II – Développement de schémas chimiques

II – Development of chemical schemes

Marie CAMREDON*, Bernard AUMONT* [1],

Résumé

Cet article s'insère dans un document à trois volets ayant pour but de décrire l'état de l'art sur la modélisation chimique de l'ozone et des oxydants gazeux. Ce deuxième article porte sur les difficultés associées au développement de schémas chimiques opérationnels à destination des modèles de chimie/transport et présente les différentes approches proposées dans la littérature pour pallier ces difficultés. L'une des étapes clés de la formulation de schémas chimiques est la représentation de la chimie organique. Une description explicite de l'oxydation des composés organiques conduit à des mécanismes de grande dimension. Le développement de schémas chimiques se heurte (i) à un problème de documentation des données cinétiques et mécanistiques et (ii) à une intégration inenvisageable des schémas explicites dans les modèles 3D. Le manque de données concernant l'oxydation des composés organiques est généralement pallié par l'utilisation de relations de structure/réactivité ou par le développement de schémas paramétrés. Afin de donner au schéma chimique une taille raisonnable, des réductions sont systématiquement mises en place sur la base de simplifications chimiques et de regroupements intenses.

Abstract

This article is the second of a three-part document having for objective to describe the state of the art of chemical modelling of ozone and gaseous oxidants. This second article presents (i) the difficulties encountered during the development of operational chemical schemes for 3D chemistry/transport models and (ii) the various approaches used in the literature to overcome these difficulties. One of the key steps to develop chemical schemes is the representation of organic chemistry. An explicit description of organic compounds oxidation faces two limitations: (i) the number of species and reactions involved exceeds largely that for which the number of experimental kinetic and mechanistic data is available and (ii) an explicit description is too heavy to be efficiently treated in 3D models by current computational tools. Structure/reactivity relationships and parameterized chemical schemes are used to make up for the lack of data. Systematic reductions are developed to reduce chemical schemes from a few millions of species to a few hundreds on the basis of (i) chemical simplifications, usually representative of specific environmental situations and (ii) intense lumpings, with the use of surrogate species and chemical operators.

1. Introduction

L'atmosphère est un milieu oxydant et les transformations conduisent donc, pour l'essentiel, à une oxydation progressive des éléments (par exemple, du carbone en CO_2, de l'hydrogène en H_2O, de l'azote en HNO_3, du soufre en H_2SO_4…). Cette oxydation se déroule principalement dans la troposphère. Le terme de « capacité oxydante de la troposphère » est communément utilisé en référence à la vitesse des mécanismes d'oxydation. Du point de vue des bilans, l'oxydant mis en jeu est l'oxygène moléculaire O_2. Du point de vue des mécanismes réactionnels, cette oxydation atmosphérique suit des chemins complexes, passant par de nombreuses étapes, notamment de catalyse, et impliquant une multitude d'espèces. Cette diversité de processus génère un ensemble d'une grande complexité. La seule oxydation des composés organiques dans la phase gazeuse met en jeu plusieurs milliers de réactions pertinentes. De plus, ces transformations impliquent des échelles de temps (donc d'espace) extrêmement variables, depuis quelques fractions de seconde pour les espèces les plus réactives à plusieurs années pour les moins réactives. Face à cette complexité, la modélisation s'est ainsi rapidement imposée comme un outil indispensable, tant pour son rôle diagnostique (exploitation et interprétation des données de « terrain » ou de laboratoire) que pour son rôle pronostique (prévision des évolutions, études d'impact, développement de stratégie de réduction des émissions…).

* *Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques – UMR-CNRS-7583 – Universités Paris XII et Paris VII, avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil, France.*

(1) Correspondance : fax : + 33 1 45 17 15 64 – E-mail : aumont@lisa.univ-paris12.fr

L'évolution des concentrations induite par les transformations chimiques est décrite par un système d'équations différentielles ordinaires (ODE) de la forme générale :

$$\frac{dC_i}{dt} = P_{c,i} - L_{c,i}$$

où $P_{c,i}$ et $L_{c,i}$ sont respectivement les termes de production et de consommation chimiques associés à chaque espèce *i*. Les espèces chimiques impliquées dans les mécanismes d'oxydation atmosphérique interagissent les unes avec les autres. La chimie atmosphérique est donc caractérisée par des mécanismes indissociables. Les termes $P_{c,i}$ et $L_{c,i}$ sont ainsi fonction des concentrations C_j des différentes espèces ce qui entraîne un « couplage » des différentes équations. Les termes de production/consommation associés aux différentes espèces chimiques sont directement déduits du « schéma chimique ». Un schéma chimique est l'ensemble des réactions considérées, accompagnées des constantes cinétiques et de leur dépendance en température, en pression et au rayonnement. Les réactions du schéma chimique sont établies de telle sorte que chacune d'entre elles se comporte comme une réaction élémentaire. Ceci permet en effet de déterminer directement, du jeu des réactions, les termes de production $P_{c,i}$ et de consommation $L_{c,i}$ associés à chaque espèce.

En matière de chimie gazeuse troposphérique, on distingue habituellement les transformations n'impliquant que des espèces inorganiques (HO_x, NO_x, O_3, SO_2...) de celles impliquant les composés organiques. Pour les aspects purement inorganiques, le développement du schéma chimique ne pose guère de difficulté. En effet, la chimie inorganique est relativement bien établie. De plus, une description totalement explicite des transformations s'avère peu coûteuse : elle nécessite de tenir compte d'une vingtaine d'espèces réagissant selon une trentaine de réactions. Cette description explicite est celle généralement retenue. Les schémas chimiques inorganiques des différents modèles disponibles dans la littérature sont ainsi très similaires. Par exemple, les mécanismes CB4 [1], SAPRC [2, 3] et RADM et RACM [4, 5] traitent la chimie des mêmes espèces inorganiques (14 composés : O_3, $O(^1D)$, $O(^3P)$, NO, NO_2, NO_3, N_2O_5, HNO_3, HONO, HNO_4, OH, HO_2, H_2O_2, CO). Les principaux obstacles rencontrés pour développer le schéma chimique sont liés à la description du processus d'oxydation des composés organiques.

Cet article s'insère dans un document à trois volets ayant pour but de décrire l'état de l'art sur la modélisation chimique de l'ozone et des oxydants gazeux. Ce deuxième papier se focalise sur le développement de modules chimiques opérationnels (i.e. paramétrés et simplifiés) à destination des modèles de chimie/transport. L'accent est principalement porté sur les difficultés associées à la modélisation de ce système chimique et les différentes approches proposées dans la littérature pour pallier ces difficultés.

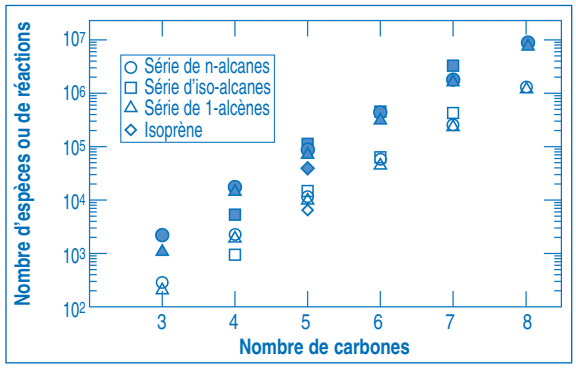

Figure 1.
Nombres d'espèces (symboles blancs) et de réactions (symboles gris) nécessaires pour décrire explicitement l'oxydation des COV (adapté de [6]).
Number of species (white symbols) and reactions (grey symbols) required to explicitly describe VOC oxidation (adapted from [6]).

2. Modélisation de l'oxydation gazeuse des composés organiques : enjeux et difficultés

L'oxydation des composés organiques implique une myriade d'intermédiaires. La figure 1 présente le nombre d'espèces nécessaires pour décrire de façon explicite l'oxydation complète d'un composé donné. Le nombre d'intermédiaires croît de façon exponentielle avec le nombre d'atomes de carbone du composé parent (i.e. le composé émis). Le nombre d'espèces dépasse 10^5 pour un composé en C_7 comme l'heptane.

Plusieurs centaines de composés organiques volatils (COV) sont émis dans l'atmosphère. La démarche la plus rigoureuse et la plus naturelle à mettre en œuvre pour le développement de schémas chimiques consiste à écrire toutes les réactions élémentaires impliquées dans la transformation des différentes espèces. C'est ce que l'on appelle des mécanismes explicites ou détaillés. Cette démarche conduit toutefois à des mécanismes de grande dimension (plusieurs dizaines de milliers d'espèces) [6-10]. Ces schémas peuvent aujourd'hui facilement être intégrés dans un modèle de boîte (0D). Néanmoins, couplé à un modèle de chimie/transport tridimensionnel, le système résultant demeure trop lourd pour pouvoir être traité efficacement par les moyens de calcul disponibles actuellement. On est donc amené à concevoir des schémas chimiques simplifiés et condensés, au prix d'une perte d'information.

2.1. Oxydation des COV : quelles informations chimiques retenir ?

La figure 2 présente les premières étapes associées à l'oxydation du pentane. Ce schéma met en évidence le grand nombre de branchements possibles au niveau de la plupart des intermédiaires de réaction. La nature et la distribution des espèces

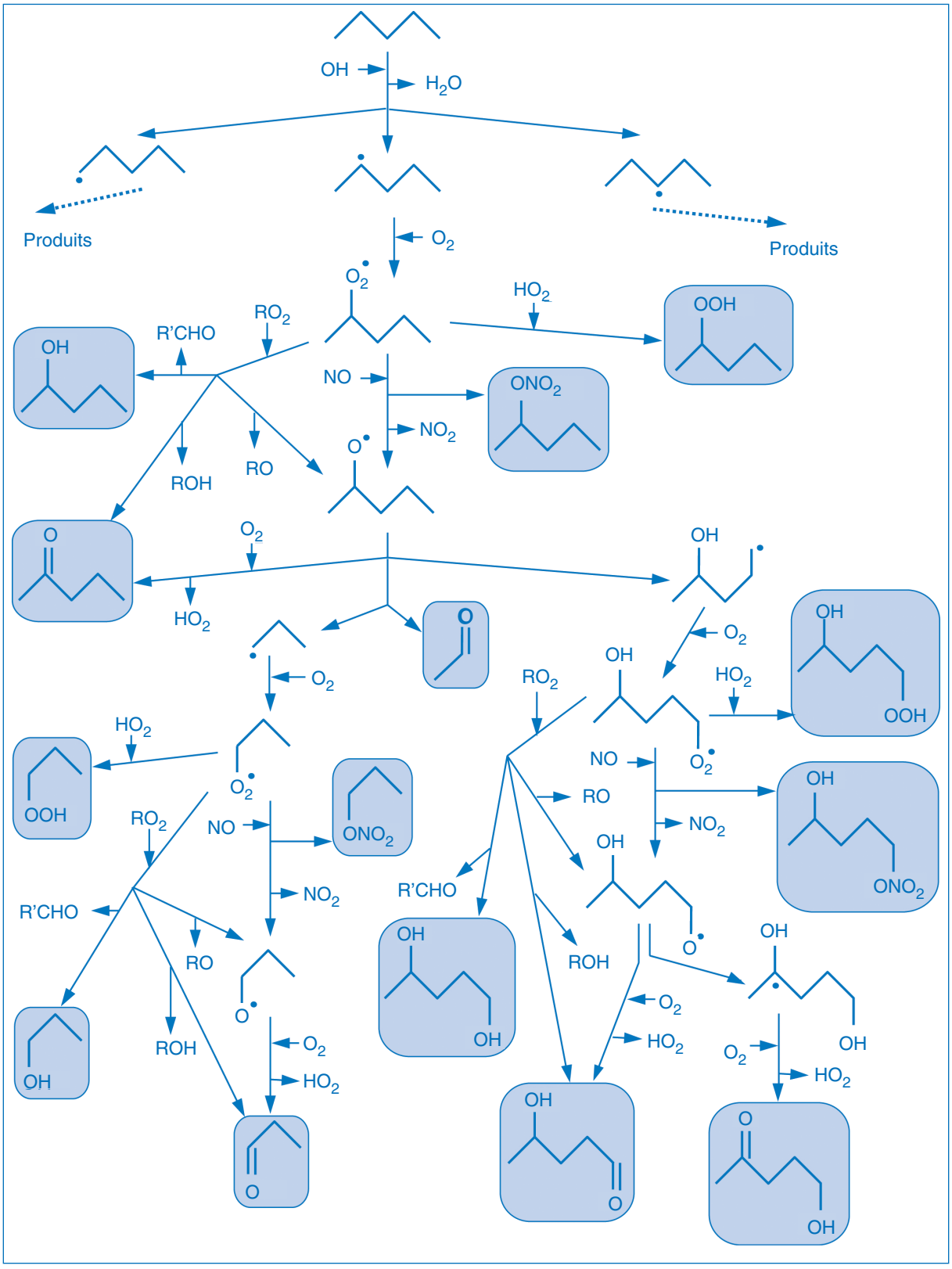

Figure 2.
Oxydation du pentane. Les espèces encadrées sont les COV secondaires de première génération (adapté de [11]).
Pentane oxidation. Species with a border are secondary VOC produced during the first oxidation stage (adapted from [11]).

secondaires produites dépendent directement de ces branchements. Certaines de ces espèces jouent un rôle central dans la chimie de la troposphère aux différentes échelles.

Par exemple, les nitrates organiques ($RONO_2$) sont un vecteur du transport à longue distance des oxydes d'azote [12-14]. À l'échelle globale, on estime que les oxydes d'azote (NO_x) émis dans l'atmosphère ont principalement une origine anthropique, associée à la combustion des combustibles fossiles et de la biomasse (voir article associé [15]). Le temps de vie des NO_x étant relativement court, leurs impacts sur la chimie atmosphérique sont donc essentiellement d'échelles locale et régionale. Une fraction des NO_x émis est toutefois piégée sous la forme de nitrates organiques à proximité de leur zone d'émission. Ces espèces jouent un rôle clé dans le transport à longue distance des oxydes d'azote par leur capacité à restituer les NO_x initialement piégés au niveau des zones d'émission [13].

Les transformations en phase gazeuse s'opèrent selon un mécanisme radicalaire à chaîne longue et les réactions d'initiation (i.e. de formation de HO_x) jouent donc un rôle crucial. La photolyse des composés organiques est l'une des principales sources de radicaux HO_x dans la troposphère [14]. Les espèces organiques participant aux réactions d'initiation sont essentiellement des composés carbonylés secondaires (i.e. issus de l'oxydation des COV parents). La photodissociation de ces composés carbonylés représente notamment la principale source primaire de radicaux HO_x en zones urbaines et périurbaines [16, 17]. La photolyse des composés carbonylés est également suspectée d'être une source significative de radicaux dans la haute troposphère [18, 19]. De même, les hydroperoxydes contribuent au transport et à la redistribution des HO_x, en piégeant les radicaux peroxyles au moment de leur formation ($RO_2 + HO_2 \rightarrow ROOH$) et en restituant les HO_x par photolyse ($ROOH + h\nu \rightarrow RO + OH$) [19, 20].

Les COV secondaires présentent également des réactivités très différentes avec OH. Cette réactivité dépend notamment des fonctionnalités portées par les composés organiques. La distribution des COV secondaires conditionne donc directement la réactivité de la masse d'air lors de son vieillissement. La réactivité des COV secondaires est un paramètre particulièrement sensible à l'échelle régionale, lorsque (i) la réactivité de la masse d'air vis-à-vis des OH n'est plus totalement contrôlée par les composés primaires, (ii) les concentrations de NO_x sont suffisamment élevées pour maintenir le système dans un régime de type saturé en NO_x (voir article associé [15]).

La nature des séquences réactionnelles impliquées dépend également des rapports de branchement (c'est-à-dire la proportion d'une espèce qui évolue selon une voie déterminée). En ce qui concerne la formation de l'ozone, les chaînons clés sont : la conversion de NO en NO_2 (contrôle de la production nette d'ozone), les puits et sources de NO_x (contrôle du régime chimique) et les sources et puits de HO_x (contrôle de l'efficacité des transformations). Ces différents chaînons caractéristiques sont reportés sur la figure 2 pour l'exemple du pentane. L'impact du pentane (en fait de chaque COV) sur la réactivité de la troposphère dépend donc directement des chemins réactionnels suivis lors de son oxydation. Il est à noter que la contribution d'un COV particulier sur le bilan total des NO_x, des HO_x ou de l'ozone est généralement faible, quel que soit le composé considéré. C'est la somme de ces « petites contributions » qu'il faut en pratique totaliser. Il est donc nécessaire, en toute rigueur, d'évaluer précisément l'ensemble de ces branchements pour chaque COV.

2.2. Contraintes liées au développement des schémas chimiques

La représentation dans les schémas chimiques des mécanismes induits par l'oxydation des composés organiques est donc soumise à deux contraintes fortes :

- le nombre d'espèces et de réactions impliquées dépasse très largement celui pour lequel des données cinétiques et mécanistiques expérimentales sont disponibles. Il faut donc pallier le manque de données concernant l'oxydation des composés organiques, ce qui impose le développement d'approches permettant d'estimer les paramètres méconnus ;
- une description exhaustive conduit à des schémas de très grande dimension dont l'intégration au modèle de transport 3D est à exclure. Il faut donc développer des méthodes permettant de simplifier le schéma chimique organique afin d'en réduire sa dimension.

Différentes approches ont été proposées pour répondre à ces deux contraintes. Les choix et les priorités effectués par les différents auteurs expliquent la diversité des mécanismes disponibles dans la littérature. Une même base de données chimiques a ainsi conduit au développement de schémas chimiques très différents, bien que tous dédiés à la simulation des mêmes processus.

3. Élaboration de schémas chimiques

L'oxydation atmosphérique des COV est une oxydation progressive. Les étapes de cette oxydation peuvent être décrites par un nombre limité de réactions types, répétées de nombreuses fois jusqu'à l'oxydation complète du composé parent. À quelques exceptions près, ces étapes peuvent être résumées ainsi (Figure 3) :

- l'initiation de la chaîne radicalaire organique par réaction avec OH, NO_3, O_3 ou par rupture d'une liaison après absorption d'un photon. Cette première étape conduit généralement à la formation d'un radical peroxyle RO_2 ;
- les réactions des radicaux peroxyles avec NO, NO_2, NO_3, HO_2 ou avec d'autres RO_2. Ces réactions conduisent soit à la formation d'un composé organique secondaire stable (i.e. non radicalaire), soit à la formation d'un radical alkoxy (RO) ;

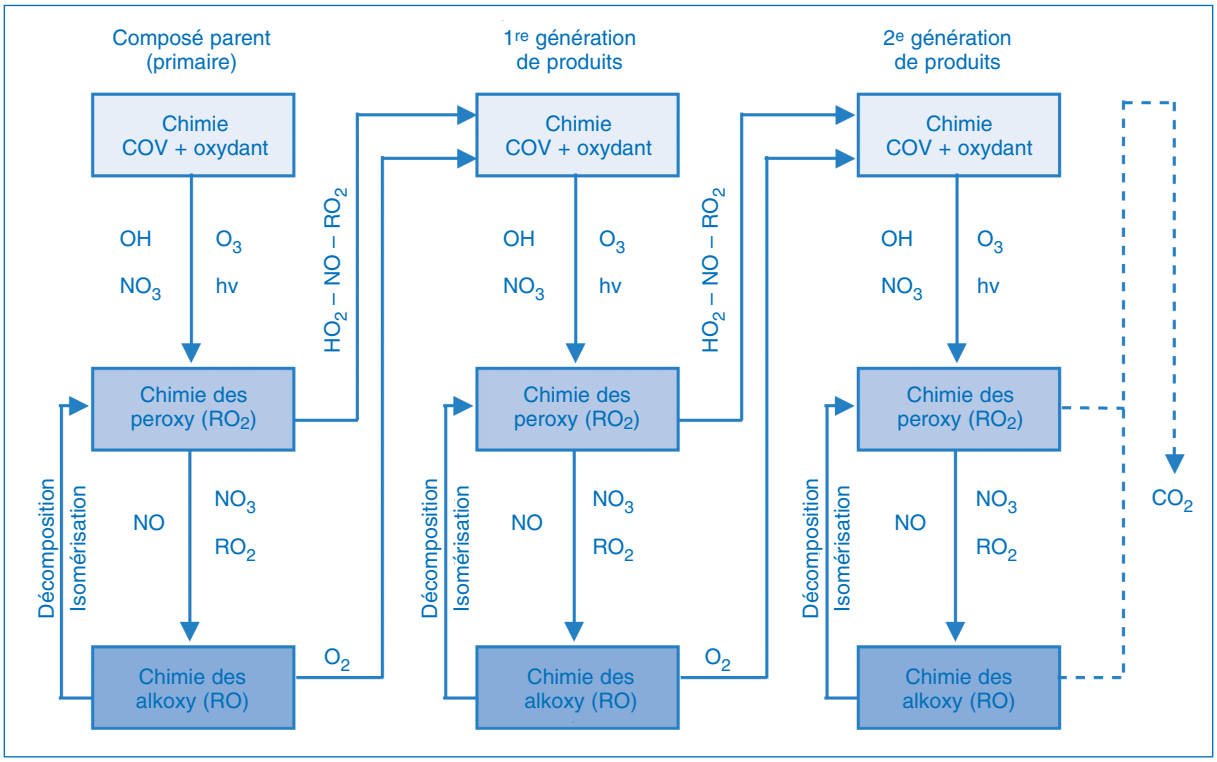

Figure 3.
Répétition des trois principales étapes de l'oxydation des COV dans la troposphère jusqu'aux produits finaux d'oxydation (adapté de [6]).
Simplified representation of the reaction sequences involved in the tropospheric VOC oxidation (adapted from [6]).

• les réactions des radicaux alkoxy avec O_2, de décomposition unimoléculaire (rupture d'une liaison C-C) ou d'isomérisation. Ces transformations conduisent soit à la formation d'un COV secondaire stable, soit à la formation d'un radical RO_2.

De façon schématique, décrire les mécanismes d'oxydation des COV revient donc à documenter ces réactions types pour les différentes structures moléculaires possibles. De nombreuses données expérimentales sont aujourd'hui disponibles. Des compilations de ces données, accompagnées d'évaluations et de recommandations, sont régulièrement publiées par la NASA et l'IUPAC [21, 22], ainsi que dans des articles de synthèse [23-29]. Les données cinétiques et mécanistiques manquantes sont reconstituées soit à partir de relation de structure/réactivité soit sur la base de schémas chimiques paramétrés.

3.1. Les relations de structure/réactivité (SAR)

D'après la figure 1, il est clair que le nombre de paramètres cinétiques et mécanistiques à documenter pour décrire complètement l'oxydation des COV excède très largement le nombre de données expérimentales disponibles. Pour la plupart des espèces, les constantes cinétiques et les mécanismes réactionnels doivent donc être estimés sur la base de leur structure moléculaire. Les méthodes d'estimation proposées dans la littérature reposent pour la plupart sur des approches de type « contribution de groupe ». Une molécule donnée est scindée en groupes élémentaires (par exemple les différents atomes de carbone et leurs substituants) dont la contribution à la réactivité totale est attribuée de façon empirique ou semi-empirique (par exemple sur la base de propriétés thermodynamiques).

Les relations de structure/réactivité présupposent naturellement l'acquisition d'un nombre minimum d'informations expérimentales. Leur fiabilité dépend largement du nombre de données disponibles. Par exemple, on dispose aujourd'hui d'une large base de données sur les constantes cinétiques des réactions COV + OH (≈ 500 COV étudiés) [30]. Cette base a notamment permis l'établissement de relations simples de structure/réactivité, permettant de prédire 90 % des observations avec une incertitude inférieure à un facteur 2 [30, 31]. Ce point est illustré sur la figure 4, qui présente les constantes cinétiques estimées sur la base de SAR en fonction des constantes expérimentales pour différentes familles de composés d'intérêt atmosphérique. À l'inverse, pour l'écriture de la réactivité des radicaux peroxyacyl (RCO_3), les seules informations expérimentales disponibles sont relatives au radical $CH_3C(O)O_2$. Il faut donc attribuer à l'ensemble des radicaux RCO_3 la réactivité de $CH_3C(O)O_2$, ce qui constitue la plus simple (mais probablement la moins fiable) des relations de structure/réactivité.

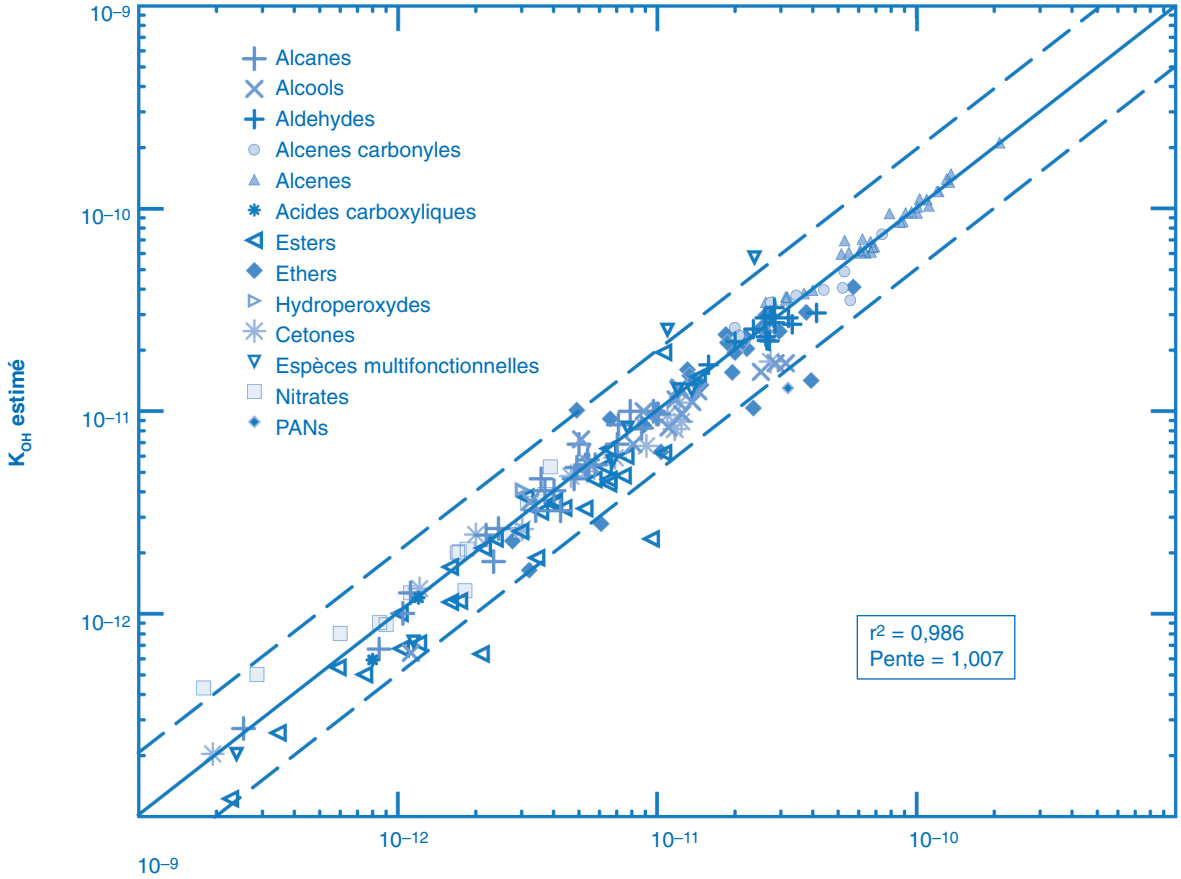

Figure 4.
Constantes cinétiques de réaction avec OH estimées sur la base de relations de structure/réactivité en fonction des constantes expérimentales (d'après [32]).
Estimated reaction rates for the OH reaction based on structure/reactivity relationships versus experimental values (adapted from [32]).

Il existe aujourd'hui des relations de structure/réactivité permettant d'estimer les paramètres cinétiques pour les différentes étapes de l'oxydation atmosphérique des COV [3, 10, 28, 30, 33-35]. La communauté scientifique est particulièrement active depuis trois décennies pour la production de données expérimentales de cinétique élémentaire. Ces données permettent d'accroître la fiabilité des SAR. Les SAR constituant les fondements de l'élaboration de schémas explicites, c'est donc la pertinence de ces schémas qui ne cesse d'être améliorée.

3.2. Les schémas chimiques paramétrés

Si, dans ses grandes lignes, l'oxydation troposphérique des COV est aujourd'hui bien comprise, certains mécanismes demeurent méconnus, même de façon qualitative. C'est par exemple le cas des mécanismes chimiques impliqués dans certaines étapes de la dégradation des composés aromatiques. Le développement de schémas chimiques pour ce type de composés est alors une véritable gageure.

Lorsque les mécanismes réactionnels demeurent méconnus, les modèles sont, pour la plupart, développés en ayant recours à des schémas chimiques paramétrés. L'approche repose sur l'ajustement empirique du schéma chimique (c'est-à-dire des produits de réaction et de leurs coefficients stoechiométriques) de telle sorte que les résultats de simulation s'accordent sur les évolutions observées en chambre de simulation atmosphérique (CSA). Par exemple, les espèces issues de l'addition de OH sur le cycle aromatique sont paramétrées, dans le mécanisme SAPRC99 [3] selon :

OH + aromatique → adduit-OH

adduit-OH + O_2 → a_1 (HO_2 + crésol) + a_2 (adduit-OH-O_2)

(adduit-OH-O_2) + NO → a_3 (nitrates-aromatiques) + a_4 (radicaux non caractérisés)

(radicaux non caractérisés) → HO_2 + α-dicarbonyls + (produits non caractérisés)

Dans ce mécanisme, les différents paramètres libres (les coefficients stoechiométriques a_i et la réactivité des « produits non caractérisés ») sont ajustés sur la base des observations en CSA. Trois composés dicarbonylés sont considérés (glyoxal, méthyl glyoxal et biacétyl). Les produits non caractérisés sont

représentés par trois composés « modèles », dont la réactivité est grossièrement calquée sur celles des espèces dicarbonylées insaturées et les rendements ajustés sur la base des observations.

Avec autant de paramètres ajustables, les simulations convergent naturellement sur les observations en CSA, en particulier pour ce qui concerne la production d'ozone. L'accord entre simulations et observations n'est cependant pas un gage d'exactitude du schéma chimique retenu. Le développement de schémas chimiques paramétrés sur la base des mesures en CSA reste en effet sujette à caution [36] :

- les conditions imposées par l'expérience (notamment la limite de détection des instruments) sont généralement sensiblement différentes des conditions atmosphériques. Ceci pose un problème pour extrapoler les résultats de CSA à l'atmosphère ;
- l'ajustement concerne préférentiellement l'ozone, et non d'autres composés (NO_y, COV secondaires notamment). La contribution des composés aromatiques sur le bilan des NO_x et des HO_x n'est donc que partiellement contrainte et peut également poser problème en vue d'applications atmosphériques ;
- les expériences sont habituellement conduites sur une période de temps limitée (typiquement une journée). La contribution potentielle des composés organiques oxygénés issus des étapes d'oxydation successives n'est ainsi que très partiellement prise en considération par le processus d'ajustement du mécanisme ;
- les paramètres permettant de parfaitement qualifier l'expérience ne sont souvent pas ou peu caractérisés (rayonnement dans l'enceinte réactionnelle, adsorption/désorption et transformation chimique aux parois). Ces incertitudes se répercutent directement sur le mécanisme paramétré.

Les mécanismes opérationnels couramment utilisés dans les modèles tridimensionnels de qualité de l'air pour décrire la chimie des aromatiques sont fondés sur une approche comparable, par ajustement sur les observations en CSA. C'est par exemple le cas du CB4 [1], RADM [4], RACM [5].

Si la clarification du mécanisme d'oxydation des composés aromatiques représente l'un des principaux défis de la communauté scientifique depuis une vingtaine d'années, d'autres pans de la chimie atmosphérique présentent des incertitudes analogues (c'est par exemple le cas de l'oxydation des terpènes, des composés oxygénés ou de certaines séquences réactionnelles comme l'ozonolyse des alcènes). L'utilisation de schémas chimiques paramétrés ne se limite donc pas aux seuls composés aromatiques.

L'acquisition régulière de données de cinétique élémentaire permet peu à peu de contraindre les schémas chimiques paramétrés et d'accroître en conséquence leur fiabilité en diminuant le nombre de degrés de liberté. En particulier, de nombreux progrès ont été réalisés concernant le mécanisme d'oxydation des aromatiques. Des mécanismes de plus en plus détaillés sont publiés dans la littérature [37] et des protocoles sont aujourd'hui proposés pour développer le schéma d'oxydation des composés aromatiques sur une base systématique et cohérente à partir d'un ensemble de relations de type structure/réactivité [9, 38].

4. Réduction des schémas : influence du milieu

Une description exhaustive des mécanismes d'oxydation des COV conduit à des millions de composés. En raison des capacités des calculateurs actuels, la prise en compte de l'ensemble des réactions est impossible dans les modèles tridimensionnels. Les schémas chimiques destinés à simuler les champs tridimensionnels des espèces sont donc systématiquement réduits. Actuellement, la dimension des schémas chimiques destinés à être intégrés dans les modèles de chimie/transport doit être limitée à quelques centaines d'espèces. De plus, la recherche d'une représentation aussi simple que possible des transformations chimiques constitue, en soit, une motivation à part entière pour le développement de modèles opérationnels. En effet, les sorties des modèles ne sont souvent analysées qu'en regard de quelques espèces présentant un intérêt direct (ozone, NO_x, OH, quelques précurseurs).

Différentes hypothèses et adaptations *ad hoc* sont souvent à l'origine des simplifications réalisées et l'ensemble est généralement formulé pour rendre compte de situations particulières. En pratique, les procédures de réduction doivent prendre en compte deux principaux facteurs : (i) la grande diversité des COV émis et (ii) la variation rapide des concentrations de la plupart des espèces clés de la chimie atmosphérique, en particulier des NO_x (depuis des valeurs où la chimie de l'ozone est « limitée par les COV » jusqu'aux valeurs où elle est « limitée par les NO_x »). Deux cas limites peuvent être considérés en premier lieu : les zones d'émissions anthropiques intenses et la troposphère libre, éloignée de toute source intense d'émission.

4.1. Les zones d'émissions anthropiques intenses

Ce cas correspond typiquement aux milieux urbains et périurbains et aux grandes zones industrielles. Ces milieux sont caractérisés par des concentrations de NO_x élevées (supérieures à quelques ppb). La chimie des radicaux peroxyles (RO_2, HO_2) est alors dominée par la réaction avec NO et leurs réactions de recombinaison sont négligeables. Il est, en conséquence, possible de décrire « simplement » les schémas d'oxydation des COV. De plus, dans ces milieux, la chimie est principalement pilotée par la réactivité des COV primaires, ce qui autorise une représentation simplifiée de la chimie induite par les COV secondaires. Néanmoins, le nombre de COV primaires à traiter reste élevé, ce qui impose d'effectuer des regroupements sous un nombre plus limité d'espèces représentatives. Les premiers sché-

mas chimiques dédiés à l'étude de la pollution urbaine ont couramment utilisé cette approche [39]. Elle a toutefois été abandonnée, les échelles spatiales à traiter pour modéliser la formation des photo-oxydants s'étendant au-delà de l'échelle urbaine et impliquant un domaine où coexistent simultanément des milieux riches et pauvres en NO_x.

4.2. La troposphère libre, éloignée de sources d'émission

La chimie des atmosphères éloignées est principalement contrôlée par l'oxydation du méthane, du monoxyde de carbone et de quelques COV à temps de vie longs (éthane et acétone). Cette chimie de fond est aujourd'hui bien établie et documentée [21, 22, 25]. Dans ces milieux, la concentration en NO_x est faible (inférieure à quelques dizaines de ppt) et la chimie des radicaux peroxyles doit être traitée en détail. Néanmoins, dans ce type d'environnement, le nombre de COV à gérer est faible et des schémas quasi-explicites peuvent être utilisés, la représentation des COV supérieurs étant traitée de façon sommaire [40, 41].

4.3. La troposphère continentale

La chimie de la troposphère continentale se trouve entre ces deux cas limites. Pour ces milieux, aucune simplification simple ne peut être opérée ; la « compression » du schéma chimique est alors réalisée en effectuant des regroupements d'espèces.

5. Schémas chimiques dédiés aux atmosphères continentales

La difficulté liée à la modélisation de ce type d'environnement tient au fait qu'aucune simplification chimique ne peut être aisément effectuée :

- une multitude de COV, primaires comme secondaires, sont présents à des concentrations significatives ;
- la gamme des concentrations de NO_x est extrêmement étendue, ce qui impose un traitement détaillé de la chimie des radicaux peroxyles.

Dans ce cas, des regroupements intenses sont indispensables afin de donner au schéma chimique une taille raisonnable. Pour l'essentiel, deux types de regroupement sont utilisés dans la littérature pour représenter les différents COV : le regroupement en familles structurales et le regroupement en familles moléculaires. Le concept d'opérateur est également fréquemment utilisé pour regrouper la chimie des radicaux peroxyles. Cette section vise à présenter les hypothèses et les approximations classiquement effectuées pour comprimer les schémas chimiques de quelques millions d'espèces à quelques centaines de COV.

5.1. Regroupement en familles structurales

Le regroupement en familles structurales consiste à scinder chaque molécule en autant de « composés » différents que d'entités chimiques réactives qui la

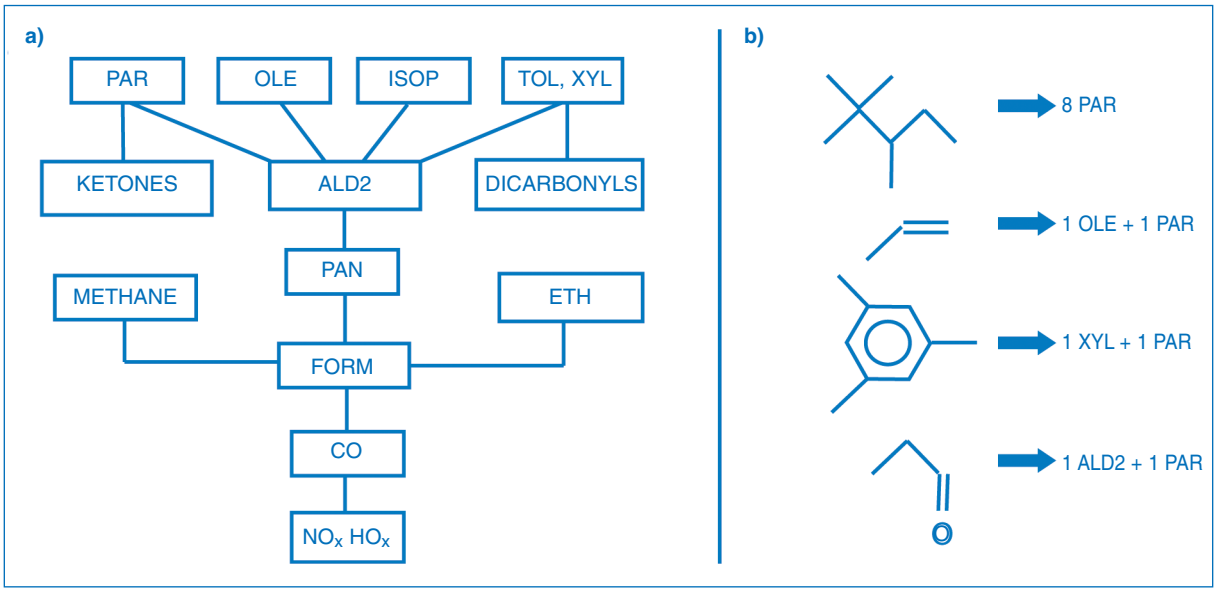

Figure 5.
(a) Espèces retenues dans le mécanisme Carbon Bond (CB4) et leur relation « hiérarchique » (adapté de [1]).
(b) Représentation de quelques COV dans le mécanisme Carbon Bond.
(a) Selected species in the Carbon Bond (CB4) mechanisms and their "hierarchical" relationship (adapted from [1]).
(b) Representation of some VOC in the Carbon Bond mechanism.

constituent. Les « composés » considérés ne sont pas des espèces réelles mais des « variables chimiques » destinées à représenter la réactivité des différents groupes fonctionnels portés par le COV considéré (par exemple carbone aliphatique, oléfinique...). Le schéma chimique est ensuite développé à partir de ces « variables chimiques ». La sélection d'un nombre limité de variables représentatives permet de décrire un grand nombre de COV. L'approche conduit donc à des schémas chimiques très condensés.

Ce type de regroupement a donné naissance à toute une famille de modèles, connus sous l'appellation de *« Carbon Bond »* [1, 42, 43]. Dans la Version 4 du *« Carbon Bond »* [44], l'ensemble de la chimie organique est représenté par 11 variables représentant les « structures moléculaires » stables (1 alcane, 2 alcènes, 2 aromatiques, 1 biogénique, 4 carbonyles, 1 nitrate) et 6 « structures » radicalaires. Le schéma chimique complet renferme 32 espèces et 81 réactions. La figure 5 présente les espèces majeures du mécanisme CB4 ainsi que quelques exemples de « découpage » de COV dans les différentes structures réactives du modèle.

L'approche par regroupement structural suppose que la réactivité d'un COV (et de l'ensemble de son mécanisme d'oxydation) dépend uniquement de son site réactionnel et non de sa structure moléculaire. Toutefois, des paramètres comme la longueur de la chaîne carbonée, la classe des radicaux, les groupes fonctionnels adjacents, la structure globale de la molécule, interviennent parfois de façon déterminante sur la réactivité. De plus, avec une telle méthode, les molécules organiques perdent intégralement leur individualité chimique. Cette démarche peut s'avérer suffisante lorsqu'il s'agit de simuler l'évolution chimique globale d'une masse d'air ou l'évolution d'espèces telle que l'ozone. Néanmoins, l'approche s'avère totalement inadaptée au suivi de composés organiques primaires et plus généralement à la quantification de chaînons chimiques.

5.2. Regroupement en espèces modèles

5.2.1. Principes de l'approche

La méthode consiste à condenser le mécanisme en opérant un regroupement des composés organiques de réactivité similaire. L'approche repose sur la détermination d'une espèce « moyenne » représentant le comportement d'une famille entière de composés. Par exemple, l'heptane et l'octane sont deux hydrocarbures primaires présentant une réactivité proche ; il est donc concevable de les regrouper sous une espèce unique représentant une réactivité moyenne sans induire de biais significatif. L'espèce ainsi créée n'a pas de réalité physique ; elle est conçue de telle sorte que son évolution reflète le comportement moyen de la famille de composés. Cette entité virtuelle est qualifiée d'espèce de regroupement, d'espèce généralisée ou encore d'espèce modèle. La réactivité des espèces de regroupement est calculée à partir des constantes cinétiques et des mécanismes réactionnels des différentes espèces du groupe.

Ces regroupements sont appliqués dans la plupart des schémas chimiques destinés à être intégrés aux modèles de chimie/transport, comme par exemple SAPRC [2, 3], RADM [4], RACM [5], MELCHIOR [45, 46], EMEP [47], MOCA [48].

5.2.2. Mise en œuvre

Soit par exemple les réactions avec OH d'un ensemble de composés organiques COV_i :

COV_1 + oxydant → $a_{1,1}$ $prod_1$ + … + $a_{n,1}$ $prod_n$ k_1

COV_j + oxydant → $a_{1,j}$ $prod_1$ + … + $a_{n,j}$ $prod_n$ k_j

L'objectif des techniques de regroupement est de remplacer ce groupe de réactions par une réaction unique de la forme :

REG + oxydant → ν_1 $prod_1$ + … + ν_n $prod_n$ k_{REG}

où REG est l'espèce de regroupement utilisée comme substitut aux différents COV_i. La difficulté réside dans la détermination de la concentration C_{REG} de l'espèce de regroupement, des coefficients stoechiométriques ν_p et de la constante cinétique k_{REG}.

L'approche la plus directe consiste à regrouper une mole de COV_i sous une mole de REG, soit en terme de concentration $C_{REG} = \sum C_{COV_i}$. En égalant les vitesses de consommation $(dC_{REG}/dt = \sum dC_{COV_i}/dt)$, la constante cinétique associée à REG et les coefficients stoechiométriques sont donnés par :

$$k_{REG} = \frac{\sum k_i \times C_{COV_i}}{\sum C_{COV_i}} \qquad \nu_p = \frac{\sum a_{p,i} \times C_{COV_i}}{\sum C_{COV_i}}$$

Les concentrations relatives des différents COV varient dans le temps et dans l'espace (chaque COV ayant des constantes cinétiques différentes et la distribution spatiale des sources étant hétérogène). Il en résulte que la constante cinétique k_{REG} et les coefficients stoechiométriques sont, en toute rigueur, également des fonctions du temps et de l'espace. Ces paramètres devraient donc être constamment réactualisés au cours du temps de la simulation dans chacune des mailles du modèle. Cette réactualisation est inenvisageable, la « mémoire » sur la distribution des COV étant perdue en raison du regroupement. En pratique, le schéma chimique est figé dans le temps et l'espace ; il n'est donc pas possible de calculer rigoureusement la constante cinétique et les coefficients stoechiométriques de la réaction globale.

Afin de limiter les erreurs, le regroupement ne doit être exécuté que pour des espèces ayant des constantes cinétiques voisines [49, 50]. L'application de cette approche repose donc sur la recherche d'un optimum entre la précision du schéma chimique (impliquant une multiplication des familles, donc d'espèces de regroupement) et sa dimension [51, 52]. Par exemple, dans le schéma RACM [5], les groupes sont définis de telle sorte que le rapport entre la constante de l'espèce la plus réactive et celle de la

moins réactive d'une même famille n'excède pas un facteur 2. La totalité des alcanes est ainsi représentée par trois espèces de regroupement, les constantes cinétiques (à 298k) avec OH fixant les frontières : (i) $k_{OH} < 3{,}4.10^{-12}$, (ii) $3{,}4.10^{-12} < k_{OH} < 6{,}8.10^{-12}$, (iii) $k_{OH} > 6{,}8.10^{-12}$ molécule^{-1}.cm^3.s^{-1}.

5.2.3. Dépendance du schéma chimique aux inventaires d'émission

La mise en œuvre d'espèces de regroupement nécessite un ensemble volumineux de données (constantes cinétiques, mécanismes réactionnels et quantités de matière de chaque espèce). Cette approche est principalement utilisée pour le regroupement des hydrocarbures primaires. Les données fournies par les inventaires d'émission sont utilisées pour pondérer la contribution de chaque composé dans l'espèce de regroupement correspondante [4, 49, 50, 53] :

$$k_{REG} = \frac{\sum k_i \times E_{COV_i}}{\sum E_{COV_i}}$$

où E_{COV_i} est l'émission du COV_i sur le domaine considéré.

Les schémas chimiques disponibles dans la littérature ont été établis sur la base d'une spéciation fixée de COV. Par exemple, la réactivité des espèces de regroupement du modèle RACM repose directement sur l'inventaire des émissions annuelles des USA [4, 50]. En toute rigueur, les constantes cinétiques k_{REG} et les coefficients stoechiométriques ν_i devraient être systématiquement recalculés afin de refléter les conditions spécifiques locales de la zone modélisée [51, 53]. Toutefois, la complexité des procédures de regroupement rend cette réévaluation des différents paramètres du schéma chimique particulièrement fastidieuse. Il en est de même pour la modification ou la réactualisation des constantes cinétiques (mise à jour du schéma). Les schémas chimiques sont ainsi fréquemment utilisés « en l'état », tels que publiés dans la littérature.

5.2.4. Facteurs d'agrégation

Afin de minimiser les biais introduits par le regroupement, les données d'émission sont parfois « corrigées » d'un facteur d'agrégation [50]. Le principe est qu'un COV donné peut être représenté par une espèce de remplacement (REG) de constante cinétique différente pourvu qu'un facteur d'agrégation α soit appliqué à l'émission de ce COV. L'émission de l'espèce généralisée (E_{REG}) s'exprime alors à partir des émissions de chaque COV (E_{COV}) selon $E_{REG} = \sum \alpha_i \times E_{COV_i}$. Le facteur α permet donc de corriger l'écart entre la constante cinétique de l'espèce *i* et celle du composé modèle en jouant sur les quantités émises :

- si $k_i < k_{REG}$, l'émission de l'espèce de regroupement est plus faible que celle de l'espèce correspondante $\alpha_i < 1$) ;
- si $k_i > k_{REG}$, l'émission de l'espèce de regroupement est plus forte que celle de l'espèce correspondante $\alpha_i > 1$).

La difficulté réside dans la définition d'un critère permettant d'évaluer le facteur α de façon quantitative. L'hypothèse communément adoptée consiste à supposer que l'impact d'un COV est proportionnel à la quantité de ce COV ayant réagi [49, 50], donc à définir α comme :

$$\alpha = \frac{\text{Fraction du } COV_i \text{ vrai ayant réagi}}{\text{Fraction de l'espèce de regroupement ayant réagi}}$$

La fraction de COV consommée chimiquement dépend de nombreux paramètres, notamment de la durée de la simulation, des dimensions du domaine considéré, des conditions physiques et chimiques. La valeur de α ne peut donc pas être déterminée de façon rigoureuse et sur la seule base des propriétés de chaque COV émis. Afin d'évaluer approximativement α, on se place habituellement dans le contexte d'un modèle de boîte (0D) évoluant entre un instant initial et final, dans lequel on suppose que : (i) les COV sont initialement présents, (ii) les COV ne sont éliminés que par réaction avec OH, (iii) il n'existe aucune source de COV. On montre que α peut alors s'exprimer sous la forme :

$$\alpha_i = \frac{1 - \exp(-k_i \times INTOH)}{1 - \exp(-k_{REG} \times INTOH)}$$

où *INTOH* représente la concentration de OH intégrée sur la durée de la simulation : $INTOH = \int C_{OH} dt$. Le problème est alors déplacé vers l'évaluation du paramètre *INTOH,* ce paramètre dépendant également de la durée de la simulation et des conditions physiques et chimiques. Pour des simulations de un à deux jours, Middleton *et al.* [50] recommandent une valeur moyenne de 110 ppt.min (soit une concentration de 10^6 molécules.cm^{-3} intégrée sur deux jours).

Remarque : les hypothèses émises pour définir le facteur d'agrégation α ont également été proposées pour évaluer le facteur de pondération à attribuer à chaque COV_i pour définir k_{REG} (et les coefficients stoechiométriques) non pas à partir des quantités en présence mais sur la base des quantités C^R ayant réagi [49, 53] soit :

$$k_{REG} = \frac{\sum k_i \times C^R_{COV_i}}{C^R_{REG}} = \frac{\sum k_i \times C_{COV_i}(1 - \exp(-k_i \times INTOH))}{\sum C_{COV\,i}(1 - \exp(-k_i \times INTOH))} = \frac{\sum \alpha_i \times k_i \times C_{COV_i}}{\sum \alpha_i \times C_{COV_i}}$$

$$\upsilon_j = \frac{\sum a_{i,j} \times C^R_{COV_i}}{C^R_{REG}} = \frac{\sum \alpha_i \times a_{i,j} \times C_{COV_i}}{\sum \alpha_i \times C_{COV_i}}$$

Des facteurs d'agrégation ne reposant pas directement sur la réactivité du COV_i mais sur la conservation de la masse ont également été proposés. Par exemple, pour le modèle CHIMERE*, α_i est défini comme :

* *http://euler.lmd.polytechnique.fr/chimere/*

$$\alpha_i = \frac{\text{Masse molaire du COV}_i \text{ vrai}}{\text{Masse molaire de l'espèce de regroupement}}$$

Au sein d'une même famille, l'augmentation de la masse molaire est directement liée à l'augmentation de la chaîne carbonée donc de la réactivité des molécules. Comme la précédente, elle conduit donc, de fait, à (i) $\alpha > 1$ pour les espèces les plus réactives, (ii) $\alpha < 1$ pour les espèces les moins réactives de la famille.

5.3. Substitution par espèces de remplacement

5.3.1. Principe de l'approche

La totalité des schémas chimiques implantés dans les modèles opérationnels de qualité de l'air utilise cette approche. Cette méthode consiste à substituer toutes les espèces d'un groupe donné de COV par une espèce réelle sélectionnée comme espèce de remplacement. Les espèces de remplacement sont surtout utilisées pour diminuer le nombre de COV secondaires. Quelques schémas chimiques appliquent également cette approche aux COV primaires. Par exemple, EMEP [47] et MELCHIOR [45, 46] utilisent le butane comme espèce de remplacement à la famille des alcanes de chaîne carbonée supérieure à 3. La définition des groupes de COV primaires utilise des principes analogues à ceux présentés ci-dessus dans le contexte des espèces de regroupement (en terme de frontière des groupes ou de facteur d'agrégation). Seule la mise en œuvre d'espèces de remplacement pour la représentation des COV secondaires est donc présentée.

5.3.2. Mise en œuvre pour les COV secondaires

Le choix des composés utilisés comme espèces de remplacement résulte d'un compromis entre le nombre d'espèces à prendre en considération et la nécessité de couvrir au mieux le comportement des différents COV. Dans les grandes lignes, les espèces de remplacement retenues varient peu d'un schéma à l'autre.

L'oxydation des hydrocarbures conduit majoritairement à la production d'espèces carbonylées (aldéhydes, cétones). Les premiers composés de la série des aldéhydes se distinguent significativement entre eux d'un point de vue cinétique et par la nature des produits issus de leur décomposition. Aussi, tous les schémas chimiques distinguent le formaldéhyde (HCHO) des aldéhydes supérieurs. Selon les schémas, l'acétaldéhyde (CH_3CHO) ou le propanal (C_2H_5CHO) sont utilisés comme espèce de remplacement pour les aldéhydes supérieurs (e.g. CB4, RADM, SAPRC). De même, l'acétone étant significativement moins réactive que les cétones supérieures, elle est souvent traitée de façon isolée ; la butanone est alors utilisée pour représenter les cétones supérieures (e.g. SAPRC).

La réactivité des espèces carbonylées est profondément modifiée lorsque la structure moléculaire permet une délocalisation des électrons π de la liaison >C=O. L'oxydation des composés aromatiques et d'origine biogénique (isoprène en particulier) conduit à la formation d'espèces α-dicarbonylées (-CO-CO-) et/ou carbonylées insaturées (par exemple -C=C-CO-, -CO-C=C-CO). Le méthyl glyoxal CH_3COCHO et le biacétyl ($CH_3COCOCH_3$) sont habituellement utilisés pour représenter respectivement les structures RCOCHO et RCOCOR (e.g. RACM [5]). De même, les aldéhydes et les cétones insaturés sont respectivement substitués par la méthacroléine ($CH_2 = C(CH_3)CHO$) et la méthyl vinyl cétone ($CH_2 = CHCOCH_3$), ces deux espèces étant massivement produites lors de l'oxydation de l'isoprène. Enfin, deux à trois COV sont également typiquement retenus pour représenter les espèces dicarbonylées insaturées (-COC=CCO-) issues de l'oxydation des composés aromatiques (e.g. RACM, SAPRC).

Outre les composés carbonylés, il importe également de représenter la formation des nitrates organiques et des hydroperoxydes, du fait de leur rôle central sur le bilan des NO_x et des HO_x. Un nitrate organique est donc systématiquement retenu comme espèce de substitution, auquel s'ajoute un ou deux composés en remplacement des composés de type PAN ($R\text{-}CO(OONO_2)$), issus de l'oxydation des aldéhydes retenus dans le schéma. De même, la formation des hydroperoxydes est typiquement représentée à l'aide d'une ou deux espèces de remplacement. Enfin, quelques espèces sont également utilisées comme espèces de substitution pour les composés aromatiques secondaires. Ainsi, le crésol, le benzaldéhyde et le nitrophénol sont respectivement utilisés comme espèces de remplacement des composés phénoliques, des aldéhydes aromatiques et des nitro-aromatiques.

Enfin, la nécessité de limiter autant que possible le jeu des espèces de remplacement conduit parfois à substituer une espèce par une autre d'une famille différente. Par exemple, les alcools sont fréquemment substitués par le carbonyl correspondant (SAPRC90). Au final, ce sont donc une quinzaine d'espèces qui sont utilisées en remplacement des millions de COV secondaires formés lors de l'oxydation des COV.

5.3.3. Le problème du bilan de masse

Dans la majorité des cas, la substitution d'une espèce par son espèce de remplacement ne permet pas de conserver le bilan de masse. Par exemple, la substitution du butanal par le propanal induit la perte d'un atome de carbone. Les conséquences du non respect de la conservation de la masse de carbone doivent être relativisées en ce qui concerne la formation de l'ozone aux échelles locales et régionales, puisque (voir article associé [15]) :

- les COV ne sont jamais en quantité « strictement limitante » ;
- le régime limité en NO_x est peu sensible aux COV ;
- le régime saturé en NO_x est sensible à la réactivité de la matière organique (i.e. aux vitesses de réaction COV + OH). Pour les COV secondaires, cette réactivité dépend principalement de la nature des fonctions.

Pour les COV secondaires, la priorité est donc donnée à la représentation des fonctions organiques plutôt qu'au bilan du carbone. Cette approche entrave fortement la capacité de ces modèles à être utilisés pour résoudre des questions scientifiques ne relevant pas directement des problèmes des panaches d'ozone aux échelles locale et régionale, comme par exemple des questions traitant des impacts des composés organiques semi-volatils sur les propriétés physico-chimiques des aérosols ou encore de l'influence des composés organiques hydrosolubles sur la réactivité en phase nuageuse.

5.3.4. Règles de décomposition et espèces multifonctionnelles

L'oxydation des composés organiques conduit à la formation d'espèces multifonctionnelles. Leurs substitutions par des espèces de remplacement posent donc une difficulté supplémentaire : des règles de priorité doivent être établies entre les fonctions afin d'attribuer une espèce de remplacement à chaque espèce multifonctionnelle considérée.

Les sources primaires de HO_x jouent un rôle direct majeur dans la production d'ozone, aussi bien en régime limité que saturé en NO_x. La photolyse des aldéhydes est l'une des sources majeures de radicaux. C'est de plus une fonction particulièrement réactive vis-à-vis du radical OH. Le premier critère pris en compte pour opérer la substitution est donc la présence ou non du groupement aldéhydique [2, 5, 53]. Il faut de même définir une succession de règles de priorité pour les différentes fonctions associées au squelette carboné. Dans le détail, il est parfois difficile de justifier la hiérarchie des différentes priorités. Il est clair qu'elle possède au moins en partie un caractère arbitraire prononcé. La figure 6 présente l'exemple de la substitution de l'espèce réelle « $CHO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CHOH\text{-}COOH$ » selon les priorités et le jeu d'espèces de remplacement défini pour le schéma RACM [53]. L'application de ces règles de priorité conduit à simplement substituer l'espèce réelle $CHO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CHOH\text{-}COOH$ par l'acétaldéhyde (CH_3CHO), donc à ignorer la présence des fonctions alcool, acide et cétone et à la perte de trois atomes de carbone. Cette même espèce serait remplacée dans le schéma SAPRC [2] par « C_2H_5CHO + 0,5 $CH_3COC_2H_5$ ». Ceci résulte de l'utilisation, dans SAPRC, du propanal comme espèce de remplacement des aldéhydes supérieurs et à la redistribution du carbone « résiduel » sous l'espèce de remplacement « butanone ».

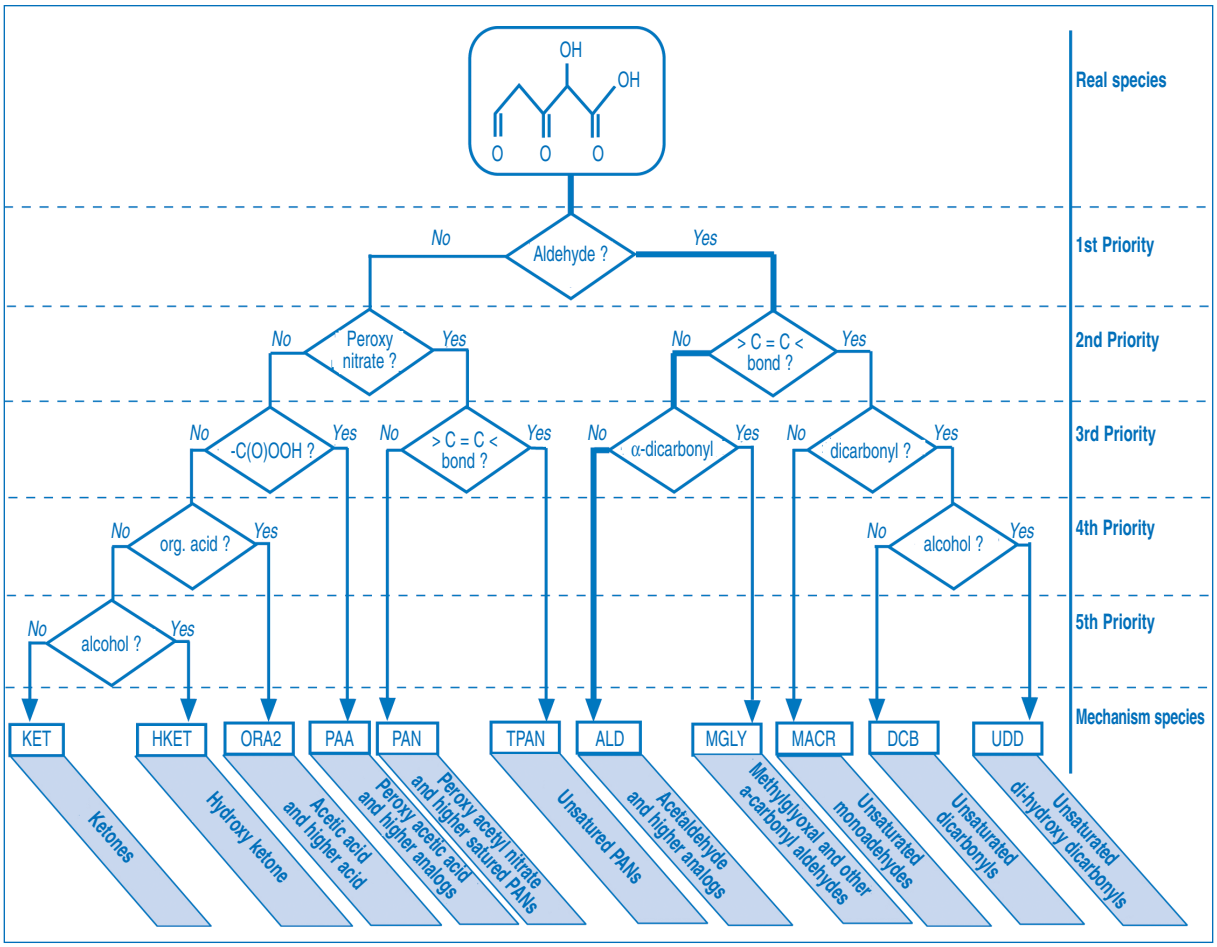

Figure 6.
Regroupement des COV secondaires dans le modèle RACM (d'après [53]).
Lumping scheme for secondary VOC in the RACM model (adapted from [53]).

5.4. Équations bilans – opérateurs chimiques

Les COV sont oxydés au cours d'une suite de réactions élémentaires qui met en jeu une multitude de radicaux peroxyles (RO_2) et alcoxy (RO) (Figure 3). Les constantes cinétiques associées aux transformations de ces intermédiaires étant le plus souvent méconnues, certaines d'entre-elles sont utilisées de façon générique pour un ensemble de réactions. Il s'en suit un très grand nombre de réactions, formellement identiques, ne se distinguant que par la nature du groupement R. Ceci conduit à une grande redondance des chaînes d'oxydation en terme de bilan inorganique. La méthode des opérateurs chimiques tire profit de cette redondance pour condenser les schémas chimiques. Les opérateurs chimiques sont utilisés, à des degrés divers, dans la plupart des schémas chimiques dédiés à la modélisation tridimensionnelle des photo-oxydants aux échelles locale et régionale [1-5, 48, 54].

5.4.1. Recherche d'une équation bilan

L'étape cinétique limitante du processus d'oxydation des COV est l'initiation des chaînes radicalaires organiques. L'hypothèse de quasi-stationnarité peut ainsi être appliquée aux espèces intermédiaires radicalaires (radicaux RO_2 et RO). Pour chaque COV, il est donc possible de représenter l'ensemble des étapes élémentaires de l'oxydation sous la forme d'une équation bilan du type :

$$COV + O_x \rightarrow \alpha_1 COVsec_1 + \alpha_2 COVsec_2 + ... + \beta_1 NO + \beta_2 NO_2 + \beta_3 HO_2 + \ldots$$

où O_x est l'espèce initiant la chaîne radicalaire (OH, O_3, NO_3, éventuellement un photon), COV_{sec_i} sont les composés organiques secondaires stables (i.e. non radicalaires) issus de la chaîne d'oxydation. Par exemple, l'ensemble des transformations associées à l'oxydation du pentane reporté figure 2 peut être représenté par une équation bilan du type :

$$C_5H_{12} + OH \rightarrow \alpha_1 CH_3COC_3H_7 + \alpha_2 CH_3COCH_2CH_2CH_2(OH) + ... + \beta_1 NO + \beta_2 NO_2 + \beta_3 HO_2 + ...$$

Les coefficients stoechiométriques α_1 et β_1 indiqués dans l'équation bilan proviennent directement des rapports de branchement des voies d'évolution des radicaux RO_2 et RO. Ces rapports de branchement varient notablement en fonction du milieu chimique ; il en est donc de même des coefficients stoechiométriques. Ceux-ci doivent donc être réévalués dans chaque maille du modèle et à chaque instant. Cette solution est évidemment coûteuse en temps calcul et n'apporte qu'un bénéfice limité par rapport à un schéma chimique explicite (hormis la diminution de la raideur du système différentiel associé à l'intégration des radicaux RO).

Remarque : les coefficients stoechiométriques de l'équation bilan sont négatifs pour les espèces consommées. C'est par exemple le cas de NO, principalement converti en NO_2 par la chaîne d'oxydation.

5.4.2. Principe des opérateurs chimiques

La méthode développée par Carter [2], dite méthode des « opérateurs », permet de s'affranchir de la réévaluation périodique des coefficients stoechiométriques des équations bilans. Cette méthode repose sur le fait que les bilans inorganiques des chaînes d'oxydation sont peu variables d'un COV à l'autre : il s'agit pour l'essentiel de conversion $NO \rightarrow NO_2$ et de production et/ou consommation de HO_2. L'objectif de l'approche par opérateur est de traiter séparément le bilan organique, qui diffère d'un COV à l'autre, du bilan inorganique, commun à une multitude de COV. Ce bilan inorganique est piloté par quelques espèces modèles appelées opérateurs et notées ci-dessous <opérateurs>. Avec cette approche, l'oxydation de chaque COV est représentée par une équation bilan de type :

$$\underbrace{COV + O_x \rightarrow a_1\, COVsec_1 + a_2\, COVsec_2 + \ldots + a_n\, COVsec_n}_{\text{Produits organiques secondaires stables}}$$

$$+ \quad \underbrace{b_1 <\text{opérateur}_1> + \ldots + b_n <\text{opérateur}_n>}_{\text{Opérateurs inorganiques}}$$

5.4.3. Exemple d'application des opérateurs : un cas académique

La mise en œuvre d'opérateurs chimiques est illustrée ici sur la base d'un exemple simplifié. On considère deux hydrocarbures HC_1 et HC_2 dont l'évolution est schématiquement représentée sur la figure 7. La réaction de chaque hydrocarbure avec OH conduit à la production d'un radical peroxyle, respectivement R_1O_2 et R_2O_2. On suppose que les radicaux R_iO_2 évoluent uniquement selon deux réactions :

- avec HO_2 : la transformation conduit à la formation d'un hydropéroxyde (respectivement R_1OOH et R_2OOH). La constante k_{HO_2} est supposée indépendante du RO_2 considéré ;
- avec NO : la transformation conduit à la formation d'un radical alkoxy (respectivement R_1O et R_2O). La constante k_{NO} est également supposée indépendante du RO_2 considéré.

On suppose enfin que chaque radical alkoxy RO libère, par réaction avec O_2, un COV et HO_2 (Figure 7). Le bilan global de ces chaînes d'oxydation est alors :

$$HC_1 + OH \rightarrow \alpha COV_1 + (1-\alpha)\, R_1OOH + (1-\alpha)NO_2 - \alpha NO + (2\alpha - 1)\, HO_2$$

$$HC_2 + OH \rightarrow \underbrace{\alpha COV_2 + (1-\alpha)\, R_2OOH}_{\text{Bilan organique}} + \underbrace{(1-\alpha)NO_2 - \alpha NO + (2\alpha - 1)\, HO_2}_{\text{Bilan inorganique}}$$

avec :

$$\alpha = \frac{k_{NO} C_{NO}}{(k_{NO} C_{NO} + k_{HO_2} C_{HO_2})}$$

Les deux chaînes d'oxydation sont donc identiques du point de vue du bilan inorganique. Elles ne se distinguent que par les vitesses d'initiation et la nature des COV produits. La difficulté est de représenter le coefficient α, qui découle directement des rapports de branchement au niveau des radicaux

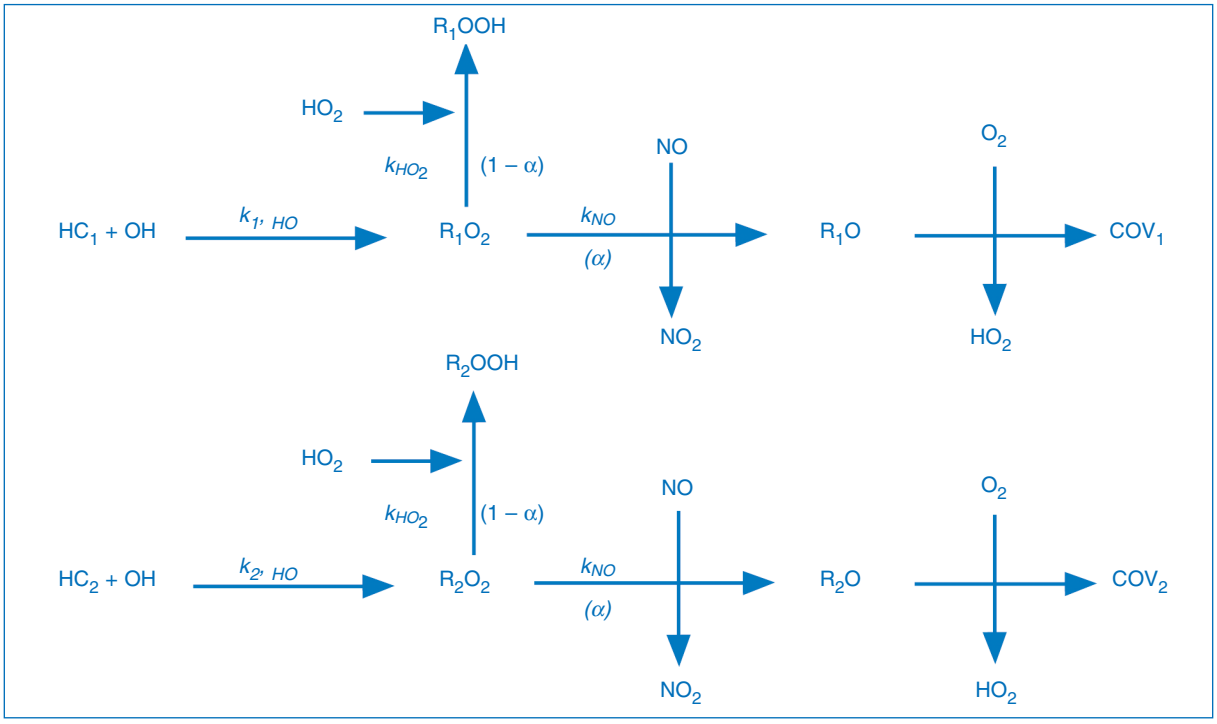

Figure 7.
Représentation des chaînes d'oxydation avec des opérateurs. Le « cas académique » de l'oxydation de deux hydrocarbures (HC).
Representation of the oxidation chains with operators. An academic case for the oxidation of two hydrocarbons (HC).

RO_2. La méthode des opérateurs est un artifice destiné à représenter ce rapport de branchement. Elle consiste à introduire des espèces modèles (opérateurs chimiques) qui permettent une représentation condensée des différentes séquences réactionnelles induites par les radicaux peroxyles en terme d'espèces inorganiques.

Soit l'opérateur <RO_2> destiné à représenter le bilan inorganique de HC_1 et HC_2. En négligeant dans un premier temps le bilan de matière organique, on peut retranscrire la chaîne d'oxydation de chaque HC_i selon le schéma chimique :

(1) $HC_i + OH \rightarrow$ <RO_2> $k_{i,OH}$
(2) <RO_2> + NO $\rightarrow$ $NO_2 + HO_2$ k_{NO}
(3) <RO_2> + $HO_2 \rightarrow$ k_{HO_2}

Dans ce schéma, le rapport de branchement de la voie (2) est exactement le coefficient α introduit ci-dessus. Pour chaque <RO_2> consommé, le bilan des espèces inorganiques est donc αNO_2, – αNO et (2α-1) HO_2, ce qui est strictement équivalent au bilan calculé avec la formulation complète. L'objectif de représentation fidèle des bilans inorganiques est donc atteint.

L'espèce <RO_2> est une espèce modèle introduite uniquement pour traiter les transformations des espèces inorganiques ; elle ne contient pas d'information relative à la structure de la chaîne carbonée du radical peroxyle. Il est donc impossible de représenter l'évolution de la matière organique à travers l'évolution des opérateurs. Le bilan organique doit donc être introduit au niveau de la réaction (1). Il est porté par l'espèce COV_i et suppose donc une conversion totale de RO_2 en RO. La conservation du carbone entre HC_i et COV_i est donc représentée par :

(1) $HC_i + OH \rightarrow$ <RO_2> + COV_i $k_{i,OH}$

L'espèce COV_i représente donc l'ensemble des espèces organiques formées par la chaîne d'oxydation de HC_i, c'est-à-dire non seulement les αCOV_i mais également les (1-α) R_iOOH. Les espèces organiques formées ne résultant pas d'une conversion $RO_2 \rightarrow$ RO (par exemple ici R_iOOH) n'apparaissent donc pas explicitement dans la réaction (1). Il importe toutefois de représenter la réactivité induite par les hydroperoxydes (en particulier la photolyse). Une espèce modèle supplémentaire est ainsi introduite dans le schéma, directement au niveau de la réaction (3) :

(3) <RO_2> + $HO_2 \rightarrow$ X-OOH k_{OH_2}

Le carbone étant déjà comptabilisé au niveau de la réaction (1), X-OOH est par définition une espèce sans carbone dont la seule fonction est de représenter la réactivité de la fonction hydroperoxyde -OOH.

L'approximation selon laquelle l'ensemble des espèces organiques formées résulte de la conversion $RO_2 \rightarrow$ RO recoupe plutôt bien la réalité. Dans de nombreux cas (milieux riches ou moyennement riches en NO), la réaction avec NO est en effet largement majoritaire et l'essentiel du carbone se retrouve bien dans COV_i . En outre, même lorsque la concentration en NO devient faible, les réactions $RO_2 + RO_2$ conduisent, selon les RO_2 considérés, pour 30 à 100 % à des radicaux RO, donc à une conversion

$RO_2 \rightarrow RO$ [55]. Dans les situations pauvres en NO_x, la production d'hydroperoxyde par les réactions $RO_2 + HO_2$ est également significative. Les hydroperoxydes réagissent par photolyse pour donner des alcoxy. Dans ce cas, la chaîne organique réelle $RO_2 \rightarrow ROOH \rightarrow RO$ est, par construction, directement représentée dans le schéma chimique par $RO_2 \rightarrow RO$. Le bilan organique est donc équivalent en terme de produits mais ils sont formés « plus tôt », après une seule étape d'initiation. Les hydroperoxydes réagissent également avec OH pour restituer majoritairement les radicaux RO_2 ou directement des carbonyles (i.e. les COV_i). Comme précédemment, le bilan organique du schéma simplifié avec opérateur est équivalent au schéma explicite en terme de produits, avec toutefois un décalage sur le temps requis pour leur production.

L'évolution des radicaux RO_2 présentée figure 7 est simplifiée : seuls deux chemins réactionnels sont considérés. En pratique, il faut écrire pour l'opérateur $<RO_2>$ autant de réactions qu'il y a de chemins possibles (réactions avec NO, HO_2, NO_3 et les autres radicaux RO_2). L'ajout de ces transformations repose sur les principes décrits ci-dessus : (i) la transformation $RO_2 \rightarrow RO$ est supposée totale et le bilan organique de l'équation (1) n'est pas modifié, (ii) seul le bilan inorganique est considéré pour les transformations des opérateurs.

Le cas traité dans ce paragraphe est académique : la réaction initiale $HC_i + OH$ ne conduit à la formation que d'un seul radical R_iO_2. Le plus souvent, les chaînes d'oxydation conduisent à la formation de divers radicaux qui peuvent présenter des séquences réactionnelles différentes. Il faut alors généraliser la méthode en créant autant d'opérateurs qu'il y a de séquences réactionnelles inorganiques distinctes puis en écrivant, pour chacun de ces opérateurs, l'équivalent des réactions (2) et (3) présentées dans cet exemple.

5.4.4. Bilan des approximations introduites par la méthode des opérateurs

La méthode des opérateurs permet donc une représentation très condensée des différents chemins impliqués dans l'évolution des radicaux RO_2. L'application de cette méthode implique toutefois plusieurs hypothèses et/ou approximations :

- les constantes cinétiques des réactions des opérateurs (réactions (2) et (3) dans l'exemple précédent) ont une valeur unique quelle que soit la nature du radical R. Ce n'est évidemment pas le cas, en particulier pour les réactions $RO_2 + RO_2$ pour lesquelles les constantes cinétiques s'étalent sur six ordres de grandeur [55, 56]. Ceci conduit à regrouper les radicaux en classes de réactivité et à créer pour chacune d'entre elles un opérateur particulier. Le nombre de classes à introduire dépend naturellement d'un compromis entre la précision des résultats et la dimension du schéma chimique. Par exemple, trois opérateurs distincts sont utilisés dans le modèle SAPRC90 [2] pour représenter les transformations inorganiques induites par les RO_2 ; le modèle développé par Bey *et al.* [57] pour représenter finement la chimie en situation nocturne en utilise 29 ;
- les hydroperoxydes formés par les réactions $RO_2 + HO_2$ sont représentés par (i) les COV issus d'une conversion totale $RO_2 \rightarrow RO$ et (ii) l'espèce chimique XOOH, sans masse carbonée, représentative de la réactivité spécifiquement induite par la fonction -OOH ;
- les COV secondaires formés par les réactions $RO_2 + RO_2$ (cétones ou alcools) sont également représentés par les COV issus de la conversion totale $RO_2 \rightarrow RO$ (cétones ou aldéhydes).

6. Conclusion

L'une des étapes clés de la formulation de schémas chimiques dédiés à la modélisation 3D de l'ozone troposphérique et des photo-oxydants gazeux est la représentation de la chimie organique. Une description explicite de l'oxydation des composés organiques conduit à des mécanismes de grande dimension. La représentation dans les schémas chimiques des mécanismes induits par l'oxydation des composés organiques est soumise à deux contraintes fortes : (i) le nombre d'espèces et de réactions impliquées dépasse très largement celui pour lequel des données cinétiques et mécanistiques expérimentales sont accessibles et (ii) une description explicite est trop lourde pour pouvoir être traitée efficacement par les moyens de calcul disponibles. Le manque de données concernant l'oxydation des composés organiques est généralement pallié par l'utilisation de relations de structure/réactivité ou par le développement de schémas paramétrés. Les schémas chimiques sont réduits de plusieurs millions d'espèces à quelques centaines *via* la mise en œuvre (i) de simplifications chimiques, généralement formulées pour rendre compte de situations particulières et (ii) de regroupements intenses, indispensables afin de donner au schéma chimique une taille raisonnable. Le développement de schémas chimiques dédiés à la modélisation 3D impose donc d'effectuer de nombreuses approximations et hypothèses. Comme pour toute démarche de modélisation, il importe d'évaluer la fiabilité de ces schémas chimiques. Le dernier volet de cette série d'articles [58] présente les atouts et les limitations des approches mises en œuvre pour valider ces schémas réduits.

Mots clés

Chimie troposphérique. Ozone. Modélisation tridimensionnelle. Schémas chimiques.

Keywords

Tropospheric chemistry. Ozone. Three-dimensional modelling. Chemical schemes.

Références

1. Gery M, Whitten GZ, Killus J, Dodge M. A photochemical kinetics mechanism for urban and regional computer modeling. *Journal of Geophysical Research* 1989 ; 94 : 12925-56.
2. Carter WPL. A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of organic compounds. *Atmospheric Environment* 1990 ; 24A : 481-518.
3. Carter WPL. Documentation of the SAPRC-99 chemical mechanism for the VOC reactivity assessment. Final Report to the California Air Resources Board under Contracts 92-329 and 95-308. Center of Environmental Research and Technology, Riverside 2000.
4. Stockwell WR, Middleton P, Chang JS, Tang X. The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling. *Journal of Geophysical Research* 1990 ; 95 : 16343-67.
5. Stockwell WR, Kirchner F, Kuhn M, Seefeld S. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *Journal of Geophysical Research* 1997 ; 102 : 25847-79.
6. Aumont B, Szopa S, Madronich S. Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2005 ; 5 : 2497-517.
7. Madronich S, Calvert JG. The NCAR master mechanism of the gas-phase chemistry-Version 2.0, pp. Rep. NCAR/TN-333+STR. National Center for atmospheric Research, Boulder, Colorado 1989.
8. Jenkin ME, Saunders SM, Pilling MJ. The tropospheric degradation of volatile organic compounds: a protocol for mechanism development. *Atmospheric Environment* 1997 ; 31 : 81-104.
9. Jenkin ME, Saunders SM, Wagner V, Pilling MJ. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part B): tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2003 ; 3 : 181-93.
10. Saunders SM, Jenkin ME, Derwent RG, Pilling MJ. Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2003 ; 3 : 161-80.
11. Aumont B. Modélisation de la chimie de la basse troposphère continentale : développement et tests d'un modèle chimique condensé. Thèse de l'Université Paris 7, 1994.
12. Roberts JM. The atmospheric chemistry of organic nitrates. *Atmospheric Environment* 1990 ; 24A : 243-87.
13. Moxim WJ, Levy IIH, Kasibhatla PS. Simulated global tropospheric PAN: its transport and impact on No_x. *Journal of Geophysical Research* 1996 ; 101 : 12621-38.
14. Brasseur G. Orlando JJ, Tyndall GS. Atmospheric chemistry and global change. Oxford University Press, Oxford 1999.
15. Camredon M, Aumont B. Modélisation chimique de l'ozone et des oxydants gazeux. I – L'ozone troposphérique : production/consommation et régimes chimiques. *Pollution Atmosphérique* 2007 ; 193.
16. Seinfeld JH, Pandis SN. Atmospheric chemistry and physics. Wiley, New York 1998.
17. Aumont B, Chervier F, Laval S. Contribution of HONO sources to the NOx/HOx/O3 chemistry in the polluted boundary layer. *Atmospheric Environment* 2003 ; 37 : 487-98.
18. Wennberg PO, Hanisco TF, Jaeglé L, *et al.* Hydrogen radicals, nitrogen radicals, and the production of O3 in the upper troposphere. *Science* 1998 ; 279 : 49-53.
19. Müller JF, Brasseur G. Sources of upper tropospheric HO_x: a three dimensional study. *Journal of Geophysical Research* 1999 ; 104 : 1705-15.
20. Prather MJ, Jacob DJ. A persistent imbalance in HO_x and NO_x photochemistry of the upper troposphere driven by deep tropical convection. *Geophysical Research Letters* 1997 ; 24 : 3189-92.

21. De More WB, Molina MJ, Sander SP, *et al.* Chemical Kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. JPL Pub. 97-4, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, California 1997.
22. Atkinson R, Baulch DL, Cox RA, Hampson RF, Kerr JA, Rossi MJ. Evaluated kinetics and photochemical data for atmospheric chemistry, Organic species, Supplement VII. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1999 ; 28 : 191-392.
23. Atkinson R. Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1994 ; Monograph 2.
24. Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chemical Review* 2003 ; 103 : 4605-38.
25. Atkinson R, Baulch DL, Cox RA, *et al.* Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I – gas phase reactions of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2004 ; 4 : 1461-738.
26. Atkinson R, Baulch DL, Cox RA, *et al.* Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II reactions of organic species. *Atmospheric Chemistry and Physic* 2006 ; 6 : 3625-4055.
27. Orlando JJ, Tyndall GS, Wallington TJ. The atmospheric chemistry of alkoxy radicals. *Chemical Review* 2003 ; 103 : 4657-89.
28. Mellouki A, Le Bras G, Sidebottom H. Kinetics and mechanisms of the oxidation of oxygenated organic compounds in the gas phase. *Chemical Review* 2003 ; 103 : 5077-96.
29. Calvert JG, Atkinson R, Kerr JA, *et al.* The mechanisms of atmospheric oxidation of the alkenes. Oxford University Press, New York 2000.
30. Atkinson R. Atmospheric oxidation, in Handbook of property estimation methods for chemicals. Boethling RS, Mackay D (eds). Lewis Publisher, London 2000 : 335-54.
31. Kwok ESC, Atkinson R. Estimation of the hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update. *Atmospheric Environment* 1995 ; 29 : 1685-95.
32. Laval-Szopa S. Développement d'une chaîne automatique d'écriture de schémas chimiques explicites et réduits adaptés à l'étude de la pollution photo-oxydante aux différentes échelles. Thèse de l'Université Paris 12, 2003.
33. Neeb P. Structure-reactivity based estimation of the rate constants for hydroxyl radical reactions with hydrocarbons. *Journal of Atmospheric Chemistry* 2000 ; 35 : 295-315.
34. Boyd AA, Flaud PM, Daugey N, Lesclaux R. Rate constant for RO_2 + HO_2 reactions measured under a large excess of HO_2. *Journal of Physical Chemistry A* 2003 ; 107 : 818-21.
35. Peeters J, Fantechi G, Vereecken L. A generalized structure-activity relationship for the decomposition of (substituted) alkoxy radicals. *Journal of Atmospheric Chemistry* 2004 ; 48 : 59-80.
36. Dodge MC. Chemical oxidant mechanisms for air quality modeling: critical review. *Atmospheric Environment* 2000 ; 34 : 2103-30.
37. Wagner V, Jenkin ME, Saunders SM, Stanton J, Wirtz K, Pilling MJ. Modelling of the photooxidation of toluene: conceptual ideas for validating detailed mechanisms. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2003 ; 3 : 89-106.
38. Bloss C, Wagner V, Jenkin ME, *et al.* Development of a detailed chemical mechanism (MCMv3.1) for the atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2005 ; 5 : 641-64.
39. Atkinson R, Lloyd AC, Winges L. An updated chemical mechanism for hydrocarbons/NO_x/SO_2 photo-oxidations suitable for inclusion in atmospheric simulations models. *Atmospheric Environment* 1982 ; 16 : 1341-55.
40. Brasseur GP, Hauglustaine DA, Walters S, et al. MOZART: a global chemical transport model for ozone and related chemical tracers; Part 1: Model description. *Journal of Geophysical Research* 1998 ; 103 : 28265-89.
41. Bey I, Jacob D, Yantosca RM, *et al.* Global modeling of tropospheric chemistry with assimilated meteorology: model description and evaluation. *Journal of Geophysical Research* 2001 ; 106 : 23073-96.
42. Whitten GZ, Hogo H, Killus JP. The carbon bond mechanism: a condensed kinetic mechanism for photochemical smog. *Environmental Science & Technology* 1980 ; 18 : 280-7.
43. Simonaitis R, Meagher JF, Bailey EM. Evaluation of the condensed carbon bond (CB-IV) mechanism against somg chamber data at low VOC and NO_x concentrations. *Atmospheric Environment* 1997 ; 31 : 27-43.
44. Gery MW, Whitten GZ, Killus JP. Development and testing of the CBM-IV for urban and regional modeling, EPA-report 1988, contract 68-02-41136.
45. Lattuati M. Impact des émissions européennes sur le bilan de l'ozone troposphérique à l'interface de l'Europe et de l'Atlantique nord : apport de la modélisation lagrangienne et des mesures en altitude. Université Paris 6, Paris 1997.

46. Schmidt H, Derognat C, Vautard R, Beekmann M. A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in western Europe. *Atmospheric Environment* 2001 ; 35 : 6277-97.
47. Simpson D. Long period modelling of photochemical oxidants in Europe. Model calculations for July 1985. *Atmospheric Environment* 1992 ; 26A : 1609-34.
48. Aumont B, Jaecker-Voirol A, Martin B, Toupance G. Tests of some reduction hypotheses made in photochemical mechanisms. *Atmospheric Environment* 1996 ; 30 : 2061-77.
49. Carter WPL. Documentation for the SAPRC atmospheric photochemical mechanism. Preparation and emissions processing programs for the implementation in airshed models. Report for the California Air Resources Board, Contract A5-122-32, Statewide Air Pollution Research Center, University of California, Riverside CA 1988. (http://pah.cert.ucr.edu/~carter/bycarter.htm)
50. Middleton P, Stockwell WR, Carter WPL. Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modeling. *Atmospheric Environment* 1990 ; 24A : 1107-33.
51. Jaubertie A. Optimisation en taille et en raideur des schémas cinétiques utilisés en chimie atmosphérique. Thèse de l'Université Paris 12, 1999.
52. Junier M, Kirchner F, Clappier A, Van den Bergh H. The chemical mechanism generation programme CHEMATA - Part 2: Comparison of four chemical mechanisms for mesoscale calculation of atmospheric pollution. *Atmospheric Environment* 2005 ; 39 : 1161-71.
53. Kirchner F. The chemical mechanism generation programme CHEMATA-Part 1: The programme and first applications. *Atmospheric Environment* 2005 ; 39 : 1143-59.
54. Szopa S, Aumont B, Madronich S. Assessment of the reduction methods used to develop chemical schemes: building of a new chemical scheme for VOC oxidation suited to three-dimensional multiscale HO_x-NO_x-VOC chemistry simulations. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2005 ; 5 : 2519-38.
55. Lesclaux R. Combination of peroxyl radicals in the gas phase, in Peroxyl radicals. Alfassi ZB (ed). John Wiley, New York 1997 : 81-112.
56. Lightfoot PD, Cox RA, Crowley JN, *et al.* Organic peroxy radicals : kinetics, spectroscopy, and tropospheric chemistry. *Atmospheric Environment* 1992 ; 26 : 1805-961.
57. Bey I, Aumont B, Toupance G. A modeling study of the nighttime radical chemistry in the lower continental troposphere. 1-Development of a detailed chemical mechanism including nighttime chemistry. *Journal of Geophysical Research* 2001 ; 106 : 9959-90.
58. Camredon M, Aumont B. Modélisation chimique de l'ozone et des oxydants gazeux. III – Validation des schémas chimiques. *Pollution Atmosphérique* 2007 ; 193.