Reprise

III – Validation des schémas chimiques

III – Validation 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 dernier article présente les diverses approches mises en œuvre pour valider les schémas chimiques. La fiabilité des schémas réduits est discutée par confrontation du modèle aux mesures, mesures effectuées au cours d'expériences en chambres de simulation atmosphérique ou dans le cadre d'observations *in situ.* Les intercomparaisons des schémas chimiques permettent (i) d'apprécier leur crédibilité relative en vue d'applications en les confrontant les uns aux autres et (ii) d'évaluer de manière systématique les erreurs engendrées par les procédures de simplification en comparant les schémas réduits au schéma explicite. La répercussion des incertitudes expérimentales sur la fiabilité des concentrations simulées est évaluée à la suite de tests de sensibilité. Cet article expose les atouts et les limitations associés à ces diverses approches.

Abstract

This article is the last one of a three-part document having for objective to describe the state of the art of chemical modelling of ozone and gaseous oxidants. This third article presents the diverse approaches used to validate chemical schemes and exposes their advantages and limitations. Divergences between modelling and in situ observations necessarily highlight a deficiency of the model. However simulated concentrations are the result of a simultaneous integration of dynamical, physical and chemical processes. The responsibility of each module in differences with experimental measurements can not be quantified without difficulties. The development of laboratory instrumentation for validation has been essential. Atmospheric simulation chambers are the most adapted tools to test the validity of chemical schemes: the system evolves under chemical transformations only and experimental conditions are reproductible and controlled. However difficulties encountered to parameterize heterogeneous reactions on chamber walls and the use of concentrations levels largely higher than in the real atmosphere lead to methodological problems. In addition, sensitivity tests are performed to give an estimation of the repercussion of experimental uncertainties on simulated concentrations. In a parallel way, intercomparisons between chemical schemes provide (i) an evaluation of their relative credibility and (ii) a systematic estimation of errors generated by chemical simplifications comparing reduced with explicit schemes.

1. Introduction

Le développement de schémas chimiques dédiés à la modélisation de l'évolution chimique de l'ozone et des oxydants gazeux impose d'effectuer de nombreuses approximations et hypothèses, aussi bien pour pallier le manque de données expérimentales que pour diminuer le nombre d'espèces et de réactions impliquées [1]. Comme pour toute démarche de modélisation, il importe d'évaluer la fiabilité des schémas chimiques, c'est-à-dire tester leur capacité à rendre compte des observations effectuées pour différentes espèces cibles (O_3, PAN, aldéhydes, radicaux...) et sous différentes conditions environnementales.

Pour valider spécifiquement les schémas chimiques, il est nécessaire de s'affranchir des processus liés aux émissions, au transport et au dépôt. L'expérience idéale permettant de valider les schémas serait ainsi une expérience de laboratoire dans laquelle (i) l'évolution des concentrations ne serait pilotée que par les processus chimiques gazeux, (ii) les niveaux de concentration dans l'enceinte réactionnelle seraient comparables aux niveaux atmosphériques, (iii) l'ensemble des paramètres (e.g. température, rayonnement...) serait parfaitement connu et maîtrisé et (iv) les concentrations de toutes les espèces seraient mesurées à chaque instant et sur une période de temps comparable à celle requise pour atteindre l'oxydation complète des précurseurs. Cette expérience idéale est inconcevable. Il est donc en pratique difficile (voire impossible) d'évaluer rigoureusement l'exactitude des schémas chimiques.

** 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

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 dernier papier présente les atouts et les limitations particulières des différentes approches mises en œuvre pour valider les schémas chimiques. Bien que les démarches de validation des schémas chimiques ne soient pas pleinement satisfaisantes, la confrontation d'un schéma chimique aux « méthodes de validation » permet néanmoins de définir un certain niveau de confiance dans ledit schéma chimique.

2. Comparaison modèles/mesures *in situ*

La pertinence d'un modèle est évaluée par sa capacité à rendre compte du réel. La divergence des simulations et des observations *in situ* témoigne nécessairement d'une imperfection du modèle. Les comparaisons observation/simulation s'avèrent toutefois délicates à mener. Les champs de concentration simulés sont le résultat de l'intégration simultanée de divers processus : dynamique, chimie, émissions, transfert radiatif... Les processus sont représentés par des modules distincts, assemblés au sein du modèle complet de chimie/transport. Chaque module possède ses propres carences. Le modèle cumule ainsi les imperfections des différents modules. Si les comparaisons mesures/modèles permettent d'apprécier la cohérence globale du modèle, l'attribution des responsabilités de chaque module dans les écarts mesures/modèles demeure difficile à quantifier.

La variabilité spatio-temporelle des espèces est étroitement liée à leur temps de vie ou de résidence dans la troposphère. De façon très schématique, il est possible de classer les comparaisons mesures/modèles selon trois grands cas de figure, fonctions du temps de vie des espèces considérées.

2.1. Les espèces à « longue » durée de vie

Ces espèces présentent une variabilité spatiale faible. La confrontation des résultats de simulations aux observations ne pose pas de problème méthodologique particulier et peut être réalisée de façon directe. C'est par exemple le cas du méthane, du CO ou même de l'ozone à l'échelle globale dans la troposphère libre.

2.2. Les espèces à très « courte » durée de vie

Ces espèces sont localement en état d'équilibre dynamique. La contribution des processus de transport est donc négligeable et les niveaux de concentrations dépendent quasi-exclusivement des processus physico-chimiques. Pour ce type d'espèces, il est possible de concevoir des confrontations modèle/observation à partir d'un ensemble de mesures réalisées localement. Par exemple, les HO_x ($OH + HO_2 + RO_2$) possèdent un temps de vie de l'ordre de quelques secondes. Les HO_x sont donc dans un état d'équilibre dynamique, les concentrations étant régies par l'efficacité des sources (réactions d'initiation) sur celles des puits (réactions de terminaison). Une expérience de « fermeture chimique » peut ainsi être réalisée par la mesure des différents paramètres associés aux sources et puits de HO_x : distribution spectrale du rayonnement, concentrations des espèces photolysables et/ou participant à l'interconversion de HO_x et/ou à leurs consommations (O_3, NO_x, COVs, H_2O_2...). Il est alors possible d'initialiser le modèle à partir de ces observations afin de simuler les concentrations d'équilibre des HO_x. La représentativité du schéma chimique peut alors être évaluée en comparant les concentrations de HO_x ainsi simulées avec les concentrations observées [2-4].

2.3. Les espèces à durée de vie « intermédiaire »

Les comparaisons mesures/modèles posent des difficultés méthodologiques lorsque le temps de vie de l'espèce cible considérée est « trop long » pour que le transport soit ignoré mais « trop court » pour que l'espèce ne présente pas une forte variabilité spatiale et/ou temporelle. La résolution spatiale du modèle est en effet fixée par la dimension des mailles utilisée pour discrétiser l'espace. La quantité de matière de chaque espèce est donc moyennée sur le volume d'une maille. À l'inverse, les mesures de terrain sont de nature ponctuelle. Les comparaisons modèle/mesure ne sont ainsi pertinentes que si le milieu autour du point de mesure est suffisamment homogène pour autoriser ce transfert d'échelle. Par exemple, dans les modèles tridimensionnels dédiés à l'étude de la pollution photo-oxydante aux échelles locale et régionale, la résolution horizontale du maillage est typiquement de l'ordre de quelques km² avec, au voisinage du sol, une résolution verticale de plusieurs dizaines de mètres. En zone urbaine, la forte hétérogénéité spatiale des sources d'émission induit des gradients d'échelle nettement inférieurs. Dans ces milieux (et avec ce type de modèle), la comparaison modèle/mesure n'a de sens que si le point d'échantillonnage est représentatif du « comportement moyen » de la zone simulée. Les critères permettant d'évaluer de façon quantitative et objective la représentativité de différents points de mesure dans un milieu présentant une forte hétérogénéité spatiale sont en pratique délicats à établir.

L'évaluation des modèles sur la base d'observations *in situ* requiert une stratégie expérimentale spécifiquement dédiée à ce type d'exercice, car elle nécessite de renseigner simultanément une multitude de paramètres sur un domaine vaste. Le programme expérimental ESCOMPTE [5, 6] a par exemple été réalisé dans le but de contraindre le maximum de paramètres afin de conduire une validation aussi rigoureuse que possible des modèles. La campagne s'est focalisée sur un domaine de 120 × 120 km, centré sur l'agglomération marseillaise et l'étang de Berre. Elle a mobilisé plus d'une centaine de chercheurs et des moyens lourds : 6 avions, 2 bateaux, 80 stations sol, des lâchers de ballons plafonnants, 20 instruments de télédétection, 3 radiosondages mobiles...

Il est également possible d'apprécier la représentativité d'un modèle en utilisant de longues séries temporelles sur un ensemble de sites de mesure. Des tests statistiques sont ensuite mis en œuvre afin de comparer les concentrations de polluants prévues aux mesures disponibles et évaluer ainsi les performances des modèles. Cette approche est mise en œuvre pour tester le modèle CHIMERE* sur la base d'un ensemble de stations de réseaux européens** [7].

3. Comparaison modèles/mesures en laboratoire

3.1. Les chambres de simulation atmosphérique

Les chambres de simulation atmosphérique (CSA) sont fréquemment utilisées pour tester la validité des schémas chimiques. Dans ce type d'expérience, un mélange réactionnel (par exemple COV/NO_x/air) est réalisé dans une enceinte, puis soumis au rayonnement solaire ou artificiel. L'évolution temporelle des concentrations de quelques espèces clés est enregistrée (COV, NO_x, O_3...). Les concentrations simulées par le modèle dans les mêmes conditions sont ensuite comparées aux mesures. Les CSA s'approchent de l'expérience idéale pour évaluer la fiabilité des schémas chimiques :

- le système n'évolue que sous l'influence des transformations chimiques ;
- les conditions de l'expérience sont maîtrisées et reproductibles.

Le schéma chimique est qualifié de « validé » lorsque les concentrations simulées par le modèle convergent vers les valeurs observées dans l'enceinte réactionnelle. Il existe actuellement une vingtaine de CSA fournissant régulièrement des données pour tester la cohérence des schémas chimiques gazeux [8, 9, 10]. Les données collectées par quelques organismes sont en accès libre***.

3.2. Limitations des CSA

Les données collectées dans les CSA sont entachées d'un certain nombre de « défauts » : (i) un réacteur présente nécessairement des parois à l'origine de transformations hétérogènes indésirables, (ii) des limitations d'ordre techniques ne permettent pas de mesurer l'ensemble des espèces cibles et/ou de simuler des niveaux représentatifs des conditions atmosphériques et (iii) les échelles de temps requises pour l'oxydation complète des composés (de quelques jours à plusieurs mois) ne sont guère compatibles avec l'expérimentation de laboratoire.

Les parois du réacteur entraînent l'existence de processus d'adsorption/désorption. Des espèces comme O_3, HNO_3, H_2O_2, HCHO... se « déposent » aisément sur les parois et peuvent par la suite être « réémises » au cours de l'expérience ou dans une expérience ultérieure. La désorption de NO_x des parois est la principale cause de contamination observée dans les CSA [9]. De même, les parois sont à l'origine de transformations chimiques hétérogènes « parasites ». En particulier, les concentrations de radicaux OH observées dans la phase gazeuse ne

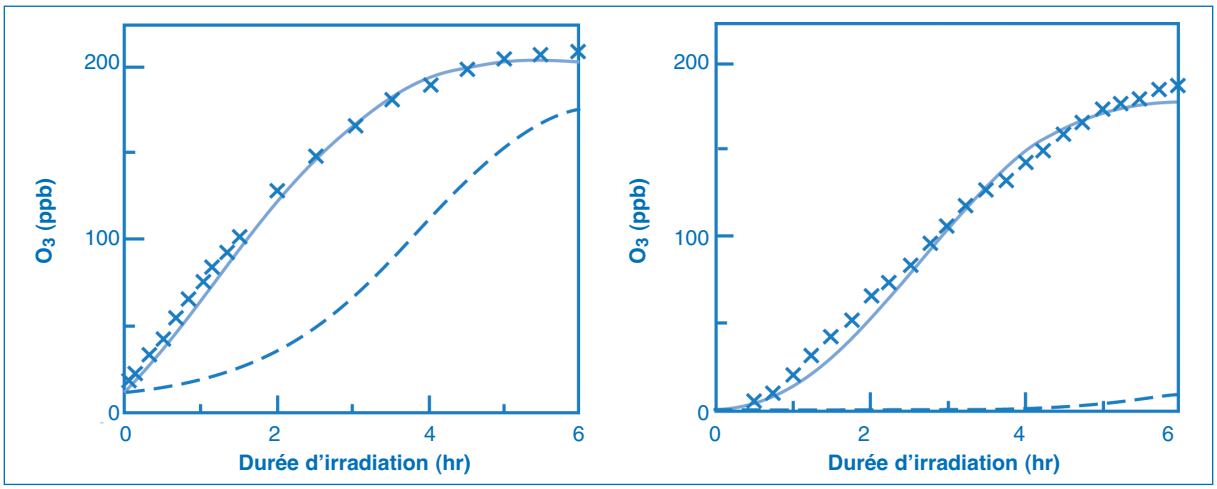

Figure 1.

Évolution des concentrations de O_3 pour deux expériences en chambre de simulation atmosphérique renfermant initialement un mélange CO + NO_x. Courbe en pointillés : concentrations modélisées lorsque aucune réaction aux parois du réacteur n'est considérée dans le modèle. Courbe continue : concentrations modélisées après paramétrisation des réactions aux parois (adapté de [9]).

Evolution of O_3 concentrations during two CO/NO_x/air smog chamber experiments. Dashed line: simulated concentrations with no wall effect parameterization. Continuous line: simulated concentrations after wall effect parameterization (adapted from [9]).

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

** *http://www.prevair.org*

*** *http://helium.ucr.edu/~carter/reactdat.htm*

peuvent, le plus souvent, pas être expliquées à partir des seules transformations gazeuses. Une source additionnelle de radicaux doit être considérée ; elle est attribuée à l'existence de transformations hétérogènes aux parois. La dismutation hétérogène de NO_2 est l'une des sources suspectées, via la formation puis la photolyse de l'acide nitreux [9] :

$$2\ NO_2\ (+\ surface) \rightarrow HNO_3 + HONO$$
$$HONO + h\upsilon \rightarrow OH + NO$$

L'influence des « sources hétérogènes » de radicaux sur les expériences est illustrée sur la figure 1. Leur contribution peut atteindre 10 à 50 % de la source totale de radicaux [11]. L'expérience montre que l'intensité de ces effets de parois varie fortement d'une chambre à l'autre et, pour une chambre donnée, d'une expérience à l'autre. Il est donc délicat d'évaluer quantitativement la contribution de ces processus hétérogènes au cours d'une expérience particulière. Cette contribution est typiquement représentée avec 50 % d'incertitude [8]. L'influence des effets de parois ne peut ainsi être paramétrée de façon pleinement appropriée. En terme de validation, l'exploitation des données de CSA pose donc un problème méthodologique, les divergences modèles/observations ne pouvant être directement imputées au schéma chimique testé.

Les incertitudes relatives aux instruments de mesure peuvent être limitantes. L'intensité et la distribution spectrale du rayonnement dans l'enceinte réactionnelle s'avèrent particulièrement difficiles à caractériser, aussi bien pour les réacteurs à irradiation naturelle qu'artificielle. Il en résulte une incertitude sur l'évaluation des fréquences de photolyse pour l'expérience simulée. Par exemple, Cros *et al.* [8] estiment que les fréquences de photolyse de certaines espèces comme NO_2 ou O_3 sont entachées d'une incertitude de 20-30 %, incertitude pouvant être supérieure pour d'autres espèces. S'ajoutent également les incertitudes liées à l'instrumentation utilisée pour réaliser la mesure des concentrations dans la chambre. Si celles-ci restent faibles pour des espèces comme l'ozone (± 10 %), elles deviennent significatives pour la mesure d'espèces comme le PAN (± 20 %) ou les composés oxygénés (± 30 %) [8]. Les conditions expérimentales n'étant pas parfaitement définies, l'évaluation de l'exactitude d'un schéma chimique s'avère délicate.

Un grand nombre d'espèces n'est pas mesuré en routine au cours des expériences en CSA. L'exactitude du schéma chimique ne peut donc être évaluée que pour quelques espèces, principalement les espèces « terminales » comme l'ozone. L'absence de mesures pour « valider » les concentrations simulées d'espèces clés comme les radicaux, les nitrates, les hydroperoxydes... restreint évidemment la portée des tests réalisés.

Afin de pallier les problèmes associés aux limites de détection des instruments et de simplifier les stratégies expérimentales, les expériences sont souvent conduites sous des niveaux de concentration notablement plus élevés qu'en atmosphère réelle. Les expériences sont également fréquemment conduites en utilisant des rapports COV/NO_x élevés afin de minimiser les effets de parois [8]. La représentativité et l'extrapolation des mesures en CSA aux conditions qui prévalent pour les atmosphères réelles sont sujettes à caution. De plus, les expériences ne sont habituellement conduites que sur quelques heures, jusqu'à consommation des NO_x (au-delà de cette période, la chimie est pilotée par la désorption d'espèces azotées des parois). La fidélité des schémas chimiques n'est donc évaluée qu'en regard de leur capacité à reproduire la formation des photo-oxydants sur une échelle temporelle de l'ordre de la journée. Les processus impliqués sur des échelles de temps plus longues soulèvent de nombreuses interrogations, notamment en regard du rôle des COV secondaires dans la production de photo-oxydants et d'aérosols. La capacité des schémas actuels à traiter ce type de question reste difficilement appréciable.

Enfin, les CSA sont également utilisées pour paramétrer les schémas chimiques lorsque les mécanismes réactionnels sont méconnus [1]. Il en résulte une certaine ambiguïté concernant le statut de ces expériences, à la fois support de développement et de validation. Afin de lever cette circularité dans la démarche méthodologique, il importe de s'affranchir autant que possible des expériences en CSA lors du développement des schémas chimiques. Les progrès à venir en matière de développement de schémas chimiques se situent vraisemblablement dans notre capacité à (i) développer des schémas chimiques sur la seule base de données cinétiques et mécanistiques expérimentales ou d'évaluations théoriques et (ii) évaluer l'exactitude de ces schémas sur la base d'expérimentations en atmosphère contrôlée.

3.3. Validation des schémas chimiques en CSA

Bien qu'imparfaites, les CSA demeurent l'instrument le plus approprié pour évaluer l'exactitude des schémas chimiques. Ces imperfections sont de plus atténuées dans les nouvelles générations de chambres (e.g. la chambre EUPHORE*), présentant un grand rapport volume/surface et une forte instrumentation en routine. Néanmoins, afin d'éviter la possibilité de biais systématiques induits par les limitations décrites ci-dessus, l'exercice de validation doit être réalisé sur la base d'une multitude d'expériences, réalisées dans différentes CSA présentant différents matériaux pour le revêtement du réacteur et différents protocoles d'expérience.

* *http://www.ceam.es*

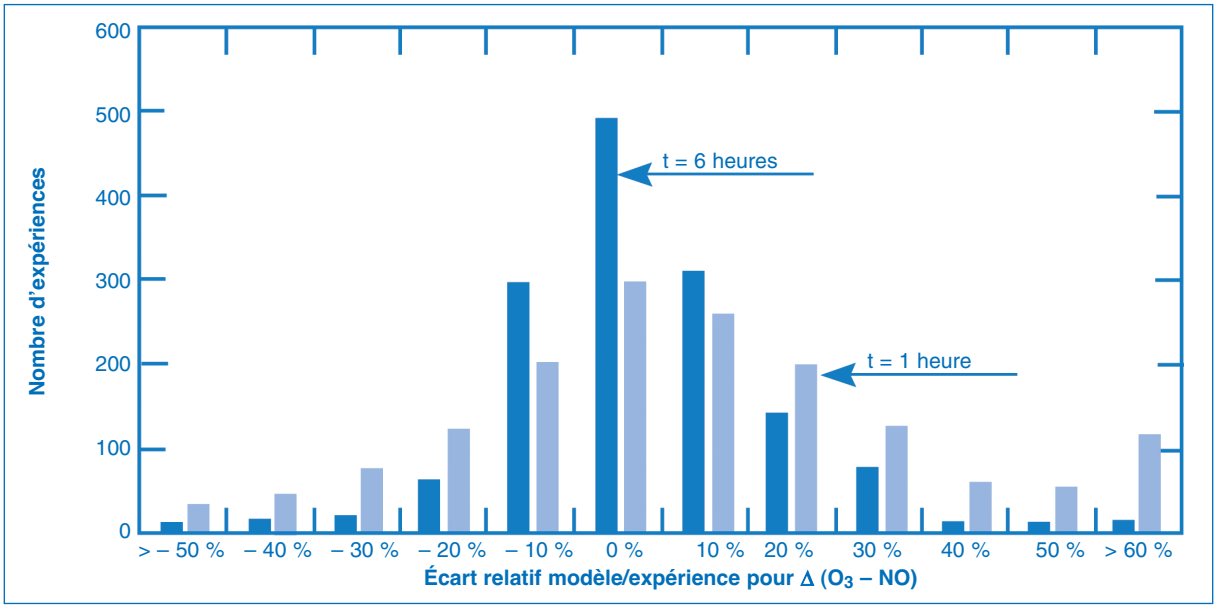

Figure 2.
Écarts relatifs des valeurs simulées avec le schéma SAPRC99 aux observations en CSA après une période de 1 heure (■) et de 6 heures (■). L'étude porte sur ≈ 1700 expériences et chaque point indique le nombre de simulations en accord avec l'expérience pour un pourcentage d'erreur donné.
La grandeur Δ(O_3 – NO) représente la quantité « O_3 produit + NO oxydé » (adapté de [12]).
Relative errors between simulated values with the SAPRC99 scheme and observation in smog chamber experiments after one hour (■) and six hours (■). The study is performed for ≈1700 experiments and each histogram indicates the number of simulations that are in agreement within a given percentage.
The value Δ (O_3 – NO) represents the amount « O_3 produced + NO oxidized » (adapted from [12]).

Le mécanisme SAPRC est probablement le schéma qui a fait l'objet de la validation la plus approfondie. La version SAPRC99 a été testée sur plus de 1 700 expériences, réalisées sur sept chambres distinctes [12]. La performance globale de SAPRC99 à reproduire les observations est donnée figure 2. Cette figure présente l'écart relatif du modèle à l'expérience à différents temps et pour une grandeur Δ (O_3 – NO) caractérisant la formation des photo-oxydants [13] selon :

$$\Delta (O_3 - NO) = O_3 \text{ (produit)} + NO \text{ (oxydé)}$$

$$= (C^t_{O_3} - C^0_{O_3}) + (C^0_{NO} - C^t_{NO})$$

où C^t et C^0 représentent respectivement les concentrations au temps t et au début de l'expérience*. Après une période expérimentale de six heures, l'accord de SAPRC99 aux expériences est de ± 5 % pour ≈ 1/3 des expériences et de ± 15 % pour ≈ 3/4 des expériences. Quatre vingt dix pour cent des expériences sont simulées dans une fourchette de ± 25 %. En moyenne, le schéma conduit à une très légère surestimation de Δ (O_3 – NO) (4 %) après six heures de simulation.

4. Tests de sensibilités

Les différents paramètres cinétiques (constantes de vitesse, coefficients stoechiométriques, énergies d'activation, coefficients d'absorption, rendements quantiques...) sont déterminés par l'expérience avec une certaine gamme d'incertitude. Une approche permettant d'apprécier l'exactitude d'un schéma donné consiste à évaluer comment se répercute l'incertitude expérimentale associée à chaque paramètre du schéma chimique sur la fiabilité des concentrations simulées.

Le coefficient de sensibilité s_{ij} des concentrations C_i simulées pour l'espèce i aux différents paramètres p_j du modèle est défini comme : $s_{ij} = dC_i/dp_j$. L'incertitude sur les profils simulés peut être évaluée en combinant le coefficient de sensibilité s_{ij} et l'incertitude sur le paramètre p_j. Sur la base d'un développement de premier ordre en série de Taylor et en supposant que les paramètres sont indépendants, la variance sur les concentrations simulées $\sigma^2 C_i$ peut être estimée à partir de la variance σ^2_{pj} associée à chaque paramètre p_j selon [14] :

$$\sigma^2_{Ci} = \sigma^2_{pj} \times s^2_{ij} \qquad (1)$$

** Lorsque les concentrations initiales de NO sont élevées, la production d'ozone dans la CSA demeure faible durant toute la période de l'expérience. La concentration de O_3 ne reflète alors guère l'activité photo-oxydante. Pour ces situations, la variable « O_3 produit + NO oxydé » est plus pertinente.*

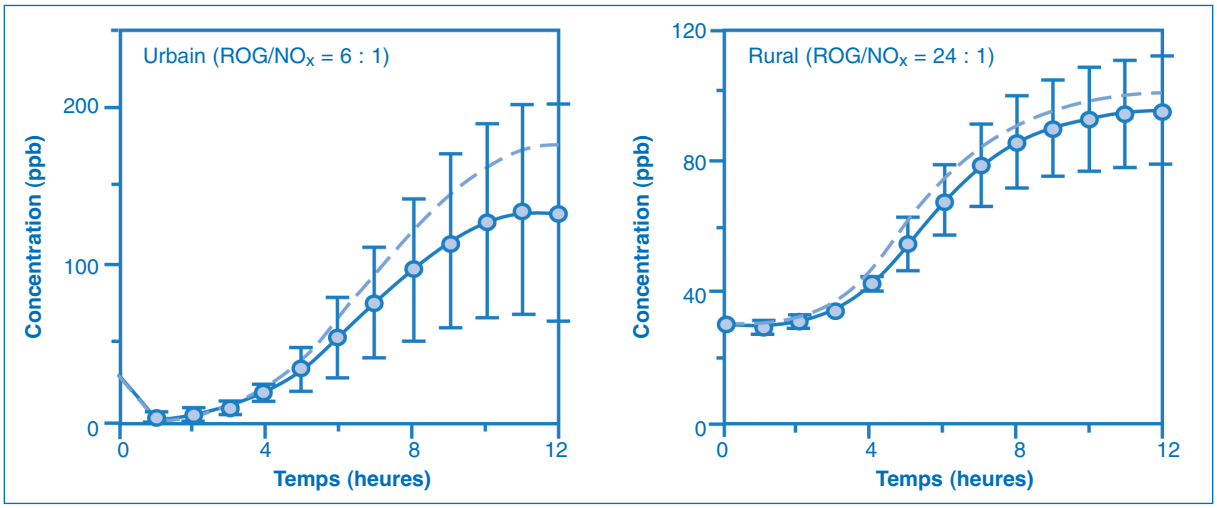

Figure 3.
Concentrations moyennes d'ozone pour un scénario urbain (de rapport COV/NO_x initial de 6 : 1) et un scénario rural (de rapport COV/NO_x initial de 24 : 1) simulées avec une approche de Monte Carlo. Cercles : concentration moyenne de l'ensemble de résultats ; barres : incertitude (1σ) ; courbe en pointillés : profil obtenu avec tous les paramètres fixés à leur valeur nominale (adapté de [14]).
Average ozone concentrations for an urban scenario (with an initial COV/NO_x ratio of 6:1) and a rural scenario (with an initial COV/NO_x ratio of 24:1) simulated with a Monte Carlo approach. Circles: mean concentrations, bars: standard deviation (1σ), dashed line: profile simulated with all parameters fixed at their nominal value (adapted from [14]).

Compte tenu de la multitude des paramètres du modèle, une compensation significative des erreurs est toutefois fortement probable. L'incertitude globale de premier ordre calculée par la relation (1) donne donc une indication majorée sur la précision des concentrations simulées (voir l'approche de Monte Carlo ci-dessous). Ces tests de sensibilité sont néanmoins particulièrement efficaces pour identifier et hiérarchiser les paramètres du modèle dont l'incertitude se répercute significativement sur la précision des simulations. Dans ce but, la contribution du paramètre p_j à l'incertitude globale est estimée selon [14, 15] : $V_{ij} = \sigma^2_{pj} \times s^2_{ij}$. Les tests de sensibilité réalisés par Gao *et al.* [14] sur un cycle diurne indiquent que la variance globale des concentrations d'ozone simulées est principalement attribuable aux paramètres (i) des réactions d'initiations/terminaisons et/ou (ii) des réactions contribuant aux bilans de NO_x. Les incertitudes associées aux constantes cinétiques des réactions de photolyse de HCHO, O_3, NO_2, de la réaction OH + NO_2 → HNO_3, à la chimie du PAN et des aromatiques sont notamment observées comme des paramètres singulièrement décisifs [14, 16]*.

L'incertitude globale des concentrations simulées induite par les incertitudes associées aux différents paramètres du schéma chimique est généralement quantifiée sur la base d'une analyse de Monte Carlo [15, 18, 19]. L'incertitude sur chaque paramètre du schéma chimique est caractérisée par une loi de distribution. La valeur des différents paramètres est attribuée par tirage aléatoire ; une simulation est réalisée avec cette distribution singulière. De nombreuses simulations sont réalisées en modifiant, pour chacune d'entre elles, les valeurs attribuées au jeu de paramètres. Les lois de distribution des concentrations modélisées sont estimées à partir de ces différentes simulations. L'exactitude des estimations augmente de façon asymptotique avec le nombre de simulations réalisées. Pour des schémas chimiques complexes, un grand nombre de simulations est nécessaire pour s'assurer qu'un échantillonnage représentatif des différents paramètres a été réalisé. Des méthodes d'échantillonnage permettent de diminuer le nombre de simulations nécessaires à la convergence de la moyenne et de l'écart type des concentrations [18, 20]. La figure 3 présente quelques exemples de profils d'ozone obtenus par une analyse de Monte Carlo. Pour une période de 12 heures, l'écart type calculé sur les concentrations maximales d'ozone est de l'ordre de 20 à 50 % [15, 18, 19]. L'incertitude calculée sur les profils de H_2O_2 est significativement plus élevée (30 à 200 %), de même pour le PAN (40 à 70 %). À l'inverse, l'incertitude associée aux concentrations de HNO_3 et HCHO montrent une variabilité plus faible (15 à 30 %) [18].

Les tests de sensibilité fournissent une indication précieuse pour définir les réactions à étudier prioritairement au laboratoire afin d'augmenter la fiabilité des schémas chimiques. Toutefois, ces tests ne fournissent qu'une information partielle sur l'incertitude des schémas chimiques. Les erreurs induites par le regroupement des espèces et des réactions [1] ne

** Outre l'incertitude induite par les paramètres chimiques, il importe également d'évaluer la sensibilité des concentrations simulées aux incertitudes sur les paramètres physiques (hauteur de la couche de mélange, température, vitesse et direction du vent, vitesse de dépôt...) et aux données d'entrées du modèle (intensité des émissions...). La modélisation adjointe est aujourd'hui utilisée pour la réalisation de ces tests de sensibilité dans les modèles tridimensionnels de chimie/transport [17].*

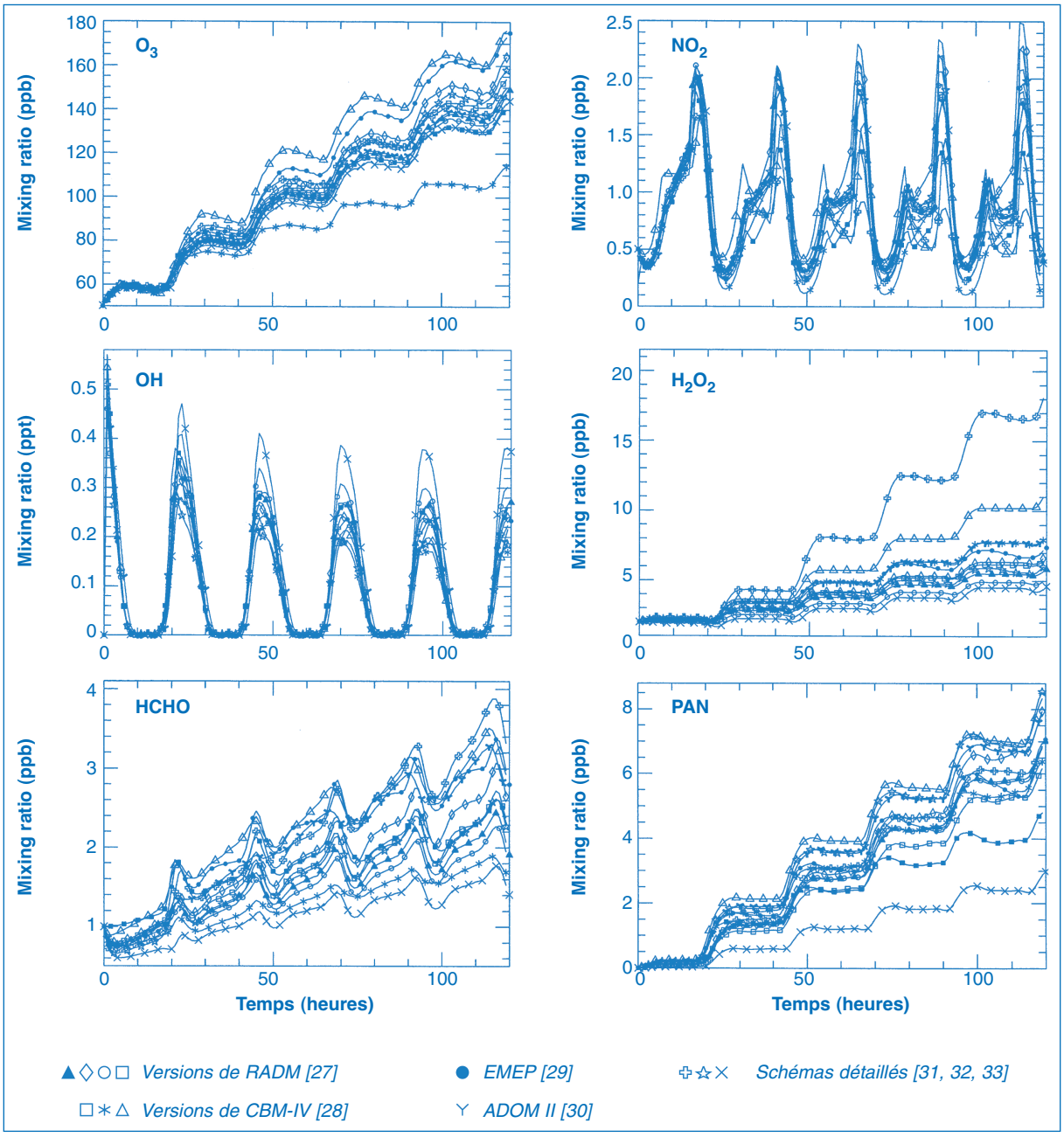

Figure 4.
Profils de concentrations simulées par 12 schémas modèles pour un scénario de type panache urbain (d'après [24]).
Simulated concentration profiles with 12 chemical schemes for a typical urban plume scenario (adapted from [24]).

sont pas incluses dans le calcul des incertitudes. De même, l'analyse ne porte que sur les réactions ou les produits de réactions identifiées. L'erreur causée par l'absence d'une réaction ou d'un produit de réaction ne peut évidemment pas être quantifiée.

5. Intercomparaison des schémas chimiques

5.1. Intercomparaison des schémas chimiques

Une approche permettant d'apprécier la cohérence des schémas chimiques consiste à les confronter les uns aux autres [21-26]. Une même situation est modélisée par différents schémas chimiques et les résultats sont comparés. Cette approche ne permet évidemment pas d'évaluer de façon absolue l'exactitude d'un schéma donné, aucun schéma ne pouvant être utilisé comme schéma de référence. Elle permet toutefois d'évaluer leur crédibilité relative en vue d'applications.

Kuhn *et al.* [24] ont comparé les résultats obtenus par 12 équipes scientifiques lors de la simulation d'un jeu de scénarios imposés. Pour cette étude, différents scénarios représentatifs de situations environnementales allant du panache urbain à la troposphère libre ont été définis puis soumis aux différentes équipes pour simulation. Chaque équipe réalise les simulations

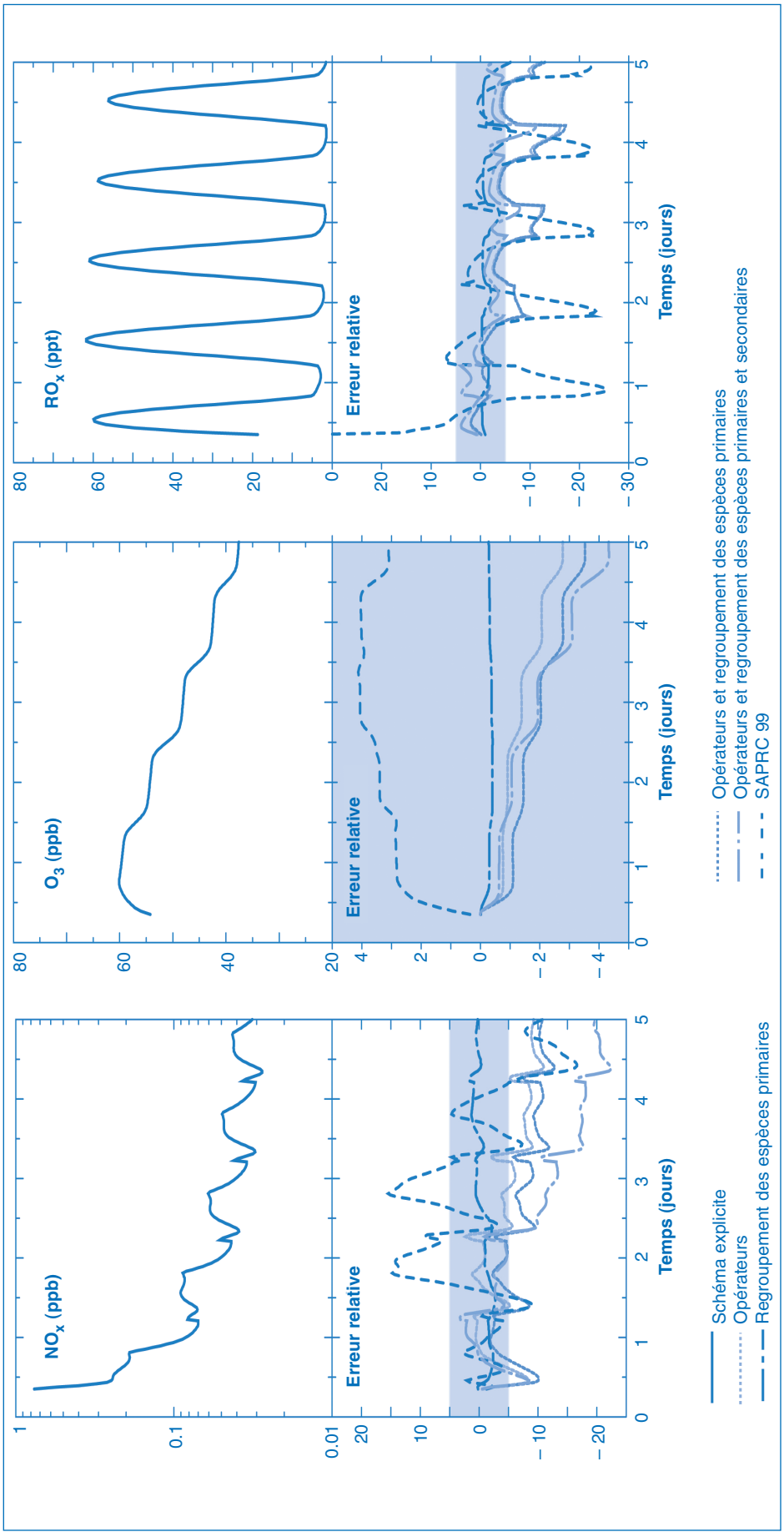

Figure 5.

Rapports de mélange de O_3, NO_x et RO_x simulés pour la relaxation d'une masse d'air continentale (i.e. évoluant sans émission) et erreurs relatives des différents schémas réduits en regard du schéma explicite de référence. Les écarts relatifs du schéma SAPRC99 [12] au schéma de référence sont également reportés à titre indicatif. La zone bleutée correspond à une variation de ± 5 % autour des valeurs obtenues avec le schéma explicite (adapté de [39]). Les concentrations des espèces inorganiques simulées par les schémas réduits sont relativement bien reproduites. Une faible décroissance de la précision du schéma réduit est observée avec la durée de la simulation. L'erreur sur les profils d'ozone simulés n'excède cependant pas 5 %. Cette erreur est principalement causée par la réduction du schéma *via* l'utilisation des opérateurs chimiques. Une erreur maximale sur les NO_x de 20 % est obtenue en fin de simulation. Ce biais est provoqué par l'utilisation des opérateurs chimiques et l'agrégation des espèces secondaires. Les biais sur les concentrations de radicaux RO_x ne dépassent pas les 5 % durant le jour mais sont sous-estimés de 10 % au cours de la nuit.

O_3, NO_x and RO_x mixing ratio simulated with the reference explicit scheme during the relaxation of a continental air mass (i.e. evolving without emissions) and relative deviation of the reduced schemes with respect to the reference scheme. Relative deviation from the SAPRC99 [12] with respect to the reference scheme are reported as well. The pale blue zones represent a deviation of 5% around the reference scheme (adapted from [39]).

avec son propre schéma chimique (regroupement d'espèces, calcul des fréquences de photolyse...) et sous leur condition usuelle d'utilisation (solveur...). Les résultats obtenus pour le scénario « panache urbain » sont reportés pour quelques espèces figure 4. L'étude de Kuhn *et al.* [24] montre que les concentrations d'ozone simulées par les différents schémas chimiques tendent à s'accorder à ± 10 %. Les divergences sont toutefois nettement plus élevées (typiquement plusieurs dizaines de pourcents) pour d'autres composés clés de la chimie troposphérique comme H_2O_2, HCHO, OH, PAN... Des résultats comparables ont été obtenus par Dodge [22] et Jimenez *et al.* [25].

Différents arguments expliquent la convergence observée sur les profils d'ozone simulés. Le développement des différents schémas s'appuie d'une part sur les mêmes bases de données et il existe, d'autre part, un certain consensus entre les différentes équipes sur la façon de représenter les mécanismes chimiques méconnus ou incertains. Par exemple, de nombreux schémas chimiques représentent de façon similaire l'oxydation des composés aromatiques, malgré les incertitudes actuelles sur ces transformations. De plus, les schémas chimiques ont été testés sur les mêmes données de CSA et, le plus souvent, ont été modifiés de façon à s'accorder sur celles-ci. Pour l'ozone, les différents schémas sont donc en quelque sorte contraints à converger vers les mêmes solutions.

La technique d'intégration (le solveur) utilisée pour résoudre l'évolution temporelle des concentrations est une source possible de divergence entre les différents modèles. L'étude de Poppe *et al.* [34] a toutefois montré que lorsque le scénario et le schéma chimique sont imposés lors d'un exercice d'intercomparaison, un excellent accord est observé pour toutes les espèces du schéma chimique.

5.2. Comparaison schéma explicite-schéma réduit

Une méthode couramment utilisée pour évaluer les erreurs induites par la réduction des schémas chimiques consiste à élaborer un schéma explicite puis à lui appliquer différentes procédures de réduction [35-39]. La démarche pour l'élaboration de schémas chimiques opérationnels repose sur une évaluation systématique des erreurs engendrées par les différentes procédures de simplification. Cette méthode permet d'étudier avec précision l'impact potentiel des différentes hypothèses de simplification des schémas et leurs seuils d'application.

La principale limitation liée à cette démarche provient de la méconnaissance ou de la connaissance approximative de nombreuses constantes cinétiques, de photolyse ou des mécanismes réactionnels. Il ne peut être construit de schémas réactionnels « exacts » [1]. L'approche conduit de fait à reporter les incertitudes du schéma de référence dans les schémas réduits. Elle ne peut en aucun cas représenter une validation d'un mécanisme opérationnel condensé. De plus, les schémas de référence s'appuient sur la connaissance la plus à jour (i) des constantes cinétiques et mécanismes réactionnels mesurés expérimentalement et (ii) des relations structure/propriétés. Leur caractère de référence est donc limité dans le temps s'ils ne sont pas remis à jour régulièrement.

Szopa *et al.* [39] ont développé sur cette base un schéma chimique adapté à l'ensemble des situations troposphériques (des milieux urbains et industriels aux milieux océaniques et de la couche limite à la tropopause) et quantifié les biais introduits par les différentes simplifications pour les différents milieux. Le schéma de référence a été développé, sur la base du générateur de schémas chimiques élaboré par Aumont *et al.* [26], pour une soixantaine de COV primaires représentatifs. Ce schéma décrit leur oxydation au travers de plus de deux millions de réactions et fait intervenir 350 000 espèces. Trois méthodes de réduction ont été appliquées successivement au schéma de référence : (i) la mise en place d'opérateurs, (ii) le regroupement des espèces primaires de réactivités proches et (iii) le remplacement des espèces secondaires par des espèces modèles. Les différents schémas ainsi obtenus ont ensuite été implantés dans un modèle de boîte. Des simulations ont été réalisées sur une large gamme de situations typiques de la troposphère, des atmosphères urbaines aux scénarios de relaxation de masse d'air évoluant sur plusieurs jours sans réalimentation de précurseurs. Pour l'ensemble des scénarios testés, l'erreur sur les profils simulés d'espèces clés comme O_3 et OH n'excède pas 5 % (par référence au schéma explicite). L'ensemble des tests effectués montre un très bon accord de tendance entre le schéma réduit et le schéma de référence pour les autres espèces d'intérêt atmosphérique (e.g. NO_x, radicaux RO_x, H_2O_2, HNO_3, HCHO, acétone) [32]. Pour ces espèces, les divergences n'excèdent pas une vingtaine de pourcents. Les résultats obtenus pour quelques espèces sont présentés figure 5 pour un scénario de relaxation d'une masse d'air à titre d'exemple.

6. Conclusion

Le développement de schémas chimiques dédiés à la modélisation 3D impose d'effectuer de nombreuses approximations et hypothèses. Comme pour toute démarche de modélisation, il importe d'évaluer la fiabilité des schémas chimiques. Les divergences modèles/observations *in situ* témoignent nécessairement d'une imperfection du modèle. Ces comparaisons s'avèrent toutefois délicates à mener. Les champs de concentration simulés sont le résultat de l'intégration simultanée de processus dynamiques et physico-chimiques. L'attribution des responsabilités de chacun des modules dans les écarts à l'expérimental est difficilement quantifiable. Le développement d'outils de validation en laboratoire s'est donc

avéré indispensable. Les CSA sont les instruments les mieux adaptés pour tester la validité des schémas chimiques : le système n'évolue que sous l'influence des transformations chimiques et les conditions sont maîtrisées et reproductibles. Cependant, les difficultés rencontrées pour paramétrer les réactions hétérogènes aux parois et l'utilisation de niveaux de concentration notablement plus élevés qu'en atmosphère réelle posent des problèmes méthodologiques. Des tests de sensibilité sont complémentairement menés afin d'évaluer la répercussion des incertitudes expérimentales sur la fiabilité des concentrations simulées. En parallèle, les intercomparaisons des schémas chimiques permettent (i) d'apprécier la crédibilité relative des schémas chimiques en vue d'applications en les confrontant les uns aux autres et (ii) d'évaluer de manière systématique les erreurs engendrées par les procédures de simplification en comparant les schémas réduits au schéma explicite. Bien que les démarches de validation des schémas chimiques ne soient pas pleinement satisfaisantes, la confrontation d'un schéma chimique aux « méthodes de validation » permet néanmoins de définir un certain niveau de confiance dans le schéma chimique.

Malgré les réductions intenses nécessaires, les schémas chimiques actuels permettent de simuler de manière satisfaisante les concentrations d'ozone et des photo-oxydants gazeux. Ces schémas sont cependant inadaptés pour répondre à des questions scientifiques ne relevant pas directement des problèmes des panaches d'ozone aux échelles locale et régionale. Les progrès à venir en matière de schémas chimiques concernent (i) la représentation de la chimie des composés organiques impliqués dans la formation d'aérosol organique secondaire et (ii) le développement de schémas relatifs à la chimie hétérogène.

Mots clés

Chimie troposphérique. Ozone. Modélisation tridimensionnelle. Schémas chimiques. Validation.

Keywords

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

Références

1. Camredon M, Aumont B. Modélisation chimique de l'ozone et des oxydants gazeux. II - Développement de schémas chimiques. *Pollution Atmosphérique* 2007 ; 193.
2. Volz-Thomas A, Geiss H, Hofzumahaus A, Becker KH. Introduction to Special Section: Photochemistry Experiment in BERLIOZ. *Journal of Geophysical Research* 2003 ; 108 : 8252, doi:10.1029/2001JD002029.
3. Konrad S, Schmitz T, Buers HJ, *et al.* Hydrocarbon measurements at Pabstthum during the BERLIOZ campaign and modeling of free radicals. *Journal of Geophysical Research* 2003 ; 108 : 8251, doi:10.1029/2001JD000866.
4. Bonsang B, Ancellet G, Kukui S, *et al.* Étude de la chimie rapide radicalaire, lien avec la pollution photo-oxydante en milieux pollués. Projet de recherche présenté au Programme national de chimie atmosphérique 2003.
5. Cros B, Durand P, Cachier H, *et al.* The ESCOMPTE program: an overview. *Atmospheric Research* 2004 ; 69 : 241-79.
6. Cros B, Durand P. Special Issue: Escompte. *Atmospheric Research* 2005 ; 74 : 1-595.
7. 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.
8. Dodge MC. Chemical oxidant mechanisms for air quality modeling: critical review. *Atmospheric Environment* 2000 ; 34 : 2103-30.
9. Finlayson-Pitts BJ, Pitts JN. Chemistry of the upper and lower atmosphere. Academic Press, San Diego 2000.

10. Eurochamp: Integration of European Simulation Chambers for Investigating Atmospheric Processes. 2004. (http://www.eurochamp.org/)
11. Killus JP, Whitten GZ. Background reactivity in smog chambers. *International Journal of Chemical Kinetics* 1990 ; 22 : 547-75.
12. 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.
13. Carter WPL, Lurmann FW. Evaluation of a detailed gas-phase atmospheric reaction mechanism using environmental chamber data. *Atmospheric Environment* 1991 ; 25A : 2771-806.
14. Gao D, Stockwell WR, Milford JB. First-order sensitivity and uncertainty analysis for regional-scale gas-phase chemical mechanism. *Journal of Geophysical Research* 1995 ; 100 : 23153-66.
15. Yang YJ, Stockwell WR, Milford JB. Uncertainties in incremental reactivities of volatile organic compounds. *Environmental Science & Technology* 1995 ; 29 : 1136-345.
16. Jiang W, Singleton DL, McLaren R, Hedley M. Sensitivity of ozone concentration to rate constants in a modified SAPRC90 chemical mechanism used for Canadian lower fraser valley ozone studies. *Atmospheric Environment* 1997 ; 31 : 1195-208.
17. Menut L. Adjoint modeling for atmospheric pollution process sensitivity at regional scale. *Journal of Geophysical Research* 2003 ; 108 : 8562, doi:10.1029/2002JD002549.
18. Gao D, Stockwell WR, Milford JB. Global uncertainty analysis of a regional-scale gas-phase chemical mechanism. *Journal of Geophysical Research* 1996 ; 101 : 9107-19.
19. Yang YJ, Stockwell WR, Milford JB. Effect of chemical product yield uncertainties on reactivities of VOCs and emissions from reformulated gazoline and methanol fuels. *Environmental Science & Technology* 1996 ; 30 : 1392-7.
20. Bergin MS, Noblet GS, Petrini K, Dhieux JR, Milford JB, Harley AR. Formal uncertainty analysis of a lagrangian photochemical air pollution model. *Environmental Science & Technology* 1999 ; 33 : 1116-26.
21. Hough AM. An intercomparison of mechanisms for the production of photochemical oxidants. *Journal of Geophysical Research* 1988 ; 93 : 3789-812.
22. Dodge MC. A comparison of three photochemical oxidant mechanisms. *Journal of Geophysical Research* 1989 ; 94 : 5121-36.
23. Olson J, Prather MJ, Berntsen T, *et al.* Results from the Intergovernmental Panel on Climate Change photochemical model intercomparison (photocomp). *Journal of Geophysical Research* 1997 ; 102 : 5979-91.
24. Kuhn M, Builtjes PJH, Poppe D, *et al.* Intercomparaison of the gas-phase chemistry in several chemistry and transport models. *Atmospheric Environment* 1998 ; 32 : 693-702.
25. Jimenez P, Baldasano JM, Dabdub D. Comparison of photochemical mechanisms for air quality modeling. *Atmospheric Environment* 2003 ; 37 : 4179-94.
26. 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.
27. 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.
28. 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.
29. Simpson D, Andersson-Sköld Y, Jenkin ME. Updating the chemical scheme for the EMEP MSC-W oxidant model: current status, EMEP MSC-W Note 2/93. Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway, 1993.
30. Lurmann FW, Lloyd AC, Atkinson R. A chemical mechanism for use in long-range transport/acid deposition computer modeling. *Journal of Geophysical Research* 1986 ; 91 : 10905-36.
31. Strand A, Hov O. A two-dimensional global study of tropospheric ozone production. *Journal of Geophysics Research* 1994 ; 99 : 22877-95.
32. Andersson-Sköld Y. Updating the chemical scheme for the IVL photochemical trajectory model, IVL B-1151. IVL, Goteborg, Sweden, 1995.
33. Ruhnke R. Ein Verfahren zur Analyse von chemischen Reaktionssystemen und zur Erstellung von Chemiemodulen für atmosphärische Modelle. Ph.-D. thesis. University Essen, Germany, 1995.
34. Poppe D, Aumont B, Ervens B, et al. Scenario for modeling multiphase tropospheric chemistry. *Journal of Atmospheric Chemistry* 2001 ; 40 : 77-86.
35. Aumont B, Jaecker-Voirol A, Martin B, Toupance G. Tests of some reduction hypotheses made in photochemical mechanisms. *Atmospheric Environment* 1996 ; 30 : 2061-77.

36. Jenkin ME, Saunders SM, Derwent RG, Pilling MJ. Development of a reduced speciated VOC degradation mechanism for use in ozone models. *Atmospheric Environment* 2002 ; 36 : 4725-34.

37. Kirchner F. The chemical mechanism generation programme CHEMATA-Part 1: The programme and first applications. *Atmospheric Environment* 2005 ; 39 : 1143-59.

38. Whitehouse LE, Tomlin AS, Pilling MJ. Systematic reduction of complex tropospheric chemical mechanisms, Part II: Lumping using a time-scale based approach. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2004 ; 4 : 2057-81.

39. 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.