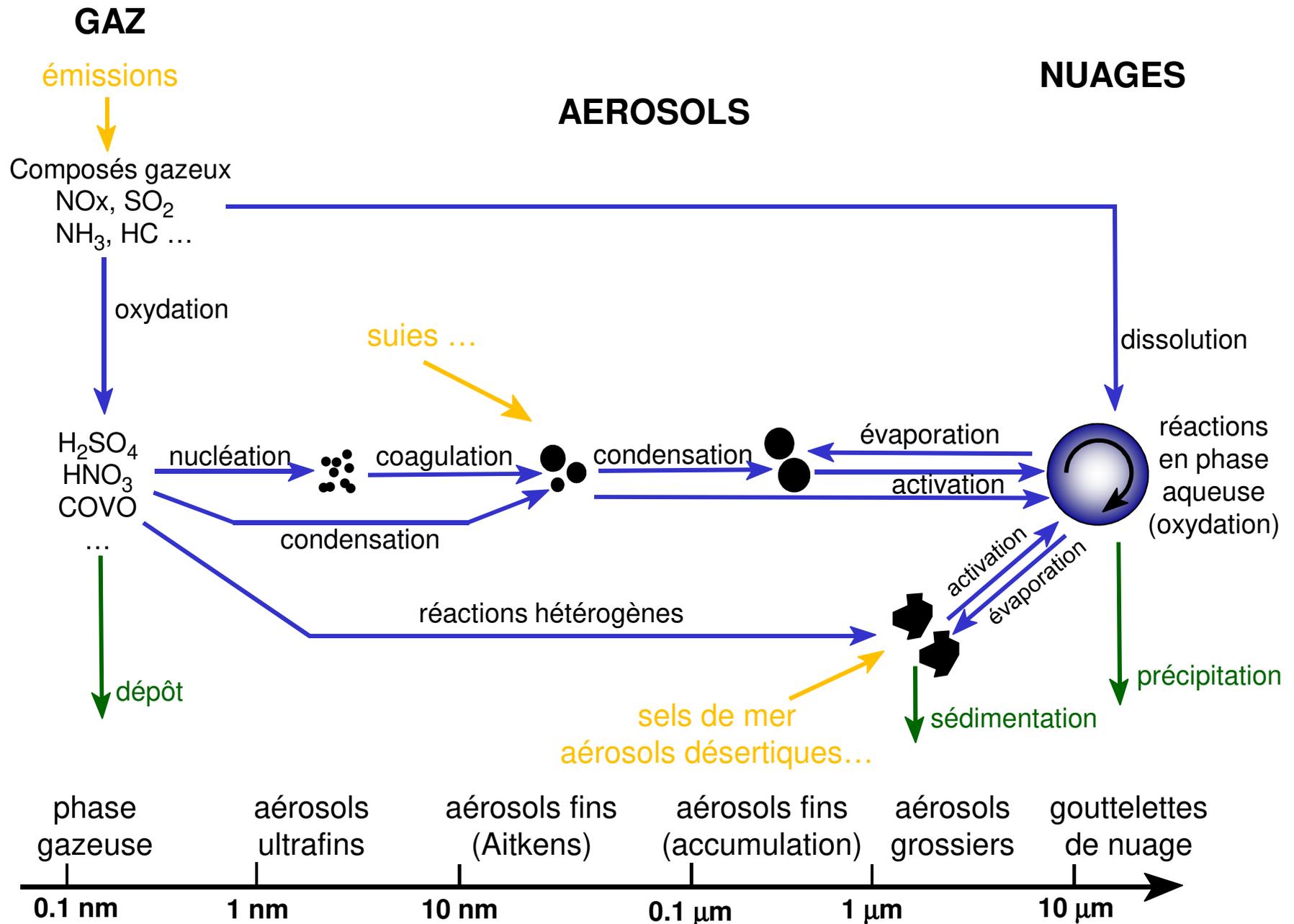


UE: Modélisation de la pollution atmosphérique

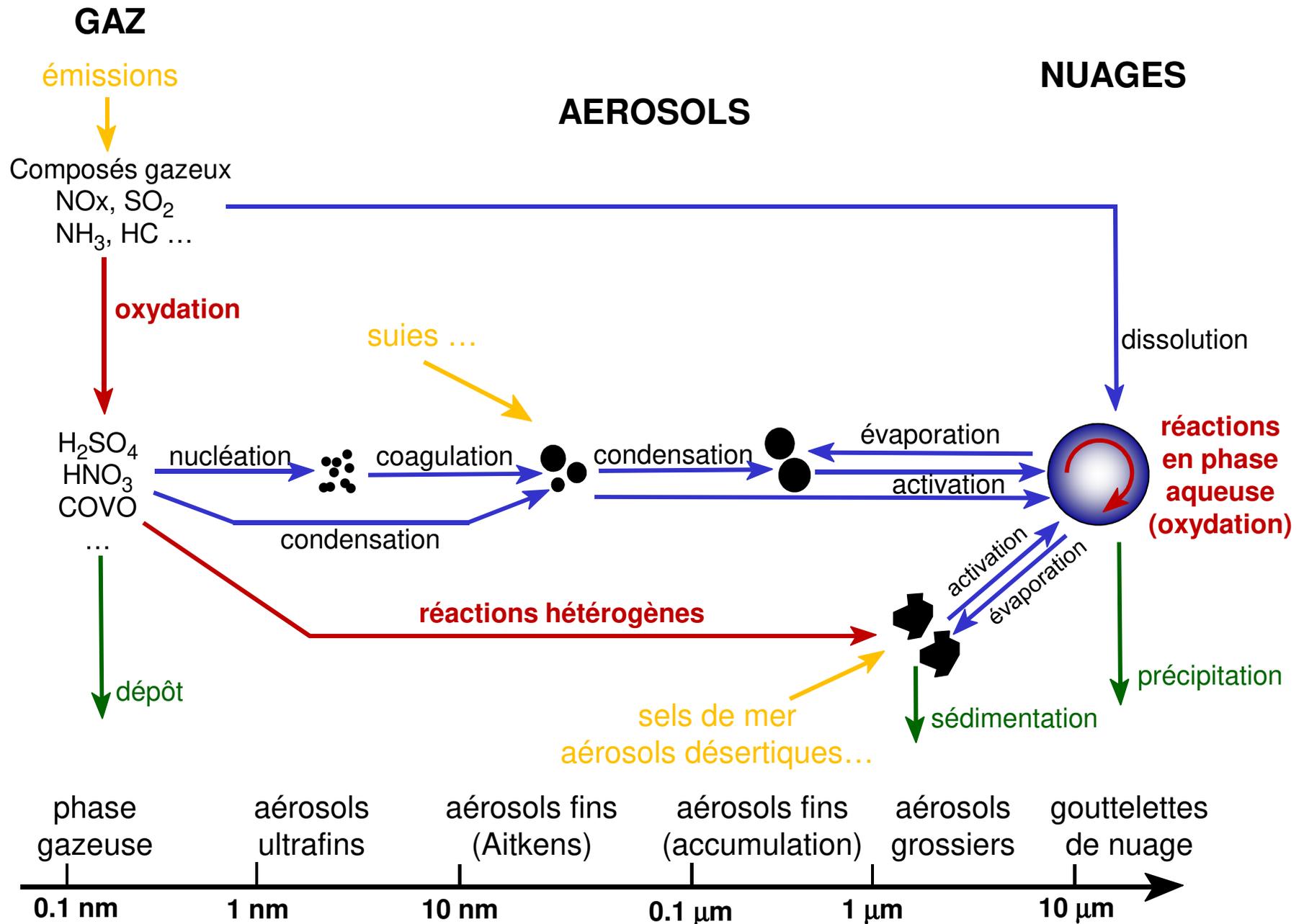
Représentation de la chimie dans les modèles numériques de qualité de l'air

Marie Camredon
LISA – UMR CNRS 7583
marie.camredon@lisa.u-pec.fr

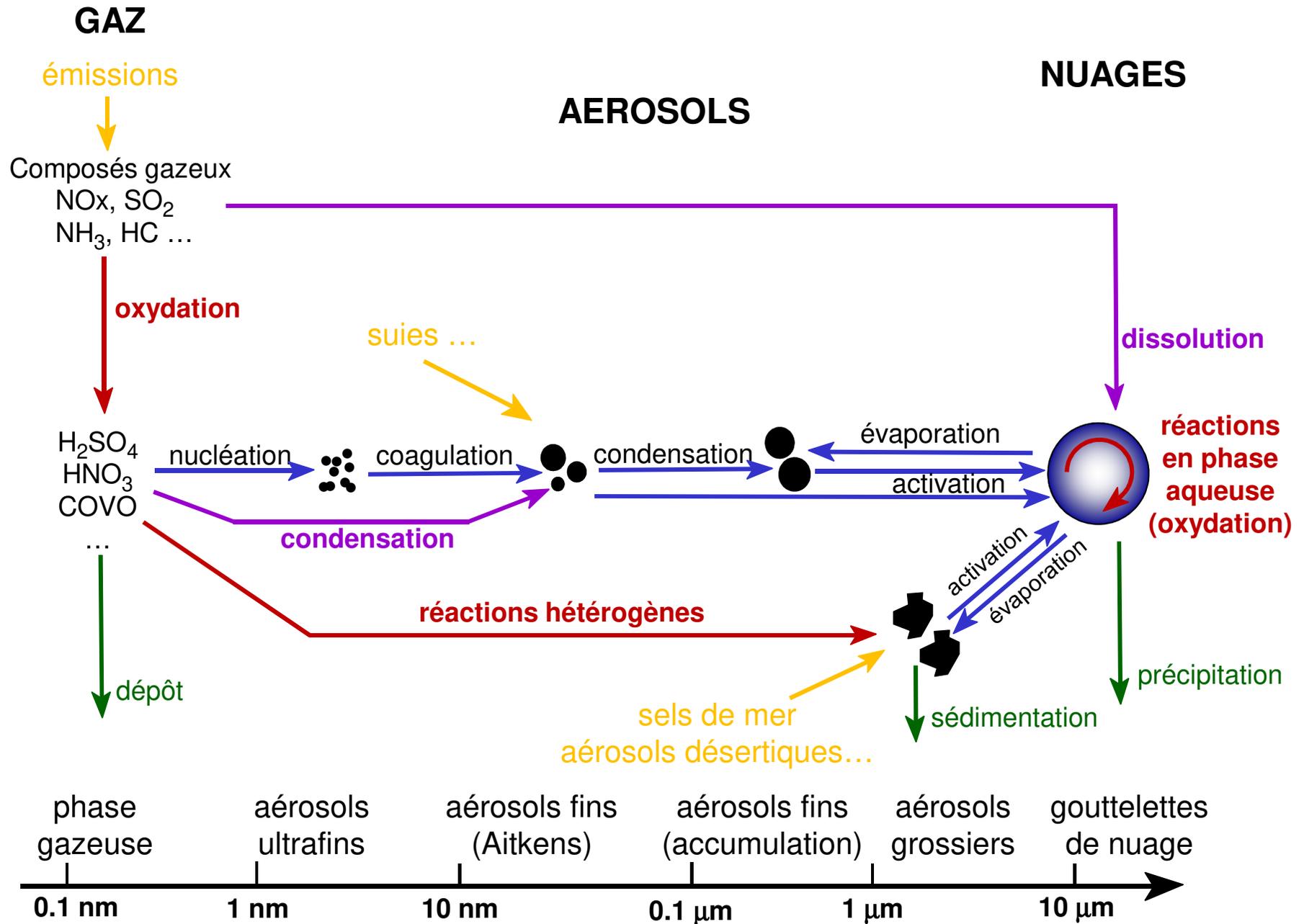
Le système atmosphérique



Le système atmosphérique

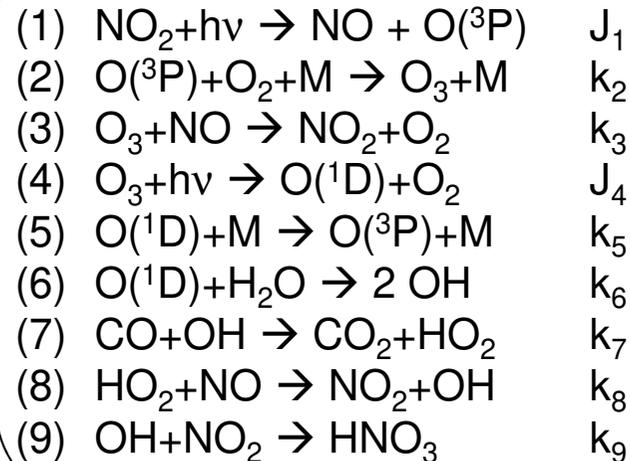


Le système atmosphérique



Le mécanisme chimique

Mécanisme chimique



Interpréteur

Système d'équations différentielles

$$\begin{aligned}d[\text{O}(^1\text{D})]/dt &= J_4[\text{O}_3] - k_5[\text{O}(^1\text{D})][\text{M}] + \dots \\d[\text{O}(^3\text{P})]/dt &= J_1[\text{NO}_2] + k_5[\text{O}(^1\text{D})][\text{M}] + \dots \\d[\text{O}_3]/dt &= k_2[\text{O}(^3\text{P})][\text{O}_2] - k_3[\text{O}_3][\text{NO}] - J_4[\text{O}_3] + \dots \\d[\text{NO}_2]/dt &= k_3[\text{O}_3][\text{NO}] + k_8[\text{HO}_2][\text{NO}] + \dots \\d[\text{NO}]/dt &= J_1[\text{NO}_2] - k_8[\text{HO}_2][\text{NO}] + \dots \\d[\text{OH}]/dt &= 2k_6[\text{O}(^1\text{D})][\text{H}_2\text{O}] + k_8[\text{HO}_2][\text{NO}] + \dots \\d[\text{HO}_2]/dt &= k_7[\text{CO}][\text{OH}] - k_8[\text{HO}_2][\text{NO}] + \dots \\d[\text{CO}]/dt &= k_7[\text{CO}][\text{OH}] + \dots \\d[\text{CO}_2]/dt &= -k_7[\text{CO}][\text{OH}] + \dots \\d[\text{HNO}_3]/dt &= k_9[\text{OH}][\text{NO}_2] + \dots\end{aligned}$$

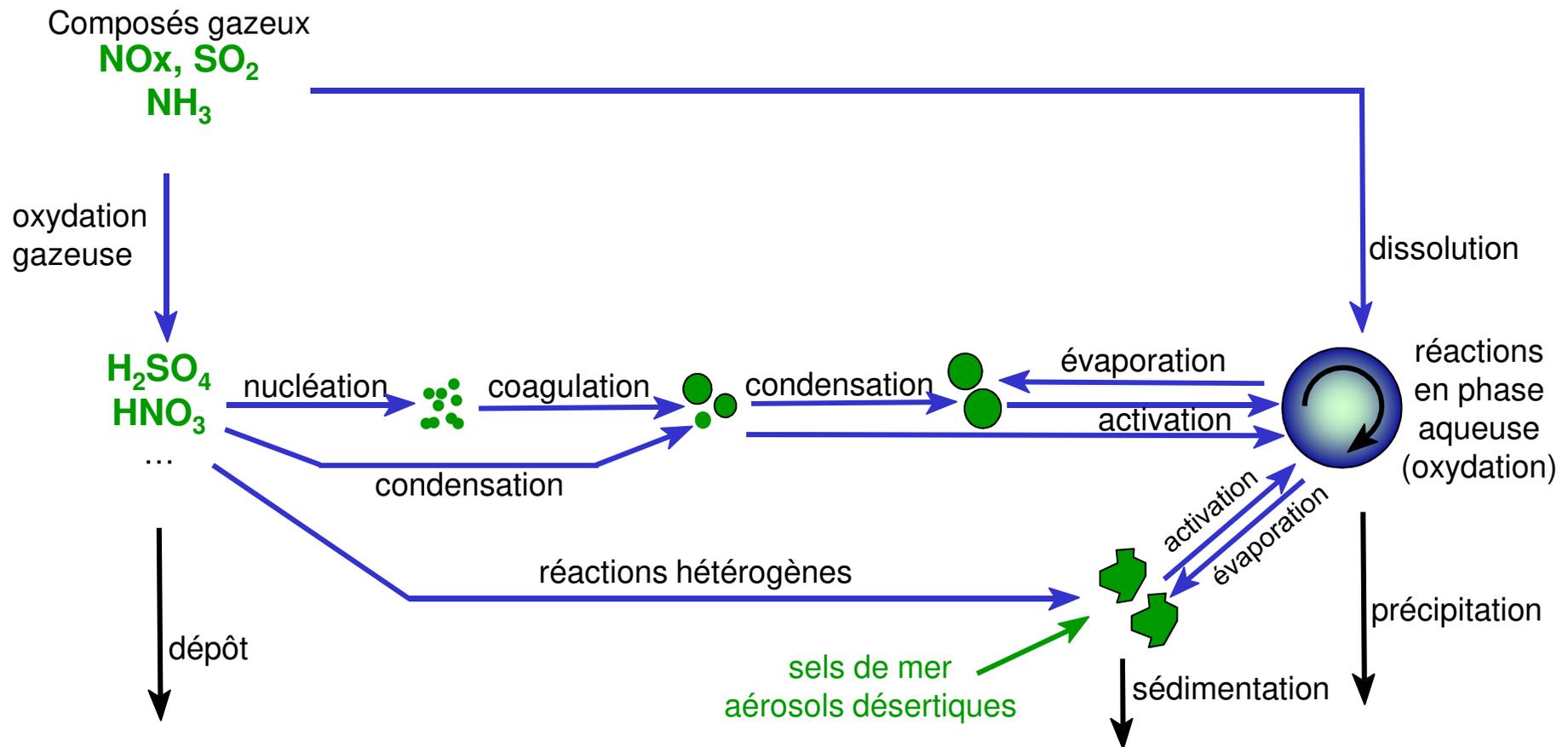
Concentrations

$[\text{O}(^1\text{D})](t)$	$[\text{O}(^3\text{P})](t)$
$[\text{O}_3](t)$	$[\text{NO}_2](t)$
$[\text{NO}](t)$	$[\text{OH}](t)$
$[\text{HO}_2](t)$	$[\text{CO}](t)$
$[\text{CO}_2](t)$	$[\text{HNO}_3](t)$

Solveur

→ A priori, la démarche la plus simple est d'écrire toutes les réactions chimiques (schéma explicite)

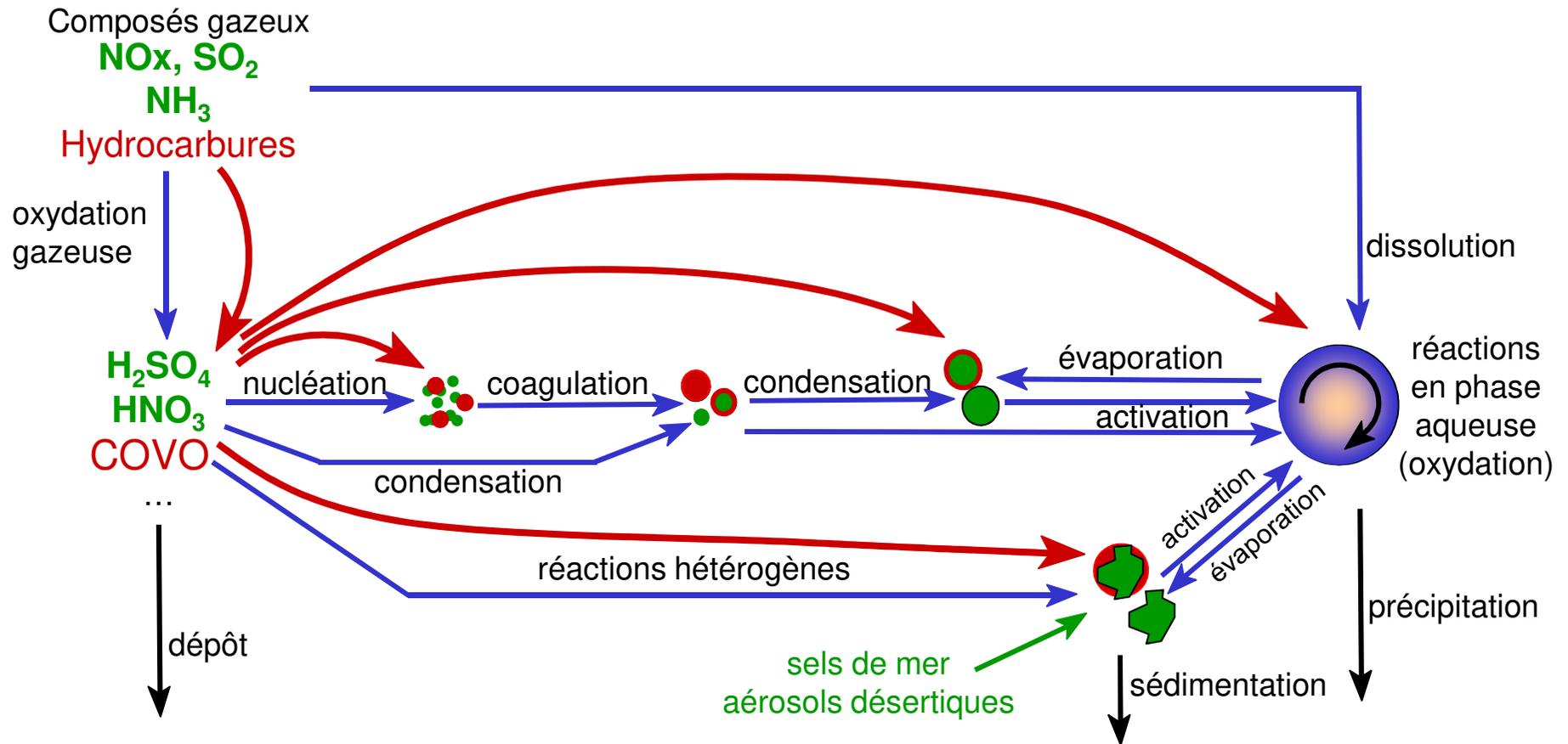
Le système inorganique $\text{SO}_2, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{NH}_3, \text{NO}_x, \text{HNO}_3, \text{Na}, \text{Cl}, \text{O}_3, \text{H}_2\text{O}_2 \dots$



- Les mécanismes chimiques inorganiques gazeux sont relativement bien établis
- La description explicite est « peu couteuse » : schéma chimique gazeux de l'ordre de 20 espèces et 35 réactions

→ Pas de problème majeur : la description explicite est la démarche utilisée dans tous les schémas chimiques actuels

Le système organique



L'émission des composés organiques

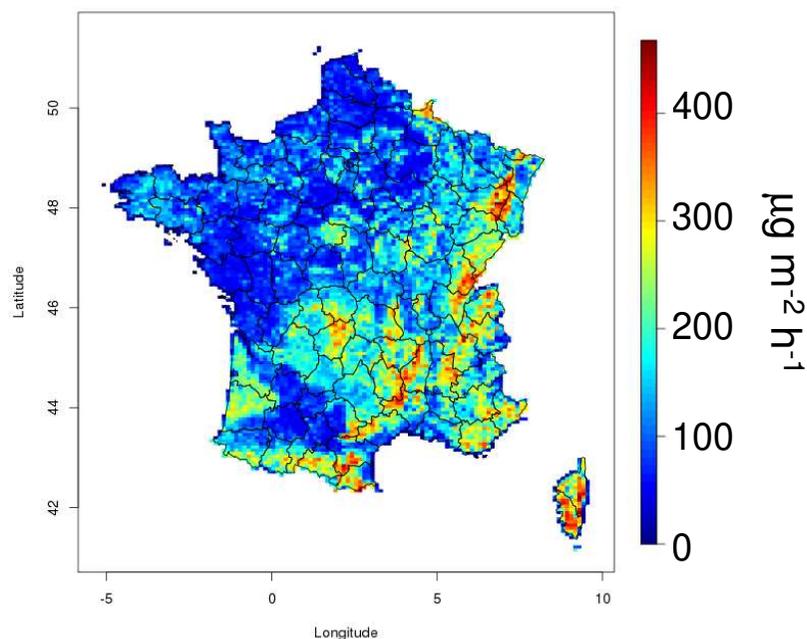
Emissions annuelles de composés organiques gazeux biogéniques (~1000 Tg an⁻¹)

exemple : émissions simulées pour 2000 par le modèle MEGAN (Guenther et al., 2012)

Compound Class	Compounds	Emissions (Tgyr ⁻¹)	
Isoprene	Isoprene	535	
α -Pinene	α -Pinene	66.1	
<i>t</i> - β -Ocimene	<i>t</i> - β -Ocimene	19.4	
β -Pinene	β -Pinene	18.9	
Limonene	Limonene	11.4	
Sabinene	Sabinene	9.0	
Myrcene	Myrcene	8.7	
3-Carene	3-Carene	7.1	
Other Monoterpenes	Camphene	4.0	
	β -phellandrene	1.5	
	Terpinolene	1.3	
	Additional 31 monoterpenes	14.9	
α -Farnesene	α -Farnesene	7.1	
β -Caryophyllene	β -Caryophyllene	7.4	
Other Sesquiterpenes	β -Farnescene	4.0	
	α -Humulene	2.1	
	α -Bergamotene	1.3	
	Additional 27 sesquiterpenes	7.1	
232-MBO	232-MBO	2.2	
Methanol	Methanol	99.6	
Acetone	Acetone	43.7	
	Ethanol	20.7	
Bidirectional VOC	Acetaldehyde	20.7	
	Formaldehyde	5.0	
	Acetic acid	3.7	
	Formic acid	3.7	
	Stress VOC	Ethene	26.9
		cis-3-hexenal	4.9
DMNT		4.9	
cis-3-hexenol		2.9	
Additional 11 stress VOC		7.8	
Other VOC	Propene	15.8	
	Butene	8.0	
	Homosalate	2.0	
	Geranyl acetone	0.8	
	Additional 45 other VOC	5.5	

Emissions annuelles biogéniques globales

Flux moyen d'émission d' α -pinène en France

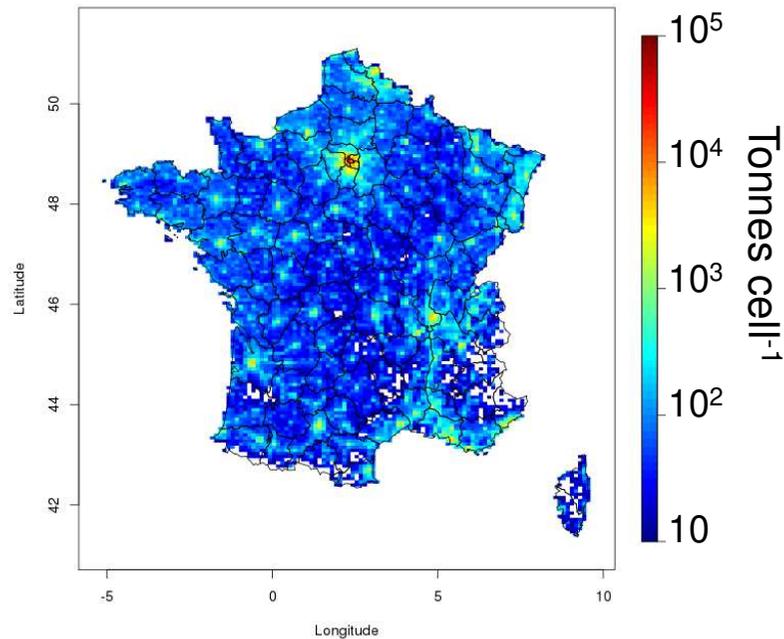


L'émission des composés organiques

Emissions annuelles de composés organiques gazeux anthropiques (~150 Tg an⁻¹)

exemple : [inventaire TNO \(2003-2009\)](#) (Netherlands Organization for Applied Scientific Research) (Kuenen et al., 2014)

Emissions annuelles de
COVNM en France
(moyenne 2003-2009)



Emissions annuelles de COVNM
par secteur d'activités en France
(moyenne 2003-2009)

	Tg an ⁻¹
1. Combustion in energy and transformation industries	7,1 10 ²
2. Non-industrial combustion plants	2,4 10 ⁵
3. Combustion in manufacturing industry	8,0 10 ³
4. Production processes	5,6 10 ⁴
5. Extraction and distribution of fossil fuels and geothermal energy	2,5 10 ⁴
6. Solvents and other product use	4,2 10 ⁵
7. Road transport	2,2 10 ⁵
8. Other mobile sources and machinery	4,9 10 ⁴
9. Waste treatment and disposal	1,6 10 ⁴
10. Agriculture	0

L'émission des composés organiques

Désagrégation des émissions annuelles de COVNM anthropiques en espèces organiques

exemple : recommandations du département de l'environnement du Royaume Uni

(Passant, 2002)

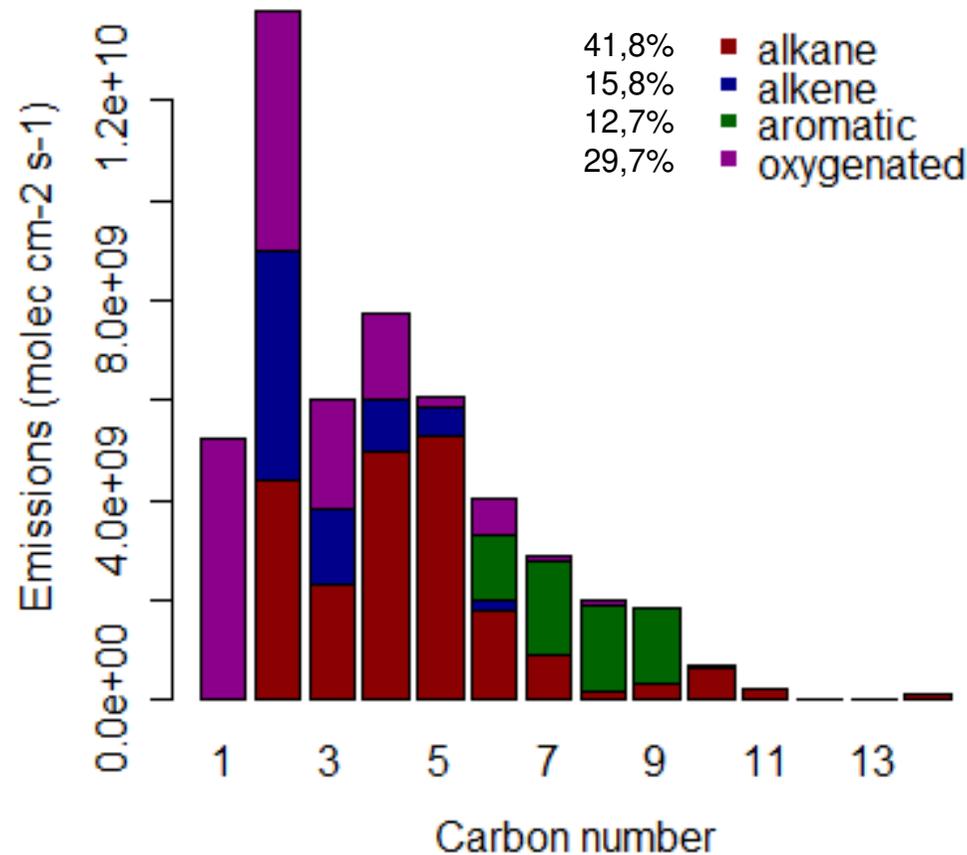
221 espèces

SNAP-> xxxxxx	S1 %	S2 %	S3 %	S4 %	S5 %	S6 %	S7 %	S8 %	S9 %	S10 %		
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	1MECHX	(1-methylethyl)cyclohexane
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	1MPCHX	(1-methylpropyl)cyclohexane
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	2M1PAC	(2-methyl-1-propyl)acetate
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	2MPCHX	(2-methylpropyl)cyclohexane
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.2	0.0	0.0	0.4	0.0	111TCE	1,1,1-trichloroethane
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	11DCEA	1,1-dichloroethane
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	11DCEE	1,1-dichloroethene
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	11DMCP	1,1-dimethylcyclopentane
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	1234TB	1,2,3,4-tetramethylbenzene
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	1235TB	1,2,3,5-tetramethylbenzene
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.5	0.3	0.0	0.0	123TMB	1,2,3-trimethylbenzene
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	123TCH	1,2,3-trimethylcyclohexane
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	1245TB	1,2,4,5-tetramethylbenzene
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	1.7	2.1	0.7	0.0	0.0	124TMB	1,2,4-trimethylbenzene
NMVOG	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	12DCEA	1,2-dichloroethane
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	0.0	12DCEE	1,2-dichloroethene
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	12DMCP	1,2-dimethylcyclopentane
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	12PDIO	1,2-propanediol
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.8	0.3	0.0	0.0	135TMB	1,3,5-trimethylbenzene
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	1.1	0.8	0.0	0.0	13BDIE	1,3-butadiene
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	13DMCP	1,3-dimethylcyclopentane
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	13HDIE	1,3-hexadiene
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	14DCBZ	1,4-dichlorobenzene
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	1BME2P	1-(2-butoxy-1-methyl-ethoxy)-2-propar
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	1EME2P	1-(2-ethoxy-1-methyl-ethoxy)-2-propar
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	1MME2P	1-(2-methoxy-1-methyl-ethoxy)-2-prop
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	1BUTAL	1-butanal
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	1BUTOL	1-butanol
NMVOG	0.0	0.0	0.6	0.2	0.2	0.0	0.6	0.4	0.0	0.0	1BUTEN	1-butene
NMVOG	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1DECEN	1-decene
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	1E2POL	1-ethoxy-2-propanol
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	1E2PAC	1-ethoxy-2-propyl acetate
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	1E3MCH	1-ethyl-3-methylcyclohexane
NMVOG	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	1E4MCH	1-ethyl-4-methylcyclohexane
NMVOG	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1HPTEN	1-heptene
NMVOG	0.4	1%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1HXFNF	1-hexene

L'émission des composés organiques

Structure des composés organiques anthropiques gazeux à l'émission

exemple : flux annuels d'émissions anthropiques sur la France

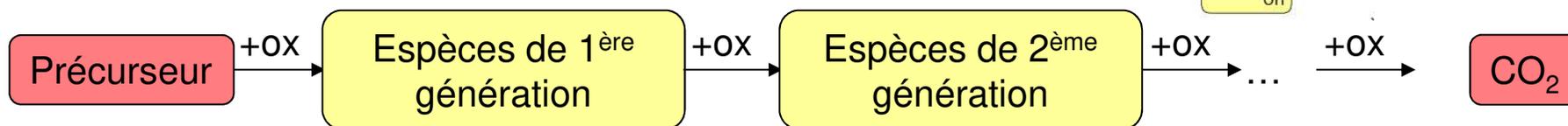
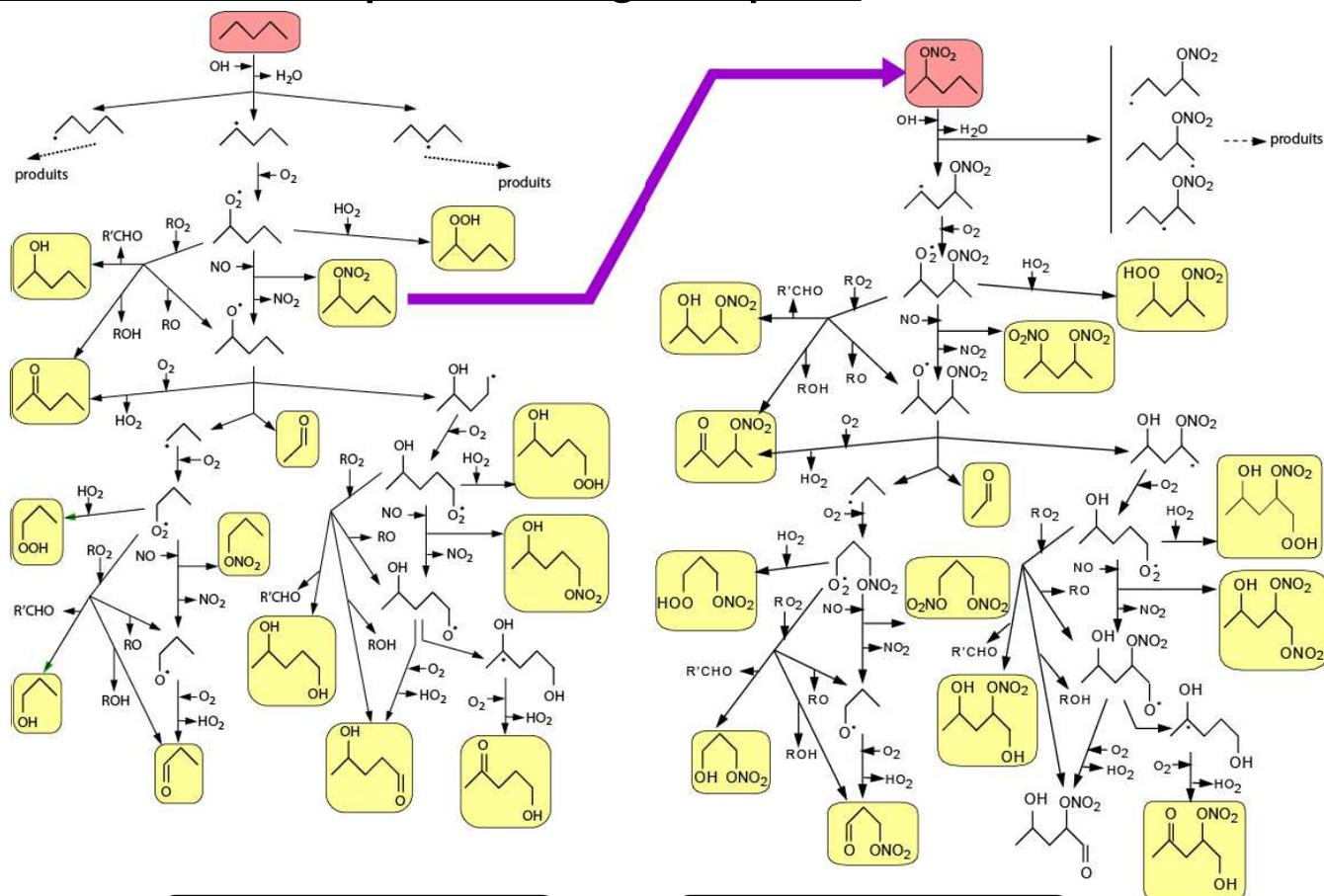


(Ouzebidou, 2012)

+ Composés organiques anthropiques de plus faible volatilité
alcanes et alcènes, linéaires ou branchés, avec $nC > 14$

→ Décrire l'oxydation de la diversité des espèces organiques anthropiques et biogéniques émises

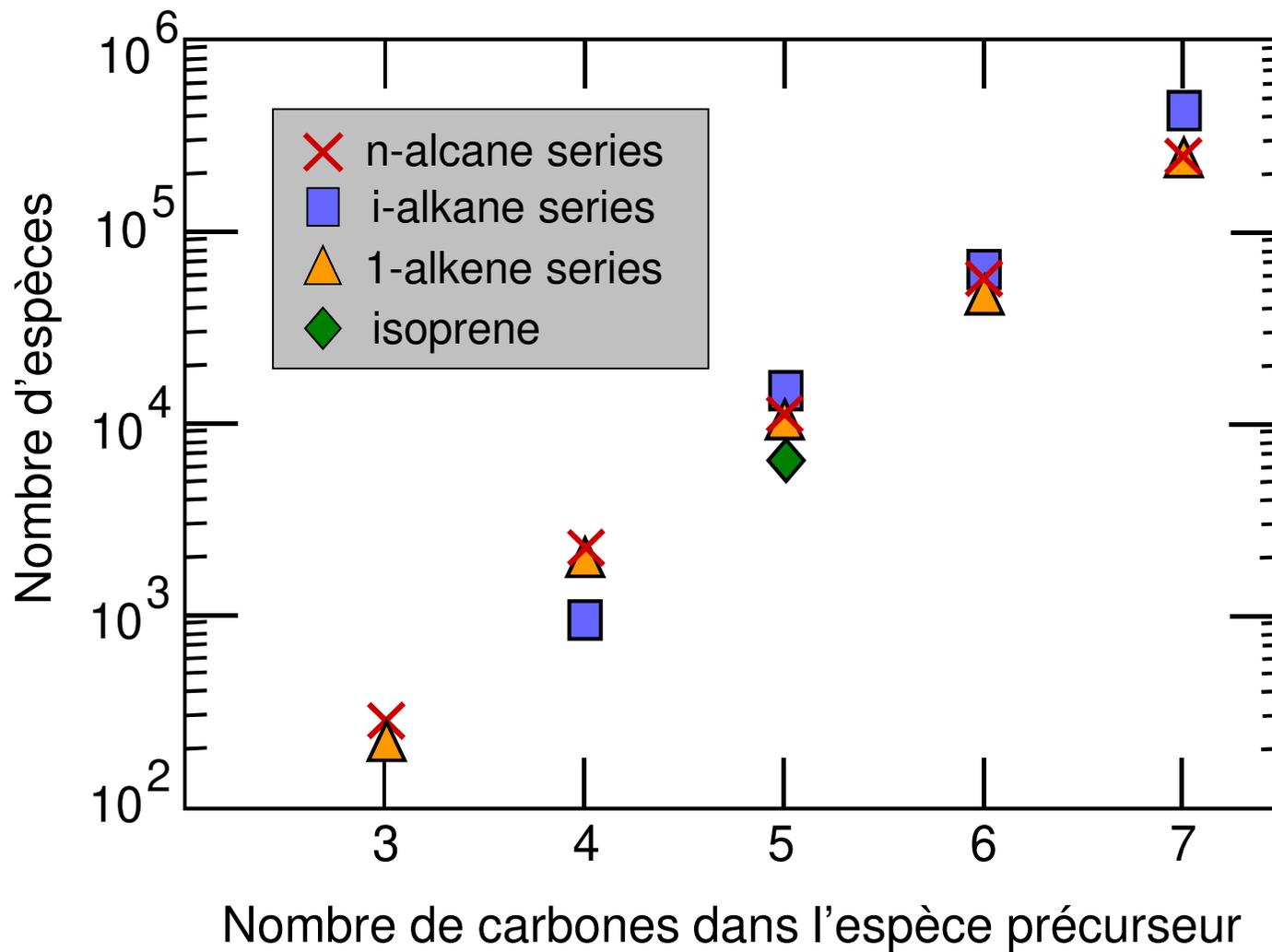
L'oxydation des composés organiques



→ Renseigner précisément l'ensemble des constantes cinétiques et rapports de branchement pour chaque voie réactionnelle

L'oxydation des composés organiques

(Aumont et al., 2005)

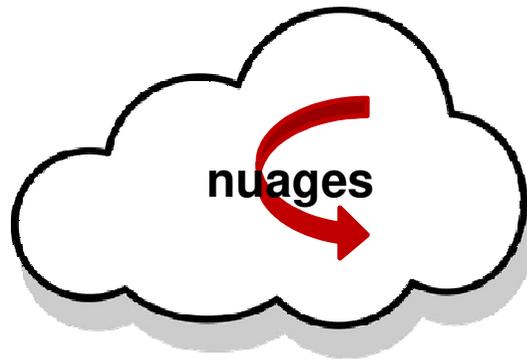


→ Description de la chimie pour un très grand nombre d'espèces organiques

Le transfert de phase des composés organiques

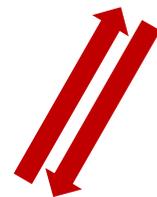
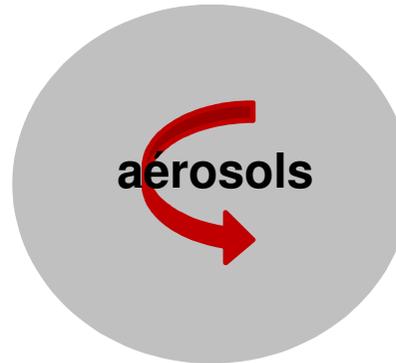
Transfert gaz / gouttelettes

Loi de Henry: $P_i = [i]_w / H_i$

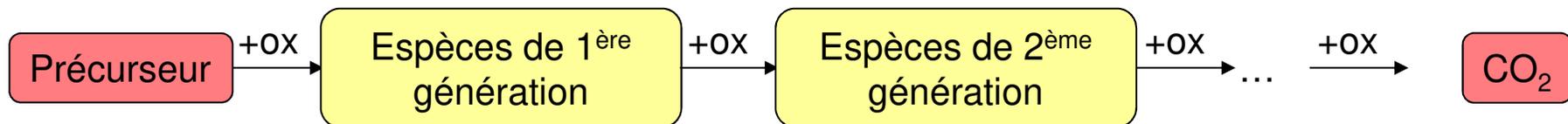


Transfert gaz / aérosol

Loi de Raoult: $P_i = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}$



**Transfert avec
les phases
condensées**



→ Renseigner les propriétés nécessaires au transfert de phase (pressions de vapeur saturantes, coefficients d'activités, constantes de Henry...)

Les contraintes liées au développement des mécanismes chimiques

Chimie organique

Emissions + mécanisme chimique + partage entre phases

=

$\sim 10^4 - 10^6$ réactions

$\sim 10^3 - 10^5$ espèces

Méconnaissance de
nombreuses constantes
cinétiques, propriétés et
mécanismes réactionnels

Impossibilité d'écrire des
mécanismes chimiques
explicites manuellement

Application modélisation 3 D :
 ~ 200 espèces
 ~ 500 réactions

Développement de méthodes permettant

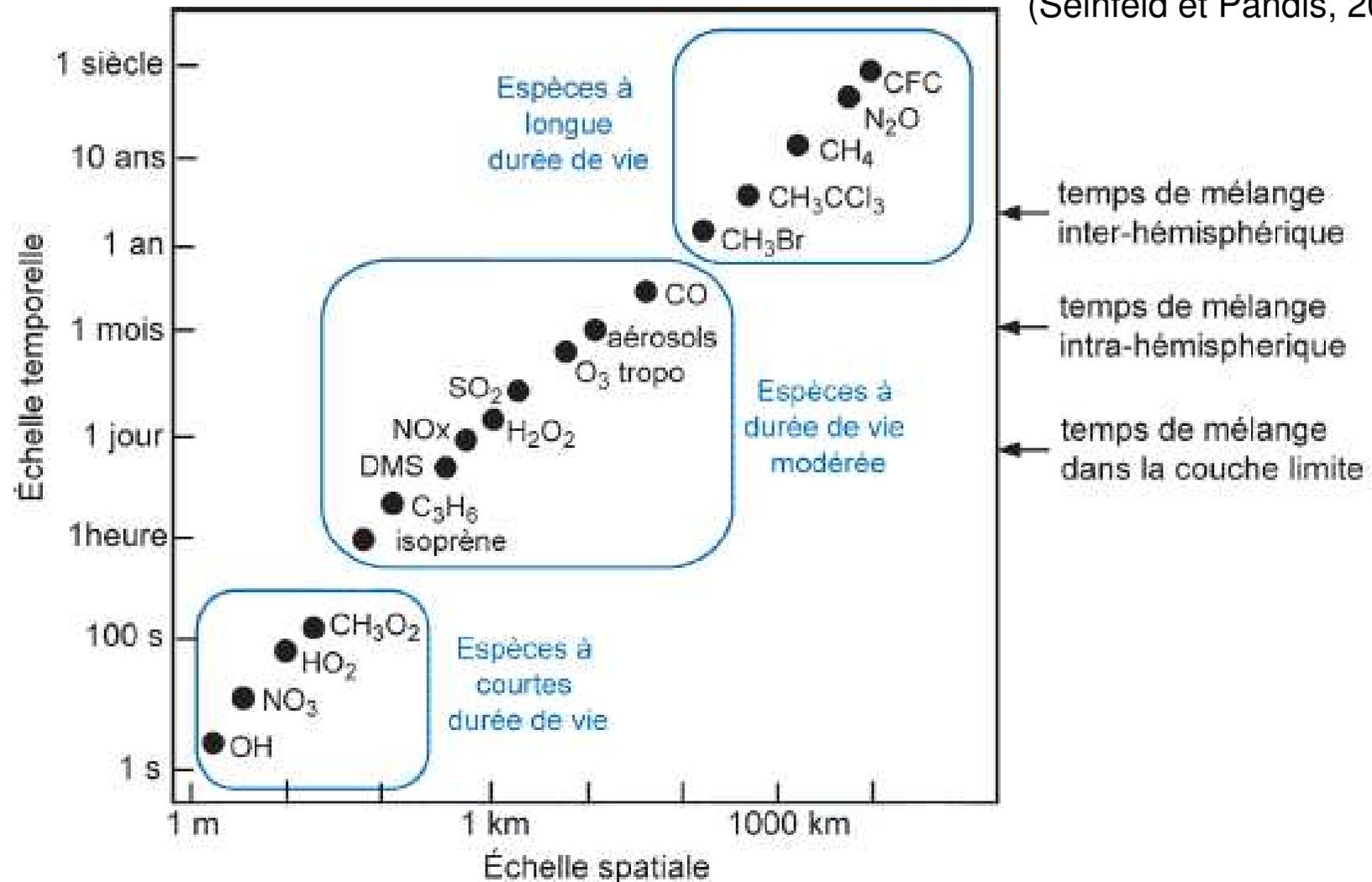
d'estimer
les données manquantes

d'auto-générer
l'écriture
du mécanisme chimique

de réduire
la dimension
du mécanisme chimique

Temps de vie caractéristique de quelques espèces clés

(Seinfeld et Pandis, 2006)



→ Les temps caractéristiques s'échelonnent sur plus de 15 ordres de grandeur

Les contraintes liées à la résolution du système d'équations différentielles

Système d'équations différentielles très « raide »

Les temps de vie des espèces impliquées dans les réactions s'échelonnent sur plusieurs ordres de grandeur



La résolution de ces systèmes raides posent des difficultés numériques particulières



Développement de solveurs et simplifications adaptés

nature du problème	contraintes liées à l'élaboration du mécanisme chimique	méthode
Méconnaissance de la plupart des constantes cinétiques, propriétés et mécanismes réactionnels	Estimation des constantes et des mécanismes indéterminés sur des bases empiriques et/ou théoriques	<ul style="list-style-type: none"> - développement de relation de structure/réactivité - recherche d'analogies - utilisation de constantes de façon générique - ...
Centaines de COV émis : <ul style="list-style-type: none"> - Mécanisme détaillé = milliers d'espèces et de réactions - Capacité des calculateurs pour 3D: <ul style="list-style-type: none"> ~ 200 espèces ~ 500 réactions 	Simplification-réduction des schémas cinétiques	<ul style="list-style-type: none"> - regroupement d'espèces - regroupement de réactions - développement d'espèces modèles - ...
Grande variabilité des temps caractéristiques d'évolution des espèces impliquées : résolution de systèmes différentiels très raides	Développement et optimisation de solveurs d'équations différentielles adaptés	<ul style="list-style-type: none"> - hypothèse de quasi-stationnarité - développement de méthodes numériques adaptées - ...

I. Estimation des propriétés physico-chimiques

II. Représentation de la chimie gazeuse dans les modèles

III. Evaluation de la fiabilité des schémas chimiques

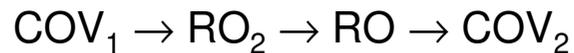
I. Estimation des propriétés physico-chimiques

(constantes cinétiques, pressions de vapeur saturantes, constantes de Henry...)

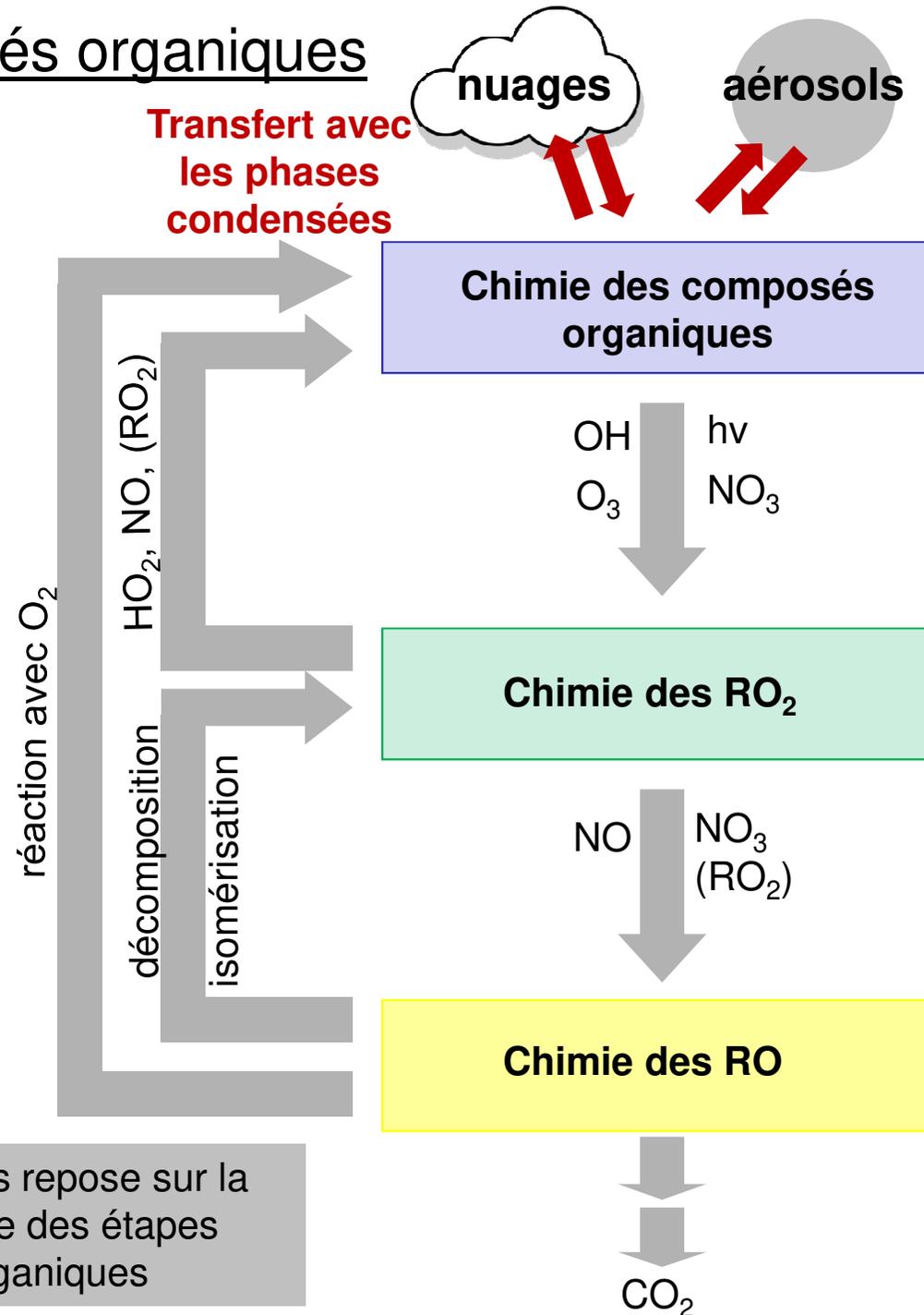
Voies d'oxydation des composés organiques

L'oxydation des COV est une oxydation progressive

La chaîne d'oxydation peut être schématisée selon :



Décrire l'oxydation des composés organiques revient donc à décrire chacune de ces étapes

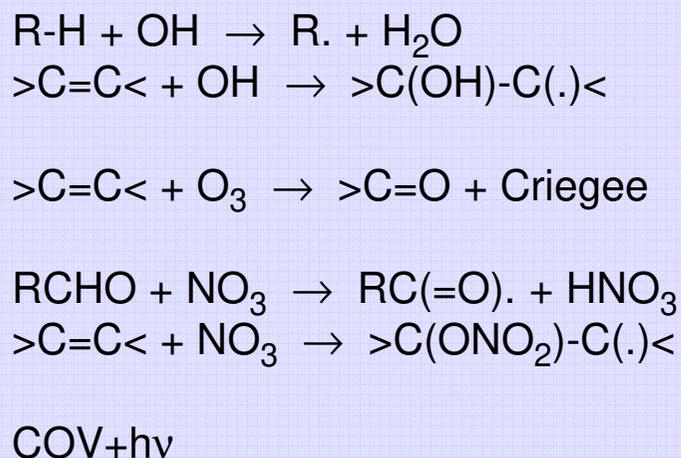


→ La pertinence des schémas explicites repose sur la qualité des données décrivant chacune des étapes d'oxydation pour les composés organiques

Données expérimentales disponibles

Nombre de données expérimentales

Chimie des COV



> 500

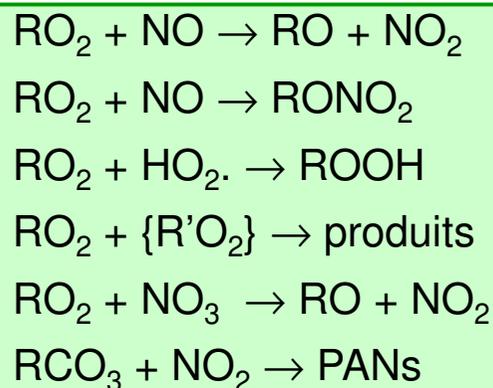
> 50

> 30

> 20

> 50

Chimie des RO2



>20

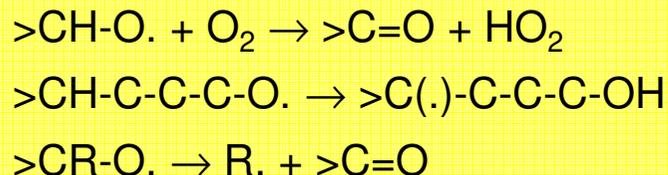
>10

>30

> 3

> 3

Chimie des RO



> 5

>10

>10

Transfert de phase

P_i^{sat}

> 500

H_i

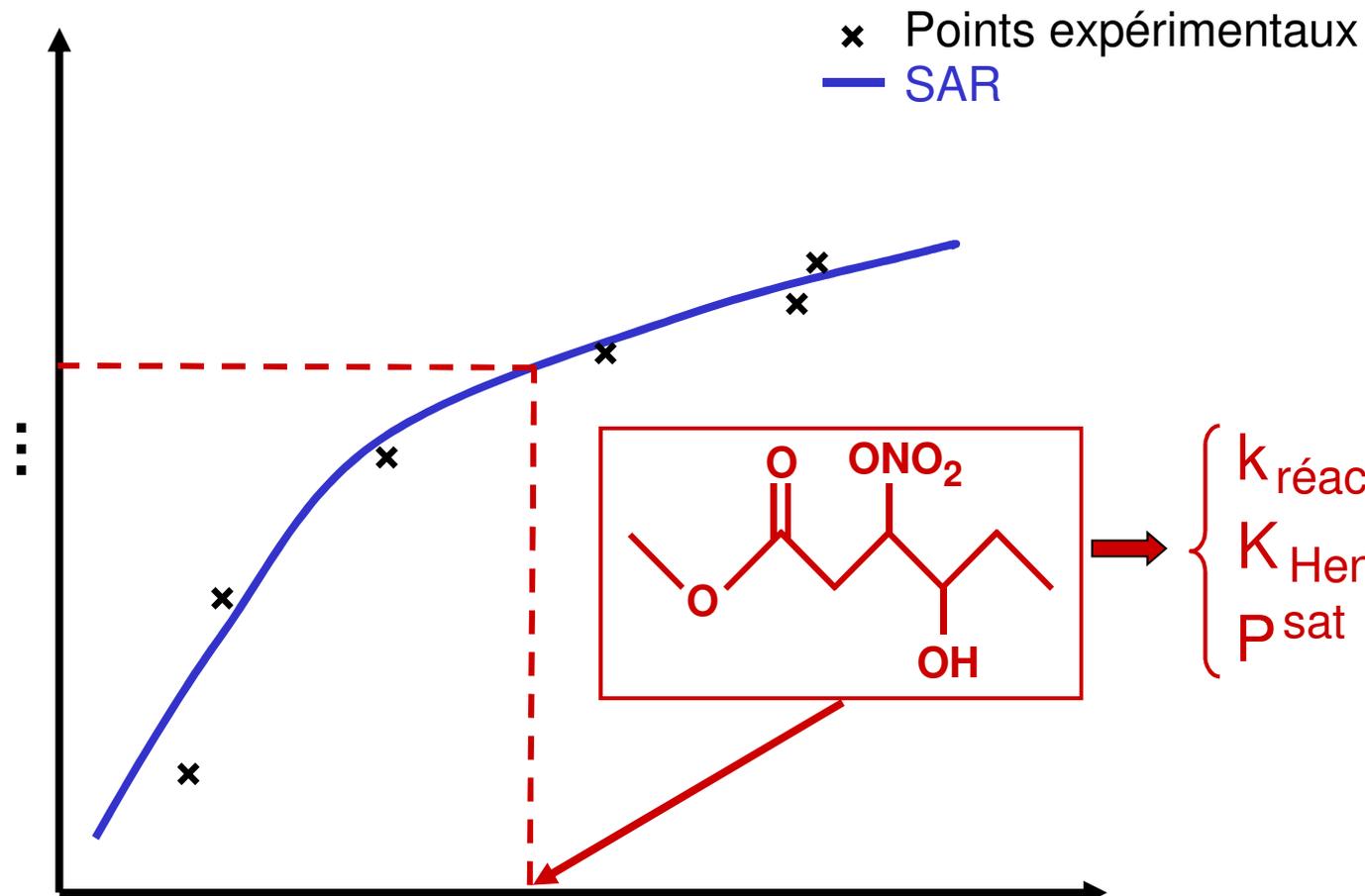
> 500

Quels choix pour l'affectation de constantes cinétiques et propriétés?

Relations de structures/propriété ou de structures/réactivité (SAR)

Grandeur à évaluer

Propriété physico-chimique
constante cinétique
rapports de branchement
...



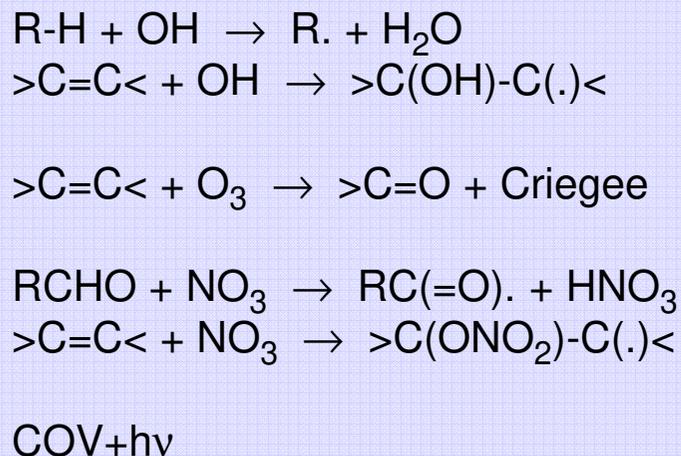
nombre de carbones
nature des liaisons chimiques
nombre de substituants
enthalpie de réaction
...

Descripteurs

$k_{\text{réaction}} = ?$
 $K_{\text{Henry}} = ?$
 $P_{\text{sat}} = ?$

Relations de structures/réactivité (SAR) disponibles

Chimie des COV

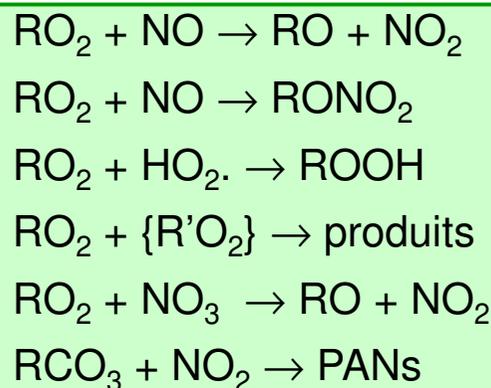


> 500
> 50
> 30
> 20
> 50

Kwok & Atkinson, 1995 ; Peters et al., 1997 ; Carter 2000 ; Saunders et al., 2003 ; Mellouki et al., 2003 ; Kerdouci et al., 2014 ; Jenkin et al., 2018a ; Jenkin et al., 2018b...

SAR non disponible (Jenkin et al., 1997 ; Laval-Szopa 2003)

Chimie des RO2

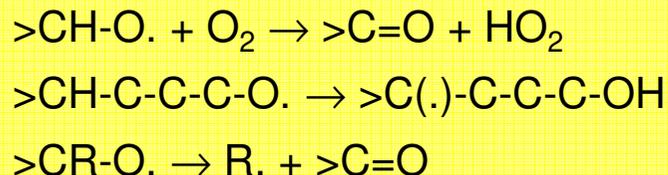


>20
>10
>30
> 3
> 3

Madronich et al., 1990 ; Lesclaux 1997 ; Carter, 2000 ; Boyd et al., 2003

SAR non disponible (affectation de la réactivité de $C_2H_5O_2$ & $CH_3C(O)OO$)

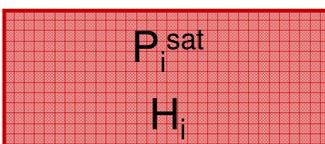
Chimie des RO



> 5
>10
>10

Carter 2000 ; Saunders et al., 2003 ; Peeters et al., 2004 ; Vereecken et al., 2009

Transfert de phase



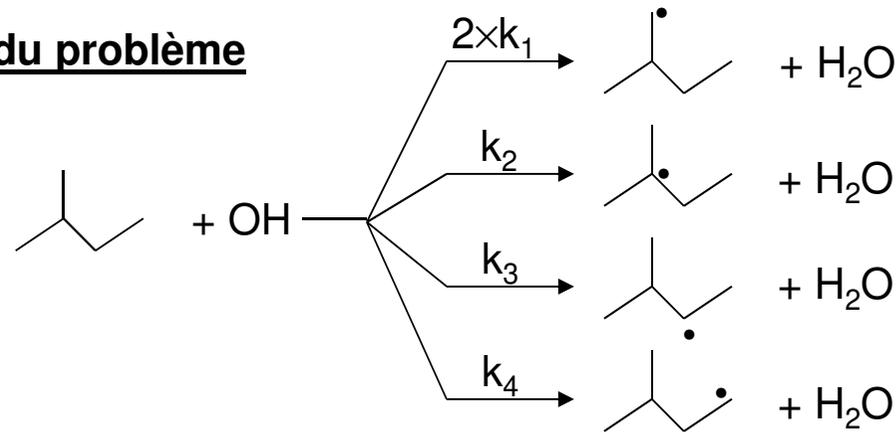
> 500
> 500

Myrdal et al., 1997 ; Nannoolal et al., 2008 ; Pankow et al., 2008 ; Compernelle et al., 2011...

Meyland et al., 2000 ; Hilal et al., 2008 ; Raventos et al., 2010...

Exemple 1 : Détermination des sites réactionnels de OH sur les composés organiques

Position du problème



Constante cinétique

$$k_{\text{total}} = 2k_1 + k_2 + k_3 + k_4$$

Rapports de branchement

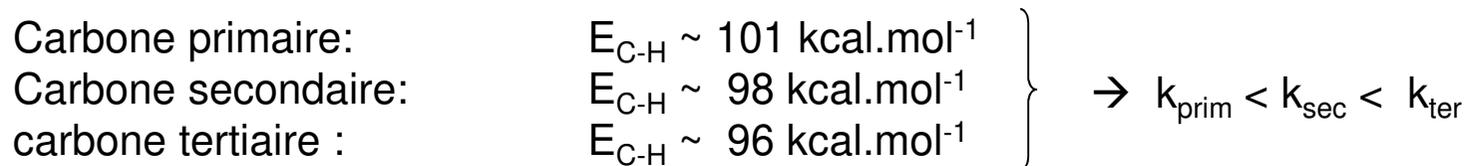
$$\alpha_i = v_i/v_{\text{total}}$$

- Les radicaux alkyls sont extrêmement réactifs
 → les k_i sont difficilement mesurables au laboratoire
 → estimation sur la base des constantes totales mesurées

Méthode

- (1) Base de données expérimentales de constantes totales de réaction pour des molécules de différentes structures
- (2) Déterminer une relation empirique pour calculer les rapports de branchement en fonction de la nature primaire, secondaire ou tertiaire du carbone

➡ A priori, la réaction doit être d'autant plus « facile » que l'énergie de la liaison C-H est faible



+ Prise en compte l'effet des carbones adjacents au carbone considéré

Relations de structure/réactivité de Atkinson et al. (1987)

$$k(\text{CH}_3\text{-X}) = k_{\text{prim}} \times F(\text{X})$$

$$k(\text{X-CH}_2\text{-Y}) = k_{\text{sec}} \times F(\text{X}) F(\text{Y})$$

$$k(\text{X-CH(Y)-Z}) = k_{\text{ter}} \times F(\text{X}) F(\text{Y}) F(\text{Z})$$

et : $F(\text{X}) = \exp(\text{Ex}/T)$

- *Résultat de l'ajustement empirique :*

$$k_{\text{prim}} = 4,47 \cdot 10^{-18} \times T^2 \times \exp(-300/T)$$

$$k_{\text{sec}} = 4,32 \cdot 10^{-18} \times T^2 \times \exp(+253/T)$$

$$k_{\text{ter}} = 1,89 \cdot 10^{-18} \times T^2 \times \exp(+711/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

et

X	Ex
CH ₃ -	0 (par construction)
-CH ₂ -	76
>CH-	76
>C<	76
Cl	288
=O	648
-CHO	82
-OH	365
...	

- *Validation de l'approche*

Espèce	k _{calc}	k _{exp} cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹
n-C ₄ H ₁₀	2,56.10 ⁻¹²	2,5.10 ⁻¹²
n-C ₈ H ₁₈	8,16.10 ⁻¹²	8,7.10 ⁻¹²
i-C ₅ H ₁₂	4,00.10 ⁻¹²	3,9.10 ⁻¹²
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	5,0.10 ⁻¹²	5,3.10 ⁻¹²
CH ₃ C(Cl) ₃	1,3.10 ⁻¹⁴	1,2.10 ⁻¹⁴
(CH ₃) ₃ C-COCH ₃	1,4.10 ⁻¹²	2,6.10 ⁻¹²

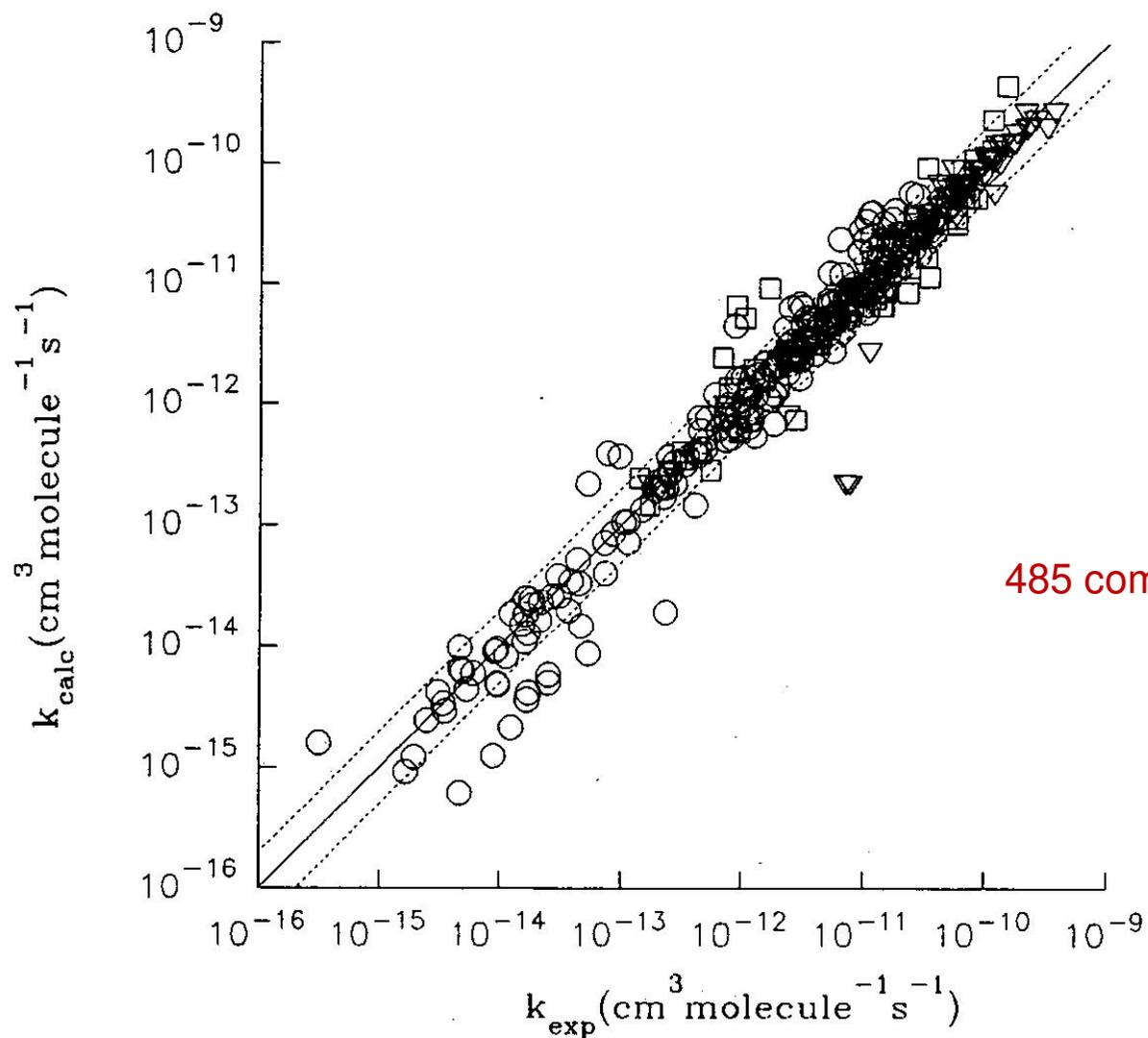


Fig. 3. Comparison of the experimental (k_{exp}) and calculated (k_{calc}) 298 K rate constants for the reactions of the OH radical with ~ 485 organic compounds. Reactions involve: \circ , H-atom abstraction; ∇ , OH radical addition to $>C=C<$ and $-C\equiv C-$ bonds; \square , OH radical addition to aromatic rings; \diamond , OH radical interaction with N-, S- and P-atoms. The solid line denotes perfect agreement, and the dashed lines denote disagreement by a factor of 2.

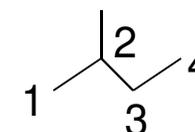
- Application à la détermination des sites réactionnels de OH pour l'iso-pentane

$$\text{voie 1 : } 2 \times k_{\text{prim}} \times F(>\text{CH-}) = 0,37 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{voie 2 : } k_{\text{ter}} \times F(\text{CH}_3^-) \times F(\text{CH}_3^-) \times F(-\text{CH}_2^-) = 2,35 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{voie 3 : } k_{\text{sec}} \times F(\text{CH}_3^-) \times F(>\text{CH-}) = 1,16 \cdot 10^{-12}$$

$$\text{voie 4 : } k_{\text{prim}} \times F(-\text{CH}_2^-) = 0,19 \cdot 10^{-12}$$



$$k_{\text{estimée}} = 4,07 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

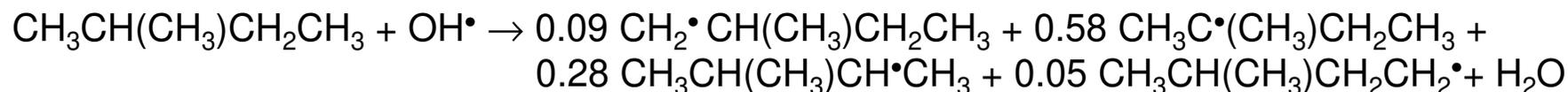
$$k_{\text{mesurée}} : 3,9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

→ la valeur estimée est en accord avec celle mesurée à un facteur 1,1 près

Rapports de branchement :

$$\text{voies 1} = 9 \% ; \text{voie 2} = 58 \% ; \text{voie 3} = 28 \% ; \text{voie 4} = 5 \%$$

Coefficients stœchiométriques de la réaction globale :



Exemple 2 : Estimation de la vitesse de la réaction RO_2+HO_2

Constantes cinétiques expérimentales des réactions RO_2+HO_2 (à $T=298\text{ K}$)

Espèces	k ($\text{molec}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$)
CH_3O_2	$5,8 \times 10^{-12}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	$9,0 \times 10^{-12}$
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}_2$	$1,3 \times 10^{-11}$
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}_2$	$9,0 \times 10^{-12}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}_2$	$1,0 \times 10^{-11}$
$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}_2$	$1,4 \times 10^{-11}$
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{O}_2)\text{CH}_3$	$1,5 \times 10^{-11}$
neo- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2$	$1,5 \times 10^{-11}$
cyclo- $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2$	$1,8 \times 10^{-11}$
cyclo- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$	$1,7 \times 10^{-11}$
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}(\text{O}_2)(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	$2,0 \times 10^{-11}$

(Lesclaux, 1997)

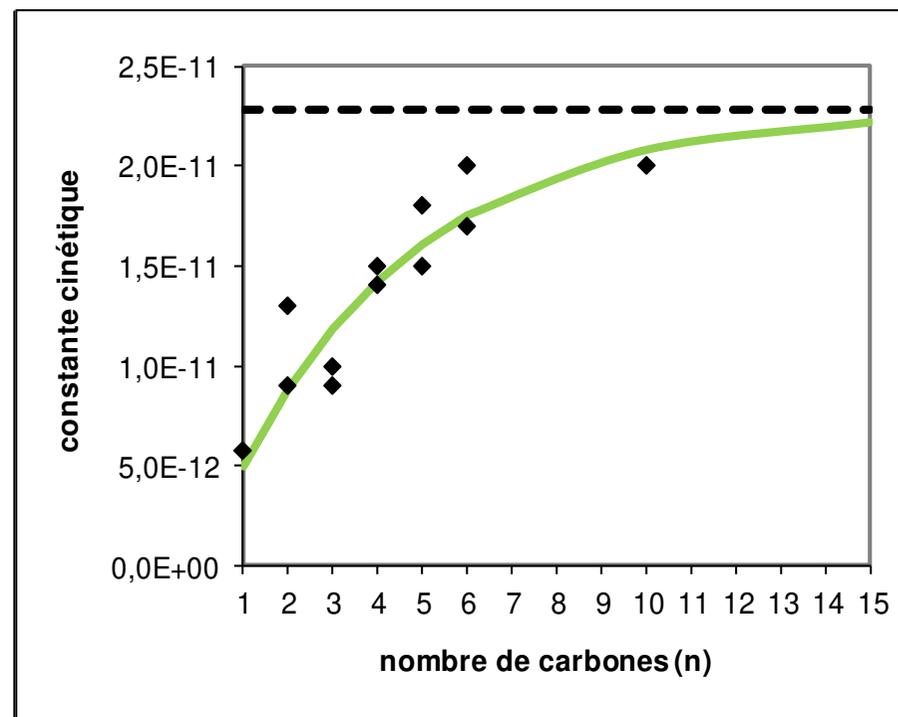
- La constante cinétique augmente avec la longueur de la chaîne carbonée ; elle tend vers une limite haute lorsque le nombre de carbonés est élevé.

➔ Suggère une expression du type :

$$k = x(1 - \exp(-yn))$$

- Résultat de l'ajustement empirique :

$$k = 2.28 \times 10^{-11} (1 - \exp(-0.245n))$$



Limitations des relations de structures/propriété ou de structures/réactivité (SAR)

(Valorso, 2011)

Exemple 1 : Constantes de réactions COV + OH

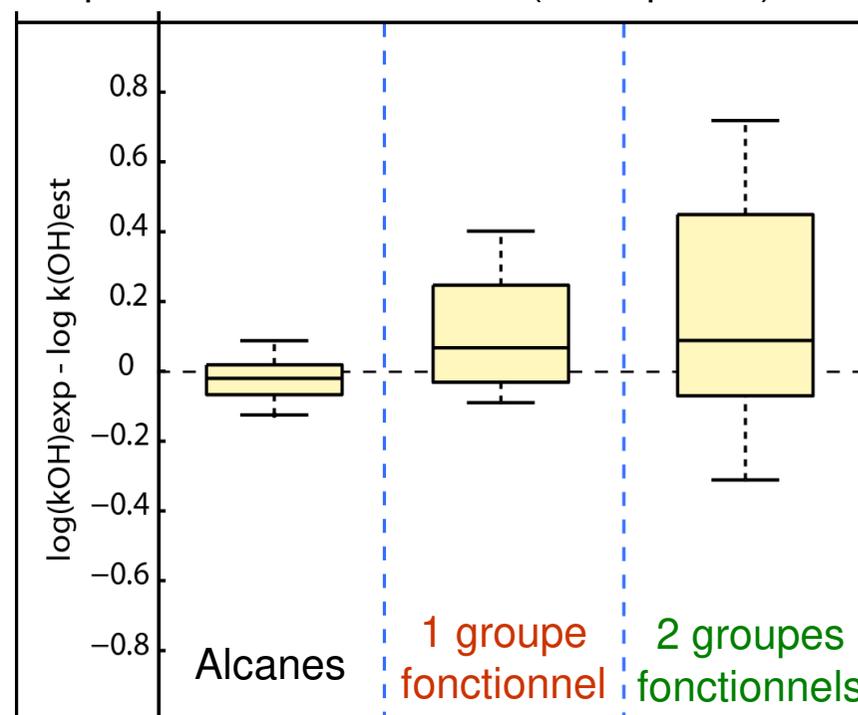
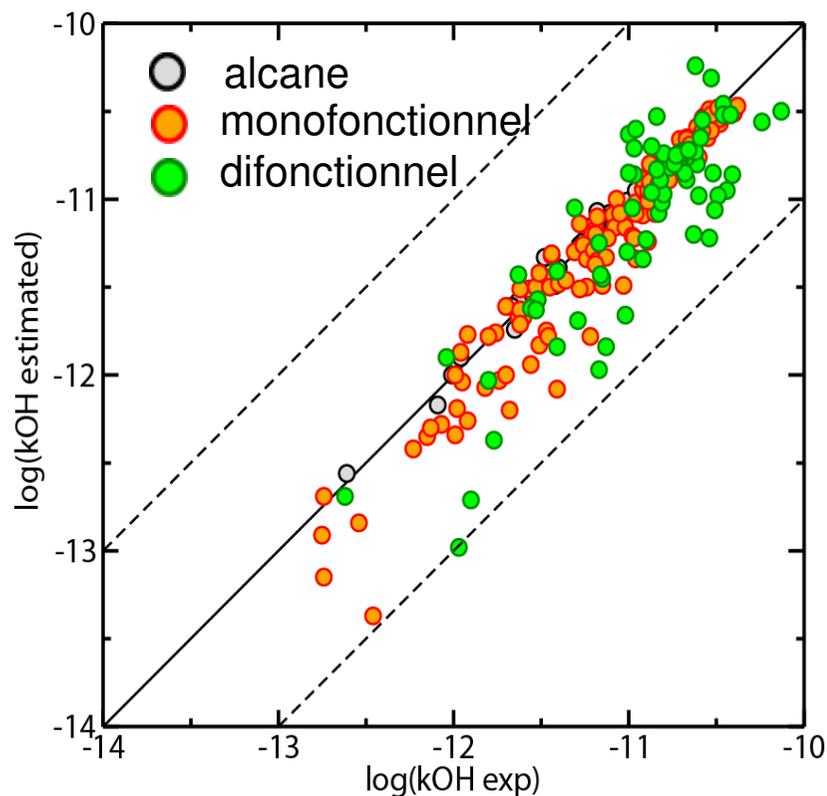
→ Peu de données expérimentales pour les composés oxygénés

→ Evaluation de la SAR de Kwok et al. (1995)

Alcane (22 espèces)

Espèces mono-fonctionnelles (113 espèces)

Espèces di-fonctionnelles (67 espèces)

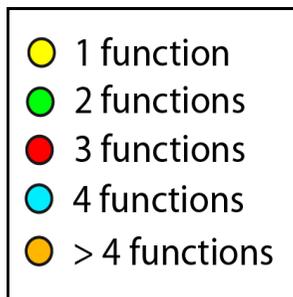


→ L'erreur dans l'estimation des constantes de réaction augmente avec le nombre de groupes fonctionnels de la molécule

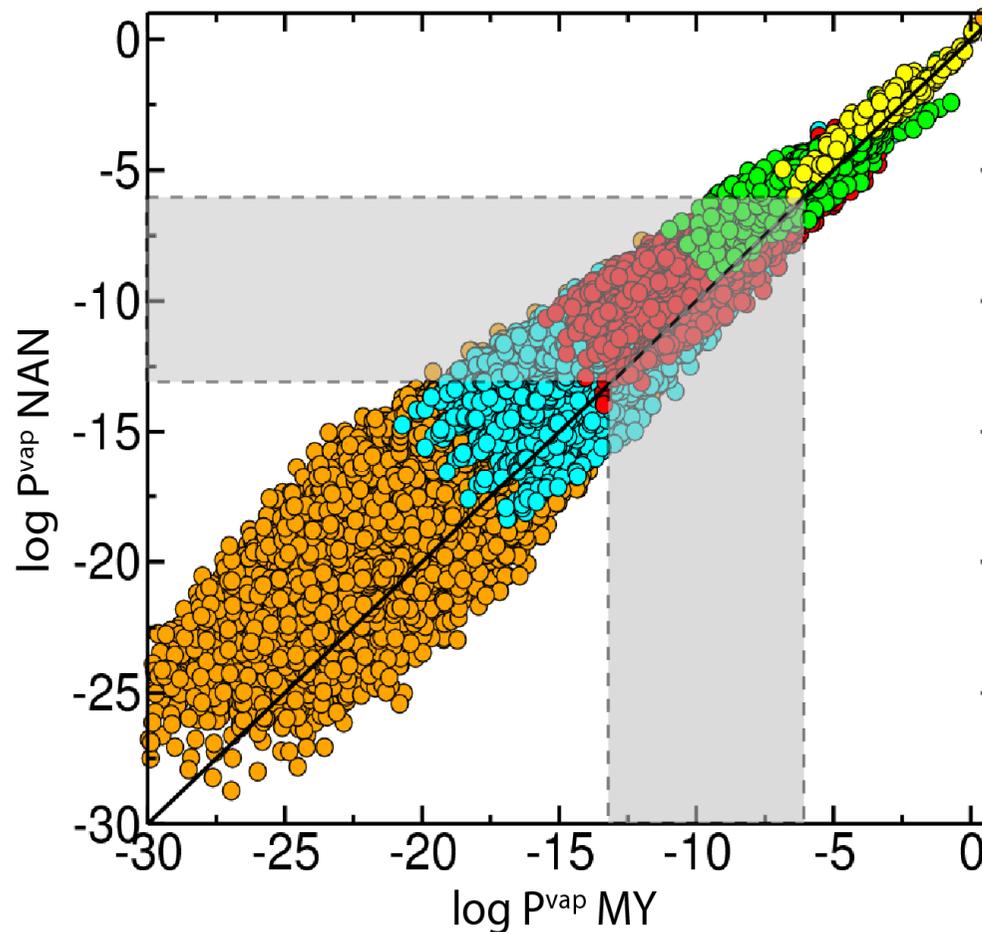
Exemple 2 : Pressions de vapeur saturantes des composés organiques

- Peu de données expérimentales pour les composés d'intérêt pour la formation des aérosols organiques ($P_i^{\text{sat}} < 10^{-6}$ atm)
- Comparaisons entre les estimations de la méthode de Nannoolal et al. (2008) et de Myrdal et al. (1997)

Base de données : 110000 espèces secondaires stables formées au cours de l'oxydation de l' α -pinene



(Valorso et al., 2011)



→ L'erreur de l'estimation des pressions de vapeur saturantes peuvent atteindre 5 ordres de grandeur dans la gamme d'intérêt pour la formation de l'aérosol organique

Principales incertitudes dans les mécanismes chimiques

- Oxydation des composés aromatiques, des terpènes, des composés organiques oxygénés
- Chimie nocturne (mécanisme des réactions alcène+NO₃ et alcène+O₃)
- Formation des composés organiques peu volatils (auto-oxydation, chimie des RO₂ ou des radicaux criegees)
- Transferts avec les phases condensées : idéalité (coefficients d'activité) et processus limitants (coefficient d'accommodation, viscosité, réactivité en phase condensée)
- Chimie multiphasique (chimie hétérogène, réactivité en phase particulaire)

II. Représentation de la chimie gazeuse dans les modèles

- Les mécanismes chimiques détaillés
- Les mécanismes chimiques réduits

Les mécanismes chimiques gazeux troposphériques

- Mécanismes détaillés / explicites – modèles de boîte

MCM ~ 3000 – 20 000 réactions [Jenkin et al., 1997, 2003; Saunders et al., 2003]

GECKO-A : 10^4 – 10^7 réactions [Aumont et al., 2005 ; Lee-Taylor et al., 2011]

- Mécanismes réduits - modèles 3D

~ 100-300 réactions

CB-IV, CB-V, CB-VI

RADM, RACM

SAPRC99, SAPRC07

MOZART

[Gery, 1989; Yarwood, 2005]

[Stockwell et al, 1990, 1997]

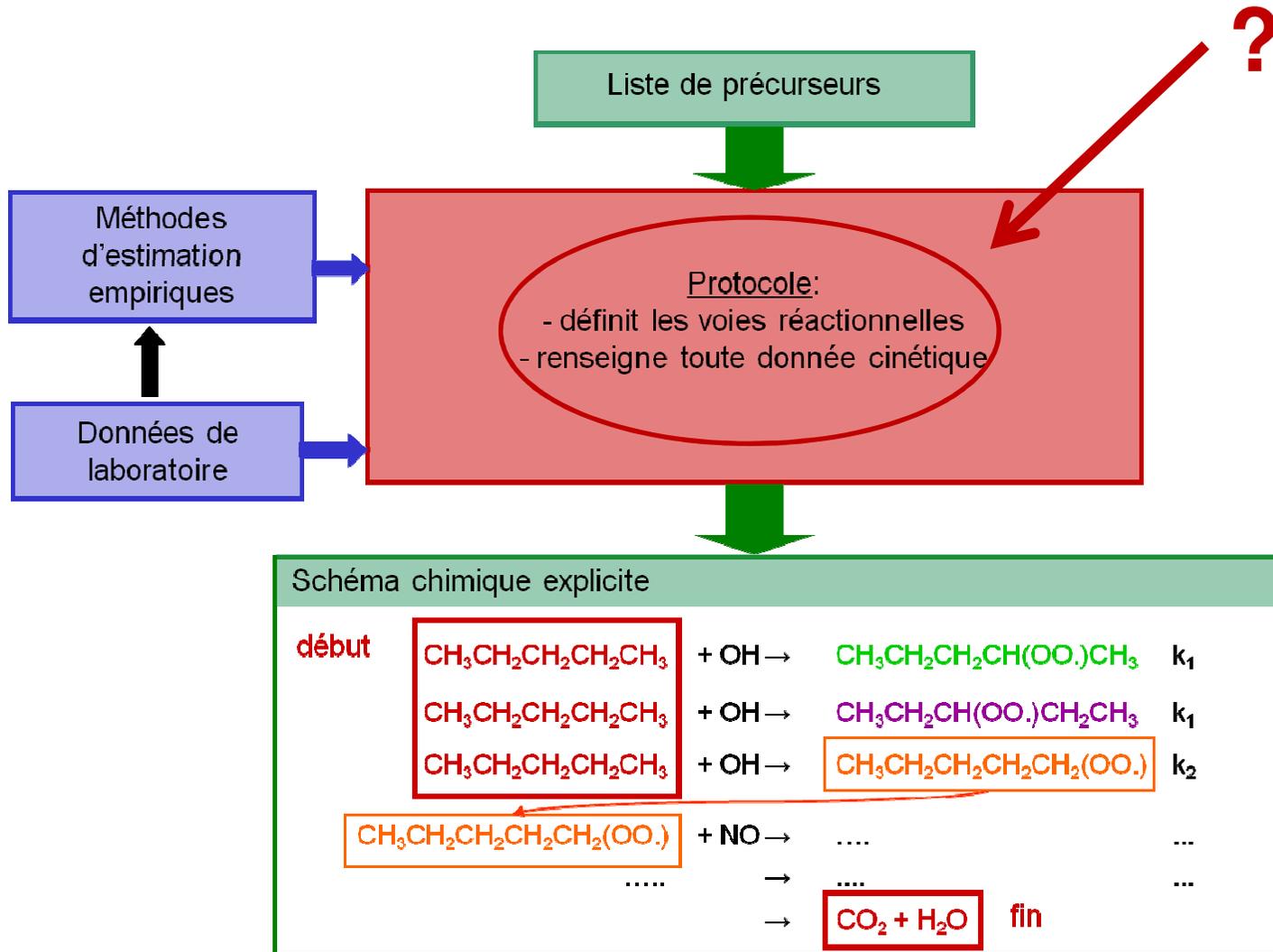
[Carter, 2000, 2010]

[Emmons et al., 2010]

Les schémas chimiques détaillés

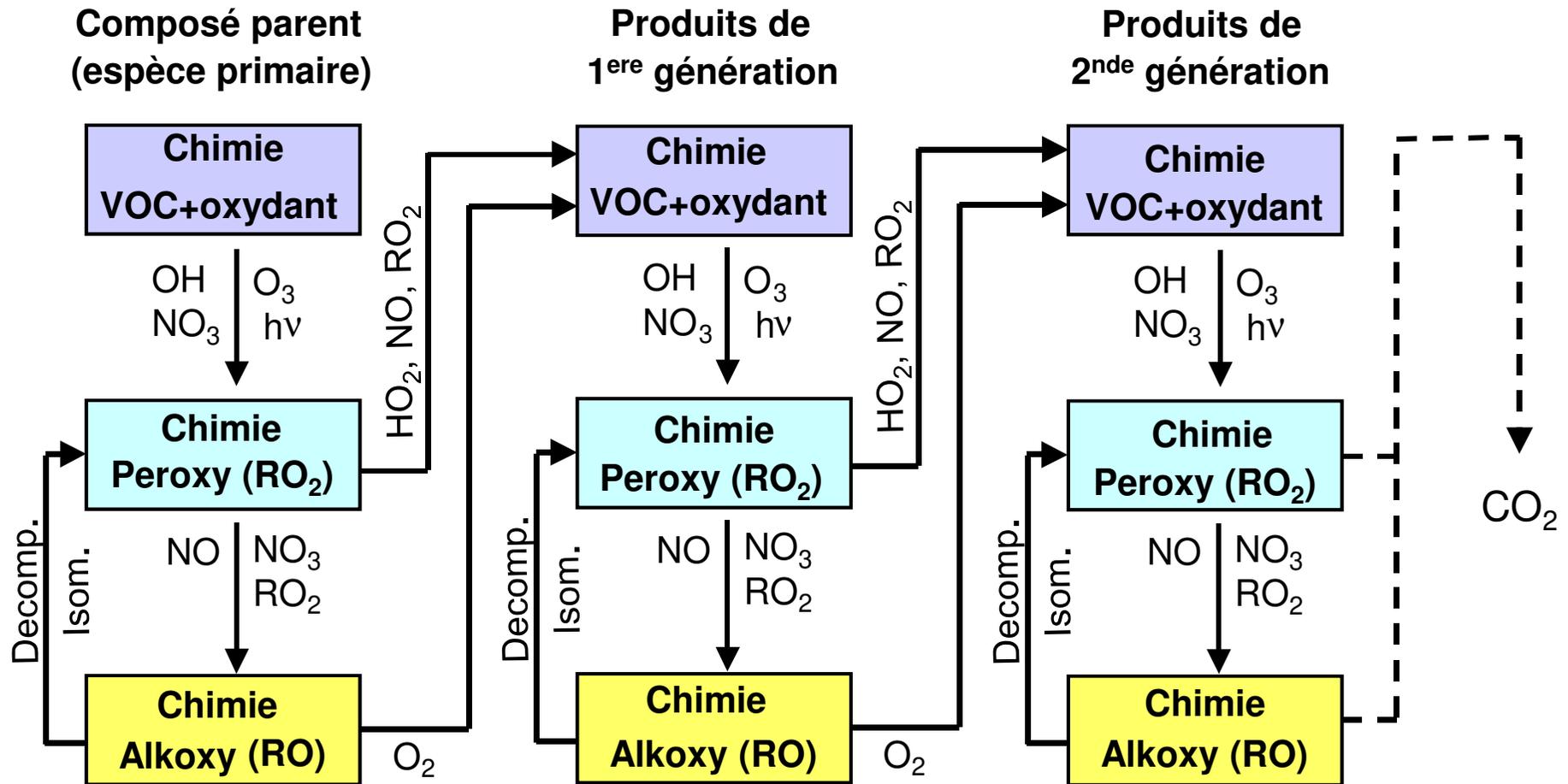
Difficilement
intégrables dans les
modèles 3D mais :

- Référence de l'état des connaissances
- Utilisables dans des études de processus
- Base indispensable à toute écriture d'un schéma réduit



Redondance des étapes réactionnelles de l'oxydation des COV

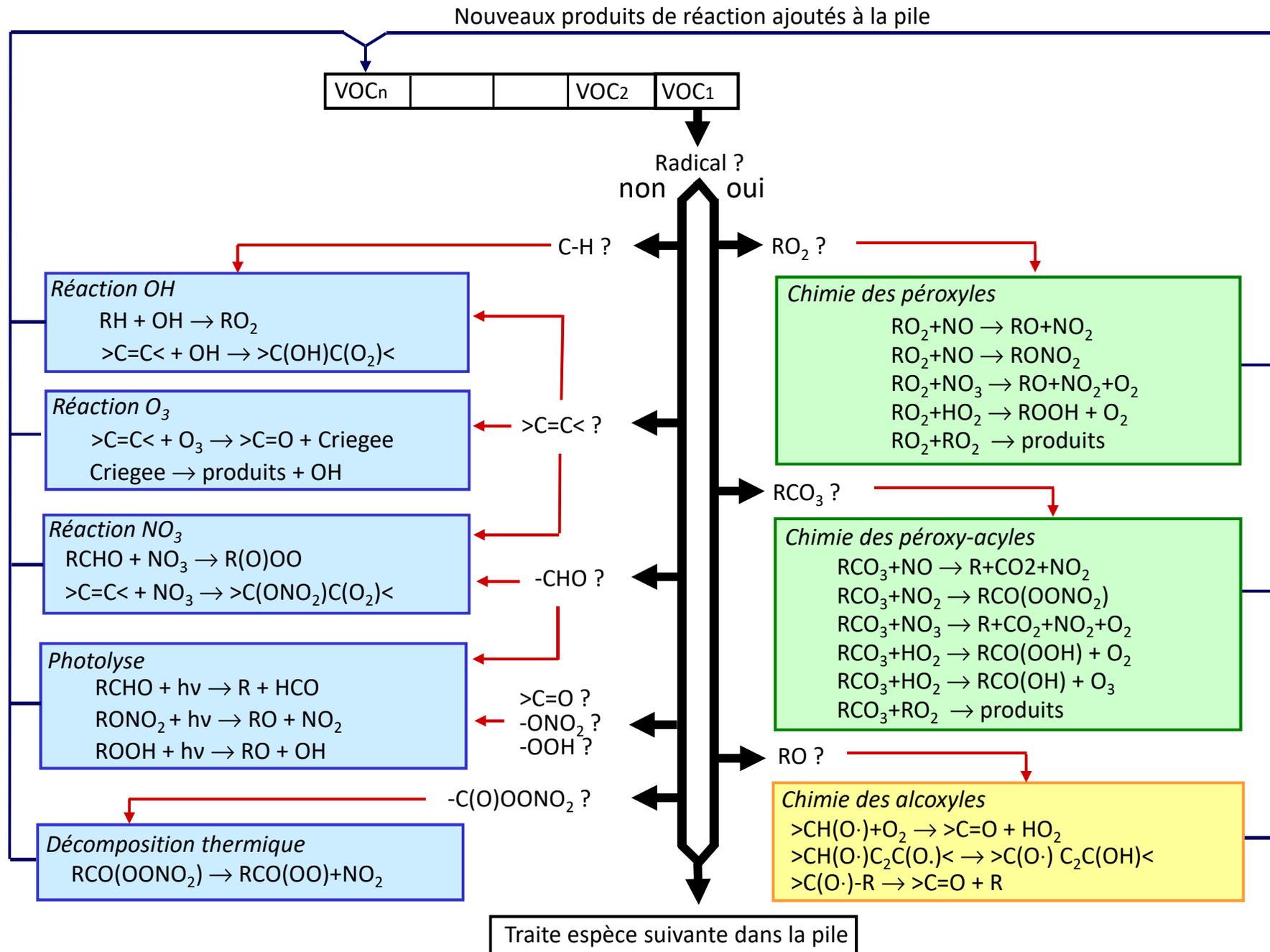
(Aumont et al, 2005)



→ Les protocoles développés pour décrire les voies réactionnelles se basent sur cette redondance

Fonctionnement de GECKO-A

(Aumont et al., 2005)



En pratique...

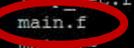
```
camredon@valorso:~/GECKO-A_AOUT_2015/DATA
List of the VOC + OH rate constant
* -----
*
* this file is read up to the keyword END.
* Comment line (* as first character) can be placed
* everywhere in the file.
*
* format of the file is free, but first column (chemical formula)
* must be separate from the rate data by ":". Data after
* the ":" are not read. The rate constant is given using the
* following expression : k = A*(T)^n*exp(-E/T).
* A,n,E must be given for each species.
*
* if no activation energy is provided, the value is for 298 K.,
* except when noted
*
*****
*
* alkane
* -----
*
CH3CH3 : 1.49E-17 2. 499. ; Atkinson 2003
CH3CH2CH3 : 1.65E-17 2. 87. ; Atkinson 2003
CH3CH2CH2CH3 : 1.81E-17 2. -114. ; Atkinson 2003
CH3CH(CH3)CH3 : 1.17E-17 2. -213. ; Atkinson 2003
CH3CH2CH2CH2CH3 : 2.52E-17 2. -158. ; Atkinson 2003
CH3CH(CH3)CH2CH3 : 3.60E-12 0. 0. ; Atkinson 2003
CH3C(CH3)(CH3)CH3 : 1.86E-17 2. 207. ; Atkinson 2003
CH3CH2CH2CH2CH2CH3 : 2.54E-14 1. 112. ; Atkinson 2003
CH3CH(CH3)CH2CH2CH3 : 5.20E-12 0. 0. ; Atkinson 2003
CH3CH2CH(CH3)CH2CH3 : 5.20E-12 0. 0. ; Atkinson 2003
CH3C(CH3)(CH3)CH2CH3 : 3.37E-11 0. 809. ; Atkinson 2003
CH3CH(CH3)CH(CH3)CH3 : 1.66E-17 2. -407. ; Atkinson 2003
CH3CH2CH2CH2CH2CH2CH3 : 1.95E-17 2. -406. ; Atkinson 2003
CH3C(CH3)(CH3)CH2CH2CH3 : 3.40E-12 0. 0. ; Atkinson 1997a
CH3CH(CH3)CH2CH(CH3)CH3 : 4.77E-12 0. 0. ; Atkinson 2003
CH3C(CH3)(CH3)CH(CH3)CH3 : 9.20E-18 2. -459. ; Atkinson 2003
CH3CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH3 : 2.72E-17 2. -361. ; Atkinson 2003
CH3C(CH3)(CH3)CH2CH2CH2CH3 : 4.80E-12 0. 0. ; Atkinson 1997a
CH3C(CH3)(CH3)CH2CH(CH3)CH3 : 2.35E-17 2. -140. ; Atkinson 2003
CH3CH(CH3)CH(CH3)CH(CH3)CH3 : 6.60E-12 0. 0. ; Atkinson 2003
CH3C(CH3)(CH3)C(CH3)(CH3)CH3 : 1.99E-17 2. 178. ; Atkinson 2003
CH3CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH3 : 2.53E-17 2. -436. ; Atkinson 2003
CH3CH(CH3)CH2CH2CH2CH2CH2CH3 : 1.01E-11 0. 0. ; Atkinson 1997a
CH3CH2CH2CH(CH3)CH2CH2CH2CH3 : 9.70E-12 0. 0. ; Atkinson 1997a
CH3CH(CH3)CH(CH3)CH2CH(CH3)CH3 : 7.90E-12 0. 0. ; Atkinson 1997a
CH3CH2C(CH2CH3)(CH2CH3)CH2CH3 : 4.80E-12 0. 0. ; Atkinson 2003
CH3CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH3 : 3.17E-17 2. -406. ; Atkinson 2003
CH3CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH3 : 1.23E-11 0. 0. ; Atkinson 2003
CH3CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH3 : 1.32E-11 0. 0. ; Atkinson 2003
1,1 Haut
```

```
camredon@valorso:~/GECKO-A_AOUT_2015/DATA
[camredon@valorso DATA]$ ls
archive.dat      henry.dep.clean  no3_prod.dat    oh_rate.dat     simpol.dat
benson.dat      hydrat_const.dat no3_rate.dat     r002.dat        singlec_dic.dat
cycjenk.dat     inorg_mch.dat   o3_prod.dat     r001.dat        singlec_mch.dat
fixedname.dat   mcm.dat         o3_rate.dat     ro2.dat         special_dic.dat
henry_const.dat mcm_dic.dat     oh_prod.dat     ro.dat
[camredon@valorso DATA]$
```

En pratique...

```
camredon@valorso:~/GECKO-A_AOUT_2015/LIB
ENDIF
ENDIF
* SOH SECTION
IF (index(chem,'OONO2').ne.0) THEN
  cut_off = cutoff_PAN
  CALL decomp (rdct,bond,group,nring,brch,
& dbrch,dict,namlst,
& cut_off,
& nhldvoc,holdvoc,nhldrad,holdrad,level,stabl,
& nfn,namfn,chemfn)
  IF (index(chem,'CO(OONO2)').eq.0) GOTO 55
ENDIF
* SOH SECTION
& IF (family(NE-0) print*,'%thread',omp_get_thread_num(),'\n')
* SOH SECTION
& IF ((INDEX(chem,'H').ne.0).OR.(INDEX(chem,'O3').ne.0)) THEN
  IF (index(chem,'H').ne.0) THEN
    cut_off=cutoff_OH
  ELSE
    cut_off=cutoff_OH
  ENDIF
  CALL ho_rad2 (rdct,bond,group,nring,brch,temp,
& dbrch,dict,namlst,
& cut_off,
& nhldvoc,holdvoc,nhldrad,holdrad,level,stabl,
& nohdat,ohchem,ohrate,
& nfn,namfn,chemfn,
& nkwoh,nkwohpd,kwohrct,kwohpd,kwohcopd,kwohyld)
ENDIF
GOTO 55
* SOH SECTION
& IF (family(NE-0) print*,'%thread',omp_get_thread_num(),'\n')
* SOH SECTION
& IF (INDEX(chem,'O3').ne.0) THEN
  cut_off=cutoff_O3
  CALL rozone2 (chem,rdct,bond,group,nring,brch,
& dbrch,dict,namlst,
& cut_off,
& nhldvoc,holdvoc,nhldrad,holdrad,level,stabl,
& no3dat,o3chem,o3rate,nfn,namfn,chemfn,
& nkwo3,nkwo3pd,kwo3rct,kwo3pd,kwo3copd,kwo3yld)
ENDIF
* SOH SECTION
& IF (family(NE-0) print*,'%thread',omp_get_thread_num(),'\n')
```

```
camredon@valorso:~/GECKO-A_AOUT_2015/LIB
[camredon@valorso LIB]$ ls
abcde_map.f      hoadd_c5.f      naming.f         rdrate.f
alkcheck.f      hoadd_c6.f      nannoalal_pvap.f  rdspsp.f
aromatic.f      hoadd_c7.f      nannoalal_tb.f   rebond.f
autoox.f        ho_rad2.f      nannoalal_tb.f.old rebond.f.old
oox_v1.f        ho_rad2.f.bak  nitrofol.f       rejoin.f
oox_v2.f        hvdiss2.f      nityield.f       revers.f
tio.f           hvdiss2.f.orig no3add_c1.f      rjgadd.f
ri.f            hydol.f        no3add_c2.f      rjgrm.f
x.f             in1chm.f       no3add_c3.f      rjsadd.f
ase.f           interacgrp.f   no3add_c5.f      rjsrm.f
ksp.f           isom16.f       no3add_c7.f      ro2.f
mmap.f          isom16.f.old  no3rad.f         ro2.f.tmp
rppt.f          isomer.f       no3rad.f.new    ro.f
npt.f           isomer.f.lastversion nodmap.f        rozone2.f
spring.f        isomer.f.new   number.f         rxinit3.f
m.f             isomer.f.old  o3add_c1.f      rxmeo2ro2.f
efg.f           isomer.f.olderic o3add_c2.f     rxwrit3.f
mon.h           isomer.f.orig  o3add_c5.f      rxwrit3wa.f
pteur.f         isomer.f.t2    o3add_c7.f      rxwrit_dyn.f
sort.f          isomer.f.t3    onum.f          seliso.f
omp.f           isomer.f.t4    openr.f         setchrom2.f
omp_ro.f        isomer.f.t5    oprad.f         setchrom.f.old
oc.f            isomer.f.t6    organic.h       simpoll.f
oc.f.new        isomer.f.t7    prevdict.f     single.f
oc.f.old        isomer.f.t8    primes.f        sortbis.f
.f             isomer.f.t9    prioty.f        sort.f
_thf.f          isomer.f.v7    rabsisom.f     sortrank.f
erisation.f     isomer.h       rabsno3.f      sortunix.f
ite.f           isom_rate.f   rabsch.f       spreact.f
dring.f         jobakgr.f     rabsch.f.bak   srch.f
dtree.f         khydration.f  rabsch.f.old   srh5.f
gm.f            kill_ester.f  radchk.f       stdchm.f
2aero.f         lntreeCd.f    raddno3.f      swap.f
2wall.f         lntree.f      ratings.f      timecommon.h
eral.h          loader.f      rcoo2.f        time_diff.f
brch.f          lynn_rec.f    rdbenson.f     toto
hydrate.f       main.f        rdcchemin.f    toto2
sigmas.f       main.f        rddict.f       treebr.f
track.f         main.f_F0    rdfixmch.f     uniqring.f
ond.f           mkbrocopy.f  rdfixnam.f     util2.f
mhe.f          mkcopy.f     rdhenry.f      util.f
oic.f          molarw.f    rdhv.f         writopesp.f
t2.f           multip.f     rdhydrat.f     xcrieg.f
dd_c1.f        multip.f.bak rdkwrad.f
dd_c2.f        myrdaldata.f rdkwreact.f
dd_c3.f        nameben.f   rdoutgene.f
mredon@valorso LIB]$
```



En pratique...

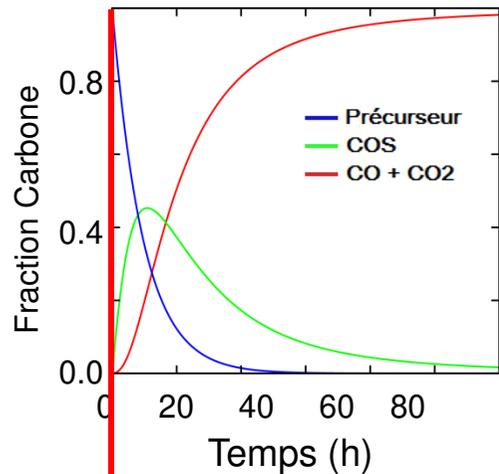
```
camredon@valorso:~/GECKO-A_JAN_2016/RUN
* List of the primary species
* -----
CH3CH2CH2CH2CH3
```

```
camredon@valorso:~/GECKO-A_JAN_2016/RUN
C05000 CH3CH2CH2CH2CH3
D05000 CH3CH2CH2CH2CHO
A05000 CH3CH2CH2CH2CO (OH)
3K5001 CH3CH2CH2CH2CO (OO.)
G05000 CH3CH2CH2CH2CO (OOH)
P05000 CH3CH2CH2CH2CO (OONO2)
D04000 CH3CH2CH2CHO
A04000 CH3CH2CH2CO (OH)
3K4005 CH3CH2CH2CO (OO.)
G04000 CH3CH2CH2CO (OOH)
P04000 CH3CH2CH2CO (OONO2)
1K500E CH3CH2CH2COCH2 (O.)
K0500A CH3CH2CH2COCH2 (OH)
NK500A CH3CH2CH2COCH2 (ONO2)
2K500E CH3CH2CH2COCH2 (OO.)
HK500D CH3CH2CH2COCH2 (OOH)
K05000 CH3CH2CH2COCH3
DK5005 CH3CH2CH2COCHO
C03000 CH3CH2CH3
D03000 CH3CH2CHO
A03000 CH3CH2CO (OH)
3K3001 CH3CH2CO (OO.)
G03000 CH3CH2CO (OOH)
P03000 CH3CH2CO (OONO2)
1K500Q CH3CH2COCH (O.) CH2 (OH)
1N500h CH3CH2COCH (O.) CH2 (ONO2)
1H500P CH3CH2COCH (O.) CH2 (OOH)
1K5007 CH3CH2COCH (O.) CH3
1D5008 CH3CH2COCH (O.) CHO
1P500C CH3CH2COCH (O.) CO (OONO2)
1K500I CH3CH2COCH (OH) CH2 (O.)
2K500I CH3CH2COCH (OH) CH2 (OO.)
NK5007 CH3CH2COCH (ONO2) CH3
2K500Q CH3CH2COCH (OO.) CH2 (OH)
2N500h CH3CH2COCH (OO.) CH2 (ONO2)
2H500P CH3CH2COCH (OO.) CH2 (OOH)
2K5007 CH3CH2COCH (OO.) CH3
2D5008 CH3CH2COCH (OO.) CHO
2P500C CH3CH2COCH (OO.) CO (OONO2)
HK5007 CH3CH2COCH (OOH) CH3
1K4002 CH3CH2COCH2 (O.)
2K4002 CH3CH2COCH2 (OO.)
```

```
camredon@valorso:~/GECKO-A_JAN_2016/RUN
GC05000+GHO => G205000 0.231E-17 2.0 -158.
GC05000+GHO => G205001 0.137E-16 2.0 -158.
GC05000+GHO => G205002 0.922E-17 2.0 -158.
GC05000+GNO3 => G205001 + GHNO3 0.580E-16 0.0 0.
GC05000+GNO3 => G205002 + GHNO3 0.290E-16 0.0 0.
G205000+GNO => G105000 + GNO2 0.255E-11 0.0 -360.
G205000+GNO => GN05000 0.147E-12 0.0 -360.
G205000+GHO2 => GH05000 0.242E-12 0.0 -1250.
G205000+GNO3 => G105000 + GNO2 0.230E-11 0.0 0.
G205000+MEPERO => 0.48 G105000 + 0.26 G005000 + 0.26 GD05000 0.146E-12 0.0 -445.
G205000+PERO1 => 0.60 G105000 + 0.20 G005000 + 0.20 GD05000 0.112E-12 0.0 -500.
G205000+PERO2 => 0.56 G105000 + 0.22 G005000 + 0.22 GD05000 0.418E-13 0.0 -1000.
G205000+PERO3 => 0.60 G105000 + 0.20 G005000 + 0.20 GD05000 0.126E-12 0.0 -850.
G205000+PERO5 => 0.60 G105000 + 0.20 G005000 + 0.20 GD05000 0.473E-11 0.0 850.
G205000+PERO6 => 0.46 G105000 + 0.27 G005000 + 0.27 GD05000 0.434E-13 0.0 -900.
G205000+PERO9 => 0.80 G105000 + 0.20 GD05000 0.100E-10 0.0 0.
G205001+GNO => G105001 + GNO2 0.241E-11 0.0 -360.
G205001+GNO => GN05001 0.289E-12 0.0 -360.
G205001+GHO2 => GH05001 0.242E-12 0.0 -1250.
G205001+GNO3 => G105001 + GNO2 0.230E-11 0.0 0.
G205001+MEPERO => 0.48 G105001 + 0.26 G005001 + 0.26 GK05000 0.616E-11 0.0 905.
G205001+PERO1 => 0.60 G105001 + 0.20 G005001 + 0.20 GK05000 0.473E-11 0.0 850.
G205001+PERO2 => 0.56 G105001 + 0.22 G005001 + 0.22 GK05000 0.177E-11 0.0 350.
G205001+PERO3 => 0.60 G105001 + 0.20 G005001 + 0.20 GK05000 0.533E-11 0.0 500.
G205001+PERO5 => 0.60 G105001 + 0.20 G005001 + 0.20 GK05000 0.200E-09 0.0 2200.
G205001+PERO6 => 0.46 G105001 + 0.27 G005001 + 0.27 GK05000 0.183E-11 0.0 450.
G205001+PERO9 => 0.80 G105001 + 0.20 GK05000 0.100E-10 0.0 0.
G205002+GNO => G105002 + GNO2 0.241E-11 0.0 -360.
G205002+GNO => GN05002 0.289E-12 0.0 -360.
G205002+GHO2 => GH05002 0.242E-12 0.0 -1250.
G205002+GNO3 => G105002 + GNO2 0.230E-11 0.0 0.
G205002+MEPERO => 0.48 G105002 + 0.26 G005002 + 0.26 GK05001 0.616E-11 0.0 905.
G205002+PERO1 => 0.60 G105002 + 0.20 G005002 + 0.20 GK05001 0.473E-11 0.0 850.
G205002+PERO2 => 0.56 G105002 + 0.22 G005002 + 0.22 GK05001 0.177E-11 0.0 350.
G205002+PERO3 => 0.60 G105002 + 0.20 G005002 + 0.20 GK05001 0.533E-11 0.0 500.
G205002+PERO5 => 0.60 G105002 + 0.20 G005002 + 0.20 GK05001 0.200E-09 0.0 2200.
G205002+PERO6 => 0.46 G105002 + 0.27 G005002 + 0.27 GK05001 0.183E-11 0.0 450.
G205002+PERO9 => 0.80 G105002 + 0.20 GK05001 0.100E-10 0.0 0.
G105000 => G205000 0.800E+11 0.0 2930.
G105001+OXYGEN => GK05000 + GHO2 0.250E-13 0.0 300.
G105001 => G205001 0.120E+12 0.0 3745.
G105001 => G203000 + GD02000 0.500E+14 0.0 6212.
G105002+OXYGEN => GK05001 + GHO2 0.250E-13 0.0 300.
G105002 => G202000 + GD03000 0.100E+15 0.0 6186.
G205000+GNO => G105000 + GNO2 0.263E-11 0.0 -360.
G205000+GNO => GN05000 0.733E-13 0.0 -360.
G205000+GHO2 => GH05000 0.242E-12 0.0 -1250.
G205000+GNO3 => G105000 + GNO2 0.230E-11 0.0 0.
G205000+MEPERO => 0.48 G105000 + 0.26 G005000 + 0.26 GK05000 0.616E-11 0.0 905.
G205000+PERO1 => 0.60 G105000 + 0.20 G005000 + 0.20 GK05000 0.473E-11 0.0 850.
```

pentane :~4000 espèces
~30000 réactions

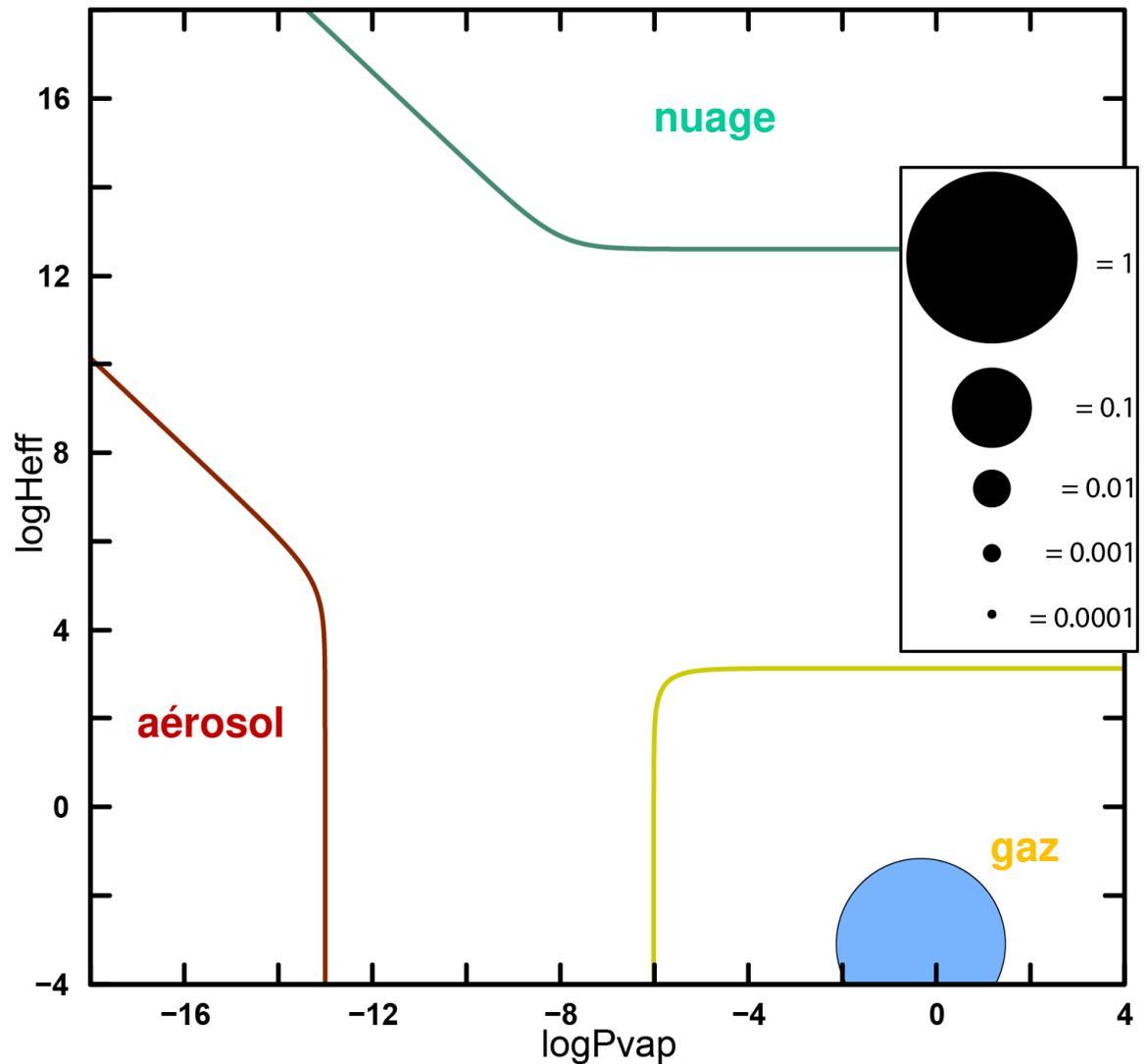
Exploration de l'évolution du carbone organique au cours de l'oxydation gazeuse



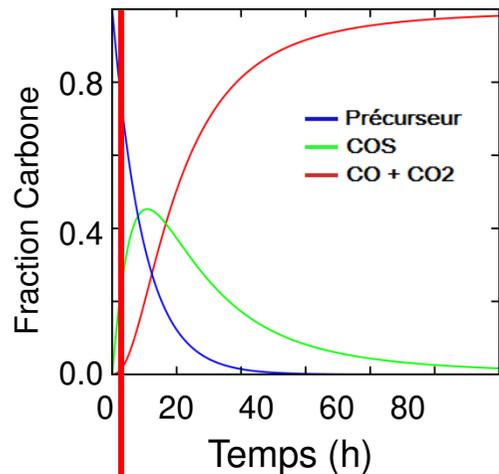
t = 0 heure

(Lannuque, 2014)

Oxydation du pentane avec GECKO-A



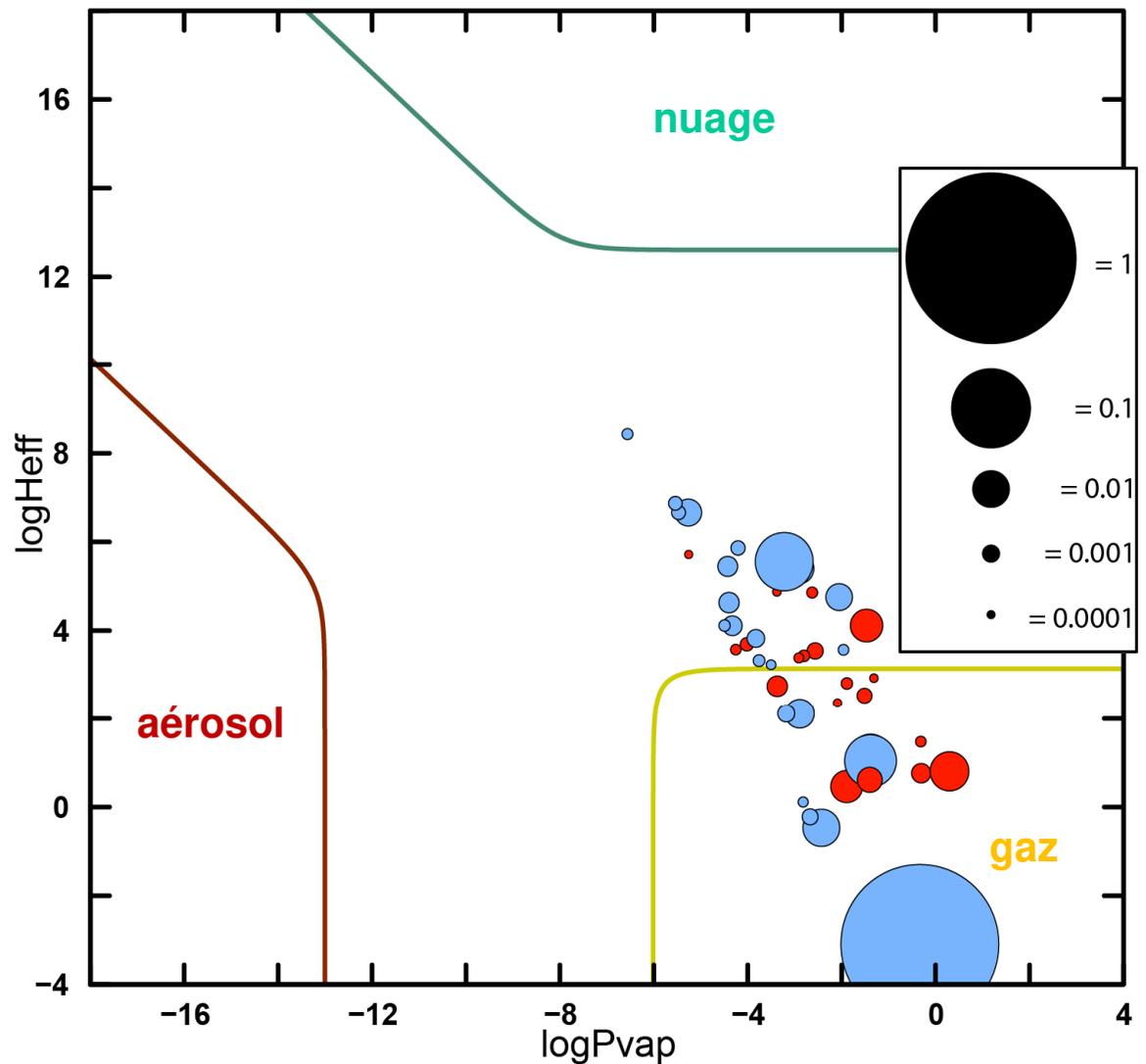
Exploration de l'évolution du carbone organique au cours de l'oxydation gazeuse



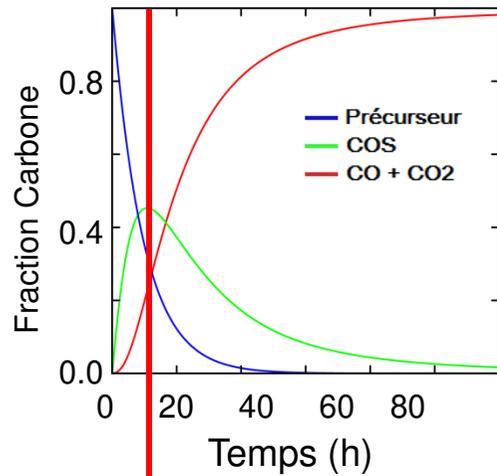
t = 2 heures

(Lannuque, 2014)

Oxydation du pentane avec GECKO-A



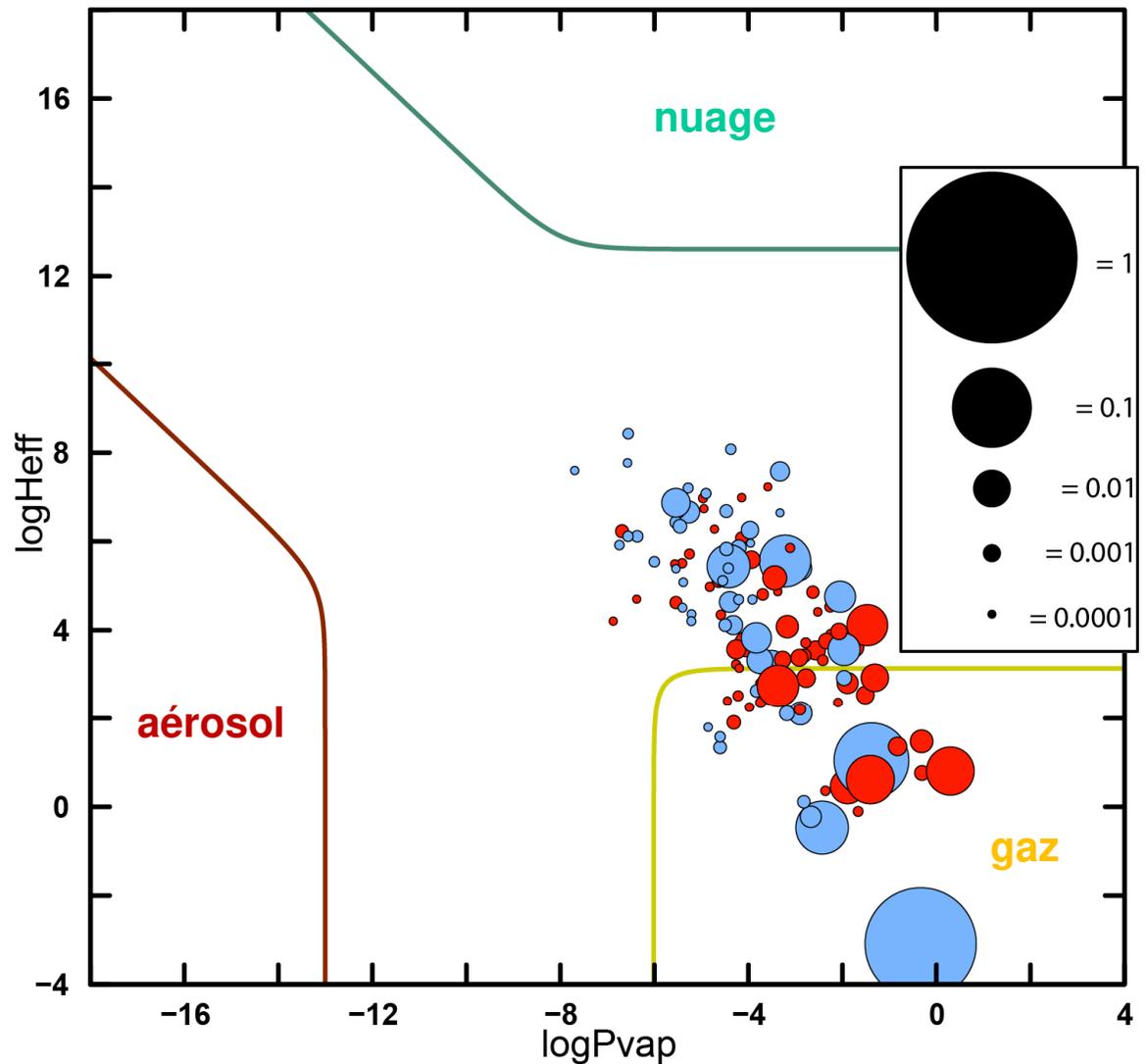
Exploration de l'évolution du carbone organique au cours de l'oxydation gazeuse



t = 12 heures

(Lannuque, 2014)

Oxydation du pentane avec GECKO-A



Exemple 2 : Le Master Chemical Mechanism (MCM)

(Saunders et al., 2003)

<http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/>

Le mécanisme chimique de référence dans la communauté

Simplifications effectuées:

Néglige les voies réactionnelles minoritaires

Précurseurs $n_C \leq 12$

Dimension des schémas chimiques:

124 COV primaires

4500 espèces secondaires

Récemment implanté dans un modèles 3D mais
contraignant en temps et capacité de calcul

The Master Chemical Mechanism

VERSION 3.3.1

[MCMv3.2 Archive site](#)

 search

[Home](#) [Browse](#) [Search](#) [Extract](#) [Download](#) [Construction method](#) [AtChem](#) [Tools](#) [Feedback](#) [Links](#) [Citation](#) [Contributors](#) [Funding](#) [MCMv3.2](#) [CRI](#)

Mark List

No species are marked.

Welcome to the MCM website

The Master Chemical Mechanism (MCM) is a near-explicit chemical mechanism which describes the detailed gas-phase chemical processes involved in the tropospheric degradation of a series of primary emitted volatile organic compounds (VOCs). Currently, the degradation of methane and 142 non-methane VOCs is represented.

The MCM was originally developed to provide accurate, robust and up-to-date information concerning the role of specific organic compounds in ground-level ozone formation in relation to air quality policy development in Europe. However, it also provides a research tool for investigating other areas where a detailed representation of the chemistry is required, e.g. the generation of distributions of speciated radical and closed-shell intermediates formed during VOC degradation.

The main intention of this web site is to provide a flexible, easily utilised platform for the MCM that is readily accessed by the research and user communities, and to help promote its development and validation.

[Browse the mechanism](#)

View the list of primary VOCs from which you can navigate through the mechanism either from reactants to products, or vice-versa. [Help](#)

[Search the mechanism](#)

Enter a SMILES string or MCM name to jump straight to matching species in the mechanism. [Help](#)

[Extract a subset](#)

Select your own list of primary species and extract a complete mechanism for them. Mechanisms can be viewed as HTML or exported in a range of formats. [Help](#)

[Download](#)

FACSIMILE input files for box model and trajectory model runs are available for current and previous versions of the MCM.

[EUPHORE Chamber Simulations](#)

Notes on simulating EUPHORE chamber experiments.

[Tools](#)

Various tools for use with the MCM

[Construction methodology](#)

Detailed information about the MCM and its history. [New in MCMv3.3.1](#)

[MCM Workshops](#)

Information and presentations from the MCM development and user workshops.

[Tutorials](#)

Learn more about how to use the MCM. Tutorials are available on using the MCM with either [AtChem Online](#) or FACSIMILE

[AtChem Online Tutorial](#)

[Facsimile Tutorial](#)

[Citation](#)

Details of the correct citation for MCM

[Links](#)

Useful tropospheric chemistry links.

En pratique...

<http://mcm.leeds.ac.uk/MCMv3.3.1/>

Inorganic Chemistry

- [Thermal gas-phase reactions](#)
- [Gas-particle reactions](#)
- [Photolysis reactions](#)

Check All Uncheck All

Alcohols and Glycols

- [METHANOL](#) (InChI=1S/CH4O/c1-2/h2H,1H3)
- [ETHANOL](#) (InChI=1S/C2H6O/c1-2-3/h3H,2H2,1H3)
- [1-PROPANOL \(N-PROPANOL\)](#) (InChI=1S/C3H8O/c1-2-3-4/h4H,2-3H2,1H3)
- [2-PROPANOL \(I-PROPANOL\)](#) (InChI=1S/C3H8O/c1-3(2)4/h3-4H,1-2H3)
- [1-BUTANOL \(N-BUTANOL\)](#) (InChI=1S/C4H10O/c1-2-3-4-5/h5H,2-4H2,1H3)
- [2-BUTANOL \(SEC-BUTANOL\)](#) (InChI=1S/C4H10O/c1-3-4(2)5/h4-5H,3H2,1-2H3)
- [2-METHYL-1-PROPANOL \(I-BUTANOL\)](#) (InChI=1S/C4H10O/c1-4(2)3-5/h4-5H,3H2,1-2H3)
- [2-METHYL-2-PROPANOL \(T-BUTANOL\)](#) (InChI=1S/C4H10O/c1-4(2,3)5/h5H,1-3H3)
- [3-PENTANOL](#) (InChI=1S/C5H12O/c1-3-5(6)4-2/h5-6H,3-4H2,1-2H3)
- [2-METHYL-1-BUTANOL](#) (InChI=1S/C5H12O/c1-3-5(2)4-6/h5-6H,3-4H2,1-2H3)
- [3-METHYL-1-BUTANOL \(I-PENTANOL, I-AMYL ALCOHOL\)](#) (InChI=1S/C5H12O/c1-5(2)3-4-6/h6H,4H2,1-3H3)
- [2-METHYL-2-BUTANOL](#) (InChI=1S/C5H12O/c1-4-5(2,3)6/h6H,4H2,1-3H3)
- [3-METHYL-2-BUTANOL](#) (InChI=1S/C5H12O/c1-4(2)5(3)6/h4-6H,1-3H3)
- [CYCLOHEXANOL](#) (InChI=1S/C6H12O/c7-8-4-2-1-3-5-6/h8-7H,1-5H2)
- [4-HYDROXY-4-METHYL-2-PENTANONE \(DIACETONE ALCOHOL\)](#) (InChI=1S/C6H12O/c1-3-5-4-2/h3-5H,2-4H2,1-2H3)
- [ETHANE-1,2-DIOL \(ETHYLENE GLYCOL\)](#) (InChI=1S/C2H6O2/c3-1-2-4/h3-4H,1-2H2)
- [PROPANE-1,2-DIOL \(PROPYLENE GLYCOL\)](#) (InChI=1S/C3H8O2/c1-3(5)2-4/h3-5H,2-4H2,1-2H3)
- [2-METHYL-3-BUTEN-2-OL](#) (InChI=1S/C5H10O/c1-4-5(2,3)6/h4,6H,1H2,2-3H3)

Aldehydes

- [METHANAL \(FORMALDEHYDE\)](#) (InChI=1S/CH2O/c1-2/h1H2)
- [ETHANAL \(ACETALDEHYDE\)](#) (InChI=1S/C2H4O/c1-2-3/h2H,1H3)
- [PROPANAL \(PROPRIONALDEHYDE\)](#) (InChI=1S/C3H6O/c1-2-3-4/h3H,2H2,1H3)
- [BUTANAL \(BUTYRALDEHYDE\)](#) (InChI=1S/C4H8O/c1-2-3-4-5/h4H,2-3H2,1H3)
- [METHYLPROPANAL \(I-BUTYRALDEHYDE\)](#) (InChI=1S/C4H8O/c1-4(2)3-5/h3-4H,1-2H2)
- [PENTANAL \(VALERALDEHYDE\)](#) (InChI=1S/C5H10O/c1-2-3-4-5-6/h5H,2-4H2,1H3)
- [PROPENAL \(ACROLEIN\)](#) (InChI=1S/C3H4O/c1-2-3-4/h2-3H,1H2)
- [2-METHYLPROPENAL \(METHACROLEIN\)](#) (InChI=1S/C4H6O/c1-4(2)3-5/h3H,1H2,2H2)
- [2-BUTENAL \(CROTONALDEHYDE\)](#) (InChI=1S/C4H6O/c1-2-3-4-5/h2-4H,1H3)

Alkanes

- [METHANE](#) (InChI=1S/CH4/h1H4)
- [ETHANE](#) (InChI=1S/C2H6/c1-2/h1-2H3)
- [PROPANE](#) (InChI=1S/C3H8/c1-3-2/h3H2,1-2H3)
- [N-BUTANE](#) (InChI=1S/C4H10/c1-3-4-2/h3-4H2,1-2H3)
- [2-METHYLPROPANE \(I-BUTANE\)](#) (InChI=1S/C4H10/c1-4(2)3/h4H,1-3H3)
- [PENTANE \(N-PENTANE\)](#) (InChI=1S/C5H12/c1-3-5-4-2/h3-5H2,1-2H3)
- [2-METHYLBUTANE \(I-PENTANE\)](#) (InChI=1S/C5H12/c1-4-5(2)3/h5H,4H2,1-3H3)

- [2,2-DIMETHYLPROPANE \(NEO-PENTANE\)](#) (InChI=1S/C5H12/c1-5(2,3)4/h1-4H3)
- [HEXANE \(N-HEXANE\)](#) (InChI=1S/C6H14/c1-3-5-6-4-2/h3-6H2,1-2H3)
- [2-METHYLPENTANE](#) (InChI=1S/C6H14/c1-4-5-6(2)3/h6H,4-5H2,1-3H3)
- [3-METHYLPENTANE](#) (InChI=1S/C6H14/c1-4-6(3)5-2/h6H,4-5H2,1-3H3)
- [2,2-DIMETHYLBUTANE](#) (InChI=1S/C6H14/c1-5-6(2,3)4/h5H2,1-4H3)
- [2,3-DIMETHYLBUTANE](#) (InChI=1S/C6H14/c1-5(2)6(3)4/h5-6H,1-4H3)
- [HEPTANE \(N-HEPTANE\)](#) (InChI=1S/C7H16/c1-3-5-7-6-4-2/h3-7H2,1-2H3)
- [2-METHYLHEXANE](#) (InChI=1S/C7H16/c1-4-5-6-7(2)3/h7H,4-6H2,1-3H3)
- [3-METHYLHEXANE](#) (InChI=1S/C7H16/c1-4-6-7(3)5-2/h7H,4-6H2,1-3H3)
- [OCTANE \(N-OCTANE\)](#) (InChI=1S/C8H18/c1-3-5-7-8-6-4-2/h3-8H2,1-2H3)
- [NONANE \(N-NONANE\)](#) (InChI=1S/C9H20/c1-3-5-7-9-8-6-4-2/h3-9H2,1-2H3)
- [DECANE \(N-DECANE\)](#) (InChI=1S/C10H22/c1-3-5-7-9-10-8-6-4-2/h3-10H2,1-2H3)
- [HENDECANE \(N-UNDECANE\)](#) (InChI=1S/C11H24/c1-3-5-7-9-11-10-8-6-4-2/h3-11H2,1-2H3)
- [DODECANE \(N-DODECANE\)](#) (InChI=1S/C12H26/c1-3-5-7-9-11-12-10-8-6-4-2/h3-12H2,1-2H3)
- [CYCLOHEXANE](#) (InChI=1S/C6H12/c1-2-4-6-5-3-1/h1-6H2)

Alkenes

- [ETHENE \(ETHYLENE\)](#) (InChI=1S/C2H4/c1-2/h1-2H2)
- [PROPENE \(PROPYLENE\)](#) (InChI=1S/C3H6/c1-3-2/h3H,1H2,2H3)
- [1-BUTENE](#) (InChI=1S/C4H8/c1-3-4-2/h3H,1,4H2,2H3)
- [CIS-2-BUTENE](#) (InChI=1S/C4H8/c1-3-4-2/h3-4H,1-2H3)
- [TRANS-2-BUTENE](#) (InChI=1S/C4H8/c1-3-4-2/h3-4H,1-2H3)
- [2-METHYLPROPENE \(I-BUTENE\)](#) (InChI=1S/C4H8/c1-4(2)3/h1H2,2-3H3)
- [1-PENTENE](#) (InChI=1S/C5H10/c1-3-5-4-2/h3H,1,4-5H2,2H3)
- [CIS-2-PENTENE](#) (InChI=1S/C5H10/c1-3-5-4-2/h3,5H,4H2,1-2H3/b5-3-)
- [TRANS-2-PENTENE](#) (InChI=1S/C5H10/c1-3-5-4-2/h3,5H,4H2,1-2H3/b5-3-)
- [2-METHYL-1-BUTENE](#) (InChI=1S/C5H10/c1-4-5(2)3/h2,4H2,1,3H3)
- [3-METHYL-1-BUTENE](#) (InChI=1S/C5H10/c1-4-5(2)3/h4-5H,1H2,2-3H3)
- [2-METHYL-2-BUTENE](#) (InChI=1S/C5H10/c1-4-5(2)3/h4H,1-3H3)
- [1-HEXENE](#) (InChI=1S/C6H12/c1-3-5-6-4-2/h3H,1,4-6H2,2H3)
- [CIS-2-HEXENE](#) (InChI=1S/C6H12/c1-3-5-6-4-2/h3,5H,4,6H2,1-2H3/b5-3-)
- [TRANS-2-HEXENE](#) (InChI=1S/C6H12/c1-3-5-6-4-2/h3,5H,4,6H2,1-2H3/b5-3-)
- [2,3-DIMETHYL BUT-2-ENE](#) (InChI=1S/C6H12/c1-5(2)6(3)4/h1-4H3)

Alkynes

- [ETHYNE \(ACETYLENE\)](#) (InChI=1S/C2H2/c1-2/h1-2H)

Aromatics

- [BENZENE](#) (InChI=1S/C6H6/c1-2-4-6-5-3-1/h1-6H)
- [METHYLBENZENE \(TOLUENE\)](#) (InChI=1S/C7H8/c1-7-5-3-2-4-6-7/h2-6H,1H3)
- [1,2-DIMETHYL BENZENE \(O-XYLENE\)](#) (InChI=1S/C8H10/c1-7-5-3-4-6-8(7)2/h3-6H,1-2H3)

En pratique...

<http://mcm.leeds.ac.uk/MCMv3.3.1/>

MCMv3.2 Archive site

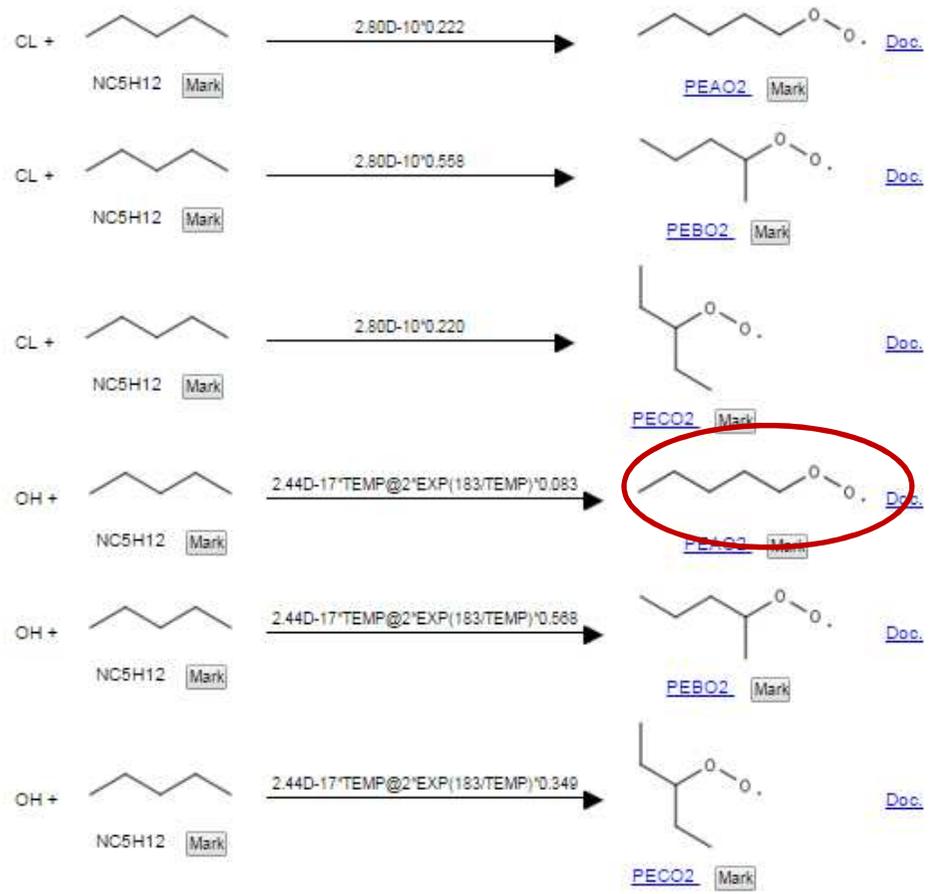
Home Browse Search Extract Download Construction method AtChem Tools Feedback Links Citation Contributors Funding MCMv3.2 CRI

search

Mark List
No species are marked.

Browsing: NC5H12

Molecular weight 72.1488
SMILES CCCCC
Inchi InChI=1S/C5H12/c1-3-5-4-2/h3-5H2,1-2H3
External Links: [Google](#) [ChemSpider](#) [PubChem](#) [NIST WebBook](#) [IUPAC](#) [ERADB](#) [CHEBI](#)
Synonyms PENTANE; n-Pentane; Pentan; Skellysolve A; 109-66-0;



Show/Hide Precursors

En pratique...

<http://mcm.leeds.ac.uk/MCMv3.3.1/>

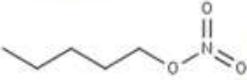
Home Browse Search Extract Download Construction method AtChem Tools Feedback Links Citation Contributors Funding MCMv3.2 CRI

search

Mark List
No species are marked.

Browsing: PEAO2

Molecular weight 103.1366
SMILES CCCCCC[O]
Inchi InChI=1S/C5H11O2/c1-2-3-4-5-7-8/h2-5H2,1H3
External Links: [Google](#) [ChemSpider](#) [PubChem](#) [NIST WebBook](#) [IUPAC](#) [ERADE](#) [CHEBI](#)
Synonyms Pentyloxy radical; CH3(CH2)3CH2O·; AC1L3M39; 52310-21-1;

 PEAO2 <input type="button" value="Mark"/>	+ HO2 $\xrightarrow{\text{KRO2HO2}^{0.708}}$	 PEAOOH <input type="button" value="Mark"/>	Doc.
 PEAO2 <input type="button" value="Mark"/>	+ NO $\xrightarrow{\text{KRO2NO}^{0.052}}$	 PEANO3 <input type="button" value="Mark"/>	Doc.
 PEAO2 <input type="button" value="Mark"/>	+ NO $\xrightarrow{\text{KRO2NO}^{0.048}}$	 PEAO <input type="button" value="Mark"/>	+ NO2 Doc.
 PEAO2 <input type="button" value="Mark"/>	+ NO3 $\xrightarrow{\text{KRO2NO3}}$	 PEAO <input type="button" value="Mark"/>	+ NO2 Doc.
 PEAO2 <input type="button" value="Mark"/>	$\xrightarrow{1.30D-12^{0.2}R02}$	 C4H9CHO <input type="button" value="Mark"/>	Doc.
 PEAO2 <input type="button" value="Mark"/>	$\xrightarrow{1.30D-12^{0.6}R02}$	 PEAO <input type="button" value="Mark"/>	Doc.
 PEAO2 <input type="button" value="Mark"/>	$\xrightarrow{1.30D-12^{0.2}R02}$	 PEAOH <input type="button" value="Mark"/>	Doc.

[Show/Hide Precursors](#)

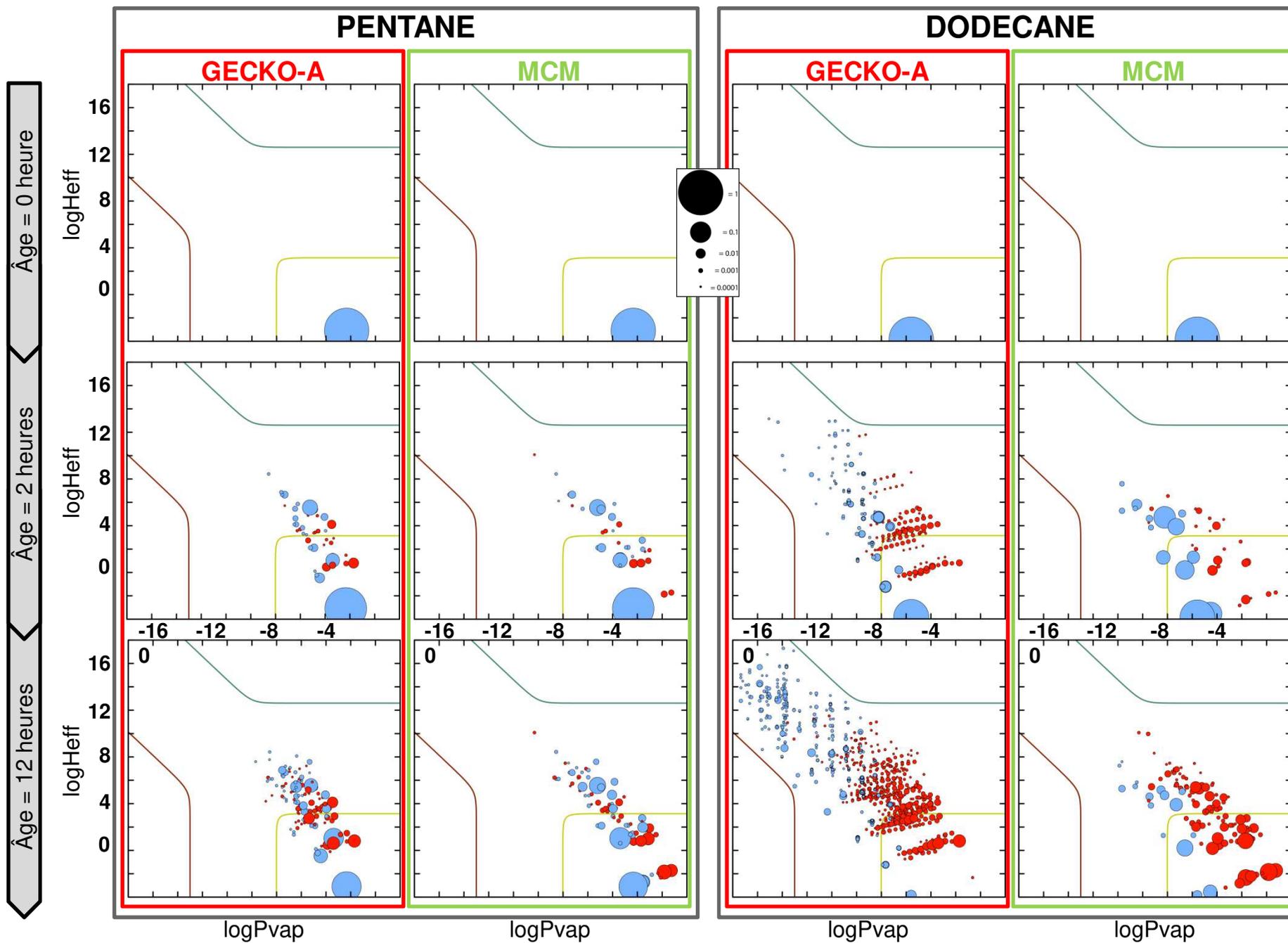
En pratique...

<http://mcm.leeds.ac.uk/MCMv3.3.1/>

Goto MCM	CL + NC5H12	→	PEAO2	2.80D-10*0.222
	CL + NC5H12	→	PEBO2	2.80D-10*0.558
	CL + NC5H12	→	PECO2	2.80D-10*0.220
	OH + NC5H12	→	PEAO2	2.44D-17*TEMP@2*EXP(183/TE
	OH + NC5H12	→	PEBO2	2.44D-17*TEMP@2*EXP(183/TE
	OH + NC5H12	→	PECO2	2.44D-17*TEMP@2*EXP(183/TE
Goto MCM	PEAO2 + HO2	→	PEAOOH	KRO2HO2*0.708
	PEAO2 + NO	→	PEANO3	KRO2NO*0.052
	PEAO2 + NO	→	PEAO + NO2	KRO2NO*0.948
	PEAO2 + NO3	→	PEAO + NO2	KRO2NO3
	PEAO2	→	C4H9CHO	1.30D-12*0.2*RO2
	PEAO2	→	PEAO	1.30D-12*0.8*RO2
	PEAO2	→	PEAOH	1.30D-12*0.2*RO2
Goto MCM	PEBO2 + HO2	→	PEBOOH	KRO2HO2*0.708
	PEBO2 + NO	→	PEBNO3	KRO2NO*0.129
	PEBO2 + NO	→	PEBO + NO2	KRO2NO*0.871
	PEBO2 + NO3	→	PEBO + NO2	KRO2NO3
	PEBO2	→	MPRK	2.50D-13*0.2*RO2
	PEBO2	→	PEBO	2.50D-13*0.8*RO2
	PEBO2	→	PEBOH	2.50D-13*0.2*RO2
Goto MCM	PECO2 + HO2	→	PECOOH	KRO2HO2*0.708
	PECO2 + NO	→	PECNO3	KRO2NO*0.131
	PECO2 + NO	→	PECO + NO2	KRO2NO*0.869
	PECO2 + NO3	→	PECO + NO2	KRO2NO3
	PECO2	→	DIEK	2.50D-13*0.2*RO2
	PECO2	→	PECO	2.50D-13*0.8*RO2
	PECO2	→	PECOH	2.50D-13*0.2*RO2
Goto MCM	OH + PEA00H	→	C4H9CHO + OH	1.41D-11
	OH + PEA00H	→	PEAO2	1.90D-12*EXP(190/TEMP)
	PEAO0H	→	PEAO + OH	J<41>
Goto MCM	OH + PEANO3	→	C4H9CHO + NO2	3.00D-12
	PEANO3	→	PEAO + NO2	J<53>
Goto MCM	PEAO	→	HO1C5O2	2.03D+11*EXP(-3430/TEMP)
Goto MCM	C4H9CHO + NO3	→	C4H9CO3 + HNO3	KNO3AL*5.5
	C4H9CHO + OH	→	C4CHOBO2	6.34D-12*EXP(448/TEMP)*0.19
	C4H9CHO + OH	→	C4H9CO3	6.34D-12*EXP(448/TEMP)*0.81
	C4H9CHO	→	NC4H9O2 + HO2 + CO	J<15>
Goto MCM	OH + PEA0H	→	C4H9CHO + HO2	8.57D-12
Goto MCM	OH + PEBO0H	→	MPRK + OH	2.30D-11
	OH + PEBO0H	→	PEBO2	1.90D-12*EXP(190/TEMP)
	PEBO0H	→	PEBO + OH	J<41>
Goto MCM	OH + PEBNO3	→	MPRK + NO2	1.85D-12
	PEBNO3	→	PEBO + NO2	J<54>
Goto MCM	PEBO	→	HO2C5O2	3.05D+11*EXP(-4240/TEMP)
	PEBO	→	MPRK + HO2	KROSEC*O2
Goto MCM	MPRK + OH	→	CO2C54O2	4.90D-12*0.818
	MPRK + OH	→	MPRKA02	4.90D-12*0.182
	MPRK	→	CH3CO3 + NC3H7O2	J<22>
Goto MCM	OH + PEBOH	→	MPRK + HO2	1.14D-11
Goto MCM	OH + PE00OH	→	DIEK + OH	2.73D-11
	PE00OH	→	PECO + OH	J<41>
Goto MCM	OH + PECNO3	→	DIEK + NO2	1.12D-12
	PECNO3	→	PECO + NO2	J<54>
Goto MCM	PECO	→	C2H5O2 + C2H5CHO	4.00D+14*EXP(-8990/TEMP)
	PECO	→	DIEK + HO2	KROSEC*O2

Pentane :
~300 espèces
~1000 réactions

Exploration de l'évolution du carbone organique au cours de l'oxydation gazeuse



Les schémas chimiques réduits

Espèces organiques émises
~ 200

Schéma organique explicite
=
~ $10^4 - 10^6$ réactions
~ $10^3 - 10^5$ espèces

Application modélisation 3 D :

~ 200 espèces
~ 500 réactions

- Réduire le nombre d'équations différentielles (nombre d'espèces) et de nombre de termes (nombre de réactions)

→ Regroupement des espèces

→ Hypothèses de quasi-stationnarité

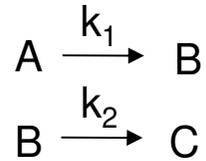
- Pallier le problème de la raideur du système différentiel (10^{-5} secondes $< \tau <$ plusieurs mois)

- (1) Rechercher les équilibres associés aux espèces « rapides »
- (2) Contraindre les équilibres lors de l'intégration du système. Les espèces impliquées dans un équilibre ne sont plus résolues dans le système différentiel mais par un système algébrique

→ Hypothèses de quasi-stationnarité

Hypothèse de quasi-stationnarité

Espèce à l'état quasi-stationnaire



Bilan:



K ?

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \\ \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \\ \frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B \end{array} \right.$$

Si $k_2 \gg k_1$

→ état quasi-stationnaire sur B

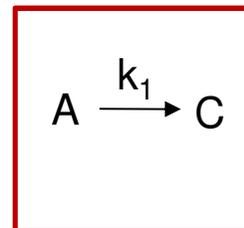
$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \\ 0 = k_1 C_A - k_2 C_B \\ \frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B \end{array} \right.$$

réduction du
nombre de
réactions

exclusion de B du
système numérique

soit

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \\ \frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A \\ C_B = \frac{k_1}{k_2} C_A \end{array} \right.$$



$$C_B = \frac{k_1}{k_2} C_A$$

Application de l'HEQS à la chimie inorganique

réactions	k (molécule – cm – s)
(1) $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}({}^3\text{P})$	$J_1 = 7.10^{-3}$
(2) $\text{O}({}^3\text{P}) + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$k_2' = k_2[\text{O}_2][\text{M}] \sim 8.10^4$
(4) $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}({}^1\text{D}) + \text{O}_2$	$J_4 = 1.10^{-5}$
(5) $\text{O}({}^1\text{D}) + \text{M} \rightarrow \text{O}({}^3\text{P}) + \text{M}$	$k_5' = k_5[\text{M}] = 7.10^8$
(6) $\text{O}({}^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{OH}$	$k_6' = k_6[\text{H}_2\text{O}] \sim 5.10^7$

• Temps de vie

$$\tau_{\text{O}({}^1\text{D})} = \frac{1}{k_5' + k_6'} \approx 10^{-9} \text{ s}$$

$$\tau_{\text{O}({}^3\text{P})} = \frac{1}{k_2'} \approx 10^{-5} \text{ s}$$

• Application de l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire

$$\frac{d[\text{O}({}^1\text{D})]}{dt} \approx 0 = J_4[\text{O}_3] - k_5'[\text{O}({}^1\text{D})] - k_6'[\text{O}({}^1\text{D})]$$



$$[\text{O}({}^1\text{D})] = \frac{J_4[\text{O}_3]}{k_5' + k_6'}$$

$$\frac{d[\text{O}({}^3\text{P})]}{dt} \approx 0 = J_1[\text{NO}_2] + k_5'[\text{O}({}^1\text{D})] - k_2'[\text{O}({}^3\text{P})]$$



$$[\text{O}({}^3\text{P})] = \frac{J_1[\text{NO}_2] + k_5' \times \left(\frac{J_4[\text{O}_3]}{k_5' + k_6'} \right)}{k_2'}$$

• Conséquence sur le système numérique à résoudre

- Détermination d'une équation algébrique pour $\text{O}({}^1\text{D})$ et $\text{O}({}^3\text{P})$
- Exclusion de ces deux variables du système d'équations différentielles
- Augmentation du Δt

• **Exploitation de l'HEQS pour la formulation d'un mécanisme réduit**

$$\begin{aligned}
 \bullet \quad \frac{d[O_3]}{dt} &= k_2'[O(^3P)] - J_4[O_3] \\
 &= J_1[NO_2] + J_4[O_3] \times \left(\frac{k_5'}{k_5' + k_6'} \right) - J_4[O_3] \\
 &= J_1[NO_2] - J_4[O_3] \times \left(\frac{k_6'}{k_5' + k_6'} \right) \\
 &= J_1[NO_2] - J_4[O_3] \times \alpha \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{k_6[H_2O]}{k_5[M] + k_6[H_2O]} = f(T, P, [H_2O])
 \end{aligned}$$

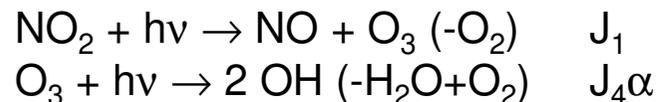
$$\bullet \quad \frac{d[OH]}{dt} = 2k_6'[O(^1D)] = 2k_6' \times \left(\frac{J_4[O_3]}{k_5' + k_6'} \right) = 2J_4[O_3] \times \alpha$$

$$\bullet \quad \frac{d[NO]}{dt} = J_1[NO_2]$$

$$\bullet \quad \frac{d[NO_2]}{dt} = -J_1[NO_2]$$

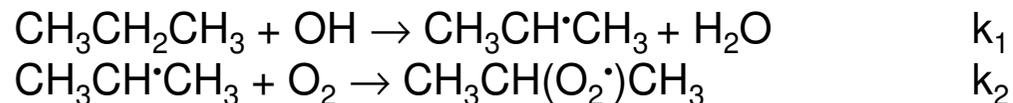
→ Simplification généralement utilisée dans les modèles

Équations chimiques équivalentes :



Application de l'HEQS à la chimie organique

• Exemple 1 : $R\cdot + O_2$



Étape cinétiquement limitante du mécanisme = réaction 1

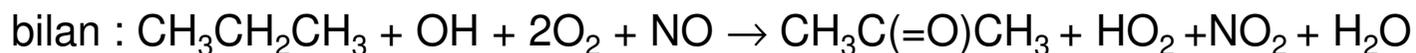
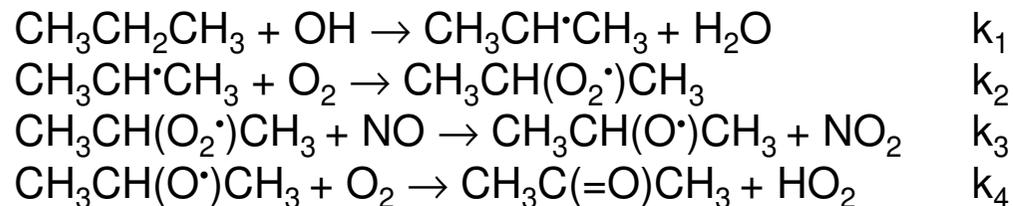
Équation chimique équivalente :



La réaction se comporte
comme une réaction
« élémentaire »

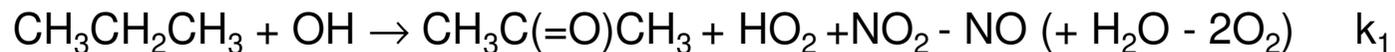
→ Simplification généralement
utilisée dans les modèles

• Exemple 2 : $R\cdot + O_2 / RO_2\cdot + NO / RO\cdot + O_2$



Étape cinétiquement limitante du mécanisme = réaction 1

Équation chimique équivalente :



→ Simplification difficilement utilisable dans les modèles

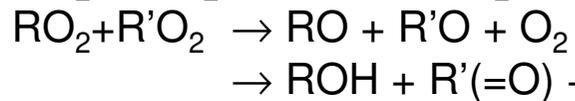
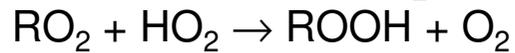
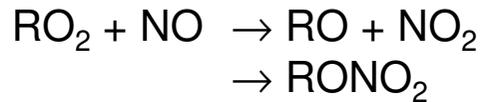
La réaction se comporte comme une réaction « élémentaire »

Application pratique :

recherche d'équation bilan limitée :
les réactions sont rarement en séries mais
le plus souvent en parallèles (réactions
compétitives, branchements, ...)

Exemples :

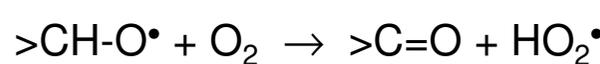
Chimie des RO₂



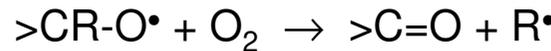
Le rapport de branchement dépend
des rapports de concentration de
NO, R'O₂, HO₂, NO₃

Chimie des RO

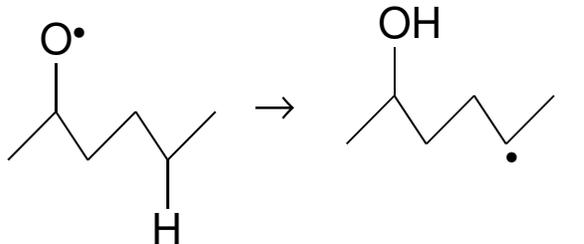
Réaction avec O₂ :



Rupture d'une liaison C-C :



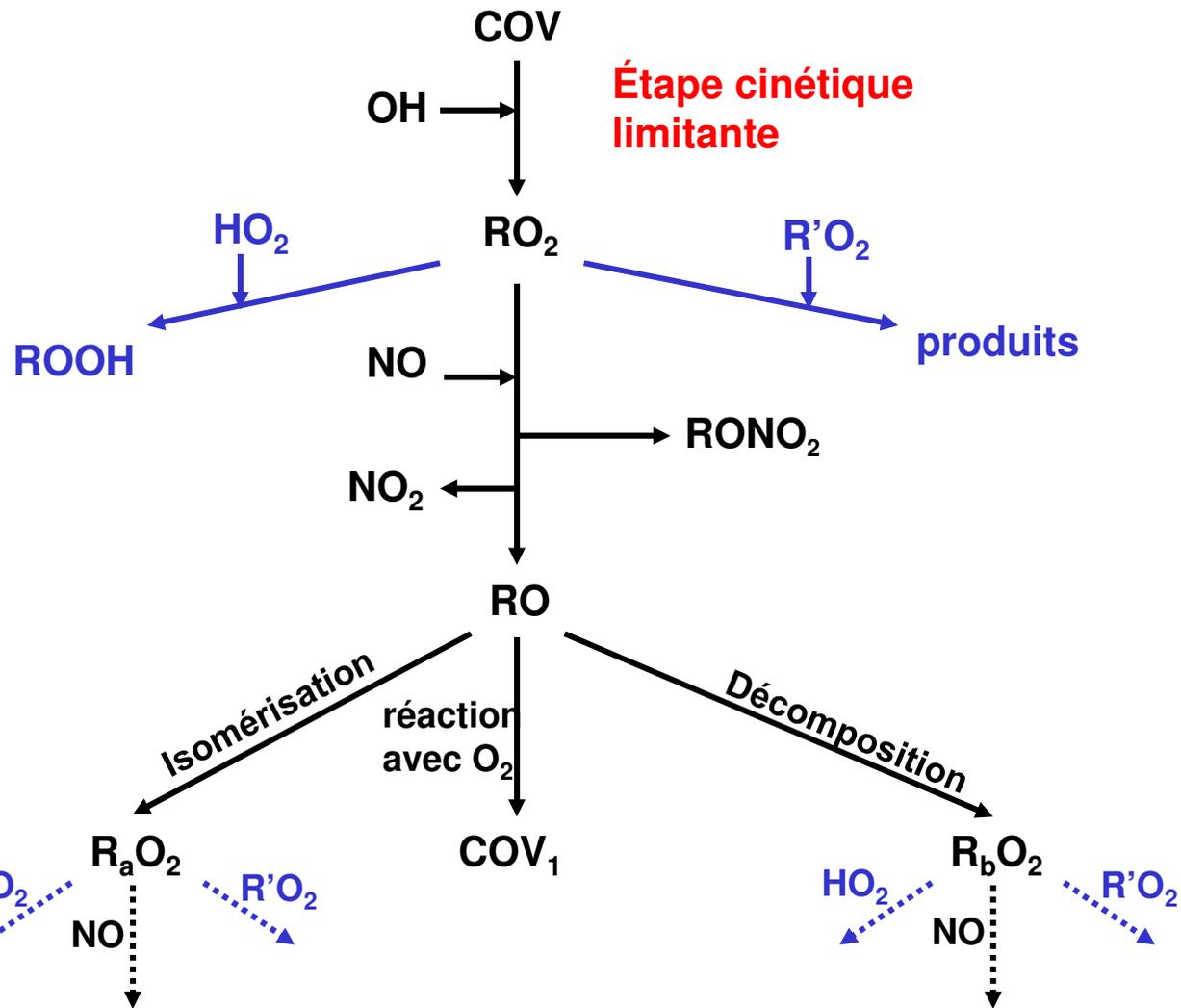
Isomérisation :



Pour un radical RO donné, le
rapport de branchement est
fonction de T et P

→ Le bilan des réactions successives dépend de la situation
environnementale considérée. L'approche ne peut être exploitée
que pour des situations clairement définies

Exemple d'application de l'HEQS pour l'approche « fort NOx »

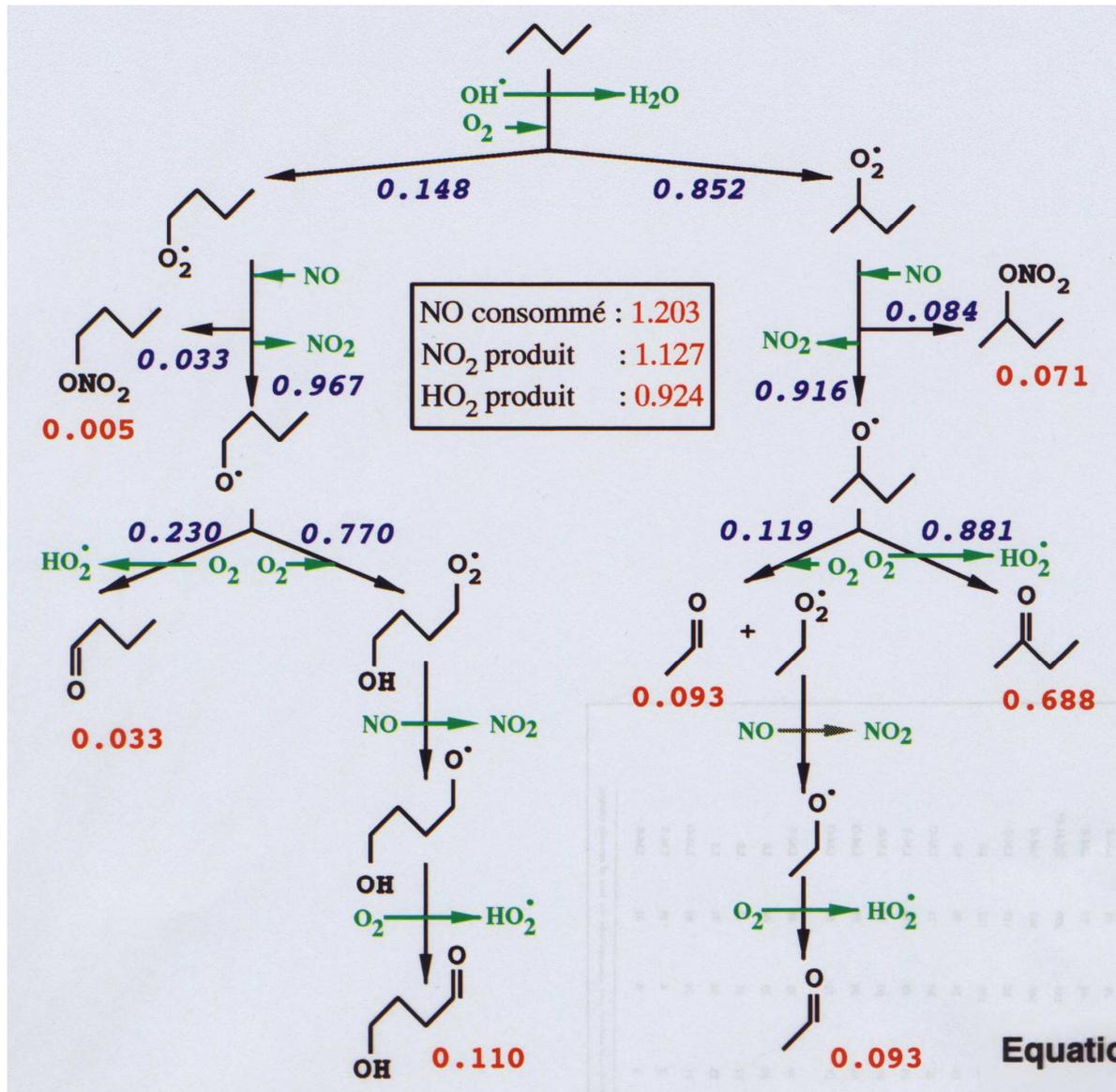


Application au milieu riche en NOx



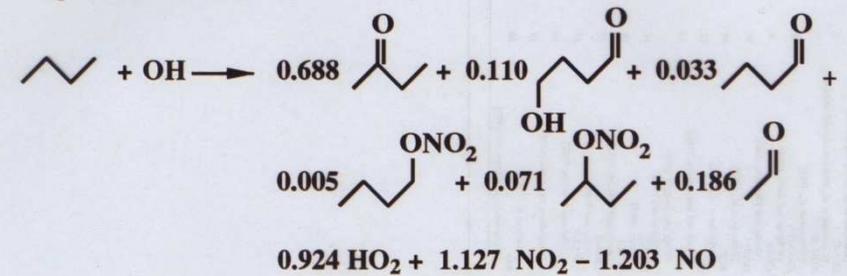
Dégradation du butane à 300 K
 sous l'hypothèse fort NOx :

rapport de branchement
 et
 rendement



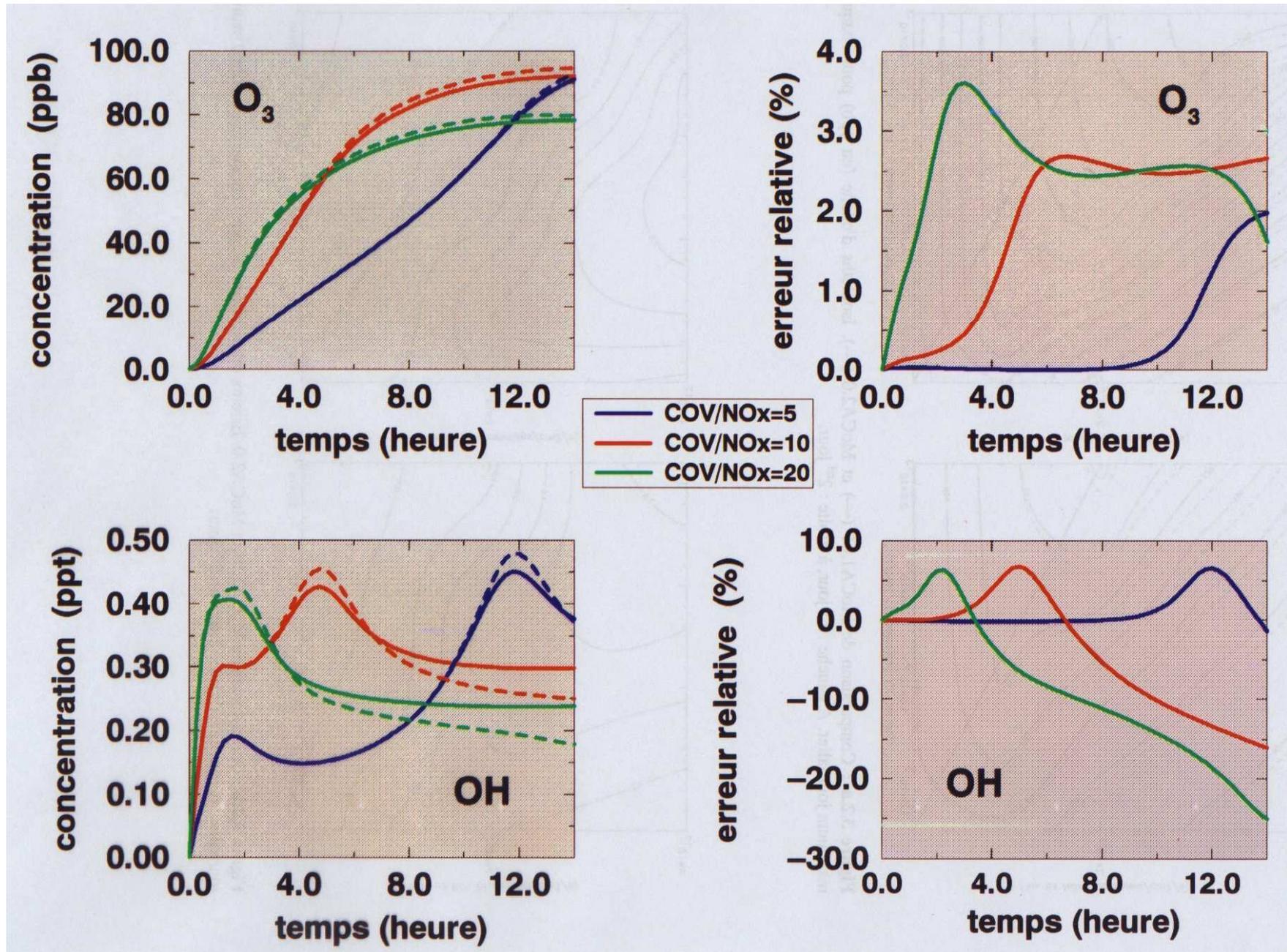
(Aumont, 1994)

Equation bilan :



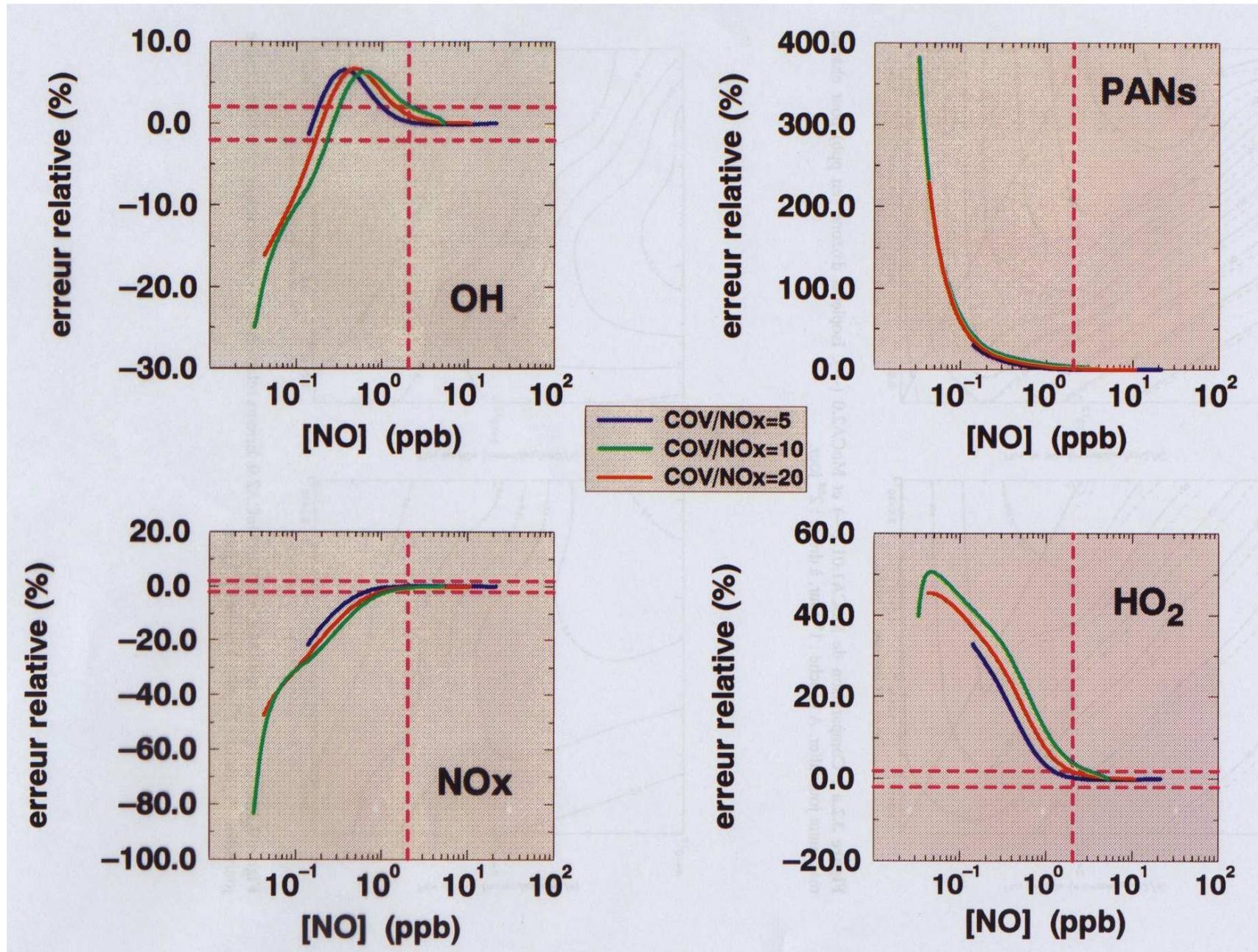
(Aumont, 1994)

Hypothèse fort NOx



(Aumont, 1994)

Hypothèse fort NOx



Regroupement d'espèces

	milieu urbain	troposphère "continentale"	troposphère libre / éloignée
Concentration en NOx	élevée	basse	très basse
Simplification chimique	$RO_2 + NO \rightarrow RO + NO_2$ $RO_2 + NO \rightarrow RONO_2$ $RO_2 + HO_2 \rightarrow ROOH$ $RO_2 + NO_3 \rightarrow RO + NO_2$ $RO_2 + RO_2 \rightarrow \text{produits}$	pas de simplification chimique simple	pas de simplification chimique simple
Diversité des COV à traiter	élevée	élevée	faible

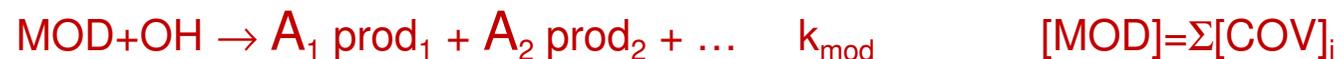
Regroupement intense

- **Objectif** Regrouper les COV de réactivité semblable sous une même espèce
- **Utilisation d'une espèce « modèle » de remplacement**

Représenter la chimie de plusieurs COV à l'aide d'une espèce « modèle »



...



Estimation des k_{mod}

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{MOD}]}{dt} &= k_{\text{MOD}} [\text{MOD}] [\text{OH}] = k_{\text{MOD}} [\text{OH}] \sum [\text{COV}]_i \\ &= -\sum \frac{d[\text{COV}]_i}{dt} = \sum k_i [\text{COV}]_i [\text{OH}] = [\text{OH}] \sum k_i [\text{COV}]_i \end{aligned}$$

soit :

$$k_{\text{MOD}} = \frac{\sum k_i [\text{COV}]_i}{\sum [\text{COV}]_i}$$

Problèmes : Le rapport de concentrations des COV varie dans le temps et l'espace

En pratique :

L'application de l'approche impose k_{MOD} et A_i constants

→ pas de méthode pour calculer rigoureusement k_{mod} et A_i

→ les COV regroupés doivent avoir des constantes cinétiques proches

- **Utilisation d'une espèce réelle ou « modèle » de remplacement pour les COV émis**

Hypothèse de construction : l'impact d'un COV dans la production des photo-oxydants est proportionnel à la quantité de ce COV ayant réagi

Application courante : représentation de la chimie des COV primaires

$$E_{MOD} = \sum E_{COV_i} \times \alpha_i$$

α_i : facteur d'agrégation avec $\alpha_i = \frac{1 - \exp(-k_i \times INTOH)}{1 - \exp(-k_{MOD} \times INTOH)}$; $INTOH = \int_0^t [OH] dt$

Exemple : butane souvent utilisé comme espèce de remplacement pour les alcanes émis $nC \geq 4$

- **Utilisation d'une espèce réelle en remplacement**

Représenter la chimie d'un COV par celle d'une espèce réelle

Application courante : représentation de la chimie des COV secondaires

Exemples :

- CH_3CH_2CHO : remplacement pour aldéhyde $> C_3$
- $CH_3COC_2H_5$: remplacement pour cétone $> C_4$

- **Problèmes**

- Bilan en carbone non respecté
- Perte de l'information sur la structure des molécules

• **Extrait du schéma chimique SAPRC (liste des espèces)**

(Carter, 2007)

Table A-1. List of model species used in the standard base SAPRC-07 mechanism. The lumped model species added for the fixed parameter lumped mechanism for airshed models are also listed.

Name	Description
<u>Constant Species</u>	
O2	Oxygen
M	Air
H2O	Water
H2	Hydrogen Molecules
HV	Light

<u>Active Inorganic Species</u>	
O3	Ozone
NO	Nitric Oxide
NO2	Nitrogen Dioxide
NO3	Nitrate Radical
N2O5	Nitrogen Pentoxide
HONO	Nitrous Acid
HNO3	Nitric Acid
HNO4	Peroxynitric Acid
HO2H	Hydrogen Peroxide
CO	Carbon Monoxide
SO2	Sulfur Dioxide

Des espèces réelles...

Des espèces modèles...

Active Radical Species and Operators

OH	Hydroxyl Radicals
HO2	Hydroperoxide Radicals
MEO2	Methyl Peroxy Radicals
RO2C	Peroxy Radical Operator representing NO to NO ₂ and NO ₃ to NO ₂ conversions, and the effects of peroxy radical reactions on acyl peroxy and other peroxy radicals.
RO2XC	Peroxy Radical Operator representing NO consumption (used in conjunction with organic nitrate formation), and the effects of peroxy radical reactions on NO ₃ , acyl peroxy radicals, and other peroxy radicals.
MECO3	Acetyl Peroxy Radicals
RCO3	Peroxy Propionyl and higher peroxy acyl Radicals
BZCO3	Peroxyacyl radical formed from Aromatic Aldehydes
MACO3	Peroxyacyl radicals formed from methacrolein and other acroleins.

Lumped Parameter Products

PROD2	Ketones and other non-aldehyde oxygenated products that react with OH radicals faster than $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-2} \text{ sec}^{-1}$. Mechanism based on CH ₃ C(O)CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH, CH ₃ C(O)-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ OH, CH ₃ CH ₂ C(O)CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)OH, CH ₃ CH ₂ C(O)CH ₂ CH ₂ CH(OH)-CH ₂ CH ₃ , and CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH(OH)CH ₂ -CH ₂ C(O)CH ₂ CH ₃ (PROD2-1 through 5), each weighed equally.
RNO3	Lumped Organic Nitrates. Mechanism based on CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)ONO ₂ , CH ₃ CH(OH)CH ₂ -CH ₂ CH ₂ ONO ₂ , CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)CH(CH ₃)ONO ₂ , CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(ONO ₂)CH ₂ OH, CH ₃ CH ₂ C(CH ₃)(ONO ₂)CH ₂ CH(CH ₃)CH ₃ , and CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH(ONO ₂)-CH ₂ CH ₃ (RNO3-1 through 6), each weighed equally.

Table 1 (continued)

Name	Description
<u>Steady State Radical Species</u>	
O3P	Ground State Oxygen Atoms
O1D	Excited Oxygen Atoms
TBUO	t-Butoxy Radicals
BZO	Phenoxy Radicals
<u>PAN and PAN Analogues</u>	
PAN	Peroxy Acetyl Nitrate
PAN2	PPN and other higher alkyl PAN analogues
PBZN	PAN analogues formed from Aromatic Aldehydes
MAPAN	PAN analogue formed from Methacrolein
<u>Explicit and Lumped Molecule Reactive Organic Product Species</u>	
HCHO	Formaldehyde
CCHO	Acetaldehyde
RCHO	Lumped C3+ Aldehydes. Mechanism based on propionaldehyde
ACET	Acetone
MEK	Ketones and other non-aldehyde oxygenated products that react with OH radicals faster than 5×10^{-13} but slower than $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-2} \text{ sec}^{-1}$. Mechanism based on methyl ethyl ketone.
MEOH	Methanol
HCOOH	Formic Acid
CCOOH	Acetic Acid. Also used for peroxyacetic acid.
RCOOH	Higher organic acids and peroxy acids. Mechanism based on propionic acid.
COOH	Methyl Hydroperoxide
ROOH	Lumped organic hydroperoxides with 2-4 carbons. Mechanism based n-propyl hydroperoxide.
R6OOH	Lumped organic hydroperoxides with 5 or more carbons (other than those formed following OH addition to aromatic rings, which are represented separately). Mechanism based on 3-hexyl hydroperoxide.
RAOOH	Organic hydroperoxides formed following OH addition to aromatic rings, which is represented separately because of their probable role in SOA formation. Mechanism based on two isomers expected to be formed in the m-xylene system.
GLY	Glyoxal
MGLY	Methyl Glyoxal
BACL	Biacetyl
CRES	Phenols and Cresols. Mechanism based on o-cresol.
NPHE	Nitrophenols
BALD	Aromatic aldehydes. Mechanism based on benzaldehyde
MACR	Methacrolein
MVK	Methyl Vinyl Ketone
IPRD	Lumped isoprene product species. Mechanism based on that of Carter and Atkinson (1996).
<u>Aromatic unsaturated ring fragmentation products (see discussion of aromatic mechanisms)</u>	
AFG1	Lumped photoreactive monounsaturated dicarbonyl aromatic fragmentation products that photolyze to form radicals.
AFG2	Lumped photoreactive monounsaturated dicarbonyl aromatic fragmentation products that photolyze to form non-radical products

Des espèces à l'état stationnaire...

• Extrait du schéma chimique SAPRC (liste des réactions)

(Carter, 2007)

Des réactions explicites...

Explicit and Lumped Molecule Organic Products

BP01	HCHO + HV = #2 HO2 + CO	Phot Set= HCHOR-06	3
BP02	HCHO + HV = H2 + CO	Phot Set= HCHOM-06	3
BP03	HCHO + OH = HO2 + CO + H2O	8.47E-12 5.40E-12 -0.27	3
BP04	HCHO + HO2 = HOCOO	Assumed to be negligible	34
BP07	HCHO + NO3 = HNO3 + HO2 + CO	6.06E-16 2.00E-12 4.83	1,33
BP08	CCHO + OH = MECO3 + H2O	1.49E-11 4.40E-12 -0.73	3
BP09	CCHO + HV = CO + HO2 + MEO2	Phot Set= CCHO_R	1,3
BP10	CCHO + NO3 = HNO3 + MECO3	2.84E-15 1.40E-12 3.70	1,3
BP11	RCHO + OH = #.965 RCO3 + #.035 {RO2C + xHO2 + xCO + xCCHO + yROOH}	1.97E-11 5.10E-12 -0.80	36,35
BP12	RCHO + HV = RO2C + xHO2 + yROOH + xCCHO + CO + HO2	Phot Set= C2CHO	1,37
BP13	RCHO + NO3 = HNO3 + RCO3	6.74E-15 1.40E-12 3.18	38

Des réactions simplifiées...

Lumped Parameter Organic Products

BP68	PROD2 + OH = #.472 HO2 + #.379 xHO2 + #.029 xMECO3 + #.049 xRCO3 + #.473 RO2C + #.071 RO2XC + #.071 zRNO3 + #.002 HCHO + #.211 xHCHO + #.001 CCHO + #.083 xCCHO + #.143 RCHO + #.402 xRCHO + #.115 xMEK + #.329 PROD2 + #.007 xPROD2 + #.528 yR6OOH + #.877 XC	1.55E-11	70
BP69	PROD2 + HV = #.913 xHO2 + #.4 MECO3 + #.6 RCO3 + #.159 RO2C + #.087 RO2XC + #.087 zRNO3 + #.303 xHCHO + #.163 xCCHO + #.78 xRCHO + yR6OOH + #.091 XC	Phot Set= MEK-06, qy= 4.86e-3	70,71
BP70	RNO3 + OH = #.189 HO2 + #.305 xHO2 + #.019 NO2 + #.313 xNO2 + #.976 RO2C + #.175 RO2XC + #.175 zRNO3 + #.011 xHCHO + #.429 xCCHO + #.001 RCHO + #.036 xRCHO + #.004 xACET + #.01 MEK + #.17 xMEK + #.008 PROD2 + #.031 xPROD2 + #.189 RNO3 + #.305 xRNO3 + #.157 yROOH + #.636 yR6OOH + #.174 XN + #.04 XC	7.20E-12	72

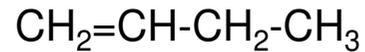
Table A-2 (continued)

Label	Reaction and Products [a]	Rate Parameters [b]				Refs & Notes [c]
		k(300)	A	Ea	B	
BP14	ACET + OH = RO2C + xMECO3 + xHCHO + yROOH	1.91E-13	4.56E-14	-0.85	3.65	39
BP15	ACET + HV = #.62 MECO3 + #1.38 MEO2 + #.38 CO	Phot Set= ACET-06, qy= 0.5				40
BP16	MEK + OH = #.967 RO2C + #.039 {RO2XC + zRNO3} + #.376 xHO2 + #.51 xMECO3 + #.074 xRCO3 + #.088 xHCHO + #.504 xCCHO + #.376 xRCHO + yROOH + #.3 XC	1.20E-12	1.30E-12	0.05	2.00	1,3,36
BP17	MEK + HV = MECO3 + RO2C + xHO2 + xCCHO + yROOH	Phot Set= MEK-06, qy= 0.175				41
BP18	MEOH + OH = HCHO + HO2	9.02E-13	2.85E-12	0.69		3
BP19	HCOOH + OH = HO2 + CO2	4.50E-13				3,42
BP20	CCOOH + OH = #.509 MEO2 + #.491 RO2C + #.509 CO2 + #.491 xHO2 + #.491 xMGly + #.491 yROOH + #.0.491 XC	7.26E-13	4.20E-14	-1.70		3,36
BP21	RCOOH + OH = RO2C + xHO2 + #.143 CO2 + #.142 xCCHO + #.4 xRCHO + #.457 xBACL + yROOH + #.0.455 XC	1.20E-12				3,36
BP22	COOH + OH = H2O + #.3 {HCHO + OH} + #.7 MEO2	7.40E-12	3.80E-12	-0.40		2,43
BP23	COOH + HV = HCHO + HO2 + OH	Phot Set= COOH				1,3
BP24	ROOH + OH = #.744 OH + #.251 RO2C + #.004 RO2XC + #.004 zRNO3 + #.744 RCHO + #.239 xHO2 + #.012 xOH + #.012 xHCHO + #.012 xCCHO + #.205 xRCHO + #.034 xPROD2 + #.256 yROOH + #.0.115 XC	2.50E-11				36,45,44
	ROOH + HV = RCHO + HO2 + OH	Phot Set= COOH				1,45
	R6OOH + OH = #.84 OH + #.222 RO2C + #.029 RO2XC + #.029 zRNO3 + #.84 PROD2 + #.09 xHO2 + #.041 xOH + #.02 xCCHO + #.075 xRCHO + #.084 xPROD2 + #.16 yROOH + #.02 XC	5.60E-11				36,44,46
	R6OOH + HV = OH + #.142 HO2 + #.782 RO2C + #.077 RO2XC + #.077 zRNO3 + #.085 RCHO + #.142 PROD2 + #.782 xHO2 + #.026 xCCHO + #.058 xRCHO + #.698 xPROD2 + #.858 yR6OOH + #.017 XC	Phot Set= COOH				46
	RAOOH + OH = #.139 OH + #.148 HO2 + #.589 RO2C + #.124 RO2XC + #.124 zRNO3 + #.074 PROD2 + #.147 MGLY + #.139 IPRD + #.565 xHO2 + #.024 xOH + #.448 xRCHO + #.026 xGLY + #.030 xMEK + #.252 xMGLY + #.073 xAFG1 + #.073 xAFG2 + #.713 yR6OOH + #.2.674 XC	1.41E-10				47

Regroupement en famille structurale

- **Objectif** Regrouper les COV en termes de structures réactionnelles

- **Exemple**



2 liaisons de type C-C → 2 PAR

1 liaison de type C=C → 1 OLE

- **Extrait du schéma chimique Cabon Bond Mechanism (liste des espèces et de réactions)**

(Gery et al., 1988)

TABLE 1. Representation of Selected Organics in the CBM-EX

Organic Species	Representation
n-Butane	4 PAR
2,2,5-Trimethylpentane	8 PAR
Ethene	1 ETH
Propene	1 OLE + 1 PAR
trans-2-Butene	2 ALD2
Toluene	1 TOL
m-Xylene	1 XYL
Ethylbenzene	1 TOL + 1 PAR
Trimethylbenzene	1 XYL + 1 PAR
Isoprene	1 ISOP
Formaldehyde	1 FORM
Acetaldehyde	1 ALD2
Propionaldehyde	1 ALD2 + 1 PAR

(Gery et al., 1988)

Number	Reaction			A	$e^{(-E/R)/T}$	k_{298}
1)	PAR	+ OH	-----> RO2	1.360 E+02		1.360 E+02
2)	PAR	+ OH	-----> RO2R	1.067 E+03		1.067 E+03
3)	RO2	+ NO	-----> NO2 + HO2 + ALD2 + X	1.140 E+04		1.140 E+04
4)	RO2	+ NO	-----> NTR	6.584 E+04	*EXP(- 1400/T)	6.000 E+02
5)	RO2R	+ NO	-----> NO2 + ROR	1.033 E+04		1.033 E+04
6)	RO2R	+ NO	-----> NTR	1.836 E+05	*EXP(- 1400/T)	1.673 E+03
7)	ROR	+ NO2	-----> NTR	2.200 E+04		2.200 E+04
8)		ROR	-----> KET + HO2	9.546 E+04		9.546 E+04
9)		ROR	-----> KET + D	1.236 E+16	*EXP(- 8000/T)	2.706 E+04
10)		ROR	-----> ALD2 + D + X	2.394 E+16	*EXP(- 8000/T)	5.250 E+04
11)		ROR	-----> AONE + D + 2.00X	2.621 E+16	*EXP(- 8000/T)	5.749 E+04
12)	X	+ PAR	----->	1.000 E+04		1.000 E+04
13)	D	+ PAR	-----> RO2	7.500 E+03		7.500 E+03
14)	D	+ PAR	-----> A02 + 2.00X	2.250 E+03		2.250 E+03
15)	D	+ PAR	-----> RO2R	2.500 E+02		2.500 E+02
16)	D	+ KET	-----> C203 + X	1.000 E+04		1.000 E+04
17)	A02	+ NO	-----> NO2 + AONE + HO2	1.200 E+04		1.200 E+04
18)		KET	-hv2-> C203 + RO2 + 2.00X	6.000 E-02		6.000 E-02

• Avantages

Mécanisme très condensé
Conservation du bilan en Carbone
Caractère "universel" du schéma

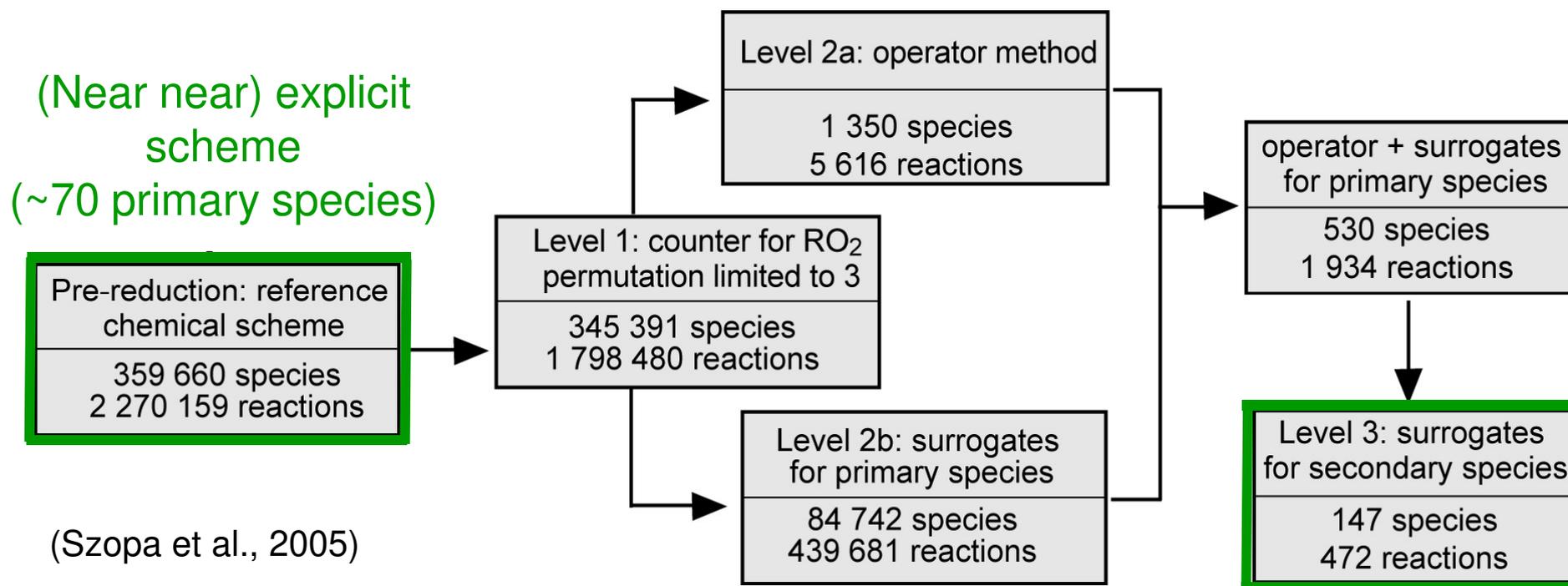
• Inconvénients

Ensemble peu modifiable
Perte de l'information sur les COV primaires

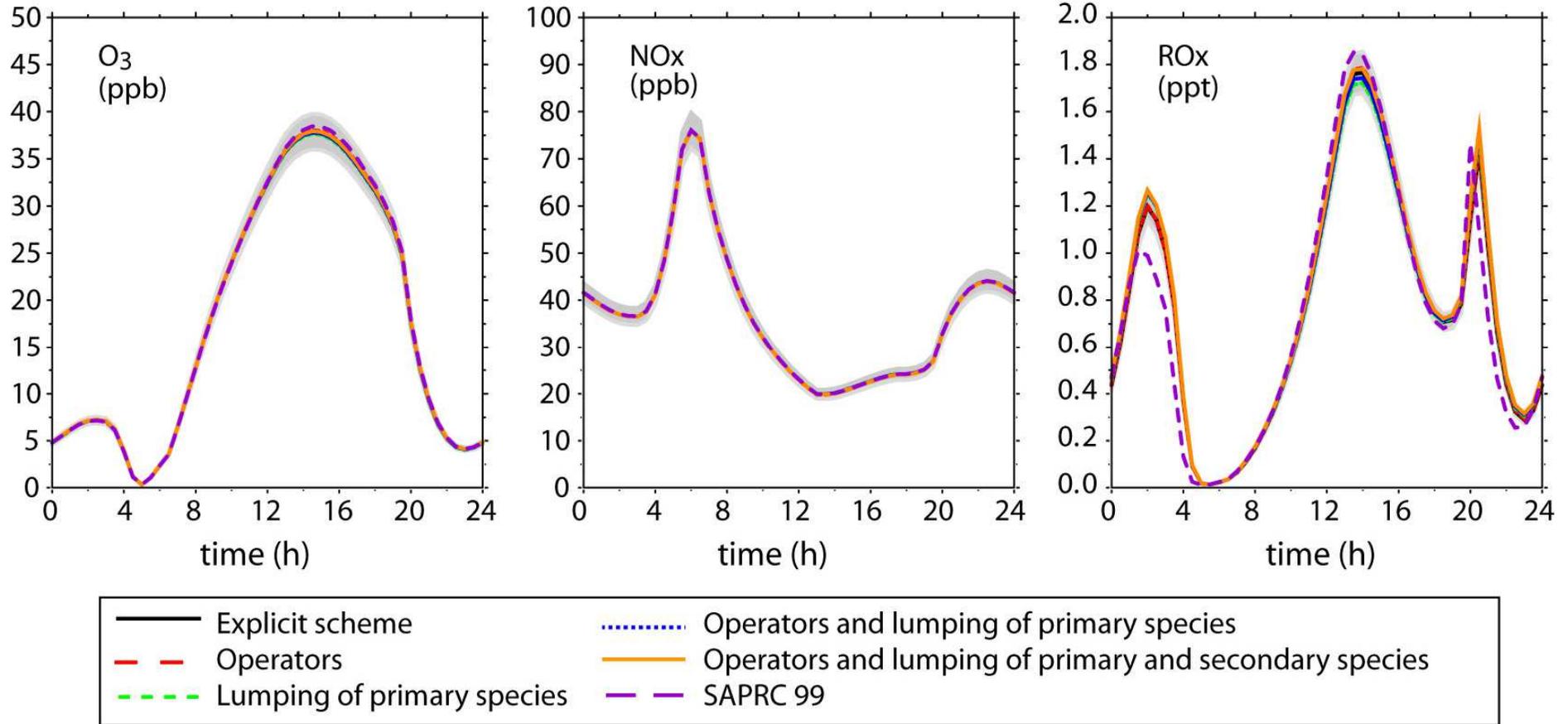
Evaluation des réductions

- (1) Développement d'un schéma de référence
- (2) Mise en place des réductions
- (3) Evaluation des réductions par comparaison au schéma de référence

• Exemple de l'élaboration d'un schéma réduit issu de GECKO-A

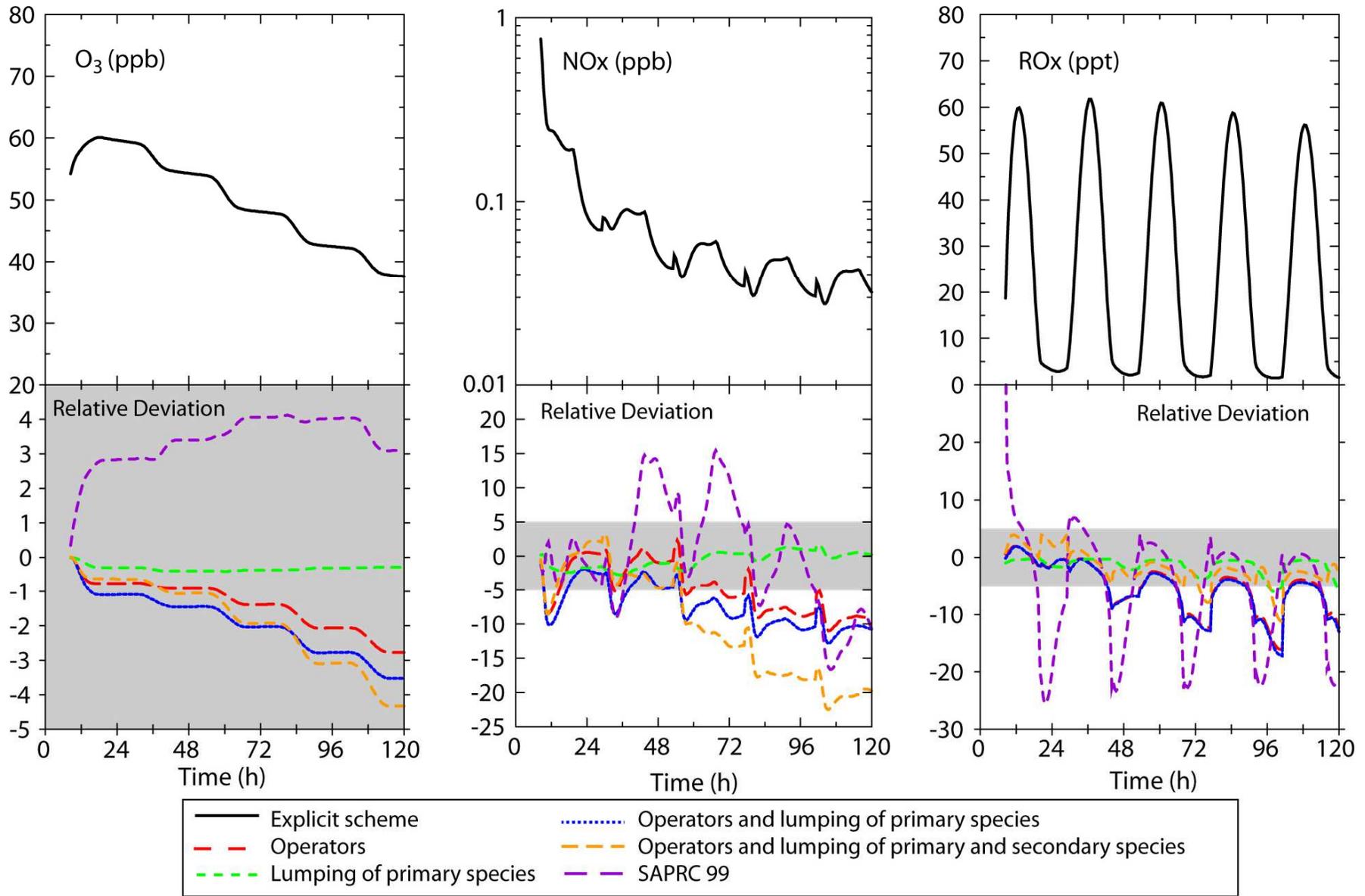


Urban Summer Scenario



(Szopa et al., 2005)

Relaxation of an old continental air mass in summer conditions



(Szopa et al., 2005)

Fiabilité des mécanismes chimiques réduits

- Pour l'ozone, et la pollution photo-oxydante :

Schémas chimiques réduits principalement développés pour représenter la chimie des photo-oxydants gazeux (NO_x, O₃, HO_x...)

→ Les schémas chimiques disponibles peuvent être utilisés avec un assez haut degré de confiance

- Pour représenter le transfert de masse avec les phases condensées et leur évolution chimique au sein de ces phases

- Schémas chimiques réduits pour la pollution photo-oxydante peu adaptés
- Nombreuses incertitudes sur les processus

→ Développements encore nécessaires

III. Evaluation de la fiabilité des schémas chimiques

- Intercomparaison de schémas chimiques
- Confrontation modèle / expériences en laboratoire
- Confrontations modèle / mesures in situ

Intercomparaison de schémas chimiques

- But :
- Évaluer les différents modules chimiques entre-eux
 - Estimer leur crédibilité respective en vue d'applications

Exemple 1: L'étude de Hough (J. Geophys. Res., 1988)

- **Objectif :**

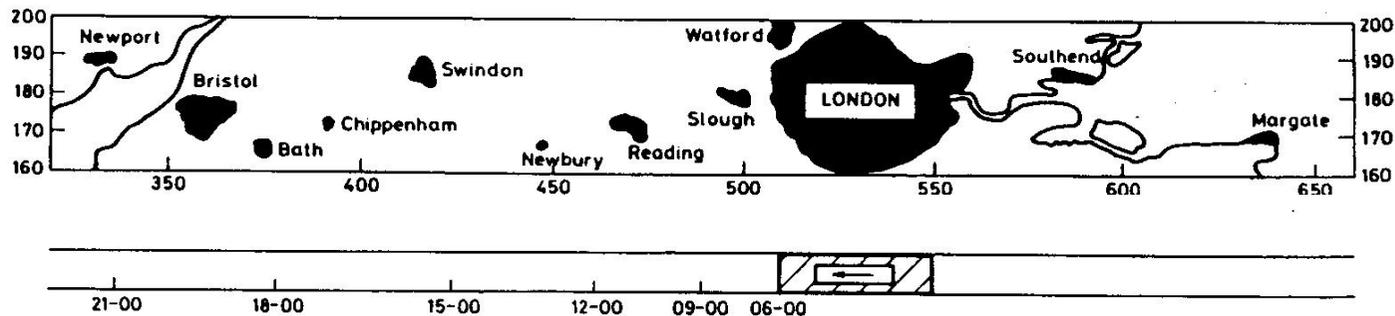
quantifier les écarts générés par les différents traitements de la chimie organique

- **Modèles chimiques testés :**

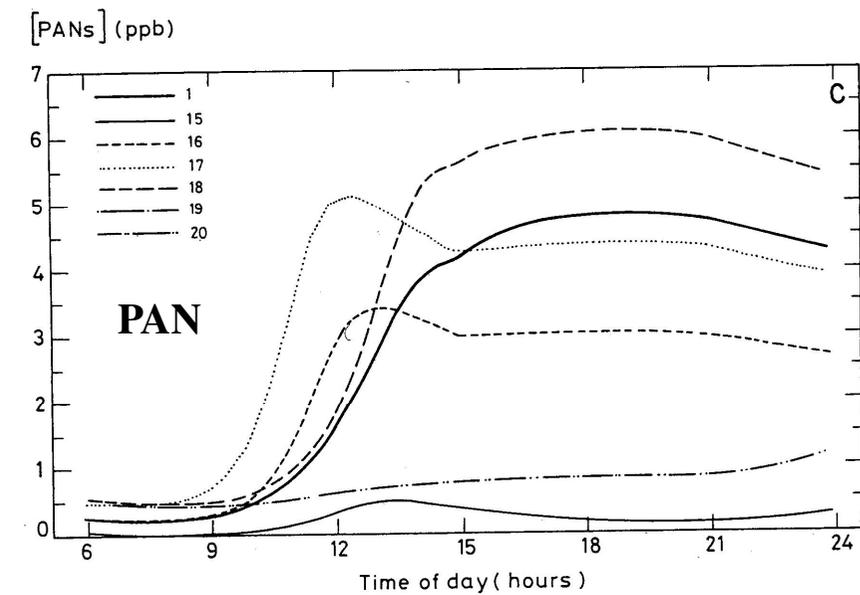
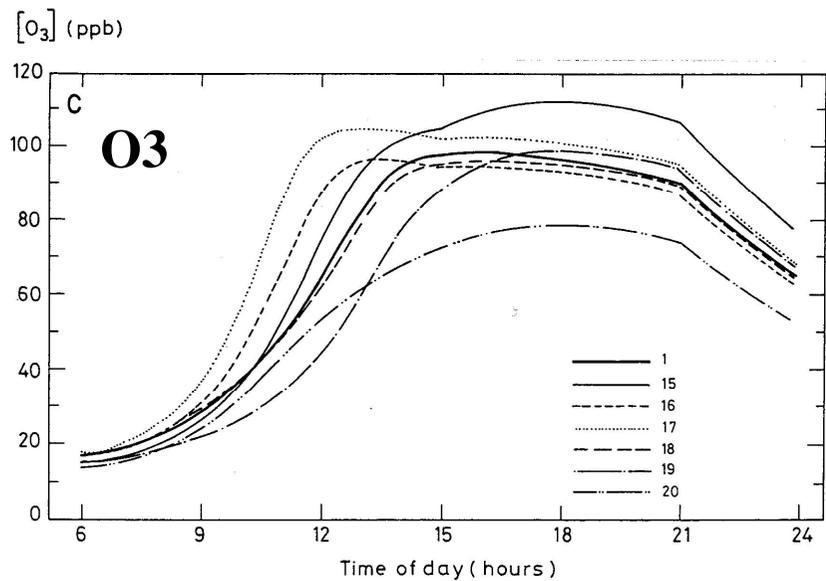
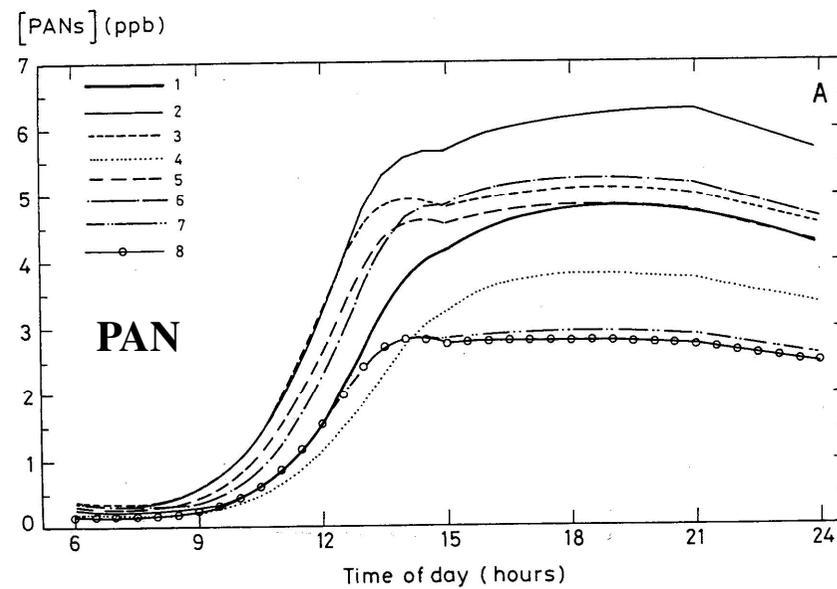
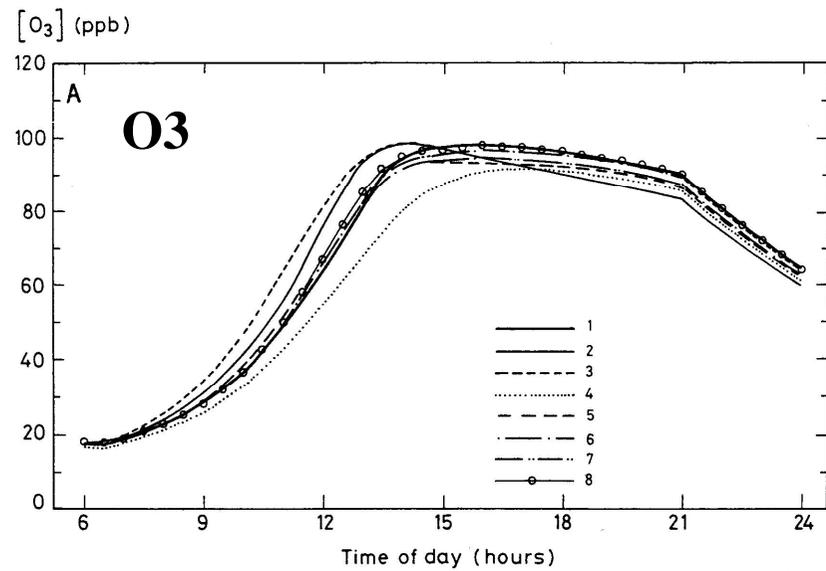
- +20 mécanismes de la littérature (<1988)
- + Modifications apportées aux schémas chimiques:
 - même chimie inorganique
 - mêmes fréquences de photolyse

- **Scénario :**

atmosphère polluée :
simulation lagrangienne
du panache de Londres



Mechanism	Key ^a	Emissions ^b	Variables ^c	Reactions ^d	CPU ^e	Hydrocarbon Representation ^f
HARWELL [Hough, 1986]	1	36	157	272	345	E
HC [Hough, 1987b]	2	8	26	38	67	LM-E
NCAR [Stockwell, 1986]	3	9	25	48	73	LM-E
LS [Leone and Seinfeld, 1985]	4	15	158	188	300	E/LM-E ^g
LLA-F [Lurmann et al., 1986] full version	5	20	127	246	367	LM-S
LLA-C [Lurmann et al., 1986] condensed version	6	9	40	82	112	LM-S
CBM-X [Whitten et al., 1985]	7	10	51	108	121	LS
CBM-IV [Whitten and Gery, 1986]	8	7	16	34	69	LS
CEGB [Cocks and Fletcher, 1988]	9	5	22	50	71	LM-G
NILU [Eliassen et al., 1982]	10	8	30	43	78	LM-E
ALW [Atkinson et al., 1982]	11	14	40	60	96	LM-S
SC [Stockwell and Calvert, 1983]	12	5	36	88	89	LM-G
FS [Falls and Seinfeld, 1978; McRae et al., 1982]	13	6	17	32	57	LM-G
SHELL [Selby, 1985]	14	8	39	71	88	LM-S
CBM-I [Killus and Whitten, 1982]	15	4	10	19	46	LS
CBM-II [Killus and Whitten, 1982]	16	5	17	51	69	LS
CBM-III [Killus and Whitten, 1982]	17	5	23	58	81	LS
BS [Bottenheim and Strausz, 1982]	18	5	11	24	52	LM-G
RCV [Rodhe et al., 1981]	19	2	2	4	36	LM-S
EM [Eschenroeder and Martinez, 1972]	20	2	5	9	41	LM-S



Exemple 2: L'étude de Huhn et al. (1998)

- **Objectif**

Intercomparaison de modèles chimiques tels qu'ils sont exploités par différentes équipes et pour différentes situations environnementales

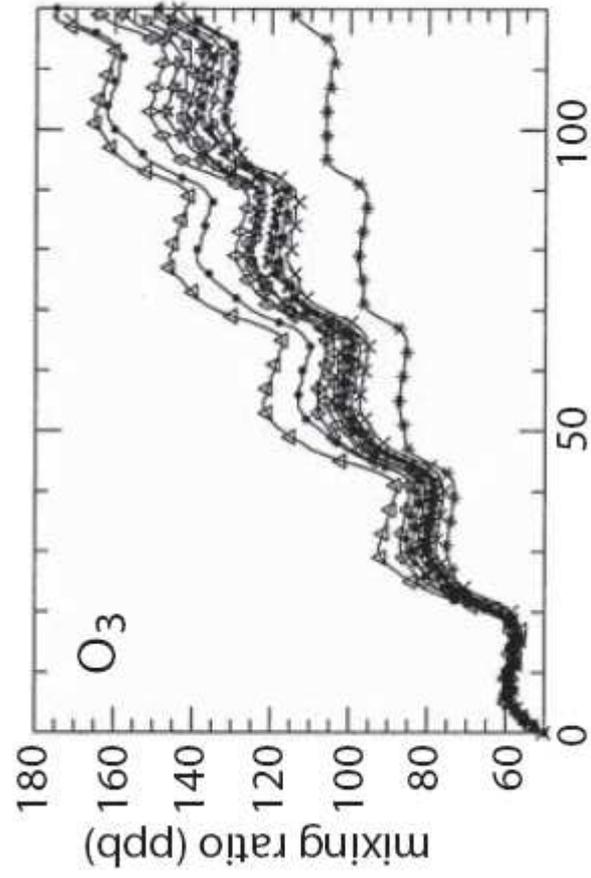
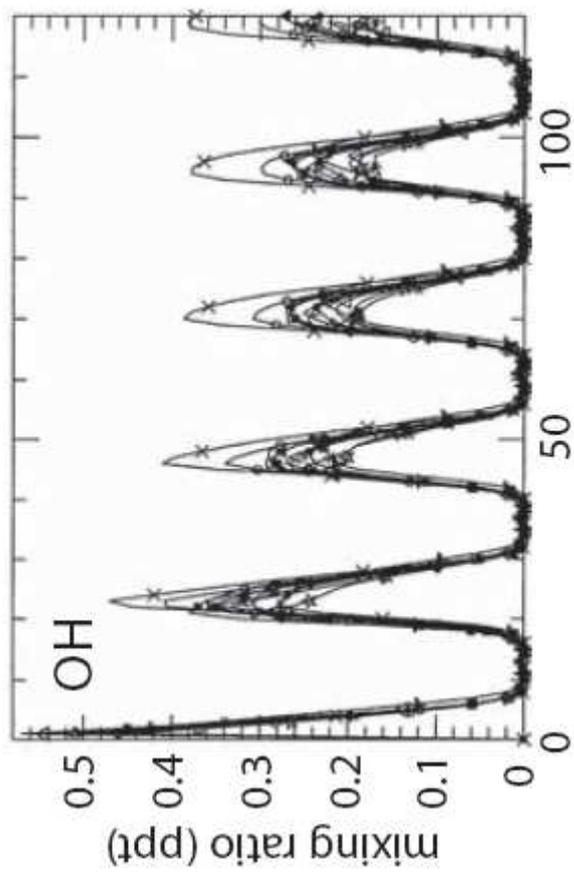
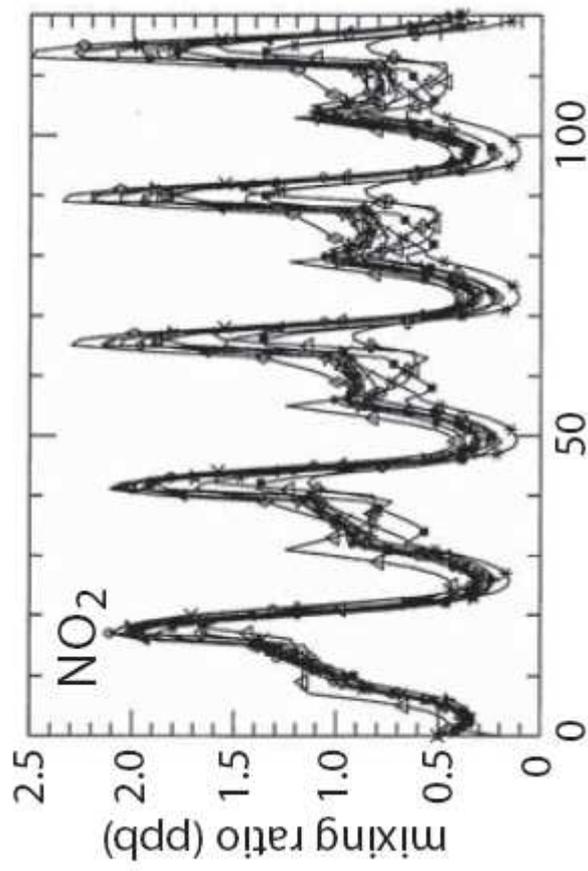
- **Scénario**

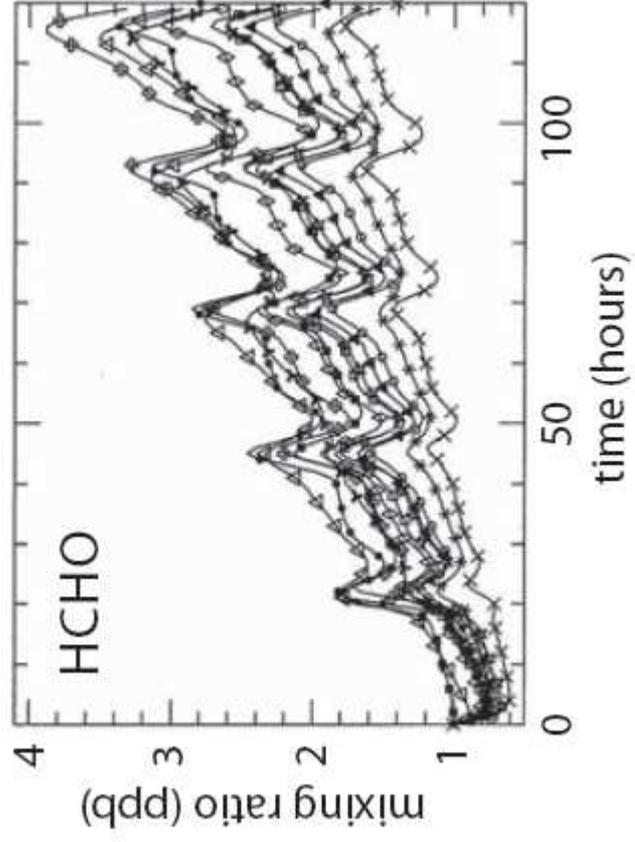
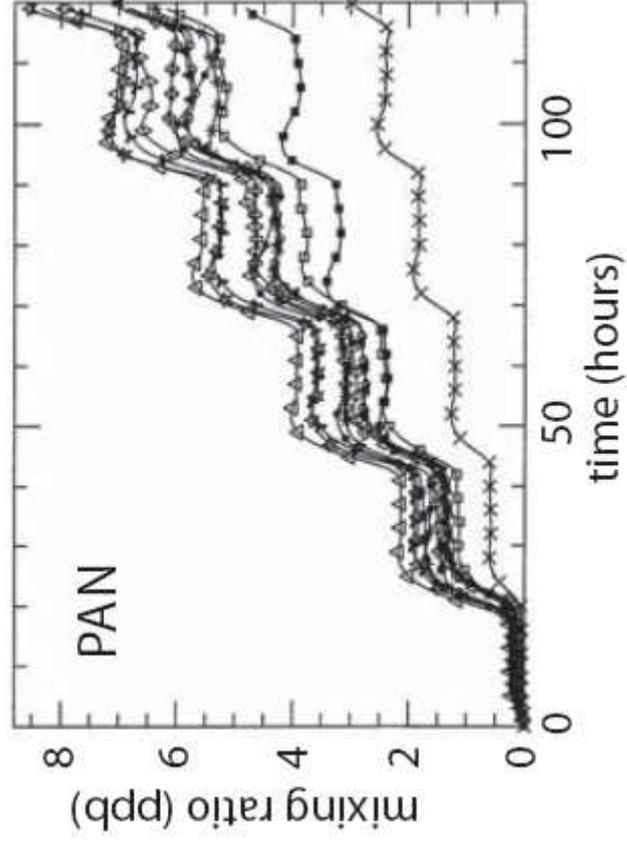
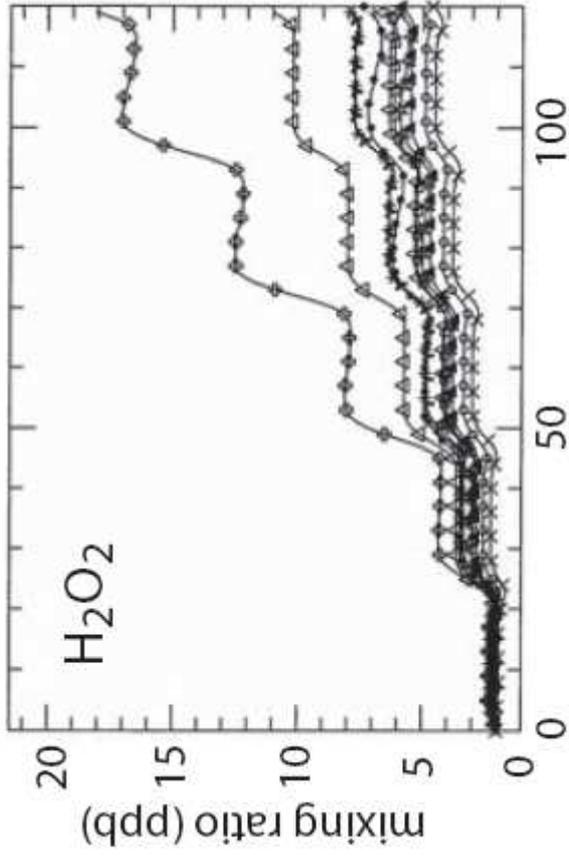
5 scénarios caractéristiques des différents types de situations environnementales (urbain, rural, troposphère libre, ...)

- **Protocole d'intercomparaison :**

Réalisation des simulations par les différentes équipes avec leur propre mécanisme et sous leur condition usuelle d'utilisation (solvant, regroupement des COV, ...)

Abbreviation	Mechanism	Symbol	Contributing Author	Reference
EMEP	EMEP MSC-W	●	D. Simpson	Simpson et al., 1993
UiB	University of Bergen	⊕	A. Strand and Ø. Hov	Strand and Hov, 1994
IVL	IVL chemical module	☆	Y. Andersson-Sköld	Andersson-Sköld, 1995
ADOM	ADOM II	Y	P. Makar	Lurmann et al., 1986
Ruhnke	Ruhnke Scheme	×	R. Ruhnke	Ruhnke, 1995
RADM2-IFU	RADM2	▲	F. Kirchner and W. Stockwell	Stockwell et al., 1990
RADM2-FZK	RADM2	◇	B. Vogel, H. Vogel and F. Fiedler	Stockwell et al., 1990
RADM2-KFA	RADM2	○	M. Kuhn and D. Poppe	Stockwell et al., 1990
Euro-RADM		□	F. Kirchner and W. Stockwell	Stockwell and Kley, 1994
CBM-IV-LOTOS	CBM4-chemistry	■	P. Builtjes, M. Roemer and A. Baart	Gery et al., 1989, Builtjes, 1992
CBM-4-TNO	CBM4-chemistry	✱	P. Builtjes, M. Roemer and A. Baart	Gery et al., 1989, Stern, 1994
CB4.1	CB4-chemistry	△	M. Das and J. Milford	Gery et al., 1989, Milford et al., 1992

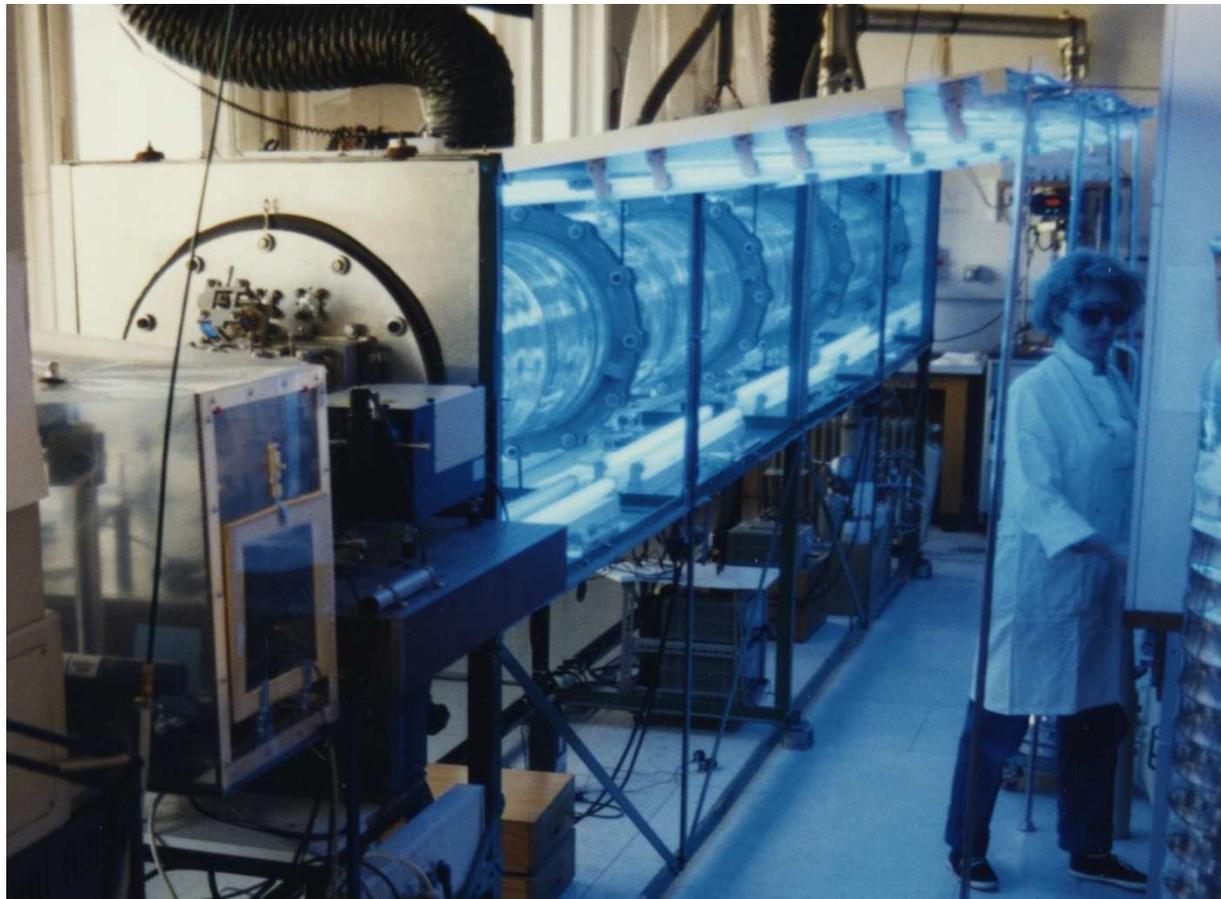




Confrontation modèle/mesures en chambre de simulation atmosphérique

Chambre de Simulation Atmosphérique (CSA)
= outil idéal pour l'évaluation des modèles

Suivi de l'évolution des concentrations d'un mélange réactionnel
sous conditions contrôlées (T, P, hv)



Chambre de simulation
atmosphérique CSA
(LISA, Créteil)



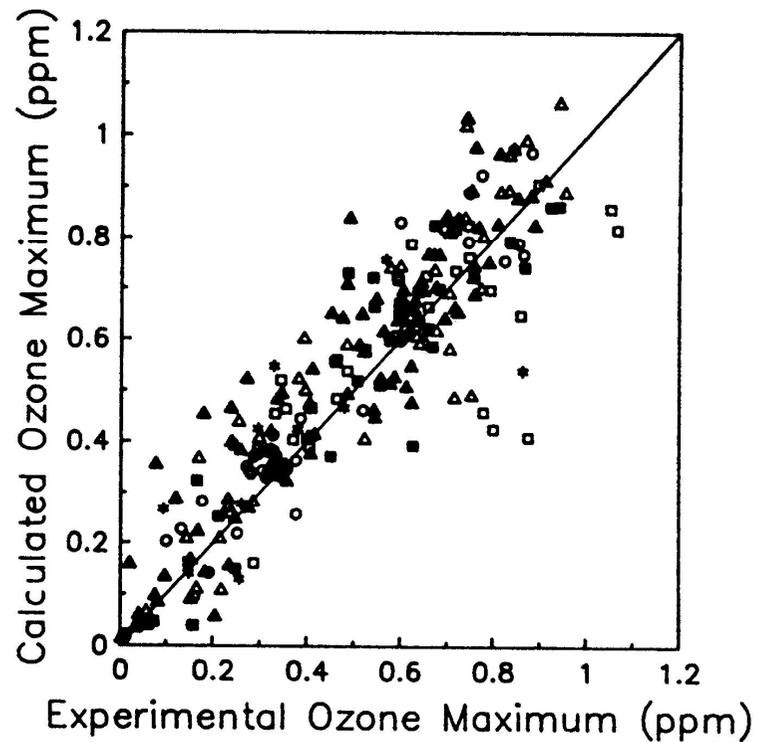
Chambre de simulation
atmosphérique EUPHORE
(Valence)



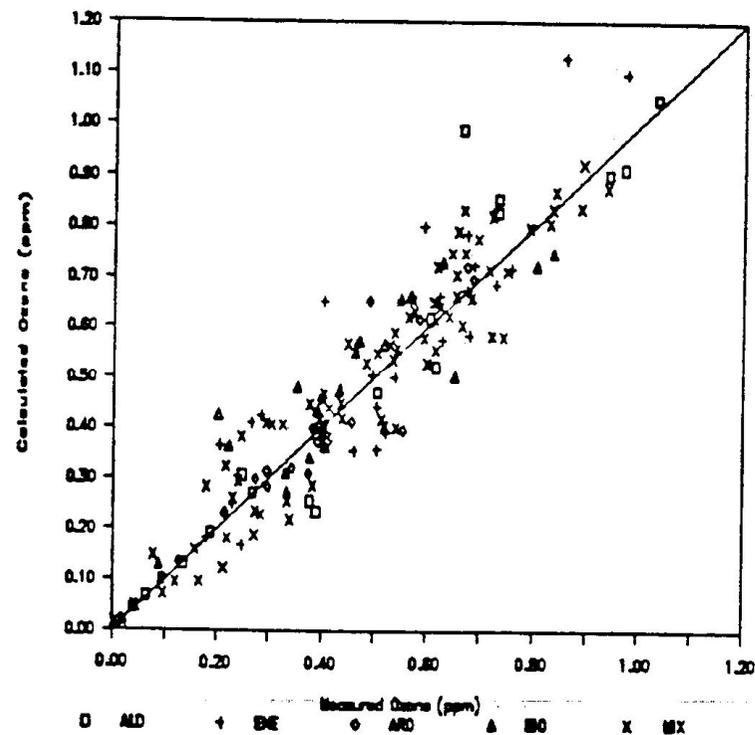


Chambre de simulation
atmosphérique CESAM
(LISA, Créteil)

Exemple 1 : Simulation de la formation de l'ozone

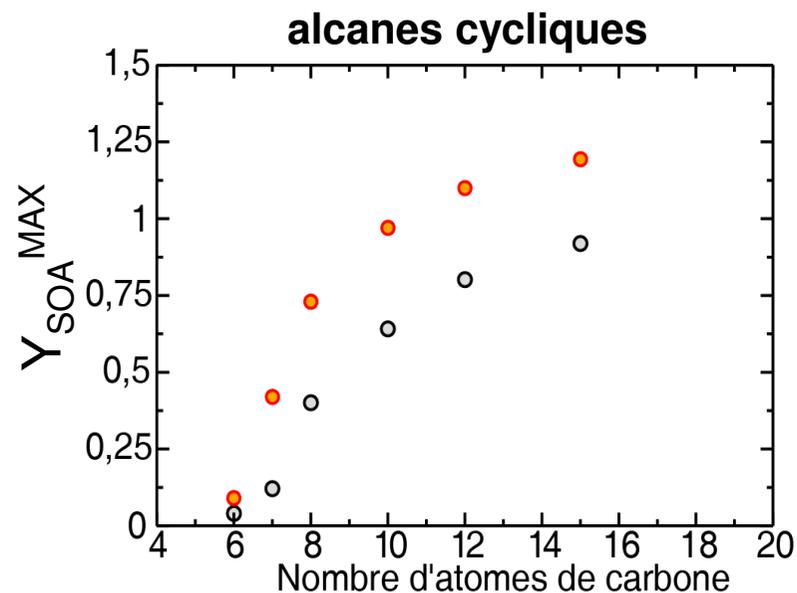
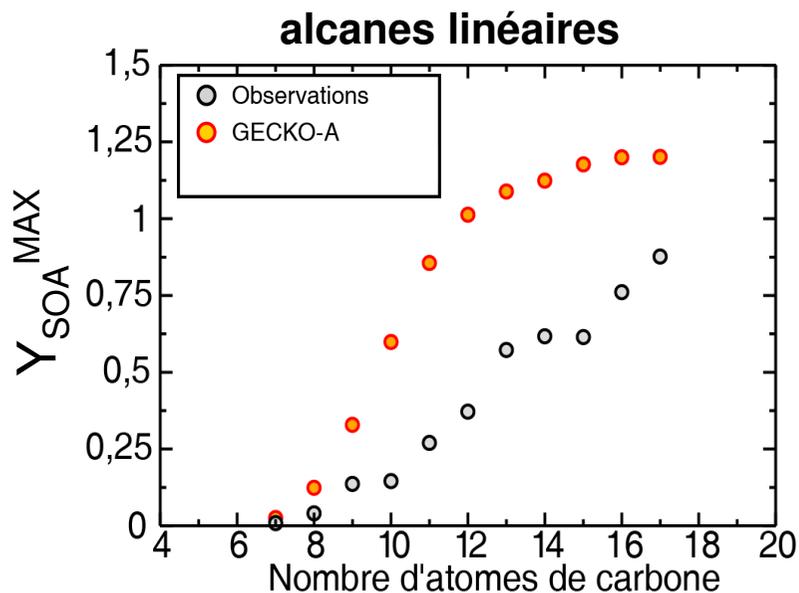


Résultat du modèle SAPRC90
(Carter, 1990)



Résultat du modèle CB4
(Gery et al., 1988)

Exemple 2 : Simulation de la formation de l'AOS



$$Y_{\text{SOA}}(t) = \frac{M_o(t)}{\Delta \text{HC}(t)}$$

$\Delta \text{HC}(t)$: masse de précurseur ayant réagi

$M_o(t)$: masse d'AOS formée

(La et al., 2016)

Problème des CSA : effets de paroi

- **Adsorption** : H_2O_2 , HNO_3 , HCHO
- **Chimie hétérogène**

Exemple : $\text{NO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_2 (\text{ads})$

$\text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} (\text{ads})$

$\text{NO}_2(\text{ads}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ads}) \rightleftharpoons \text{NO}_2.\text{H}_2\text{O} (\text{ads})$

$\text{NO}_2.\text{H}_2\text{O} (\text{ads}) + \text{NO}_2 (\text{ads}) \rightleftharpoons \text{HNO}_3 (\text{ads}) + \text{HONO} (\text{ads})$

$\text{HONO} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$

Bilan : - source de radicaux
- puits de NO_x
- conversion $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$

Exemple 1 : Adsorption de NO_2 aux parois du réacteur

(Finlayson-Pitts et al., 2000)

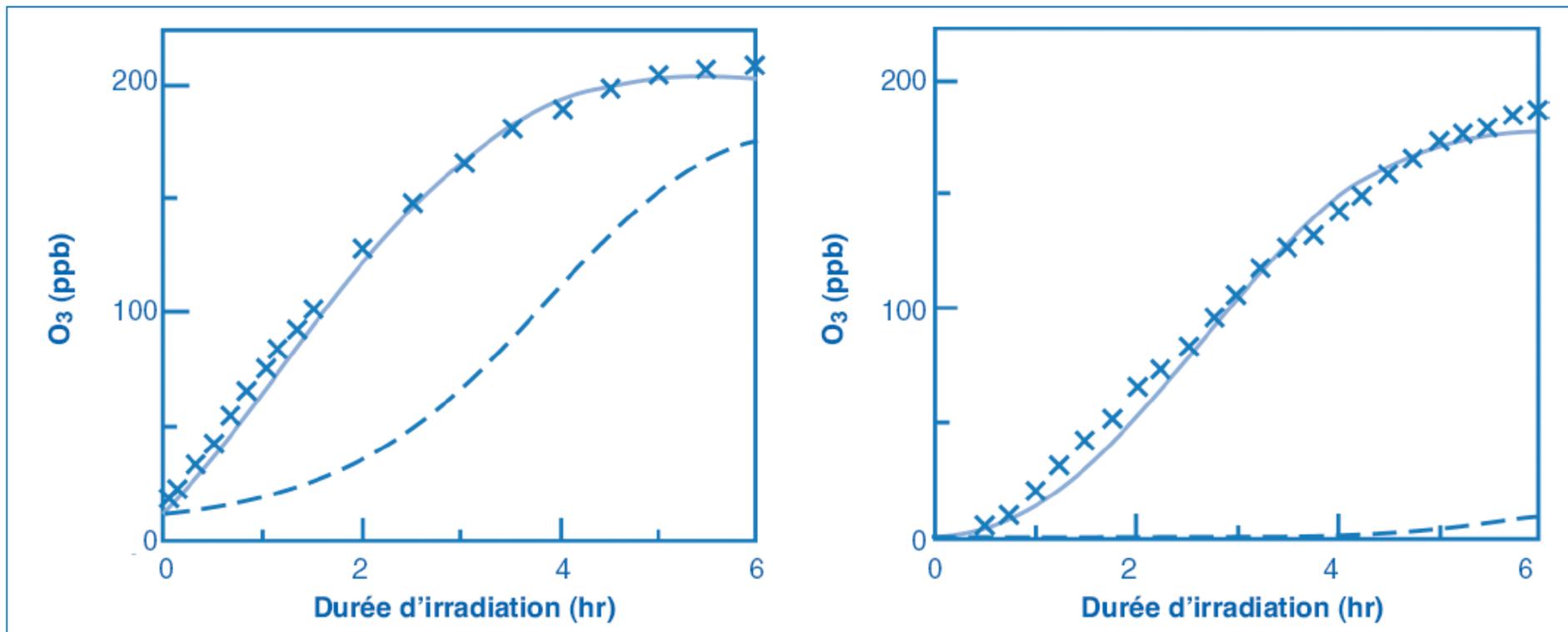
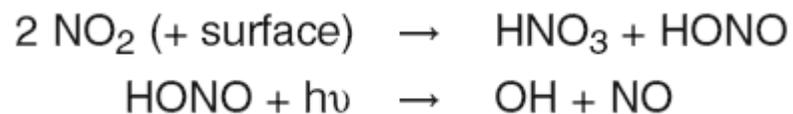


Figure 1.

Évolution des concentrations de O_3 pour deux expériences en chambre de simulation atmosphérique renfermant initialement un mélange $\text{CO} + \text{NO}_x$. 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]).



Problème des CSA : effets de paroi

- **Adsorption** : H_2O_2 , HNO_3 , HCHO
- **Chimie hétérogène**

Exemple : $\text{NO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_2 (\text{ads})$

$\text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} (\text{ads})$

$\text{NO}_2(\text{ads}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ads}) \rightleftharpoons \text{NO}_2.\text{H}_2\text{O} (\text{ads})$

$\text{NO}_2.\text{H}_2\text{O} (\text{ads}) + \text{NO}_2 (\text{ads}) \rightleftharpoons \text{HNO}_3 (\text{ads}) + \text{HONO} (\text{ads})$

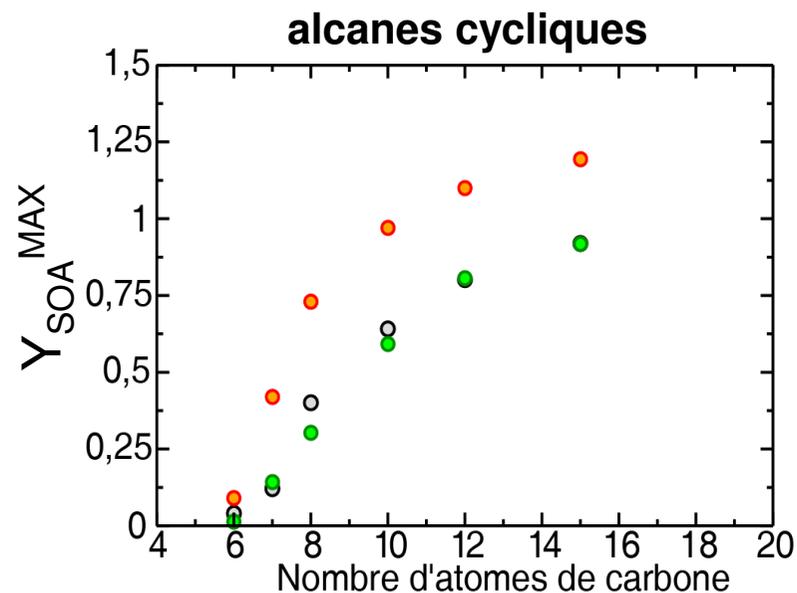
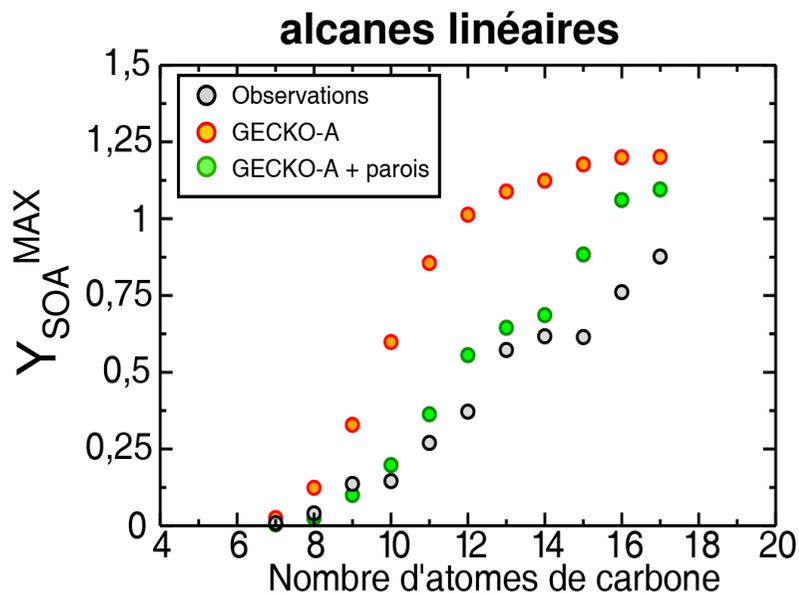
$\text{HONO} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$

Bilan : - source de radicaux
- puits de NO_x
- conversion $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$

- **Condensation de composés organiques gazeux**

$\text{Corg} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{Corg} (\text{ads})$

Exemple 2 : Perte de composés organiques gazeux aux parois du réacteur



$$Y_{\text{SOA}}(t) = \frac{M_o(t)}{\Delta \text{HC}(t)}$$

$\Delta \text{HC}(t)$: masse de précurseur ayant réagi

$M_o(t)$: masse d'AOS formée

(La et al., 2016)

Problème des CSA : effets de paroi

- **Adsorption** : H_2O_2 , HNO_3 , HCHO
- **Chimie hétérogène**

Exemple : $\text{NO}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{NO}_2 (\text{ads})$

$\text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} (\text{ads})$

$\text{NO}_2(\text{ads}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ads}) \rightleftharpoons \text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{ads})$

$\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (\text{ads}) + \text{NO}_2 (\text{ads}) \rightleftharpoons \text{HNO}_3 (\text{ads}) + \text{HONO} (\text{ads})$

$\text{HONO} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$

Bilan : - source de radicaux
- puits de NO_x
- conversion $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$

- **Condensation de composés organiques gazeux**

$\text{Corg} (\text{g}) \rightleftharpoons \text{Corg} (\text{ads})$

Effets de paroi restent en pratique mal caractérisés

➡ En pratique :

validation réalisée sur la base d'une multitude d'expérience et en utilisant les résultats de différentes CSA (variation du type de paroi, variation des protocole d'expérience...)

Confrontation modèle/mesures in situ

Exemple 1 : Simulation des concentrations moyennes journalières d'ozone

(Im et al., 2015)

- **Objectif :**

Évaluation des modèles à simuler les profils moyens journaliers d'ozone dans différentes conditions environnementales

- **Domaine**

Europe et Etats-Unis

- **Configuration des modèles**

	Groups	Domain	Model	Grid spacing	First layer height (m)	Biogenic model	Gas phase	Photolysis	Model reference
M1	AT1	EU	WRF-CHEM	23 km	24	MEGAN	RADM2 (Stockwell et al., 1990)	Fast-J (Wild et al., 2000)	Grell et al., 2005
M2	CH1	EU	COSMO-ART	0.22°	20	Guenther et al., 1993	RADM2K (Vogel et al., 2009)	GRAALS + STAR (Vogel et al., 2009)	Vogel et al., 2009
M3	DE3	EU	COSMO-MUSCAT	0.25°	20	Guenther et al., 1993	RACM-MIM2 (Karl et al., 2006)	Fast-J	Wolke et al., 2012
M4	DE4	EU	WRF-CHEM	23 km	24	MEGAN	RADM2 modified (Forkel et al., 2015)	Fast-J	Grell et al., 2005; Forkel et al., 2014
M5	ES1	EU	WRF-CHEM	23 km	24	MEGAN	RADM2	Fast-J	Grell et al., 2005
M6	ES2a	EU	NMMB-BSC-CTM	0.20°	45	MEGAN	CB05 (Yarwood et al., 2005)	Fast-J	Jorba et al., 2012
M7	ES3	EU	WRF-CHEM	23 km	24	MEGAN	CBMZ (Zaveri and Peters, 1999)	Fast-J	Grell et al., 2005
M8	IT1	EU	WRF-CHEM	23 km	24	MEGAN	CBMZ	Fast-J	Grell et al., 2005
M9	IT2	EU	WRF-CHEM	23 km	24	MEGAN	RACM (Stockwell et al., 1997)	Fast-J	Grell et al., 2005
M10	NL2	EU	RACMO LOTOS-EUROS	0.5° × 0.25°	25	Beltman et al., 2013	CB-IV modified (Sauter et al., 2012)	Poppe et al., 1996	Sauter et al., 2012
M11	SI1	EU	WRF-CHEM	23 km	25	MEGAN	RADM2	Fast-J	Grell et al., 2005
M12	UK4	EU	MetUM-UKCA RAQ	0.22°	20	TNO	UKCA RAQ (Savage et al., 2013)	Fast-J	Savage et al., 2013
M13	CA2f	NA	GEM-MACH	15 km	20.66	BEIS	ADOM-II (Lurmann et al., 1986)	Dave, 1972	Makar et al., 2015a,b
M14	US6	NA	WRF-CMAQ	12 km	19	BEIS3.14	CB05-TU (Whitten et al., 2010; Sarwar et al., 2011)	Binkowski et al., 2007	Wong et al., 2012
M15	US7	NA	WRF-CHEM	36 km	55–60	MEGAN	MOZART (Emmons et al., 2010; Knote et al., 2013)	fTUV (Tie et al., 2003)	Grell et al., 2005
M16	US8	NA	WRF-CHEM	36 km	38	MEGAN	CB05	fTUV	Grell et al., 2005; Wang et al., 2014

Profil moyens journaliers des concentrations d'ozone observées et simulées

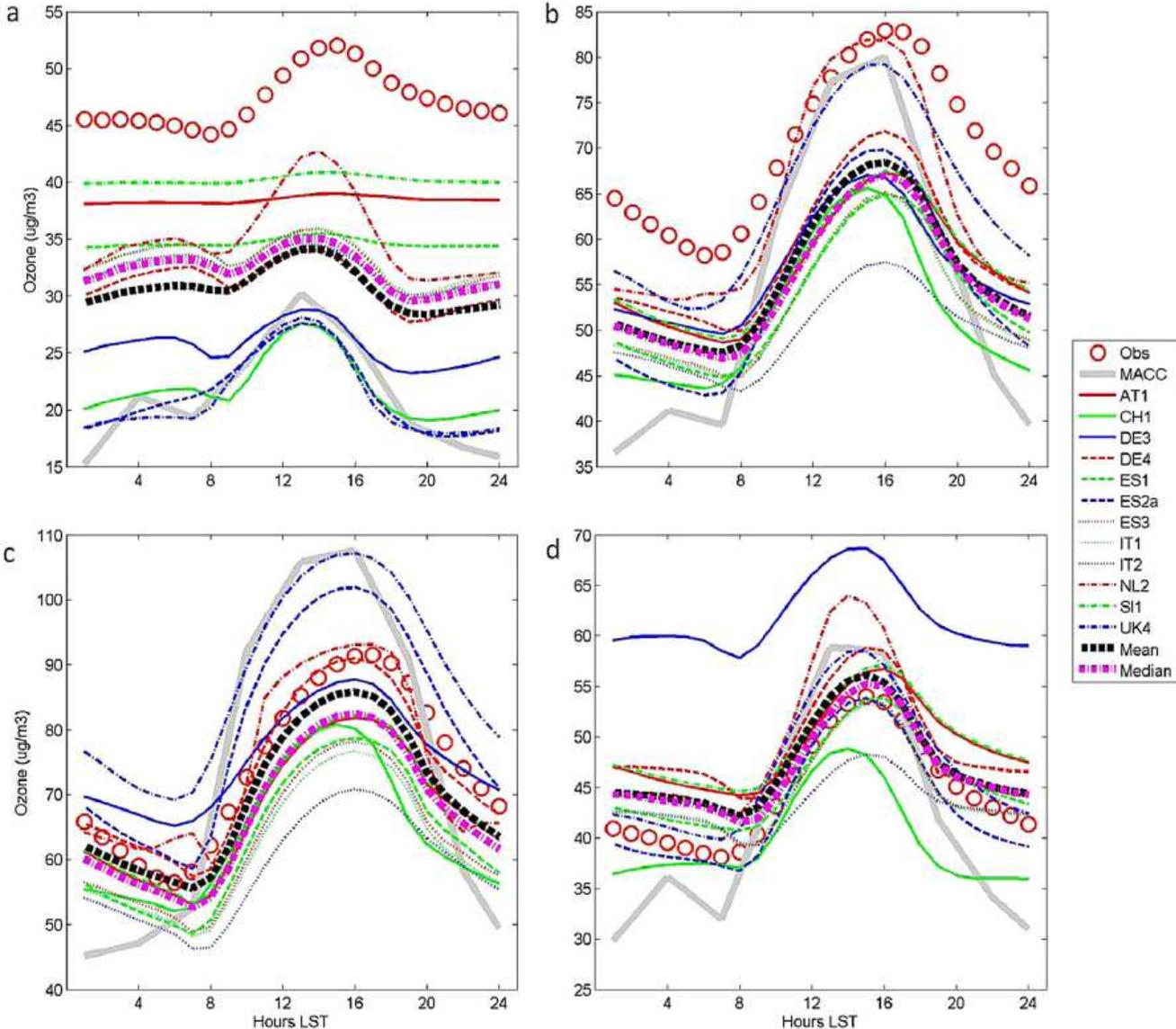


Fig. 7. Observed and simulated seasonal diurnal O_3 profiles in a) winter, b) spring, c) summer and d) autumn over EU2.

Exemple 2 : Simulation des concentrations de PM2.5

- **Objectif** : Quantifier les écarts entre les différents modèles sur les concentrations mensuelles de PM2.5 au sol

(Solazzo et al., 2012)

- **Configuration des modèles**

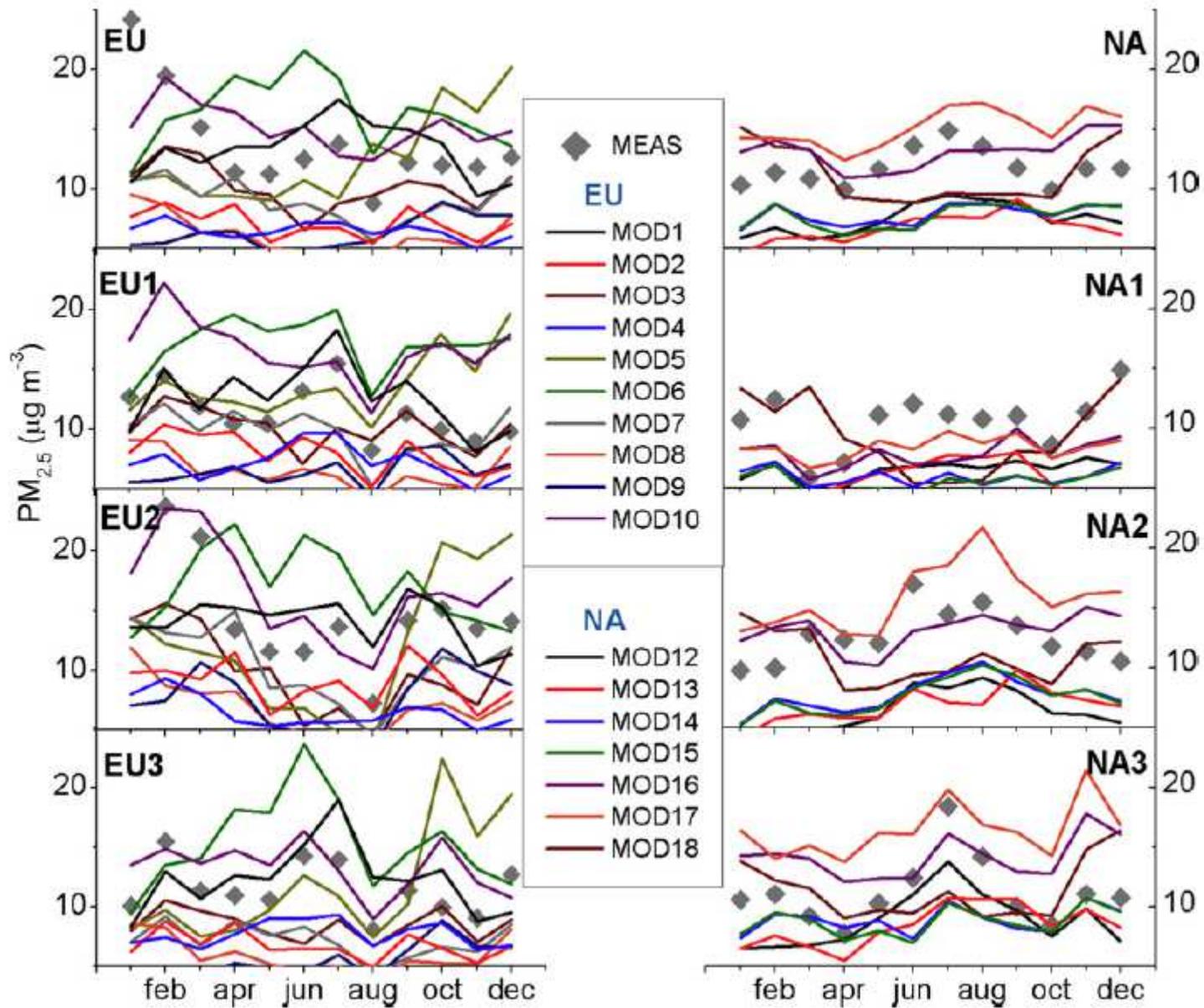
- **Domaine**

Europe et Etats Unis
Année 2010

Table 1
Summary of model main modules, resolution and data providers.

Model	Aerosol size	Inorganic module	Organic module	Sea salt module	Wet dep.	Dry dep.	Emi	BC	Horizontal and vertical resolution	Other
WRF (NA) MM5 (EU) Chimere	40 nm to 10 µm (8 bins)	ISORROPIA ^b	Pun et al. (2006); SOA isoprene chemistry	Monahan et al. (1986)	In cloud and sub cloud scavenging for gases and particles	Resistive (Seinfeld and Pandis, 2006)	Standard	Standard LMDZ-INCA	25 km; 9 levels from 20 m to 500 hPa)	Biogenic emissions from MEGAN ^f model
MM5 Polyphemus	0.01 µm–10 µm (5 bins)	ISORROPIA ^b	SuperSorgam (Kim et al., 2011)	Monahan et al. (1986)	Washout coefficient (with parameters from Loosmore and Cederwall, 2004)	Zhang et al. (2001)	Standard ^{ac}	Standard	24 km; 9 levels from surface to 1200	
WRF (NA) MM5 (EU) CAMx	PM _{2.5} PM _{2.5-10}	ISORROPIA ^b	SOAP semi-volatile scheme with aging SORGAM (Schell et al., 2001)	Emission input (Environ, 2010)	CAMx rainout and washout	Zhang et al. (2001) scheme for gases and particles	Standard	Standard	15 (12) km NA (EU); 26 (23) first: 40 (30) m NA (EU)	CB05 Chemical Mechanism. Biogenic emissions from MEGAN ^f model
COSMO Muscat	PM _{2.5} PM _{2.5-10}	Renner and Wolke (2010)	SORGAM (Schell et al., 2001)	Guelle et al. (2001)	Berge (1997)	Resistive (Seinfeld and Pandis, 2006)	Standard ^{ad}	Standard	24 km; 22 layers (first: 60 m)	Wolke et al. (2004)
ECMWF SILAM	PM _{2.5} and PM ₁₀ ; sea-salt – 5 bins from 0.01 to 30 µm	Updated DMAT model (Sofiev, 2000), includes SO ₄ , NO ₃ , NH ₄	None	SILAM native scheme (Sofiev et al., 2011)	Scavenging coefficient parameterization	Resistive (Seinfeld and Pandis, 2006)	Standard	Standard; own boundaries for sea-salt	24 km; 9 layers with varying thickness; top: 10 km	In-house biogenic emission inventory
MM5 DEHM	2 size bins (1 –2.5, 6–10 µm diameter). No particle dynamics.	Modified version of Strand and Hov (1996)	Similar to the EMEP model (Simpson et al., 2003).	1 size bin mean 6 µm diameter	In cloud, below-cloud scavenging coefficients (Christensen, 1997)	Resistive (Seinfeld and Pandis, 2006)	Several sources ^e	Nested in a hemispheric model	50 km; 29 layers, top: 100 hPa	Two-way nesting between hemispheric and NA/EU domains
WRF CMAQ	Trimodal size distribution (Binkowski and Roselle, 2003)	ISORROPIA ^b	Foley et al. (2010)	Kelly et al. (2010)	Derived from that of RADM (see Byun and Schere, 2006)	Resistance law concept (Byun and Schere, 2006)	EU: standard anthropogenic ^a NA: standard	Standard	12 km; 34 layers, first: 25 m, top: 50 hPa	
ECMWF LOTOS-EUROS	1 size bin (0 –2.5 µm); also 2.5–10 µm for sea-salt	ISORROPIA ^a	None	Monahan et al. (1986); Martensson et al. (2003)	Simpson et al. (2003)	Resistance approach; aerosol resistances following EDAC (Erisman et al., 1996)	Standard ^a	Standard	25 km; 4 layers (surface, boundary layer, 2 residual layers)	Forest fire emissions using data from FMI/Silam (Sofiev et al., 2009) Model description in (Schaap et al., 2008)
GEM AURAMS	0.01 µm–41 µm (diameter; 12 bins)	HETV (Makar et al., 2003) based on ISORROPIA ^b	Jiang (2003); 7 lumped VOC precursor species	Gong et al. (1997)	In-cloud and below-cloud scavenging for gases and particles (Gong et al., 2006)	Zhang et al. (2001)	Quasi-standard (same inventories, own processing); BEIS v3.09	Climatological profiles	45 km; 29 levels (first layer: 15 m; 14 in the first 2 km)	Explicit treatment of nucleation, condensation, coagulation, swelling, activation; ADOM-2 gas-phase mechanism
COSMO-CLM CMAQ	Trimodal size distribution (Binkowski and Roselle, 2003)	ISORROPIA ^b	SORGAM (Schell et al., 2001)	Wind speed driven (Monahan et al., 1986)	Byun and Schere (2006)	Resistive (Seinfeld and Pandis, 2006)	Standard ^a	Standard	24 km; 30 layers, first 36 m, top: 100 hPa	CBIV gas phase chemistry for Europe, and CB05 for NA. BEIS v3 model to calculate biogenic emissions
WRF WRF/Chem	3 modes (MADE, Ackermann et al., 1998)	Based on MARS and SCAPE (Binkowski and Shankar, 1995)	SORGAM (Schell et al., 2001)	Wind speed driven (GOCART model, Chin et al., 2002)	In cloud and sub cloud scavenging for gases and particles	Resistance approach (Wesely, 1989)	Standard ^a	Standard WRF/Chem BCs	22.5 km 36 layers	Online coupled with aerosol radiation feedback and indirect cloud effect. No fire emission

Profil moyens mensuels des concentrations de PM2.5 observés et simulés



En conclusion ...

- Les schémas chimiques disponibles sont ils acceptables ?
Pour l'ozone, et la pollution photo-oxydante en général : les schémas chimiques disponibles peuvent être utilisés avec un assez haut degré de confiance
Pour les phases condensées : des développements sont encore nécessaires
- Evolution des mécanismes chimiques :
 - Affinement des relations de structure/réactivité
 - Adaptation pour représenter la formation et l'évolution des les phases condensées (espèces hydrosolubles, peu volatiles...)
- Prospective en matière de schémas chimiques :
Mécanisme chimique unique pour représenter l'évolution des composés organiques dans les différentes phases