	1.13×10^{-19}	1.00	365.0	5.43×10^{-20}	1.00	410.0	1.81×10^{-20}	1.00	455.0	8.31×10^{-21}	1.00	495.0	2.07×10^{-21}	1.00
325.0	1.02×10^{-19}	1.00	370.0	4.89×10^{-20}	1.00	415.0	1.65×10^{-20}	1.00	460.0	7.42×10^{-21}	1.00	500.0	1.50×10^{-21}	1.00
330.0	9.32×10^{-20}	1.00	375.0	4.35×10^{-20}	1.00	420.0	1.50×10^{-20}	1.00						

B_011 : OIO + $h\nu$ → I + O₂

λ : [465.0 – 665.0] $\sigma = 2.70 \times 10^{-17}$ cm² $\Phi = 0.15$

C.2 Mécanisme IRACM

C.2.1 Liste des réactions

Tableau 39 – Mécanisme de l'iode organique (IRACM) – Données cinétiques, (a : incertitude arbitraire, * : ce travail)

Noms	Réactions	k_0 [cm ³ .molec ⁻¹](n-1).s ⁻¹	E_a J.mol ⁻¹	α	$k(298\text{ K})$ $k_0.T^\alpha.e^{(-E_a/RT)}$	n	Incert.	Réf.
C_001	HI + ETE → I-ETH	5.502×10^{-16}	$1.210 \times 10^{+05}$	–	3.401×10^{-37}	2	5	[60]
C_002	HI + OLI → 0.99 I-HC ₃ + 0.01 I-HC ₅	1.090×10^{-30}	–	–	1.090×10^{-30}	2	5 ^a	*
C_003	HI + OLT → I-HC ₃	3.291×10^{-28}	–	–	3.291×10^{-28}	2	5 ^a	*
C_004	I + ALD → HI + ALDR	2.151×10^{-23}	–	–	2.151×10^{-23}	2	5 ^a	*
C_005	I + CH ₄ → HI + MR	2.461×10^{-10}	$1.380 \times 10^{+05}$	–	1.594×10^{-34}	2	1.5	[66]
C_006	I + CSL → HI + CSLR	1.100×10^{-08}	$1.750 \times 10^{+05}$	–	2.330×10^{-39}	2	5	[67]
C_007	I + DIEN → HI + DIENR	4.782×10^{-13}	$4.465 \times 10^{+04}$	–	7.134×10^{-21}	2	1.55	[62]
C_008	I + ETH → HI + ETHR	2.211×10^{-10}	$1.110 \times 10^{+05}$	–	7.734×10^{-30}	2	5	[68]
C_009	I + HC ₃ → 0.97 I-HC ₃ R + 0.03 HI + 0.03 HC ₃ R	1.030×10^{-24}	–	–	1.030×10^{-24}	2	5 ^a	*
C_010	I + HC ₅ → HI + HC ₅ R	1.060×10^{-27}	–	–	1.060×10^{-27}	2	5 ^a	*
C_011	I + HC ₈ → HI + HC ₈ R	7.773×10^{-10}	$8.980 \times 10^{+04}$	–	1.414×10^{-25}	2	3.16	[76]
C_012	I + HCHO → HI + HCHOR	1.380×10^{-10}	$7.292 \times 10^{+04}$	–	2.283×10^{-23}	2	1.1	[77]
C_013	I + KET → HI + KETR	6.312×10^{-27}	–	–	6.312×10^{-27}	2	5 ^a	*
C_014	I + MO ₂ → IPROD-1	2.001×10^{-11}	–	–	2.001×10^{-11}	2	2 ^a	[80]
C_015	I + OLI → HI + OLIR	2.961×10^{-11}	$5.130 \times 10^{+04}$	–	3.017×10^{-20}	2	1.2	[62]
C_016	I + OLT → HI + OLTR	2.681×10^{-20}	–	–	2.681×10^{-20}	2	5 ^a	*
C_017	I + TOL → HI + TOLR	4.472×10^{-13}	$6.028 \times 10^{+04}$	–	1.215×10^{-23}	2	1.66	[83]

Réactions thermiques

Tableau 39 – Mécanisme de l'iode organique (IRACM) – Données cinétiques, (* : incertitude arbitraire, * : ce travail) (suite)

Noms	Réactions	k_0 [cm ³ .molec ⁻¹].s ⁻¹	E_a J.mol ⁻¹	α	$k(298\text{ K})$ $k_0.T^\alpha.e^{(-E_a/RT)}$	n	Incert.	Réf.
C_018	IO + ETE → IPROD-2	2.011×10^{-16}	–	–	2.011×10^{-16}	2	2 ^a	[84]
C_019	IO + ETHEP → IPROD-3	1.400×10^{-10}	–	–	1.400×10^{-10}	2	1.43	[85]
C_020	IO + MO ₂ → 0.1 OIO + 0.9 IPROD-4 + 0.1 PROD-2	1.300×10^{-10}	$1.400 \times 10^{+03}$	–	7.391×10^{-11}	2	1.5	[85]
C_021	IO + OLT → IPROD-5	2.011×10^{-16}	–	–	2.011×10^{-16}	2	2 ^a	[84]
C_022	IO + ORA ₁ → HOI + ORA ₁ R	2.911×10^{-15}	–	–	2.911×10^{-15}	2	1.5	[86]
C_101	I-ALD → I + ALDR	$1.000 \times 10^{+13}$	$2.120 \times 10^{+05}$	–	6.926×10^{-25}	1	5 ^a	[87]
C_102	I-CH ₄ + H → HI + MR	6.142×10^{-12}	–	–	6.142×10^{-12}	2	1.08	[88]
C_103	I-CH ₄ + HO → I-MR + H ₂ O	4.302×10^{-12}	$9.312 \times 10^{+03}$	–	1.003×10^{-13}	2	1.2	[40, 89]
C_104	I-CH ₄ + NO ₃ → I + NO ₂ + HC ₃ R	4.101×10^{-13}	–	–	4.101×10^{-13}	2	1.05	[90]
C_105	I-CH ₄ + O ³ P → 0.77 IO + 0.77 MR + 0.23 I-MR + 0.23 HO	2.851×10^{-11}	–	–	2.851×10^{-11}	2	5 ^a	*
C_106	I-CH ₄ → I + MR	$1.931 \times 10^{+10}$	$2.310 \times 10^{+05}$	1.40	1.819×10^{-27}	1	1.3	[93]
C_107	I-CSL + H → IPROD-6	1.436×10^{-18}	$6.200 \times 10^{+02}$	2.50	1.714×10^{-12}	2	2.4	[94]
C_108	I-CSL + HO → IPROD-7	1.200×10^{-13}	–	–	1.200×10^{-13}	2	1.1	[95]
C_109	I-CSL → I + CSLR	$1.980 \times 10^{+11}$	$1.920 \times 10^{+05}$	–	4.393×10^{-23}	1	1.6	[96]
C_110	I-ETE → I + ETER	$4.200 \times 10^{+15}$	$2.790 \times 10^{+05}$	–	5.248×10^{-34}	1	5 ^a	[97]
C_111	I-ETH + H → IPROD-8	1.100×10^{-10}	$5.890 \times 10^{+03}$	–	1.021×10^{-11}	2	1.18	[98]
C_112	I-ETH + HO → I-ETHR + H ₂ O	6.602×10^{-13}	–	–	6.602×10^{-13}	2	1.3	[40, 89]
C_113	I-ETH + O ³ P → IPROD-9	1.581×10^{-11}	$-1.990 \times 10^{+03}$	–	3.529×10^{-11}	2	1.16	[92]
C_114	I-ETH → I + ETHR	$6.340 \times 10^{+09}$	$1.320 \times 10^{+05}$	–	4.624×10^{-14}	1	5 ^a	[99]
C_115	I-HC ₃ + H → HI + HC ₃ R	3.421×10^{-11}	–	–	3.421×10^{-11}	2	5 ^a	*
C_116	I-HC ₃ + HO → I-HC ₃ R + H ₂ O	2.701×10^{-12}	–	–	2.701×10^{-12}	2	5 ^a	*
C_117	I-HC ₃ + O ³ P → IPROD-10	8.743×10^{-11}	–	–	8.743×10^{-11}	2	5 ^a	*

Tableau 39 – Mécanisme de l'iode organique (IRACM) – Données cinétiques, (*a* : incertitude arbitraire, * : ce travail) (suite)

Noms	Réactions	k_0 [cm ³ .molec ⁻¹].s ⁻¹	E_a J.mol ⁻¹	α	$k(298\text{ K})$ $k_0.T^\alpha.e^{(-E_a/RT)}$	<i>n</i>	Incert.	Réf.
C_118	I-HC ₃ → HI + OLT	1.430 × 10 ⁻¹⁵	–	–	1.430 × 10 ⁻¹⁵	1	5 ^a	*
C_119	I-HC ₃ R → I + HC ₃	3.310 × 10 ⁻¹¹	6.735 × 10 ⁺⁰⁴	–	5.184 × 10 ⁻²³	1	5	[107]
C_120	I-HC ₅ → HI + OLI	2.000 × 10 ⁺¹³	1.790 × 10 ⁺⁰⁵	–	8.429 × 10 ⁻¹⁹	1	2	[62]
C_121	I-MO ₂ + H → I-CH ₄ + HO	1.600 × 10 ⁻¹⁰	–	–	1.600 × 10 ⁻¹⁰	2	5 ^a	[102]
C_122	I-MO ₂ + HO → I-HC ₃ + O ₂	1.000 × 10 ⁻¹⁰	–	–	1.000 × 10 ⁻¹⁰	2	5 ^a	[102]
C_123	I-MR + H → I-CH ₄	2.076 × 10 ⁻⁰⁴	–	-1.80	7.306 × 10 ⁻⁰⁹	2	5 ^a	[102]
C_124	I-MR + HO ₂ → I-CH ₄ + O ₂	5.997 × 10 ⁻¹²	–	–	5.997 × 10 ⁻¹²	2	5 ^a	[102]
C_125	I-MR + NO ₂ → IPROD-11	8.515 × 10 ⁻⁰⁸	–	-1.45	2.201 × 10 ⁻¹¹	2	1.2	[108]
C_126	I-MR + O ₂ → 0.2 IO + 0.8 I-MO ₂ + 0.2 HCHO	2.001 × 10 ⁻¹²	–	–	2.001 × 10 ⁻¹²	2	1.25	[109, 110]
C_127	I-OLT + HO → IPROD-12	6.002 × 10 ⁻¹¹	–	–	6.002 × 10 ⁻¹¹	2	2 ^a	[111]
C_128	I-OLT + NO ₃ → IPROD-13	3.921 × 10 ⁻¹⁴	–	–	3.921 × 10 ⁻¹⁴	2	1.1	[112]
C_129	I-OLT + O ₃ → IPROD-14	8.173 × 10 ⁻¹⁴	2.487 × 10 ⁺⁰⁴	–	3.574 × 10 ⁻¹⁸	2	1.26	[113]
C_130	I-OLT → I + OLTR	2.820 × 10 ⁺¹⁴	1.790 × 10 ⁺⁰⁵	–	1.189 × 10 ⁻¹⁷	1	2.51	[114]
C_131	I-TOL → I + TOLR	6.030 × 10 ⁺¹⁴	1.810 × 10 ⁺⁰⁵	–	1.134 × 10 ⁻¹⁷	1	1.26	[115]
C_132	I ₂ -CH ₄ + NO ₃ → IPROD-15	4.001 × 10 ⁻¹³	–	–	4.001 × 10 ⁻¹³	2	1.3	[116]
C_133	I ₂ -CH ₄ + O ³ P → IPROD-16	7.363 × 10 ⁻¹¹	–	–	7.363 × 10 ⁻¹¹	2	1.05	[92]
C_134	I ₂ -CH ₄ → I + I-MR	1.000 × 10 ⁺¹⁶	1.880 × 10 ⁺⁰⁵	–	1.115 × 10 ⁻¹⁷	1	5 ^a	[117]
C_135	I ₂ -ETE → I ₂ + HC ₃	3.110 × 10 ⁺¹²	1.920 × 10 ⁺⁰⁵	–	6.901 × 10 ⁻²²	1	5 ^a	[118]
C_136	I ₃ -CH ₄ → I + I ₂ -MR	1.000 × 10 ⁺¹³	1.550 × 10 ⁺⁰⁵	–	6.784 × 10 ⁻¹⁵	1	5 ^a	[119]
C_201	HI + I-MR → I + I-CH ₄	1.691 × 10 ⁻¹²	-1.600 × 10 ⁺⁰³	–	3.225 × 10 ⁻¹²	2	1.25	[120]
C_202	I + I-ALD → I ₂ + ALDR	1.320 × 10 ⁻¹⁰	6.111 × 10 ⁺⁰⁴	–	2.566 × 10 ⁻²¹	2	5 ^a	[121]
C_203	I + I-CH ₄ → I ₂ + MR	4.261 × 10 ⁻¹⁶	8.564 × 10 ⁺⁰⁴	1.90	2.087 × 10 ⁻²⁶	2	1.02	[93]

Tableau 39 – Mécanisme de l'iode organique (IRACM) – Données cinétiques, (*a* : incertitude arbitraire, * : ce travail) (suite)

Noms	Réactions	k_0 [cm ³ .molec ⁻¹].s ⁻¹	E_a J.mol ⁻¹	α	$k(298\text{ K})$ $k_0.T^\alpha.e^{(-E_a/RT)}$	<i>n</i>	Incert.	Réf.
C_204	I + I-CSL → I ₂ + CSLR	3.801 × 10 ⁻¹⁰	1.190 × 10 ⁺⁰⁵	–	5.267 × 10 ⁻³¹	2	1.1	[67]
C_205	I + I-DIEN → I ₂ + DIENR	2.091 × 10 ⁻¹²	1.700 × 10 ⁺⁰³	–	1.053 × 10 ⁻¹²	2	3.16	[62]
C_206	I + I-ETH → I ₂ + ETHR	1.691 × 10 ⁻¹⁰	7.150 × 10 ⁺⁰⁴	–	4.960 × 10 ⁻²³	2	2	[122]
C_207	I + I-HC ₃ → 0.44 HI + 0.44 I + 0.44 OLI + 0.56 I ₂ + 0.56 HC ₃ R	4.432 × 10 ⁻²⁰	–	–	4.432 × 10 ⁻²⁰	2	5 ^a	*
C_208	I + I-HC ₅ → I ₂ + HC ₅ R	8.323 × 10 ⁻¹⁰	7.117 × 10 ⁺⁰⁴	–	2.790 × 10 ⁻²²	2	2	[62]
C_209	I + I-MR → I ₂ -CH ₄	1.330 × 10 ⁻¹⁰	–	–	1.330 × 10 ⁻¹⁰	2	1.5	[125]
C_210	I + I-OP ₁ → IPROD-17	1.501 × 10 ⁻¹⁰	–	–	1.501 × 10 ⁻¹⁰	2	1.5 ^a	[80]
C_211	I + I-TOL → I ₂ + TOLR	9.333 × 10 ⁻¹³	1.463 × 10 ⁺⁰⁴	–	2.545 × 10 ⁻¹⁵	2	3.16	[83]
C_212	I + I ₂ -CH ₄ → I ₂ + I-MR	4.682 × 10 ⁻¹⁰	6.319 × 10 ⁺⁰⁴	–	3.930 × 10 ⁻²¹	2	1.51	[126]
C_213	I + I ₂ -ETE → IPROD-18	1.180 × 10 ⁻¹²	4.606 × 10 ⁺⁰⁴	–	9.968 × 10 ⁻²¹	2	1.32	[127]
C_214	I + I ₂ -HC ₃ → I ₂ + I-HC ₃ R	1.661 × 10 ⁻¹⁰	8.156 × 10 ⁺⁰⁴	–	8.402 × 10 ⁻²⁵	2	2 ^a	[74]
C_215	I + I ₃ -CH ₄ → I ₂ + I ₂ -MR	9.333 × 10 ⁻¹⁰	4.033 × 10 ⁺⁰⁴	–	7.961 × 10 ⁻¹⁷	2	1.5	[128]
C_216	I ₂ + I-HC ₃ R → I + I ₂ -HC ₃	5.252 × 10 ⁻¹²	2.090 × 10 ⁺⁰³	–	2.259 × 10 ⁻¹²	2	5 ^a	[74]
C_217	I ₂ + I-MR → I + I ₂ -CH ₄	3.321 × 10 ⁻¹⁰	–	–	3.321 × 10 ⁻¹⁰	2	1.05	[125]
C_218	IO + I-CH ₄ → HOI + I-MR	8.226 × 10 ⁻²²	2.676 × 10 ⁺⁰⁴	2.48	2.295 × 10 ⁻²⁰	2	2 ^a	[129]
C_301	I-MO ₂ + I-MO ₂ → I-HC ₃ + 0.5 I-HC ₃ R + 0.5 I-HCHO + O ₂	9.003 × 10 ⁻¹¹	–	–	9.003 × 10 ⁻¹¹	2	5 ^a	*
C_302	I-MR + I-MR → I ₂ -ETH	4.001 × 10 ⁻¹¹	–	–	4.001 × 10 ⁻¹¹	2	5 ^a	*
C_401	HI + ALDR → I + ALD	2.251 × 10 ⁻¹²	6.270 × 10 ⁺⁰³	–	1.792 × 10 ⁻¹³	2	5 ^a	[121]
C_402	HI + CSLR → I + CSL	2.891 × 10 ⁻¹²	1.670 × 10 ⁺⁰³	–	1.473 × 10 ⁻¹²	2	5 ^a	[67]
C_403	HI + DIENR → I + DIEN	5.252 × 10 ⁻¹⁴	4.180 × 10 ⁺⁰³	–	9.719 × 10 ⁻¹⁵	2	3.16	[62]
C_404	HI + ETER → I + ETE	7.263 × 10 ⁻¹²	-3.190 × 10 ⁺⁰³	–	2.632 × 10 ⁻¹¹	2	1.3	[131]

Tableau 39 – Mécanisme de l'iode organique (IRACM) – Données cinétiques, (*a* : incertitude arbitraire, * : ce travail) (suite)

Noms	Réactions	k_0 [cm ³ .molec ⁻¹].s ⁻¹	E_a J.mol ⁻¹	α	$k(298\text{ K})$ $k_0.T^\alpha.e^{(-E_a/RT)}$	<i>n</i>	Incert.	Réf.
C_405	HI + ETHR → I + ETH	4.572 × 10 ⁻¹²	-3.190 × 10 ⁺⁰³	-	1.657 × 10 ⁻¹¹	2	1.2	[131]
C_406	HI + HC ₃ R → I + HC ₃	1.250 × 10 ⁻¹⁰	-	-	1.250 × 10 ⁻¹⁰	2	5 ^a	*
C_407	HI + HC ₅ R → I + HC ₅	6.612 × 10 ⁻¹²	4.180 × 10 ⁺⁰³	-	1.224 × 10 ⁻¹²	2	3.16	[62]
C_408	HI + HCHOR → I + HCHO	3.091 × 10 ⁻¹²	8.200 × 10 ⁺⁰²	-	2.220 × 10 ⁻¹²	2	1.02	[133]
C_409	HI + MR → I + CH ₄	4.472 × 10 ⁻¹²	-1.200 × 10 ⁺⁰²	-	4.693 × 10 ⁻¹²	2	5	[131]
C_410	HI + OLIR → I + OLI	1.661 × 10 ⁻¹²	4.180 × 10 ⁺⁰³	-	3.073 × 10 ⁻¹³	2	3.16	[62]
C_411	HI + OLTR → I + OLT	1.691 × 10 ⁻¹¹	2.045 × 10 ⁺⁰⁴	-	4.401 × 10 ⁻¹⁵	2	2	[134]
C_412	HI + TOLR → I + TOL	2.961 × 10 ⁻¹⁴	6.270 × 10 ⁺⁰³	-	2.357 × 10 ⁻¹⁵	2	3.16	[83]
C_413	I + CSLR → I-CSL	2.491 × 10 ⁻¹¹	-	-	2.491 × 10 ⁻¹¹	2	5 ^a	[135]
C_414	I + ETER → I-ETE	7.313 × 10 ⁻¹²	4.180 × 10 ⁺⁰³	-	1.353 × 10 ⁻¹²	2	2 ^a	[136]
C_415	I + ETHR → I-ETH	1.160 × 10 ⁻¹¹	-	-	1.160 × 10 ⁻¹¹	2	1.57	[125]
C_416	I + HC ₃ R → HI + HCHO	8.503 × 10 ⁻¹¹	-	-	8.503 × 10 ⁻¹¹	2	1.27	[137]
C_417	I + MR → I-CH ₄	9.964 × 10 ⁻¹²	-	-	9.964 × 10 ⁻¹²	2	1.5	[125]
C_418	I + OLTR → I-OLT	1.601 × 10 ⁻¹⁰	-	-	1.601 × 10 ⁻¹⁰	2	1.38	[138]
C_419	I + TOLR → I-TOL	8.323 × 10 ⁻¹¹	-	-	8.323 × 10 ⁻¹¹	2	5 ^a	[115]
C_420	I ₂ + ALDR → I + I-ALD	6.612 × 10 ⁻¹²	-	-	6.612 × 10 ⁻¹²	2	5 ^a	[121]
C_421	I ₂ + CSLR → I + I-CSL	9.133 × 10 ⁻¹²	-	-	9.133 × 10 ⁻¹²	2	5 ^a	[67]
C_422	I ₂ + DIENR → I + I-DIEN	2.091 × 10 ⁻¹³	-	-	2.091 × 10 ⁻¹³	2	3.16	[62]
C_423	I ₂ + ETHR → I + I-ETH	5.002 × 10 ⁻¹¹	-	-	5.002 × 10 ⁻¹¹	2	1.2	[139]
C_424	I ₂ + HC ₃ R → I + I-HC ₃	8.303 × 10 ⁻¹¹	-	-	8.303 × 10 ⁻¹¹	2	5 ^a	*
C_425	I ₂ + HC ₅ R → I + I-HC ₅	2.091 × 10 ⁻¹¹	-	-	2.091 × 10 ⁻¹¹	2	3.16	[62]
C_426	I ₂ + MR → I + I-CH ₄	5.802 × 10 ⁻¹²	-	-	5.802 × 10 ⁻¹²	2	1.43	[125]

Tableau 39 – Mécanisme de l'iode organique (IRACM) – Données cinétiques, (*a* : incertitude arbitraire, * : ce travail) (suite)

Noms	Réactions	k_0 [cm ³ .molec ⁻¹].s ⁻¹	E_a J.mol ⁻¹	α	$k(298\text{ K})$ $k_0.T^\alpha.e^{(-E_a/RT)}$	<i>n</i>	Incert.	Réf.
C_427	I ₂ + OLIR → I + I-OLI	5.252×10 ⁻¹²	–	–	5.252×10 ⁻¹²	2	3.16	[62]
C_428	I ₂ + OLTR → I + I-OLT	1.200×10 ⁻¹¹	–	–	1.200×10 ⁻¹¹	2	1.5	[138]
C_429	I ₂ + TOLR → I + I-TOL	9.333×10 ⁻¹⁴	–	–	9.333×10 ⁻¹⁴	2	3.16	[83]
C_430	IO + HC ₃ R → HOI + HCHO	4.001×10 ⁻¹¹	–	–	4.001×10 ⁻¹¹	2	1.5	[137]
C_501	I-CH ₄ + MR → I-MR + CH ₄	1.050×10 ⁻¹²	5.064×10 ⁺⁰⁴	–	1.397×10 ⁻²¹	2	5 ^a	[117]
C_502	I-CSL + CSLR → IPROD-19	2.001×10 ⁻¹¹	–	–	2.001×10 ⁻¹¹	2	2	[141]
C_503	I-CSL + MR → I-CH ₄ + CSLR	6.257×10 ⁻¹¹	5.396×10 ⁺⁰⁴	–	2.179×10 ⁻²⁰	2	5 ^a	[142]
C_504	I-ETH + MR → I-CH ₄ + ETHR	1.320×10 ⁻¹²	3.093×10 ⁺⁰⁴	–	5.004×10 ⁻¹⁸	2	2	[143]
C_505	I-HC ₃ + MR → I-CH ₄ + HC ₃ R	5.002×10 ⁻¹⁸	–	–	5.002×10 ⁻¹⁸	2	5 ^a	*
C_506	I-MR + MR → I-ETH	5.232×10 ⁻¹¹	–	–	5.232×10 ⁻¹¹	2	5 ^a	[117]
C_507	I ₂ -CH ₄ + MR → I-CH ₄ + I-MR	1.168×10 ⁻⁰⁷	5.396×10 ⁺⁰⁴	–	4.069×10 ⁻¹⁷	2	5 ^a	[142]
C_601	ALDR → CO + ETER	3.480×10 ⁺¹²	1.140×10 ⁺⁰⁵	0.63	1.313×10 ⁻⁰⁶	1	1	[144]
C_602	O ₂ + ALDR → 0.47 ACO ₃ + 0.53 TCO ₃	1.070×10 ⁻¹¹	–	–	1.070×10 ⁻¹¹	2	5 ^a	*
C_603	O ₂ + CSLR → CSLP	5.832×10 ⁻¹²	–	–	5.832×10 ⁻¹²	2	1	[147]
C_604	O ₂ + ETER → ETEP	1.000×10 ⁻¹¹	–	–	1.000×10 ⁻¹¹	2	1.2	[148]
C_605	O ₂ + ETHR → ETHP	8.003×10 ⁻¹²	–	–	8.003×10 ⁻¹²	2	1.13	[149]
C_606	O ₂ + HC ₃ R → 0.87 HC ₃ P + 0.13 HO ₂ + 0.13 HCHO	6.322×10 ⁻¹¹	–	–	6.322×10 ⁻¹¹	2	5 ^a	*
C_607	O ₂ + HC ₅ R → HC ₅ P	1.691×10 ⁻¹¹	–	–	1.691×10 ⁻¹¹	2	5 ^a	*
C_608	O ₂ + HCHOR → HO ₂ + CO	5.202×10 ⁻¹¹	–	–	5.202×10 ⁻¹¹	2	1	[155]
C_609	O ₂ + KETR → 0.32 ACO ₃ + 0.68 KETP	2.201×10 ⁻¹²	–	–	2.201×10 ⁻¹²	2	5 ^a	*
C_610	O ₂ + MR → MO ₂	1.791×10 ⁻¹²	–	–	1.791×10 ⁻¹²	2	1.17	[149]

Tableau 39 – Mécanisme de l'iode organique (IRACM) – Données cinétiques, (*a* : incertitude arbitraire, * : ce travail) (suite)

Noms	Réactions	k_0 [cm ³ .molec ⁻¹].s ⁻¹	E_a J.mol ⁻¹	α	$k(298\text{ K})$ $k_0.T^\alpha.e^{(-E_a/RT)}$	<i>n</i>	Incert.	Réf.	
C_611	O ₂ + OLIR → OLIP	4.312 × 10 ⁻¹⁵	–	–	4.312 × 10 ⁻¹⁵	2	1	[158]	
C_612	O ₂ + OLTR → OLTP	2.091 × 10 ⁻¹²	–	–	2.091 × 10 ⁻¹²	2	5 ^a	*	
C_613	O ₂ + ORA ₁ R → CO ₂ + HO ₂	2.091 × 10 ⁻¹²	–	–	2.091 × 10 ⁻¹²	2	5 ^a	[160]	
C_614	O ₂ + TOLR → TOLP	7.373 × 10 ⁻¹³	–	–	7.373 × 10 ⁻¹³	2	1.3	[161]	
Réactions de photolyse									
D_001	I ₂ -CH ₄ + <i>hν</i> → I + I-MR	–	–	–	–	1	–	[40]	
D_002	I-CH ₄ + <i>hν</i> → I + MR	–	–	–	–	1	–	[40]	

C.2.2 Paramètres de photolyse

Tableau 40 – Mécanisme de l'iode organique (IRACM) – Paramètres de photolyse

λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ
D_001 : I₂-CH₄ → I + I-MR											
300.0	3.57×10^{-18}	1.00	320.0	2.44×10^{-18}	1.00	340.0	8.33×10^{-19}	1.00	360.0	1.09×10^{-19}	1.00
305.0	3.38×10^{-18}	1.00	325.0	2.03×10^{-18}	1.00	345.0	5.37×10^{-19}	1.00	365.0	6.05×10^{-20}	1.00
310.0	3.14×10^{-18}	1.00	330.0	1.61×10^{-18}	1.00	350.0	3.26×10^{-19}	1.00	370.0	3.40×10^{-20}	1.00
315.0	2.80×10^{-18}	1.00	335.0	1.20×10^{-18}	1.00	355.0	1.92×10^{-19}	1.00			
D_002 : I-CH₄ → I + MR											
300.0	2.03×10^{-20}	1.00	315.0	3.56×10^{-21}	1.00	330.0	7.00×10^{-22}	1.00	345.0	1.27×10^{-22}	1.00
305.0	1.09×10^{-20}	1.00	320.0	2.15×10^{-21}	1.00	335.0	3.30×10^{-22}	1.00	350.0	6.70×10^{-23}	1.00
310.0	6.19×10^{-21}	1.00	325.0	1.24×10^{-21}	1.00	340.0	2.30×10^{-22}	1.00	355.0	2.60×10^{-23}	1.00

C.3 Mécanisme RACM

C.3.1 Liste des réactions

Tableau 41 – Mécanisme RACM – Données cinétiques [36]

Noms	Réactions	$k(298\text{ K})$ [cm ³ .molec ⁻¹].s ⁻¹]	n
<i>Réactions de photolyse</i>			
RA_001	NO ₂ + hν → NO + O ³ P	-	1
RA_002	O ₃ + hν → O ¹ D + O ₂	-	1
RA_003	O ₃ + hν → O ₂ + O ³ P	-	1
RA_004	HONO + hν → HO + NO	-	1
RA_005	HNO ₃ + hν → HO + NO ₂	-	1
RA_006	HNO ₄ + hν → 0.35 HO + 0.65 HO ₂ + 0.65 NO ₂ + 0.35 NO ₃	-	1
RA_007	NO ₃ + hν → NO + O ₂	-	1
RA_008	NO ₃ + hν → NO ₂ + O ³ P	-	1
RA_009	H ₂ O ₂ + hν → HO + HO	-	1
RA_010	HCHO + hν → CO + H ₂	-	1
RA_011	HCHO + hν → CO + HO ₂ + HO ₂	-	1
RA_012	ALD + hν → CO + HO ₂ + MO ₂	-	1
RA_013	OP ₁ + hν → HCHO + HO + HO ₂	-	1
RA_014	OP ₂ + hν → ALD + HO + HO ₂	-	1
RA_015	PAA + hν → HO + MO ₂	-	1
RA_016	KET + hν → ACO ₃ + ETHP	-	1
RA_017	GLY + hν → 1.87 CO + 0.13 HCHO	-	1
RA_018	GLY + hν → CO + HCHO + HO ₂	-	1

Tableau 41 – Mécanisme RACM – Données cinétiques [36] (suite)

Noms	Réactions	$k(298\text{ K})$ [cm ³ .molec ⁻¹] ⁽ⁿ⁻¹⁾ .s ⁻¹	n
RA_019	MGLY + $h\nu$ → ACO ₃ + CO + HO ₂	-	1
RA_020	DCB + $h\nu$ → HO ₂ + TCO ₃	-	1
RA_021	ONIT + $h\nu$ → 0.2 ALD + HO ₂ + 0.8 KET + NO ₂	-	1
RA_022	MACR + $h\nu$ → ACO ₃ + CO + HCHO + HO ₂	-	1
RA_023	HKET + $h\nu$ → ACO ₃ + HCHO + HO ₂	-	1
Réactions thermiques			
RA_024	O ₂ + O ³ P → O ₃	1.50×10^{-14}	2
RA_025	O ₃ + O ³ P → O ₂ + O ₂	7.96×10^{-15}	2
RA_026	N ₂ + O ¹ D → O ³ P + N ₂	2.60×10^{-11}	2
RA_027	O ¹ D + O ₂ → O ³ P + O ₂	4.05×10^{-11}	2
RA_028	H ₂ O + O ¹ D → HO + HO	2.20×10^{-10}	2
RA_029	HO + O ₃ → HO ₂ + O ₂	6.83×10^{-14}	2
RA_030	HO ₂ + O ₃ → HO + O ₂ + O ₂	2.05×10^{-15}	2
RA_031	HO + HO ₂ → H ₂ O + O ₂	1.11×10^{-10}	2
RA_032	H ₂ O ₂ + HO → HO ₂ + H ₂ O	1.70×10^{-12}	2
RA_033	HO ₂ + HO ₂ → H ₂ O ₂ + O ₂	2.92×10^{-12}	2
RA_034	H ₂ O + HO ₂ + HO ₂ → H ₂ O ₂ + O ₂ + H ₂ O	6.59×10^{-30}	3
RA_035	NO + O ³ P → NO ₂	1.66×10^{-12}	2
RA_036	NO ₂ + O ³ P → NO + O ₂	9.72×10^{-12}	2
RA_037	NO ₂ + O ³ P → NO ₃	1.58×10^{-12}	2
RA_038	HO + NO → HONO	4.87×10^{-12}	2
RA_039	HO + NO ₂ → HNO ₃	1.15×10^{-11}	2

Tableau 41 – Mécanisme RACM – Données cinétiques [36] (suite)

Noms	Réactions	$k(298\text{ K})$ [cm ³ .molec ⁻¹] ⁽ⁿ⁻¹⁾ .s ⁻¹	n
RA_040	HO + NO ₃ → HO ₂ + NO ₂	2.20×10^{-11}	2
RA_041	HO ₂ + NO → HO + NO ₂	8.56×10^{-12}	2
RA_042	HO ₂ + NO ₂ → HNO ₄	1.39×10^{-12}	2
RA_043	HNO ₄ → HO ₂ + NO ₂	8.62×10^{-02}	1
RA_044	HO ₂ + NO ₃ → 0.7 HO + 0.3 HNO ₃ + 0.7 NO ₂ + O ₂	3.50×10^{-12}	2
RA_045	HO + HONO → NO ₂ + H ₂ O	4.86×10^{-12}	2
RA_046	HO + HNO ₃ → NO ₃ + H ₂ O	1.47×10^{-13}	2
RA_047	HNO ₄ + HO → NO ₂ + O ₂ + H ₂ O	4.65×10^{-12}	2
RA_048	NO + O ₃ → NO ₂ + O ₂	1.82×10^{-14}	2
RA_049	NO ₂ + O ₃ → NO ₃ + O ₂	3.23×10^{-17}	2
RA_050	NO + NO + O ₂ → NO ₂ + NO ₂	1.95×10^{-38}	3
RA_051	NO + NO ₃ → NO ₂ + NO ₂	2.65×10^{-11}	2
RA_052	NO ₂ + NO ₃ → NO + NO ₂ + O ₂	6.56×10^{-16}	2
RA_053	NO ₂ + NO ₃ → N ₂ O ₅	1.27×10^{-12}	2
RA_054	N ₂ O ₅ → NO ₂ + NO ₃	4.36×10^{-02}	1
RA_055	NO ₃ + NO ₃ → NO ₂ + NO ₂ + O ₂	2.29×10^{-16}	2
RA_056	H ₂ + HO → HO ₂ + H ₂ O	6.69×10^{-15}	2
RA_057	HO + SO ₂ → HO ₂ + SULF	8.89×10^{-13}	2
RA_058	CO + HO → HO ₂ + CO ₂	2.40×10^{-13}	2
RA_059	ISO + O ³ P → 0.01 CO + 0.13 DCB + 0.05 HCHO + 0.02 HO + 0.28 HO ₂ + 0.86 OLT + 0.15 XO ₂	6.00×10^{-11}	2
RA_060	MACR + O ³ P → ALD	1.66×10^{-11}	2
RA_061	CH ₄ + HO → MO ₂ + H ₂ O	6.86×10^{-15}	2
RA_062	ETH + HO → ETHP + H ₂ O	2.57×10^{-13}	2

Tableau 41 – Mécanisme RACM – Données cinétiques [36] (suite)

Noms	Réactions	$k(298\text{ K})$ [cm ³ .molec ⁻¹] ⁽ⁿ⁻¹⁾ .s ⁻¹	n
RA_063	HC ₃ + HO → 0.335 ALD + 0.036 CO + 0.036 GLY + 0.583 HC ₃ P + 0.01 HCHO + 0.036 HO + 0.381 HO ₂ + 0.036 ORA ₁ + H ₂ O	2.20×10^{-12}	2
RA_064	HC ₅ + HO → 0.75 HC ₅ P + 0.25 HO ₂ + 0.25 KET + H ₂ O	4.77×10^{-12}	2
RA_065	HC ₈ + HO → 0.025 ALD + 0.951 HC ₈ P + 0.024 HKET + 0.049 HO ₂ + H ₂ O	1.08×10^{-11}	2
RA_066	ETE + HO → ETEP	8.52×10^{-12}	2
RA_067	HO + OLT → OLTP	3.06×10^{-11}	2
RA_068	HO + OLI → OLIP	7.12×10^{-11}	2
RA_069	DIEN + HO → ISOP	6.65×10^{-11}	2
RA_070	HO + ISO → ISOP	1.01×10^{-10}	2
RA_071	API + HO → APIP	5.37×10^{-11}	2
RA_072	HO + LIM → LIMP	1.71×10^{-10}	2
RA_073	HO + TOL → 0.9 ADDT + 0.1 HO ₂ + 0.1 XO ₂	5.96×10^{-12}	2
RA_074	HO + XYL → 0.9 ADDX + 0.1 HO ₂ + 0.1 XO ₂	2.40×10^{-11}	2
RA_075	CSL + HO → 0.85 ADDC + 0.05 HO ₂ + 0.1 PHO + 0.05 XO ₂	6.00×10^{-11}	2
RA_076	HCHO + HO → CO + HO ₂ + H ₂ O	1.00×10^{-11}	2
RA_077	ALD + HO → ACO ₃ + H ₂ O	1.69×10^{-11}	2
RA_078	HO + KET → KETP + H ₂ O	6.87×10^{-13}	2
RA_079	HKET + HO → HO ₂ + MGLY + H ₂ O	3.00×10^{-12}	2
RA_080	GLY + HO → CO + CO + HO ₂ + H ₂ O	1.14×10^{-11}	2
RA_081	HO + MGLY → ACO ₃ + CO + H ₂ O	1.72×10^{-11}	2
RA_082	HO + MACR → 0.41 CO + 0.08 HCHO + 0.41 HKET + 0.49 HO ₂ + 0.08 MGLY + 0.51 TCO ₃ + 0.49 XO ₂	3.35×10^{-11}	2
RA_083	DCB + HO → 0.15 GLY + 0.5 HO ₂ + 0.15 MGLY + 0.5 TCO ₃ + 0.35 UDD + 0.5 XO ₂	5.04×10^{-11}	2
RA_084	HO + UDD → 0.88 ALD + HO ₂ + 0.12 KET	2.70×10^{-10}	2

Tableau 41 – Mécanisme RACM – Données cinétiques [36] (suite)

Noms	Réactions	$k(298\text{ K})$ [cm ³ .molec ⁻¹] ⁽ⁿ⁻¹⁾ .s ⁻¹	n
RA_085	HO + OP ₁ → 0.35 HCHO + 0.35 HO + 0.65 MO ₂	5.54×10^{-12}	2
RA_086	HO + OP ₂ → 0.08 ALD + 0.44 HC ₃ P + 0.49 HO + 0.41 KET + 0.07 XO ₂	6.43×10^{-12}	2
RA_087	HO + PAA → 0.65 ACO ₃ + 0.35 HCHO + 0.35 HO ₂ + 0.35 XO ₂	5.54×10^{-12}	2
RA_088	HO + PAN → HCHO + NO ₃ + XO ₂ + H ₂ O	4.00×10^{-14}	2
RA_089	HO + TPAN → 0.4 HCHO + 0.6 HKET + 0.4 HO ₂ + 0.6 NO ₃ + 0.4 PAN + XO ₂	1.74×10^{-12}	2
RA_090	HO + ONIT → HC ₃ P + NO ₂ + H ₂ O	2.22×10^{-12}	2
RA_091	HCHO + NO ₃ → CO + HO ₂ + HNO ₃	5.79×10^{-16}	2
RA_092	ALD + NO ₃ → ACO ₃ + HNO ₃	2.38×10^{-15}	2
RA_093	GLY + NO ₃ → CO + CO + HO ₂ + HNO ₃	4.94×10^{-15}	2
RA_094	MGLY + NO ₃ → ACO ₃ + CO + HNO ₃	2.38×10^{-15}	2
RA_095	MACR + NO ₃ → 0.8 CO + 0.2 HNO ₃ + 0.8 OLNN + 0.2 TCO ₃	5.00×10^{-15}	2
RA_096	DCB + NO ₃ → 0.25 ALD + 0.25 GLY + 0.5 HO ₂ + 0.5 HNO ₃ + 0.03 KET + 0.25 MGLY + 0.5 NO ₂ + 0.5 TCO ₃ + 0.5 XO ₂	1.00×10^{-14}	2
RA_097	CSL + NO ₃ → HNO ₃ + PHO	2.20×10^{-11}	2
RA_098	ETE + NO ₃ → 0.2 OLND + 0.8 OLNN	2.05×10^{-16}	2
RA_099	NO ₃ + OLT → 0.57 OLND + 0.43 OLNN	3.95×10^{-14}	2
RA_100	NO ₃ + OLI → 0.89 OLND + 0.11 OLNN	3.91×10^{-12}	2
RA_101	DIEN + NO ₃ → 0.9 MACR + 0.1 OLND + 0.9 OLNN	1.00×10^{-13}	2
RA_102	ISO + NO ₃ → 0.9 MACR + 0.1 OLND + 0.9 OLNN	8.96×10^{-13}	2
RA_103	API + NO ₃ → 0.9 OLND + 0.1 OLNN	6.16×10^{-12}	2
RA_104	LIM + NO ₃ → 0.87 OLND + 0.13 OLNN	1.22×10^{-11}	2
RA_105	NO ₃ + TPAN → 0.4 HCHO + 0.4 NO ₂ + 0.6 NO ₃ + 0.6 ONIT + 0.4 PAN + XO ₂	4.11×10^{-15}	2
RA_106	ETE + O ₃ → 0.43 CO + 0.13 H ₂ + HCHO + 0.12 HO + 0.26 HO ₂ + 0.37 ORA ₁	1.59×10^{-18}	2

Tableau 41 – Mécanisme RACM – Données cinétiques [36] (suite)

Noms	Réactions	$k(298\text{ K})$ [cm ³ ·molec ⁻¹] ⁽ⁿ⁻¹⁾ ·s ⁻¹	<i>n</i>
RA_107	O ₃ + OLT → 0.44 ALD + 0.06 CH ₄ + 0.37 CO + 0.03 ETH + 0.1 ETHP + 0.05 H ₂ + 0.006 H ₂ O ₂ + 0.64 HCHO + 0.4 HO + 0.25 HO ₂ + 0.03 KET + 0.03 KETP + 0.19 MO ₂ + 0.14 ORA ₁ + 0.1 ORA ₂	1.03 × 10 ⁻¹⁷	2
RA_108	O ₃ + OLI → 0.99 ALD + 0.07 CH ₄ + 0.3 CO + 0.06 ETH + 0.18 ETHP + 0.011 H ₂ O ₂ + 0.02 HCHO + 0.63 HO + 0.22 HO ₂ + 0.16 KET + 0.12 KETP + 0.23 MO ₂ + 0.14 ORA ₂	2.58 × 10 ⁻¹⁶	2
RA_109	DIEN + O ₃ → 0.15 ACO ₃ + 0.36 CO + 0.05 H ₂ + 0.001 H ₂ O ₂ + 0.9 HCHO + 0.28 HO + 0.3 HO ₂ + 0.02 KETP + 0.39 MACR + 0.03 MO ₂ + 0.09 O ³ P + 0.35 OLT + 0.15 ORA ₁ + 0.13 XO ₂	6.33 × 10 ⁻¹⁸	2
RA_110	ISO + O ₃ → 0.15 ACO ₃ + 0.36 CO + 0.05 H ₂ + 0.001 H ₂ O ₂ + 0.9 HCHO + 0.28 HO + 0.3 HO ₂ + 0.02 KETP + 0.39 MACR + 0.03 MO ₂ + 0.09 O ³ P + 0.35 OLT + 0.15 ORA ₁ + 0.13 XO ₂	1.28 × 10 ⁻¹⁷	2
RA_111	API + O ₃ → 0.65 ALD + 0.14 CO + 0.2 ETHP + 0.02 H ₂ O ₂ + 0.85 HO + 0.1 HO ₂ + 0.53 KET + 0.42 KETP	8.66 × 10 ⁻¹⁷	2
RA_112	LIM + O ₃ → 0.14 CO + 0.16 ETHP + 0.02 H ₂ O ₂ + 0.04 HCHO + 0.85 HO + 0.1 HO ₂ + 0.42 KETP + 0.79 MACR + 0.46 OLT + 0.01 ORA ₁ + 0.07 ORA ₂	2.00 × 10 ⁻¹⁶	2
RA_113	MACR + O ₃ → 0.13 ACO ₃ + 0.54 CO + 0.08 H ₂ + 0.4 HCHO + 0.07 HO + 0.29 HO ₂ + 0.6 MGLY + 0.13 OP ₂ + 0.22 ORA ₁ + 0.13 ORA ₂	1.14 × 10 ⁻¹⁸	2
RA_114	DCB + O ₃ → 0.28 ACO ₃ + 0.16 ALD + 0.66 CO + 0.5 GLY + 0.21 HO + 0.29 HO ₂ + 0.62 MGLY + 0.11 ORA ₁ + 0.21 ORA ₂ + 0.11 PAA	2.00 × 10 ⁻¹⁸	2
RA_115	O ₃ + TPAN → 0.7 ACO ₃ + 0.13 CO + 0.04 H ₂ + 0.7 HCHO + 0.036 HO + 0.08 HO ₂ + 0.7 NO ₂ + 0.11 ORA ₁ + 0.3 PAN	8.19 × 10 ⁻¹⁸	2
RA_116	NO ₂ + PHO → 0.1 CSL + ONIT	2.00 × 10 ⁻¹¹	2
RA_117	HO ₂ + PHO → CSL	1.00 × 10 ⁻¹¹	2
RA_118	ADDT + NO ₂ → CSL + HONO	3.60 × 10 ⁻¹¹	2
RA_119	ADDT + O ₂ → 0.02 CSL + 0.02 HO ₂ + 0.98 TOLP	5.52 × 10 ⁻¹⁶	2
RA_120	ADDT + O ₃ → CSL + HO	5.00 × 10 ⁻¹¹	2
RA_121	ADDX + NO ₂ → CSL + HONO	3.60 × 10 ⁻¹¹	2
RA_122	ADDX + O ₂ → 0.02 CSL + 0.02 HO ₂ + 0.98 XYLP	5.52 × 10 ⁻¹⁶	2

Tableau 41 – Mécanisme RACM – Données cinétiques [36] (suite)

Noms	Réactions	$k(298\text{ K})$ [cm ³ .molec ⁻¹] ⁽ⁿ⁻¹⁾ .s ⁻¹	n
RA_123	ADDX + O ₃ → CSL + HO	1.00×10^{-11}	2
RA_124	ADDC + NO ₂ → CSL + HONO	3.60×10^{-11}	2
RA_125	ADDC + O ₂ → 0.02 CSL + 0.98 CSLP + 0.02 HO ₂	5.52×10^{-16}	2
RA_126	ADDC + O ₃ → CSL + HO	5.00×10^{-11}	2
RA_127	ACO ₃ + NO ₂ → PAN	8.66×10^{-12}	2
RA_128	PAN → ACO ₃ + NO ₂	4.63×10^{-04}	1
RA_129	NO ₂ + TCO ₃ → TPAN	8.66×10^{-12}	2
RA_130	TPAN → NO ₂ + TCO ₃	4.63×10^{-04}	1
RA_131	MO ₂ + NO → HCHO + HO ₂ + NO ₂	7.68×10^{-12}	2
RA_132	ETHP + NO → ALD + HO ₂ + NO ₂	8.70×10^{-12}	2
RA_133	HC ₃ P + NO → 0.233 ALD + 0.048 ETHP + 0.063 GLY + 0.047 HCHO + 0.742 HO ₂ + 0.623 KET + 0.15 MO ₂ + 0.941 NO ₂ + 0.059 ONIT + 0.048 XO ₂	4.00×10^{-12}	2
RA_134	HC ₅ P + NO → 0.211 ALD + 0.245 ETHP + 0.021 HCHO + 0.599 HO ₂ + 0.722 KET + 0.031 MO ₂ + 0.876 NO ₂ + 0.124 ONIT + 0.334 XO ₂	4.00×10^{-12}	2
RA_135	HC ₈ P + NO → 0.15 ALD + 0.133 ETHP + 0.606 HO ₂ + 0.642 KET + 0.739 NO ₂ + 0.261 ONIT + 0.416 XO ₂	4.00×10^{-12}	2
RA_136	ETEP + NO → 0.2 ALD + 1.6 HCHO + HO ₂ + NO ₂	9.00×10^{-12}	2
RA_137	NO + OLTP → 0.94 ALD + HCHO + HO ₂ + 0.06 KET + NO ₂	4.00×10^{-12}	2
RA_138	NO + OLIP → 1.71 ALD + HO ₂ + 0.29 KET + NO ₂	4.00×10^{-12}	2
RA_139	ISOP + NO → 0.606 HCHO + 0.847 HO ₂ + 0.446 MACR + 0.847 NO ₂ + 0.354 OLT + 0.153 ONIT	4.00×10^{-12}	2
RA_140	APIP + NO → 0.8 ALD + 0.8 HO ₂ + 0.8 KET + 0.8 NO ₂ + 0.2 ONIT	4.00×10^{-12}	2
RA_141	LIMP + NO → 0.25 HCHO + 0.65 HO ₂ + 0.4 MACR + 0.65 NO ₂ + 0.25 OLI + 0.35 ONIT	4.00×10^{-12}	2
RA_142	NO + TOLP → 0.5 DCB + 1.2 GLY + 0.95 HO ₂ + 0.65 MGLY + 0.95 NO ₂ + 0.05 ONIT	4.00×10^{-12}	2
RA_143	NO + XYLP → 0.95 DCB + 0.35 GLY + 0.95 HO ₂ + 0.6 MGLY + 0.95 NO ₂ + 0.05 ONIT	4.00×10^{-12}	2

Tableau 41 – Mécanisme RACM – Données cinétiques [36] (suite)

Noms	Réactions	$k(298\text{ K})$ [cm ³ .molec ⁻¹] ⁽ⁿ⁻¹⁾ .s ⁻¹	n
RA_144	CSLP + NO → GLY + HO ₂ + MGLY + NO ₂	4.00×10^{-12}	2
RA_145	ACO ₃ + NO → MO ₂ + NO ₂	2.00×10^{-11}	2
RA_146	NO + TCO ₃ → ACO ₃ + HCHO + NO ₂	2.00×10^{-11}	2
RA_147	KETP + NO → 0.23 ACO ₃ + 0.46 ALD + 0.77 HO ₂ + 0.54 MGLY + NO ₂ + 0.16 XO ₂	4.00×10^{-12}	2
RA_148	NO + OLNN → HO ₂ + NO ₂ + ONIT	4.00×10^{-12}	2
RA_149	NO + OLND → 1.24 ALD + 0.287 HCHO + 0.464 KET + NO ₂ + NO ₂	4.00×10^{-12}	2
RA_150	HO ₂ + MO ₂ → OP ₁	5.57×10^{-12}	2
RA_151	ETHP + HO ₂ → OP ₂	7.86×10^{-12}	2
RA_152	HC ₃ P + HO ₂ → OP ₂	1.30×10^{-11}	2
RA_153	HC ₅ P + HO ₂ → OP ₂	1.30×10^{-11}	2
RA_154	HC ₈ P + HO ₂ → OP ₂	1.30×10^{-11}	2
RA_155	ETEP + HO ₂ → OP ₂	1.50×10^{-11}	2
RA_156	HO ₂ + OLTP → OP ₂	1.30×10^{-11}	2
RA_157	HO ₂ + OLIP → OP ₂	1.30×10^{-11}	2
RA_158	HO ₂ + ISOP → OP ₂	1.00×10^{-11}	2
RA_159	APTIP + HO ₂ → OP ₂	1.50×10^{-11}	2
RA_160	HO ₂ + LIMP → OP ₂	1.50×10^{-11}	2
RA_161	HO ₂ + TOLP → OP ₂	1.01×10^{-11}	2
RA_162	HO ₂ + XYLP → OP ₂	1.01×10^{-11}	2
RA_163	CSLP + HO ₂ → OP ₂	1.01×10^{-11}	2
RA_164	ACO ₃ + HO ₂ → PAA	7.28×10^{-12}	2
RA_165	ACO ₃ + HO ₂ → O ₃ + ORA ₂	2.72×10^{-12}	2
RA_166	HO ₂ + TCO ₃ → OP ₂	7.28×10^{-12}	2

Tableau 41 – Mécanisme RACM – Données cinétiques [36] (suite)

Noms	Réactions	$k(298\text{ K})$ [cm ³ .molec ⁻¹] ⁽ⁿ⁻¹⁾ .s ⁻¹	n
RA_167	HO ₂ + TCO ₃ → O ₃ + ORA ₂	2.72×10^{-12}	2
RA_168	HO ₂ + KETP → OP ₂	9.02×10^{-12}	2
RA_169	HO ₂ + OLNN → ONIT	1.30×10^{-11}	2
RA_170	HO ₂ + OLND → ONIT	1.30×10^{-11}	2
RA_171	MO ₂ + MO ₂ → 1.33 HCHO + 0.66 HO ₂	3.68×10^{-13}	2
RA_172	ETHP + MO ₂ → 0.75 ALD + 0.75 HCHO + HO ₂	2.01×10^{-13}	2
RA_173	HC ₃ P + MO ₂ → 0.58 ALD + 0.119 GLY + 0.81 HCHO + 0.992 HO ₂ + 0.018 KET + 0.005 MGLY + 0.007 MO ₂ + 0.085 XO ₂	4.02×10^{-13}	2
RA_174	HC ₅ P + MO ₂ → 0.523 ALD + 0.014 ETHP + 0.829 HCHO + 0.946 HO ₂ + 0.24 KET + 0.049 MO ₂ + 0.245 XO ₂	4.79×10^{-13}	2
RA_175	HC ₈ P + MO ₂ → 0.411 ALD + 0.013 ETHP + 0.753 HCHO + 0.993 HO ₂ + 0.419 KET + 0.322 XO ₂	3.63×10^{-13}	2
RA_176	ETEP + MO ₂ → 0.35 ALD + 1.55 HCHO + HO ₂	1.84×10^{-12}	2
RA_177	MO ₂ + OLTP → 0.669 ALD + 1.25 HCHO + HO ₂ + 0.081 KET	1.57×10^{-12}	2
RA_178	MO ₂ + OLIP → 0.932 ALD + 0.755 HCHO + HO ₂ + 0.313 KET	9.87×10^{-13}	2
RA_179	ISOP + MO ₂ → 1.09 HCHO + HO ₂ + 0.55 MACR + 0.08 OLI + 0.37 OLT	1.46×10^{-12}	2
RA_180	APIP + MO ₂ → ALD + HCHO + HO ₂ + HO ₂ + KET	3.83×10^{-13}	2
RA_181	LIMP + MO ₂ → 1.4 HCHO + HO ₂ + HO ₂ + 0.6 MACR + 0.4 OLI	3.83×10^{-13}	2
RA_182	MO ₂ + TOLP → DCB + 0.65 GLY + HCHO + HO ₂ + 0.35 MGLY	3.83×10^{-13}	2
RA_183	MO ₂ + XYLP → DCB + 0.37 GLY + HCHO + HO ₂ + 0.63 MGLY	3.83×10^{-13}	2
RA_184	CSLP + MO ₂ → GLY + HCHO + HO ₂ + HO ₂ + MGLY	3.83×10^{-13}	2
RA_185	ACO ₃ + MO ₂ → HCHO + HO ₂ + MO ₂	7.33×10^{-12}	2
RA_186	ACO ₃ + MO ₂ → HCHO + ORA ₂	1.22×10^{-12}	2
RA_187	MO ₂ + TCO ₃ → ACO ₃ + HCHO + HCHO + HO ₂	7.33×10^{-12}	2
RA_188	MO ₂ + TCO ₃ → HCHO + ORA ₂	1.22×10^{-12}	2

Tableau 41 – Mécanisme RACM – Données cinétiques [36] (suite)

Noms	Réactions	$k(298\text{ K})$ [cm ³ .molec ⁻¹] ⁽ⁿ⁻¹⁾ .s ⁻¹	n
RA_189	KETP + MO ₂ → 0.12 ACO ₃ + 0.3 ALD + 0.75 HCHO + 0.3 HKET + 0.88 HO ₂ + 0.4 MGLY + 0.08 XO ₂	3.80×10^{-12}	2
RA_190	MO ₂ + OLNN → 0.75 HCHO + HO ₂ + ONIT	1.72×10^{-12}	2
RA_191	MO ₂ + OLND → 0.64 ALD + 0.96 HCHO + 0.5 HO ₂ + 0.149 KET + 0.5 NO ₂ + 0.5 ONIT	1.04×10^{-12}	2
RA_192	ACO ₃ + ETHP → ALD + 0.5 HO ₂ + 0.5 MO ₂ + 0.5 ORA ₂	2.09×10^{-12}	2
RA_193	ACO ₃ + HC ₃ P → 0.724 ALD + 0.006 ETHP + 0.1 GLY + 0.091 HCHO + 0.488 HO ₂ + 0.127 KET + 0.004 MGLY + 0.508 MO ₂ + 0.499 ORA ₂ + 0.071 XO ₂	3.23×10^{-12}	2
RA_194	ACO ₃ + HC ₃ P → 0.677 ALD + 0.018 ETHP + 0.076 HCHO + 0.438 HO ₂ + 0.33 KET + 0.554 MO ₂ + 0.495 ORA ₂ + 0.237 XO ₂	3.22×10^{-12}	2
RA_195	ACO ₃ + HC ₈ P → 0.497 ALD + 0.015 ETHP + 0.489 HO ₂ + 0.581 KET + 0.507 MO ₂ + 0.495 ORA ₂ + 0.318 XO ₂	2.44×10^{-12}	2
RA_196	ACO ₃ + ETEP → 0.6 ALD + 0.8 HCHO + 0.5 HO ₂ + 0.5 MO ₂ + 0.5 ORA ₂	1.24×10^{-11}	2
RA_197	ACO ₃ + OLTP → 0.859 ALD + 0.501 HCHO + 0.501 HO ₂ + 0.141 KET + 0.501 MO ₂ + 0.499 ORA ₂	1.06×10^{-11}	2
RA_198	ACO ₃ + OLIP → 0.941 ALD + 0.51 HO ₂ + 0.569 KET + 0.51 MO ₂ + 0.49 ORA ₂	6.63×10^{-12}	2
RA_199	ACO ₃ + ISOP → 0.34 HCHO + 0.506 HO ₂ + 0.771 MACR + 0.506 MO ₂ + 0.229 OLT + 0.494 ORA ₂	9.90×10^{-12}	2
RA_200	ACO ₃ + APIP → ALD + HO ₂ + KET + MO ₂	9.63×10^{-12}	2
RA_201	ACO ₃ + LIMP → 0.4 HCHO + HO ₂ + 0.6 MACR + MO ₂ + 0.4 OLI	9.63×10^{-12}	2
RA_202	ACO ₃ + TOLP → DCB + 0.65 GLY + HO ₂ + 0.35 MGLY + MO ₂	9.63×10^{-12}	2
RA_203	ACO ₃ + XYLp → DCB + 0.37 GLY + HO ₂ + 0.63 MGLY + MO ₂	9.63×10^{-12}	2
RA_204	ACO ₃ + CSLP → GLY + HO ₂ + MGLY + MO ₂	9.63×10^{-12}	2
RA_205	ACO ₃ + ACO ₃ → MO ₂ + MO ₂	1.66×10^{-11}	2
RA_206	ACO ₃ + TCO ₃ → ACO ₃ + HCHO + MO ₂	1.66×10^{-11}	2
RA_207	ACO ₃ + KETP → 0.12 ACO ₃ + 0.35 ALD + 0.38 HO ₂ + 0.11 KET + 0.54 MGLY + 0.5 MO ₂ + 0.5 ORA ₂ + 0.08 XO ₂	5.00×10^{-12}	2
RA_208	ACO ₃ + OLNN → 0.5 HO ₂ + 0.5 MO ₂ + ONIT + 0.5 ORA ₂	1.15×10^{-11}	2

Tableau 41 – Mécanisme RACM – Données cinétiques [36] (suite)

Noms	Réactions	$k(298\text{ K})$ [cm ³ .molec ⁻¹] ⁽ⁿ⁻¹⁾ .s ⁻¹	n
RA_209	ACO ₃ + OLND → 0.65 ALD + 0.207 HCHO + 0.167 KET + 0.516 MO ₂ + 0.484 ONIT + 0.484 ORA ₂	7.00×10^{-12}	2
RA_210	OLNN + OLNN → HO ₂ + ONIT	2.00×10^{-12}	2
RA_211	OLND + OLNN → 0.64 ALD + 0.202 HCHO + 0.5 HO ₂ + 0.149 KET + 0.5 NO ₂ + 1.5 ONIT	1.22×10^{-12}	2
RA_212	OLND + OLND → 1.21 ALD + 0.504 HCHO + 0.285 KET + NO ₂ + ONIT	8.50×10^{-13}	2
RA_213	MO ₂ + NO ₃ → HCHO + HO ₂ + NO ₂	1.20×10^{-12}	2
RA_214	ETHP + NO ₃ → ALD + HO ₂ + NO ₂	1.20×10^{-12}	2
RA_215	HC ₃ P + NO ₃ → 0.243 ALD + 0.053 ETHP + 0.063 GLY + 0.048 HCHO + 0.792 HO ₂ + 0.67 KET + 0.155 MO ₂ + NO ₂ + 0.051 XO ₂	1.20×10^{-12}	2
RA_216	HC ₅ P + NO ₃ → 0.239 ALD + 0.262 ETHP + 0.021 HCHO + 0.699 HO ₂ + 0.828 KET + 0.04 MO ₂ + NO ₂ + 0.391 XO ₂	1.20×10^{-12}	2
RA_217	HC ₈ P + NO ₃ → 0.187 ALD + 0.155 ETHP + 0.845 HO ₂ + 0.88 KET + NO ₂ + 0.587 XO ₂	1.20×10^{-12}	2
RA_218	ETEP + NO ₃ → 0.2 ALD + 1.6 HCHO + HO ₂ + NO ₂	1.20×10^{-12}	2
RA_219	NO ₃ + OLTP → 0.94 ALD + HCHO + HO ₂ + 0.06 KET + NO ₂	1.20×10^{-12}	2
RA_220	NO ₃ + OLIP → 1.71 ALD + HO ₂ + 0.29 KET + NO ₂	1.20×10^{-12}	2
RA_221	ISOP + NO ₃ → 0.686 HCHO + HO ₂ + 0.6 MACR + NO ₂ + 0.4 OLT	1.20×10^{-12}	2
RA_222	APIP + NO ₃ → ALD + HO ₂ + KET + NO ₂	1.20×10^{-12}	2
RA_223	LIMP + NO ₃ → 0.4 HCHO + HO ₂ + 0.6 MACR + NO ₂ + 0.4 OLI	1.20×10^{-12}	2
RA_224	NO ₃ + TOLP → 0.5 DCB + 1.3 GLY + HO ₂ + 0.7 MGLY + NO ₂	1.20×10^{-12}	2
RA_225	NO ₃ + XYLP → DCB + 0.74 GLY + HO ₂ + 1.26 MGLY + NO ₂	1.20×10^{-12}	2
RA_226	CSLP + NO ₃ → GLY + HO ₂ + MGLY + NO ₂	1.20×10^{-12}	2
RA_227	ACO ₃ + NO ₃ → MO ₂ + NO ₂	4.00×10^{-12}	2
RA_228	NO ₃ + TCO ₃ → ACO ₃ + HCHO + NO ₂	4.00×10^{-12}	2
RA_229	KETP + NO ₃ → 0.23 ACO ₃ + 0.46 ALD + 0.77 HO ₂ + 0.54 MGLY + NO ₂ + 0.16 XO ₂	1.20×10^{-12}	2

Tableau 41 – Mécanisme RACM – Données cinétiques [36] (suite)

Noms	Réactions	$k(298\text{ K})$ [cm ³ .molec ⁻¹] ⁽ⁿ⁻¹⁾ .s ⁻¹	n
RA_230	NO ₃ + OLNN → HO ₂ + NO ₂ + ONIT	1.20 × 10 ⁻¹²	2
RA_231	NO ₃ + OLND → 1.24 ALD + 0.28 HCHO + 0.469 KET + NO ₂ + NO ₂	1.20 × 10 ⁻¹²	2
RA_232	HO ₂ + XO ₂ → OP ₂	1.30 × 10 ⁻¹¹	2
RA_233	MO ₂ + XO ₂ → HCHO + HO ₂	9.50 × 10 ⁻¹³	2
RA_234	ACO ₃ + XO ₂ → MO ₂	6.38 × 10 ⁻¹²	2
RA_235	XO ₂ + XO ₂ → PROD_1	1.42 × 10 ⁻¹²	2
RA_236	NO + XO ₂ → NO ₂	4.00 × 10 ⁻¹²	2
RA_237	NO ₃ + XO ₂ → NO ₂	1.20 × 10 ⁻¹²	2

C.3.2 Paramètres de photolyse

Tableau 42 – Mécanisme RACM – Paramètres de photolyse [36]

λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ
RA_001 : NO₂ + hν → NO + O³P														
242.5	5.77 × 10 ⁻²⁰	1.00	279.8	5.21 × 10 ⁻²⁰	1.00	308.0	1.88 × 10 ⁻¹⁹	1.00	330.0	3.17 × 10 ⁻¹⁹	1.00	380.0	5.93 × 10 ⁻¹⁹	1.00
245.4	2.79 × 10 ⁻²⁰	1.00	283.7	6.23 × 10 ⁻²⁰	1.00	309.0	1.88 × 10 ⁻¹⁹	1.00	335.0	3.58 × 10 ⁻¹⁹	1.00	385.0	6.01 × 10 ⁻¹⁹	1.00
248.5	1.62 × 10 ⁻²⁰	1.00	287.8	7.59 × 10 ⁻²⁰	1.00	310.0	1.88 × 10 ⁻¹⁹	1.00	340.0	4.02 × 10 ⁻¹⁹	1.00	390.0	6.30 × 10 ⁻¹⁹	1.00
251.6	9.98 × 10 ⁻²¹	1.00	292.0	9.51 × 10 ⁻²⁰	1.00	311.0	1.88 × 10 ⁻¹⁹	1.00	345.0	4.18 × 10 ⁻¹⁹	1.00	395.0	5.97 × 10 ⁻¹⁹	1.00
254.8	1.05 × 10 ⁻²⁰	1.00	296.3	1.15 × 10 ⁻¹⁹	1.00	312.0	1.88 × 10 ⁻¹⁹	1.00	350.0	4.62 × 10 ⁻¹⁹	1.00	400.0	6.44 × 10 ⁻¹⁹	0.94
258.2	1.28 × 10 ⁻²⁰	1.00	300.5	1.32 × 10 ⁻¹⁹	1.00	313.0	2.16 × 10 ⁻¹⁹	1.00	355.0	4.97 × 10 ⁻¹⁹	1.00	405.0	5.82 × 10 ⁻¹⁹	0.37
261.5	1.58 × 10 ⁻²⁰	1.00	303.0	1.32 × 10 ⁻¹⁹	1.00	314.0	2.16 × 10 ⁻¹⁹	1.00	360.0	5.09 × 10 ⁻¹⁹	1.00	410.0	6.24 × 10 ⁻¹⁹	0.15
265.0	2.05 × 10 ⁻²⁰	1.00	304.0	1.61 × 10 ⁻¹⁹	1.00	316.0	2.16 × 10 ⁻¹⁹	1.00	365.0	5.49 × 10 ⁻¹⁹	1.00	415.0	5.91 × 10 ⁻¹⁹	0.06
268.5	2.64 × 10 ⁻²⁰	1.00	305.0	1.61 × 10 ⁻¹⁹	1.00	320.0	2.53 × 10 ⁻¹⁹	1.00	370.0	5.61 × 10 ⁻¹⁹	1.00	420.0	5.99 × 10 ⁻¹⁹	0.02
272.2	3.24 × 10 ⁻²⁰	1.00	306.0	1.61 × 10 ⁻¹⁹	1.00	325.0	2.87 × 10 ⁻¹⁹	1.00	375.0	5.90 × 10 ⁻¹⁹	1.00	425.0	5.70 × 10 ⁻¹⁹	0.00
275.9	4.07 × 10 ⁻²⁰	1.00	307.0	1.61 × 10 ⁻¹⁹	1.00									
RA_002 : O₃ + hν → O¹D + O₂														
186.1	6.22 × 10 ⁻¹⁹	0.90	245.4	1.00 × 10 ⁻¹⁷	0.90	313.0	6.91 × 10 ⁻²⁰	0.27	435.0	8.82 × 10 ⁻²³	0.01	565.0	4.39 × 10 ⁻²¹	0.01
187.8	5.76 × 10 ⁻¹⁹	0.90	248.5	1.08 × 10 ⁻¹⁷	0.90	314.0	6.25 × 10 ⁻²⁰	0.25	440.0	1.37 × 10 ⁻²²	0.01	570.0	4.67 × 10 ⁻²¹	0.01
189.6	5.26 × 10 ⁻¹⁹	0.90	251.6	1.13 × 10 ⁻¹⁷	0.90	316.0	4.77 × 10 ⁻²⁰	0.23	445.0	1.65 × 10 ⁻²²	0.01	575.0	4.81 × 10 ⁻²¹	0.01
191.4	4.77 × 10 ⁻¹⁹	0.90	254.8	1.15 × 10 ⁻¹⁷	0.90	320.0	2.10 × 10 ⁻²⁰	0.17	450.0	1.85 × 10 ⁻²²	0.01	580.0	4.64 × 10 ⁻²¹	0.01
193.3	4.29 × 10 ⁻¹⁹	0.90	258.2	1.12 × 10 ⁻¹⁷	0.90	325.0	1.41 × 10 ⁻²⁰	0.10	455.0	2.18 × 10 ⁻²²	0.01	585.0	4.46 × 10 ⁻²¹	0.01
195.2	3.85 × 10 ⁻¹⁹	0.90	261.5	1.06 × 10 ⁻¹⁷	0.90	330.0	6.97 × 10 ⁻²¹	0.08	460.0	3.66 × 10 ⁻²²	0.01	590.0	4.47 × 10 ⁻²¹	0.01
197.1	3.49 × 10 ⁻¹⁹	0.90	265.0	9.68 × 10 ⁻¹⁸	0.90	335.0	3.20 × 10 ⁻²¹	0.08	465.0	3.67 × 10 ⁻²²	0.01	595.0	4.76 × 10 ⁻²¹	0.01
199.0	3.24 × 10 ⁻¹⁹	0.90	268.5	8.40 × 10 ⁻¹⁸	0.90	340.0	1.46 × 10 ⁻²¹	0.08	470.0	4.10 × 10 ⁻²²	0.01	600.0	5.13 × 10 ⁻²¹	0.01
201.0	3.15 × 10 ⁻¹⁹	0.90	272.2	6.98 × 10 ⁻¹⁸	0.90	345.0	7.79 × 10 ⁻²²	0.01	475.0	4.81 × 10 ⁻²²	0.01	605.0	5.14 × 10 ⁻²¹	0.01

Tableau 42 – Mécanisme RACM – Paramètres de photolyse [36] (suite)

λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ
203.1	3.26×10^{-19}	0.90	275.9	5.47×10^{-18}	0.90	350.0	3.06×10^{-22}	0.01	480.0	7.54×10^{-22}	0.01	610.0	4.78×10^{-21}	0.01
205.2	3.63×10^{-19}	0.90	279.8	4.06×10^{-18}	0.90	355.0	1.36×10^{-22}	0.01	485.0	8.13×10^{-22}	0.01	615.0	4.38×10^{-21}	0.01
207.3	4.33×10^{-19}	0.90	283.7	2.82×10^{-18}	0.90	360.0	6.94×10^{-23}	0.01	490.0	8.16×10^{-22}	0.01	620.0	4.06×10^{-21}	0.01
209.4	5.39×10^{-19}	0.90	287.8	1.84×10^{-18}	0.90	365.0	3.05×10^{-23}	0.01	495.0	9.08×10^{-22}	0.01	625.0	3.82×10^{-21}	0.01
211.7	6.93×10^{-19}	0.90	292.0	1.13×10^{-18}	0.90	370.0	1.30×10^{-23}	0.01	500.0	1.21×10^{-21}	0.01	630.0	3.56×10^{-21}	0.01
213.9	9.03×10^{-19}	0.90	296.3	6.51×10^{-19}	0.90	375.0	8.50×10^{-24}	0.01	505.0	1.60×10^{-21}	0.01	635.0	3.27×10^{-21}	0.01
216.2	1.18×10^{-18}	0.90	300.5	3.92×10^{-19}	0.90	380.0	5.72×10^{-24}	0.01	510.0	1.58×10^{-21}	0.01	640.0	2.97×10^{-21}	0.01
218.6	1.54×10^{-18}	0.90	303.0	2.62×10^{-19}	0.90	385.0	5.42×10^{-24}	0.01	515.0	1.66×10^{-21}	0.01	644.8	2.71×10^{-21}	0.01
221.0	1.99×10^{-18}	0.90	304.0	2.34×10^{-19}	0.90	390.0	6.68×10^{-24}	0.01	520.0	1.83×10^{-21}	0.01	651.0	2.51×10^{-21}	0.01
223.5	2.55×10^{-18}	0.90	305.0	2.01×10^{-19}	0.90	395.0	9.56×10^{-24}	0.01	525.0	2.19×10^{-21}	0.01	660.0	2.10×10^{-21}	0.01
226.0	3.22×10^{-18}	0.90	306.0	1.79×10^{-19}	0.88	400.0	1.15×10^{-24}	0.01	530.0	2.67×10^{-21}	0.01	670.0	1.70×10^{-21}	0.01
228.6	4.01×10^{-18}	0.90	307.0	1.55×10^{-19}	0.86	405.0	1.58×10^{-24}	0.01	535.0	2.87×10^{-21}	0.01	680.0	1.37×10^{-21}	0.01
231.3	4.90×10^{-18}	0.90	308.0	1.35×10^{-19}	0.79	410.0	2.58×10^{-23}	0.01	540.0	2.95×10^{-21}	0.01	690.0	1.13×10^{-21}	0.01
234.0	5.90×10^{-18}	0.90	309.0	1.22×10^{-19}	0.67	415.0	2.95×10^{-23}	0.01	545.0	3.19×10^{-21}	0.01	700.0	8.68×10^{-22}	0.01
236.7	6.93×10^{-18}	0.90	310.0	1.02×10^{-19}	0.52	420.0	3.93×10^{-23}	0.01	550.0	3.37×10^{-21}	0.01	710.0	7.31×10^{-22}	0.01
239.6	8.02×10^{-18}	0.90	311.0	9.24×10^{-20}	0.39	425.0	6.56×10^{-23}	0.01	555.0	3.58×10^{-21}	0.01	720.0	6.22×10^{-22}	0.01
242.5	9.08×10^{-18}	0.90	312.0	7.95×10^{-20}	0.31	430.0	6.97×10^{-23}	0.01	560.0	3.98×10^{-21}	0.01	730.0	4.78×10^{-22}	0.01
RA_003 : O₃ + hν → O₂ + O³P														
186.1	6.22×10^{-19}	0.10	245.4	1.00×10^{-17}	0.10	313.0	6.91×10^{-20}	0.73	435.0	8.82×10^{-23}	0.99	565.0	4.39×10^{-21}	0.99
187.8	5.76×10^{-19}	0.10	248.5	1.08×10^{-17}	0.10	314.0	6.25×10^{-20}	0.75	440.0	1.37×10^{-22}	0.99	570.0	4.67×10^{-21}	0.99
189.6	5.26×10^{-19}	0.10	251.6	1.13×10^{-17}	0.10	316.0	4.77×10^{-20}	0.77	445.0	1.65×10^{-22}	0.99	575.0	4.81×10^{-21}	0.99
191.4	4.77×10^{-19}	0.10	254.8	1.15×10^{-17}	0.10	320.0	2.10×10^{-20}	0.83	450.0	1.85×10^{-22}	0.99	580.0	4.64×10^{-21}	0.99
193.3	4.29×10^{-19}	0.10	258.2	1.12×10^{-17}	0.10	325.0	1.41×10^{-20}	0.91	455.0	2.18×10^{-22}	0.99	585.0	4.46×10^{-21}	0.99

Tableau 42 – Mécanisme RACM – Paramètres de photolyse [36] (suite)

λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ
195.2	3.85×10^{-19}	0.10	261.5	1.06×10^{-17}	0.10	330.0	6.97×10^{-21}	0.92	460.0	3.66×10^{-22}	0.99	590.0	4.47×10^{-21}	0.99
197.1	3.49×10^{-19}	0.10	265.0	9.68×10^{-18}	0.10	335.0	3.20×10^{-21}	0.92	465.0	3.67×10^{-22}	0.99	595.0	4.76×10^{-21}	0.99
199.0	3.24×10^{-19}	0.10	268.5	8.40×10^{-18}	0.10	340.0	1.46×10^{-21}	0.92	470.0	4.10×10^{-22}	0.99	600.0	5.13×10^{-21}	0.99
201.0	3.15×10^{-19}	0.10	272.2	6.98×10^{-18}	0.10	345.0	7.79×10^{-22}	0.99	475.0	4.81×10^{-22}	0.99	605.0	5.14×10^{-21}	0.99
203.1	3.26×10^{-19}	0.10	275.9	5.47×10^{-18}	0.10	350.0	3.06×10^{-22}	0.99	480.0	7.54×10^{-22}	0.99	610.0	4.78×10^{-21}	0.99
205.2	3.63×10^{-19}	0.10	279.8	4.06×10^{-18}	0.10	355.0	1.36×10^{-22}	0.99	485.0	8.13×10^{-22}	0.99	615.0	4.38×10^{-21}	0.99
207.3	4.33×10^{-19}	0.10	283.7	2.82×10^{-18}	0.10	360.0	6.94×10^{-23}	0.99	490.0	8.16×10^{-22}	0.99	620.0	4.06×10^{-21}	0.99
209.4	5.39×10^{-19}	0.10	287.8	1.84×10^{-18}	0.10	365.0	3.05×10^{-23}	0.99	495.0	9.08×10^{-22}	0.99	625.0	3.82×10^{-21}	0.99
211.7	6.93×10^{-19}	0.10	292.0	1.13×10^{-18}	0.10	370.0	1.30×10^{-23}	0.99	500.0	1.21×10^{-21}	0.99	630.0	3.56×10^{-21}	0.99
213.9	9.03×10^{-19}	0.10	296.3	6.51×10^{-19}	0.10	375.0	8.50×10^{-24}	0.99	505.0	1.60×10^{-21}	0.99	635.0	3.27×10^{-21}	0.99
216.2	1.18×10^{-18}	0.10	300.5	3.92×10^{-19}	0.10	380.0	5.72×10^{-24}	0.99	510.0	1.58×10^{-21}	0.99	640.0	2.97×10^{-21}	0.99
218.6	1.54×10^{-18}	0.10	303.0	2.62×10^{-19}	0.10	385.0	5.42×10^{-24}	0.99	515.0	1.66×10^{-21}	0.99	644.8	2.71×10^{-21}	0.99
221.0	1.99×10^{-18}	0.10	304.0	2.34×10^{-19}	0.10	390.0	6.68×10^{-24}	0.99	520.0	1.83×10^{-21}	0.99	651.0	2.51×10^{-21}	0.99
223.5	2.55×10^{-18}	0.10	305.0	2.01×10^{-19}	0.10	395.0	9.56×10^{-24}	0.99	525.0	2.19×10^{-21}	0.99	660.0	2.10×10^{-21}	0.99
226.0	3.22×10^{-18}	0.10	306.0	1.79×10^{-19}	0.12	400.0	1.15×10^{-24}	0.99	530.0	2.67×10^{-21}	0.99	670.0	1.70×10^{-21}	0.99
228.6	4.01×10^{-18}	0.10	307.0	1.55×10^{-19}	0.14	405.0	1.58×10^{-24}	0.99	535.0	2.87×10^{-21}	0.99	680.0	1.37×10^{-21}	0.99
231.3	4.90×10^{-18}	0.10	308.0	1.35×10^{-19}	0.21	410.0	2.58×10^{-23}	0.99	540.0	2.95×10^{-21}	0.99	690.0	1.13×10^{-21}	0.99
234.0	5.90×10^{-18}	0.10	309.0	1.22×10^{-19}	0.33	415.0	2.95×10^{-23}	0.99	545.0	3.19×10^{-21}	0.99	700.0	8.68×10^{-22}	0.99
236.7	6.93×10^{-18}	0.10	310.0	1.02×10^{-19}	0.48	420.0	3.93×10^{-23}	0.99	550.0	3.37×10^{-21}	0.99	710.0	7.31×10^{-22}	0.99
239.6	8.02×10^{-18}	0.10	311.0	9.24×10^{-20}	0.61	425.0	6.56×10^{-23}	0.99	555.0	3.58×10^{-21}	0.99	720.0	6.22×10^{-22}	0.99
242.5	9.08×10^{-18}	0.10	312.0	7.95×10^{-20}	0.69	430.0	6.97×10^{-23}	0.99	560.0	3.98×10^{-21}	0.99	730.0	4.78×10^{-22}	0.99

Tableau 42 – Mécanisme RACM – Paramètres de photolyse [36] (suite)

λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ
RA_004 : HONO + $h\nu$ → HO + NO														
186.1	9.55×10^{-19}	1.00	216.2	1.78×10^{-18}	1.00	254.8	1.36×10^{-19}	1.00	304.0	1.04×10^{-20}	1.00	330.0	9.92×10^{-20}	1.00
187.8	1.05×10^{-18}	1.00	218.6	1.60×10^{-18}	1.00	258.2	1.01×10^{-19}	1.00	305.0	1.57×10^{-20}	1.00	335.0	7.71×10^{-20}	1.00
189.6	1.20×10^{-18}	1.00	221.0	1.43×10^{-18}	1.00	261.5	7.63×10^{-20}	1.00	306.0	1.29×10^{-20}	1.00	340.0	7.79×10^{-20}	1.00
191.4	1.37×10^{-18}	1.00	223.5	1.25×10^{-18}	1.00	265.0	5.75×10^{-20}	1.00	307.0	9.16×10^{-21}	1.00	345.0	8.77×10^{-20}	1.00
193.3	1.55×10^{-18}	1.00	226.0	1.08×10^{-18}	1.00	268.5	4.15×10^{-20}	1.00	308.0	1.45×10^{-20}	1.00	350.0	9.06×10^{-20}	1.00
195.2	1.72×10^{-18}	1.00	228.6	9.15×10^{-19}	1.00	272.2	2.95×10^{-20}	1.00	309.0	2.01×10^{-20}	1.00	355.0	2.76×10^{-19}	1.00
197.1	1.88×10^{-18}	1.00	231.3	7.77×10^{-19}	1.00	275.9	2.31×10^{-20}	1.00	310.0	1.51×10^{-20}	1.00	360.0	6.87×10^{-20}	1.00
199.0	2.03×10^{-18}	1.00	234.0	6.60×10^{-19}	1.00	279.8	1.93×10^{-20}	1.00	311.0	2.07×10^{-20}	1.00	365.0	1.28×10^{-19}	1.00
201.0	2.15×10^{-18}	1.00	236.7	5.52×10^{-19}	1.00	283.7	1.54×10^{-20}	1.00	312.0	2.42×10^{-20}	1.00	370.0	1.51×10^{-19}	1.00
203.1	2.21×10^{-18}	1.00	239.6	4.44×10^{-19}	1.00	287.8	1.14×10^{-20}	1.00	313.0	2.25×10^{-20}	1.00	375.0	3.55×10^{-20}	1.00
205.2	2.24×10^{-18}	1.00	242.5	3.58×10^{-19}	1.00	292.0	7.21×10^{-21}	1.00	314.0	3.35×10^{-20}	1.00	380.0	7.21×10^{-20}	1.00
207.3	2.21×10^{-18}	1.00	245.4	2.89×10^{-19}	1.00	296.3	3.98×10^{-21}	1.00	316.0	1.61×10^{-20}	1.00	385.0	1.61×10^{-19}	1.00
209.4	2.15×10^{-18}	1.00	248.5	2.26×10^{-19}	1.00	300.5	6.54×10^{-21}	1.00	320.0	4.66×10^{-20}	1.00	390.0	1.71×10^{-20}	1.00
211.7	2.05×10^{-18}	1.00	251.6	1.76×10^{-19}	1.00	303.0	9.25×10^{-21}	1.00	325.0	4.05×10^{-20}	1.00	395.0	4.03×10^{-21}	1.00
213.9	1.94×10^{-18}	1.00												
RA_005 : HNO₃ + $h\nu$ → HO + NO₂														
193.3	1.14×10^{-17}	1.00	218.6	1.85×10^{-19}	1.00	251.6	1.96×10^{-20}	1.00	296.3	3.71×10^{-21}	1.00	312.0	6.28×10^{-22}	1.00
195.2	1.00×10^{-17}	1.00	221.0	1.34×10^{-19}	1.00	254.8	1.95×10^{-20}	1.00	300.5	2.49×10^{-21}	1.00	313.0	5.48×10^{-22}	1.00
197.1	8.47×10^{-18}	1.00	223.5	1.02×10^{-19}	1.00	258.2	1.93×10^{-20}	1.00	303.0	1.88×10^{-21}	1.00	314.0	4.68×10^{-22}	1.00
199.0	6.79×10^{-18}	1.00	226.0	8.02×10^{-20}	1.00	261.5	1.88×10^{-20}	1.00	304.0	1.67×10^{-21}	1.00	316.0	3.62×10^{-22}	1.00
201.0	5.18×10^{-18}	1.00	228.6	6.50×10^{-20}	1.00	265.0	1.80×10^{-20}	1.00	305.0	1.50×10^{-21}	1.00	320.0	1.97×10^{-22}	1.00
203.1	3.82×10^{-18}	1.00	231.3	5.18×10^{-20}	1.00	268.5	1.68×10^{-20}	1.00	306.0	1.33×10^{-21}	1.00	325.0	9.50×10^{-23}	1.00

Tableau 42 – Mécanisme RACM – Paramètres de photolyse [36] (suite)

λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ
RA_008 : NO₃ + hν → NO₂ + O³P														
405.0	2.00 × 10 ⁻²⁰	1.00	455.0	3.80 × 10 ⁻¹⁹	1.00	505.0	1.37 × 10 ⁻¹⁸	1.00	550.0	2.65 × 10 ⁻¹⁸	1.00	595.0	4.60 × 10 ⁻¹⁸	0.61
410.0	1.00 × 10 ⁻²⁰	1.00	460.0	4.20 × 10 ⁻¹⁹	1.00	510.0	1.62 × 10 ⁻¹⁸	1.00	555.0	3.34 × 10 ⁻¹⁸	1.00	600.0	2.96 × 10 ⁻¹⁸	0.47
415.0	6.00 × 10 ⁻²⁰	1.00	465.0	5.40 × 10 ⁻¹⁹	1.00	515.0	1.70 × 10 ⁻¹⁸	1.00	560.0	3.20 × 10 ⁻¹⁸	1.00	605.0	4.67 × 10 ⁻¹⁸	0.32
420.0	9.00 × 10 ⁻²⁰	1.00	470.0	6.30 × 10 ⁻¹⁹	1.00	520.0	1.80 × 10 ⁻¹⁸	1.00	565.0	2.92 × 10 ⁻¹⁸	1.00	610.0	1.89 × 10 ⁻¹⁸	0.23
425.0	8.00 × 10 ⁻²⁰	1.00	475.0	7.30 × 10 ⁻¹⁹	1.00	525.0	1.69 × 10 ⁻¹⁸	1.00	570.0	2.99 × 10 ⁻¹⁸	1.00	615.0	2.42 × 10 ⁻¹⁸	0.15
430.0	1.80 × 10 ⁻¹⁹	1.00	480.0	7.50 × 10 ⁻¹⁹	1.00	530.0	2.39 × 10 ⁻¹⁸	1.00	575.0	3.30 × 10 ⁻¹⁸	1.00	620.0	3.50 × 10 ⁻¹⁸	0.09
435.0	1.70 × 10 ⁻¹⁹	1.00	485.0	8.80 × 10 ⁻¹⁹	1.00	535.0	2.47 × 10 ⁻¹⁸	1.00	580.0	3.58 × 10 ⁻¹⁸	1.00	625.0	8.98 × 10 ⁻¹⁸	0.05
440.0	2.10 × 10 ⁻¹⁹	1.00	490.0	1.11 × 10 ⁻¹⁸	1.00	540.0	2.25 × 10 ⁻¹⁸	1.00	585.0	3.10 × 10 ⁻¹⁸	0.98	630.0	7.24 × 10 ⁻¹⁸	0.03
445.0	2.20 × 10 ⁻¹⁹	1.00	495.0	1.13 × 10 ⁻¹⁸	1.00	545.0	2.10 × 10 ⁻¹⁸	1.00	590.0	6.38 × 10 ⁻¹⁸	0.79	635.0	1.54 × 10 ⁻¹⁸	0.01
450.0	3.10 × 10 ⁻¹⁹	1.00	500.0	1.21 × 10 ⁻¹⁸	1.00									
RA_009 : H₂O₂ + hν → HO + HO														
190.5	3.21 × 10 ⁻¹⁹	1.00	215.1	2.88 × 10 ⁻¹⁹	1.00	246.9	8.80 × 10 ⁻²⁰	1.00	289.9	1.03 × 10 ⁻²⁰	1.00	311.5	3.38 × 10 ⁻²¹	1.00
192.3	3.00 × 10 ⁻¹⁹	1.00	217.4	2.67 × 10 ⁻¹⁹	1.00	250.0	7.76 × 10 ⁻²⁰	1.00	294.1	8.16 × 10 ⁻²¹	1.00	312.5	3.19 × 10 ⁻²¹	1.00
194.2	2.80 × 10 ⁻¹⁹	1.00	219.8	2.46 × 10 ⁻¹⁹	1.00	253.2	6.78 × 10 ⁻²⁰	1.00	298.5	6.47 × 10 ⁻²¹	1.00	313.5	2.99 × 10 ⁻²¹	1.00
196.1	5.27 × 10 ⁻¹⁹	1.00	222.2	2.26 × 10 ⁻¹⁹	1.00	256.4	5.80 × 10 ⁻²⁰	1.00	302.5	5.59 × 10 ⁻²¹	1.00	314.5	2.65 × 10 ⁻²¹	1.00
198.0	4.92 × 10 ⁻¹⁹	1.00	224.7	2.07 × 10 ⁻¹⁹	1.00	259.7	4.92 × 10 ⁻²⁰	1.00	303.5	5.26 × 10 ⁻²¹	1.00	317.5	2.08 × 10 ⁻²¹	1.00
200.0	4.62 × 10 ⁻¹⁹	1.00	227.3	1.89 × 10 ⁻¹⁹	1.00	263.2	4.21 × 10 ⁻²⁰	1.00	304.5	4.93 × 10 ⁻²¹	1.00	322.5	1.53 × 10 ⁻²¹	1.00
202.0	4.34 × 10 ⁻¹⁹	1.00	229.9	1.71 × 10 ⁻¹⁹	1.00	266.7	3.54 × 10 ⁻²⁰	1.00	305.5	4.69 × 10 ⁻²¹	1.00	327.5	1.19 × 10 ⁻²¹	1.00
204.1	4.07 × 10 ⁻¹⁹	1.00	232.6	1.55 × 10 ⁻¹⁹	1.00	270.3	2.96 × 10 ⁻²⁰	1.00	306.5	4.46 × 10 ⁻²¹	1.00	332.5	9.36 × 10 ⁻²²	1.00
206.2	3.82 × 10 ⁻¹⁹	1.00	235.3	1.39 × 10 ⁻¹⁹	1.00	274.0	2.46 × 10 ⁻²⁰	1.00	307.5	4.23 × 10 ⁻²¹	1.00	337.5	6.86 × 10 ⁻²²	1.00
208.3	3.56 × 10 ⁻¹⁹	1.00	238.1	1.25 × 10 ⁻¹⁹	1.00	277.8	2.02 × 10 ⁻²⁰	1.00	308.5	4.00 × 10 ⁻²¹	1.00	342.5	5.03 × 10 ⁻²²	1.00
210.5	3.33 × 10 ⁻¹⁹	1.00	241.0	1.12 × 10 ⁻¹⁹	1.00	281.7	1.61 × 10 ⁻²⁰	1.00	309.5	3.77 × 10 ⁻²¹	1.00	347.5	3.25 × 10 ⁻²²	1.00

Tableau 42 – Mécanisme RACM – Paramètres de photolyse [36] (suite)

λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ
212.8	3.10×10^{-19}	1.00	243.9	9.92×10^{-20}	1.00	285.7	1.29×10^{-20}	1.00	310.5	3.58×10^{-21}	1.00	352.5	$0.00 \times 10^{+00}$	1.00
RA_010 : HCHO + $h\nu$ → CO + H₂														
250.0	3.91×10^{-22}	0.48	277.8	1.58×10^{-20}	0.34	303.5	6.33×10^{-20}	0.25	310.5	7.28×10^{-21}	0.26	327.5	1.92×10^{-20}	0.68
253.2	1.18×10^{-21}	0.49	281.7	2.27×10^{-20}	0.33	304.5	4.67×10^{-20}	0.25	311.5	1.34×10^{-20}	0.27	332.5	2.13×10^{-21}	0.76
256.4	2.81×10^{-21}	0.49	285.7	2.13×10^{-20}	0.31	305.5	4.50×10^{-20}	0.25	312.5	1.25×10^{-20}	0.27	337.5	1.63×10^{-20}	0.64
259.7	5.06×10^{-21}	0.50	289.9	2.26×10^{-20}	0.29	306.5	2.04×10^{-20}	0.25	313.5	3.92×10^{-20}	0.28	342.5	6.67×10^{-21}	0.50
263.2	5.55×10^{-21}	0.49	294.1	2.99×10^{-20}	0.27	307.5	1.41×10^{-20}	0.25	314.5	3.95×10^{-20}	0.31	347.5	1.52×10^{-21}	0.37
266.7	9.35×10^{-21}	0.48	298.5	1.52×10^{-20}	0.25	308.5	2.96×10^{-20}	0.26	317.5	1.53×10^{-20}	0.39	352.5	7.17×10^{-21}	0.23
270.3	1.16×10^{-20}	0.46	302.5	2.28×10^{-20}	0.25	309.5	1.74×10^{-20}	0.26	322.5	2.11×10^{-20}	0.51	357.5	9.07×10^{-23}	0.10
274.0	1.60×10^{-20}	0.39												
RA_011 : HCHO + $h\nu$ → CO + HO₂ + HO₂														
250.0	3.91×10^{-22}	0.34	274.0	1.60×10^{-20}	0.46	302.5	2.28×10^{-20}	0.75	308.5	2.96×10^{-20}	0.75	314.5	3.95×10^{-20}	0.69
253.2	1.18×10^{-21}	0.32	277.8	1.58×10^{-20}	0.52	303.5	6.33×10^{-20}	0.75	309.5	1.74×10^{-20}	0.75	317.5	1.53×10^{-20}	0.59
256.4	2.81×10^{-21}	0.32	281.7	2.27×10^{-20}	0.61	304.5	4.67×10^{-20}	0.75	310.5	7.28×10^{-21}	0.74	322.5	2.11×10^{-20}	0.46
259.7	5.06×10^{-21}	0.32	285.7	2.13×10^{-20}	0.68	305.5	4.50×10^{-20}	0.75	311.5	1.34×10^{-20}	0.74	327.5	1.92×10^{-20}	0.30
263.2	5.55×10^{-21}	0.33	289.9	2.26×10^{-20}	0.72	306.5	2.04×10^{-20}	0.75	312.5	1.25×10^{-20}	0.73	332.5	2.13×10^{-21}	0.12
266.7	9.35×10^{-21}	0.36	294.1	2.99×10^{-20}	0.74	307.5	1.41×10^{-20}	0.75	313.5	3.92×10^{-20}	0.72	337.5	1.63×10^{-20}	0.00
270.3	1.16×10^{-20}	0.41	298.5	1.52×10^{-20}	0.75									
RA_012 : ALD + $h\nu$ → CO + HO₂ + MO₂														
263.2	2.82×10^{-20}	0.35	285.7	4.55×10^{-20}	0.54	303.5	3.41×10^{-20}	0.38	308.5	2.97×10^{-20}	0.30	313.5	2.25×10^{-20}	0.21
266.7	3.24×10^{-20}	0.38	289.9	4.43×10^{-20}	0.51	304.5	3.34×10^{-20}	0.36	309.5	2.81×10^{-20}	0.28	314.5	2.05×10^{-20}	0.17
270.3	3.68×10^{-20}	0.43	294.1	4.22×10^{-20}	0.47	305.5	3.27×10^{-20}	0.34	310.5	2.66×10^{-20}	0.26	317.5	1.57×10^{-20}	0.11
274.0	4.01×10^{-20}	0.50	298.5	3.90×10^{-20}	0.43	306.5	3.20×10^{-20}	0.33	311.5	2.50×10^{-20}	0.24	322.5	1.09×10^{-20}	0.05

Tableau 42 – Mécanisme RACM – Paramètres de photolyse [36] (suite)

λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ
277.8	4.34×10^{-20}	0.57	302.5	3.54×10^{-20}	0.39	307.5	3.11×10^{-20}	0.31	312.5	2.35×10^{-20}	0.23	327.5	6.43×10^{-21}	0.01
281.7	4.50×10^{-20}	0.56												
RA_013 : OP₁ + hν → HCHO + HO + HO₂														
209.4	3.20×10^{-19}	1.00	236.7	7.08×10^{-20}	1.00	272.2	1.54×10^{-20}	1.00	305.0	3.16×10^{-21}	1.00	316.0	1.72×10^{-21}	1.00
211.7	2.68×10^{-19}	1.00	239.6	6.23×10^{-20}	1.00	275.9	1.31×10^{-20}	1.00	306.0	2.99×10^{-21}	1.00	320.0	1.38×10^{-21}	1.00
213.9	2.26×10^{-19}	1.00	242.5	5.48×10^{-20}	1.00	279.8	1.11×10^{-20}	1.00	307.0	2.83×10^{-21}	1.00	325.0	1.05×10^{-21}	1.00
216.2	1.93×10^{-19}	1.00	245.4	4.83×10^{-20}	1.00	283.7	9.25×10^{-21}	1.00	308.0	2.68×10^{-21}	1.00	330.0	8.01×10^{-22}	1.00
218.6	1.67×10^{-19}	1.00	248.5	4.22×10^{-20}	1.00	287.8	7.63×10^{-21}	1.00	309.0	2.54×10^{-21}	1.00	335.0	6.12×10^{-22}	1.00
221.0	1.47×10^{-19}	1.00	251.6	3.69×10^{-20}	1.00	292.0	6.22×10^{-21}	1.00	310.0	2.40×10^{-21}	1.00	340.0	4.67×10^{-22}	1.00
223.5	1.29×10^{-19}	1.00	254.8	3.21×10^{-20}	1.00	296.3	5.01×10^{-21}	1.00	311.0	2.27×10^{-21}	1.00	345.0	3.56×10^{-22}	1.00
226.0	1.15×10^{-19}	1.00	258.2	2.78×10^{-20}	1.00	300.5	4.02×10^{-21}	1.00	312.0	2.15×10^{-21}	1.00	350.0	2.70×10^{-22}	1.00
228.6	1.02×10^{-19}	1.00	261.5	2.42×10^{-20}	1.00	303.0	3.52×10^{-21}	1.00	313.0	2.04×10^{-21}	1.00	355.0	2.06×10^{-22}	1.00
231.3	8.99×10^{-20}	1.00	265.0	2.09×10^{-20}	1.00	304.0	3.33×10^{-21}	1.00	314.0	1.93×10^{-21}	1.00	360.0	1.60×10^{-22}	1.00
234.0	7.97×10^{-20}	1.00	268.5	1.80×10^{-20}	1.00									
RA_014 : OP₂ + hν → ALD + HO + HO₂														
210.5	3.49×10^{-19}	1.00	235.3	1.05×10^{-19}	1.00	266.7	2.70×10^{-20}	1.00	303.5	4.84×10^{-21}	1.00	313.5	2.80×10^{-21}	1.00
212.8	3.14×10^{-19}	1.00	238.1	9.07×10^{-20}	1.00	270.3	2.29×10^{-20}	1.00	304.5	4.60×10^{-21}	1.00	314.5	2.50×10^{-21}	1.00
215.1	2.79×10^{-19}	1.00	241.0	8.07×10^{-20}	1.00	274.0	1.91×10^{-20}	1.00	305.5	4.36×10^{-21}	1.00	317.5	1.94×10^{-21}	1.00
217.4	2.42×10^{-19}	1.00	243.9	7.18×10^{-20}	1.00	277.8	1.54×10^{-20}	1.00	306.5	4.12×10^{-21}	1.00	322.5	1.50×10^{-21}	1.00
219.8	2.12×10^{-19}	1.00	246.9	6.26×10^{-20}	1.00	281.7	1.28×10^{-20}	1.00	307.5	3.88×10^{-21}	1.00	327.5	1.12×10^{-21}	1.00
222.2	1.92×10^{-19}	1.00	250.0	5.48×10^{-20}	1.00	285.7	1.03×10^{-20}	1.00	308.5	3.64×10^{-21}	1.00	332.5	8.50×10^{-22}	1.00
224.7	1.71×10^{-19}	1.00	253.2	4.84×10^{-20}	1.00	289.9	8.37×10^{-21}	1.00	309.5	3.41×10^{-21}	1.00	337.5	6.19×10^{-22}	1.00
227.3	1.50×10^{-19}	1.00	256.4	4.18×10^{-20}	1.00	294.1	6.98×10^{-21}	1.00	310.5	3.25×10^{-21}	1.00	342.5	5.00×10^{-22}	1.00

Tableau 42 – Mécanisme RACM – Paramètres de photolyse [36] (suite)

λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ
229.9	1.33×10^{-19}	1.00	259.7	3.61×10^{-20}	1.00	298.5	5.70×10^{-21}	1.00	311.5	3.10×10^{-21}	1.00	347.5	3.87×10^{-22}	1.00
232.6	1.19×10^{-19}	1.00	263.2	3.16×10^{-20}	1.00	302.5	5.08×10^{-21}	1.00	312.5	2.95×10^{-21}	1.00	352.5	2.00×10^{-22}	1.00
RA_015 : PAA + $h\nu$ → HO + MO₂														
211.7	3.31×10^{-19}	1.00	236.7	5.96×10^{-20}	1.00	268.5	1.03×10^{-20}	1.00	303.0	1.01×10^{-21}	1.00	312.0	4.50×10^{-22}	1.00
213.9	2.95×10^{-19}	1.00	239.6	5.03×10^{-20}	1.00	272.2	8.35×10^{-21}	1.00	304.0	9.40×10^{-22}	1.00	313.0	4.45×10^{-22}	1.00
216.2	2.54×10^{-19}	1.00	242.5	4.83×10^{-20}	1.00	275.9	6.51×10^{-21}	1.00	305.0	8.60×10^{-22}	1.00	314.0	4.40×10^{-22}	1.00
218.6	2.17×10^{-19}	1.00	245.4	4.07×10^{-20}	1.00	279.8	4.44×10^{-21}	1.00	306.0	7.80×10^{-22}	1.00	316.0	4.00×10^{-22}	1.00
221.0	1.75×10^{-19}	1.00	248.5	4.22×10^{-20}	1.00	283.7	3.86×10^{-21}	1.00	307.0	7.40×10^{-22}	1.00	320.0	2.50×10^{-22}	1.00
223.5	1.39×10^{-19}	1.00	251.6	2.71×10^{-20}	1.00	287.8	2.97×10^{-21}	1.00	308.0	6.90×10^{-22}	1.00	325.0	1.85×10^{-22}	1.00
226.0	1.20×10^{-19}	1.00	254.8	2.29×10^{-20}	1.00	292.0	2.26×10^{-21}	1.00	309.0	6.60×10^{-22}	1.00	330.0	9.00×10^{-23}	1.00
228.6	1.05×10^{-19}	1.00	258.2	1.93×10^{-20}	1.00	296.3	1.70×10^{-21}	1.00	310.0	6.20×10^{-22}	1.00	335.0	1.00×10^{-22}	1.00
231.3	8.56×10^{-20}	1.00	261.5	1.53×10^{-20}	1.00	300.5	1.19×10^{-21}	1.00	311.0	5.40×10^{-22}	1.00	340.0	6.00×10^{-23}	1.00
234.0	7.03×10^{-20}	1.00	265.0	1.28×10^{-20}	1.00									
RA_016 : KET + $h\nu$ → ACO₃ + ETHP														
239.6	1.13×10^{-20}	1.00	261.5	4.22×10^{-20}	1.00	287.8	5.07×10^{-20}	1.00	306.0	2.17×10^{-20}	1.00	313.0	1.14×10^{-20}	1.00
242.5	1.44×10^{-20}	1.00	265.0	4.65×10^{-20}	1.00	292.0	4.57×10^{-20}	1.00	307.0	2.02×10^{-20}	1.00	314.0	1.01×10^{-20}	1.00
245.4	1.79×10^{-20}	1.00	268.5	5.11×10^{-20}	1.00	296.3	3.89×10^{-20}	1.00	308.0	1.82×10^{-20}	1.00	316.0	7.90×10^{-21}	1.00
248.5	2.21×10^{-20}	1.00	272.2	5.33×10^{-20}	1.00	300.5	3.18×10^{-20}	1.00	309.0	1.73×10^{-20}	1.00	320.0	4.39×10^{-21}	1.00
251.6	2.65×10^{-20}	1.00	275.9	5.61×10^{-20}	1.00	303.0	2.69×10^{-20}	1.00	310.0	1.58×10^{-20}	1.00	325.0	1.76×10^{-21}	1.00
254.8	3.20×10^{-20}	1.00	279.8	5.62×10^{-20}	1.00	304.0	2.50×10^{-20}	1.00	311.0	1.43×10^{-20}	1.00	330.0	6.10×10^{-22}	1.00
258.2	3.67×10^{-20}	1.00	283.7	5.44×10^{-20}	1.00	305.0	2.32×10^{-20}	1.00	312.0	1.28×10^{-20}	1.00	335.0	1.60×10^{-22}	1.00

Tableau 42 – Mécanisme RACM – Paramètres de photolyse [36] (suite)

λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ
RA_017 : GLY + $h\nu$ → 1.87 CO + 0.13 HCHO														
352.5	2.86×10^{-22}	0.03	377.5	1.59×10^{-20}	0.03	397.5	3.36×10^{-20}	0.03	417.5	5.46×10^{-20}	0.03	437.5	1.17×10^{-19}	0.03
357.5	2.08×10^{-21}	0.03	382.5	1.65×10^{-20}	0.03	402.5	3.66×10^{-20}	0.03	422.5	9.22×10^{-20}	0.03	442.5	7.15×10^{-20}	0.03
362.5	3.44×10^{-21}	0.03	387.5	3.02×10^{-20}	0.03	407.5	4.56×10^{-20}	0.03	427.5	6.77×10^{-20}	0.03	447.5	7.30×10^{-20}	0.03
367.5	7.64×10^{-21}	0.03	392.5	2.63×10^{-20}	0.03	412.5	6.43×10^{-20}	0.03	432.5	5.99×10^{-20}	0.03	452.5	2.01×10^{-19}	0.03
372.5	1.07×10^{-20}	0.03												
RA_018 : GLY + $h\nu$ → CO + HCHO + HO₂														
232.6	3.40×10^{-21}	1.00	256.4	1.33×10^{-20}	1.00	285.7	3.22×10^{-20}	1.00	306.5	2.72×10^{-20}	1.00	313.5	2.49×10^{-20}	1.00
235.3	4.01×10^{-21}	1.00	259.7	1.62×10^{-20}	1.00	289.9	3.21×10^{-20}	1.00	307.5	2.72×10^{-20}	1.00	314.5	2.12×10^{-20}	1.00
238.1	4.86×10^{-21}	1.00	263.2	2.02×10^{-20}	1.00	294.1	3.38×10^{-20}	1.00	308.5	2.72×10^{-20}	1.00	317.5	1.51×10^{-20}	1.00
241.0	5.73×10^{-21}	1.00	266.7	2.24×10^{-20}	1.00	298.5	3.43×10^{-20}	1.00	309.5	2.73×10^{-20}	1.00	322.5	1.27×10^{-20}	1.00
243.9	6.62×10^{-21}	1.00	270.3	2.48×10^{-20}	1.00	302.5	3.07×10^{-20}	1.00	310.5	2.80×10^{-20}	1.00	327.5	1.42×10^{-20}	1.00
246.9	7.54×10^{-21}	1.00	274.0	2.76×10^{-20}	1.00	303.5	2.90×10^{-20}	1.00	311.5	2.83×10^{-20}	1.00	332.5	2.29×10^{-20}	1.00
250.0	9.06×10^{-21}	1.00	277.8	2.89×10^{-20}	1.00	304.5	2.75×10^{-20}	1.00	312.5	2.68×10^{-20}	1.00	337.5	3.58×10^{-21}	1.00
253.2	1.12×10^{-20}	1.00	281.7	3.18×10^{-20}	1.00	305.5	2.72×10^{-20}	1.00						
RA_019 : MGLY + $h\nu$ → ACO₃ + CO + HO₂														
226.0	1.31×10^{-20}	1.00	268.5	3.94×10^{-20}	1.00	307.0	2.96×10^{-20}	1.00	340.0	3.23×10^{-21}	1.00	405.0	6.92×10^{-20}	0.43
228.6	1.42×10^{-20}	1.00	272.2	4.27×10^{-20}	1.00	308.0	2.76×10^{-20}	1.00	345.0	3.00×10^{-21}	1.00	410.0	8.46×10^{-20}	0.32
231.3	1.56×10^{-20}	1.00	275.9	4.50×10^{-20}	1.00	309.0	2.56×10^{-20}	1.00	350.0	3.94×10^{-21}	1.00	415.0	9.68×10^{-20}	0.29
234.0	1.74×10^{-20}	1.00	279.8	4.86×10^{-20}	1.00	310.0	2.37×10^{-20}	1.00	355.0	5.60×10^{-21}	1.00	420.0	1.03×10^{-19}	0.27
236.7	1.89×10^{-20}	1.00	283.7	4.76×10^{-20}	1.00	311.0	2.27×10^{-20}	1.00	360.0	6.95×10^{-21}	1.00	425.0	1.02×10^{-19}	0.22
239.6	2.05×10^{-20}	1.00	287.8	4.79×10^{-20}	1.00	312.0	2.18×10^{-20}	1.00	365.0	1.08×10^{-20}	1.00	430.0	1.01×10^{-19}	0.20
242.5	2.19×10^{-20}	1.00	292.0	4.65×10^{-20}	1.00	313.0	2.08×10^{-20}	1.00	370.0	1.48×10^{-20}	1.00	435.0	1.06×10^{-19}	0.19

Tableau 42 – Mécanisme RACM – Paramètres de photolyse [36] (suite)

λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ
245.4	2.33×10^{-20}	1.00	296.3	4.20×10^{-20}	1.00	314.0	1.99×10^{-20}	1.00	375.0	1.91×10^{-20}	1.00	440.0	1.04×10^{-19}	0.02
248.5	2.52×10^{-20}	1.00	300.5	3.71×10^{-20}	1.00	316.0	1.82×10^{-20}	1.00	380.0	2.43×10^{-20}	1.00	445.0	9.94×10^{-20}	0.01
251.6	2.69×10^{-20}	1.00	303.0	3.52×10^{-20}	1.00	320.0	1.51×10^{-20}	1.00	385.0	3.22×10^{-20}	1.00	450.0	8.13×10^{-20}	0.01
254.8	2.85×10^{-20}	1.00	304.0	3.44×10^{-20}	1.00	325.0	9.38×10^{-21}	1.00	390.0	4.03×10^{-20}	1.00	455.0	3.95×10^{-20}	0.01
258.2	3.13×10^{-20}	1.00	305.0	3.36×10^{-20}	1.00	330.0	6.52×10^{-21}	1.00	395.0	4.73×10^{-20}	0.70	460.0	1.09×10^{-20}	0.01
261.5	3.38×10^{-20}	1.00	306.0	3.16×10^{-20}	1.00	335.0	4.82×10^{-21}	1.00	400.0	5.66×10^{-20}	0.56	465.0	3.27×10^{-21}	0.01
265.0	3.62×10^{-20}	1.00												
RA_020 : DCB + $h\nu$ → HO₂ + TCO₃														
λ : [185.2 – 352.5] $\sigma = 7.90 \times 10^{-20}$ cm ² $\Phi = 1.00$														
RA_021 : ONIT + $h\nu$ → 0.2 ALD + HO₂ + 0.8 KET + NO₂														
236.7	1.62×10^{-19}	1.00	265.0	4.48×10^{-20}	1.00	296.3	1.12×10^{-20}	1.00	309.0	3.52×10^{-21}	1.00	325.0	4.50×10^{-22}	1.00
239.6	1.14×10^{-19}	1.00	268.5	4.18×10^{-20}	1.00	300.5	7.87×10^{-21}	1.00	310.0	3.14×10^{-21}	1.00	330.0	2.09×10^{-22}	1.00
242.5	8.70×10^{-20}	1.00	272.2	3.84×10^{-20}	1.00	303.0	6.33×10^{-21}	1.00	311.0	2.80×10^{-21}	1.00	335.0	9.60×10^{-23}	1.00
245.4	7.02×10^{-20}	1.00	275.9	3.38×10^{-20}	1.00	304.0	5.75×10^{-21}	1.00	312.0	2.46×10^{-21}	1.00	340.0	4.19×10^{-23}	1.00
248.5	6.01×10^{-20}	1.00	279.8	2.90×10^{-20}	1.00	305.0	5.25×10^{-21}	1.00	313.0	2.21×10^{-21}	1.00	345.0	1.84×10^{-23}	1.00
251.6	5.62×10^{-20}	1.00	283.7	2.42×10^{-20}	1.00	306.0	4.75×10^{-21}	1.00	314.0	1.95×10^{-21}	1.00	350.0	7.99×10^{-24}	1.00
254.8	5.14×10^{-20}	1.00	287.8	1.94×10^{-20}	1.00	307.0	4.32×10^{-21}	1.00	316.0	1.54×10^{-21}	1.00	355.0	2.94×10^{-24}	1.00
258.2	4.94×10^{-20}	1.00	292.0	1.52×10^{-20}	1.00	308.0	3.89×10^{-21}	1.00	320.0	9.08×10^{-22}	1.00	360.0	1.81×10^{-24}	1.00
261.5	4.73×10^{-20}	1.00												
RA_022 : MACR + $h\nu$ → ACO₃ + CO + HCHO + HO₂														
251.6	1.90×10^{-21}	0.01	283.7	1.32×10^{-20}	0.01	307.0	4.58×10^{-20}	0.01	320.0	6.27×10^{-20}	0.01	360.0	5.05×10^{-20}	0.01
254.8	1.77×10^{-21}	0.01	287.8	1.77×10^{-20}	0.01	308.0	4.71×10^{-20}	0.01	325.0	6.74×10^{-20}	0.01	365.0	2.33×10^{-20}	0.01
258.2	1.87×10^{-21}	0.01	292.0	2.28×10^{-20}	0.01	309.0	4.81×10^{-20}	0.01	330.0	7.15×10^{-20}	0.01	370.0	1.42×10^{-20}	0.01

Tableau 42 – Mécanisme RACM – Paramètres de photolyse [36] (suite)

λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ	λ (nm)	σ (cm ²)	Φ
261.5	2.18×10^{-21}	0.01	296.3	2.89×10^{-20}	0.01	310.0	4.92×10^{-20}	0.01	335.0	6.08×10^{-20}	0.01	375.0	9.77×10^{-21}	0.01
265.0	2.83×10^{-21}	0.01	300.5	3.53×10^{-20}	0.01	311.0	5.13×10^{-20}	0.01	340.0	6.24×10^{-20}	0.01	380.0	1.30×10^{-20}	0.01
268.5	3.81×10^{-21}	0.01	303.0	3.91×10^{-20}	0.01	312.0	5.35×10^{-20}	0.01	345.0	6.53×10^{-20}	0.01	385.0	3.31×10^{-21}	0.01
272.2	5.29×10^{-21}	0.01	304.0	4.04×10^{-20}	0.01	313.0	5.50×10^{-20}	0.01	350.0	4.16×10^{-20}	0.01	390.0	1.47×10^{-21}	0.01
275.9	7.26×10^{-21}	0.01	305.0	4.19×10^{-20}	0.01	314.0	5.61×10^{-20}	0.01	355.0	4.14×10^{-20}	0.01	395.0	1.23×10^{-21}	0.01
279.8	9.95×10^{-21}	0.01	306.0	4.40×10^{-20}	0.01	316.0	5.87×10^{-20}	0.01						
RA_023 : HKET + $h\nu$ → ACO₃ + HCHO + HO₂														
242.5	3.34×10^{-20}	0.65	265.0	6.74×10^{-20}	0.65	292.0	2.45×10^{-20}	0.65	307.0	4.31×10^{-21}	0.65	314.0	1.77×10^{-21}	0.65
245.4	3.74×10^{-20}	0.65	268.5	6.67×10^{-20}	0.65	296.3	1.69×10^{-20}	0.65	308.0	3.79×10^{-21}	0.65	316.0	1.42×10^{-21}	0.65
248.5	4.56×10^{-20}	0.65	272.2	6.42×10^{-20}	0.65	300.5	9.61×10^{-21}	0.65	309.0	3.31×10^{-21}	0.65	320.0	9.54×10^{-22}	0.65
251.6	5.18×10^{-20}	0.65	275.9	5.90×10^{-20}	0.65	303.0	7.43×10^{-21}	0.65	310.0	2.87×10^{-21}	0.65	325.0	6.29×10^{-22}	0.65
254.8	5.72×10^{-20}	0.65	279.8	5.12×10^{-20}	0.65	304.0	6.52×10^{-21}	0.65	311.0	2.49×10^{-21}	0.65	330.0	4.63×10^{-22}	0.65
258.2	6.19×10^{-20}	0.65	283.7	4.27×10^{-20}	0.65	305.0	5.69×10^{-21}	0.65	312.0	2.19×10^{-21}	0.65	335.0	3.45×10^{-22}	0.65
261.5	6.61×10^{-20}	0.65	287.8	3.34×10^{-20}	0.65	306.0	4.93×10^{-21}	0.65	313.0	1.92×10^{-21}	0.65			

Bibliographie

- [1] “Nuclear power reactors in the world,” *International Atomic Energy Agency*, 2006.
- [2] A. Bentaib, H. Bonneville, G. Cenerino, B. Clement, F. Corenwinder, M. Cranga, G. Ducros, F. Fichot, D. Jacquemain, C. Journeau, V. Koundy, D. Leteinturier, D. Magallon, R. Meignen, F. Monroig, G. Nahas, F. Pichereau, E. Raimond, J. M. Seiler, B. Tourniaire, and J. P. Van-Dorselaere, *Les accidents de fusion du coeur des réacteurs nucléaires de puissance*. 2013.
- [3] L. Soulhac and D. Didier, “Projet pX, note de principe pX 1.0,” *Note technique. IRSN*, 2008.
- [4] A. Saiz-Lopez, J. M. C. Plane, A. R. Baker, L. J. Carpenter, R. von Glasow, J. C. Gomez Martin, G. McFiggans, and R. W. Saunders, “Atmospheric Chemistry of Iodine,” *Chemical reviews*, vol. 112, no. 3, pp. 1773–1804, 2011.
- [5] J. Paatero, J. Vira, M. Siitari-Kauppi, J. Hatakka, K. Holmen, and Y. Viisanen, “Airborne fission products in the high Arctic after the Fukushima nuclear accident,” *Journal of environmental radioactivity*, vol. 114, pp. 41–47, 2012.
- [6] V. Mallet, D. Quelo, B. Sportisse, A. M. de Biasi, E. Debry, I. Korsakissok, L. Wu, Y. Rousttan, K. Sartelet, M. Tombette, *et al.*, “Technical note : The air quality modeling system polyphemus,” *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 7, no. 20, pp. 5479–5487, 2007.
- [7] S. Madronich, “The Tropospheric Visible Ultra-Violet (TUV) model web page,” *National Center for Atmospheric Research, Boulder, CO*, 2002.
- [8] J. P. Van Dorselaere, C. Seropian, P. Chatelard, F. Jacq, J. Fleurot, P. Giordano, N. Reinke, B. Schwinges, H. J. Allelein, and W. Luther, “The ASTEC integral code for severe accident simulation,” *Nuclear Technology*, vol. 165, no. 3, pp. 293–307, 2009.
- [9] T. J. Ypma, “Historical development of the Newton-Raphson method,” *SIAM review*, vol. 37, no. 4, pp. 531–551, 1995.
- [10] “Centre d’Enseignement et de Recherche en Environnement Atmosphérique (CEREA),” <http://cerca.enpc.fr/>.
- [11] “United State Geological Survey,” <http://www.usgs.gov/>.
- [12] L. Zhang, J. R. Brook, and R. Vet, “A revised parameterization for gaseous dry deposition in air-quality models,” *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 3, no. 6, pp. 2067–2082, 2003.
- [13] “National Center for Atmospheric Research (NCAR),” <https://www2.acd.ucar.edu/>.
- [14] “European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP),” <http://www.emep.int/>.
- [15] “National Center for Environmental Prediction (NCEP),” <http://www.ncep.noaa.gov/>.

- [16] “The Weather Research and Forecasting Model (WRF),” <http://wrf-model.org/index.php/>.
- [17] Y. Kim, “Modélisation de la qualité de l’air : évaluation des paramétrisations chimiques et météorologiques,” *Thèse de doctorat de l’Université Paris-Est, France*, 2011.
- [18] “Department of Earth System Science,” <http://www.ess.uci.edu/group/prather/home/>.
- [19] B. Xerri, S. Canneaux, F. Louis, J. Trincal, F. Cousin, M. Badawi, and L. Cantrel, “Ab initio calculations and iodine kinetic modeling in the reactor coolant system of a pressurized water reactor in case of severe nuclear accident,” *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 990, pp. 194–208, 2012.
- [20] A.-C. Gregoire, J. Kalilainen, F. Cousin, H. Mutelle, L. Cantrel, A. Auvinen, T. Haste, and S. Sobanska, “Studies on the role of molybdenum on iodine transport in the RCS in nuclear severe accident conditions,” *Annals of Nuclear Energy*, vol. 78, pp. 117–129, 2015.
- [21] M. Gouello, “Chimie de l’iode et composition des aérosols dans le circuit primaire d’un réacteur nucléaire en situation d’accident grave,” *Thèse de doctorat de l’Université de Grenoble, France*, 2012.
- [22] J. G. Calvert and S. E. Lindberg, “Potential influence of iodine-containing compounds on the chemistry of the troposphere in the polar spring. I. Ozone depletion,” *Atmospheric Environment*, vol. 38, no. 30, pp. 5087–5104, 2004.
- [23] R. Vogt, R. Sander, R. Von Glasow, and P. J. Crutzen, “Iodine chemistry and its role in halogen activation and ozone loss in the marine boundary layer : a model study,” *Journal of Atmospheric Chemistry*, vol. 32, no. 3, pp. 375–395, 1999.
- [24] A. S. Mahajan, H. Oetjen, A. Saiz-Lopez, J. D. Lee, G. B. McFiggans, and J. M. C. Plane, “Reactive iodine in a semi-polluted environment,” *Geophysical Research Letters*, vol. 36, no. 16, 2009.
- [25] 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*, vol. 105, no. D11, pp. 14371–14385, 2000.
- [26] A. Saiz-Lopez, J. M. C. Plane, A. S. Mahajan, P. S. Anderson, S. J. B. Bauguitte, A. E. Jones, H. K. Roscoe, R. A. Salmon, W. J. Bloss, J. D. Lee, *et al.*, “On the vertical distribution of boundary layer halogens over coastal Antarctica : implications for O₃, HO_x, NO_x and the Hg lifetime,” *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 8, no. 4, pp. 887–900, 2008.
- [27] G. McFiggans, C. S. E. Bale, S. M. Ball, J. M. Beames, W. J. Bloss, L. J. Carpenter, J. Dorsey, R. Dunk, M. J. Flynn, K. L. Furneaux, *et al.*, “Iodine-mediated coastal particle formation : an overview of the Reactive Halogens in the Marine Boundary Layer (RHAMBLE) Roscoff coastal study,” *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, vol. 9, pp. 26421–26489, 2009.
- [28] W. J. Bloss, J. D. Lee, G. P. Johnson, R. Sommariva, D. E. Heard, A. Saiz-Lopez, J. M. C. Plane, G. McFiggans, H. Coe, M. Flynn, *et al.*, “Impact of halogen monoxide chemistry upon boundary layer OH and HO₂ concentrations at a coastal site,” *Geophysical Research Letters*, vol. 32, no. 6, 2005.
- [29] J. B. Burkholder, J. Curtius, A. R. Ravishankara, and E. R. Lovejoy, “Laboratory studies of the homogeneous nucleation of iodine oxides,” *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 4, no. 1, pp. 19–34, 2004.

- [30] R. W. Saunders and J. M. C. Plane, "Formation pathways and composition of iodine oxide ultra-fine particules," *Environmental Chemistry*, vol. 2, no. 4, pp. 299–303, 2006.
- [31] R. W. Saunders and J. M. C. Plane, "Fractal growth modelling of I₂O₅ nanoparticles," *Journal of aerosol science*, vol. 37, no. 12, pp. 1737–1749, 2006.
- [32] R. W. Saunders, R. Kumar, J. C. Gomez Martin, A. S. Mahajan, B. J. Murray, and J. M. C. Plane, "Studies of the formation and growth of aerosol from molecular iodine precursor," *Zeitschrift fur Physikalische Chemie International journal of research in physical chemistry and chemical physics*, vol. 224, no. 7-8, pp. 1095–1117, 2010.
- [33] W. C. Cunningham and W. H. Zoller, "The chemical composition of remote area aerosols," *Journal of Aerosol Science*, vol. 12, no. 4, pp. 367–384, 1981.
- [34] R. Arimoto, R. A. Duce, B. J. Ray, W. G. Ellis, J. D. Cullen, and J. T. Merrill, "Trace elements in the atmosphere over the North Atlantic," *Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984-2012)*, vol. 100, no. D1, pp. 1199–1213, 1995.
- [35] A. Chevalier, "Développement du service d'observation PAES : pollution atmosphérique à l'échelle synoptique, bilan de l'ozone dans la troposphère libre," *Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse III - Paul Sabatier, France*, 2007.
- [36] W. R. Stockwell, F. Kirchner, M. Kuhn, and S. Seefeld, "A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling," *Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984-2012)*, vol. 102, no. D22, pp. 25847–25879, 1997.
- [37] B. Aumont, "Modélisation de la chimie atmosphérique," *Habilitation à Diriger les Recherches, Université de Paris 12, Val de Marne, France*, 2005.
- [38] J. S. Chang, R. A. Brost, I. S. A. Isaksen, S. Madronich, P. Middleton, W. R. Stockwell, and C. J. Walcek, "A three-dimensional eulerian acid deposition model : Physical concepts and formulation," *Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984-2012)*, vol. 92, no. D12, pp. 14681–14700, 1987.
- [39] G. Yarwood, S. Rao, M. Yocke, and G. Whitten, "Updates to the carbon bond chemical mechanism : CB05," *Final report to the US EPA, RT-0400675*, vol. 8, 2005.
- [40] "International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)," <http://www.iupac.org/>.
- [41] "National Institute of Standards and Technology (NIST)," <http://www.nist.gov/>.
- [42] J. C. Gomez MartIn, O. Galvez, M. T. Baeza-Romero, T. Ingham, J. M. C. Plane, and M. A. Blitz, "On the mechanism of iodine oxide particle formation," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 37, pp. 15612–15622, 2013.
- [43] L. Cantrel, L. Herranz, S. Guieu, T. Albiol, R. Collet, T. Lind, T. Karkela, C. Mun, D. Jacquemain, M. Chebbi, and B. Azambre, "Overview of ongoing and planned R&D works on delayed releases and FCVS efficiencies," *ICAPP*, 2015.
- [44] "Météo 45 Est-Loiret," <http://www.meteo45.com/>.
- [45] "Fédération des Associations de Surveillance de la Qualité de l'Air," <http://www.atmo-france.org/fr/>.
- [46] D. Jacob, *Introduction to atmospheric chemistry*. Princeton University Press, 1999.
- [47] K. Acker, N. Kezele, L. Klasinc, D. Moller, G. Pehneck, G. Sörgo, W. Wierprecht, and S. Zuzul, "Atmospheric H₂O₂ measurement and modeling campaign during summer 2004 in Zagreb, Croatia," *Atmospheric Environment*, vol. 42, no. 10, pp. 2530–2542, 2008.

- [48] W. Lin, X. Xu, X. Yu, X. Zhang, and J. Huang, "Observed levels and trends of gaseous SO₂ and HNO₃ at Mt. Waliguan, China : Results from 1997 to 2009," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 25, no. 4, pp. 726–734, 2013.
- [49] D. Stone, L. K. Whalley, and D. E. Heard, "Tropospheric OH and HO₂ radicals : field measurements and model comparisons," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 19, pp. 6348–6404, 2012.
- [50] W. L. Chang, P. V. Bhave, S. S. Brown, N. Riemer, J. Stutz, and D. Dabdub, "Heterogeneous atmospheric chemistry, ambient measurements, and model calculations of N₂O₅ : A review," *Aerosol Science and Technology*, vol. 45, no. 6, pp. 665–695, 2011.
- [51] K. Chevalier-Jabet, F. Cousin, L. Cantrel, and C. Seropian, "Source term assessment with ASTEC and associated uncertainty analysis using SUNSET tool," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 272, pp. 207–218, 2014.
- [52] M. Kuhn, P. J. H. Builtjes, D. Poppe, D. Simpson, W. R. Stockwell, Y. Andersson-Sko, A. Baart, M. Das, F. Fiedler, O. Hov, *et al.*, "Intercomparison of the gas-phase chemistry in several chemistry and transport models," *Atmospheric environment*, vol. 32, no. 4, pp. 693–709, 1998.
- [53] J. H. Seinfeld and S. N. Pandis, "From Air Pollution to Climate Change," *Atmospheric Chemistry and Physics*, 1998.
- [54] "Site de Météo-France, publithèque," <http://publitheque.meteo.fr/>.
- [55] D. Derwent, A. Fraser, J. Abbott, M. Jenkin, P. Willis, and T. Murrells, "Evaluating the performance of air quality models," *DEFRA Report*, no. 3, p. 7, 2010.
- [56] J. D. Fast, W. I. Gustafson, R. C. Easter, R. A. Zaveri, J. C. Barnard, E. G. Chapman, G. A. Grell, and S. E. Peckham, "Evolution of ozone, particulates, and aerosol direct radiative forcing in the vicinity of Houston using a fully coupled meteorology-chemistry-aerosol model," *Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984-2012)*, vol. 111, no. D21, 2006.
- [57] T. A. H. K. Ohara, H. Akimoto, J. I. Kurokawa, N. Horii, K. Yamaji, X. Yan, and T. Haya-saka, "An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980-2020," *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 7, no. 16, pp. 4419–4444, 2007.
- [58] V. Winiarek, M. Bocquet, O. Saunier, and A. Mathieu, "Estimation of errors in the inverse modeling of accidental release of atmospheric pollutant : Application to the reconstruction of the cesium-137 and iodine-131 source terms from the Fukushima Daiichi power plant," *Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984-2012)*, vol. 117, no. D5, 2012.
- [59] G. Katata, M. Chino, T. Kobayashi, H. Terada, M. Ota, H. Nagai, M. Kajino, R. Draxler, M. Hort, and A. Malo, "Detailed source term estimation of the atmospheric release for the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station accident by coupling simulations of atmospheric dispersion model with improved deposition scheme and oceanic dispersion model," *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, vol. 14, no. 10, pp. 14725–14832, 2014.
- [60] S. W. Benson and A. N. Bose, "Kinetics of the Gas-Phase Addition of HI to C₂H₄ and the Pyrolysis of Ethyl Iodide," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 37, no. 12, pp. 2935–2940, 1962.

- [61] P. S. Nangia and S. W. Benson, "The kinetics of dehydrogenation of propane by iodine vapor and the heat of formation of the isopropyl radical," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 86, no. 14, pp. 2773–2777, 1964.
- [62] S. Furuyama, D. M. Golden, and S. W. Benson, "Thermochemistry of cyclopentene and cyclopentadiene from studies of gas-phase equilibria," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 2, no. 2, pp. 161–169, 1970.
- [63] A. N. Bose and S. W. Benson, "Kinetics of addition of HI to isobutene and vinyl chloride," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 38, no. 4, pp. 878–881, 1963.
- [64] R. K. Solly and S. W. Benson, "Kinetics of the gas-phase reaction of benzaldehyde with iodine. Heat of formation and stabilization energy of the benzoyl radical," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 93, no. 7, pp. 1592–1595, 1971.
- [65] Z. B. Alfassi and D. M. Golden, "Kinetics of the reaction of iodine with acrolein. Bond dissociation energy of the carbonyl carbon-hydrogen bond," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 95, no. 2, pp. 319–323, 1973.
- [66] S. P. Pardini and D. S. Martin, "Kinetics of the reaction between methane and iodine from 830 to 1150 K in the presence and absence of oxygen," *International journal of chemical kinetics*, vol. 15, no. 10, pp. 1031–1043, 1983.
- [67] A. S. Rodgers, D. M. Golden, and S. W. Benson, "Kinetics of the reaction iodobenzene and hydrogen iodide. The heat of formation of the phenyl radical and its implications on the reactivity of benzene," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 89, no. 18, pp. 4578–4583, 1967.
- [68] J. H. Knox and R. G. Musgrave, "Iodination of alkanes : ethane, propane and isobutane," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 63, pp. 2201–2216, 1967.
- [69] R. Walsh, "Kinetics of the gas-phase iodine-catalyzed isomerization of methyl acetylene and the propargyl stabilization energy," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 67, pp. 2085–2095, 1971.
- [70] F. R. Cruickshank and S. W. Benson, "Thermochemical properties of methyl vinyl ether, α -chloroethyl methyl ether, and iodomethyl methyl ether. Evidence for nonbonded electrostatic interactions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 91, no. 10, pp. 2487–2492, 1969.
- [71] F. R. Cruickshank and S. W. Benson, "Carbon-hydrogen bond dissociation energy in methanol," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 73, no. 3, pp. 733–737, 1969.
- [72] D. F. McMillen, D. M. Golden, and S. W. Benson, "The rate of the gas phase iodination of cyclobutane. The heat of formation of the cyclobutyl radical," *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 4, no. 5, pp. 487–495, 1972.
- [73] H. Teranishi and S. W. Benson, "The kinetics of dehydrogenation of isobutane by iodine and the heat of formation of the t-butyl radical," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 85, no. 19, pp. 2887–2890, 1963.
- [74] S. W. Benson and E. O'Neal, "Kinetics of the Reactions of Alkyl Iodides with HI," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 34, no. 2, pp. 514–520, 1961.
- [75] R. Walsh and S. W. Benson, "Kinetics and mechanism of the gas phase reaction between iodine and isopropyl alcohol and the tertiary carbon-hydrogen bond strength in isopropyl alcohol," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 88, no. 15, pp. 3480–3485, 1966.

- [76] F. R. Cruickshank and S. W. Benson, "Kinetics and mechanism of the reaction of iodine with tetrahydrofuran. Carbon-hydrogen bond dissociation energy in tetrahydrofuran," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 91, no. 6, pp. 1289–1292, 1969.
- [77] R. Walsh and S. W. Benson, "Kinetics and mechanism of the gas phase reaction between iodine and formaldehyde and the carbon-hydrogen bond strength in formaldehyde," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 88, no. 20, pp. 4570–4575, 1966.
- [78] R. K. Solly, D. M. Golden, and S. W. Benson, "Kinetics and thermochemistry of the gas phase reaction of methyl ethyl ketone with iodine. I. The resonance energy of the methylacetyl radical," *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 2, no. 5, pp. 381–391, 1970.
- [79] R. K. Solly, D. M. Golden, and S. W. Benson, "Kinetics of the gas-phase reaction of acetone with iodine : Heat of formation and stabilization energy of the acetyl radical," *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 2, no. 1, pp. 11–21, 1970.
- [80] T. J. Dillon, M. E. Tucceri, and J. N. Crowley, "Laser induced fluorescence studies of iodine oxide chemistry Part II. The reactions of IO with CH_3O_2 , CF_3O_2 and O_3 ," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8, no. 44, pp. 5185–5198, 2006.
- [81] Z. B. Alfassi and D. M. Golden, "Kinetics of the gas-phase reaction of allyl alcohol with iodine. The heat of formation and stabilization energy of the hydroxyallyl radical," *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 5, no. 2, pp. 295–303, 1973.
- [82] D. M. Golden, A. S. Rodgers, and S. W. Benson, "The kinetics and mechanism of the reaction $\text{I}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_3\text{H}_5\text{I} + \text{HI}$ and the heat of formation of the allyl radical," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 88, no. 14, pp. 3196–3198, 1966.
- [83] R. Walsh, D. M. Golden, and S. W. Benson, "The thermochemistry of the gas phase equilibrium $\text{I}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{I} + \text{HI}$ and the heat of formation of the benzyl radical," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 88, no. 4, pp. 650–656, 1966.
- [84] F. Maguin, A. Mellouki, G. Laverdet, G. Poulet, and G. Le Bras, "Kinetics of the reactions of the IO radical with dimethyl sulfide, methanethiol, ethylene, and propylene," *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 23, no. 3, pp. 237–245, 1991.
- [85] S. Enami, T. Yamanaka, S. Hashimoto, M. Kawasaki, Y. Nakano, and T. Ishiwata, "Kinetic study of IO radical with RO_2 ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , and CF_3) using cavity ring-down spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, no. 32, pp. 9861–9866, 2006.
- [86] S. N. Buben, I. K. Larin, and E. M. Trofimova, "Kinetics of the reactions of IO radicals with CHCl_2 - CF_2Cl and HCOOH ," *Kinetics and catalysis*, vol. 36, no. 6, pp. 745–750, 1995.
- [87] E. T. Butler and M. Polanyi, "Rates of pyrolysis and bond energies of substituted organic iodides (Part I)," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 39, pp. 19–36, 1943.
- [88] A. Sillesen, E. Ratajczak, and P. Pagsberg, "Kinetics of the reactions $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow 2 \text{CH}_3$ and $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow$ products studied by pulse radiolysis combined with infrared diode laser spectroscopy," *Chemical physics letters*, vol. 201, no. 1, pp. 171–177, 1993.
- [89] E. S. N. Cotter, C. E. Canosa-Mas, C. R. Manners, R. P. Wayne, and D. E. Shallcross, "Kinetic study of the reactions of OH with the simple alkyl iodides : CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ and $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$," *Atmospheric Environment*, vol. 37, no. 8, pp. 1125–1133, 2003.

- [90] Y. Nakano, T. Ishiwata, and M. Kawasaki, "Rate constants of the reaction of NO_3 with CH_3I measured with use of cavity ring-down spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, no. 29, pp. 6527–6531, 2005.
- [91] M. K. Gilles, A. A. Turnipseed, R. K. Talukdar, Y. Rudich, P. W. Villalta, L. G. Huey, J. B. Burkholder, and A. R. Ravishankara, "Reactions of $\text{O}(^3\text{P})$ with alkyl iodides : rate coefficients and reaction products," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 33, pp. 14005–14015, 1996.
- [92] M. A. Teruel, T. J. Dillon, A. Horowitz, and J. N. Crowley, "Reaction of $\text{O}(^3\text{P})$ with the alkyl iodides : CF_3I , CH_3I , CH_2I_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, 1- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ and 2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 6, no. 9, pp. 2172–2178, 2004.
- [93] G. A. Skorobogatov, B. P. Dymov, and I. V. Nedozrelova, "Equilibrium constants and rate constants of $\text{CX}_3\text{I} = \text{CX}_3 + \text{I}$, $\text{CX}_3\text{I} = \text{I}_2 + \text{CX}_3$ where ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$) reactions in 300-800K temperature range," *Zh. Org. Khim.*, vol. 64, pp. 956–965, 1991.
- [94] Y. Gao, K. Fessel, C. McLeod, and P. Marshall, "A kinetic study of the reaction of atomic hydrogen with iodobenzene," *Chemical Physics Letters*, vol. 451, no. 1, pp. 8–13, 2008.
- [95] T. J. Wallington, D. M. Neuman, and M. J. Kurylo, "Kinetics of the gas phase reaction of hydroxyl radicals with ethane, benzene and a series of halogenated benzenes over the temperature range 234-438 K," *International journal of chemical kinetics*, vol. 19, no. 8, pp. 725–739, 1987.
- [96] S. S. Kumaran, M.-C. Su, and J. V. Michael, "Thermal decomposition of iodobenzene using I-atom absorption," *Chemical physics letters*, vol. 269, no. 1, pp. 99–106, 1997.
- [97] A. E. Shilov and R. D. Sabirova, "The mechanism of the thermal decomposition of ethyl and vinyl iodides and the simultaneous occurrence of two types of primary decomposition of alkyl halides," *Kinet. Catal.*, vol. 5, pp. 32–39, 1964.
- [98] J. Yuan, L. Wells, and P. Marshall, "Kinetic studies of the reactions of atomic hydrogen with iodoalkanes," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 101, no. 19, pp. 3542–3546, 1997.
- [99] S. S. Kumaran, M.-C. Su, K. P. Lim, and J. V. Michael, "The thermal decomposition of $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$," *Symposium (International) on Combustion*, vol. 26, no. 1, pp. 605–611, 1996.
- [100] R. E. Rebert, S. G. Lias, and P. Ausloos, "Photolysis of alkyl iodides at 147.0 nm. The reaction $\text{H} + \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{II} \rightarrow \text{HI} + \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$," *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 5, no. 5, pp. 893–908, 1973.
- [101] S. A. Carl and J. N. Crowley, "298 K rate coefficients for the reaction of OH with i- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$, n- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ and C_3H_8 ," *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 1, no. 1, pp. 1–7, 2001.
- [102] F. Aubert, "Destruction par radiolyse gamma de l'iodure de methyl en faible concentration dans l'air humide," *Thèse de doctorat de l'Université d'Aix-Marseille III, France*, 2002.
- [103] J. L. Holmes and A. Maccoll, "1127. Gas-phase eliminations. Part IV. The pyrolyses of isopropyl and s-butyl iodide," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pp. 5919–5929, 1963.
- [104] K. D. King, D. M. Golden, G. N. Spokes, and S. W. Benson, "Very low-pressure pyrolysis. IV. The decomposition of i-propyl iodide and n-propyl iodide," *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 3, no. 5, pp. 411–426, 1971.

- [105] H. Hippler, A. Riedl, J. Troe, and J. Willner, "Thermal decomposition of t-butyl bromide and t-butyl iodide in shock waves," *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, vol. 171, no. Part_2, pp. 161–177, 1991.
- [106] J. H. Sullivan, "The thermal reactions of hydrogen iodide with alkyl iodides," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 65, no. 5, pp. 722–727, 1961.
- [107] S. W. Benson, "Reaction of cyclopropane with iodine and some observations on the isomerization of cyclopropane," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 34, no. 2, pp. 521–526, 1961.
- [108] A. J. Eskola, D. Wojcik-Pastuszka, E. Ratajczak, and R. S. Timonen, "Kinetics of the reactions of CH_2I , CH_2Br , and CHBrCl radicals with NO_2 in the temperature range 220–360 K," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, no. 44, pp. 12177–12183, 2006.
- [109] A. Masaki, S. Tsunashima, and N. Washida, "Rate constants for reactions of substituted methyl radicals (CH_2OCH_3 , CH_2NH_2 , CH_2I , and CH_2CN) with O_2 ," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 35, pp. 13126–13131, 1995.
- [110] S. Enami, J. Ueda, M. Goto, Y. Nakano, S. Aloisio, S. Hashimoto, and M. Kawasaki, "Formation of iodine monoxide radical from the reaction of CH_2I with O_2 ," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, no. 30, pp. 6347–6350, 2004.
- [111] J. Albaladejo, B. Ballesteros, E. Jimenez, Y. D. de Mera, and E. Martinez, "Gas-phase OH radical-initiated oxidation of the 3-halopropenes studied by PLP-LIF in the temperature range 228–388K," *Atmospheric Environment*, vol. 37, no. 21, pp. 2919–2926, 2003.
- [112] E. Martinez, B. Cabanas, A. Aranda, P. Martin, and R. P. Wayne, "Kinetic study of the reactions of NO_3 with 3-chloropropene, 3-bromopropene and 3-iodopropene using LIF detection," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 92, no. 22, pp. 4385–4389, 1996.
- [113] Y. Gai, M. Ge, and W. Wang, "Kinetic studies of O_3 reactions with 3-bromopropene and 3-iodopropene in the temperature range 288–328 K," *Atmospheric Environment*, vol. 43, no. 22, pp. 3467–3471, 2009.
- [114] K. L. Maloney, H. B. Palmer, and D. J. Seery, "The rate of dissociation of allyl iodide in shock waves," *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 4, no. 1, pp. 87–102, 1972.
- [115] W. Muller-Markgraf and J. Troe, "Thermal decomposition of benzyl iodide and of benzyl radicals in shock waves," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 92, no. 17, pp. 4899–4905, 1988.
- [116] Y. Nakano, H. Ukeguchi, and T. Ishiwata, "Rate constant of the reaction of NO_3 with CH_2I_2 measured with use of cavity ring-down spectroscopy," *Chemical physics letters*, vol. 430, no. 4, pp. 235–239, 2006.
- [117] K. Saito, H. Tahara, O. Kondo, T. Yokubo, T. Thigashihara, and I. Murakami, "The thermal gas-phase decomposition of methyl iodide," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 53, no. 5, pp. 1335–1339, 1980.
- [118] S. Furuyama, D. M. Golden, and S. W. Benson, "Kinetics of the pyrolysis of 1,2-diiodoethylene," *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 1, no. 2, pp. 147–156, 1969.

- [119] E. T. Butler, E. Mandel, and M. Polanyi, "Rates of pyrolysis and bond energies of substituted organic iodides. Part II," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 41, pp. 298–306, 1945.
- [120] J. A. Seetula and D. Gutman, "Kinetics of reactions of halogenated methyl radicals with hydrogen iodide," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 95, no. 9, pp. 3626–3630, 1991.
- [121] H. E. O'Neal and S. W. Benson, "Kinetics of the reaction between acetyl iodide and HI and the heat of formation of the acetyl radical," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 37, no. 3, pp. 540–543, 1962.
- [122] D. B. Hartley and S. W. Benson, "Kinetics of the reaction of HI with ethyl iodide and the heat of formation of the ethyl radical," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 39, no. 1, pp. 132–137, 1963.
- [123] P. S. Nangia and S. W. Benson, "Kinetics of the gas-phase addition of HI to butene-2," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 41, no. 2, pp. 530–537, 1964.
- [124] D. F. McMillen, D. M. Golden, and S. W. Benson, "Kinetics of the gas-phase reaction of cyclopropylcarbinyl iodide and hydrogen iodide. Heat of formation and stabilization energy of the cyclopropylcarbinyl radical," *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 3, no. 4, pp. 359–374, 1971.
- [125] T. F. Hunter and K. S. Kristjansson, "Optoacoustic method of measuring reaction rates of the radicals CH_3 , CD_3 , C_2H_5 and CH_2I with I and I_2 ," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, vol. 78, no. 12, pp. 2067–2076, 1982.
- [126] S. Furuyama, D. M. Golden, and S. W. Benson, "Thermochemistry of the gas phase equilibria $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HI}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I} \rightleftharpoons i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, and $\text{C}_3\text{H}_6 + 2 \text{HI} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8 + \text{I}_2$," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 1, no. 4, pp. 363–375, 1969.
- [127] D. M. Golden, S. Furuyama, and S. W. Benson, "Kinetics of the iodine atom catalyzed gas phase geometrical isomerization of diiodoethylene. Rotation about a single bond," *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 1, no. 1, pp. 57–67, 1969.
- [128] S. Furuyama, D. M. Golden, and S. W. Benson, "Kinetic study of the reaction $\text{CHI}_3 + \text{HI} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{I}_2 + \text{I}_2$. A summary of thermochemical properties of halomethanes and halomethyl radicals," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 91, no. 27, pp. 7564–7569, 1969.
- [129] T. Cours, S. Canneaux, C. Hammaeher, and M. Ribaucour, "A theoretical study of H- and I-abstraction reactions from CH_3I molecule by $\text{I}(^2\text{P}_{3/2})$ atom and IO radical," *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 1012, pp. 72–83, 2013.
- [130] J. Sehested, T. Ellermann, and O. J. Nielsen, "A spectrokinetic study of CH_2I and CH_2IO_2 radicals," *International journal of chemical kinetics*, vol. 26, no. 2, pp. 259–272, 1994.
- [131] J. A. Seetula, "Kinetics, thermochemistry and reactivity of reactions of some polyatomic free radicals with HI, HBr, Cl_2 and Br_2 ," *Annales Academiae Scientiarum Fennicae, Series A, II. Chemica*, vol. 234, 1991.
- [132] J. A. Seetula and D. Gutman, "Kinetics of the $\text{CH}_2\text{OH} + \text{HBr}$ and $\text{CH}_2\text{OH} + \text{HI}$ reactions and determination of the heat of formation of CH_2OH ," *Journal of physical chemistry*, vol. 96, no. 13, pp. 5401–5405, 1992.

- [133] R. Becerra, I. W. Carpenter, and R. Walsh, "Time-Resolved Studies of the Kinetics of the Reactions of CHO with HI and HBr : Thermochemistry of the CHO Radical and the CH Bond Strengths in CH₂O and CHO," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 101, no. 23, pp. 4185–4190, 1997.
- [134] M. Rossi and D. M. Golden, "Absolute rate constants for metathesis reactions of allyl and benzyl radicals with hydriodic acid (hydriodic acid-d). Heat of formation of allyl and benzyl radicals," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 101, no. 5, pp. 1230–1235, 1979.
- [135] D. Robaugh and W. Tsang, "Thermal decomposition of phenyl iodide and o-iodotoluene," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 90, no. 21, pp. 5363–5367, 1986.
- [136] A. Lifshitz, C. Tamburu, and F. Dubnikova, "Reactions of 1-naphthyl radicals with ethylene. Single pulse shock tube experiments, quantum chemical, transition state theory, and multiwell calculations," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, no. 5, pp. 925–933, 2008.
- [137] D. Shah, C. E. Canosa-Mas, N. J. Hendy, M. J. Scott, A. Vipond, and R. P. Wayne, "Discharge-flow studies of the kinetics of the reactions of CH₃O with Cl, Br, I, ClO, BrO and IO using laser-induced fluorescence and resonance-fluorescence detection," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, no. 22, pp. 4932–4938, 2001.
- [138] M. E. Jenkin, T. P. Murrells, S. J. Shalliker, and G. D. Hayman, "Kinetics and product study of the self-reactions of allyl and allyl peroxy radicals at 296 K," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 89, no. 3, pp. 433–446, 1993.
- [139] D. M. Hayes and R. L. Strong, "Secondary reactions following flash photodissociation of iodoethane and 1-iodopropane," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 90, no. 23, pp. 6305–6309, 1986.
- [140] M. I. Christie and J. S. Frost, "Association reactions of alkyl radicals with oxygen and with nitric oxide," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 61, pp. 468–473, 1965.
- [141] I. M. Alecu, Y. Gao, P. C. Hsieh, J. P. Sand, A. Ors, A. McLeod, and P. Marshall, "Studies of the kinetics and thermochemistry of the forward and reverse reaction Cl + C₆H₆ = HCl + C₆H₅," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, no. 19, pp. 3970–3976, 2007.
- [142] D. M. Tomkinson and H. O. Pritchard, "Abstraction of halogen atoms by methyl radicals," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 70, no. 5, pp. 1579–1581, 1966.
- [143] H. Sidebottom and J. Treacy, "Reaction of methyl radical with haloalkanes," *International journal of chemical kinetics*, vol. 16, no. 5, pp. 579–590, 1984.
- [144] L. K. Huynh and A. Violi, "Thermal decomposition of methyl butanoate : Ab initio study of a biodiesel fuel surrogate," *The Journal of organic chemistry*, vol. 73, no. 1, pp. 94–101, 2008.
- [145] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson Jr, J. A. Kerr, M. J. Rossi, and J. Troe, "Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry : Supplement V. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 26, no. 3, pp. 521–1011, 1997.
- [146] C. E. McDade, T. M. Lenhardt, and K. D. Bayers, "The rate of reaction of acetyl and benzoyl radicals with O₂," *Journal of Photochemistry*, vol. 20, no. 1, pp. 1–7, 1982.

- [147] T. Yu and M. C. Lin, "Kinetics of the $C_6H_5 + O_2$ reaction at low temperatures," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 116, no. 21, pp. 9571–9576, 1994.
- [148] A. H. Laufer and A. Fahr, "Reactions and kinetics of unsaturated C2 hydrocarbon radicals," *Chemical reviews*, vol. 104, no. 6, pp. 2813–2832, 2004.
- [149] W. B. DeMore, 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 a stratospheric modeling. Evaluation number 12.," *JPL Publication*, vol. 97-4, pp. 1–266, 1997.
- [150] V. D. Knyazev and I. R. Slagle, "Thermochemistry and kinetics of the reaction of 1-methylallyl radicals with molecular oxygen," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, no. 45, pp. 8932–8940, 1998.
- [151] S. Dusanter, L. Elmaimouni, C. Fittschen, B. Lemoine, and P. Devolder, "Falloff curves for the unimolecular decomposition of two acyl radicals : $RCO (+ M) \rightarrow R + CO (+ M)$ by pulsed laser photolysis coupled to time-resolved infrared diode laser absorption," *International journal of chemical kinetics*, vol. 37, no. 10, pp. 611–624, 2005.
- [152] J. D. DeSain and C. A. Taatjes, "Infrared laser absorption measurements of the kinetics of propargyl radical self-reaction and the 193 nm photolysis of propyne," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 107, no. 24, pp. 4843–4850, 2003.
- [153] J. Sehested, K. Sehested, J. Platz, H. Egsgaard, and O. J. Nielsen, "Oxidation of dimethyl ether : Absolute rate constants for the self reaction of CH_3OCH_2 radicals, the reaction of CH_3OCH_2 radicals with O_2 , and the thermal decomposition of CH_3OCH_2 radicals," *International journal of chemical kinetics*, vol. 29, no. 8, pp. 627–636, 1997.
- [154] T. M. Lenhardt, C. E. McDade, and K. D. Bayes, "Rates of reaction of butyl radicals with molecular oxygen," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 72, no. 1, pp. 304–310, 1980.
- [155] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson Jr, J. A. Kerr, M. J. Rossi, and J. Troe, "Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry," *Not in System*, pp. 1–56, 2001.
- [156] D. Wu and K. D. Bayes, "Rate constants for the reactions of isobutyl, neopentyl, cyclopentyl and cyclohexyl radicals with molecular oxygen," *International journal of chemical kinetics*, vol. 18, no. 5, pp. 547–554, 1986.
- [157] L. Y. Yeung, M. J. Pennino, A. M. Miller, and M. J. Elrod, "Kinetics and mechanistic studies of the atmospheric oxidation of alkynes," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, no. 9, pp. 1879–1889, 2005.
- [158] R. Zils, S. Inomata, T. Imamura, A. Miyoshi, and N. Washida, "Determination of the equilibrium constant and thermodynamic parameters for the reaction of pentadienyl radicals with O_2 ," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, no. 8, pp. 1277–1282, 2001.
- [159] M. P. Rissanen, D. Amedro, A. J. Eskola, T. Kurten, and R. S. Timonen, "Kinetic ($T = 201\text{--}298\text{ K}$) and Equilibrium ($T = 320\text{--}420\text{ K}$) Measurements of the $C_3H_5 + O_2 \leftrightarrow C_3H_5O_2$ Reaction," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 116, no. 16, pp. 3969–3978, 2012.
- [160] J. T. Petty, J. A. Harrison, and C. B. Moore, "Reactions of trans-HOCO studied by infrared spectroscopy," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, no. 43, pp. 11194–11198, 1993.

- [161] K. Hoyer mann and J. Seeba, "A direct study of the reaction of benzyl radicals with molecular oxygen : kinetics and thermochemistry," vol. 25, no. 1, pp. 851–858, 1994.
- [162] S. Canneaux, B. Xerri, F. Louis, and L. Cantrel, "Theoretical study of the gas-phase reactions of iodine atoms ($^2P_{3/2}$) with H_2 , H_2O , HI, and OH," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 114, no. 34, pp. 9270–9288, 2010.
- [163] D. L. Baulch, J. Duxbury, S. J. Grant, and D. C. Montague, "Evaluated kinetic data for high temperature reactions. Volume 4. Homogeneous gas phase reactions of halogen-and cyanide-containing species," tech. rep., DTIC Document, 1981.
- [164] C. Hammae cher, S. Canneaux, F. Louis, and L. Cantrel, "A theoretical study oh the H-abstraction reactions from HOI by moist air radiolytic products (H, OH and $O(^3P)$) and iodine atoms ($^2P_{3/2}$)," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, no. 24, pp. 6664–6674, 2011.
- [165] G. Diao and L. T. Chu, "A kinetic study of the reaction of NO_2 with HI over the temperature range 278 to 333 K," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, no. 9, pp. 1622–1630, 2001.
- [166] I. T. Lancar, A. Mellouki, and G. Poulet, "Kinetics of the reactions of hydrogen iodide with hydroxyl and nitrate radical," *Chemical physics letters*, vol. 177, no. 6, pp. 554–558, 1991.
- [167] L. G. S. Shum and S. W. Benson, "The oxidation of HI at low temperatures and the heat of formation of HO_2 ," *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 15, no. 4, pp. 323–339, 1983.
- [168] N. H. Sagert, "Radiolysis of iodine in moist air," 1989.
- [169] M. E. Jenkin, R. A. Cox, and G. D. Hayman, "Kinetics of the reaction of IO radicals with HO_2 radicals at 298 K," *Chemical physics letters*, vol. 177, no. 3, pp. 272–278, 1991.
- [170] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, and J. Troe, "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Volume III-gas phase reactions of inorganic halogens," *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 7, no. 4, pp. 981–1191, 2007.
- [171] B. C. Garrett and D. G. Truhlar, "Generalized transition state theory. Canonical variational calculations using the bond energy-bond order method for bimolecular reactions of combustion products," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 101, no. 18, pp. 5207–5217, 1979.
- [172] W. J. Bloss, D. M. Rowley, R. A. Cox, and R. L. Jones, "Kinetics and products of the IO self-reaction," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, no. 33, pp. 7840–7854, 2001.
- [173] N. Basco and J. E. Hunt, "The recombination of iodine atoms in the presence of nitric oxide," *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 10, no. 7, pp. 733–743, 1978.
- [174] H. Van den Bergh and J. Troe, "Kinetic and thermodynamic properties of INO and INO_2 intermediate complexes in iodine recombinaison," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 64, no. 2, pp. 736–742, 1976.
- [175] R. Sommariva, W. J. Bloss, and R. Von Glasow, "Uncertainties in the gas-phase atmospheric iodine chemistry," *Atmospheric Environment*, vol. 57, pp. 219–232, 2012.

- [176] N. Kaltsoyannis and J. M. C. Plane, "Quantum chemical calculations on a selection of iodine-containing species (IO, OIO, INO_3 , IO_2 , I_2O_3 , I_2O_4 and I_2O_5) of importance in the atmosphere," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, no. 13, pp. 1723–1733, 2008.
- [177] T. J. Dillon, M. E. Tucceri, R. Sander, and J. N. Crowley, "LIF studies of iodine oxide chemistry Part 3. Reactions $\text{IO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{OIO} + \text{NO}_2$, $\text{I} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{IO} + \text{NO}_2$, and $\text{CH}_2\text{I} + \text{O}_2 \rightarrow (\text{products})$: implications for the chemistry of the marine atmosphere at night," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, no. 11, pp. 1540–1554, 2008.
- [178] C. Ordonez, J.-F. Lamarque, S. Tilmes, D. E. Kinnison, E. L. Atlas, D. R. Blake, G. Sousa S, G. Brasseur, and A. Saiz-Lopez, "Bromine and iodine chemistry in a global chemistry-climate model : description and evaluation of very short-lived oceanic sources," *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 12, no. 3, pp. 1423–1447, 2012.
- [179] A. C. Vikis and R. MacFarlane, "Reaction of iodine with ozone in the gas phase," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 89, no. 5, pp. 812–815, 1985.
- [180] H. Bosch, C. Camy-Peyret, M. P. Chipperfield, R. Fitzenberger, H. Harder, U. Platt, and K. Pfeilsticker, "Upper limits of stratospheric IO and OIO inferred from center-to-limb-darkening-corrected balloon-borne solar occultation visible spectra : Implications for total gaseous iodine and stratospheric ozone," *Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984-2012)*, vol. 108, no. D15, 2003.
- [181] F. Maguin, G. Laverdet, G. Le Bras, and G. Poulet, "Kinetic study of the reactions iodine monoxide + hydroperoxo and iodine monoxide + nitrogen dioxide at 298 K," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 96, no. 4, pp. 1775–1780, 1992.
- [182] I. K. Larin, D. V. Nevozhai, A. I. Spasskii, E. M. Trofimova, and L. E. Turkin, "Measurement of rate constants for the reaction of iodine monoxide with ozone," *Kinetics and catalysis*, vol. 40, no. 4, pp. 435–442, 1999.
- [183] J. M. C. Plane, D. M. Joseph, B. J. Allan, S. H. Ashworth, and J. S. Francisco, "An experimental and theoretical study of the reactions $\text{OIO} + \text{NO}$ and $\text{OIO} + \text{OH}$," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, no. 1, pp. 93–100, 2006.
- [184] S. P. Sander, R. R. Friedl, D. M. Golden, M. J. Kurylo, G. K. Moortgat, H. Keller-Rudek, P. H. Wine, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, M. J. Molina, *et al.*, *Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies : evaluation number 15*. National Aeronautics and Space Administration, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology Pasadena, CA, 2006.
- [185] J. B. Burkholder, A. R. Ravishankara, and S. Solomon, "UV/visible and IR absorption cross sections of BrONO_2 ," *Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984-2012)*, vol. 100, no. D8, pp. 16793–16800, 1995.
- [186] B. Deters, J. P. Burrows, and J. Orphal, "UV-visible absorption cross sections of bromine nitrate determined by photolysis of $\text{BrONO}_2/\text{Br}_2$ mixtures," *Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984-2012)*, vol. 103, no. D3, pp. 3563–3570, 1998.
- [187] M. H. Harwood, J. B. Burkholder, and A. R. Ravishankara, "Photodissociation of BrONO_2 and N_2O_5 : Quantum yields for NO_3 production at 248, 308, and 352.5 nm," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, no. 8, pp. 1309–1317, 1998.

Titre : Modélisation du Comportement de l'iode dans l'atmosphère

Résumé : Lors d'un accident grave survenant à une installation nucléaire, les conséquences radiologiques sont liées au transport et au dépôt des radionucléides relâchés dans l'environnement. Suite à l'accident de Fukushima, des écarts significatifs entre mesures et prévisions ont été observés pour l'iode. Ces derniers pourraient notamment s'expliquer par la non prise en compte de la chimie lors du transport dans les codes de dispersion mis en œuvre. Afin de vérifier cette hypothèse, un mécanisme réactionnel de l'iode dans l'atmosphère a été développé à partir d'une revue critique des données de la littérature et des simulations 0D et 3D, à l'aide des outils de calcul ASTEC et Polair3D, ont été réalisées. Les résultats obtenus ont mis en évidence une transformation partielle et rapide de l'iode gazeux (I_2 et CH_3I) émis. L'influence sur la spéciation de l'iode de paramètres tels que les conditions de pollution (O_3 , NO_x , COV), de photolyse ainsi que la quantité d'iode relâchée est étudiée. L'iode se retrouve rapidement sous forme d'oxydes (I_xO_y , INO_x) et d'iodocarbones. Des points d'amélioration notables concernant le mécanisme réactionnel (absence de données fondamentales qui restent à déterminer et ajout du couplage chimie-aérosol) restent à apporter pour conclure avec certitude sur les formes d'iode radioactif susceptibles d'être présentes dans l'atmosphère.

Mots clé : Atmosphère – Modélisation – Chimie – Iode – Nucléaire

Title : Modeling the behavior of iodine in the atmosphere

Abstract : During a severe accident occurring to a nuclear facility, the radiological consequences are related to the transport and deposition of radionuclides released into the environment. Following the Fukushima accident, significant differences between measurements and simulations were observed for iodine. These could notably be explained by the absence of any iodine chemistry during the transport in the dispersion codes used. To investigate this hypothesis, a reactional mechanism of iodine in the atmosphere has been developed from a critical review of the literature data and 0D and 3D simulations has been performed using the ASTEC and Polair3D simulation tools. The results obtained showed a partial and fast transformation of the released gaseous iodine (I_2 and CH_3I). The influence of parameters on the iodine speciation such as the pollutant conditions (O_3 , NO_x , COV), photolysis and the amount of iodine is discussed. Iodine turns quickly into oxide forms (I_xO_y , INO_x) and iodocarbons. Significant improvements regarding the reactional mechanism (determination of fundamental data, coupling chemistry-aerosol) remain to be done before coming up with a firm conclusion on the radioactive iodine species present in the atmosphere.

Key words : Atmosphere – Modeling – Chemistry – Iodine – Nuclear

Laboratoires :

PC2A : Laboratoire de **P**hysico**C**himie des processus de **C**ombustion et de l'**A**tmosphère
Université de Lille 1 – Sciences et Technologies, Bâtiment C11, 59655 Villeneuve
d'Ascq Cedex

LETR : **L**aboratoire d'**E**tude du corium et du **T**ransfert des **R**adioéléments
Centre de Cadarache, Bâtiment 702, 13115 St-Paul-Lès-Durance