



HAL
open science

Modélisation des processus physico-chimiques nuageux : études de la réactivité de la matière organique

Yoann Long

► **To cite this version:**

Yoann Long. Modélisation des processus physico-chimiques nuageux : études de la réactivité de la matière organique. Sciences de la Terre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2012. Français. NNT : 2012CLF22276 . tel-00856269

HAL Id: tel-00856269

<https://theses.hal.science/tel-00856269>

Submitted on 30 Aug 2013

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

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

Numéro d'ordre: D.U. 2276

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N°728

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité: Physique de l'atmosphère

Par **LONG Yoann**

Diplômé du Master Physico-Chimie de l'Atmosphère et du Climat

**MODELISATION DES PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUES NUAGEUX:
ETUDES DE LA REACTIVITE DE LA MATIERE ORGANIQUE**

Soutenue publiquement le Vendredi 5 Octobre 2012, devant la commission d'examen.

Président

Andrea Flossmann Professeur
Université Blaise Pascal – Clermont - Ferrand II

Rapporteurs

Anne Monod Professeur
Université de Provence – Aix - Marseille I

Nathalie Huret Professeur
Université d'Orléans - Orléans

Examineurs

Maud Leriche Chargée de Recherche – CNRS
Université Paul Sabatier – Toulouse III

Luc Patryl Chercheur
Commissariat à l'Energie Atomique (CEA)

Directeurs de thèse

Nadine Chaumerliac Directeur de Recherche – CNRS
Université Blaise Pascal – Clermont - Ferrand II

Laurent Deguillaume Physicien - Adjoint – OPGC
Université Blaise Pascal – Clermont - Ferrand II

Invité

Gilles Mailhot Directeur de Recherche – CNRS
Université Blaise Pascal – Clermont - Ferrand II

Remerciements:

Comme indiqué dans ce titre, cette partie est dédiée aux remerciements. C'est un exercice difficile qui n'est pas exempt d'oublis, comme d'ailleurs tout à long du manuscrit, je m'en excuse par avance.

Tout d'abord, je tiens à remercier le directeur du LaMP, Wolfram Wobrock, pour m'avoir accueilli au sein de sa structure depuis le Master 2 jusqu'à mon année d'ATER.

Je remercie les membres de mon jury de thèse qui ont pris le temps de lire et de critiquer ce travail. Ils m'ont énormément apporté par leurs commentaires et leur expérience. Je remercie Nathalie Huret et Anne Monod pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse et d'en être les rapporteurs. Je remercie également Gilles Mailhot et Andrea Flossmann pour avoir accepté de siéger à mon jury de thèse. Au cours de ces quatre années de thèse, mes deux examinateurs : Maud Leriche et Luc Patryl ont su répondre à mes nombreuses questions. En particulier, Maud Leriche a été d'une grande disponibilité et a répondu largement à mes interrogations autour du modèle M2C2.

Sans ces deux personnes, cette thèse ne serait pas ce qu'elle est à ce jour. Je voudrais remercier sincèrement Laurent Deguillaume et Nadine Chaumerliac, mes deux encadrants de thèse, ou devrais-je dire mes deux sages-femmes. Ils ont été d'un grand secours lors des moments difficiles, ont su être à l'écoute et très disponibles tout à long de la réalisation de cette thèse. Ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'ils ont bien voulu me consacrer je leur adresse mes sincères remerciements. Sans eux, après quatre années de gestation, l'accouchement du manuscrit se serait probablement déroulé autrement, merci de l'avoir provoqué et par conséquent de m'avoir évité une césarienne!

Je remercie l'équipe du LPMM/SEESIB qui a contribué à ce travail. Ils ont réalisé un gros travail sur la partie expérimentale de cette thèse, c'est-à-dire les irradiations des échantillons, les analyses, etc. En particulier, je remercie Tiffany et Marcello pour le temps passé à manipuler et à comprendre le pourquoi du comment. Merci à Mickael et à Anne-Marie pour tout ce qu'ils m'ont apporté pendant et hors des horaires du labo, en particulier les bons moments passés sur la côte Sud australienne, entre deux apôtres parmi les 12.

J'ai également une pensée pour l'équipe du service informatique et administratif qui fait vraiment un super boulot : Sadrine, Sandra, Philippe, Florence, Cécile et nouvellement Edouard. Merci beaucoup!

Je salue toute l'équipe du bâtiment 5, les thésards qui ont partagé mon bureau : Cricri rugbywoman internationale, Elise, frileuse mais fan des Words Apart, Laurent « Toz » inconditionnel du public Erasmus. Les thésards du bureau d'à côté Carole, Aura et son alcool ... léger. Les autres thésards qui m'ont accompagnés: Bobo la côte Belge, Cécé miam-miam, Fred la moustache-trans-genre, Guéno le petit breton, Manu le grand normand. Bien entendu les permanents ou non : Olivier spécialiste de l'hydrothérapie, Marie spécialiste politique, Guillaume spécialiste Manchester U, Fred spécialiste all-in. Une pensée pour toutes les personnes qui ont déambulé ou qui traînent encore leurs guêtres dans les couloirs du LaMP et en particulier dans les salles de pause: Guillaume, Thétché, Aurélie, François, Yahia, Régis, ... et tous les autres. Merci

pour m'avoir supporté tout au long de cette thèse je vous souhaite beaucoup de bonheur dans vos futurs projets.

Une pensée à tous les foteux du Labo, sans les « énumérer » je les remercie tous de m'avoir permis d'extérioriser « l'animal » notamment dans les périodes les plus rudes de cette thèse. Un rapport d'une heure de foot pour deux heures de bières, le dosage parfait.

Je remercie les Cerdistes, leurs soirées, leurs retards : Fred A., Fred L., Gaëlle B., Hélène Q., Jojo, Manu B., Paulo, Rohen et bien entendu l'ensemble des Mouches (comment les oublier celles-là !). Une dédicace à Nunu et son flair légendaire pour avoir suivi avec attention l'évolution de la population féminine Cerdiste. A toutes ces personnes, je leur adresse un « Allahi kemmel bi kheir ».

Comment oublier « Blue Gin » et ses solos endiablés. Merci à Perrine, Philippe, Alex et Seb pour tous les bons moments passés ensemble sur scène et en répèt. Un hommage à Sam précédent guitariste et nouvellement papa ; à Gabi, et bonne chance aux deux nouveaux musiciens !

Il ne reste plus que quelques paragraphes pour le lecteur soucieux de lire de la science plutôt que des remerciements.

J'ai une pensée amicale pour les anciens Aixois dont certains y sont soit revenu soit n'y sont jamais parti (saleté de « y » auvergnat) : Chris Matter, Le Loic, Grand Yo, Maria, Sam et Lolo. Ils ont tous su être là dans les bons (jours de pastaga) comme dans les mauvais moments (sans pastaga pardi)!

Merci à tous mes potes grimpeurs qui m'ont initié à l'alpi et autres voies "durrrrrrrro de la muerte". Je remercie particulièrement Sven pour ses nombreuses sorties et sa bonne humeur intarissable.

Merci à mes parents et ma frangine, ils n'ont jamais trop compris ni la physique et ni la chimie ni ce que je faisais depuis déjà quelques années mais ils m'ont toujours soutenu et aidé.

A celle qui partage ma vie et mon appart (depuis peu), non pas le chat mais Catherine. Elle m'a supporté pendant toutes ses années clermontoises et j'espère que ça continuera ailleurs.

Table des Matières

Introduction	1
Chapitre 1. Les COV et l'atmosphère nuageuse.....	5
1.1. Les COV en phase gazeuse	5
1.1.1. Les sources de COV	6
1.1.2. Réactivité des COV en phase gazeuse	7
1.2. Solubilité des COV	10
1.3. Les COV dans la phase aqueuse du nuage.....	13
1.3.1. Caractérisation des COV en phase aqueuse.....	13
1.3.2. Réactivité des COV en phase aqueuse.....	19
1.3.3. Modélisation des COV dans le nuage.....	28
1.4. Conclusions.....	32
Chapitre 2. Le modèle M2C2 (Model of Multiphase Cloud Chemistry)	33
2.1. Le modèle M2C2: les mécanismes chimiques	34
2.1.1. Le mécanisme chimique en phase gazeuse	34
2.1.2. Le mécanisme chimique en phase aqueuse.....	35
2.2. Le modèle M2C2: les processus microphysiques	45
2.2.1. Processus microphysiques en phase liquide	45
2.2.2. Processus microphysiques en phase mixte.....	47
2.3. Le modèle M2C2: le couplage chimie et microphysique	54
2.3.1. Incorporation des gaz dans un nuage chaud	54
2.3.2. Incorporation des gaz dans un nuage mixte	58
2.4. Conclusion.....	66
Chapitre 3. Le modèle M2C2: applications et développements	67
3.1. Application du modèle M2C2 à un nuage mixte.....	67
3.2. Calibration du mécanisme chimique en phase aqueuse dans M2C2	86
3.2.1. Expériences d'irradiation	87
3.2.2. Modélisation des conditions d'irradiation avec M2C2	89
3.2.3. Comparaisons des mesures avec les résultats du modèle M2C2.....	91
3.2.4. Conclusion.....	107
3.3. Développement du mécanisme chimique en phase aqueuse des COV à 2 atomes de carbone 108	
3.3.1. Construction des voies réactionnelles.....	109
3.3.2. Estimation des données expérimentales manquantes.....	114
3.3.3. Réduction du mécanisme chimique.....	116
3.4. Validation du mécanisme des COV à 2 atomes de carbone	118
3.4.1. Conditions initiales des simulations.....	118
3.4.2. Etude du scénario urbain	123
3.4.3. Influence des COV sur la chimie des H _x O _y et du fer	125
3.4.4. Etude de l'oxydation des COV en phase aqueuse.....	129
Conclusions et perspectives	135
Références bibliographiques.....	139
Annexes.....	161

Liste des Figures

Figure 1: Schéma simplifié des voies d'oxydation de la matière organique par le radical HO• en phase gazeuse (Hallquist et al., 2009).....	8
Figure 2: Principales réactions d'oxydation par le radical hydroxyle se déroulant en phase gazeuse et aqueuse pour des COV à deux atomes de carbone (d'après Ervens et al., 2004b).....	12
Figure 3: Distribution des acides carboxyliques majoritairement présents et détectés dans la phase aqueuse du nuage en fonction de l'origine des masses d'air échantillonnées (Charbouillot, 2011).....	16
Figure 4: Distribution des aldéhydes majoritairement présents et détectés dans la phase aqueuse des nuages en fonction de l'origine des masses d'air échantillonnées (Charbouillot, 2011).....	17
Figure 5: Processus d'oxydation des composés organiques à deux atomes de carbone en phase gazeuse et aqueuse, et échanges de matière entre les deux phases, d'après Ervens et al. (2008). LMC: Large Multifonctionnal Compounds.....	19
Figure 6: Réactions chimiques possibles de formation de composés LMC en phase gazeuse et aqueuse (via catalyse acide) d'après Hallquist et al. (2009).....	26
Figure 7: Processus de transfert de COV en phase gazeuse (g) vers la phase aqueuse (aq) et mécanismes possibles de dégradation des COV(aq): les voies d'oxydation conduisant à la formation d'acides organiques et la formation d'AOS par oligomérisation et condensation de composés peu volatils. Les flèches en rouge indiquent les processus étudiés durant cette thèse.....	32
Figure 8: Réactions d'oxydation à partir d'un COV, intermédiaires réactionnels associés et produits de dégradation de première génération considérés dans le mécanisme chimique MCM (d'après Saunders et al., 2003).....	34
Figure 9: Schéma simplifié des mécanismes chimiques et de transfert des composés de type H _x O _y (HO _x + H ₂ O ₂) entre les différentes phases du nuage, considérés dans le module de chimie de M2C2, fondés sur l'état des connaissances actuelles (Deguillaume et al., 2010).....	36
Figure 10: Distribution en % en fonction du pH des complexes aqueux du Fe(III) en solution selon les équilibres de complexation (14).	37
Figure 11: Schéma de la décomposition photolytique de l'acide oxalique (Ox) par le Fe(III) et formation de H ₂ O ₂ , n correspond au nombre de ligands organiques susceptibles d'être complexés par le Fe(III) (d'après Zuo and Hoigné, 1992).....	38
Figure 12: Répartition des complexes Fe(III) - oxalate en fonction du pH et de la concentration en oxalate dans le milieu aqueux: 3 10 ⁻³ M (traits pleins, Jeong and Yoon, 2005) et 3 10 ⁻⁶ M (traits pointillés). La concentration en Fe(III) est constante (7.5 10 ⁻⁶ M).	40
Figure 13: Réactions chimiques (traits pleins) impliquant les hydroperoxydes considérés dans M2C2, R = CH ₃ ou CH ₃ (OH), les traits en pointillés correspondent aux transferts de masse entre phases gazeuse et aqueuse	44
Figure 14: Résumé des interactions entre les différents types d'hydrométéores dans un nuage mixte: c = gouttelettes de nuage, r = gouttes de pluie; i = glace primaire, s = neige, gp = neige roulée. N représente la concentration en nombre et q le rapport de mélange des hydrométéores.	47
Figure 15: Processus physico-chimiques limitants du transfert air/gouttelette pour une gouttelette de rayon a considérés dans M2C2 (Schwartz, 1986).	55
Figure 16: Schéma d'incorporation des gaz dans les cristaux de glace; d'après Yin et al. (2002).....	59
Figure 17: Schéma du dispositif expérimental constitué d'une lampe xénon de 200 W (1), le faisceau émis est réfléchi verticalement par un miroir (2) permettant l'irradiation du réacteur (3) constitué d'un filtre en pyrex. L'enceinte est réfrigérée par circulation d'eau thermostatée.....	87
Figure 18: Structure moléculaire de la ferrocène.	88
Figure 19: Spectre d'émission de la lampe utilisée pour l'irradiation des expériences du Tableau 9 (en rouge), les courbes bleues représentent le flux actinique utilisé dans le modèle TUV pour calculer les taux de photolyse. Les valeurs du flux actinique avant 250 et après 600 nm sont supposées nulles dans le modèle.	90

Figure 20: Principales voies réactionnelles impliquant la chimie des H_xO_y et du fer. Les voies numérotées représentent les voies majoritaires de production/destruction des différentes espèces considérées.	92
Figure 21: Evolutions temporelles des rapports de concentrations C/C_0 (C_0 : concentration initiale en M; C: concentration en M) pour H_2O_2 , Fe(II), observées en laboratoire (courbe en rouge) et simulées par le modèle M2C2 (H_2O_2 , Fe(II) et également Fe(III) et HO^\bullet). Le début de l'irradiation est indiqué sur la figure par le trait en pointillés. Les barres d'erreurs représentées sur les courbes expérimentales ont été obtenues en répétant les expériences trois fois. L'enveloppe grisée rend compte des tests de sensibilité de $\pm 10\%$ sur les concentrations initiales de chacun des composés.	93
Figure 22: Evolutions temporelles des concentrations de HO_2^\bullet/O_2^\bullet en μM . Le début de l'irradiation est indiquée sur la figure supérieure par le trait en pointillés. L'enveloppe grisée rend compte des tests de sensibilité de $\pm 10\%$ sur les concentrations initiales de chacun des composés. Dessous, sont présentées les évolutions temporelles des taux de destruction et de production principaux pour H_2O_2 , Fe(II) et HO^\bullet exprimés en $(M.s^{-1})$	95
Figure 23: Répartition en fonction du temps au cours des simulations des expériences 4 et 5 des différentes formes de l'oxalate: l'oxalate libre et ses complexes avec le fer (le complexe $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ est négligeable dans nos conditions), pour les tests de sensibilité effectués sur les concentrations initiales des espèces chimiques ($\pm 10\%$). Il n'existe pas de puits par photodégradation du complexe $Fe(C_2O_4)^+$. Le début de l'irradiation est indiqué par le trait en pointillés.	96
Figure 24: Distribution des complexes fer/oxalate en fonction du pH pour des concentrations en Fe(III) et en oxalate respectivement de 6 et 10 μM	97
Figure 25: Evolutions temporelles des rapports de concentrations C/C_0 (C_0 : concentration initiale en M, C: concentration en M) pour H_2O_2 , Fe(II), l'oxalate mesurées en laboratoire (courbe en rouge) et simulées par le modèle M2C2 pour les expériences 4 et 5 sans considérer la photolyse du complexe $[Fe(C_2O_4)]^+$. Les valeurs concentrations simulées du radical HO^\bullet et du Fe(III) sont également indiquées. Les barres d'erreurs représentées sur les courbes expérimentales ont été obtenues en répétant les expériences trois fois. L'enveloppe grisée rend compte des tests de sensibilité de $\pm 10\%$ sur les concentrations initiales de chacun des composés. Le début de l'irradiation est indiqué sur la figure par le trait en pointillés.	100
Figure 26: Même légende que la Figure 25 en considérant dans ce cas la photolyse du complexe $[Fe(C_2O_4)]^+$ dans le modèle M2C2.	101
Figure 27: Evolutions temporelles des rapports C/C_0 (C_0 : concentration initiale en M et C: concentration en M) pour H_2O_2 et le formiate mesurées en laboratoire (courbe en rouge et symboles) et simulées par le modèle M2C2. Les valeurs des concentrations simulées du radical HO^\bullet sont également indiquées. Les barres d'erreurs représentées sur les courbes expérimentales ont été obtenues en répétant les expériences trois fois. L'enveloppe grisée rend compte des tests de sensibilité de $\pm 10\%$ sur les concentrations initiales de chacun des composés et en considérant l'incertitude sur le pH de la solution ($pH = 3.3 \pm 0.2$). Le début de l'irradiation est indiqué par le trait en pointillés.	103
Figure 28: Evolutions temporelles des rapports C/C_0 (C_0 : concentration initiale en M; C: concentration en M) pour H_2O_2 , Fe(II), le formiate mesurées en laboratoire (courbe en rouge et symboles) et simulées par le modèle M2C2. Les valeurs concentrations simulées du radical HO^\bullet et du Fe(III) sont également indiquées. L'irradiation débute après 2900 s. Les barres d'erreurs représentées sur les courbes expérimentales ont été obtenues en répétant les expériences trois fois. L'enveloppe grisée rend compte des tests de sensibilité de $\pm 10\%$ sur les concentrations initiales de chacun des composés et en considérant l'incertitude sur le pH de la solution ($pH = 3.7 \pm 0.4$).	105
Figure 29: Evolutions temporelles des taux de destruction et de production majeurs (en $M.s^{-1}$) pour le radical HO^\bullet simulées par le modèle pour l'expérience 7, la flèche en pointillé indique le début de l'irradiation.	106
Figure 30: Schéma simplifié du mécanisme d'oxydation des composés organiques à deux atomes de carbone considéré dans M2C2; un cadre jaune indique un transfert de masse depuis la phase gaz, les équilibres d'hydratation et acido-basiques sont indiqués par une double flèche.	108
Figure 31: Evolution temporelle des concentrations du radical HO^\bullet en phase gazeuse dans le cas des mécanismes C1 (a) et C2 (b), avec mise à jour des flux actiniques pour différents scénarios chimiques (urbain, rural et marin). Les traits en pointillés indiquent les anciennes valeurs de concentrations obtenues par Deguillaume et al. (2004).	121

Figure 32: Evolutions temporelles des concentrations chimiques du radical HO• en phase aqueuse pour différents scénarios dans le cas d'une chimie organique en C1 (a) et C2 (b).	122
Figure 33: Evolutions temporelles des concentrations gazeuse (a) et aqueuse (b) du radical NO ₃ • pour différents scénarios dans le cas d'une chimie organique C1 (en traits pointillés) et C2 (en traits pleins).	123
Figure 34: Sources et puits majoritaires pour le radical HO• en phase aqueuse dans le cas d'un scénario urbain, dans le cas d'une chimie en C1 (a), en C2 (b) en fonction du temps (partie supérieure). Détails des contributions relatives des sources et des puits en % à midi le 3 ^{ième} jour (partie inférieure).	124
Figure 35: Evolutions temporelles de H ₂ O ₂ et de HO ₂ •/O ₂ • en phase aqueuse dans le cas d'un scénario urbain pour une chimie C1 (traits pointillés) et C2 (traits pleins).	126
Figure 36: Sources et des puits majoritaires de H ₂ O ₂ en phase aqueuse dans le cas d'un scénario urbain, dans le cas d'une chimie en C1 (a), en C2 (b) en fonction du temps (partie supérieure). Détails des contributions relatives des sources et des puits en % à midi le 3 ^{ième} jour (partie inférieure).	127
Figure 37: Evolution des concentrations (M) du fer en phase aqueuse sous ses différentes formes chimiques pour les cas C1 à gauche et C2 à droite.	128
Figure 38: Evolution temporelle de la concentration en phase aqueuse de l'acide oxalique, a) d'après Ervens et al. (2003a) en traits pleins (scénario urbain), en tirets (scénario rural) et en pointillés (scénario marin), b) d'après nos résultats obtenus pour l'acide oxalique total (i.e. à l'état libre et complexé par le fer) dans le cas d'un scénario urbain.	129
Figure 39: Schéma simplifié du mécanisme d'oxydation des composés organiques à deux atomes de carbone dans M2C2; un cadre jaune indique un transfert de masse depuis la phase gaz.	130
Figure 40: Participation en fonction du temps des espèces organiques à deux atomes de carbone au puits COV_C2 pour le radical HO• décrit dans la Figure 34.	130
Figure 41: Evolutions temporelles des concentrations en phase aqueuse des différents alcools, aldéhydes et acides carboxyliques (M) pour le scénario urbain et une chimie C2 (a). Les flux de production et de destruction (molec.cm ⁻³ .s ⁻¹) de trois espèces (éthylène glycol, glyoxal et acide glyoxylique) en fonction du temps sont également présentés (b).	131

Liste des Tableaux

Tableau 1: Valeurs de constantes de Henry à 298K et de dépendances en température pour quelques COV hydrosolubles. Les zones grisées indiquent les COV présents sur la Figure 2.....	11
Tableau 2: Concentrations des acides carboxyliques majeurs de la phase aqueuse des nuages mesurés lors de différentes campagnes de mesures. ^a : Löflund et al. (2002); ^b : Decesari et al. (2005); ^c : Watanabe et al. (2001); ^d : Munger et al. (1989).....	15
Tableau 3: Concentration en formaldéhyde mesuré dans l'eau nuageuse sur différents sites d'échantillonnage sous conditions environnementales variables.....	17
Tableau 4: Valeurs des coefficients a, b, c, d utilisés dans la formule de la masse (kg) des cristaux, définie par aD^b , de la vitesse de chute ($m.s^{-1}$) définie par $cD^d(\rho_0/\rho_a)^{0.4}$, en fonction du diamètre (D) des cristaux sphériques et non-sphériques. D'après Barthe et al. (2005) et Lafore et al. (1998).....	48
Tableau 5: Valeurs des facteurs de ventilation utilisés dans M2C2 pour la glace primaire (Hall et Pruppacher, 1977), la neige (Beard et Pruppacher, 1971) et la neige roulée (Thorpe et Mason, 1966) et de capacité électrique (Lafore et al., 1998).....	50
Tableau 6: Facteur d'efficacité de collection E_{jk} entre un hydrométéore "j" et "k" utilisé dans M2C2; ^a : Rutledge et Hobbs (1983); ^b : Rutledge et Hobbs (1984); ^c : Ikawa et Saito (1991); ^d : Fletcher (1962); Mizuno et al. (1994); Ikawa et Saito (1991); ^e : Reisner et al. (1998).....	51
Tableau 7: Coefficient d'accommodation pour quelques espèces d'intérêt atmosphérique. *Estimation à partir de l'article Lelieveld et Crutzen (1991).....	56
Tableau 8: Paramètres a et b dans l'équation du coefficient de rétention R_c considérés dans M2C2 selon l'équation (54).....	60
Tableau 9: Concentrations et pH utilisés des solutions synthétiques irradiées en laboratoire.....	89
Tableau 10: Constantes de photolyse simulées pour les réactions de photolyse prises en compte dans M2C2.	91
Tableau 11: Coefficient d'absorption molaire (en $M^{-1}.cm^{-1}$) du complexe $Fe(C_2O_4)^+$	98
Tableau 12: Rendements quantiques de la formation de Fe(II) calculés pour différentes longueurs d'onde (296, 313 et 365 nm).	98
Tableau 13: Constante de photolyse simulée par M2C2.	99
Tableau 14: Comparaison des différentes constantes cinétiques et de leur dépendance en température pour la réaction entre la forme basique $CHO(O^-)$ de l'acide formique et le radical HO^\bullet , existante dans le modèle M2C2 (Chin et Wine, 1994) et celle mesurée en laboratoire à 25°C.	104
Tableau 15: Valeurs des constantes cinétiques pour la réaction d'élimination d'un radical HO_2^\bullet/O_2^\bullet en fonction de la nature des groupements R et R' d'après Bothe et al. (1978a).	110
Tableau 16: Valeur de la constante cinétique pour la réaction d'élimination d'un radical HO_2^\bullet/O_2^\bullet pour l'hydroxy peroxy.....	111
Tableau 17: Evaluation des constantes cinétiques k dans CAPRAM d'après Herrmann et Zellner (1998) [a], et mesurées par De Semainville et al. (2007) [b].....	115
Tableau 18: Analogies réactionnelles réalisées pour le mécanisme en C2 dans le modèle M2C2, les fonctions les plus réactives permettant l'analogie sont indiquées en rouge.	115
Tableau 19: Exemple d'analogie sur la constante de dissociation acido-basique du peroxy $CH_2(OO^\bullet)CO(OH)$ issu de l'oxydation de l'acide acétique $CH_3CO(OH)$	116
Tableau 20: Initialisation chimique pour les différents scénarios considérés en phase gazeuse (g) (ppb) et aqueuse (aq) (M) dans le cas d'un mécanisme chimique à un atome de carbone (C1, en blanc) ainsi que les espèces chimiques nouvellement initialisées dans le cas d'un mécanisme à deux atomes de carbone (C2, en orange).....	119
Tableau 21: Flux d'émission des composés chimiques en phase gazeuse ($molec.cm^{-3}.s^{-1}$) issues d'Ervens et al. (2003a).....	120
Tableau 22: Vitesses de dépôts des composés chimiques en phase gazeuse (s^{-1}) issues d'Ervens et al. (2003a).	120

Tableau 23: Comparaison des taux de photolyse J (s^{-1}) pour les réactions photochimiques en phase aqueuse considérées dans M2C2 (valeurs calculées à midi)..... 121

INTRODUCTION

Dans l'atmosphère, la matière organique sous forme de particules d'aérosol et/ou de Composés Organiques Volatils (COV) est omniprésente et joue un rôle important à la fois à l'échelle globale, par son action sur le bilan radiatif de la Terre, et à l'échelle locale, par son impact sur la santé publique notamment dans les zones fortement polluées (IPCC, 2007). A l'échelle du globe, il n'y a que 20% de la masse organique présente dans l'atmosphère qui est primaire, c'est-à-dire directement émise depuis la surface du sol (Kanakidou et al., 2005; Spracklen et al., 2011). La seconde fraction, majoritaire (80%), peut résulter, en phase gazeuse, d'une part des processus de conversion gaz-particule tels que la nucléation et/ou la condensation et d'autre part des processus chimiques impliquant les COV. Ces derniers produisent des composés généralement peu volatils, ils sont absorbés sur les aérosols préexistants (Odum et al., 1996; Pankow, 1994). On parle alors d'Aérosols Organiques Secondaires (AOS). Cependant, ces processus « traditionnels » de formation d'AOS ne sont pas en mesure d'expliquer la totalité de la fraction organique des aérosols observés (Jimenez et al., 2009).

La présence de fonctions polaires confère aux COV oxydés une solubilité accrue par rapport à leurs précurseurs primaires. Ils peuvent alors être dissous dans les phases condensées de l'eau atmosphérique puis transformés (Ip et al., 2009; Monod et Carlier, 1999; Saxena et Hildemann, 1996). Dès les années 2000, la communauté scientifique s'est attachée à évaluer le rôle des processus d'oxydation en phase aqueuse des COV dissous dans la phase liquide atmosphérique sur la formation d'AOS. Blando et Turpin (2000) ont proposé que les produits d'oxydation des COV en phase aqueuse pouvaient condenser sur la phase particulaire lors de l'évaporation des gouttelettes de nuage. Plus récemment, des études ont montré que la phase aqueuse du nuage était favorable à la formation de composés de plus haut poids moléculaire à partir des COV dissous (Ervens et al., 2011; Lim et al., 2010; Perri et al., 2010; Tan et al., 2012; Volkamer et al., 2007).

A ce jour plus de 10000 COV différents ont été identifiés dans l'atmosphère (Goldstein et Galbally, 2007). Chacun d'entre eux a des propriétés physico-chimiques variées (solubilité, volatilité, réactivité, ...), souvent mal documentées pour les composés multifonctionnels (Aumont et al., 2000; Raventos-Duran et al., 2010). De plus, les phases condensées nuageuses représentent un milieu réactif dans lequel les processus chimiques et microphysiques peuvent influencer la distribution des composés organiques dans l'atmosphère (Seinfeld et Pandis, 2006). Il est donc parfois difficile d'évaluer la participation des COV dissous à la formation d'AOS. Afin d'appréhender la complexité des processus physico-chimiques mis en jeu, trois approches ont été expérimentées.

La première approche est la mesure en laboratoire. Elle documente et quantifie de manière précise et dans des conditions contrôlées (pH, température, ...) les échanges entre phases (constantes de Henry, coefficient d'accommodation, ...) et la réactivité chimique des composés organiques (taux de photolyse, constantes cinétiques, constantes d'équilibre, de dissociation et d'hydratation, etc.). Ces mesures chimiques en laboratoire sont précieuses car elles

Introduction

documentent les voies réactionnelles d'un grand nombre de composés présents dans l'atmosphère (Herrmann et al., 2010). Cependant, cette approche souvent éloignée des conditions environnementales réelles ne permet pas d'étudier, dans son ensemble, la chimie multiphase qui se déroule en milieu nuageux.

La deuxième approche est l'échantillonnage sur le terrain. Elle aide à comprendre les processus chimiques à travers des mesures météorologiques, microphysiques et chimiques simultanées. Des campagnes de mesures intensives telles que ICARTT (*International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation*, Fehsenfeld et al., 2006) ou FEBUKO (*Field Investigations of Budgets and Conversions of Particle Phase Organics in Tropospheric Cloud Processes*, Herrmann et al., 2005b) ont contribué à une meilleure connaissance de la composition chimique en phase gazeuse, liquide et particulaire. Cependant, les mesures *in situ* ne sont pas toujours adéquates pour fournir des informations sur les processus physico-chimiques dont les temps caractéristiques sont inférieurs au pas de temps d'échantillonnage, ni sur la distribution spatiale des concentrations des polluants.

La dernière approche est la modélisation qui représente d'une façon paramétrée les propriétés physiques et chimiques d'un nuage. Bien que théoriques, ces modèles sont le reflet des connaissances scientifiques actuelles du milieu atmosphérique et permettent:

- d'étudier les interactions entre processus microphysiques, chimiques, dynamiques et radiatifs;
- de quantifier les voies réactionnelles prépondérantes responsables de l'évolution des composés chimiques;
- de suivre l'effet des forçages environnementaux sur la chimie multiphase *via* des analyses de sensibilité.

L'outil numérique utilise en entrée les bases de données produites à l'aide des mesures de laboratoire ainsi que des initialisations microphysiques et chimiques provenant des mesures *in situ* (propriétés physiques et chimiques des aérosols, concentrations chimiques, paramètres météorologiques, propriétés microphysiques des nuages avec les distributions en nombre et en masse des aérosols et des hydrométéores, leurs formes), pour ensuite étudier les interactions complexes entre les différents processus. Le modèle permet ainsi d'intégrer les données de laboratoire et d'aider à l'interprétation des mesures *in situ*. En cela, il fait le lien entre les mesures de laboratoire et celles de terrain.

La synergie de ces trois approches conduit au développement de mécanismes multiphases, synthèses des connaissances scientifiques sur la chimie du nuage. Initialement, ces mécanismes sont dérivés de mécanismes en phase gazeuse réduits (Jacob, 1986; Liu et Seidl, 1998; Matthijsen et al., 1998; Walcek et al., 1997). Cependant, la phase liquide génère des voies réactionnelles plus rapides et plus nombreuses avec des composés intermédiaires parfois très réactifs qui rendent le développement et la réduction des mécanismes plus complexes qu'en phase gazeuse. Il n'y a que très récemment que la communauté scientifique s'est penchée sur la formalisation de la réactivité se déroulant en phase aqueuse (Cooper et al., 2009). Ceci a entraîné l'élaboration de mécanismes chimiques d'oxydation en phase aqueuse de plus en plus explicites sur un nombre croissant de COV différents (Herrmann et al., 2005a, 2010).

C'est dans ce contexte scientifique que s'inscrit cette thèse. L'objectif majeur est d'évaluer la contribution des processus physico-chimiques sur la redistribution des COV. Plus précisément,

le modèle M2C2 (Model of Multiphase Cloud Chemistry) précédemment développé par Leriche et al. (2000, 2001, 2003, 2007), Deguillaume et al. (2004, 2005a) et Champeau (2007) a été utilisé. Les améliorations du modèle M2C2 répondent à la nécessité d'un couplage simultané entre une chimie multiphase explicite et une microphysique détaillée soulignée par Pandis et Seinfeld (1989) afin de comprendre les processus physico-chimiques du milieu nuageux. Pour étudier la chimie des COV en phase aqueuse, cet outil offre aussi l'avantage de pouvoir individualiser et analyser les nombreuses voies réactionnelles.

Cette thèse s'organise en trois chapitres. Le premier est un chapitre bibliographique qui décrit brièvement les COV dans l'atmosphère nuageuse: leur caractérisation, leur réactivité puis leur modélisation en considérant les interactions entre la chimie multiphase et les processus microphysiques en phase mixte.

Le deuxième chapitre présente l'état de l'art du modèle M2C2. Ce chapitre est divisé en trois parties: une description des mécanismes chimiques dans ce modèle, suivie d'une présentation des processus microphysiques considérés dans le modèle pour les nuages mixtes notamment. La dernière partie présente le couplage entre processus microphysiques et chimie multiphase de M2C2.

Le troisième chapitre fournit les résultats obtenus au cours de cette thèse avec deux objectifs essentiels d'une part la finalisation et la validation du modèle M2C2 couplant microphysique glacée et chimie à un atome de carbone, d'autre part le développement du mécanisme chimique à deux atomes de carbone. En premier lieu, l'influence des processus microphysiques en phase mixte et notamment la prise en compte de la morphologie complexe des cristaux de glace sur les teneurs gazeuses de certains composés chimiques cibles (acides forts, oxydants et COV) sont étudiés dans le cadre d'un événement nuageux simulé. Cette étude répond au premier objectif de cette thèse et a fait l'objet d'une publication dans *Atmospheric Research* (Long et al., 2010).

En second lieu, une comparaison entre modèle et mesures en laboratoire a été réalisée sur des expériences contrôlées afin de calibrer le mécanisme chimique du modèle M2C2 à un atome de carbone. Les développements d'une chimie des COV à deux atomes de carbone sont présentés avec un certain nombre de nouvelles hypothèses fondées sur des analyses en laboratoire. Elles différencient le mécanisme M2C2 par rapport au mécanisme CAPRAM¹, aussi par l'existence de nouvelles voies réactionnelles et constantes cinétiques disponibles dans la littérature. Ce nouveau mécanisme est testé sur un ensemble de scénarios, comportant différentes conditions de pollution (urbain, rural et marin) pour analyser en détail le rôle des voies réactionnelles des COV en phase aqueuse sur les radicaux et sur la production d'acides organiques.

La dernière partie fait le bilan de ce travail qui peut servir de base pour de nouvelles voies d'exploration de l'outil de modélisation de la physicochimie des nuages, M2C2.

¹ *Chemical Aqueous Phase Radical Mechanism*

Chapitre 1. LES COV ET L'ATMOSPHERE NUAGEUSE

Les COV sont au cœur des problèmes de qualité de l'air (Monks et al., 2009); ils réagissent avec les oxydes d'azote (NO_x) en présence de rayonnement solaire pour générer de l'ozone (O_3) et d'autres composés photo-oxydants. Ils s'oxydent pour former de nouveaux composés organiques de poids moléculaire plus élevé. Ces derniers peuvent éventuellement condenser pour produire des Aérosols Organiques Secondaires ou AOS (Hallquist et al., 2009). Seule une faible fraction des réactions de dégradation des COV a été étudiée expérimentalement (Goldstein et Galbally, 2007). Les cinétiques et les produits de dégradation des COV les plus simples (méthane, éthane, éthylène, méthanol, acétaldéhyde, acétone et éther de diméthyle) sont documentés (Atkinson et al., 2006). Le grand nombre de ces composés (entre 10^4 à 10^5 selon Goldstein et Galbally, 2007) et leur réactivité par des voies de dégradation et d'oxydation complexes rendent leur étude encore sujette à de grandes incertitudes, notamment en ce qui concerne leur devenir dans le nuage.

L'objectif de ce chapitre est de présenter la réactivité des COV en phase gazeuse, puis d'étudier comment la présence de nuage peut modifier cette réactivité pour les plus solubles d'entre eux. Les études les plus récentes de ces composés organiques et de leur comportement en présence de nuage, essentiellement fondées sur l'élaboration de mécanismes chimiques intégrant les données de cinétiques réactionnelles mesurées en laboratoire seront discutées. Ces mécanismes sont testés et comparés dans des modèles de chimie des nuages et un état de l'art de ces différents modèles sera présenté dans la section 1.3.3.

1.1. LES COV EN PHASE GAZEUSE

Les COV peuvent se classer suivant leurs fonctions oxygénées chimiques qui vont en partie contrôler leur réactivité: aldéhydes, cétones, acides (di-) carboxyliques, alcools; ces composés représentent une fraction importante de la matière organique sans le méthane (Colomb et al., 2006; Müller et al., 2006; Singh et al., 2001, 2004).

Les COV sont essentiellement émis sous forme d'hydrocarbures (alcanes, alcènes, alcynes) par les activités d'origines anthropiques et biogéniques. Ces émissions présentent une grande diversité d'espèces, de l'ordre de plusieurs centaines de composés (Steinbrecher et al., 2009). A l'échelle globale, environ 90% des hydrocarbures émis dans l'atmosphère proviennent de sources naturelles (Müller, 1992). Ces composés, une fois émis dans l'atmosphère, peuvent réagir et former de nouvelles espèces, plus oxygénées, de propriétés physico-chimiques variables (solubilité, volatilité). Les paragraphes suivants résument brièvement les principales sources de ces composés dans l'atmosphère ainsi que leur réactivité.

1.1. Les COV en phase gazeuse

1.1.1. LES SOURCES DE COV

▪ **Biogéniques**

Les émissions de COV biogéniques dans l'atmosphère proviennent principalement des végétaux et dépendent de la température, de la lumière, de l'humidité et de la pollution (Fuentes et al., 2000; Helas et al., 1997). Les émissions ont également une variabilité annuelle avec des émissions maximales en été (Steinbrecher et al., 2009). On estime le flux annuel global des émissions de COV sans le méthane émis par la végétation à 1150 tonnes de carbone par année (Guenther et al., 1995). Parmi ces composés organiques, on retrouve majoritairement l'isoprène (C_5H_8 , 44%), puis les monoterpènes ($[C_5H_8]_2$, 11%), les sesquiterpènes ($[C_5H_8]_3$) et d'autres composés organiques volatils oxygénés ou COVO (Guenther et al., 1995). En Europe et plus généralement à l'échelle globale, les émissions biogéniques sont dominées par l'isoprène (Steinbrecher et al., 2009). Cependant, à l'échelle locale, les émissions de monoterpènes peuvent être supérieures à celles de l'isoprène (Owen et al., 2001; Rinne et al., 2000; Ruuskanen et al., 2007).

La présence de doubles liaisons C=C sur les molécules insaturées de type isoprène et dérivés (monoterpènes et sesquiterpènes) leur confèrent une forte réactivité avec les principaux oxydants de l'atmosphère: HO^\bullet , O_3 , NO_3^\bullet (Calogirou et al., 1999). En raison de cette réactivité, les COV biogéniques jouent un rôle primordial dans la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) (Kanakidou et al., 2005). En effet, au cours des voies d'oxydation, les COV aboutissent à la formation d'intermédiaires réactionnels fonctionnalisés et peu volatils qui peuvent potentiellement condenser et former des AOS. Le flux global annuel de la formation d'AOS par les composés biogéniques est évalué à environ 90 tonnes de carbone par an (Claeys et al., 2009; Hallquist et al., 2009; Kanakidou et al., 2005; Kavouras et al., 1998). Les composés de type monoterpène et isoprène semblent être parmi les précurseurs d'AOS les plus importants (Carlton et al., 2009; Kroll et Seinfeld, 2008).

▪ **Océaniques**

Les émissions océaniques principales sont des alcènes, le diméthyl sulfide (DMS), l'isoprène, des monoterpènes et des amines aliphatiques (Myriokefalitakis et al., 2010). L'isoprène est émis par le phytoplancton (Broadgate et al., 1997; Ratte et al., 1998; Shaw et al., 2003) et les embruns marins (Broadgate et al., 2004). Des émissions globales de 0.1 à 1.2 tonne de carbone par an ont été estimées à partir de mesures *in situ* (Bonsang et al., 1992; Broadgate et al., 1997; Milne et al., 1995) et de données satellitaires (Palmer et Shaw, 2005). Ces émissions sont cependant faibles devant les émissions continentales d'isoprène évaluées à ~400-750 tonnes/an (Guenther et al., 2006; Müller et al., 2008).

▪ **Anthropiques**

Les émissions anthropiques ne représentent qu'une faible fraction des émissions totales de COV dans l'atmosphère à l'échelle globale (Müller, 1992). Cependant, leurs sources doivent être évaluées avec précision car leur contribution à la formation d'AOS est loin d'être négligeable à proximité des zones d'émission (Hoyle et al., 2009). Les COV d'origine anthropique présentent une grande variété: alcanes, alcènes, composés aromatiques, COV oxygénés à chaîne courte.

Parmi ces COV, les espèces à chaînes courtes ne participent pas ou faiblement à la formation d'AOS en raison de leur pression de vapeur saturante trop élevée pour pouvoir condenser contrairement aux composés aromatiques (Derwent et al., 2010; Hallquist et al., 2009; Henze et al., 2008). Ces derniers sont également reconnus pour former du glyoxal (Kanakidou et al., 2005; Volkamer et al., 2001) qui, une fois lessivé dans le nuage, peut être une source indirecte d'AOS (Ervens et Volkamer, 2010).

Les alcanes sont des hydrocarbures d'origine essentiellement anthropique. Ils représentent en zone urbaine environ 40% des émissions de COV hors méthane (Calvert et al., 2008) et sont émis principalement par le trafic routier. Les alcanes « lourds » (à plus de 10 atomes de carbone) ont un temps de vie dans l'atmosphère relativement court (inférieur à 24 heures, Finlayson-Pitts et Pitts, 2000) et sont oxydés en zone urbaine (Calvert et al., 2008). Lim et Ziemann (2009) ont montré que les alcanes « lourds » sont d'importants précurseurs d'AOS, en particulier les espèces dont la structure est composée de 8 à 15 atomes de carbone.

1.1.2. REACTIVITE DES COV EN PHASE GAZEUSE

Les COV sont également issus des mécanismes de photo-oxydation des composés dits « primaires » c'est-à-dire émis directement dans l'atmosphère (Alvarado et al., 1999; Atkinson et Arey, 2003; Baker et al., 2001; Rosado-Reyes et Francisco, 2007; Spaulding et al., 2003; Sommariva et al., 2011).

Les mécanismes de photo-oxydation des COV dans la phase gazeuse sont initiés par les réactions avec des oxydants tels que le radical hydroxyle ($\text{HO}\cdot$), l'ozone (Johnson and Martson, 2008), le radical nitrate ($\text{NO}_3\cdot$) (Wayne et al., 1991), par photolyse directe (Monks, 2005) et, en condition océanique, l'atome de chlore, $\text{Cl}\cdot$ (Takahashi et al., 2010). Cette réactivité est contrôlée également par la structure moléculaire des COV (Atkinson et Arey, 2003). A titre d'exemple, l'ozone est connu pour oxyder uniquement les composés organiques de type alcène *i.e.* disposant d'une double liaison $\text{C}=\text{C}$ (Atkinson et Carter, 1984).

La photo-oxydation des COV initiée par le radical $\text{HO}\cdot$ a été la plus étudiée en raison de la réactivité du radical hydroxyle (Atkinson et Arrey, 2003) considéré comme le « détergent » atmosphérique. La **Figure 1** (Hallquist et al., 2009) présente les produits réactionnels de première génération d'oxydation d'un COV par le radical $\text{HO}\cdot$. Cette étape oxydante conduit à la formation de composés organiques contenant une ou plusieurs fonctions oxygénées: aldéhyde ($-\text{CHO}$), cétone ($-\text{CO}-$), alcools ($-\text{OH}$), nitrate ($-\text{ONO}_2$), PAN ou *PeroxyAcyl Nitrate* ($-\text{CO}(\text{OONO}_2)$), acide carboxylique ($-\text{CO}(\text{OH})$), hydroperoxyde ($-\text{OOH}$) et acide percarboxylique ($-\text{CO}(\text{OOH})$). Ces composés issus de la réactivité des COV primaires tendent à être moins volatils et plus solubles dans l'eau. La distribution de ces produits réactionnels est gouvernée par des intermédiaires radicalaires très réactifs: les radicaux peroxy ($\text{R}(\text{OO}\cdot)$) et alkoxy ($\text{R}(\text{O}\cdot)$).

L'oxydation en phase gazeuse des COV dans l'atmosphère suit un mécanisme aujourd'hui relativement bien identifié (Atkinson et al., 2006):

- initiation par réaction d'un COV avec un de ses oxydants atmosphériques ($\text{HO}\cdot$, $\text{NO}_3\cdot$, O_3). Cette étape aboutit généralement à la formation d'un radical peroxy $\text{R}(\text{OO}\cdot)$ après addition d'une molécule d'oxygène (O_2);

1.1. Les COV en phase gazeuse

- les radicaux peroxydes évoluent (i) vers des radicaux alkoxydes ($R(O\cdot)$), par réaction avec NO , $NO_3\cdot$, ou par *self-reaction* avec un autre radical peroxyde ou (ii) vers des composés stables par réaction avec $HO_2\cdot$, NO ou $R(OO\cdot)$;
- les radicaux alkoxydes réagissent *via* trois voies réactionnelles différentes. Ils peuvent (i) réagir avec O_2 et former un produit stable (comportant un groupement carbonyle: aldéhyde ou cétone), (ii) entraîner la production d'un nouveau radical peroxyde par rupture d'une liaison C-C et (iii) former un radical hydroxyalkyl ($R\cdot(OH)$) par isomérisation (migration d'un atome d'hydrogène pour les composés à plus de 5 atomes de carbone) et aboutir à la formation d'un composé hydroxycarbonylé.

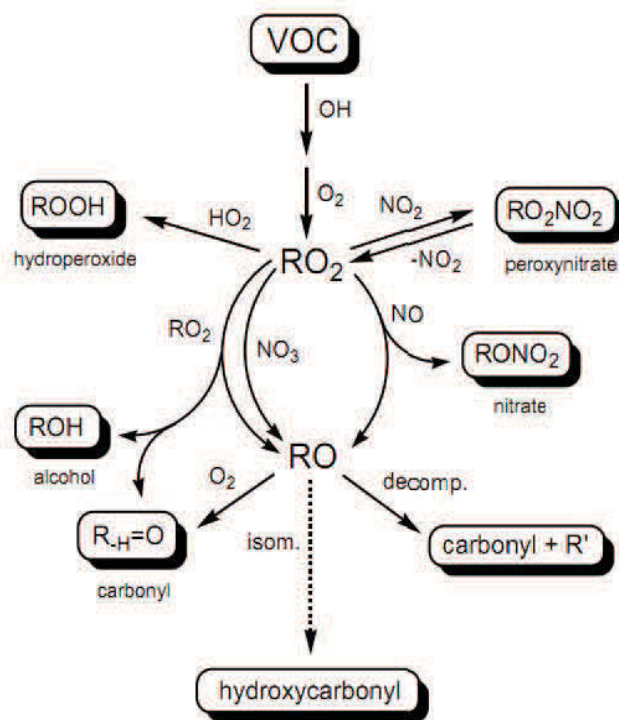


Figure 1: Schéma simplifié des voies d'oxydation de la matière organique par le radical $HO\cdot$ en phase gazeuse (Hallquist et al., 2009).

La succession de plusieurs étapes de photo-oxydation peut introduire des fonctions chimiques oxygénées supplémentaires sur les molécules et ainsi augmenter la solubilité de ces composés organiques et diminuer leur volatilité (Kroll et Seinfeld, 2008). Les mécanismes d'oxydation peuvent également conduire à une fragmentation des chaînes carbonées (par exemple, la décomposition d'un radical alkoxyde décrit ci-dessus, **Figure 1**) pour former des composés oxygénés de poids moléculaire plus faible (Atkinson et al., 2006).

En raison du grand nombre de COV émis et de la multitude de voies d'oxydation possibles, il existe une myriade d'espèces organiques présentes dans la troposphère (Goldstein et Galbally, 2007). De plus, ces espèces, très réactives, rendent difficiles leur identification par les mesures (Northway et al., 2007). Il existe ainsi des données expérimentales qui documentent les cinétiques d'oxydation des composés simples (le méthane, l'éthane, l'acétaldéhyde, l'acétone, ...) et leurs produits réactionnels (Atkinson et al., 2006).

Ces données sont compilées dans des mécanismes chimiques développés pour évaluer les nombreuses transformations chimiques des COV dans l'atmosphère. Ces développements incluent des approximations et des simplifications sur les COV faiblement documentés expérimentalement et sont dépendantes des objectifs souhaités. Par exemple, en vue d'applications numériques tridimensionnelles, des réductions mécanistiques sont nécessaires pour rester compatibles avec un temps de calcul raisonnable. D'un autre côté, l'analyse d'un processus chimique particulier en chambre expérimentale nécessite une étude mécanistique très détaillée; les modèles les plus explicites sont alors favorisés. Différents mécanismes traitant de la chimie des COV en phase gazeuse existent et sont différenciés selon leurs applications: ils sont présentés dans la partie suivante.

▪ **Mécanismes d'oxydation traitant de la phase gazeuse**

La revue de la littérature réalisée par Dodge (2000) a montré qu'un mécanisme complet décrivant la réactivité chimique en phase gazeuse contiendrait au moins 20000 réactions différentes et plusieurs milliers d'espèces.

Des efforts ont ainsi été réalisés afin de développer des mécanismes explicites et semi-explicites (*i.e.* individualisation totale ou partielle des composés chimiques) décrivant les processus chimiques troposphériques significatifs selon les objectifs souhaités: pour la validation des mécanismes à partir des concentrations mesurées en chambre de simulation, comme le *Master Chemical Mechanism* (MCMv3.1, Bloss et al., 2005), ou pour le développement de modèles de qualité de l'air tel que le *Regional Atmospheric Chemical Mechanism* (RACM, Stockwell et al., 1997), le *Statewide Air Pollution Research Center* (SAPRC-07, Carter, 2010), le *Langley Research Center mechanism* (LaRC, Davis et al., 1993), ou bien encore le *Carbon Bond* (CB5, Yarwood et al., 2005). Régulièrement, la performance numérique et la validité de chacun des mécanismes cités précédemment sont évaluées sur les bases de mesures en chambres expérimentales, *in situ* et d'intercomparaison entre mécanismes à partir d'études numériques (Chen et al., 2010; Jimenez et al., 2003; Luecken et al., 2008).

Les mécanismes disponibles et dédiés à des applications tridimensionnelles coûteuses en temps de calcul font l'objet de réductions mécanistiques. Ces mécanismes sont capables de décrire les processus chimiques importants se déroulant dans la phase gazeuse tels que la formation d'oxydants troposphériques comme l'ozone, le radical hydroxyle et le radical nitrate, l'oxydation de composés organiques réactifs, ainsi que les réactions entre les NO_x et les radicaux peroxy et alkoxy. La principale différence entre ces mécanismes résulte du traitement de la chimie des composés organiques, à savoir l'utilisation des techniques de réductions réactionnelles et d'hypothèses mécanistiques (Middleton, 1990).

D'autres études de modélisation (Aumont et al., 2005; Camredon et al., 2007; Jenkin et al., 2003; Saunders et al., 2003) utilisent des schémas chimiques « générés » permettant d'évaluer les produits réactionnels et les cinétiques chimiques pour des COV non documentés. La mise en place de ces schémas est fondée sur des relations de structure – réactivité (SAR) qui s'appuient sur la photo-oxydation d'espèces organiques connues et sur leur réactivité avec les oxydants majeurs (HO•, NO₃•, O₃,...).

Certaines molécules, à faible pression de vapeur, peuvent participer à la formation de particules à travers le mécanisme de conversion gaz-particules. Les AOS issus des processus chimiques peuvent condenser à la surface des particules préexistantes et augmenter la fraction massique

1.1. Les COV en phase gazeuse

organique des aérosols (Kroll et Seinfeld, 2008; Seinfeld et Pandis, 2006). Ces processus « traditionnels » de formation des AOS, considérés dans les modèles numériques, aboutissent généralement à une sous-estimation de la masse totale d'AOS observée expérimentalement (Andreani-Aksoyoglu et al., 2008; De Gouw et al., 2005; Heald et al., 2006; Jimenez et al., 2009; Volkamer et al., 2006).

En conclusion, l'oxydation des COV en phase gazeuse conduit à la formation de composés plus oxygénés, généralement plus solubles (Atkinson, 2000; Goldstein et Galbally, 2007; Raventos-Duran et al., 2010). Ces composés sont alors redistribués entre la phase gazeuse et les phases condensées, liquides, de l'eau atmosphérique (gouttelettes de nuage, de brouillard et gouttes de pluie). Cette répartition des composés entre les phases gazeuse et aqueuse est généralement décrite sur la base de la constante de Henry présentée dans la section suivante.

1.2. SOLUBILITE DES COV

Les COV issus des processus d'oxydation en phase gazeuse peuvent être lessivés par les hydrométéores liquides c'est-à-dire les gouttes de pluie et les gouttelettes de nuage (Facchini et al., 1999; Saxena et Hildemann, 1996).

Pour ces composés et dans le cas de solutions diluées, il existe une relation qui relie la concentration $[X]$ en phase aqueuse (mol.L^{-1} ou en M) qui est en équilibre avec sa pression de vapeur saturante p_x (atm) selon une constante H, appelée constante de Henry:

$$H(\text{M} \cdot \text{atm}^{-1}) = \frac{[X]}{p_x} \quad (1)$$

La constante de Henry, H, dépend de la température s'exprime grâce à l'équation de Van't Hoff intégrée (Seinfeld et Pandis, 2006):

$$H_{T_2}^X = H_{T_1}^X \exp\left(-\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \quad (2)$$

Ainsi, en connaissant la constante de Henry, $H_{T_1}^X$ ($\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$) d'un composé organique X à la température T_1 (K), l'équation (2) permet d'obtenir la valeur de la constante de Henry $H_{T_2}^X$ ($\text{M} \cdot \text{atm}^{-1}$) à la température T_2 (K); R correspond à la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$). ΔH ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) est l'enthalpie de dissolution constante entre T_1 et T_2 .

Espèces	H_{298} (M.atm ⁻¹)	$-\Delta H/R$ (K)	Références
Ethylène (C ₂ H ₄)	4.7 10 ⁻³	1800	Sander et al. (2006)
Acétaldéhyde (CH ₃ CHO)	12.9	5890	Sander et al. (2006)
Acide acétique (CH ₃ CO(OH))	4.1 10 ³	6200	Sander et al. (2006)
Glycolaldéhyde (CH ₂ (OH)CHO)	4.14 10 ⁴	3850	Betterton et Hoffmann (1988)
Glyoxal (CHOCHO)	4.19 10 ⁵	7480	Ip et al. (2009)
Acide glyoxylique (CH ₂ (OH)CO(OH))	9.0 10 ⁹		Saxena et Hildemann (1996)
Acide oxalique (CO(OH)CO(OH))	5.0 10 ⁸		Saxena et Hildemann (1996)
CO ₂	3.4 10 ⁻²		Sander et al. (2006)

Tableau 1: Valeurs de constantes de Henry à 298K et de dépendances en température pour quelques COV hydrosolubles. Les zones grisées indiquent les COV présents sur la Figure 2.

Le **Tableau 1** présente les valeurs de constantes de Henry effectivement mesurées en laboratoire et documentées avec leur dépendance en température pour les COV hydrosolubles les plus couramment décrits dans les mécanismes chimiques. Les composés organiques les plus solubles dans l'eau sont les composés polaires *i.e.* de structure moléculaire contenant une ou plusieurs fonction(s) oxygénée(s). Par exemple, l'éthylène est un composé apolaire, sa solubilité dans l'eau est donc très faible. Gelencsér et Varga (2005) ont montré qu'une fraction importante des composés organiques présents dans les hydrométéores ont une constante de Henry supérieure à 10³ M.atm⁻¹: il s'agit principalement des composés disposant de plusieurs fonctions. Ainsi des composés carbonylés comme le glyoxal et le glycolaldéhyde sont dissous en phase aqueuse en raison de leur constante de Henry élevée (**Tableau 1**).

La détermination de la solubilité des COV est réalisée en effectuant des mesures en laboratoire. Compte tenu de la grande diversité des COV dans l'atmosphère, le nombre de constantes de Henry requis dans le développement de mécanismes chimiques explicites est largement supérieur au nombre de composés caractérisés expérimentalement (Camredon et al., 2007). L'approche numérique est alors une alternative intéressante pour des développements mécanistiques chimiques explicites. Les constantes de Henry peuvent être déterminées à partir de méthodes d'estimations décrites ci-après.

L'utilisation de relations structure-réactivité (SAR) permet une estimation de la constante de Henry à partir de la conformation moléculaire, de la position et de la nature des fonctions chimiques présentes sur la molécule. Plusieurs méthodes SAR sont disponibles dans la littérature: celles publiées avant 2003 ont été présentées et analysées dans l'article de revue de Dearden et Schuurman (2003). Les plus récentes sont la méthode SPARC (Hilal et al., 2008) et GROMHE (Raventos-Duran et al., 2010). La première est fondée sur les interactions intermoléculaires en liquide pur et en solution; la seconde repose sur l'approche des groupes contributeurs (tels que les fonctions acides, cétones, aldéhydes, etc.). Ces deux méthodes ont été

1.2. Solubilité des COV

comparées dans l'article de Raventos-Duran et al. (2010) où les auteurs ont souligné une bonne précision des constantes de Henry effectives calculées pour des composés mono-fonctionnalisés. Un biais significatif apparaît lorsque les composés sont poly-fonctionnalisés ou hautement solubles ($H > 10^3 \text{ M.atm}^{-1}$). Ces erreurs pourraient être causées notamment par les différentes bases de données utilisées pour chacune des méthodes.

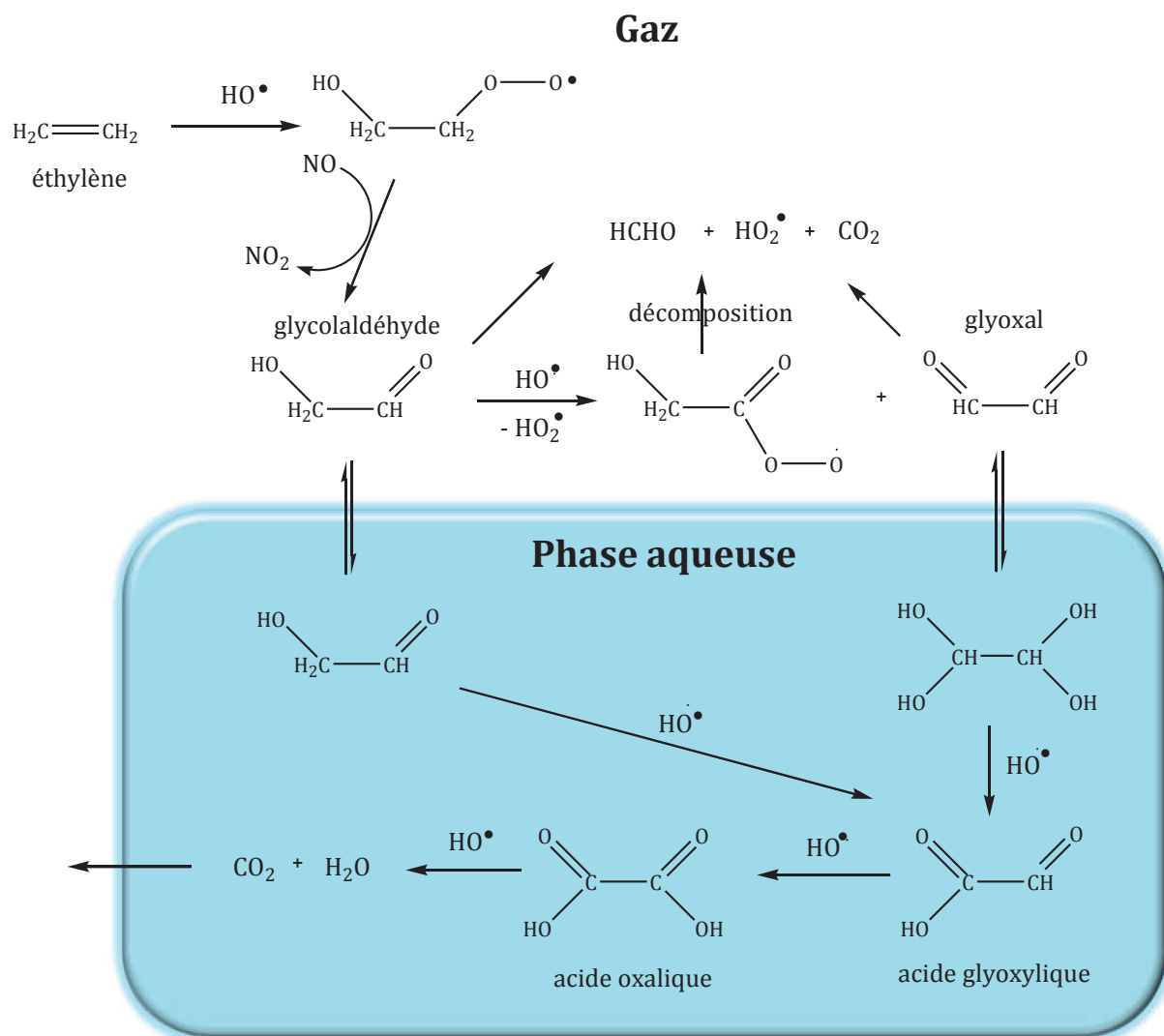


Figure 2: Principales réactions d'oxydation par le radical hydroxyle se déroulant en phase gazeuse et aqueuse pour des COV à deux atomes de carbone (d'après Ervens et al., 2004b).

La **Figure 2** présente une schématisation des voies d'oxydation en phase gazeuse et aqueuse à partir d'un composé organique, émis directement dans l'atmosphère: l'éthylène. Ce composé est considéré comme l'un des principaux « proxy » dans le cas des alcènes anthropogéniques (Ervens et al., 2004b). En phase gazeuse, son puits majoritaire est l'oxydation par le radical hydroxyle aboutissant à la formation de glycolaldéhyde (80%) et de formaldéhyde (20%) (Niki et al., 1981). Le glycolaldéhyde peut être soit photolysé (formation de formaldéhyde et de CO_2), soit oxydé par le radical hydroxyle et former 20% de glyoxal (Bacher et al., 2001) et 80% de radical peroxy ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{CO}(\text{OO}\cdot)$) (Bacher et al., 2001; Butkovskaya et al., 2006; Karunanandan et al., 2007; Magneron et al., 2005). Ce radical peroxy se décompose en formaldéhyde et en CO_2 . En plus de ces processus chimiques en phase gazeuse, ces composés

oxygénés peuvent être dissous en phase aqueuse. Le glycolaldéhyde et le glyoxal sont des composés très solubles (**Tableau 1**). En phase aqueuse, le glycolaldéhyde forme, *via* le radical hydroxyle et après plusieurs étapes d'oxydation, de l'acide glyoxylique puis de l'acide oxalique (Warneck, 2003). Ces deux derniers composés, peu volatils, peuvent condenser sur la phase particulaire. Ils ont été détectés dans la phase particulaire (Jaffrezo et al., 1998; Lewandowski et al., 2007; Sorooshian et al., 2007) sous leur forme basique en présence d'ammonium en tant que contre-ion.

En résumé, le transfert de masse de COV depuis la phase gazeuse vers l'eau atmosphérique introduit de nouvelles transformations chimiques qui peuvent contribuer à:

- l'acidification des précipitations par la formation d'acides carboxyliques (Lelieveld et Crutzen, 1991; Walcek et al., 1997; Leriche et al., 2003);
- la formation de composés chimiques qui modifient la fraction organique des aérosols (Blando et Turpin, 2000; Legrand et al., 2004, 2005; Gelencsér et Varga, 2005);
- la modification de la capacité oxydante de l'atmosphère (Ervens et al., 2003a; Hallquist et al., 2009).

Les voies d'oxydation en phase aqueuse peuvent conduire à la formation d'espèces peu volatiles condensables à la surface des particules et peuvent contribuer à la formation d'AOS (Lim et al., 2005; Perri et al., 2009). Ainsi, les transformations chimiques en phase aqueuse des COV pourraient expliquer les biais constatés entre les mesures et la modélisation de la matière particulaire dans l'atmosphère (Hallquist et al., 2009; Jimenez et al., 2009). Cette partie sera résumée brièvement dans la section 1.3.2. Outre la possibilité de former des AOS par condensation de COV hautement fonctionnalisés lors de l'évaporation des gouttelettes de nuage, il est possible de former des AOS à partir de composés de plus haut poids moléculaire ou LMC (*Large Multifonctionnal compounds*, Ervens et al., 2008). Cette partie est présentée dans la section 1.3.2. Afin d'évaluer cette possible participation des composés organiques à la formation d'AOS en phase aqueuse, un état des connaissances sur la caractérisation des COV dissous en phase aqueuse est abordé dans la section suivante.

1.3. LES COV DANS LA PHASE AQUEUSE DU NUAGE

1.3.1. CARACTERISATION DES COV EN PHASE AQUEUSE

Les COV présents dans la gouttelette de nuage peuvent provenir de la dissolution d'espèces composant les particules d'aérosols comme par exemple l'acide oxalique (Kawamura et al., 2010), mais également du transfert de gaz solubles déterminé par les valeurs de constantes de Henry de chacune des espèces (Raventos-Duran et al., 2010; Sander, 2006). On retrouve principalement des composés organiques volatils oxygénés (COVO) c'est-à-dire des alcools, des acides carboxyliques (Decesari et al., 2005; Hegg et al., 2002; Löflund et al., 2002; Van Pinxteren et Herrmann, 2007; Vong et al., 1997; Watanabe et al., 2001), des aldéhydes et des cétones (Houdier et al., 2011; Li et al., 2008; Munger et al., 1995; Straub et al., 2007). Il existe également des composés aromatiques (Lüttke et Levsen, 1997) et d'autres composés de masses molaires plus importantes comme les HULIS (*HUMic-Like Substances*) (Decesari et al., 2002; Feng et Möller, 2004) ou les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) (Li et al., 2010).

1.3. Les COV dans la phase aqueuse du nuage

Tous les COV décrits dans le paragraphe précédent sont difficilement mesurables individuellement. Les mesures *in situ* d'eau nuageuse fournissent en général le TOC (*Total Organic Carbon*) qui correspond à la quantité totale de composés organiques en phase aqueuse. Les alcools ont été très peu mesurés en raison de difficultés analytiques (Amato et al., 2007). Des mesures ont été réalisées par résonance magnétique nucléaire (RMN) dans des brouillards en zone polluée (Suzuki et al., 1998) et par chromatographie gazeuse (Lüttke et Levsen, 1997; Snider et Dawson, 1985). Les méthodes analytiques ont permis de caractériser les acides carboxyliques et plus récemment les composés carbonylés sur un grand nombre d'échantillons. Parmi les mesures les plus documentées, des observations récentes sont disponibles à partir d'observations systématiques réalisées à la station du puy de Dôme permettant l'échantillonnage de masses d'air continentales, océaniques et polluées. Les mesures réalisées par Marinoni et al. (2004) et Charbouillot (2011) portent sur le suivi régulier des concentrations en acides carboxyliques et en aldéhydes qui seront décrites plus en détail dans la suite.

▪ **Les acides carboxyliques**

Les acides carboxyliques détectés dans l'eau nuageuse peuvent avoir plusieurs origines. Ils peuvent provenir de la dissolution des acides organiques présents dans la phase gazeuse, de la dissolution d'acides organiques depuis la phase particulaire présente dans la phase aqueuse, de la réactivité en phase aqueuse.

Les acides carboxyliques issus de la phase particulaire présente dans la phase aqueuse sont généralement des composés di-carboxyliques en raison de leur faible pression de vapeur favorable au phénomène de condensation à la surface des particules (Ludwig et Klemm, 1988). L'acide oxalique est majoritaire mais les acides succinique, malonique, maléique, adipique, glutarique et phthalique ont également été identifiés dans cette phase (Chebbi et Carlier, 1996; Khwaja, 1995; Legrand et Puxbaum, 2007; Sellegri et al., 2003; Sun et Ariya, 2006).

Les acides carboxyliques issus de la réactivité en phase aqueuse sont l'acide formique produit dans la phase aqueuse par les voies d'oxydation du formaldéhyde et du méthanol (Chameides et Davis, 1983; Chebbi et Carlier, 1996). Les acides acétique et oxalique peuvent être produits par plusieurs étapes d'oxydation d'alcools tels que l'éthanol et l'éthylène glycol (Ervens et al., 2003b). D'autres composés comme le glyoxal et le méthylglyoxal mesurés dans les gouttelettes de nuage et de brouillard (Igawa et al., 1989; Munger et al., 1995) peuvent être des sources d'acides acétique, formique et oxalique (Carlton et al., 2007). De même, Charbouillot et al. (2012) montre que l'acide glycolique réagissant avec le radical hydroxyle est une source d'acides glyoxylique, oxalique et formique.

Les acides (di-) carboxyliques détectés dans l'eau nuageuse ont des poids moléculaires très variables allant d'un atome de carbone à 30 (Chebbi et Carlier, 1996). Les acides organiques présents majoritairement sont les acides acétique ($\text{CH}_3\text{CO}(\text{OH})$), formique ($\text{HCO}(\text{OH})$), succinique ($\text{CO}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}(\text{OH})$), malonique ($\text{CO}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}(\text{OH})$) et oxalique ($\text{CO}(\text{OH})\text{CO}(\text{OH})$). Bien que ces composés ne correspondent qu'à une faible fraction du TOC: jusqu'à 11% (Löflund et al., 2002), ils font partie des seuls composés caractérisés individuellement.

Composés chimiques	Concentrations (μM)
Acide acétique ($\text{CH}_3\text{CO}(\text{OH})$)	4.0 – 37.8 ^a
	28.3 – 79.0 ^b
	30.0 – 84.0 ^c
	3.0 – 173.0 ^d
Acide formique ($\text{CHO}(\text{OH})$)	1.3 – 34.3 ^a
	36.0 – 51.2 ^b
	43.0 – 167.0 ^c 12.0 – 103.0 ^d
Acide succinique ($\text{CO}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}(\text{OH})$)	0.85 – 2.55 ^a
Acide malonique ($\text{CO}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}(\text{OH})$)	0.70 – 2.85 ^a
Acide oxalique ($\text{CO}(\text{OH})\text{CO}(\text{OH})$)	0.65 – 12.65 ^a
	0.05 – 15.20 ^b

Tableau 2: Concentrations des acides carboxyliques majeurs de la phase aqueuse des nuages mesurés lors de différentes campagnes de mesures. ^a: Löflund et al. (2002); ^b: Decesari et al. (2005); ^c: Watanabe et al. (2001); ^d: Munger et al. (1989).

La concentration des acides carboxyliques (**Tableau 2**) dans l'eau nuageuse varie de quelques dizaines de nM jusqu'à quelques centaines de μM (Munger et al., 1989; Wanatabe et al., 2001). Les acides acétique et formique sont souvent majoritaires, en particulier loin des sources anthropiques où ils sont les seuls acides carboxyliques détectés (Chebbi et Carlier, 1996; Khwaja, 1995; Löflund et al., 2002; Marinoni et al., 2004).

La **Figure 3** montre la contribution des acides carboxyliques mesurés dans la phase aqueuse des nuages par rapport au carbone organique total (TOC) pour différents types de masses d'air échantillonnées au puy de Dôme. Parmi les acides mesurés, les plus abondants sont les acides formique et acétique. L'acide oxalique est le composé di-acide le plus abondant. L'étude de Charbouillot (2011) trouve une contribution moindre des acides succinique et malonique. La **Figure 3** indique que les acides détectés sont plus concentrés dans les échantillons prélevés pollués et continentaux (respectivement $1358.9 \mu\text{gC.L}^{-1}$ et $545.2 \mu\text{gC.L}^{-1}$) que ceux issus d'une masse d'air d'origine marine ($368.4 \mu\text{gC.L}^{-1}$). Environ 10% de la matière organique prélevée correspond à des acides, cette fraction augmente légèrement avec l'anthropisation des échantillons d'eau nuageuse en accord avec des pH plus acides caractéristiques des masses d'air polluées, *i.e.* inférieurs au pKa^2 des acides carboxyliques majeurs (Marinoni et al., 2004). Environ 90% du TOC échantillonné ne correspond pas à des acides carboxyliques. Dans la partie suivante, nous verrons que la seconde fraction mesurée par Charbouillot (2011) est celle des aldéhydes, néanmoins largement inférieure à celle des acides carboxyliques. Ainsi une part importante du TOC mesuré n'est pas caractérisée et montre la complexité de la composition organique de la phase aqueuse des nuages et la présence d'une multitude d'autres composés comme par exemple des macromolécules.

² $\text{pKa} = -\log(\text{Ka})$, Ka étant la constante d'équilibre entre un acide et sa base conjuguée

1.3. Les COV dans la phase aqueuse du nuage

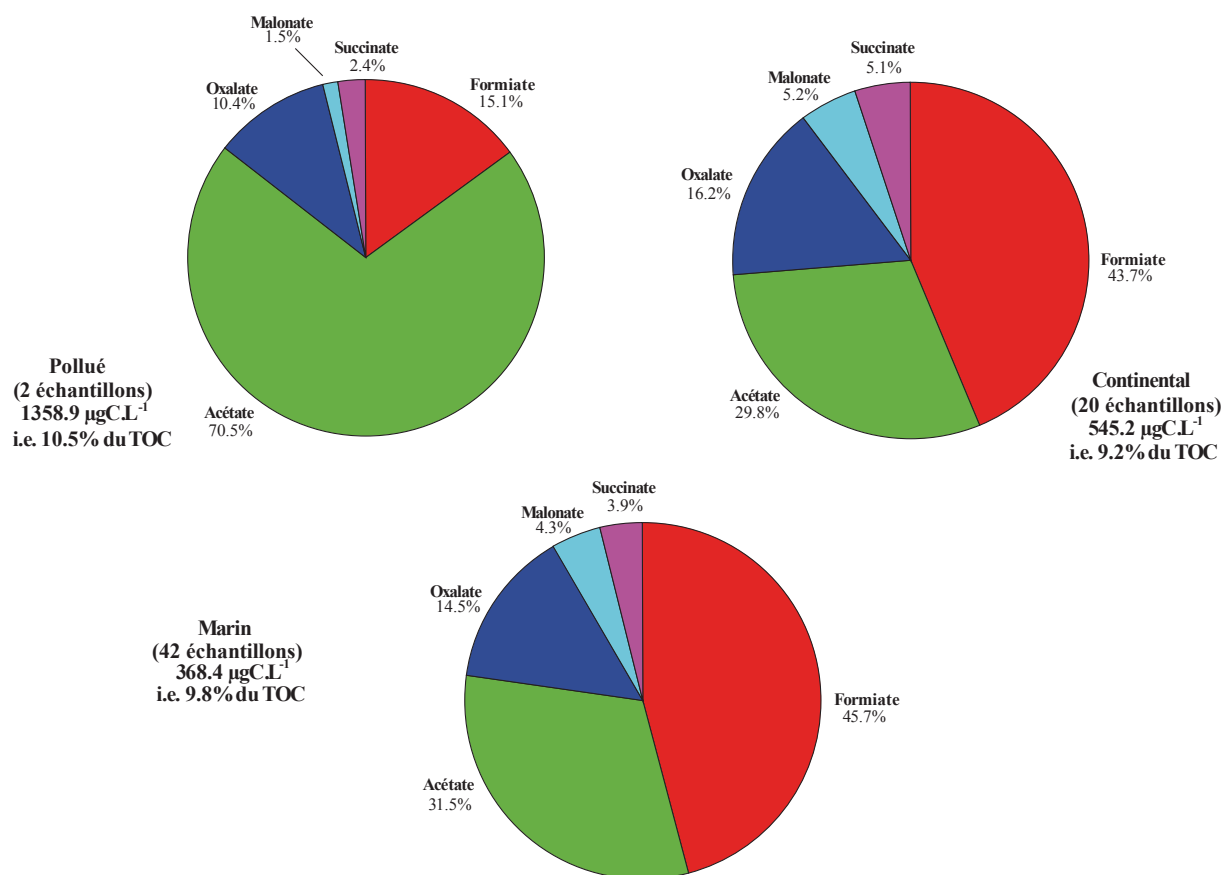


Figure 3: Distribution des acides carboxyliques majoritairement présents et détectés dans la phase aqueuse du nuage en fonction de l'origine des masses d'air échantillonnées (Charbouillot, 2011).

▪ Les aldéhydes

Comme les acides (di-) carboxyliques, les aldéhydes sont issus de la phase gazeuse (directement ou indirectement) et de la réactivité des COV dans la phase aqueuse.

Les aldéhydes peuvent être formés en phase aqueuse à partir de l'oxydation des COV (section 1.3.2). Ils sont généralement issus de l'oxydation d'alcools et conduisent à la formation d'acides carboxyliques (Herrmann et al., 2000, 2005a; Tilgner et Herrmann, 2010).

Les aldéhydes présents en phase aqueuse ont été identifiés comme étant des précurseurs dans la formation d'AOS. Par exemple, des études en laboratoire ont montré que l'oxydation du méthylglyoxal en phase aqueuse pouvait former des acides organiques peu volatils (oxalate, pyruvate, glycolate) et des oligomères (Altieri et al., 2008; De Haan et al., 2009a, b; Tan et al., 2010) retrouvés principalement dans la phase particulaire (Limbeck et al., 2001; Mochida et al., 2003). D'autres aldéhydes ont été considérés comme des précurseurs d'AOS *via* la formation d'oligomères: le glyoxal (Carlton et al., 2007) et le glycolaldéhyde (Perri et al., 2009).

Sites	Concentrations (μM) Min - Max	Références
Sierra Nevada, rural (US)	8 – 14	Collett Jr. et al. (1990)
5 sites, Virginie, rural (US)	0.8 – 228	Munger et al. (1995)
Los Angeles, urbain (US)	6 – 43	Richards (1995)
Henninger flat, Californie, rural (US)	0.3 – 36	Grosjean et Wright (1983)
San Pedro Hill, Californie, côte (US)	13.6 – 37.3	Igawa et al. (1989)
Henninger flat, Californie, rural (US)	45.9 – 61.5	Igawa et al. (1989)
Puy de Dôme, différentes origines (Fr)	3.3 – 7.0	Houdier et al. (2011)

Tableau 3: Concentration en formaldéhyde mesuré dans l'eau nuageuse sur différents sites d'échantillonnage sous conditions environnementales variables.

Les aldéhydes majoritairement présents et détectés dans la phase aqueuse sont des composés à faible poids moléculaire (inférieur à 3 atomes de carbone). Il s'agit du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, du glyoxal, du méthylglyoxal et du glycolaldéhyde (Collett Jr et al., 1990; Igawa et al., 1989; Munger et al., 1995; Richards, 1995).

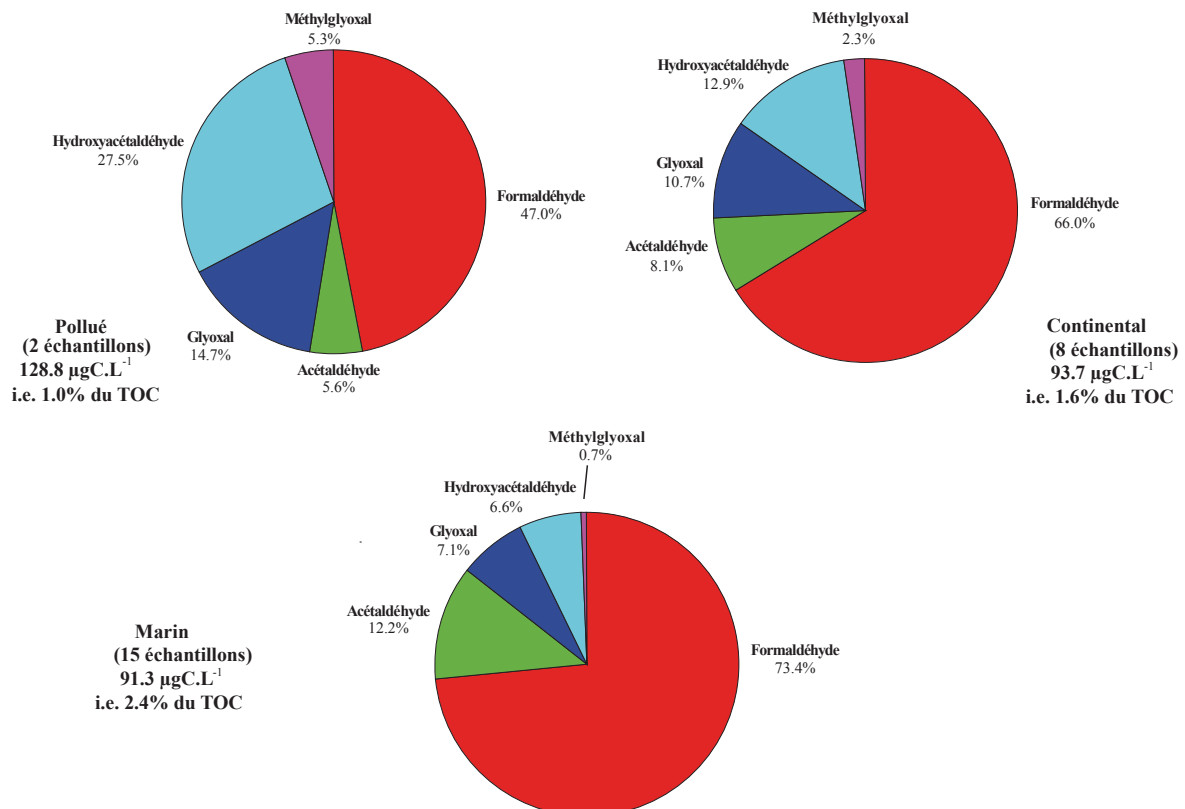


Figure 4: Distribution des aldéhydes majoritairement présents et détectés dans la phase aqueuse des nuages en fonction de l'origine des masses d'air échantillonnées (Charbouillot, 2011).

1.3. Les COV dans la phase aqueuse du nuage

Dans les gouttelettes de nuage, les concentrations maximales en aldéhydes peuvent atteindre quelques dizaines de μM . La concentration en formaldéhyde, dans l'eau nuageuse, varie selon une large gamme de valeurs (**Figure 4**) et dépend des conditions environnementales (rural, côtier, urbain).

L'étude réalisée au sommet du puy de Dôme présentée pour les acides carboxyliques (Charbouillot, 2011) a également servi à quantifier les aldéhydes présents dans l'eau nuageuse. La **Figure 4** montre la contribution des aldéhydes significatifs mesurés par rapport au TOC. Le formaldéhyde est l'aldéhyde le plus abondant, ensuite viennent le glycolaldéhyde (ou l'hydroxyacétaldéhyde), le méthylglyoxal, le glyoxal et l'acétaldéhyde. D'une manière générale, les 5 aldéhydes présentés sont plus concentrés dans les masses d'air anthropiques et continentales. Cette étude semble montrer une variabilité moins importante que celle observée dans le cas des acides carboxyliques.

▪ **Les autres composés organiques mesurés dans l'eau nuageuse**

La matière organique de la phase aqueuse des nuages est également constituée de composés d'origine anthropique ayant des structures chimiques plus complexes tels que les pesticides, les HULIS (*HUmic-Like Substances*) ou des HAP (Hydrocarbure Aromatique Polycyclique). Ces composés difficiles à caractériser, peuvent influencer la composition chimique globale des gouttelettes de nuage et également jouer un rôle sur différents paramètres microphysiques tels que l'hygroscopicité (*i.e.* adsorption ou absorption d'humidité par une molécule) ou l'activation des aérosols en CCN (*Cloud Condensation Nuclei*) par exemple. Ils peuvent réagir photochimiquement et modifier la capacité oxydante de la phase aqueuse des nuages.

Les HULIS sont des composés à haut poids moléculaire avec des fonctions chimiques similaires à celles rencontrées dans les substances humiques des eaux de surface et des sols, principalement des fonctions carbonyles, hydroxyles et carboxyliques (Hallquist et al., 2009). Cependant, contrairement aux substances humiques, les proportions de ces fonctions chimiques dans les HULIS sont différentes (Graber et Rudich, 2006). Les HULIS peuvent modifier les propriétés des aérosols *i.e.* l'hygroscopicité, l'activation en CCN des aérosols, la tension de surface des gouttelettes de nuage et les propriétés optiques des aérosols (Dinar et al., 2006, 2008; Gysel et al., 2004; Hoffer et al., 2006; Kiss et al., 2005; Salma et al., 2006, 2008; Taraniuk et al., 2007; Wex et al., 2007). Ces macromolécules peuvent être directement émises dans l'atmosphère sous forme particulaire à partir des feux de biomasse (Gelencsér et al., 2002; Feczko et al., 2007; Surratt et al., 2007; Samburova et al., 2005a, b). Mais également à partir de l'oxydation des COV de plus faible poids moléculaire et à partir des mécanismes de polycondensation ayant lieu dans la phase aqueuse des nuages (Graber et Rudich, 2006). Ces mécanismes de formation des HULIS ne sont néanmoins qu'à l'état exploratoire (Feng et Möller, 2004; Gelencsér et al., 2003).

Les HAP constituent un groupe de composés comportant plusieurs noyaux aromatiques. Ces espèces sont soit émises naturellement (*via* les feux de forêt, les éruptions volcaniques), soit par des activités humaines (combustion, produits pétroliers, fumées d'échappement). Il n'existe que peu de mesures de ces composés dans l'eau nuageuse (Herckes et al., 2002). Les processus de destruction et de formation de ce type de composé est encore mal connu.

1.3.2. REACTIVITE DES COV EN PHASE AQUEUSE

Les COV en phase aqueuse s'oxydent en présence de radicaux (HO^\bullet , NO_3^\bullet , ...). Compte tenu du nombre important de COV présents dans l'eau nuageuse, toutes les voies d'oxydation n'ont pas été identifiées expérimentalement. Seuls les COV de poids moléculaire très faible disposent de données issues d'expériences en laboratoire. Pour des composés de plus haut poids moléculaire, des analogies réactionnelles et des méthodes d'estimations sont généralement appliquées (Herrmann et al., 2010).

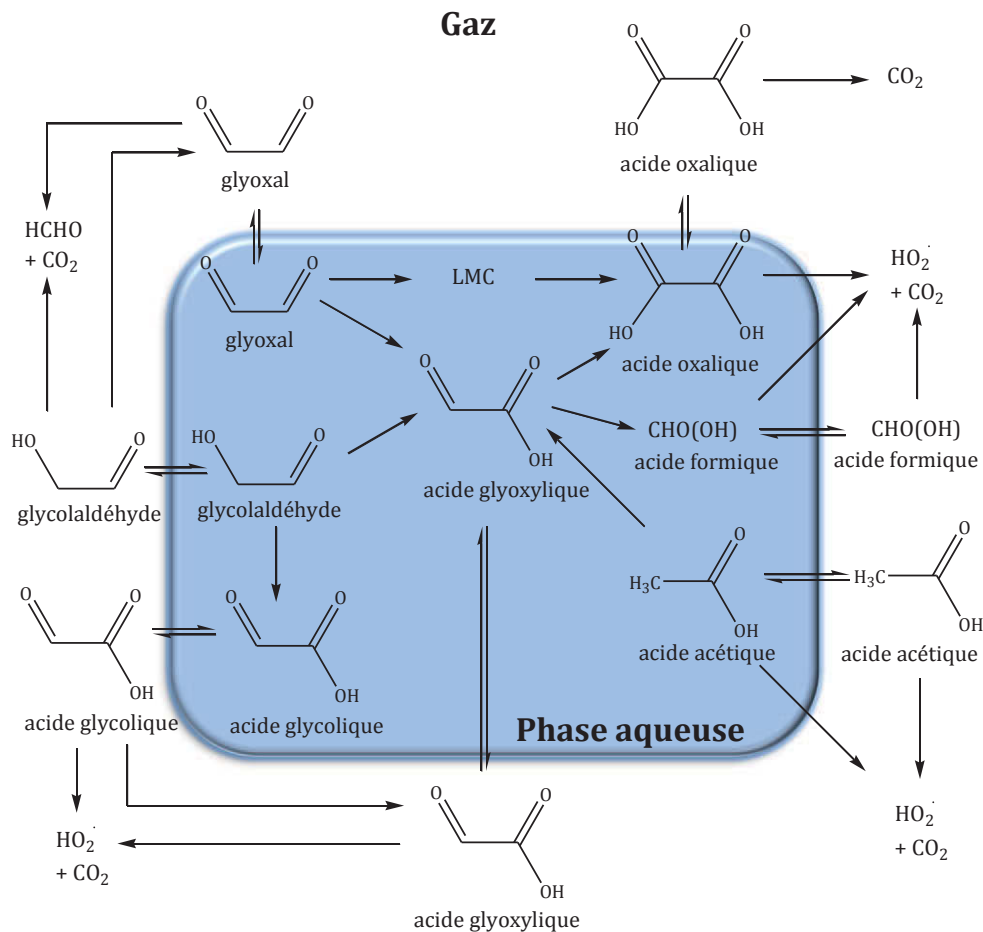


Figure 5: Processus d'oxydation des composés organiques à deux atomes de carbone en phase gazeuse et aqueuse, et échanges de matière entre les deux phases, d'après Ervens et al. (2008). LMC: Large Multifonctionnal Compounds.

La Figure 5 présente les composés organiques à deux atomes de carbone issus de l'oxydation d'un composé primaire: l'isoprène (Altieri et al., 2006; Carlton et al., 2006, 2007; Ervens et al., 2008; Lim et al., 2005). Dans cette figure, on s'est limité aux composés à deux atomes de carbone car pour les nombreux COV à chaîne plus longue, il subsiste encore trop de lacunes expérimentales pour documenter correctement leur oxydation. Les produits d'oxydation de l'isoprène en phase gazeuse (acides glycolique, glyoxylique, acétique, glycolaldéhyde et glyoxal) peuvent être transférés en phase aqueuse. Dans cette phase, ils sont oxydés par réactivité chimique et conduisent à la formation d'acides tels que les acides oxalique et formique. Une autre voie réactionnelle peut également avoir lieu, il s'agit de la formation de composés de plus haut poids moléculaire: les LMC, qui peuvent être produits à partir d'un précurseur comme le glyoxal.

1.3. Les COV dans la phase aqueuse du nuage

Les parties suivantes présentent l'état des connaissances sur la réactivité en phase aqueuse:

- les voies d'oxydation des COV qui conduisent à la formation de composés organiques peu volatils, condensables après évaporation des gouttelettes de nuage;
- les mécanismes de formation de composés de plus haut poids moléculaire (LMC), précurseurs d'AOS.

1.3.2.1. Processus d'oxydation des composés organiques en phase aqueuse: formation de composés moins volatils et fragmentation moléculaire

Cette partie décrit les différentes étapes d'oxydation des COV en phase aqueuse par les voies radicalaires. Une première étape initie la voie radicalaire selon une réaction de transfert électronique sur le composé organique avec formation d'un composé radicalaire peu stable: le radical peroxy $R(OO\cdot)$. Une seconde étape fournit les différentes voies possibles de décomposition de ce composé radicalaire.

▪ Initiation des processus d'oxydation des COV et formation d'un radical peroxy

L'oxydation des composés organiques en phase aqueuse (ici RH) est initiée par les voies réactionnelles impliquant un radical $X\cdot$ ($HO\cdot$, $NO_3\cdot$, $SO_4\cdot$, $CO_3\cdot$, $Cl_2\cdot$, ...). Elle consiste en une abstraction d'un atome d'hydrogène positionné sur la liaison C-H la plus faible (3).



Cette réaction est généralement plus rapide que la recombinaison de deux radicaux ($X\cdot + X\cdot$). Cette dernière est négligée dans les mécanismes de chimie nuageuse car les COV sont dilués en phase aqueuse (Cooper et al., 2009).

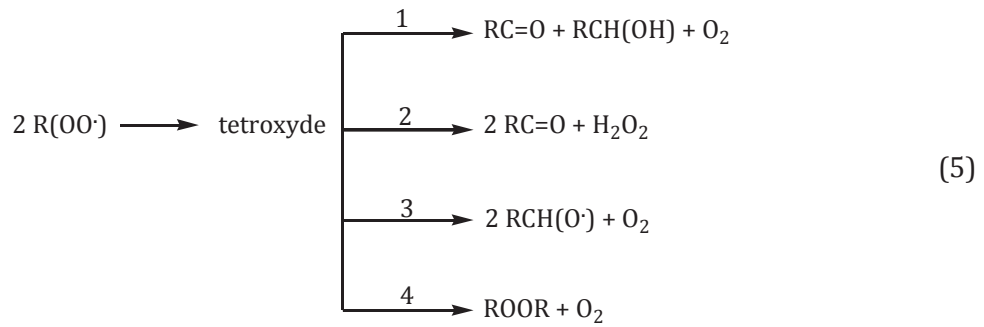
Le radical $R\cdot$ peut réagir avec une molécule d'oxygène dissous (O_2) pour former le radical peroxy, $R(OO\cdot)$ (Zegota et al., 1986):



La constante cinétique associée à la réaction (4) n'a été mesurée que pour quelques espèces organiques. Cette réaction est néanmoins très rapide et sa constante cinétique se situe entre 1 et $4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (Neta et al., 1990). Le radical peroxy formé est un intermédiaire central dans le processus d'oxydation de la matière organique. Sa réactivité diffère en phase aqueuse par rapport à la phase gazeuse, en raison de la faible solubilité des NO_x . En phase aqueuse, le radical peroxy peut se décomposer selon un mécanisme bi-moléculaire (réaction de second ordre de deux radicaux peroxy) ou uni-moléculaire (réaction de premier ordre d'un radical peroxy).

▪ Décomposition bi-moléculaire du radical peroxy

Le mécanisme bi-moléculaire ou *self-reaction* aboutit à la formation d'un tetroxyde ($R(OOOO)R$). Ce composé est peu stable et se décompose selon les quatre réactions décrites ci-dessous, déduites des produits significatifs observés (Von Sonntag et Schuchmann, 1997):



Avec R-, un groupement alkyle, hydroxyle ou un atome d'hydrogène.

La quatrième voie proposée sur la réaction (5) est très peu documentée dans la littérature (Cooper et al., 2009). Cette voie est généralement minoritaire par rapport aux trois autres qui sont décrites ci-après.

Les voies 1 et 2 indiquées sur la réaction (5) sont des voies de terminaison radicalaire et permettent la formation de composés stables: carbonyle et alcool. La troisième voie aboutit à la formation d'un radical alkoxy ($\text{RCH}(\text{O}\cdot)$). Ce composé radicalaire dispose d'un hydrogène sur le carbone central entraînant la compétition entre deux réactions:

- soit un transfert électronique pour former un radical hydroxy alkyle (Berdnikov et al., 1972; Gilbert et al., 1976; Zegota et al., 1986) favorable à l'addition d'une molécule d'oxygène pour former un radical hydroxy peroxy $\text{RC}(\text{OH})(\text{OO}\cdot)$:



- soit une fragmentation moléculaire libérant un radical $\text{R}\cdot$ (Gilbert et al., 1981; Schuchmann et Von Sonntag, 1981) susceptible de former un nouveau radical peroxy par la réaction (4):



La décomposition bi-moléculaire de radicaux peroxy permet ainsi de propager le radical sur un autre groupement alkyle qui pourra former en présence d'oxygène dissout de nouveaux radicaux peroxy. Ceci est différent de la décomposition uni-moléculaire des radicaux peroxy qui, comme nous le verrons dans la section suivante, ne permet qu'une élimination de $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot$ et donc conduit à une terminaison radicalaire sur le composé organique.

▪ Décomposition uni-moléculaire du radical peroxy

Cette voie n'est possible que pour les radicaux hydroxy peroxy $\text{RC}(\text{OH})(\text{OO}\cdot)$. Ces composés se décomposent spontanément avec l'élimination d'une molécule de $\text{HO}_2\cdot$, ou d'une molécule d' $\text{O}_2\cdot$, réaction catalysée par la présence d'un anion $\text{HO}\cdot$ (Bielski et al., 1985; Bothe et al., 1978a, b):



Compte tenu de la variété de COV, de structure moléculaire et de réactivités différentes, dans l'eau nuageuse, certains intermédiaires peuvent également favoriser des réactions particulières.

1.3. Les COV dans la phase aqueuse du nuage

C'est par exemple le cas des composés de type hydroperoxyde (R(OOH)) mesurés dans l'eau atmosphérique (Sauer et al., 1996). Le méthyle hydroperoxyde (CH₃(OOH)) et l'éthyle hydroperoxyde (CH₃CH₂(OOH)), issus respectivement des radicaux peroxydes CH₃(OO•) et CH₃CH₂(OO•), réagissent avec le fer présent dans l'eau nuageuse, avec le radical hydroxyle et peuvent se photolyser (Chevallier et al., 2004; Monod et al., 2007).

Dans le cas de la formation d'un tetroxyde à partir d'un acide carboxylique, la fragmentation de ce composé est possible. Du CO₂ est formé ainsi que d'autres molécules organiques (Hilborn et Pincock, 1991; Schuchmann et al., 1985; Zegota et al., 1986). L'étude de Hilborn et Pincock (1991) a montré que la constante réactionnelle de décarboxylation (k(CO₂)) augmente avec la substitution sur le groupement alkyle, à l'inverse la présence d'un phényle stabilise le radical et ralentit la vitesse de dégradation.

Chacune des étapes d'oxydation des COV engagent des composés radicalaires à faible temps de vie difficiles à caractériser en laboratoire. Il n'est donc pas possible d'évaluer expérimentalement les vitesses de dégradation et les produits réactionnels de toutes les étapes oxydantes des COV présents dans l'eau nuageuse (Herrmann et al., 2010). Par conséquent, il existe des méthodes d'analogie structurale moléculaire (SAR ou *Structure Activity Relationship*) qui permettent d'estimer ces valeurs empiriquement ou à partir de relations fondées sur des « contributeurs » chimiques.

- **Méthodes SAR pour évaluer les constantes cinétiques et les produits réactionnels associés à l'oxydation des COV en phase aqueuse**

Monod et al. (2005) et Monod et Doussin (2008) ont évalué les constantes cinétiques d'abstraction d'hydrogène par le radical HO• pour des composés cycliques et aliphatiques de type alcanes, alcools, aldéhydes, cétones, acides et éthers. Ils ont utilisé des « descripteurs chimiques » correspondant à des groupes alkyles (-C_nH_(2n-1)) ou hydroxyles (-OH) dont leurs effets sur la fonction la plus réactive dépendent de leur proximité à cette dernière. De cette manière, les auteurs ont prédit, pour 60 % des composés testés, des constantes cinétiques proches à 80% des valeurs obtenues expérimentalement. Minakata et al. (2009), sur la base des travaux de Monod et al. (2005), ne considèrent qu'un seul groupe contributeur au voisinage de la fonction réactive. Ces simplifications, par rapport à Monod et al. (2005), ont permis de généraliser l'approche des « descripteurs chimiques » sur l'abstraction d'un hydrogène sur les composés cycliques et sur l'addition d'un radical HO• sur les alcènes et les composés aromatiques. Ces différents travaux montrent que l'approche visant à décrire la réactivité des COV à partir des « descripteurs chimiques » est applicable sur un grand nombre de composés: les hydrocarbures et les COV oxygénés tels que les carbonyles, les alcools et les acides carboxyliques (Herrmann et al., 2010).

Li et Crittenden (2009), sur la base des travaux précédents, ont établi un générateur automatique de mécanismes réactionnels d'oxydation des COV dépendant des espèces initialisées. Ces voies cinétiques tiennent compte de l'approche décrite dans Cooper et al. (2009) sur la décomposition des radicaux alkoxydes et peroxydes. Néanmoins, vu la complexité des interactions chimiques en phase aqueuse, leur méthode nécessite de nouvelles études de validation (Herrmann et al., 2010) mais reste une alternative possible dans l'établissement de mécanismes explicites.

Il existe également d'autres méthodes empiriques afin d'estimer les constantes cinétiques non déterminées. Par exemple, la méthode de corrélation de type « Evans-Polanyi » (Herrmann et Zellner, 1998) est largement utilisée. Il s'agit d'une méthode empirique qui relie l'énergie de dissociation de la liaison C-H chimique la plus faible (*Bond Dissociation Energy* BDE(C-H)) à l'énergie d'activation (E_A) de la réaction selon la relation:

$$E_A = a' + b' BDE(C - H) \quad (10)$$

où a' et b' sont les coefficients de régression linéaire. On peut donc estimer l'énergie d'activation de la réaction chimique si la BDE(C-H) est connue. Sinon, la BDE(C-H) est calculée à partir de la méthode d'incrémentation de Benson (Benson, 1976) initialement utilisée en phase gazeuse mais applicable en phase aqueuse pour les réactions d'abstraction d'hydrogène (Herrmann et al., 2010).

En utilisant l'équation d'Arrhénius, il est alors possible d'évaluer la constante cinétique k suivant la relation:

$$\log \frac{k}{n_H} = \log k_H = \left(\log A - \frac{a'}{RT} \right) - \frac{b'}{RT} BDE(C - H) \quad (11)$$

où R est la constante des gaz parfaits ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T la température (K), n_H le nombre d'atomes d'hydrogène pouvant être arrachés de façon identique.

Gligorovski et Herrmann (2004), Gligorovski et al. (2009), Hoffmann et al. (2009) ont déterminé expérimentalement de nouvelles constantes cinétiques pour des COV réagissant avec le radical hydroxyle. Les mesures obtenues leur ont permis d'étendre les corrélations de type BDE(C-H) existantes pour les réactions d'abstraction d'hydrogène en phase aqueuse. Rousse et George (2004) et De Semainville et al. (2007) ont effectué la même démarche avec le radical NO_3^\bullet . Cette méthode, largement utilisée, est particulièrement bien adaptée pour des réactions d'élimination d'hydrogène mais devient moins performante lors d'encombrements stériques par des fonctions chimiques empêchant l'accès aux liaisons C-H théoriquement les plus faibles et ainsi favorisant la compétition avec d'autres voies mécanistiques.

1.3.2.2. Formation d'Aérosols Organiques Secondaires (AOS)

1.3.2.2.1. Répartition des composés organiques semi-volatils entre phases gazeuse et particulaire

Les processus d'oxydation décrits précédemment aboutissent à la formation de composés plus oxygénés, à plus faible volatilité. Ces composés peuvent alors contribuer par condensation à la formation de nouvelles particules d'aérosol organiques (AOS) après évaporation des gouttelettes de nuage (Blando et Turpin, 2000). Cette voie de formation d'AOS se produit dans le cas de solution diluée en composés organiques (Ervens et al., 2011). Pour les composés organiques semi-volatils, la distribution gaz/particules est contrôlée par un processus d'absorption représenté par un équilibre de phases entre la phase gazeuse et la phase condensée (Pankow, 1994). Lorsque l'équilibre du composé organique entre phases est atteint, la loi de Raoult est appliquée. Elle définit la pression partielle d'un composé dans une solution comme étant proportionnelle à la pression de vapeur quand ce composé est pur (pression de vapeur

1.3. Les COV dans la phase aqueuse du nuage

saturante) et à sa fraction molaire dans la solution. Pour pouvoir tenir compte du nombre important de COV différents et des interactions complexes existantes entre ces composés, des modèles de partitionnement entre phases ont été développés. Le plus connu est celui de Donahue et al. (2006). Ils ont proposé une manière originale de représenter les composés organiques oxygénés en fonction de leur volatilité: la *Volatility Basis Set* (VBS). Cette approche permet de regrouper les composés, en phases gazeuse et aqueuse, dans 10 classes de volatilité différentes. Elle tient compte du rapport O:C qui informe sur le degré d'oxydation des composés organiques (Jimenez et al., 2009 ; Donahue et al., 2011). Ce modèle a récemment été couplé au modèle de chimie-transport WRF-CHEM (Shrivastava et al., 2011). Les auteurs concluent néanmoins que la représentation des AOS n'est pas correctement simulée. En effet, l'interprétation de la partition des COV est encore entachée d'incertitudes associées à plusieurs facteurs. Par exemple, les erreurs expérimentales (température et très faible concentration de COV) et la non prise en compte des processus réactionnels dans les modèles de partition (Hallquist et al., 2009) induisent encore des biais importants.

Les AOS peuvent également être formés à partir de réactions chimiques se déroulant en phase aqueuse ou plus précisément dans la particule d'aérosol humide, siège d'une réactivité particulière compte tenu des très fortes concentrations dans ces milieux. Il s'agit de voies réactionnelles alternatives à l'oxydation des COV car elles permettent de former des composés de plus haut poids moléculaire. La partie suivante aborde brièvement les différents processus mis-en-jeu dans la formation d'AOS.

1.3.2.2.2. *Formation de composés de plus haut poids moléculaire: les LMC*

Pour des solutions concentrées, des composés de plus haut poids moléculaire (LMC sur la **Figure 5**) peuvent être formés (Lim et al., 2010). Cette situation a lieu dans le cas de particules d'aérosols « humides » et au cours de l'évaporation des gouttelettes de nuage (Hallquist et al., 2009). Il semble néanmoins que la formation de LMC, généralement polaires et très solubles, pourrait également se dérouler dans les gouttelettes de nuage (Fuzzi et al., 2001).

Des études récentes ont montré le rôle potentiel de ces voies de production d'AOS par la réactivité aqueuse. La formation de LMC de type oligomère par des voies photochimiques à partir de précurseurs comme le glyoxal (Carlton et al., 2007; Lim et al., 2010; Volkamer et al., 2007), le méthylglyoxal (Altieri et al., 2008 ; Guzmán et al., 2006), et l'acide pyruvique (Altieri et al., 2006) a été mise en évidence. Les oligomères sont issus de précurseurs complexes *i.e.* des composés organiques $\geq C_2$ en majorité poly-fonctionnalisés. Les espèces carbonylées ont été les composés les plus étudiés en phase aqueuse en raison de leur forte solubilité en phase aqueuse (de l'ordre de 10^3 à 10^5 M.atm⁻¹) et de leur hydratation (Ervens et al., 2011). Ces composés présentent une réactivité en phase aqueuse très différente de celle en phase gazeuse en raison de cette hydratation. La réactivité de ces composés en phase aqueuse est également dépendante de leurs niveaux de concentration. Le glyoxal (CHOCHO qui s'hydrate en CH(OH)₂CH(OH)₂) a servi de modèle afin d'évaluer la contribution des espèces carbonylées dans la formation d'oligomères.

L'oxydation du glyoxal par le radical hydroxyle HO• a été largement étudié (Ervens et Volkamer, 2010; Lim et al., 2010; Tan et al., 2009). En solution diluée (*i.e.* aux concentrations relevées *in*

situ dans le nuage < 1 mM), l'oxydation du glyoxal conduit préférentiellement à la formation d'acide glyoxylique (Leitner et Doré, 1997). Carlton et al. (2007) sont les premiers à observer des composés de plus haut poids moléculaire au cours d'expériences de photooxydation du glyoxal en concentrations largement supérieures à celles retrouvées dans l'eau du nuage (2 mM). Une réactivité similaire a été observée pour le méthylglyoxal (CH₃COCHO) et un de ses produits d'oxydation, l'acide pyruvique (CH₃COCOOH). Pour des solutions diluées, la formation de composés moins volatils et avec des fonctions acides (acides acétique, oxalique et glyoxylique) est favorisée (Tan et al., 2010). Pour des concentrations plus fortes de l'ordre du millimolaire, la formation de LMC de type oligomère a été observée (Altieri et al., 2006, 2008; Perri et al., 2009; Tan et al., 2010, 2012). Des expériences similaires ont été effectuées sur des produits de l'oxydation de l'isoprène comme la métacroléine (MACR) et le méthylvinylcétone (MVK). Ces composés, oxydés par le radical hydroxyle en phase liquide aboutissent à la formation de LMC en tant qu'intermédiaires réactionnels (Huang et al., 2011; Liu et al., 2011; Zhang et al., 2010).

Le radical hydroxyle est un oxydant susceptible de conduire à la formation d'oligomère. Toutefois, des réactions d'oligomérisation de composés carbonylés pourraient avoir lieu en l'absence d'oxydants photochimiques, notamment pour le glyoxal et le méthylglyoxal (De Haan et al., 2009a, b, 2011; Nozière et al., 2009; Yasmineen et al., 2010). Les résultats semblent indiquer que ces processus seraient peu significatifs pour plusieurs raisons: (1) les vitesses de formation d'oligomères sont faibles en comparaison de celles mesurées en présence de lumière; (2) les produits observés sont principalement des petites molécules *i.e.* tri- ou des quadri-mères; (3) ces oligomères auraient tendance à se décomposer lors de l'évaporation des gouttelettes (Ervens et Volkamer, 2010).

Deux mécanismes différents ont été proposés pour expliquer les voies de formation de LMC en phase aqueuse: des processus chimiques d'accrétion par catalyse acide et des processus radicalaires. Les processus chimiques par catalyse acide en phase gazeuse et aqueuse sont présentés sur la **Figure 6** extraite de l'article de Hallquist et al. (2009).

1.3. Les COV dans la phase aqueuse du nuage

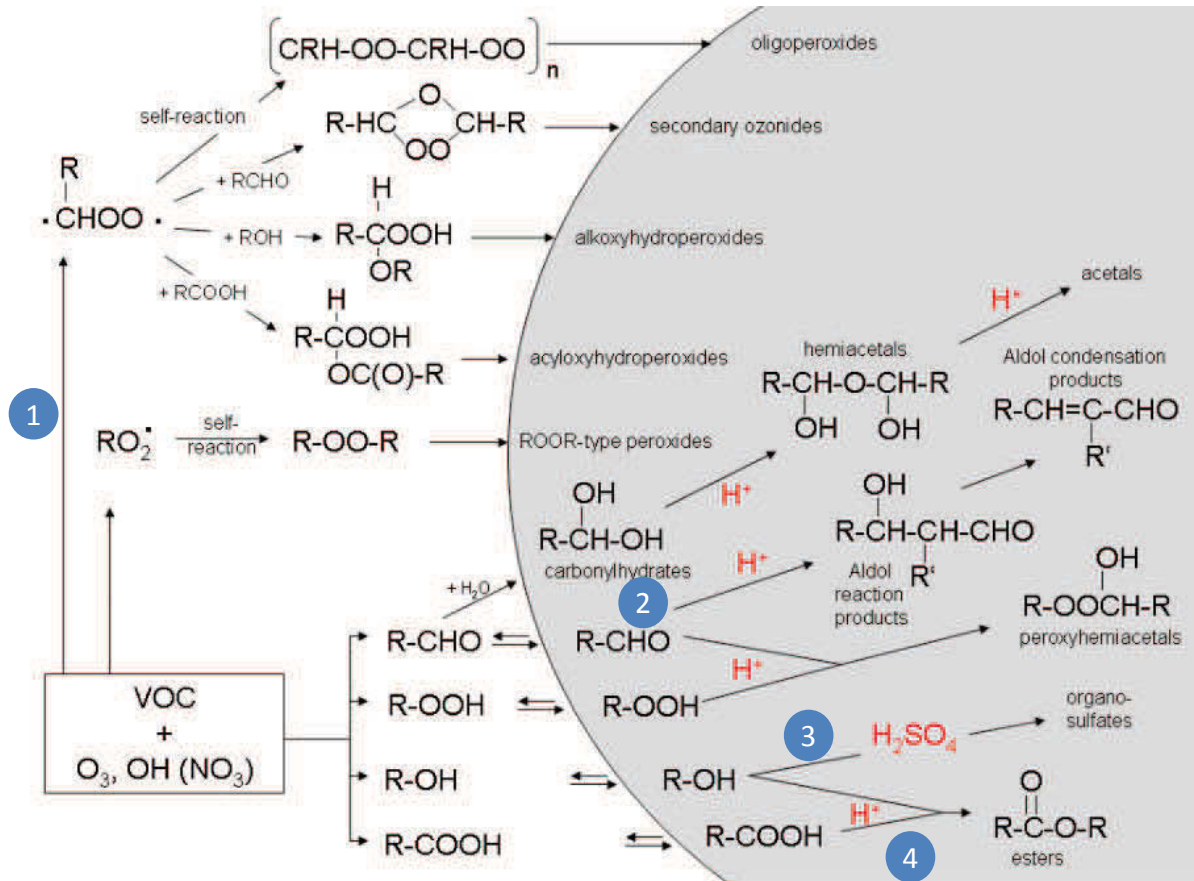


Figure 6: Réactions chimiques possibles de formation de composés LMC en phase gazeuse et aqueuse (via catalyse acide) d'après Hallquist et al. (2009).

En phase gazeuse, il existe des voies de formation de composés de plus haut poids moléculaire *via* un précurseur organique « di-radicalaire » (voie 1). Ce radical permet la formation de LMC par une addition d'alcool, d'acide carboxylique ou d'aldéhyde et par *self-reaction*. Les composés LMC formés sont polaires donc solubles dans l'eau du nuage. Les principales voies de formation d'oligomères en phase condensée par accrétion, favorisée en milieu acide, sont indiquées par les voies 2 à 4 sur la **Figure 6**. La réaction d'addition aldolique et formation d'un acétal à partir de précurseurs de type aldéhyde et cétone (voie 2) est une des voies importante de formation d'oligomères (Liggio et Li, 2006a, b; Nozière et al., 2007). D'autres études ont montré que la formation d'oligomères peut résulter d'autres voies chimiques notamment par estérification d'acides carboxyliques et d'alcool (voie 4) (Hamilton et al., 2008; Müller et al., 2007; Reinnig et al., 2008; Surratt et al., 2006; Szmigielski et al., 2007), par formation de composés organosulfates (voie 3) (Liggio et al., 2005; Galloway et al., 2009; Perri et al., 2010) ou encore par addition d'un alcool sur un intermédiaire de Criegee (non présentée sur la **Figure 6**, Sadezky et al., 2006).

Des réactions radicalaires sont également des sources potentielles d'oligomères en phase condensée. Des mécanismes radicalaires de formation d'oligomères à partir de la recombinaison de deux radicaux alkyle R• issus de l'oxydation du glyoxal et du méthylglyoxal ont été proposés (Lim et al., 2010; Tan et al., 2010). L'étude de solutions contenant de l'acide oxalique et pyruvique a également montré la formation d'oligomères en présence d'ozone sous irradiation UV (Grgić et al., 2010). Dans ces expériences, il a été suggéré que l'acide pyruvique agit comme un photo-sensibilisateur qui accélère l'oxydation de l'acide oxalique pour former des oligomères.

Actuellement, le méthylglyoxal est un des composés carbonylés le plus étudié en raison de son rôle en tant que source d'AOS en présence d'aérosols humides et/ou de gouttelettes de nuage (Ervens et al., 2011). Il est alors devenu possible de mettre en parallèle à la fois l'oxydation et les processus d'oligomérisation de ce composé.

Les principaux mécanismes traitant de la réactivité du méthylglyoxal dans ce milieu peuvent se résumer comme suit:

- oxydation pour former des composés peu volatils tels que les acides glyoxylique, pyruvique et oxalique (Ervens et al., 2004b; Sorooshian et al., 2006; Warneck et al., 2005);
- formation d'oligomères par processus chimiques d'accrétion par catalyse acide (Galloway et al., 2009; Kalberer et al., 2004; Liggio et al., 2005; Nozière et al., 2009; Shapiro et al., 2009; Sareen et al., 2010; Zhao et al., 2006);

Ces processus de formation d'AOS en phase condensée sont encore à l'état exploratoire en raison d'un manque de connaissances des données cinétiques, des produits réactionnels et du transfert de masse. Toutefois, ces résultats mettent en avant l'importance de considérer les mécanismes d'oxydation en phase aqueuse des COV, de disposer d'intermédiaires réactionnels produits par oxydation et susceptibles de former des AOS.

En conclusion, l'oxydation des COV peut participer à la pollution photooxydante atmosphérique et met en jeu des milliers d'espèces. Des expériences en laboratoire sont nécessaires pour déterminer leur réactivité dans les phases gazeuse et aqueuse et leurs propriétés physico-chimiques telles que leur solubilité. Certains de ces composés comme les acides carboxyliques et les aldéhydes sont documentés par les mesures *in situ* mais de nombreuses espèces ne sont pas encore mesurées en raison de leur faible temps de vie comme les radicaux (peroxydes, alkoxydes) ou de leur structure moléculaire complexe difficilement identifiable. Pour compenser les incertitudes expérimentales, des modèles incluant des mécanismes chimiques de plus en plus complexes sont développés. Ces mécanismes tiennent compte de données de laboratoire et décrivent la complexité de la chimie des COV non documentés en laboratoire à partir de d'hypothèses et de paramétrisations telles que les analogies SAR. Ce sont ces modèles de chimie du nuage qui sont décrits dans le paragraphe suivant.

1.3.3. MODELISATION DES COV DANS LE NUAGE

Si des efforts importants ont été fournis par la communauté scientifique pour développer des mécanismes chimiques exhaustifs (LACTOZ³, 1994; IPCC⁴, 1995), la prise en compte de la chimie multiphasique reste encore très incomplète dans les modèles de pollution. En effet, les études passées portant sur la chimie aqueuse se sont principalement focalisées sur les acides inorganiques dans le cadre du problème des pluies ou brouillards acides (Jacob, 1986; Xing et Chameides, 1990). Des études ont montré que les nuages peuvent être un puits d'ozone dans les régions polluées riches en NO_x et COV en réduisant sensiblement sa production photochimique (Jonson et Isaksen, 1993; Lelieveld et Crutzen, 1991; Walcek et al., 1997) mais l'importance de cet effet est controversée et reste incertaine (Liang et Jacob, 1997). Les nuages jouent également un rôle important dans la production d'oxydants et d'acides (Jacob et al., 2000; Leriche et al., 2003) qui va influencer sur la capacité oxydante de la troposphère.

Alors que de nombreuses études de chimie des nuages ont porté sur les espèces inorganiques comme le soufre (Warneck, 1999), la chimie des COV en phase aqueuse a souvent été limitée à la description de composés organiques à un atome de carbone comme le formaldéhyde et l'acide formique ou quelques composés spécifiques comme les phénols ou les acides (Ervens et al., 2004b; Lahoutifard et al., 2002; Warneck, 2003). L'étude numérique de Chameides (1984) a montré une production significative d'acide formique en phase aqueuse. Cette production est largement attribuée à l'oxydation du formaldéhyde hydraté, CH₂(OH)₂ (Jacob, 1986) et augmente la concentration d'acide formique en phase gazeuse par transfert de masse (Pandis and Seinfeld, 1989). Monod et Carlier (1999), en utilisant un modèle de chimie multiphase, ont montré que la production d'acide formique en phase aqueuse se fait *via* l'oxydation du formaldéhyde hydraté mais également par l'oxydation du méthanol suivie de la recombinaison du radical peroxy (CH₂(OH)(OO•)). De plus, les COV peuvent interagir avec les H_xO_y (HO₂•, HO•, H₂O₂) au cours de leurs voies d'oxydation. Lelieveld et Crutzen (1991) ont montré que la réaction d'oxydation du formaldéhyde hydraté avec le radical HO• pouvaient être une source de HO₂• en phase aqueuse. Monod et Carlier (1999) ont montré que l'oxydation des COV à un atome de carbone pouvait conduire à la formation de H₂O₂ en phase aqueuse et augmenter sa concentration dans les phases aqueuse et gazeuse. Les COV peuvent également interagir avec les TMI *via* la formation de complexes organiques (Deguillaume et al., 2004; Weschler et al., 1986) mais également *via* les interactions avec les radicaux hydroperoxydes (Chevallier et al., 2004).

Il n'y a que très récemment que des mécanismes disposant de composés jusqu'à 4 atomes de carbone, poly-fonctionnalisés, ont été développés (Carlton et al., 2007; Chen et al., 2008; Ervens et al., 2008; Herrmann et al., 2005a). Ces mécanismes permettent d'évaluer la formation d'acides carboxyliques à partir de précurseurs gazeux ou aqueux. Les composés les plus solubles dans la phase aqueuse du nuage sont les composés carbonylés (Saxena et Hildemann, 1996). Des études ont mis en évidence la formation d'acides glyoxylique, pyruvique et oxalique à partir de l'oxydation de composés carbonylés dissous par le radical hydroxyle (Leitner et Doré, 1997; Stefan et Bolton, 1999; Warneck, 2003).

Parmi ces acides carboxyliques, l'acide oxalique est celui qui a été le plus étudié. Ce diacide à deux atomes de carbone est un composé retrouvé à des concentrations importantes dans l'eau

³ *Laboratory studies of Chemistry related to Tropospheric OZone*

⁴ *Intergovernmental Panel on Climatic Change*

nuageuse et dans la phase particulaire (Kawamura et al., 2010). Le glycolaldéhyde et le glyoxal sont identifiés comme étant des sources significatives d'acide oxalique en phase aqueuse *via* les mécanismes d'oxydation de ces deux composés (Carlton et al., 2007; Ervens et al., 2003a, 2004b; Lim et al., 2005; Perri et al., 2009; Warneck, 2003). L'éthylène glycol, un solvant industriel, pourrait également être une source d'acide oxalique supplémentaire en phase aqueuse dans le cas de scénarios pollués (Tilgner et Herrmann, 2010). D'autres sources s'ajoutent à la production d'acide oxalique: l'oxydation des composés organiques à trois atomes de carbone comme le méthylglyoxal *via* l'acide pyruvique (Altieri et al., 2008). Toutefois, les concentrations d'acide oxalique prédites par les modèles divergent. Lim et al. (2005) ont obtenu des concentrations en oxalate de l'ordre du ng/m^3 ($\sim 0.01 \mu\text{M}$) soit très inférieures aux concentrations mesurées dans l'eau nuageuse (Charbouillot, 2011). Ces écarts peuvent provenir d'une surestimation de la photodégradation des complexes fer-oxalate comme nous le verrons dans la partie résultats de cette thèse. D'autres études numériques (Ervens et al., 2004b, 2008) ont négligé la photolyse de ces complexes et, par conséquent, ont surévalué la concentration d'oxalate en phase aqueuse. Les valeurs obtenues par Sorooshian et al. (2006) convergent avec celles mesurées dans des conditions de faible irradiation. Cependant, le mécanisme utilisé est plus simple que ceux des études précédentes notamment en négligeant la complexation de l'oxalate avec le fer. Toutes ces études indiquent qu'il subsiste encore des incertitudes sur les voies réactionnelles menant à la formation d'acide oxalique.

D'une façon générale, la chimie se produisant dans les gouttelettes nuageuses et les effets de la présence d'un nuage sur la chimie en phase gazeuse restent incertains. Les premiers mécanismes de chimie multiphase prenant en compte la réactivité des COV ont été développés à partir de mécanismes chimiques en phase gazeuse réduits (Fung et al., 1991; Liu et al., 1997; Niatthijsen et al., 1997; Walcek et al., 1997). Cependant, les réductions effectuées sur les COV en phase gaz ne sont pas nécessairement applicables en présence d'un nuage. En effet, dans un mécanisme chimique réduit en phase gazeuse, les COV multi-fonctionnels sont remplacés par des espèces mono-fonctionnelles (Aumont, 1996) et ces espèces de remplacement ont des constantes de Henry, différentes parfois de plusieurs ordres de grandeur par rapport à l'espèce initiale (Sander et al., 2006; Saxena et Hildemann, 1996). De même, la méthode de regroupement des espèces de même famille: aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, ... (Aumont, 1996; Stockwell, 1990) pose le même type de problème, car la solubilité des COV varie avec la longueur de leur chaîne carbonée. L'étude de Tilgner et Hermann (2010) propose un modèle de chimie en phase aqueuse fondé sur une chimie explicite représentant la conversion des composés carbonylés en acides et les réactions de dégradation associées jusqu'à 4 atomes de carbone. Cependant, le mécanisme chimique en phase gazeuse, RACM, est réduit par méthode de regroupement des espèces chimiques de même famille, introduisant des biais sur la solubilité des composés organiques produits en phase gazeuse. Il apparaît donc nécessaire de développer des mécanismes chimiques multiphases à partir de mécanismes chimiques en phase gazeuse explicites les plus détaillés possibles.

Les mécanismes chimiques décrivant la réactivité des COV en phase aqueuse, discutés précédemment, sont introduits dans des modèles plus complets représentant les processus microphysiques et la dynamique des nuages. Les modèles se concentrent le plus souvent soit sur une chimie multiphase complexe et une microphysique des nuages plutôt paramétrisée (Audiffren et al., 1998; Djouad et al., 2002; Ervens et al., 2003a; Herrmann et al., 2000), soit sur une microphysique détaillée associée à des mécanismes chimiques simplifiés (Fahey et Pandis,

1.3. Les COV dans la phase aqueuse du nuage

2001; Liu and Seidl, 1998). Cependant, Pandis et Seinfeld (1989) ont montré l'importance de considérer simultanément une microphysique détaillée et un schéma chimique complet afin d'améliorer les résultats des modèles de chimie des nuages.

Il a été développé des mécanismes chimiques détaillés (Ervens et al., 2008; Herrmann et al., 2005a; Lim et al., 2005), aussi bien pour la réalisation de tests de sensibilité et d'études de processus que comme support à la génération de schémas simplifiés, dédiés à la modélisation tri-dimensionnelle (Deguillaume et al., 2009). Ces mécanismes, dont le plus exhaustif est CAPRAM (Herrmann et al., 2005a), peuvent être couplés à une représentation précise de la microphysique des nuages. Ces modèles couplés permettent de dégager les mécanismes et des paramétrisations déterminant l'évolution des espèces atmosphériques lors de l'évolution d'une masse d'air qui peut subir des cycles nuageux par de processus d'évaporation/condensation à partir de précurseurs particuliers (Barth et al., 2003; Tilgner et Herrmann, 2010). Ils peuvent être utilisés en considérant des scénarios chimiques académiques (cas marin, rural, urbain par exemple). Les simulations réalisées donnent une information sur l'évolution temporelle de la concentration des espèces chimiques sous l'effet des processus de chimie multiphase. Ces outils numériques peuvent également être utilisés pour simuler des événements nuageux plus réalistes afin d'apporter des explications sur les concentrations en espèces chimiques mesurées *in situ*.

A l'inverse, dans les modèles de chimie des nuages comme celui de Bott (1999), les conversions chimiques en phase liquide ne sont décrites que pour un nombre limité de classes de gouttes, ou des mécanismes chimiques très simplifiés sont utilisés (Barth et al., 2007). Dans Kreidenweis et al. (2003) et Roelofs (1993) des mécanismes réactionnels simplifiés et des conditions météorologiques idéalisées sont utilisés avec des méthodes de traitement microphysique global (dit « bulk » en anglais, qui ne prennent pas en compte le spectre dimensionnel des hydrométéores) à l'opposé de schémas spectraux. Quelques études proposent un mécanisme chimique plus détaillé combiné à une microphysique quasi-spectrale (Barth et al., 2003; Chaumerliac et al., 2000; Djouad et al., 2003).

Des efforts ont été faits pour traiter les deux types de processus microphysiques et chimiques avec une rigueur équivalente (Ervens et al., 2004a, b; Leriche et al., 2000). Dans le modèle couplé M2C2 (Leriche et al., 2000; Leriche et al., 2001; Leriche et al., 2003; Leriche et al., 2007), la variabilité naturelle du spectre des gouttes (nuage/pluie) est paramétrée sous une forme quasi-spectrale. Ervens et al. (2004a, b) utilise un modèle de gouttes avec un rayon variable incluant une chimie inorganique et organique complexe. Les sources/puits des espèces chimiques au sein des gouttes sont considérées par le transfert de masse entre les phases gazeuse et aqueuse. Les études numériques montrent que ces transitions de phase doivent être décrites dynamiquement (Audiffren et al., 1998; Chaumerliac et al., 2000; Djouad et al., 2003). De plus, ces transitions dépendent fortement de processus en surface (Fahey et Pandis, 2001; Kreidenweis et al., 2003; Sehili et al., 2005) qui requièrent une bonne description de la distribution spectrale des gouttes et/ou des cristaux.

Des études de modélisation ont montré que les interactions glace – chimie multiphase avaient un impact significatif sur la distribution des gaz traces en phase gazeuse, liquide et solide (Audiffren et al., 1998; Barth et al., 2001; Rutledge et al., 1986; Salzman et al., 2007; Wang et Chang, 1993; Yin et al., 2002). Les interactions des espèces gazeuses avec les particules glacées ne sont toujours pas considérées dans les modèles compte tenu de leur complexité (réactions

hétérogènes, diffusion dans les cristaux de glace, ...) (Abbatt, 2003) ou alors en utilisant des approches simplifiées comme le montre les études ci-après.

La présence de glace perturbe les échanges de composés chimiques entre les différentes phases liquide, solide et gazeuse par augmentation du temps de résidence des hydrométéores glacés dans l'atmosphère (Lawrence et Crutzen, 1998); et modifie les voies de dégradation photo-induites *via* les interactions glace – rayonnement solaire (Ackerman et al., 1988; Liu et al., 2003). Des échanges d'espèces chimiques entre phases se produisent aussi lors du dépôt de vapeur, et de l'évaporation. La présence d'hydrométéores glacés dans un nuage influence donc la distribution spatiale des espèces chimiques en changeant les caractéristiques microphysiques du nuage ainsi que sa capacité précipitante. Les hydrométéores glacés modifient aussi la réactivité chimique atmosphérique, la glace agissant comme un piège momentané pour les espèces retenues (Yin et al., 2002).

En utilisant un modèle à l'échelle du nuage tri-dimensionnel intégrant les interactions entre une dynamique non-hydrostatique, les aérosols, la chimie et une microphysique détaillée, Wang (2005) a étudié le lessivage par les cristaux de glace pour certaines espèces chimiques (H_2O_2 , O_3 , HNO_3 , CH_2O , $CH_3(OOH)$, SO_2 , H_2SO_4) sur la base d'une constante cinétique de premier ordre. L'auteur a observé des concentrations importantes d'ozone et de formaldéhyde dans les cristaux de glace, uniquement sur les bords de la tour convective du nuage. L'auteur estime cependant qu'il existe une grande incertitude sur ces résultats provenant des approximations faites sur les coefficients de lessivage des espèces chimiques, notamment la considération du coefficient d'accommodation sans faire intervenir les équilibres à la surface des cristaux. Plus récemment, Marécal et al. (2010) ont examiné la rétention par la glace de 11 espèces chimiques en utilisant les données de laboratoire de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) à partir de la formulation de Langmuir et grâce au modèle méso-échelle BRAMS incluant une microphysique à deux moments. Les auteurs ont montré que parmi ces 11 espèces, la rétention dans les cristaux de glace était importante pour seulement quatre d'entre elles (HNO_3 , HCl , $CH_3CO(OH)$ et $CHO(OH)$). Ces résultats montrent l'existence d'interaction entre la microphysique froide et la chimie mais surtout les lacunes associées en termes de données expérimentales (Kärcher et al., 2009) ainsi que la nécessité de réaliser des études similaires sur un plus grand nombre d'espèces chimiques.

Ainsi, parmi les modèles de chimie des nuages cités plus haut, on peut noter qu'ils incluent une chimie multiphase complexe comme c'est le cas des études menées à l'IFT de Leipzig (mécanisme CAPRAM). Ces études au plan chimique restent les plus complètes actuellement, notamment sur les voies d'oxydation des COV. Elles serviront de base à nos développements, qui proposent de mettre à jour les cinétiques toujours en continue évolution grâce aux nouvelles mesures effectuées en laboratoire et de revisiter les hypothèses de réduction mécanistiques pour soustraire les espèces intermédiaires à courte durée de vie. Pour mieux comprendre les processus de chimie en atmosphère nuageuse il est nécessaire de traiter la chimie et la microphysique du nuage avec une égale rigueur. Un domaine cependant encore inexploré reste la représentation des interactions entre les composés chimiques et la phase mixte et/ou glacée des nuages.

1.3. Les COV dans la phase aqueuse du nuage

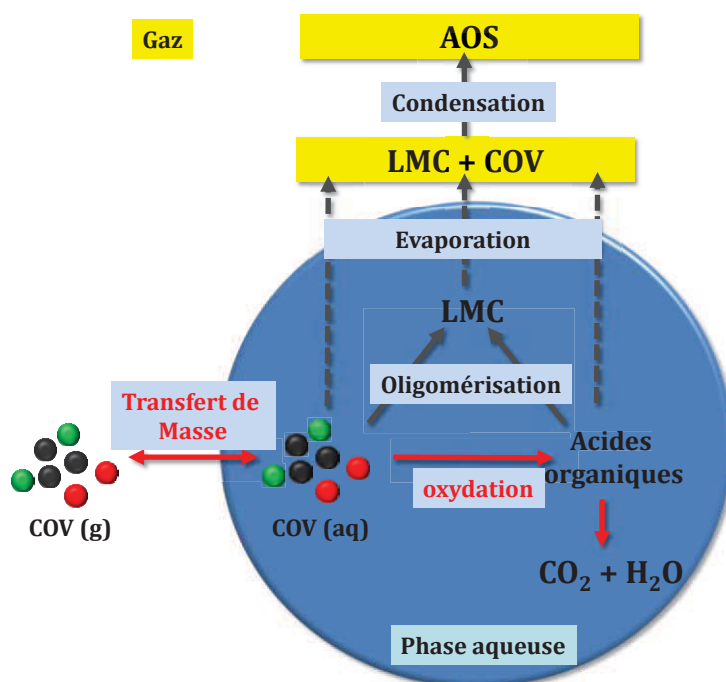


Figure 7: Processus de transfert de COV en phase gazeuse (g) vers la phase aqueuse (aq) et mécanismes possibles de dégradation des COV(aq): les voies d'oxydation conduisant à la formation d'acides organiques et la formation d'AOS par oligomérisation et condensation de composés peu volatils. Les flèches en rouge indiquent les processus étudiés durant cette thèse.

1.4. CONCLUSIONS

Nous avons vu dans cette partie introductive que les processus de formation des AOS en phase aqueuse pourraient être à l'origine des sous-estimations de la matière organique modélisée à l'échelle globale par rapport aux observations. Ces processus de formation d'AOS, résumés sur la **Figure 7**, impliquent de connaître un grand nombre d'intermédiaires réactionnels au cours des voies d'oxydation des COV qui peuvent être des sources d'AOS (par formation de LMC et de composés peu volatils). Compte tenu du grand nombre de COV présents dans l'atmosphère, ces processus sont entachés d'incertitudes liées au manque de données expérimentales au niveau des cinétiques et des produits réactionnels, des constantes de solubilité, ... Ces difficultés imposent le recours à l'outil de modélisation qui permet de tester les voies réactionnelles prépondérantes dans un mécanisme chimique, d'analyser la sensibilité de paramètres physico-chimiques tels que de nouvelles constantes cinétiques, d'interpréter des données de laboratoire. Ce type de modèle requiert un travail bibliographique dont le but est d'analyser les dernières données de laboratoire disponibles afin d'améliorer les mécanismes chimiques et d'établir des hypothèses réalistes pour documenter les COV dont les voies réactionnelles n'ont pas été caractérisées expérimentalement. De plus, les modèles de chimie des nuages nécessitent un couplage entre la chimie multiphase et la microphysique, les deux aspects devant être traités avec la même rigueur pour avoir une représentation réaliste d'un événement nuageux. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse qui a pour objectif le développement du modèle numérique de chimie multiphase M2C2 (*Model of Multiphase Cloud Chemistry*) pour l'étude des COV dans l'eau nuageuse. Le chapitre suivant présente les différents modules microphysique et chimique contenus dans ce modèle ainsi que le couplage entre ces deux modules.

Chapitre 2. LE MODÈLE M2C2 (MODEL OF MULTIPHASE CLOUD CHEMISTRY)

Le modèle M2C2, utilisé au cours de cette thèse résulte d'un couplage entre un module de chimie multiphase c'est-à-dire en phase gazeuse et aqueuse (Leriche et al., 2000; Deguillaume et al., 2004) et un module de microphysique des nuages à deux moments permettant de suivre la concentration en nombre et le rapport de mélange des hydrométéores (Chaumerliac et al., 1990).

Le but de ce chapitre est de décrire les différents modules du modèle M2C2. La première partie présente les différents mécanismes chimiques: en phase gazeuse (section 2.1.1) et en phase aqueuse (section 2.1.2). Ils permettent la prise en compte de la chimie des HO_x, des NO_y, du soufre, des nitrates (Leriche et al., 2000; Leriche et al., 2001; Leriche et al., 2003), des métaux de transition (fer, cuivre, manganèse) (Deguillaume et al., 2004; Deguillaume et al., 2005a; Deguillaume et al., 2010), des COV à un atome de carbone (C1) et d'un composé à deux atomes de carbone: l'acide oxalique (Leriche et al., 2007). Seul ce composé organique à deux atomes de carbone a été considéré dans M2C2 en raison de son rôle d'agent complexant du fer.

La deuxième partie décrit le module microphysique du modèle M2C2 qui simule un nuage à partir de la dynamique d'une parcelle d'air évoluant dans l'atmosphère le long d'une trajectoire définie par le vent vertical, l'humidité relative et la température. Le module microphysique permet de suivre cinq catégories d'hydrométéores: liquides (nuage, pluie) et solides (cristaux de glace primaire ou pristine, neige et neige roulée). Les processus d'échanges microphysiques entre les différents hydrométéores, dans le cas d'un nuage chaud, sont présentés dans la section 2.2.1. Les processus microphysiques associés à la présence de glace atmosphérique ont été inclus dans le modèle M2C2 au cours de la thèse de F. Champeau (Champeau, 2007) et sont résumés dans la section 2.2.2.

La troisième partie présente le couplage entre la chimie et la microphysique de M2C2. Ce couplage permet de prendre en compte la dissolution et l'incorporation des gaz dans les gouttes et les cristaux respectivement, la cinétique du transfert de masse, les échanges microphysiques dans la redistribution des composés chimiques entre la phase gazeuse et les phases condensées liquides (section 2.3.1) et solides (section 2.3.2).

2.1. LE MODELE M2C2: LES MECANISMES CHIMIQUES

2.1.1. LE MECANISME CHIMIQUE EN PHASE GAZEUSE

Le mécanisme gazeux du modèle M2C2 a été élaboré à partir du mécanisme de chimie atmosphérique en phase gazeuse, MCM (*Master Chemical Mechanism*), initialement développé par Madronich et Calvert (1990) qui décrit les transformations chimiques se déroulant dans la troposphère et dans la stratosphère de manière explicite. Ce mécanisme complet considéré dans M2C2 comprend 4930 réactions et 1843 espèces. Concernant les COV, il permet de décrire explicitement l'oxydation de composés émis directement dans l'atmosphère: isoprène, monoterpènes (α -pinène, β -pinène et limonène), alcènes tels que l'éthylène, composé important dans la production d'oxydants radicalaires, alcanes, composés aromatiques, ... La **Figure 8** synthétise les principales réactions considérées (photolyse directe, oxydation radicalaire et non-radicalaire), les composés organiques intermédiaires et les produits de dégradation dits de première génération à partir d'un COV (Saunders et al., 2003). Ces processus peuvent ainsi aboutir à la dégradation des COV jusqu'à la formation de CO_2 . De plus, ce mécanisme permet de considérer la photolyse variable en phase gazeuse qui est calculée par le modèle TUV4.4 développé par Madronich and Flocke (1999), (<http://cprm.acd.ucar.edu/Models/TUV/>).

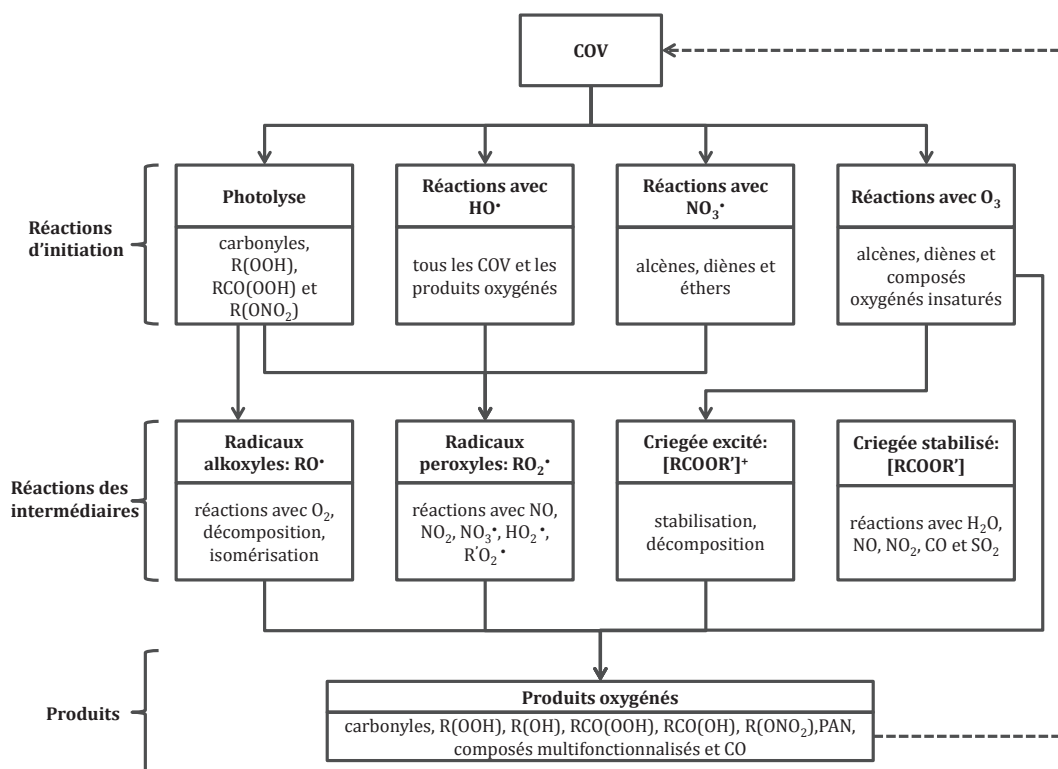


Figure 8: Réactions d'oxydation à partir d'un COV, intermédiaires réactionnels associés et produits de dégradation de première génération considérés dans le mécanisme chimique MCM (d'après Saunders et al., 2003).

Le modèle permet, à partir d'un programme de sélection d'espèces primaires, de définir un mécanisme en phase gazeuse réduit afin de s'affranchir par exemple des réactions se déroulant en stratosphère inutiles dans le cadre des travaux de cette thèse. Ainsi, on sélectionne dans le mécanisme complet toutes les réactions constituant les mécanismes réactionnels de ces réactifs

selon les voies de d'oxydation indiquées dans la **Figure 8**. Un nouveau mécanisme est créé à partir des espèces primaires sélectionnées adapté aux conditions environnementales des simulations réalisées, pour des scénarios pollués, ruraux, marins,...

C'est sur la base de ce mécanisme réduit en phase gazeuse qui décrit de manière explicite les composés chimiques, que la chimie en phase aqueuse a été développée dans M2C2. Les différents systèmes chimiques: HO_x, NO_y, du soufre, des nitrates, des métaux de transition (fer, cuivre, manganèse), des COV à un atome de carbone (C1) et d'un composé à deux atomes de carbone: l'acide oxalique, sont présentées dans la partie suivante.

2.1.2. LE MECANISME CHIMIQUE EN PHASE AQUEUSE

Cette partie est dédiée à la description des différents sous-systèmes chimiques en phase aqueuse considérés dans M2C2. Ce mécanisme chimique explicite a été développé par Deguillaume et al. (2004); Leriche et al. (2000); Leriche et al. (2003); Leriche et al. (2007) en s'appuyant sur des mécanismes de la littérature comme notamment le mécanisme CAPRAM (<http://projects.tropos.de/capram/>). Les mécanismes inclus dans M2C2 sont régulièrement mis à jour aux niveaux cinétique et réactionnel à partir de nouvelles valeurs expérimentales disponibles dans la littérature (Deguillaume et al., 2010; Leriche et al., 2007). Les réactions chimiques sont détaillées en Annexe 1. Cette section décrit les différents sous-systèmes chimiques en phase aqueuse considérés dans M2C2: la chimie radicalaire et les TMI, la chimie des inorganiques (nitrate et soufre), la chimie des COV à un atome de carbone et de l'acide oxalique. La photolyse variable des composés chimiques en phase aqueuse est prise en compte à partir du modèle TUV4.4 initialement prévu pour les espèces en phase gazeuse mais étendu ici au calcul des coefficients de photolyse en phase aqueuse en considérant un flux actinique 1.6 fois plus important dans les hydrométéores liquides par rapport à l'air interstitiel comme suggéré par Ruggaber et al. (1997). Les auteurs ont montré que cette augmentation était due à la distribution en taille des hydrométéores, à l'épaisseur optique nuageuse et à l'index de réfraction de chaque catégorie en taille des hydrométéores.

2.1.2.1. La chimie radicalaire et les métaux de transition

En phase gazeuse, les radicaux libres les plus produits et les plus réactifs sont les radicaux HO[•], HO₂[•], NO₃[•]. Le radical HO[•] est produit principalement (**Figure 9**) par la photolyse de H₂O₂, de l'ozone (O₃) et par les réactions entre NO ou O₃ et HO₂[•]. Le radical HO[•] participe à la formation de HO₂[•] à travers les voies d'oxydation de la matière organique. Le radical HO[•] permet également la formation d'acide nitrique (HNO₃) à partir du dioxyde d'azote (NO₂); cet acide est rapidement lessivé par les hydrométéores. Le radical HO₂[•] est issu des voies de photolyse de composés organiques et de l'ozonolyse des alcènes (**Figure 9**). Deux molécules de HO₂[•] peuvent réagir entre elles et aboutir à l'une des seules voies significatives de production de H₂O₂ en phase gazeuse (Warneck, 2000). Ces trois espèces (HO[•], HO₂[•] et H₂O₂), centrales dans les processus de chimie atmosphérique en phase gazeuse (Jacob, 2000), peuvent être lessivées dans la phase aqueuse du nuage (H=3.9 10¹, 6.9 10², 7.7 10⁴ M.atm⁻¹ respectivement, Sander et al., 2006) et perturbent l'évolution de la photochimie gazeuse. En effet, en phase gazeuse, le radical HO₂[•] conditionne la production/destruction de l'ozone (**Figure 9**) par le schéma réactionnel suivant (réactions 12 et 13). Au contraire, dans la phase aqueuse, les réactions précédentes ne sont plus

2.1. Le modèle M2C2: les mécanismes chimiques

significatives car NO n'est que très peu soluble à la différence de HO₂[•]. Le lessivage de HO₂[•] par les hydrométéores, tend donc à diminuer la production d'ozone (Lelieveld et Crutzen, 1991).

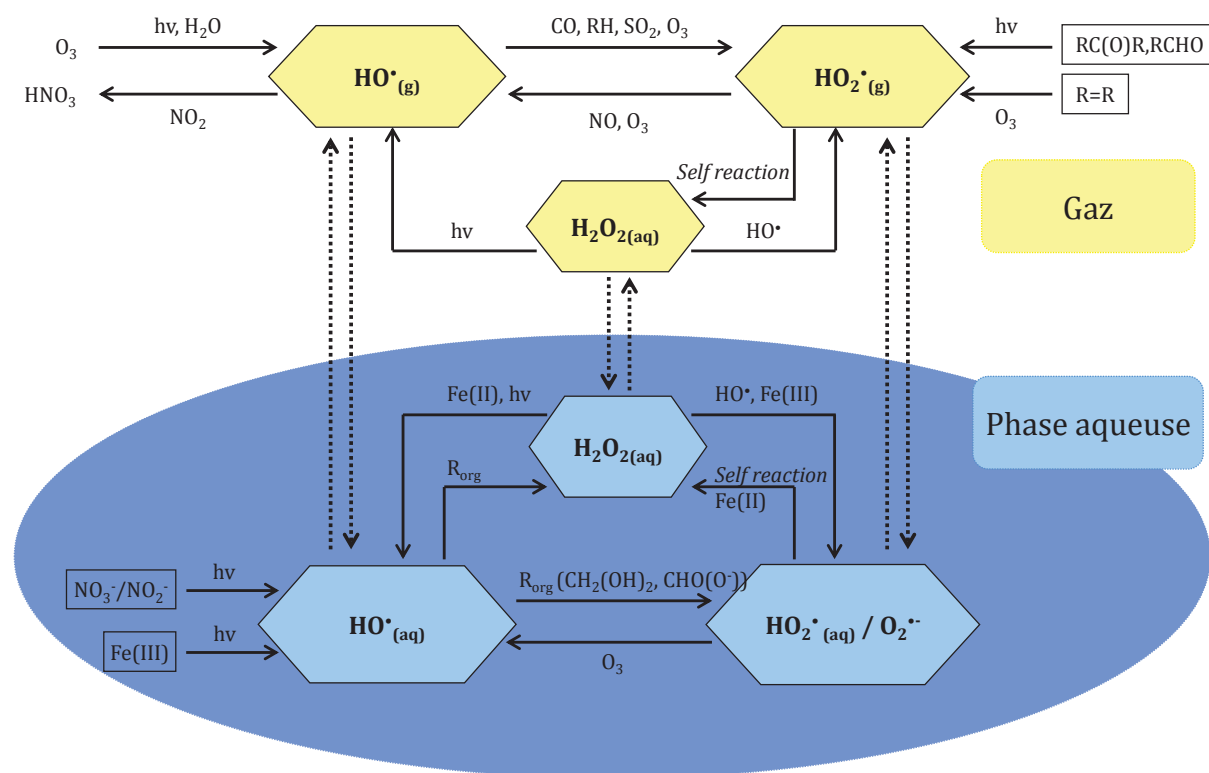
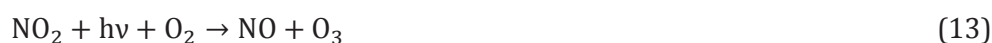


Figure 9: Schéma simplifié des mécanismes chimiques et de transfert des composés de type H_xO_y (HO_x + H₂O₂) entre les différentes phases du nuage, considérés dans le module de chimie de M2C2, fondés sur l'état des connaissances actuelles (Deguillaume et al., 2010).

En ciel clair, la chimie associée aux HO_x (HO[•] et HO₂[•]) est responsable de la production d'ozone, mais en présence de nuage, cette chimie est perturbée directement par le lessivage des HO_x par les gouttelettes, et indirectement par la réactivité chimique en phase aqueuse. Les mesures en laboratoire et les études de modélisation montrent que le radical HO₂[•] est lessivé de façon efficace par les gouttes de nuage à cause de sa dissociation acide/base qui augmente sa solubilité dans l'eau. La forme basique du radical HO₂[•] dans l'eau est l'ion superoxyde O₂^{-•}, avec un pKa de 4.7 (Bielski et al., 1985), qui tend à produire avec HO₂[•] en phase aqueuse du peroxyde d'hydrogène. Le lessivage du HO₂[•] gazeux supprime la production d'ozone par la conversion de NO en NO₂ par HO₂[•]. NO étant peu soluble, la réaction de production de NO₂ par NO et HO₂[•] n'existe pas en phase aqueuse. De même, le lessivage de HO₂[•] ralentit la perte d'ozone par la réaction gazeuse de l'ozone avec HO₂[•], qui produit un radical HO[•], mais en phase aqueuse, l'ion superoxyde détruit l'ozone très efficacement en produisant un radical HO[•] (Lelieveld et Crutzen, 1991). D'autres puits nets pour le radical HO₂[•] sont importants *via* les réactions de l'ion superoxyde avec les métaux de transition (TMI: *Transition Metal Ions*), notamment le fer sous ses deux états d'oxydation (+(II) et +(III)), et surtout avec le cuivre également sous ses deux états d'oxydation (+(I) et +(II)) (Deguillaume et al., 2004).

Pour le radical HO[•], les principales sources en phase aqueuse sont le transfert depuis la phase gazeuse, la réaction de l'ion superoxyde avec l'ozone, la photolyse du Fe(III), les réactions de Fenton (du H₂O₂ avec le Fe(II) et le Cu(I)) et la photolyse du peroxyde d'hydrogène et de l'ion nitrate (Deguillaume et al., 2004; Leriche et al., 2000). La **Figure 10** représente la répartition des complexes aqueux de fer en fonction du pH. Cette distribution est calculée à partir des constantes d'équilibre extraites de la littérature (Brandt et van Eldik, 1995). Ces complexes présentent une réactivité très différente et par conséquent, le rôle du fer sur la chimie du nuage dépend fortement du pH.

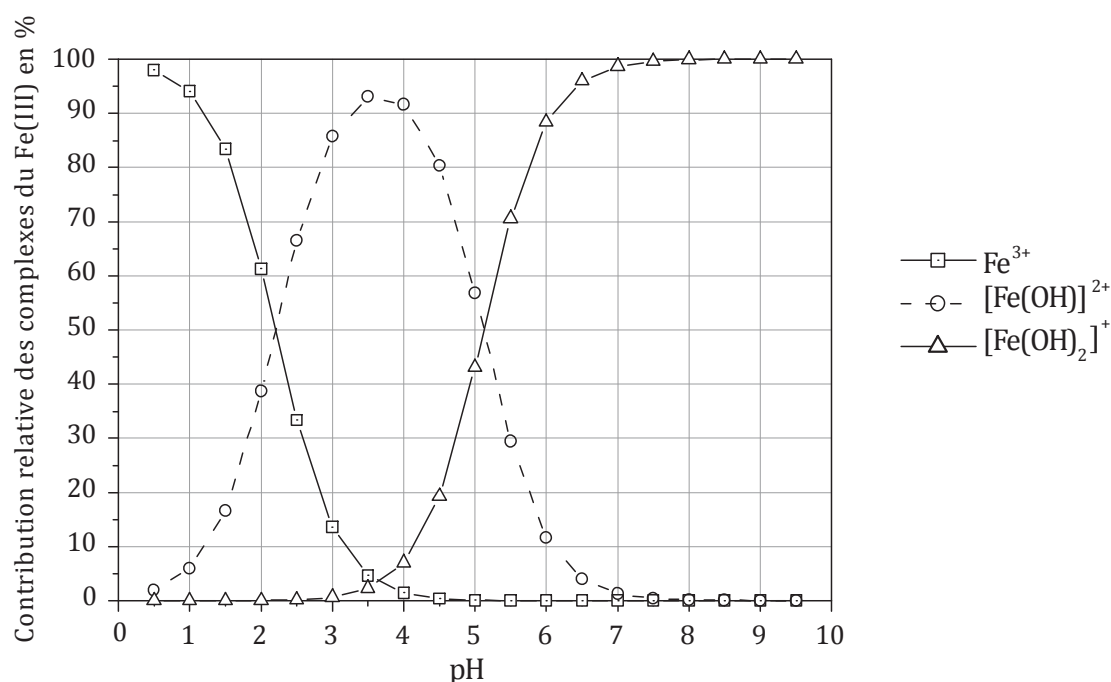
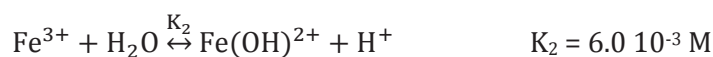
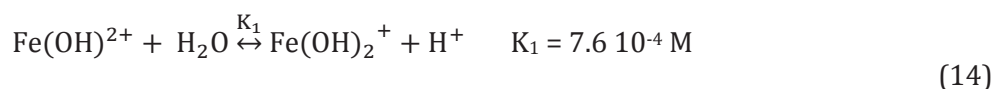


Figure 10: Distribution en % en fonction du pH des complexes aqueux du Fe(III) en solution selon les équilibres de complexation (14).

L'irradiation du complexe Fe(OH)²⁺ (espèce majoritaire pour des pH voisins de 3-4, **Figure 10**) accélère la génération du radical HO[•] (Sun et Pignatello, 1993), ainsi, découle un mécanisme amélioré et relativement bien connu, la réaction de photo-Fenton:



Le Fe²⁺ libre se trouve également en équilibre avec les complexes formés à partir de HO- (Deguillaume et al. 2005b). En dehors du rôle des TMI en tant que source de HO[•], Sedlak et Hoigné (1993) ont montré que les TMI sont capables de catalyser la recombinaison des espèces radicalaires HO₂[•]/O₂^{•-}. Le fer à l'état d'oxydation +III réagit avec une molécule de O₂^{•-} pour former du Fe(II) et du dioxygène (Rush et Bielski, 1985) selon la réaction suivante:

2.1. Le modèle M2C2: les mécanismes chimiques



Les TMI interagissent également entre eux ce qui a pour conséquence de modifier leur état d'oxydation et ainsi perturber les réactions impliquant TMI et HO_x. A titre d'exemple, la chimie du cuivre peut agir sur la spéciation du fer à travers la réaction suivante (Buxton et al., 1995):



Les conversions entre les deux états d'oxydation principaux du fer (Fe(II)/Fe(III)), du manganèse (Mn(II)/Mn(III)) et du cuivre (Cu(I)/Cu(II)) sont très efficaces, ces cycles sont des sources et des puits pour les radicaux HO_x (Deguillaume et al., 2005b).

Les métaux sont également complexés par la matière organique aboutissant à des complexes organo-métalliques (Faust et Zepp, 1993; Zuo et Hoigné, 1992). L'acide oxalique notamment est un complexant fort du fer. La **Figure 11** montre que l'acide oxalique et ses bases conjuguées peuvent être des ligands du fer sous son état d'oxydation (+III) (Zuo and Hoigné, 1992).

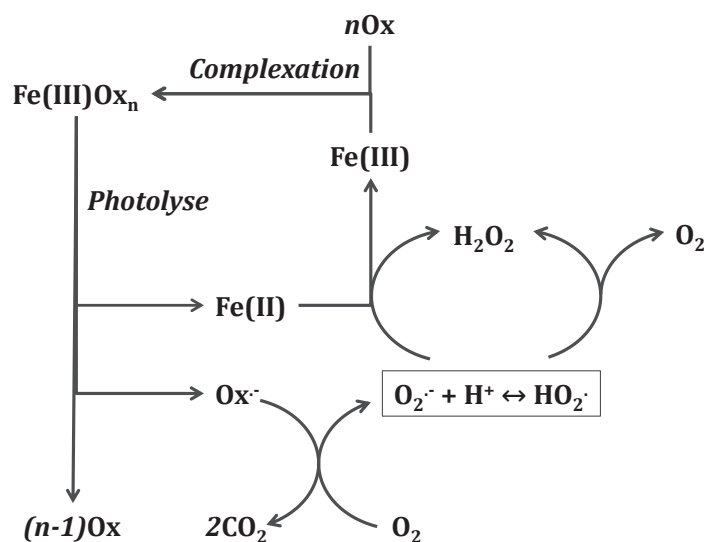
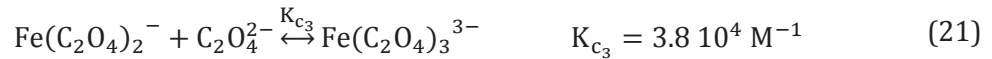


Figure 11: Schéma de la décomposition photolytique de l'acide oxalique (Ox) par le Fe(III) et formation de H₂O₂, n correspond au nombre de ligands organiques susceptibles d'être complexés par le Fe(III) (d'après Zuo and Hoigné, 1992).

Les complexes fer-oxalate peuvent être photolysés produisant un radical Ox· (C₂O₄·⁻) qui réagit avec une molécule d'oxygène pour former un radical O₂·⁻ conduisant potentiellement à la formation du peroxyde d'hydrogène. La chimie du fer peut entraîner une forte production de radical HO· lequel réagit avec les composés organiques en phase aqueuse capables de libérer des radicaux HO₂·/O₂·⁻ qui vont former majoritairement du peroxyde d'hydrogène (Deguillaume et al., 2005b; Graedel et al., 1986). Le degré de complexation (*i.e.* le nombre de ligands organiques lié au fer) des complexes TMI - oxalate (**Figure 12**) est fortement dépendant du pH mais également de la concentration en ligand organique (CO(O⁻)CO(O⁻)) à travers les équilibres suivants (Martell et Smith, 1977; Moorhead et Sutin, 1966):





L'oxalate présenté sur la **Figure 11** se décompose par la photolyse des complexes $\text{Fe}(\text{III})\text{Ox}_n$ (n étant le nombre de ligands oxalate). Des valeurs de constantes de photolyse sont disponibles dans la littérature pour $n = 2$ et $n = 3$ (Faust et Zepp, 1993) et sont considérées dans M2C2 (Leriche et al., 2007). Aucune expérience en laboratoire à ce jour n'a été réalisée sur le premier complexe ($n = 1$). En effet, Zuo et Hoigné (1992) supposent que dans les conditions atmosphériques de pH supérieur à 4, ce premier complexe est négligeable devant les autres. Plus récemment, Jeong et Yoon (2005) ont estimé, à partir d'une étude de modélisation, qu'à des concentrations en oxalate de $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, ce complexe ($n = 1$) était négligeable pour des pH supérieurs à 2 (**Figure 12**). Néanmoins, la **Figure 12** indique que pour des concentrations plus faibles en oxalate ($3 \mu\text{M}$), valeur typique d'une concentration mesurée dans des hydrométéores sous influence continentale (Charbouillot, 2011), la fraction des différents complexes formés est considérablement modifiée. $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ est majoritaire pour des pH inférieurs 3 et reste significatif à un pH égal à 4, limite basse de pH rencontrés en milieu nuageux. La concentration en $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ augmente d'autant plus que la concentration en oxalate diminue. Dans ces conditions de concentration faible en oxalate et pour des pH inférieurs à 4, la photolyse du complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ peut alors entraîner une modification de l'impact des complexes $\text{Fe}(\text{III})\text{Ox}_n$ sur la chimie radicalaire des HO_x . Ainsi, la photolyse directe des complexes organo-métalliques pourrait être l'une des voies à explorer pour expliquer les biais significatifs des différents modèles sur les concentrations prédites d'acide oxalique. Cet aspect sera discuté dans le prochain chapitre où les sorties du modèle M2C2 seront confrontées à des mesures en laboratoire qui reproduisent en conditions contrôlées la photolyse des complexes organo-métalliques.

2.1. Le modèle M2C2: les mécanismes chimiques

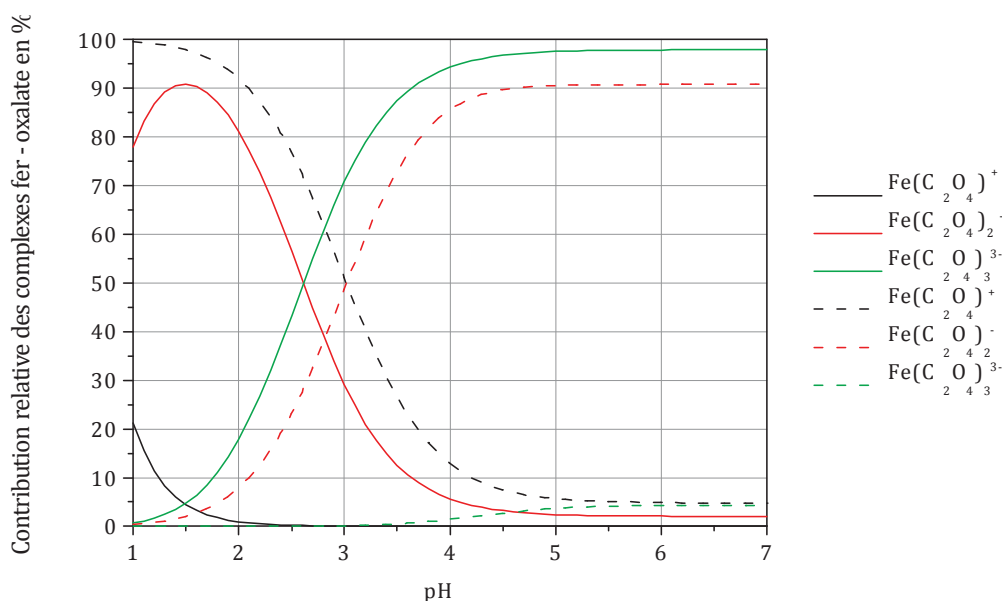


Figure 12: Répartition des complexes Fe(III) - oxalate en fonction du pH et de la concentration en oxalate dans le milieu aqueux: $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (traits pleins, Jeong and Yoon, 2005) et $3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (traits pointillés). La concentration en Fe(III) est constante ($7.5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$).

Les cycles chimiques des TMI et des radicaux HO_x sont dépendants des conditions atmosphériques: pH de la gouttelette, concentrations des composés chimiques, intensité de la lumière solaire,... Concernant les TMI, ces conditions environnementales détermineront leur spéciation, paramètre central contrôlant leur réactivité. Les métaux de transition interagissent avec les radicaux HO_x (réaction de Fenton, photolyse de complexes de Fe(III), etc.), avec la chimie des composés organiques solubles (par complexation) généralement oxydés par les radicaux HO_x , et sont capables de catalyser, au même titre que les HO_x , la conversion du soufre(IV) en soufre(VI) en phase aqueuse (Brandt et van Eldik, 1995).

La chimie en phase aqueuse des composés inorganiques joue un rôle important sur la chimie des H_xO_y , des métaux et des composés organiques. Ils peuvent, par exemple, intervenir dans la formation de radicaux hydroxyles, agir comme agent complexant du fer et du manganèse et réagir avec les hydroperoxydes. Ainsi, la partie suivante résume brièvement les principales voies impliquées dans les cycles de l'azote et du soufre.

2.1.2.2. Chimie des composés inorganiques

2.1.2.2.1. Chimie des NO_y

Les composés azotés NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) ou plus globalement les NO_y ($\text{NO}_x + \text{HONO} + \text{HNO}_3 + \text{HNO}_4 + \text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO}_3^{\bullet} + \text{N-organiques}$) jouent un rôle important dans les processus d'oxydation troposphérique, dans le bilan des espèces radicalaires et non-radicalaires, et, plus spécifiquement dans les processus d'acidification de l'atmosphère. Les NO_x sont émis principalement par des processus de combustion (Laj et al., 2009); en conséquence, la concentration en NO_x est un marqueur de l'anthropisation du milieu atmosphérique. En phase gazeuse, les NO_x , selon leur concentration, participent à la production ou à la destruction d'ozone

à travers le cycle de conversion photoinduite NO/NO₂ (Sillman et al., 2003). Cette conversion est catalysée par la chimie des composés HO_x et par les voies oxydantes de la matière organique en phase gazeuse. Parmi les NO_y réactifs, on retrouve le PAN (RO₂NO₂) qui est un polluant produit pour des concentrations élevées en NO_x et en composés organiques et permet le transport des NO_x (Warneck, 2000).

Les NO_x sont généralement peu solubles dans les hydrométéores (H(NO) = 1.92 10⁻³ M.atm⁻¹, H(NO₂) = 1.4 10⁻² M.atm⁻¹, Sander et al., 2006). Cependant la présence de nuage peut perturber le cycle des NO_x en phase gazeuse par la solubilisation des NO_y tels que le N₂O₅, l'acide nitreux, l'acide pernitrique (HNO₄), l'acide nitrique (HNO₃) et les composés de type PAN.

L'acide nitrique est reconnu comme étant l'un des composés responsables de l'acidification de l'atmosphère. En phase gaz, il est produit, pour des fortes concentrations en NO_x, *via* la réaction suivante (M étant un catalyseur):



Ce composé est très soluble (H(HNO₃) = 2.1 10⁵ M.atm⁻¹, Schwartz and White, 1981), NO₃[•] est une source importante de radicaux hydroxyles par photolyse directe (Graedel and Weschler, 1981; Zellner et al., 1990) dans des conditions élevées de NO_x selon la réaction R188 de l'Annexe 1.

Le radical NO₃[•] est un composé radicalaire très réactif qui participe au phénomène d'oxydation, notamment en condition nocturne (Seinfeld et Pandis, 2006); sa concentration est cependant très faible de jour car cette espèce est rapidement photolysé en phase gazeuse. NO₃[•] est produit en phase gazeuse à partir de la réaction entre HNO₃ et le radical HO[•] et peut réagir avec une molécule de dioxyde d'azote par la réaction:



Le transfert de masse du radical NO₃[•] peut être une source de ce composé en phase aqueuse (H(NO₃[•]) = 3.8 10⁻² M.atm⁻¹, Sander et al., 2006). N₂O₅ est également transféré de façon efficace en phase aqueuse et s'hydrolyse rapidement pour former un ion nitrate, NO₃⁻ (Warneck, 2000). Le radical NO₃[•] réagit, d'une part et en l'absence de photolyse, avec les composés organiques solubles qui par conséquent. Le radical nitrate peut réagir avec l'ion sulfite HSO₃⁻ (Pandis et Seinfeld, 1989):



NO₃[•] et N₂O₅ sont donc deux sources d'acide nitrique. L'acide nitrique est un acide fort (pKa = 1.34, Wagman, 1982) et très soluble. Son lessivage depuis la phase gaz est une source importante de ce composé en phase aqueuse. En phase aqueuse, l'acide nitrique, à l'équilibre, se trouve préférentiellement sous la forme de sa base conjuguée susceptible de se photolysé pour former le radical HO[•] (Graedel et Weschler, 1981). C'est une source significative de HO[•] pour des concentrations élevées en NO_x.

La photolyse de l'acide nitreux (HONO) en phase gazeuse est une source significative de radical HO[•] qui sous certaines conditions (en zone rurale et à midi) est plus importante que la photolyse de l'ozone (Ren et al., 2005). On observe *in situ* des concentrations importantes de ce composé qui ne peuvent s'expliquer que par la présence d'autres voies cinétiques de formation telles que

2.1. Le modèle M2C2: les mécanismes chimiques

les processus de conversion hétérogène des NO_x (George et al., 2005; Stemmler et al., 2006). En phase aqueuse, HONO est moyennement soluble, il peut néanmoins se photolyser, ainsi que sa base conjuguée: l'ion nitrite (NO₂⁻), pour former le radical HO• mais cette source radicalaire reste secondaire du fait de sa faible solubilité (Herrmann et al., 2000; Leriche et al., 2000; Warneck, 2000).

Enfin, l'acide pernitrique (HNO₄) est thermiquement instable, mais possède une grande solubilité. Cet acide est connu pour son rôle dans l'acidification des hydrométéores (Leriche et al., 2003). En phase aqueuse, il est principalement sous la forme de l'ion NO₄⁻ (pKa = 5.9, Goldstein et Czapski, 1997), composé instable, qui se décompose pour former l'ion nitrite (Logager et Sehested, 1993). L'acide pernitrique est très réactif vis-à-vis de l'ion sulfite qu'il oxyde en formant de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique (Amels et al., 1996):

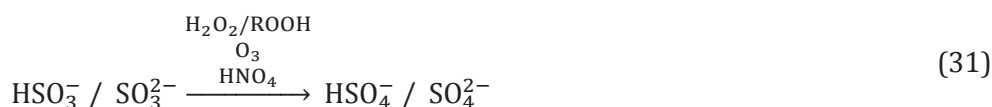


2.1.2.2.2. Chimie du soufre

Les composés soufrés résultent principalement des émissions de SO₂ (état d'oxydation +IV) majoritairement d'origine anthropique (combustion de matière fossile, notamment du charbon) et dans une moindre mesure d'origine naturelle par rejets volcaniques (Brandt et van Eldik, 1995). La présence de S(IV) dans les gouttelettes de nuage est issue du lessivage, depuis la phase gazeuse, du SO₂ qui se dissocie en ions bisulfite (HSO₃⁻) et sulfite (SO₃²⁻) pour former les ions bisulfate (HSO₄⁻) et sulfate (SO₄²⁻):



Dans le mécanisme inclus dans M2C2, il est considéré plusieurs voies réactionnelles pour la conversion S(IV) en S(VI): une oxydation directe (réaction 31) et une oxydation indirecte catalysée par les métaux de transition.



Une des plus importantes voies d'oxydation du S(IV) est l'oxydation directe par les hydroperoxydes (H₂O₂ et R(OOH)). Ces réactions sont caractérisées par une forte dépendance au pH de la phase aqueuse (Lind et al., 1987; Olson et Hoffmann, 1989). L'oxydation directe *via* l'ozone a été établie par Penkett et al. (1979). Cette voie, à la différence de la précédente, devient de plus en plus importante pour des pH de moins en moins acides, et domine pour des pH supérieurs à 7. Les constantes cinétiques associées sont fondées sur les travaux de Hoffmann (1986) qui estime que la réaction avec un ion sulfite est de quatre ordres de grandeur supérieure à celle de l'ion bisulfite. Des études ont montré l'importance de HNO₄ en tant qu'oxydant pour le S(IV) pour de faibles concentrations de H₂O₂ (Amels et al., 1996; Dentener et al., 2002; Warneck, 1999). L'étude des cinétiques en laboratoire par Amels et al. (1996) a révélé que la stabilité de HNO₄ augmente lorsque la température diminue. Dans ces conditions, les

voies d'oxydation du S(IV) impliquant ce composé sont importantes dans un scénario hivernal et pollué (concentrations élevées en NO_x) en zone urbaine. Leriche et al. (2000) modélise une contribution dominante de cette réaction dans la formation de sulfate dans une atmosphère polluée, avec un mécanisme sans métaux de transition. Pour un pH supérieur au pKa (pKa(HNO₄) ≈ 5,8), l'oxydation du S(IV) par HNO₄ devient moins importante.

Il existe également une oxydation indirecte du S(IV) en S(VI) (Ziajka et al., 1994). Ces chaînes d'oxydation sont initiées par des réactions de transfert électronique des ions sulfite et bisulfite avec les espèces radicalaires dissoutes (HO•, NO₃•, SO₄•-, SO₅•-, CO₃•-). Le radical sulfite formé (SO₃•-) s'oxyde à partir de l'oxygène dissout (Buxton et al., 1996) et forme le radical peroxymonosulfate (SO₅•-) susceptible de former du S(VI). L'oxydation du S(IV) en S(VI) dépend également de la spéciation entre Fe(III) et Fe(II). L'ion bisulfite réagit avec le complexe Fe(OH)²⁺ (Ziajka et al., 1994) ou FeO²⁺ (Jacobsen et al., 1998) ou par photolyse du complexe Fe(SO₄)⁺ (Benkelberg et Warneck, 1995). Ces réactions conduisent à la formation de radicaux SO_x•- (x = 4, 5) capables de se recombinaison et former du S(VI) et peuvent également réagir avec les TMI réduits tels que le Mn(II) et le Fe(II). L'oxydation catalysée par les métaux de transition est détaillée dans la revue de Brandt et van Eldik (1995). Ce système fer-oxygène-S(IV) est relativement bien connu; cependant, les études de modélisation prédisent que cette voie indirecte est négligeable devant les voies directes d'oxydation (Deguillaume et al., 2004).

En plus de la chimie des composés inorganiques présentée dans cette section, le mécanisme chimique inclus dans M2C2 traite les voies d'oxydation des composés organiques à un atome de carbone et est présentée dans la section suivante.

2.1.2.3. Chimie des COV à un atome de carbone

La chimie des COV à un atome de carbone considérée dans le modèle M2C2 traite explicitement les voies d'oxydation du méthanol, du formaldéhyde et de l'acide formique à partir des oxydants radicalaires (HO•, NO₃•, Cl₂•-, Cl•, SO₄•-, CO₃•-). Deux hydroperoxydes sont considérés: CH₂(OH)(OOH) et CH₃(OOH). Ces deux composés sont des intermédiaires réactionnels dans l'oxydation de composés biogéniques en phase gazeuse (Hewitt et Kok, 1991). Ils sont issus du transfert de masse depuis la phase gazeuse mais peuvent également être produits en aqueuse par les radicaux peroxydes CH₃(OO•) et CH₂(OH)(OO•) respectivement. Les réactions chimiques impliquant les hydroperoxydes sont illustrées sur la **Figure 13**.

2.1. Le modèle M2C2: les mécanismes chimiques

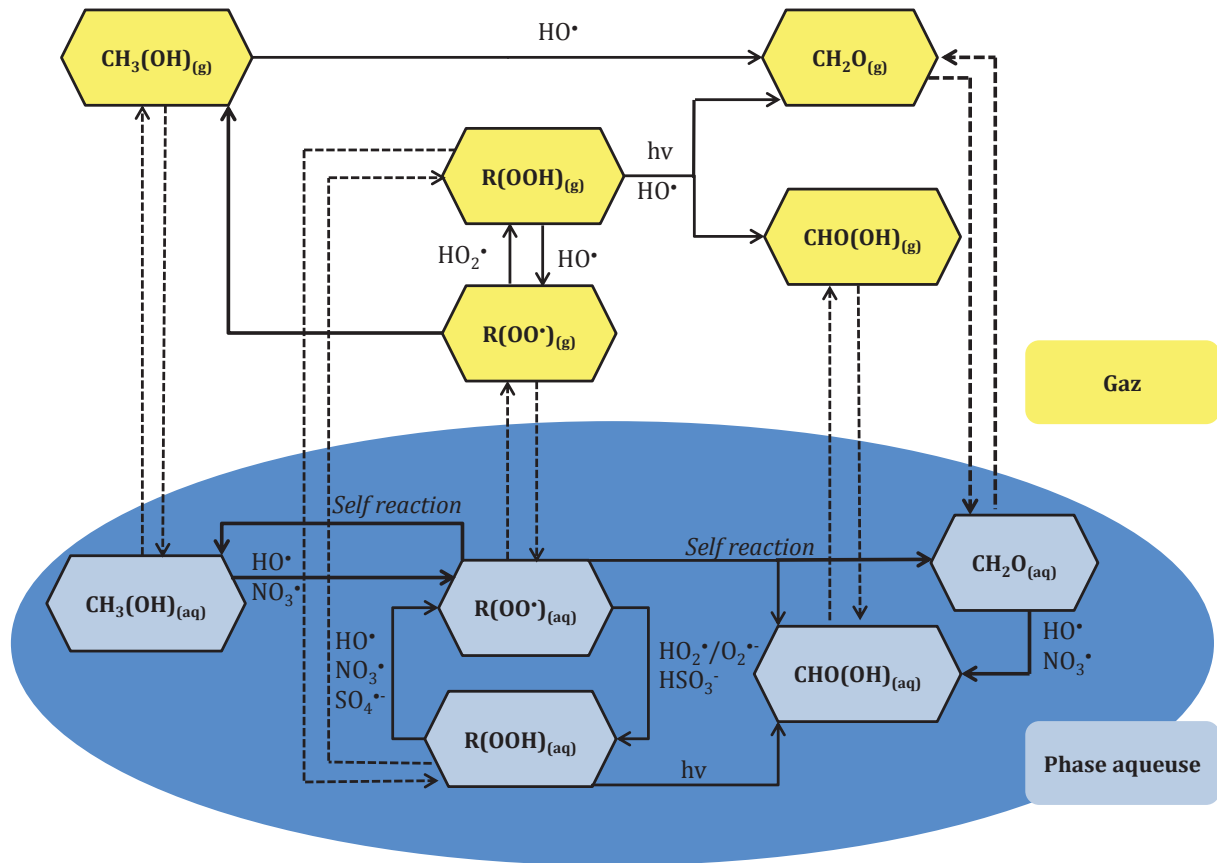


Figure 13: Réactions chimiques (traits pleins) impliquant les hydroperoxydes considérés dans M2C2, $\text{R} = \text{CH}_3$ ou $\text{CH}_3(\text{OH})$, les traits en pointillés correspondent aux transferts de masse entre phases gazeuse et aqueuse.

En réagissant avec $\text{HO}\cdot$, $\text{NO}_3\cdot$ et $\text{SO}_4\cdot-$, les hydroperoxydes peuvent créer des radicaux peroxydes qui peuvent à leur tour reformer ces hydroperoxydes en réagissant avec le couple $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot-$ et $\text{HSO}_3\cdot-$.

Ils peuvent être photolysés directement dans la phase aqueuse pour former de l'acide formique et du formaldéhyde (Graedel et Weschler, 1981). Le radical peroxyde issu du méthanol ($\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OO}\cdot)$) est considéré dans M2C2 explicitement c'est-à-dire sa formation depuis l'oxydation du méthanol et sa dégradation par *self reaction* produisant de l'acide formique et du formaldéhyde (Huie et Clifton, 1993). Cette voie de décomposition est différente de celle considérée dans le mécanisme CAPRAM qui conduit à la formation de méthanol et de formaldéhyde. Cette *self reaction* est une voie importante dans la formation d'acide formique qui dépend des concentrations du méthanol et du pH (Monod et Carlier, 1999; Monod et al., 2000). Ainsi, dans M2C2 la *self reaction* conduisant à la formation d'acide formique a été préférée à celle proposée par CAPRAM.

Cette partie a décrit les principaux puits et sources des composés chimiques par la réactivité chimique en phases gazeuse et aqueuse. La variation de la concentration d'un composé chimique en phase « i » (gaz, liquide, solide) à travers les processus chimiques peut être incluse dans un terme $\left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{chem}$. A ce terme s'ajoute la variation de la concentration par les processus microphysiques en milieu nuageux, $\left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{micro}$. Ainsi la variation totale d'un composé en phase « i » s'écrit:

$$\frac{dC_i}{dt} = \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{chem} + \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{micro} \quad (32)$$

Les processus microphysiques influencent la redistribution des espèces entre phases compte tenu des variations importantes des variables météorologiques (T, P, RH,...) modifiant la répartition de l'eau entre les différentes catégories d'hydrométéores. Les processus microphysiques dans M2C2 sont résumés dans la partie suivante (section 2.2). Leur lien avec l'évolution des composés chimiques sera présenté dans la section dédiée au couplage entre chimie et microphysique (section 2.3).

2.2. LE MODELE M2C2: LES PROCESSUS MICROPHYSIQUES

2.2.1. PROCESSUS MICROPHYSIQUES EN PHASE LIQUIDE

Le modèle M2C2 est développé afin de disposer d'un outil d'interprétation de données réelles de chimie du nuage et à terme de pouvoir l'insérer dans des modèles dynamiques. L'approche, utilisée dans M2C2, est la description des hydrométéores *via* des distributions quasi-spectrales (c'est-à-dire sur des classes d'hydrométéores particulières). Ce choix de ce type de distribution est un bon compromis entre une représentation réaliste de la microphysique du nuage et des développements chimiques explicites (Huret et al., 1994). Le module de microphysique inclus dans M2C2 pour les situations de nuage dits « chauds » c'est-à-dire sans la présence de glace atmosphérique, est dérivé d'un module préexistant (Chaumerliac et al., 1987). Ce module tient compte de deux catégories d'eau liquide: les gouttelettes de nuage et les gouttes de pluie. La première catégorie est distribuée selon une distribution log-normale:

$$G(D) = \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi\sigma D}} e^{\left(-\frac{1}{2\sigma^2} \ln^2\left(\frac{D}{D_0}\right)\right)} \quad (33)$$

où D_0 et D sont respectivement le diamètre géométrique moyen (m) et le diamètre étudié (m) de la distribution et, σ l'écart-type.

Cette distribution est bien adaptée pour représenter la nucléation des aérosols en gouttelettes nuageuses (Whitby et Cantrell, 1978).

Dans le cas des gouttes de pluie, le modèle M2C2 utilise une distribution gamma généralisée:

$$G(D) = \frac{\alpha}{\Gamma(\nu)} \frac{1}{D_n} \left(\frac{D}{D_n}\right)^{\alpha\nu-1} e^{-\left(\frac{D}{D_n}\right)^\alpha} \quad (34)$$

où D_n est le diamètre caractéristique de la distribution, ν et α sont des paramètres qui permettent d'ajuster la forme de la distribution. $\Gamma(\nu)$ est la fonction gamma telle que $\Gamma(X+1) = X\Gamma(X)$, $\Gamma(X) = (X-1)!$ et $\Gamma(1)=1$. Cette fonction est adaptée aux calculs des moments intervenant dans l'estimation des taux de collection et des rapport de mélange (Tripoli et al., 1988). De plus comme nous le verrons dans la section 2.2.2, elle permet de traiter les hydrométéores glacés avec leur paramètre de forme (Meyers et al., 1997).

Le schéma microphysique de M2C2 est à deux moments, il permet de suivre cinq variables pronostiques: le rapport de mélange de la vapeur d'eau, de l'eau nuageuse et de l'eau de pluie, le

2.2. Le modèle M2C2: les processus microphysiques

nombre de gouttelettes de nuage et des gouttes de pluie. L'écart-type de la distribution des gouttes de pluie et des gouttelettes de nuage est fixée selon les conditions environnementales choisies (marine ou continentale). Le diamètre médian est recalculé à chaque pas de temps à partir du nombre et du rapport de mélange.

Les processus microphysiques pris en compte par ce modèle sont les processus de nucléation des gouttelettes, de condensation et d'évaporation, de collision/coalescence et de sédimentation (Berry et Reinhardt, 1974a, b, c, d).

La collision/coalescence est représentée selon trois processus distincts:

- l'autoconversion est un mécanisme d'initiation de l'eau de pluie par les gouttelettes de nuage;
- l'accrétion qui représente la collision/coalescence des gouttes nuageuses avec les gouttes de pluie pour former une goutte de pluie plus grosse;
- l'autocollection qui correspond à la collision/coalescence des gouttes de pluie entre elles avec production d'une plus grosse goutte.

Un terme de sédimentation et d'évaporation sont associés aux gouttelettes de pluie.

Les processus de nucléation sont paramétrisés d'après Chaumerliac et al. (1987) en utilisant un spectre d'activation des particules d'aérosol en gouttelettes de la forme:

$$N = CS^k \tag{35}$$

où S est la sursaturation et C et k des constantes empiriques typiques de l'origine de la masse d'air (pour une masse d'air continentale modérément polluée C = 600 cm⁻³ et k = 0.7, Jaenicke et al., 1988).

Les particules d'aérosols sont représentées à l'aide de distribution log-normales évoluant en fonction du temps, le rapport de mélange et la concentration en nombre sont les deux variables suivies.

2.2.2. PROCESSUS MICROPHYSIQUES EN PHASE MIXTE

Le schéma précédent a été étendu en phase mixte par F. Champeau durant sa thèse pour prédire l'évolution de six catégories d'eau sous forme vapeur, eau et glace (**Figure 14**). Il comprend deux équations pronostiques pour l'eau nuageuse, la pluie, la glace primaire, la neige et la neige roulée pour respectivement leur concentration en nombre (N_c , N_r , N_i , N_s et N_{gp}) et leur rapport de mélange (q_c , q_r , q_i , q_s et q_{gp}).

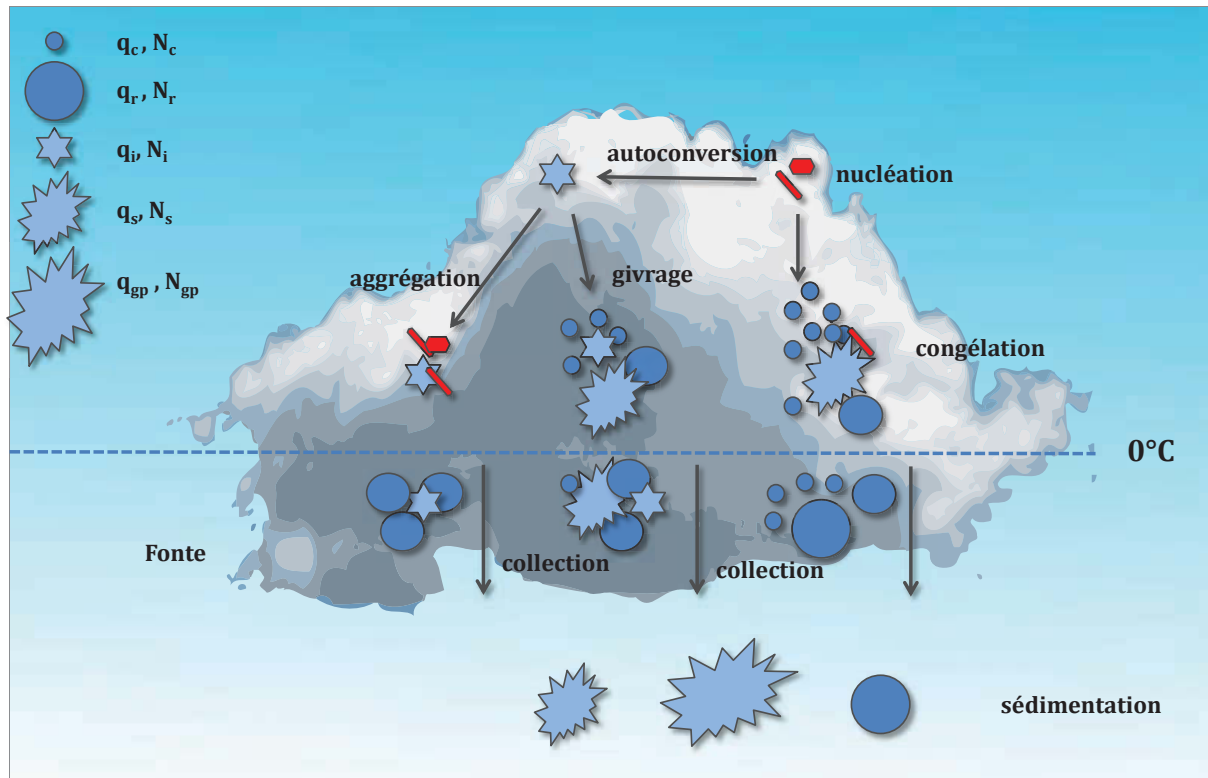


Figure 14: Résumé des interactions entre les différents types d'hydrométéores dans un nuage mixte: c = gouttelettes de nuage, r = gouttes de pluie; i = glace primaire, s = neige, gp = neige roulée. N représente la concentration en nombre et q le rapport de mélange des hydrométéores.

L'usage de deux classes d'hydrométéores liquides et de trois classes d'hydrométéores glacés est nécessaire pour correctement représenter la phase glacée des nuages mixtes (McCumber et al., 1991). Le schéma en phase mixte utilisé dans M2C2 correspond à une version améliorée du schéma de Reisner et al. (1998) par Thompson et al. (2004), pour la prédiction des rapports de mélange. Les concentrations en nombre sont décrites par des variables pronostiques comme dans le schéma de Morrison et Grabowski (2008). Les pristes ou glace primaire sont initiées par nucléation homogène quand la température est en-dessous de -35 °C ou encore plus probablement par nucléation hétérogène et le nombre de nouveaux cristaux créés suit la relation empirique de Cooper (1986). La multiplication des cristaux dans le modèle peut accroître la concentration en cristaux par éclatement (Hallet et Mossop, 1974). Ces cristaux croissent par dépôt de vapeur et/ou aux dépens des gouttelettes par effet Bergeron–Findleisen. La neige est initiée par autoconversion des petits cristaux primaires; elle croît par dépôt de vapeur, par aggrégation, par collection de petits cristaux et par givrage produit par l'impaction des gouttelettes de nuage et des gouttes de pluie (**Figure 14**). La neige roulée est produite par fort givrage de la neige et par congélation de la pluie quand des gouttes surfondues viennent au contact des pristes. En suivant l'équation d'équilibre thermique et leur efficacité de collection,

2.2. Le modèle M2C2: les processus microphysiques

la neige roulée peut croître soit de façon sèche soit de façon humide lorsque le givrage est plus intense. Dans ce dernier cas, l'excès d'eau qui ne peut pas congeler à la surface de neige roulée est évacué sous forme d'eau de pluie. Quand la température devient positive, les cristallites fondent immédiatement en gouttelettes nuageuses, alors que les flocons de neige sont progressivement convertis en neige roulée lors de leur chute (**Figure 14**). Le schéma prédit aussi la concentration en nombre; les processus à prendre en compte sont pour la neige et la neige roulée, la fonte et la sublimation dont le taux est calculé dans la même proportion que pour les rapports de mélange (Schoenberg, 1994). On fait aussi l'hypothèse que la concentration en nombre décroît lors de la sublimation de la neige et de neige roulée dans la même proportion que les rapports de mélange ce qui revient à considérer que la taille des cristaux ne changent pas. L'augmentation de la concentration en nombre des gouttes de pluie due à la fonte est égale à la diminution de la concentration en nombre de neige roulée et de la neige.

La masse et la vitesse de chute des différents hydrométéores, qui déterminent les taux de collection, de croissance sont données dans le **Tableau 4** et sont exprimées à partir des équations suivantes:

$$m = aD^b \text{ et } v = cD^d \left(\frac{\rho_0}{\rho_a} \right)^{0.4} \quad (36)$$

où m (kg) la masse des cristaux, v (m.s^{-1}) leur vitesse de chute, D (m) leur diamètre et a, b, c, d des valeurs empiriques qui varient en fonction de la forme des cristaux (**Tableau 4**). La forme des cristaux influence leur vitesse de chute qui va être déterminante pour prescrire leur temps de résidence dans l'air et par suite leur efficacité de lessivage des espèces chimiques.

	Non-sphérique			Sphérique		
	Pristine	Neige	Neige roulée	Pristine	Neige	Neige roulée
a	262	0.02	19.6	262	52.40	209.6
b	3	1.9	2.8	3	3	3
c	700	5.1	124	700	11.72	19.30
d	1	0.27	0.66	1	0.41	0.37

Tableau 4: Valeurs des coefficients a, b, c, d utilisés dans la formule de la masse (kg) des cristaux, définie par aD^b , de la vitesse de chute (m.s^{-1}) définie par $cD^d(\rho_0/\rho_a)^{0.4}$, en fonction du diamètre (D) des cristaux sphériques et non-sphériques. D'après Barthe et al. (2005) et Lafore et al. (1998).

Les parties suivantes décrivent brièvement les processus microphysiques associés aux hydrométéores glacés: leur formation, leur évaporation et leur sédimentation en considérant les échanges entre ces hydrométéores.

2.2.2.1. Formation de la glace primaire ou « pristine »

2.2.2.1.1. Nucléation des cristaux de glace

Il s'agit de la formation de la glace à partir d'aérosols qui ont la particularité d'être des noyaux glaçogènes. C'est une nucléation hétérogène qui repose sur la paramétrisation empirique de Cooper (1986) à partir de la mesure de cristaux de glace.

Elle s'exprime selon:

$$x_{pristine} = Ae^{(B(T_0-T))} \quad (37)$$

$x_{pristine}$ est le nombre de cristaux de glace par m^3 ; A et B ($A = 0.005 m^{-3}.s^{-1}$ et $B = 0.304 m^{-3}.s^{-1}$) sont des valeurs empiriques; T est la température en K: $T_0 = 273.15K$. Cette paramétrisation permet de créer un nombre minimal de cristaux de glace de masse égal à $1.10^{-12} kg$ (Ikawa et Saïto, 1991).

2.2.2.1.2. Congélation hétérogène

Il s'agit d'un mécanisme qui aboutit à la formation d'hydrométéores glacés à partir d'eau surfondue (gouttelettes de nuage et gouttes de pluie) sans collision *i.e.* sans la présence d'un germe extérieur. Ce mécanisme traduit la probabilité des molécules d'eau d'un hydrométéore liquide à s'organiser de telle sorte à rendre favorable la croissance cristalline. La congélation hétérogène des hydrométéores liquides surfondus ne s'applique que pour des températures inférieures à $-5^\circ C$ (Bigg, 1953) et supérieures à $-35^\circ C$. La paramétrisation utilisée pour donner le rapport de mélange de la glace nuageuse est exprimée par Reisner et al. (1998).

2.2.2.2. Croissance des hydrométéores par dépôt de vapeur et évaporation

La croissance par dépôt de vapeur (terme positif) ou l'évaporation (terme négatif) de toutes les catégories d'hydrométéores « j » (glace, neige, neige roulée, eau nuageuse, eau de pluie) est exprimée par la formulation de Pruppacher et Klett (1997) selon la relation:

$$\left(\frac{\partial q_j}{\partial t}\right) = \frac{(S_p - 1)}{A_p \rho_a} N_j \int_0^\infty C_j \bar{f}_j G_j(D) dD \quad (38)$$

q_j : rapport de mélange de l'hydrométéore "j" (kg/kg); S_p : sursaturation (%) au-dessus de la phase "p" (liquide ou glace); A_p : Fonction thermodynamique de croissance de l'hydrométéore "j"; ρ_a : densité de l'air ($kg.m^{-3}$); N_j : concentration en nombre (m^{-3}); C_j : capacitance (en F) proportionnelle au diamètre de l'hydrométéore par $C_j = C_1 D$ avec C_1 le coefficient de capacitance (Lafore et al., 1998); \bar{f}_j : facteur de ventilation exprimé par $\bar{f}_j = \bar{f}_{0j} + \bar{f}_{1j} \chi + \bar{f}_{2j} \chi^2$ avec χ la diffusivité de la vapeur d'eau dans l'air ($m^2.s^{-1}$), les valeurs de \bar{f}_{ij} sont présentés dans le tableau suivant; $G_j(D)$: distribution gamma généralisée.

La fonction thermodynamique de croissance des hydrométéores A_p peut s'exprimer selon la relation:

$$A_p = \frac{L_p^2}{K_a R_v T^2} + \frac{R_v T}{\chi e_p} \quad (39)$$

2.2. Le modèle M2C2: les processus microphysiques

L'équation (39) dépend de la chaleur latente L_p (J.kg⁻¹) d'évaporation ou de sublimation (selon l'hydrométéore), de la température T (K), de la conductivité thermique de l'air (J.m⁻¹.s⁻¹.K⁻¹), de la constante massique de la vapeur d'eau R_v (J.kg⁻¹.K⁻¹), de la pression partielle de vapeur saturante au-dessus de la phase considérée e_p (Pa) et de la diffusivité de la vapeur d'eau dans l'air χ (m².s⁻¹) fonction du nombre de Schmidt et du nombre de Reynolds.

Les valeurs du facteur de ventilation et de capacité électrique utilisées dans l'équation (38) sont présentées dans le **Tableau 5**.

Paramètres	Glace primaire	Neige	Neige roulée
\bar{f}_0	1	0.65	0.78
\bar{f}_1	0	0.44	0.31
\bar{f}_2	0.14	0	0
C_1	4	4	2π

Tableau 5: Valeurs des facteurs de ventilation utilisés dans M2C2 pour la glace primaire (Hall et Pruppacher, 1977), la neige (Beard et Pruppacher, 1971) et la neige roulée (Thorpe et Mason, 1966) et de capacité électrique (Lafore et al., 1998).

La condensation de la vapeur d'eau influe sur le rapport de mélange et non sur le nombre d'hydrométéore. En revanche, le phénomène d'évaporation peut nécessiter de considérer la perte en rapport de mélange et en nombre. La paramétrisation utilisée dans M2C2 est celle de Ferrier et al. (1994) qui considère que la perte en nombre des hydrométéores glacés est proportionnelle à la perte en rapport de mélange. Cette paramétrisation est utilisée par Reisner et al. (1998) et Milbrandt et Yau (2005).

Lorsque les températures sont positives, les hydrométéores glacés commencent à fondre. Le module de microphysique considère que, compte tenu de la taille des cristaux, la glace nuageuse fond et se transforme en autant de gouttelettes de nuage (Reisner et al. 1998). Dans le cas de la neige et de la neige roulée, leur taille est suffisamment importante pour que leur fonte progressive soit considérée. Leur fonte est alors traitée selon la paramétrisation de Rutledge et Hobbs (1983) et la neige et la neige roulée se transforment en gouttes de pluie.

2.2.2.3. Croissance des hydrométéores par collision/coalescence

La croissance des hydrométéores par collision et coalescence est représentée par l'équation (40) et relie la croissance d'un hydrométéore « j » par contact avec l'hydrométéore « k ». Ainsi cette équation permet d'évaluer le givrage des hydrométéores liquides sur les hydrométéores glacés:

$$\left(\frac{\partial q_j}{\partial t}\right) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\pi}{4} [D_k + D_j]^2 |V(D_k) - V(D_j)| E_{jk} N_k G_k(D_k) \frac{m(D_k)}{\rho_a} dD_k N_j G_j(D) dD_j \quad (40)$$

q_j : rapport de mélange des hydrométéores (kg.kg⁻¹); ρ_a : densité de l'air (kg.m⁻³); N : concentration en nombre (m⁻³); D : diamètre des hydrométéores (m³); $V(D)$: vitesse des hydrométéores en fonction du diamètre D (m.s⁻¹); E : facteur d'efficacité de la collection; $G(D)$:

distribution gamma généralisée; $m(D)$ masse des hydrométéores en fonction du diamètre D (kg).

Le facteur E utilisé dans M2C2 est présenté dans le **Tableau 6**.

E_{jk}	Gouttelettes de nuage	Gouttes de pluie	Glace primaire	Neige	Neige roulée
Gouttelettes de nuage	1				
Gouttes de pluie	1 ^a	1			
Glace primaire	Variable ^d	1 ^b	0.1 ^c		
Neige	1 ^a	1 ^c	1 ^a	0.1 ^e	
Neige roulée	1 ^b	1 ^b	0 ^e	0 ^e	0 ^e

Tableau 6: Facteur d'efficacité de collection E_{jk} entre un hydrométéore "j" et "k" utilisé dans M2C2; a: Rutledge et Hobbs (1983); b: Rutledge et Hobbs (1984); c: Ikawa et Saito (1991); d: Fletcher (1962); Mizuno et al. (1994); Ikawa et Saito (1991); e: Reisner et al. (1998).

L'équation (40) est complexe à résoudre analytiquement. Le processus de collision/coalescence peut faire intervenir des hydrométéores de forme et de taille différentes. Des hypothèses de simplifications ont été réalisées dans certains cas de figure dans le module de microphysique de M2C2. Le contact entre deux hydrométéores, l'un précipitant et l'autre non, permet de négliger la vitesse de chute et la masse du second devant le premier (Rutledge et Hobbs; 1983, Rutledge et Hobbs, 1984). Dû à des valeurs d'efficacité de collection très faibles (Ferrier et al., 1995; Milbrandt et Yau, 2005), le module de M2C2 fait l'hypothèse de négliger la collection de la neige par la neige roulée et l'autocollection de la neige roulée.

2.2.2.4. Echanges entre les différents hydrométéores

2.2.2.4.1. Mécanisme de production de la neige

La croissance des cristaux de glace par givrage des hydrométéores liquides et par dépôt de la vapeur d'eau permet la formation des catégories d'hydrométéores glacés précipitants: la neige et la neige roulée. La formation de neige à partir des pristes nécessite de considérer un seuil massique égal à $1.77 \cdot 10^{-10}$ kg issu de Thompson et al. (2004) au-dessus duquel les cristaux de glace sont convertis en neige. Le temps nécessaire à cette conversion est paramétré par Ikawa et Saito (1991). Le modèle M2C2 considère aussi l'aggrégation de cristaux de glace comme un processus de formation de neige par autoconversion paramétré par Murakami (1990).

2.2.2.4.2. Mécanisme de production de la neige roulée

- **Production de la neige roulée par collection des gouttes de pluie sur la neige ou sur la neige roulée**

Le contact entre les gouttes de pluie et la neige, selon le taux de givrage, permet la formation de neige et de neige roulée. La paramétrisation utilisée dans M2C2 provient d'Ikawa et Saïto (1991):

$$\alpha_{rs} = \frac{\int_0^{\infty} m_s^2 G(D_s) dD_s}{\int_0^{\infty} m_s^2 G(D_s) dD_s + \int_0^{\infty} m_r^2 G(D_r) dD_r} \quad (41)$$

où α_{rs} : le facteur de répartition entre les gouttes de pluies et la neige; m_s : masse de la neige (kg); m_r : masse de la goutte de pluie; $G(D)$: distribution gamma généralisée.

α_{rs} varie entre 0 et 1. Lorsque α_{rs} est proche de 1, la masse de la neige entrant en collision est très supérieure à celle de la goutte de pluie, le givrage est faible, la neige conserve une densité relativement faible et reste majoritairement de la neige. A l'inverse, (α_{rs} est proche de 0) le givrage est fort, la densité de l'hydrométéore résultant est plus élevée, la formation de la neige roulée est favorisée.

- **Production de neige roulée à partir du givrage de gouttelettes de nuage sur la glace primaire**

Le givrage de l'eau nuageuse sur la glace nuageuse produit des cristaux de glace à densité élevée (plus importante que celle obtenu par le processus de dépôt de vapeur). Une partie de ces cristaux de glace se transforme en neige roulée. Ce phénomène est paramétré dans M2C2 à partir de la formulation de Reiser et al. (1998) qui produit de la neige roulée depuis les gouttelettes de nuage si le givrage de l'eau nuageuse sur la glace nuageuse est supérieur au dépôt de vapeur sur la glace nuageuse.

- **Production de neige roulée à partir du givrage des gouttelettes de nuage sur la neige**

La paramétrisation utilisée est celle de Meyers et al. (1997) qui considère la formation de neige roulée par givrage de l'eau nuageuse sur la neige si ce givrage est supérieur au dépôt de vapeur sur la neige.

- **Production de neige roulée par givrage des gouttes de pluie sur la glace primaire**

Le givrage des gouttes de pluie sur la glace primaire permet la formation de neige et de neige roulée. Thompson et al. (2004) ont introduit un facteur de répartition (D_1) qui détermine la distribution des produits de givrage entre les différentes catégories d'hydrométéores glacés:

$$D_1 = \sin(\theta), \text{ et, } \theta = \frac{1}{2} \pi (1 - 10^4 \text{ MIN}(q_{rw}, 1.10^{-4})) \quad (42)$$

q_{rw} : le rapport de mélange des gouttes de pluie (kg.kg⁻¹)

▪ **Production de la neige roulée à partir de la congélation hétérogène des gouttes de pluie**

Les gouttes de pluie peuvent changer de phase par congélation hétérogène selon le mécanisme de Bigg (1953) détaillée par Wisner et al. (1972). Il s'agit d'un processus similaire à la congélation hétérogène des gouttelettes de nuage.

2.2.2.4.3. *Processus de multiplication des cristaux de glace par éclatement*

Hallet et Mossop (1974) ont développé une paramétrisation de la formation de cristaux de glace par un mécanisme « d'éclatement » des gouttelettes de nuage au moment de leur givrage sur la neige et la neige roulée. Ce processus est efficace entre 265 et 270K avec un maximum à 268K. Les cristaux de glace résultant de ce mécanisme sont considérés comme les plus petits possibles ayant une masse égale aux cristaux primaires formés par nucléation (Reisner et al. 1998).

2.2.2.4.4. *Processus de fonte des hydrométéores*

Lorsque la température devient supérieure à 0°C, la glace primaire est automatiquement convertie en gouttelettes de nuage, avec la même concentration en nombre. La neige et la neige roulée quant à elles, fondent progressivement. La formulation de ce processus est décrit par Rutledge et Hobbs (1983) qui ont proposé l'évolution du rapport de mélange de l'hydrométéore « j » (neige ou neige roulée) en cours de fonte:

$$\left(\frac{\partial q_j}{\partial t} \right)_{\text{fonte}} = \int_0^\infty \left(\frac{\partial m_j}{\partial t} \right)_{\text{fonte}} N_j G_j(D) dD \quad (43)$$

q_j : Rapport de mélange de l'hydrométéore « j » (kg.kg⁻¹); N : concentration en nombre (m⁻³); D :

diamètre de l'hydrométéore (m³); $G(D)$: distribution gamma généralisé; $\left(\frac{\partial m_j}{\partial t} \right)_{\text{fonte}}$ exprime la

variation de la masse de l'hydrométéore « j » au cours de la fonte par unité de temps (Mason et al., 1971) et dépend de la chaleur latente de fusion de la glace L_f (J.kg⁻¹), de la conductivité thermique de l'air K_a (J.m⁻¹.s⁻¹.K⁻¹) du facteur de ventilation selon la relation \bar{f}_j (sans dimension) et de la densité de l'air ρ_a (kg.m⁻³):

$$\left(\frac{\partial m_j}{\partial t} \right)_{\text{fonte}} = \frac{-2\pi}{\rho_a L_f} K_a D_j (T - T_0) \bar{f}_j \quad (44)$$

2.2. Le modèle M2C2: les processus microphysiques

L'évolution du nombre de flocons de neige et de neige roulée par fonte est paramétrée en considérant que le nombre de flocons perdus est proportionnel à la quantité de neige et de neige roulée fondue (Reisner et al., 1998; Milbrandt et Yau, 2005).

Pour la neige et la neige roulée, la fonte peut se dérouler au cours des processus de collision/coalescence avec les hydrométéores liquides à des températures supérieures à 0°C. Lin et al. (1983) ont suggéré que la collection des gouttelettes de nuage et des gouttes de pluie pouvait former des gouttes de pluie.

La neige est moins dense que la neige roulée et tend à fondre plus vite que cette dernière par conductivité thermique de l'air, le terme de fonte par collision/coalescence d'hydrométéores liquide sur la neige est donc souvent négligé dans les paramétrisations microphysiques (Thompson et al., 2004). Il n'a pas été pris en compte dans la version actuelle de M2C2.

La sédimentation des hydrométéores précipitants (neige, neige roulée, pluie) représente un puits net pour ces hydrométéores, elle est paramétrée de la même façon que pour la pluie dans la version précédente pour les nuages chauds de M2C2: Le taux de sédimentation en rapport de mélange s'écrit, pour un hydrométéore « j »:

$$\left(\frac{\partial q_j}{\partial t}\right)_{sed} = \left(\frac{\partial S_{q_j}}{\partial t}\right) \frac{1}{w} \text{ avec } \left(\frac{\partial S_{q_j}}{\partial t}\right) = - \int_0^\infty N_j G_j(D) V_j(D) \frac{m_j(D)}{\rho_a} dD \quad (45)$$

où S_{q_j} est le flux de sédimentation pour l'hydrométéore « j » (kg.kg^{-1}). m.s^{-1} , w la vitesse de vent verticale (m.s^{-1}), N_j la concentration en nombre de l'hydrométéore « j », $G_j(D)$ la distribution gamma généralisée pour l'hydrométéore « j », $V_j(D)$ est la vitesse de chute de l'hydrométéore « j » (m.s^{-1}), $m_j(D)$ la masse de l'hydrométéore (kg) et ρ_a la densité de l'air (kg.m^{-3}), pour un diamètre D (m).

De même les termes représentant les flux de pluie, neige et neige roulée (N_j) en nombre s'écrivent:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{sed} = \left(\frac{\partial S_{N_j}}{\partial t}\right) \frac{1}{w} \text{ avec } \left(\frac{\partial S_{N_j}}{\partial t}\right) = - \int_0^\infty N_j G_j(D) V_j(D) dD \quad (46)$$

Les processus microphysiques résumés dans la section 2.2 interviennent dans la redistribution des composés chimiques entre les différents hydrométéores et la phase gazeuse. Ce rôle est déterminé à partir du couplage chimie - microphysique décrit dans la section suivante. Cette dernière est décomposée en deux sous parties: la première traitant des interactions chimie - nuage « chaud » et la seconde résume l'influence sur la redistribution des composés chimiques lors d'événements nuageux en phase mixte.

2.3. LE MODELE M2C2: LE COUPLAGE CHIMIE ET MICROPHYSIQUE

2.3.1. INCORPORATION DES GAZ DANS UN NUAGE CHAUD

Dans l'atmosphère, la dissolution des gaz se fait rarement selon l'équilibre de Henry (Iribarne et Cho, 1989). Il faut prendre en compte la cinétique du transfert de masse qui régit les échanges entre la phase gazeuse et les gouttes de nuage et qui a été étudiée par Schwartz (1986). Après

analyse des temps caractéristiques de la cinétique du transfert de masse, Schwartz (1986) a estimé que la dissolution d'un gaz dans les hydrométéores peut se dérouler suivant quatre étapes limitantes présentées sur la **Figure 15**:

1. la diffusion en phase gazeuse de la particule vers la surface de l'hydrométéore et le passage à travers l'interface gaz/hydrométéore, $P_A(\infty)$ est la pression partielle de l'espèce A en phase gazeuse;
2. la diffusion vers le milieu réactionnel aqueux et établissement rapide d'un équilibre en phase aqueuse (dissociation et hydratation);
3. les transformations résultant des processus oxydants de l'espèce considérée A et de sa forme en équilibre B pour donner l'espèce produite C;
4. l'équilibre entre la phase gazeuse et aqueuse pour l'espèce nouvellement formée en phase aqueuse [C] et $P_C(\infty)$.

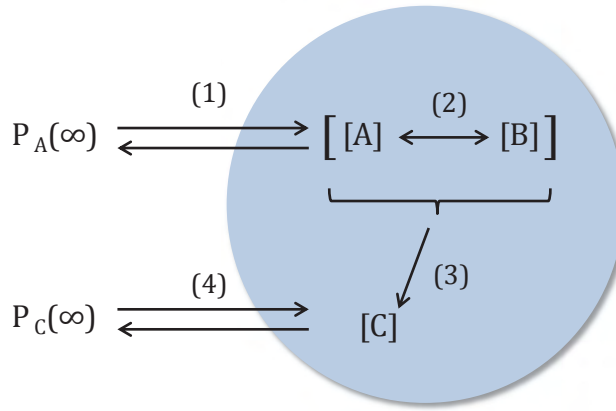


Figure 15: Processus physico-chimiques limitants du transfert air/gouttelette pour une gouttelette de rayon a considérés dans M2C2 (Schwartz, 1986).

Il est alors possible de mettre en équation la variation temporelle de la concentration d'un constituant chimique en phase gazeuse et aqueuse (eau nuageuse et eau de pluie), avec indication des quatre étapes limitantes du transfert de masse de la **Figure 15**:

$$\left(\frac{\partial C_g}{\partial t}\right)_{chem} = P_g - D_g \times C_g - \overbrace{q_{aq} \times k_t \times C_g}^{(1)} + \overbrace{\frac{k_t}{R \times T \times H^*} \times C_{aq}}^{(4)} \quad (47)$$

$$\left(\frac{\partial C_{aq}}{\partial t}\right)_{chem} = \overbrace{P_{aq} - D_{aq} \times C_{aq}}^{(2)+(3)} + \overbrace{q_{aq} \times k_t \times C_g}^{(1)} - \overbrace{\frac{k_t}{R \times T \times H^*} \times C_{aq}}^{(4)} \quad (48)$$

où C_{gg} et C_{aq} sont les concentrations respectivement en phases gazeuse et aqueuse de l'espèce chimique (molec.cm^{-3} d'air); P_g (P_{aq}) et D_g (D_{aq}) représentent les termes de production chimique ($\text{molec.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) et les termes de destruction par réactivité (s^{-1}) en phase gazeuse et aqueuse; q_{aq} est le contenu en eau liquide (vol.vol^{-1}); T est la température en K; R est la constante des gaz parfaits ($0.082 \text{ atm.mol}^{-1}.\text{L.K}^{-1}$) et H^* la constante de Henry effective faisant intervenir les équilibres chimiques de dissociation et d'hydratation des composés (M.atm^{-1}). Le coefficient de transfert de masse, k_t (s^{-1}), s'exprime de la manière suivante:

2.3. Le modèle M2C2: le couplage chimie et microphysique

$$k_t = \left(\frac{a^2}{3D_g} + \frac{4a}{3\alpha\bar{v}} \right) \quad (49)$$

k_t est fonction de la constante de diffusion (D_g en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) d'un composé chimique en phase gazeuse obtenue expérimentalement ($D_g(\text{O}_3) = 1.48 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, Schwartz, 1986; $D_g(\text{NO}_2) = 1.92 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$; Ponche et al., 1993) ou par approximation (Fuller, 1986); de la vitesse moyenne de la molécule chimique \bar{v} ($\text{cm}.\text{s}^{-1}$); du rayon de l'hydrométéore, a (en cm); et du coefficient d'accommodation α .

Le coefficient d'accommodation α représente la probabilité pour qu'une molécule entrant en collision avec l'interface soit incorporée dans la phase liquide:

$$\alpha = \frac{\text{nombre de molécules A absorbées dans la phase aqueuse}}{\text{nombre total de collision à l'interface gaz - liquide}} \quad (50)$$

Expérimentalement, les valeurs de α peuvent varier de 10^{-4} à l'unité (Brenner et al., 2002) comme indiqué dans le **Tableau 7**.

Espèce chimique	α	Références
O_3	0.04	Müller et Heal (2002)
H_2O_2	0.11	Davidovits et al. (1995)
HO_2^\bullet	0.2	Hanson et al. (1992); Sander et al. (2006)
HNO_3	0.054	Davidovits et al. (1995)
HNO_4	0.05	Estimé*
NH_3	0.04	Bongartz et al. (1995)
HCl	0.064	Davidovits et al. (1995)
SO_2	0.11	Worsnop et al. (1989)
H_2SO_4	0.07	Davidovits et al. (1995)
CH_2O	0.04	Sander et al. (2006)
CHO(OH)	0.012	Davidovits et al. (1995)
CH ₃ (OH)	0.027	Davidovits et al. (1995)
NO	0.0001	Saastad et al. (1993)
NO_2	0.0015	Ponche et al. (1993)
NO_3^\bullet	0.05	Rudich et al. (1996); Sander et al. (2006)
CH ₃ (OOH)	0.007	Sander et al. (2006)

Tableau 7: Coefficient d'accommodation pour quelques espèces d'intérêt atmosphérique. *Estimation à partir de l'article Lelieveld et Crutzen (1991).

Le coefficient α permet d'identifier, en conditions atmosphériques, l'étape limitante pour l'incorporation de composés chimiques dans les hydrométéores. Lorsque la valeur de α dépasse 0.01, la principale limitation de ce processus est la diffusion des espèces des composés chimiques vers l'interface gaz - liquide (Schwartz, 1986) alors que si elle est inférieure à 0.01, l'étape limitante résulte des processus à l'interface gaz - liquide. Cependant, pour une espèce donnée, la valeur du coefficient d'accommodation peut varier significativement selon le dispositif expérimental utilisé (Davidovits et al., 1995; Kolb et al., 2010). Les mesures disponibles sont généralement effectuées dans des conditions de température, de composition chimique de la solution, pour la stratosphère (*i.e.* en présence de glace, avec de l'acide sulfurique,

etc.), conditions très différentes de celles de la troposphère. De plus, les conditions expérimentales peuvent être perturbées par l'évaporation du composé chimique avant même de disposer d'une quantité suffisante absorbée et mesurable dans la phase aqueuse (Kolb et al., 2010). Elles peuvent aussi être perturbées par la réactivité du composé mesuré à la surface de la gouttelette de nuage (Kolb et al., 2010; Pöschl et al., 2007). Des simulations de dynamique moléculaire du processus de dissolution mettent en évidence, dans le cas de composés solubles ($\alpha > 0.1$) des écarts importants (de plusieurs ordres de grandeur) entre les mesures expérimentales et les résultats des simulations (Garrett et al., 2006).

Les dispositifs expérimentaux actuels et la faible représentativité des modélisations de dynamique moléculaire limitent le nombre de données sur le coefficient α qui est nécessaire dans les processus de transfert de masse de composés chimiques entre phase gazeuse et aqueuse. Contrairement aux constantes de Henry, il n'existe pas de méthode d'estimation des coefficients d'accommodation. Lorsqu'aucune mesure expérimentale n'est disponible, l'alternative couramment utilisée dans les études numériques est d'utiliser une valeur moyenne de 0.5 (Lelieveld et Crutzen, 1991; Leriche et al., 2001).

Les variations de concentration dans la phase gazeuse, et dans les phases condensées liquides (eau nuageuse et de pluie) dépendent d'un terme chimique $\left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{chem}$ fonction de la constante de Henry, du coefficient d'accommodation et de la taille des hydrométéores (équations (47) et (48)). A ce terme, peut être ajouté un terme microphysique $\left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{micro}$ qui permet de tenir compte des échanges d'eau entre la phase gazeuse et les hydrométéores liquides. Ainsi la variation totale de la concentration d'un composé dans une phase « i » (gaz, gouttelette de nuage et goutte de pluie) peut s'écrire sous la forme:

$$\frac{dC_i}{dt} = \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{chem} + \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{micro} \quad (51)$$

Le terme $\left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{micro}$ est appliqué toutes les 10 s, ce qui correspond au pas de temps du module microphysique. La variation de concentration en phase gazeuse et aqueuse par conversion microphysique est une somme de tous les processus microphysiques pris individuellement résumés dans la section 2.2.1. Cette variation de concentration peut s'exprimer par la relation de proportionnalité suivante:

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{micro} = \sum \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_m = \sum \frac{C_i}{q_i} \left(\frac{\partial q_i}{\partial t}\right)_m \quad (52)$$

Avec « m » le processus microphysique considéré (évaporation, accrétion,...):

- si i = gaz, le terme microphysique dépend du taux d'évaporation des gouttes de pluie;
- si i = gouttelette de nuage, le terme microphysique dépend du taux d'autoconversion et d'accrétion des gouttelettes de nuage;
- si i = goutte de pluie, le terme microphysique dépend du taux d'autoconversion et d'accrétion, de l'évaporation et de la sédimentation des gouttes de pluie.

2.3.2. INCORPORATION DES GAZ DANS UN NUAGE MIXTE

Les perturbations de la chimie par les processus microphysiques se font à travers des taux de transfert des gaz dissous dans les gouttelettes de nuage et de pluie qui sont proportionnels aux taux microphysiques d'autoconversion, d'accrétion et de sédimentation. Les gaz dissous et lessivés par les hydrométéores liquides après transfert de masse sont relâchés vers la phase gazeuse s'il y a eu évaporation.

Le même traitement s'applique aux gaz attachés aux hydrométéores glacés et les échanges entre pristine, neige et neige roulée suivent les processus d'autoconversion, d'aggrégation et de collection des cristaux pour les trois catégories de glace. Concernant la répartition des espèces chimiques volatiles par les processus microphysiques entre l'eau liquide et la glace ou entre l'eau vapeur et la glace, un traitement particulier est appliqué lors de la congélation et du givrage et aussi durant la croissance des cristaux par diffusion de vapeur respectivement.

La **Figure 16** présente les mécanismes de croissance de la glace et les effets sur la chimie qui sont associés à ces mécanismes microphysiques selon Yin et al. (2002) et considérés dans M2C2. Les gaz traces peuvent être transférés dans les cristaux de glace à partir de la phase gazeuse. La formation rapide de cristaux de glace dans les nuages convectifs peut entraîner lors de la diffusion des gaz à proximité de la surface de glace, un enfouissement des gaz traces dans la phase glace en cours de croissance: ce processus est défini par le coefficient β ou *burial* (Yin et al., 2002). Lorsque $\beta = 1$ toutes les molécules gazeuses qui diffusent vers la surface de l'hydrométéore glacé sont enfouies dans cette phase; la fraction $(1 - \beta)$ est la fraction des molécules qui après contact avec l'hydrométéore glacé retourne dans la phase gazeuse (**Figure 16**). Dans le premier cas du givrage et de la congélation, seule une fraction de gaz R_c est retenue dans le cristal et une fraction $(1-R_c)$ est relâchée en phase gazeuse (**Figure 16**). Etant données les incertitudes qui subsistent dans la connaissance des processus physiques à l'origine du lessivage des gaz par les cristaux, on suppose que la croissance de la glace par diffusion de vapeur entraîne l'enfouissement des molécules de gaz comme recommandé par Yin et al. (2002).

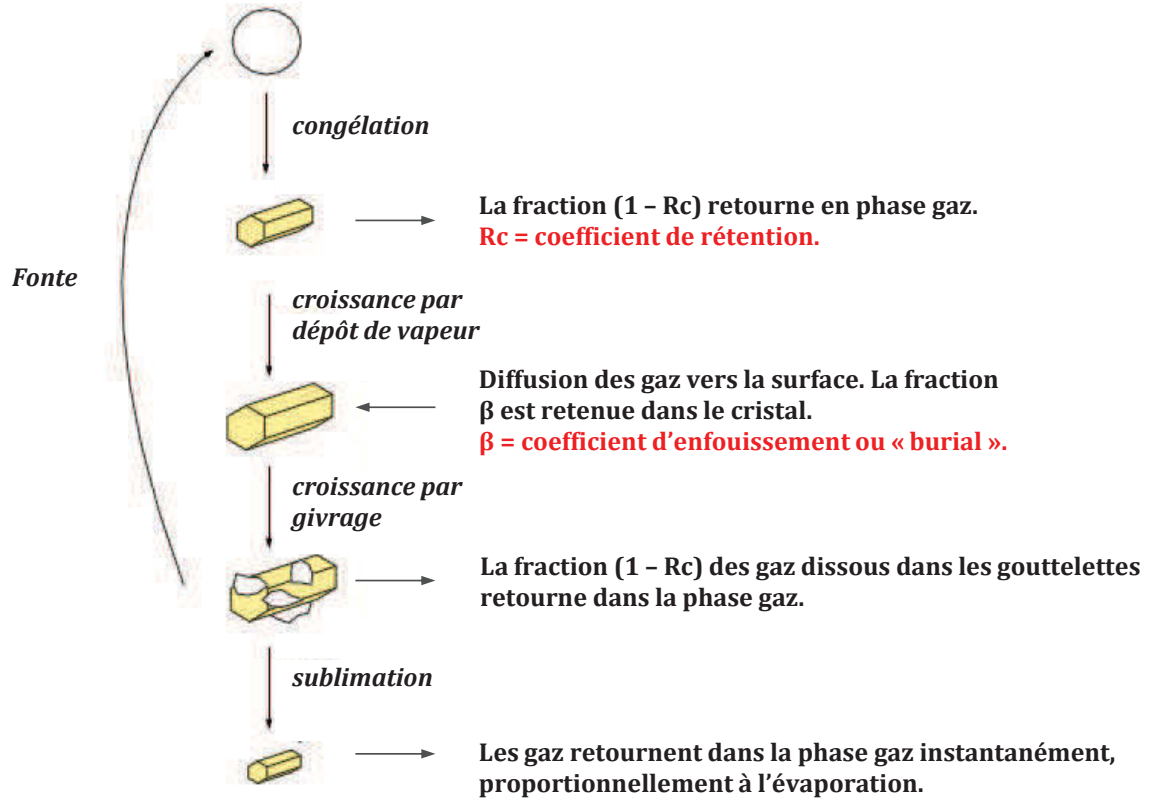


Figure 16: Schéma d'incorporation des gaz dans les cristaux de glace; d'après Yin et al. (2002).

Ces coefficients de rétention et d'enfouissement sont mal connus et peu accessibles par les expérimentations en laboratoire hormis dans le cadre de quelques études (Iribarne et Pyshnov, 1990a, b; Iribarne et Barrie, 1995; Lamb et Blumenstein, 1987; Snider et al., 1992; Voisin et al., 2000). Les valeurs de R_c considérées dans le modèle M2C2 sont indiquées dans le **Tableau 8**. La formulation la plus répandue pour le coefficient de rétention qui dépend de la température ($T_0 = 273.15$ K) est la suivante:

$$R_c = a + b(T - T_0) \quad (53)$$

Pour certaines autres espèces, des valeurs empiriques constantes sont utilisées pour a : 0.5 pour H_2O_2 (Snider et al., 1992), 0.02 pour CH_2O , $CH_3(OOH)$ (Mari et al., 2000) et pour SO_2 (Voisin et al., 2000), 1 pour les acides forts HNO_3 et HCl (Iribarne et Pyshnov, 1990a) en prenant $b=0$.

2.3. Le modèle M2C2: le couplage chimie et microphysique

Composés chimiques	a	b	Références
CH ₃ (OO•)	0.012	0.0058	Lamb et Blumenstein (1987)
CH ₂ (OH)(OO•)	0.012	0.0058	Lamb et Blumenstein (1987)
HCHO	0.020	0	Mari et al. (2000)
CO ₂	0.012	0.0058	Lamb et Blumenstein (1987)
H ₂ O ₂	0.5	0	Snider et al. (1992)
HCl	1	0	Iribarne et Pyshnov (1990a)
HNO ₂	0.012	0.0058	Lamb et Blumenstein (1987)
HNO ₃	1	0	Iribarne et Pyshnov, (1990a)
HNO ₄	0.012	0.0058	Lamb et Blumenstein (1987)
HO•	0.012	0.0058	Lamb et Blumenstein (1987)
HO ₂ •	0.012	0.0058	Lamb et Blumenstein (1987)
N ₂ O ₅	0.012	0.0058	Lamb et Blumenstein (1987)
NO	0.012	0.0058	Lamb et Blumenstein (1987)
NO ₂	0.012	0.0058	Lamb et Blumenstein (1987)
NO ₃	0.012	0.0058	Lamb et Blumenstein (1987)
O ₂	0.012	0.0058	Lamb et Blumenstein (1987)
O ₃	0.012	0.0058	Lamb et Blumenstein (1987)
SO ₂	0.02	0	Voisin et al. (2000)
CHO(OH)	0.012	0.0058	Lamb et Blumenstein (1987)
CH ₃ (OOH)	0.02	0	Mari et al. (2000)
CH ₂ (OOH)(OH)	0.012	0.0058	Lamb et Blumenstein (1987)
CH ₃ (ONO ₂)	0.012	0.0058	Lamb et Blumenstein (1987)
CH ₃ (O ₂ NO ₂)	0.012	0.0058	Lamb et Blumenstein (1987)
CH ₃ (OH)	0.012	0.0058	Lamb et Blumenstein (1987)
H ₂ SO ₄	0.012	0.0058	Lamb et Blumenstein (1987)

Tableau 8: Paramètres a et b dans l'équation du coefficient de rétention Rc considérés dans M2C2 selon l'équation (54).

Dans le modèle M2C2, les processus d'enfouissement et de rétention sont représentés comme des termes de transfert entre deux phases et répondent à des relations de proportionnalité. Ainsi, en phase gazeuse, lors du givrage et de la congélation (*freez_rim*), le coefficient de rétention Rc est utilisé pour calculer le taux de variation des concentrations chimiques gazeuse, liquide et glacée comme suit:

$$\left(\frac{\partial C_g}{\partial t}\right)_{freez_rim} = -\frac{(1 - Rc)C_{aq}}{q_{aq}} \left(\frac{\partial q_{aq}}{\partial t}\right)_{freez_rim} \quad (54)$$

$$\left(\frac{\partial C_{aq}}{\partial t}\right)_{freez_rim} = \frac{C_{aq}}{q_{aq}} \left(\frac{\partial q_{aq}}{\partial t}\right)_{freez_rim} \quad (55)$$

$$\left(\frac{\partial C_{ice_p}}{\partial t}\right)_{freez_rim} = \frac{Rc \times C_{aq}}{q_{aq}} \left(\frac{\partial q_{ice_p}}{\partial t}\right)_{freez_rim} \quad (56)$$

La tendance pour l'eau liquide par congélation et givrage est négative et c'est donc un puits pour la phase liquide.

Lors de la croissance des cristaux par dépôt de vapeur (*dep_vap*), le gaz peut être en partie enfoui dans le cristal. Le coefficient d'enfouissement β représente le transfert d'une espèce de la phase gaz à la phase glace au taux:

$$\left(\frac{\partial C_g}{\partial t}\right)_{dep} = -\frac{\beta C_g}{q_g} \left(\frac{\partial q_g}{\partial t}\right)_{dep_vap} \quad (57)$$

C_{aq} , C_g , C_{ice_p} et C_{ice} sont les concentrations de l'espèce chimique respectivement en phase liquide, gazeuse et dans les hydrométéores glacés précipitants comme la neige et les neige roulée en mol.cm^{-3} . q_{aq} , q_g , q_{ice_p} sont respectivement les rapports de mélange de l'eau nuageuse, l'eau de pluie, l'eau vapeur et l'eau sous forme de glace précipitante, exprimés en g.kg^{-1} .

Lors des phases d'évaporation c'est-à-dire quand le dépôt de vapeur sur la glace « j » est négatif, le relargage des espèces chimiques dans l'air est proportionnel à leur concentration dans l'hydrométéore glacé et à l'évaporation:

$$\left(\frac{\partial C_j}{\partial t}\right)_{vap} = -\frac{C_j}{q_j} \left(\frac{\partial q_j}{\partial t}\right)_{dep_vap} = -\left(\frac{\partial C_g}{\partial t}\right)_{vap} \quad (58)$$

C'est un terme puits pour les hydrométéores glacés (glace nuageuse, neige et neige roulée) et source pour la phase gazeuse.

Le couplage entre chimie et microphysique dans le cas de nuages mixtes nécessite de prendre en compte 5 catégories d'hydrométéores (eau nuageuse, eau de pluie, glace, neige et neige roulée). Les variations de concentration en phase gazeuse et dans les phases condensées s'écrivent:

$$\frac{dC_g}{dt} = P_g - D_g C_g - q_c k_{tc} C_g + \frac{k_{tc}}{H^* RT} C_c - q_r k_{tr} C_g + \frac{k_{tr}}{H^* RT} C_r + \left(\frac{\partial C_g}{\partial t}\right)_{micro} \quad (59)$$

$$\frac{dC_c}{dt} = P_g - D_g C_g - q_c k_{tc} C_g + \frac{k_{tc}}{H^* RT} C_c + \left(\frac{\partial C_c}{\partial t}\right)_{micro} \quad (60)$$

$$\frac{dC_r}{dt} = P_g - D_g C_g - q_r k_{tr} C_g + \frac{k_{tr}}{H^* RT} C_r + \left(\frac{\partial C_r}{\partial t}\right)_{micro} \quad (61)$$

$$\frac{dC_i}{dt} = \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{micro} \quad (62)$$

$$\frac{dC_s}{dt} = \left(\frac{\partial C_s}{\partial t}\right)_{micro} \quad (63)$$

$$\frac{dC_{gp}}{dt} = \left(\frac{\partial C_{gp}}{\partial t}\right)_{micro} \quad (64)$$

où, C_g , C_c , C_r , C_i , C_s , C_{gp} sont les concentrations chimiques respectivement en phase gazeuse, dans l'eau nuageuse, dans l'eau de pluie, dans la glace nuageuse, dans la neige et dans la neige roulée (molec.cm^{-3}); P_g , P_c , P_r , D_g , D_c , D_r sont respectivement pour la phase gazeuse et aqueuse les taux de production chimique ($\text{molec.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) et de destruction chimique (s^{-1}); Q_c , Q_r , Q_i , Q_s , Q_g sont les rapports de mélange en eau nuageuse, en eau de pluie, en glace nuageuse, en neige et en neige roulée (vol.vol^{-1}); k_{tc} , k_{tr} sont les constantes de transfert de masse (Schwartz, 1986) pour l'eau

2.3. Le modèle M2C2: le couplage chimie et microphysique

nuageuse et l'eau de pluie (s⁻¹); H* est la constante de Henry effective (M.atm⁻¹); T est la température (K); R est la constante des gaz parfaits (=0,08206 atm.M⁻¹.K⁻¹).

Etant donnée la connaissance lacunaire de la chimie de la glace, aucune réactivité chimique n'est associée aux hydrométéores glacés dans M2C2 actuellement, d'où la forme simple des équations (62), (63) et (64). Pour les raisons évoquées au chapitre 1, l'adsorption à la surface des hydrométéores glacés n'est pas considérée, M2C2 étant développé dans le but de modéliser des nuages mixtes. Ce processus devrait être ajouté dans le cas de nuage type cirrus composé uniquement de cristaux de glace. Les seuls processus, pouvant modifier la concentration des espèces chimiques au sein des hydrométéores glacés dans M2C2, sont donc les processus microphysiques permettant la redistribution des espèces chimiques entre les différentes phases: gazeuse, aqueuse et glacée.

▪ Concentrations en phase gazeuse

Pour les concentrations en phase gazeuse, l'évolution due aux processus microphysiques est donnée par:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_g}{\partial t}\right)_{micro} &= \left(\frac{\partial C_g}{\partial t}\right)_{dep_vap_i} + \left(\frac{\partial C_g}{\partial t}\right)_{dep_vap_s} + \left(\frac{\partial C_g}{\partial t}\right)_{dep_vap_gp} + \left(\frac{\partial C_g}{\partial t}\right)_{freez_c} \\ &+ \left(\frac{\partial C_g}{\partial t}\right)_{freez_r} + \left(\frac{\partial C_g}{\partial t}\right)_{rim_c_i} + \left(\frac{\partial C_g}{\partial t}\right)_{coll_r_i} + \left(\frac{\partial C_g}{\partial t}\right)_{coll_c_gp} + \left(\frac{\partial C_g}{\partial t}\right)_{coll_r_gp} \\ &+ \left(\frac{\partial C_g}{\partial t}\right)_{coll_c_s} + \left(\frac{\partial C_g}{\partial t}\right)_{coll_r_s} + \left(\frac{\partial C_g}{\partial t}\right)_{evap_melt_s} + \left(\frac{\partial C_g}{\partial t}\right)_{evap_melt_gp} \end{aligned} \quad (65)$$

Les termes liés au dépôt de vapeur sont décrits par l'équation (57) quand le dépôt de vapeur sur la glace est positif et par l'équation (58) en phase d'évaporation. Les deux termes de congélation (« freez_c » et « freez_r ») ainsi que les 6 termes de givrage (« rim_c_i », « coll_r_i », « coll_c_gp », « coll_r_gp », « coll_c_s », « coll_r_s ») sont donnés par l'équation (54). Les deux derniers termes correspondant à l'évaporation de la neige et de la neige roulée en cours de fonte s'écrivent pour un hydrométéore précipitant « p »:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial t}\right)_{evap_melt} = -\frac{C_p}{q_p} \left(\frac{\partial q_p}{\partial t}\right)_{evap_melt} = -\left(\frac{\partial C_p}{\partial t}\right)_{evap_melt} \quad (66)$$

où C_p est la concentration dans la neige ou la neige roulée (molec.cm⁻³) et q_p est le rapport de mélange de la neige ou de la neige roulée (vol.vol⁻¹).

Lors de l'évaporation totale de l'eau nuageuse et de la pluie, le devenir des espèces chimiques dissoutes pose problème. En effet, en dessous d'un seuil en eau liquide (0.01 g.m⁻³) et pour des rayons de gouttelettes inférieurs à 5 μm, la chimie dans les hydrométéores liquides n'est plus considérée dans M2C2. Le problème de l'évaporation des hydrométéores et du dégazage des espèces chimiques dissoutes est un problème de thermodynamique qui nécessite la prise en compte de la chimie des aérosols humides. Pour répondre à ce problème, le module de microphysique utilise une paramétrisation pour représenter la quantité d'espèces chimiques dissoutes qui retourne en phase gaz après évaporation. Ainsi, seule la partie dissoute des

espèces est ajoutée aux concentrations gazeuses. Les ions et les espèces hydratées restent dans la gouttelette redevenant un aérosol humide.

▪ **Concentrations dans l'eau nuageuse**

L'évolution des concentrations dans l'eau nuageuse par les processus microphysiques est régie par l'équation suivante:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_c}{\partial t}\right)_{micro} &= \left(\frac{\partial C_c}{\partial t}\right)_{nuc_c} + \left(\frac{\partial C_c}{\partial t}\right)_{autoconv} + \left(\frac{\partial C_c}{\partial t}\right)_{accretion} + \left(\frac{\partial C_c}{\partial t}\right)_{freez_c} \\ &+ \left(\frac{\partial C_c}{\partial t}\right)_{rim_c_i} + \left(\frac{\partial C_c}{\partial t}\right)_{coll_c_s} + \left(\frac{\partial C_c}{\partial t}\right)_{coll_c_gp} \end{aligned} \quad (67)$$

Les termes de congélation (« freez_c ») et de givrage (« rim_c_i », « coll_c_s », « coll_c_gp ») sont donnés par l'équation (55).

▪ **Concentrations dans la pluie**

Pour la pluie, l'évolution des concentrations est donnée par:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_r}{\partial t}\right)_{micro} &= \left(\frac{\partial C_r}{\partial t}\right)_{autoconv} + \left(\frac{\partial C_r}{\partial t}\right)_{accretion} + \left(\frac{\partial C_r}{\partial t}\right)_{freez_r} + \left(\frac{\partial C_r}{\partial t}\right)_{coll_r_i} \\ &+ \left(\frac{\partial C_r}{\partial t}\right)_{coll_r_s} + \left(\frac{\partial C_r}{\partial t}\right)_{coll_r_gp} + \left(\frac{\partial C_r}{\partial t}\right)_{melt_s} + \left(\frac{\partial C_r}{\partial t}\right)_{melt_gp} \\ &+ \left(\frac{\partial C_r}{\partial t}\right)_{melt_c_gp} + \left(\frac{\partial C_r}{\partial t}\right)_{melt_r_gp} + \left(\frac{\partial C_r}{\partial t}\right)_{sed_r} \end{aligned} \quad (68)$$

Les deux termes de fonte de la neige et de la neige roulée (« melt_s », « melt_gp ») se calculent selon:

$$\left(\frac{\partial C_r}{\partial t}\right)_{melt} = -\frac{C_p}{q_p} \left(\frac{\partial q_p}{\partial t}\right)_{melt} = -\left(\frac{\partial C_p}{\partial t}\right)_{melt} \quad (69)$$

où « p » correspond à l'hydrométéore glacé précipitant.

Les termes de fonte de la neige et de la neige roulée entraînée par collision/coalescence avec des gouttelettes de nuage ou des gouttes de pluie à température positive (« melt_c_gp », « melt_r_gp ») sont tels que:

$$\left(\frac{\partial C_r}{\partial t}\right)_{melt_aq_p} = -\frac{C_p}{q_p} \left(\frac{\partial q_p}{\partial t}\right)_{melt_aq_p} = -\left(\frac{\partial C_p}{\partial t}\right)_{melt_aq_p} \quad (70)$$

Finalement le terme de sédimentation qui est un puits net pour la parcelle d'air s'écrit:

$$\left(\frac{\partial C_r}{\partial t}\right)_{sed_r} = -\frac{C_r}{q_r} \left(\frac{\partial q_r}{\partial t}\right)_{sed_r} \quad (71)$$

2.3. Le modèle M2C2: le couplage chimie et microphysique

▪ Concentrations dans la glace nuageuse

L'évolution des concentrations dans la glace nuageuse par les processus microphysiques est donnée par:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{micro} &= \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{dep_vap_i} + \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{free_c} + \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{rim_c_i} + \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{rim_i_c} \\ &+ \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{form_s} + \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{coll_i_s} + \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{coll_i_r} + \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{i_mult} \end{aligned} \quad (72)$$

Le terme de dépôt de vapeur est décrit par l'équation (57) quand le dépôt de vapeur sur la glace est positif et par l'équation (58) en phase d'évaporation. Le terme de congélation (« freez_c ») et le terme de givrage (« rim_c_i ») sont donnés par l'équation (56). Le terme « rim_i_c » qui correspond au transfert de glace nuageuse formé par givrage de l'eau nuageuse dans la catégorie de la neige roulée s'exprime comme:

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{rim_i_c} = \frac{C_i}{q_i} \left(\frac{\partial q_i}{\partial t}\right)_{rim_i_c} = - \left(\frac{\partial C_{gp}}{\partial t}\right)_{rim_i_c} \quad (73)$$

De façon similaire, le terme « form_snow » correspondant au transfert de la glace nuageuse dans la catégorie de la neige par divers processus microphysiques (dépôt de vapeur, givrage, ...), le terme « coll_i_s » de collision/coalescence de la glace nuageuse avec la neige et le terme « coll_i_r » correspondant au transfert de la glace nuageuse dans la catégorie de la neige et de la neige roulée dû au givrage de la pluie sur la glace nuageuse sont calculés par:

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{form_s} = \frac{C_i}{q_i} \left(\frac{\partial q_i}{\partial t}\right)_{form_s} = - \left(\frac{\partial C_s}{\partial t}\right)_{form_s} \quad (74)$$

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{coll_i_s} = \frac{C_i}{q_i} \left(\frac{\partial q_i}{\partial t}\right)_{coll_i_s} = - \left(\frac{\partial C_s}{\partial t}\right)_{coll_i_s} \quad (75)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{coll_i_r} &= \frac{C_i}{q_i} \left(\frac{\partial q_i}{\partial t}\right)_{coll_i_r} = - \left[\left(\frac{\partial C_s}{\partial t}\right)_{coll_i_r} + \left(\frac{\partial C_{gp}}{\partial t}\right)_{coll_i_r} \right] \\ &= D1 \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{coll_i_r} + (1 - D1) \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{coll_i_r} \end{aligned} \quad (76)$$

où D1, le facteur de répartition entre la neige et la neige roulée est donné.

Finalement, le terme source lié à la multiplication de la glace (« ice_mult ») s'exprime par:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right)_{i_mult} &= - \left[\left(\frac{\partial C_s}{\partial t}\right)_{i_mult} + \left(\frac{\partial C_{gp}}{\partial t}\right)_{i_mult} \right] \\ &= - \left[\frac{C_s}{q_s} \left(\frac{\partial q_s}{\partial t}\right)_{i_mult} + \frac{C_{gp}}{q_{gp}} \left(\frac{\partial q_{gp}}{\partial t}\right)_{i_mult} \right] \end{aligned} \quad (77)$$

▪ **Concentrations dans la neige**

L'évolution des concentrations dans la neige par les processus microphysiques est donnée par:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial C_s}{\partial t}\right)_{micro} &= \left(\frac{\partial C_s}{\partial t}\right)_{dep_vap_s} + \left(\frac{\partial C_s}{\partial t}\right)_{form_s} + \left(\frac{\partial C_s}{\partial t}\right)_{coll_c_s} \\
 &+ \left(\frac{\partial C_s}{\partial t}\right)_{coll_r_s} + \left(\frac{\partial C_s}{\partial t}\right)_{coll_s_r} + \left(\frac{\partial C_s}{\partial t}\right)_{coll_i_s} + \left(\frac{\partial C_s}{\partial t}\right)_{coll_r_i} \\
 &+ \left(\frac{\partial C_s}{\partial t}\right)_{coll_i_r} + \left(\frac{\partial C_s}{\partial t}\right)_{ice_mult} + \left(\frac{\partial C_s}{\partial t}\right)_{melt_s} + \left(\frac{\partial C_s}{\partial t}\right)_{evap_melt_s} + \left(\frac{\partial C_s}{\partial t}\right)_{sed_s}
 \end{aligned} \tag{78}$$

Le terme de dépôt de vapeur est décrit par l'équation (57) quand le dépôt de vapeur sur la neige est positif et par l'équation (58) en phase d'évaporation. Les termes de givrage « coll_c_s », « coll_r_s » et « coll_r_i » sont donnés par l'équation (56). Les termes form_s », « coll_i_s », « coll_i_r » et « i_mult » déjà décrits pour la glace nuageuse sont donnés respectivement par les équations (74), (75), (76) et (77) ci-dessus. Les termes liés à la fonte de la neige « melt_s » et « evap_melt_s » sont décrits par les équations (69) et (66). Le terme « coll_s_r » correspond au transfert de la neige dans la catégorie de la neige roulée dû au givrage de la pluie sur la neige:

$$\left(\frac{\partial C_s}{\partial t}\right)_{coll_s_r} = \frac{C_s}{q_s} \left(\frac{\partial q_s}{\partial t}\right)_{coll_s_r} = - \left(\frac{\partial C_{gp}}{\partial t}\right)_{coll_s_r} \tag{79}$$

Finalement le terme de sédimentation est:

$$\left(\frac{\partial C_s}{\partial t}\right)_{sed_s} = \frac{C_s}{q_s} \left(\frac{\partial q_s}{\partial t}\right)_{sed_s} \tag{80}$$

▪ **Concentrations dans la neige roulée**

L'évolution des concentrations dans la neige roulée par les processus microphysiques s'écrit:

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial C_{gp}}{\partial t}\right)_{micro} &= \left(\frac{\partial C_{gp}}{\partial t}\right)_{dep_vap_gp} + \left(\frac{\partial C_{gp}}{\partial t}\right)_{freez_r} + \left(\frac{\partial C_{gp}}{\partial t}\right)_{rim_c_i} + \left(\frac{\partial C_{gp}}{\partial t}\right)_{rim_i_c} \\
 &+ \left(\frac{\partial C_{gp}}{\partial t}\right)_{coll_c_s} + \left(\frac{\partial C_{gp}}{\partial t}\right)_{coll_c_gp} + \left(\frac{\partial C_{gp}}{\partial t}\right)_{coll_r_gp} + \left(\frac{\partial C_{gp}}{\partial t}\right)_{coll_r_i} \\
 &+ \left(\frac{\partial C_{gp}}{\partial t}\right)_{coll_i_r} + \left(\frac{\partial C_{gp}}{\partial t}\right)_{coll_r_s} + \left(\frac{\partial C_{gp}}{\partial t}\right)_{coll_s_r} + \left(\frac{\partial C_{gp}}{\partial t}\right)_{i_mult} \\
 &+ \left(\frac{\partial C_{gp}}{\partial t}\right)_{melt_gp} + \left(\frac{\partial C_{gp}}{\partial t}\right)_{melt_c_gp} + \left(\frac{\partial C_{gp}}{\partial t}\right)_{melt_r_gp} + \left(\frac{\partial C_{gp}}{\partial t}\right)_{evap_melt_gp} \\
 &+ \left(\frac{\partial C_{gp}}{\partial t}\right)_{sed_gp}
 \end{aligned} \tag{81}$$

2.3. Le modèle M2C2: le couplage chimie et microphysique

Le terme de dépôt de vapeur est décrit par l'équation (57) quand le dépôt de vapeur sur la neige roulée est positif et par l'équation (58) en phase d'évaporation. Les termes de congélation « freez_r » et de givrage « rim_c_i », « coll_c_s », « coll_c_gp », « coll_r_gp », « coll_r_s » et « coll_r_i » sont donnés par l'équation (56). Le terme « rim_i_c » correspondant au transfert de la glace nuageuse dans la catégorie neige roulée dû au givrage de l'eau nuageuse sur la glace nuageuse est donné par l'équation (73). Les termes « coll_i_r », « coll_s_r » et « i_mult » sont donnés respectivement par les équations (76), (79) et (77). Les termes liés à la fonte de la neige roulée « melt_gp », « evap_melt_gp », « melt_c_gp » et « melt_r_gp » sont décrits par les équations (69), (66) et (70).

Finalement le terme de sédimentation est:

$$\left(\frac{\partial C_{gp}}{\partial t}\right)_{sed_gp} = \frac{C_{gp}}{q_{gp}} \left(\frac{\partial q_{gp}}{\partial t}\right)_{sed_gp} \quad (82)$$

2.4. CONCLUSION

Ce chapitre a présenté les différents modules, chimique et microphysique contenus dans le modèle M2C2. Pour la partie chimique, le mécanisme multiphase peut être adapté aux conditions d'environnement simulé, peut être mis à jour avec de nouvelles constantes cinétiques, voies réactionnelles et données thermodynamiques disponibles dans la littérature.

Pour la partie microphysique, les développements réalisés par F. Champeau durant sa thèse permettent de considérer les événements nuageux en phase mixte et d'évaluer l'influence des processus microphysiques glacés sur la redistribution des espèces chimiques entre les cinq catégories d'hydrométéores considérés dans M2C2 (eau nuageuse, eau de pluie, glace primaire, neige et neige roulée) et la phase gazeuse. Avec le couplage entre la chimie et la microphysique, on peut réaliser des tests de sensibilité pour évaluer l'importance d'un processus chimique (réactivité) et microphysique (échanges entre phases solide, liquide et gazeuse) sur l'évolution des espèces chimiques.

Chapitre 3. LE MODELE M2C2: APPLICATIONS ET DEVELOPPEMENTS

Le modèle M2C2 présenté au chapitre précédent est maintenant utilisé avec deux objectifs essentiels, d'une part finaliser et valider le modèle M2C2 couplant microphysique glacée et chimie à un atome de carbone, d'autre part développer le mécanisme chimique à deux atomes de carbone.

La première étape de ma thèse a consisté à utiliser les développements de microphysique réalisés par F. Champeau et à les appliquer à un événement nuageux en phase mixte (Voisin et al., 2000). Elle m'a permis de m'initier au modèle M2C2 et a donné lieu à une publication dans *Atmospheric Research*. Ce travail se place un peu en amont des développements que j'ai effectués par la suite, plutôt dédiés aux aspects chimiques du modèle M2C2.

L'objectif de ma thèse était de valider le mécanisme chimique développé par Deguillaume et al. (2004); Leriche et al. (2000); Leriche et al. (2003); Leriche et al. (2007) et récemment mis à jour dans l'article Deguillaume et al. (2010) en s'appuyant sur des mesures en laboratoire acquises durant la thèse de T. Charbouillot.

Ensuite, j'ai étendu le mécanisme chimique en phase aqueuse à deux atomes de carbone. Les développements sont fondés sur des données cinétiques actualisées par rapport à la littérature et/ou à de nouvelles hypothèses d'analogie réactionnelle.

Enfin, ce nouveau mécanisme est testé sur plusieurs scénarios environnementaux, comportant différentes conditions de pollution (urbaine, rurale et marine) pour analyser en détail le rôle des voies réactionnelles des COV en phase aqueuse sur les radicaux et sur la production d'acides organiques.

3.1. APPLICATION DU MODELE M2C2 A UN NUAGE MIXTE

Suite aux développements microphysiques effectués par F. Champeau dans sa thèse, l'article présenté dans cette partie étudie l'influence d'un nuage mixte (*i.e.* microphysiques froide et chaude considérées) sur les évolutions temporelles des concentrations de composés chimiques troposphériques. Dans cette partie, nous insisterons surtout sur nos développements qui ont consisté à définir une trajectoire dynamique, à prendre en compte les effets de chaleur latente, à étudier dans le détail les processus de givrage et leur impact sur la chimie.

Les conditions dynamiques de la simulation utilisent celles décrites pour un nuage en phase mixte peu précipitant de type continental (Audiffren et al., 1998), sur la base des profils de température et de point de rosée issus de Reisin et al. (1996). Des effets d'entraînement entre la parcelle d'air nuageux et de l'air environnant ont été intégrés dans M2C2. Le taux d'entraînement, μ (m^{-1}), est défini par:

3.1. Application du modèle M2C2 à un nuage mixte

$$\mu_w = \frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \quad (83)$$

où w la vitesse ascendante de la parcelle ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), m la masse de la parcelle (kg) et dm la masse d'air entraînée dans la parcelle (kg).

Un taux d'entraînement constant égal à $4.7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-1}$ est considéré pour que la parcelle d'air nuageux atteigne une altitude de 5000 m en 10 min comme dans le cas d'Audiffren et al. (1998) (nuage peu précipitant). Ce choix permet de limiter le lessivage des espèces chimiques, assurant un temps de résidence suffisant aux composés chimiques pour réagir entre eux. Il favorise aussi l'occurrence de glace atmosphérique sur une large gamme de température (de -18°C à 15°C), pour pouvoir évaluer l'effet de l'ensemble des processus microphysiques en phase mixte sur la chimie multiphase.

Les processus microphysiques fondés sur les travaux de Thompson et al. (2004), décrivent les interactions entre la vapeur d'eau, la phase liquide (eau nuageuse et eau précipitante) et la phase glace (pristine, neige et neige roulée) du nuage. Le couplage microphysique en phase mixte et chimie développé par F. Champeau au cours de sa thèse a été considéré. Ainsi les deux processus essentiels d'incorporation des gaz solubles dans les hydrométéores glacés sont pris en compte: la rétention et l'enfouissement ou *burial*. A ce couplage, nous avons pris en compte les rétroactions de la dynamique de la parcelle simulée par M2C2 sur les processus microphysiques. Pour cela nous avons ajouté les effets de libération de la chaleur latente par les processus microphysiques sur la température de la parcelle.

Dix sept espèces chimiques en phase gazeuse ont été initialisées à partir des mesures de Voisin et al. (2000) dont les NO_x , les nitrates, l'ozone, l'acide chlorhydrique, le peroxyde d'hydrogène et les COV à un atome de carbone (CH_4 , $\text{CHO}(\text{OH})$, $\text{CH}_3(\text{OOH})$, $\text{CH}_3(\text{OH})$). La réactivité chimique en phase aqueuse n'intervient que suite au transfert de masse des espèces initialisées en phase gazeuse. Quatre espèces (un acide fort (HNO_3), un acide faible ($\text{CHO}(\text{OH})$), un aldéhyde (CH_2O), un oxydant (H_2O_2)) ont été suivies plus particulièrement en raison de leurs propriétés physico-chimiques contrastées (solubilité, réactivité).

Les résultats présentés dans cet article sont issus de tests de sensibilité sur la considération ou non des processus d'incorporation des gaz dans les cristaux de glace et sur la morphologie des différents cristaux. L'incorporation des gaz dans la glace dépend du coefficient de rétention sensible à la solubilité, à la nature de l'hydrométéore, aux conditions de croissance du cristal humide ou sèche et au coefficient d'enfouissement très peu documenté, compris entre 0 et 1 selon la fraction de gaz piégée dans le cristal qui croît par dépôt de vapeur. Deux cas sont considérés sur la forme des cristaux, l'un où les hydrométéores sont sphériques, l'autre où ils ont une forme complexe. Les différences les plus marquées se trouvent dans la forme de la neige et de la neige roulée. Pour la neige, on suppose qu'il s'agit de plaques bidimensionnelles (Woods et al., 2007), qui sont typiquement observées à des températures entre -8°C et -12°C . La forme des cristaux influence leur vitesse de chute qui va être déterminante pour prescrire leur temps de résidence dans l'air et par suite leur efficacité de lessivage des espèces chimiques.

Quatre tests de sensibilité ont alors été réalisés ajoutés au cas de référence (i.e cristaux complexes, rétention variable selon l'espèce chimique, coefficient d'enfouissement pris constant égal à un quelle que soit l'espèce):

- un cas « chaud » sans processus de formation de la glace;
- un cas où le coefficient d'enfouissement est égal à zéro;
- un cas où le coefficient de rétention est égal à 1 pour toutes les espèces chimiques;
- un cas où les cristaux de glace sont supposés sphériques.

A partir de ces tests de sensibilité, nous avons montré que le lessivage des gaz par la glace est dominé par le givrage des gouttelettes nuageuses sur la neige roulée, processus attribué à la rétention des gaz en phase glace. Le lessivage par enfouissement est négligeable pour l'ensemble des gaz qu'ils soient solubles ou non. Nous avons observé que la rétention des gaz est d'autant plus importante que le gaz est soluble. D'autre part, le givrage des gouttelettes de nuage sur la neige roulée est le processus dominant quelle que soit la forme des cristaux. Pour évaluer l'influence de la forme des cristaux sur le givrage et par conséquent sur la rétention, nous avons évalué l'intensité du givrage (RI) décrit par Lin et Colle (2008) variant de zéro (glace primaire uniquement) à un (neige roulée uniquement) en fonction de la température. L'intensité du givrage est plus importante dans le cas de cristaux complexes entre -17°C et -12°C alors que pour des cristaux sphériques l'intensité du givrage est moins importante mais répartie sur une gamme de température plus large: de -17°C à -9°C . Le givrage des cristaux est donc très sensible à leur géométrie, cela est lié au fait que la morphologie des cristaux détermine les relations masse-diamètre et vitesse de chute-diamètre. Nous avons observé que les diamètres et les vitesses terminales de chute de la neige roulée sont plus importants dans le cas des cristaux de forme complexe, entraînant une efficacité du givrage des gouttelettes de nuage plus élevée sur la neige roulée. Par ailleurs, une intensité du givrage plus élevée entraîne un dégazage des composés chimiques dissous dans l'eau liquide nuageuse plus important et réparti sur une gamme de température plus faible dans le cas des cristaux complexes.

L'originalité de notre travail porte sur l'étude de deux COV (l'acide formique et le formaldéhyde) peu abordée en présence de glace nuageuse. Nous avons observé que la rétention des espèces est d'autant plus importante que leur solubilité dans la phase aqueuse est grande. Ainsi l'acide formique, dont le coefficient de rétention ($0.012 + 0.058(T-T_0)$) est supérieur à celui du formaldéhyde (0.02) pour des températures inférieures à -5°C , est lessivé plus facilement dans la glace que le formaldéhyde. De plus, nous observons que le dégazage de l'acide formique est plus important que celui du formaldéhyde quelle que soit la forme des cristaux considérée: le formaldéhyde moins influencé par la formation de neige roulée se redistribue majoritairement dans la phase liquide et dégaze moins en comparaison avec l'acide formique. Ces résultats sont présentés dans l'article original, ci-après.

3.1. Application du modèle M2C2 à un nuage mixte



Effect of mixed-phase cloud on the chemical budget of trace gases: A modeling approach

Y. Long^{a,b}, N. Chaumerliac^{a,b,*}, L. Deguillaume^{a,b}, M. Leriche^c, F. Champeau^{a,b}

^a Clermont Université, Université Blaise Pascal, LaMP, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France

^b CNRS, UMR 6016, LaMP, F-63177 Aubière, France

^c Laboratoire d'Aérodynamique, CNRS, 14 avenue Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 December 2009

Received in revised form 12 May 2010

Accepted 18 May 2010

Keywords:

Multiphase chemistry

Cloud modeling

Mixed-phase microphysics

ABSTRACT

A multiphase cloud chemistry model coupling a detailed chemical reactivity mechanism in gas phase and aqueous phase to a cloud parcel model with a two-moment microphysical scheme has been extended to include ice phase processes. This newly developed model is used to study the influence of the ice phase on HCOOH, HNO₃, H₂O₂ and CH₂O in a mixed-phase cloud. Microphysical processes are describing the interactions between the water vapor phase, the liquid phase (cloud and rain water) and the ice phase (pristine ice, snow and graupel) in the cloud and for soluble chemical species, their transfer by mixed-phase microphysical processes has been included. In addition to microphysical transfer between iced hydrometeors, the probable two main processes incorporating soluble chemical species in iced hydrometeors are the retention in ice phase as riming or freezing occurs and the burial in the ice crystal as the crystal grows by vapor diffusion.

The model is applied to a cloud event describing a moderate precipitating mixed-phase cloud forming in a continental air mass in winter. The main features of the cloud are described and the evolution of key chemical species as function of time and temperature is discussed. Sensitivity tests are performed: a run without ice to highlight the influence of ice phase on the chemical gas phase composition of the cloud, a run without burial showing that it is a negligible process, a run assuming full retention in ice for all species and a run varying the ice crystal shapes. A detailed analysis of the microphysical rates and chemical rates linked to retention and burial effects show that for this cloud event, the effect of the ice phase on gas phase composition is driven by riming of cloud droplets onto graupels, which leads to retention or not of soluble chemical species in the ice phase. Finally, the impact of crystal geometry on the efficiency of collection is studied together with its impact on the riming of cloud droplets on graupels and also on the retention of chemical species in ice phase.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Clouds, which cover 50% of terrestrial surface, influence the redistribution of traces gases between the different layers of atmosphere and modify the Earth's radiative budget. Among

those, mixed-phase convective clouds constitute 60% of all clouds (Hegg, 2001). As ice develops in clouds, it influences all major cloud characteristics including precipitation formation (Tao, 2003), interactions with radiation (Ackerman et al., 1998; Liu et al., 2003), latent heat release and cloud dynamics (Willoughby et al., 1985), and water vapor content (Heymsfield et al., 1998).

The presence of ice favors tracer vertical transport due to intensified latent heat effects, modifies the exchange of matter among the various water phases, and perturbs photochemistry

* Corresponding author. Clermont Université, Université Blaise Pascal, LaMP, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France.

E-mail address: N.Chaumerliac@opgc.univ-bpclermont.fr (N. Chaumerliac).

through retroaction between ice and radiation and reactivity pathways. Also, the terminal fall speed of the solid hydrometeors is significantly reduced compared to that of the liquid drops of the same weight. A possible consequence of these different aerodynamical properties is that partially glaciated clouds can be expected to provide a larger residence time of solid hydrometeors that can favor gas and aerosol scavenging (Lawrence and Crutzen, 1998).

Due to the variety of effects of clouds on tropospheric chemistry, there have been considerable efforts to understand the complex processes of clouds through in-situ measurements, laboratory experiments and modeling studies. These have included numerous studies focused on the effects of ice clouds on dynamics and precipitation (Rutledge and Hobbs, 1984; Reisner et al., 1998; Thompson et al., 2006). There have been also many studies on gaseous tracer cloud venting (Flossmann and Wobrock, 1996; Cotton et al., 1995; Yin et al., 2002) and of cloud chemistry pertinent to specific impacts such as acidic precipitation (Barth et al., 2002; Leriche et al., 2007).

One area of cloud chemical processing that is still not well understood involves interactions of ice-phase cloud hydrometeors with chemical species. There are various iced hydrometeors (pristine, snow, graupel...) with a large range of sizes, shapes and characteristics like the level of riming for instance. Ice–chemical interactions include gas-ice transfer, partitioning during freezing of liquid hydrometeors, surface and bulk reactions in/on ice hydrometeors. Experimental studies have shown that the amount of gas taken up by an ice surface is dependent on the type of gas, the temperature, the crystalline structure of the ice and on whether the uptake takes place on a growing or non-growing ice surface (Pruppacher and Klett, 1997; Huthwelker et al., 2006), which is the relevant atmospheric case. The recent paper from Kärcher et al. (2009) presents a theoretical approach of the uptake of gases by ice crystals, which considers the combined effect of mass accommodation and net adsorption of trace gases on the surfaces of growing ice particles. However, this approach is limited to nitric acid and is not directly applicable to other species. An alternative approach is to use a single parameter, the burial coefficient that describes different efficiencies of gas trapping in growing ice hydrometeors (Yin et al., 2002). The partitioning of soluble gases during the freezing of liquid hydrometeors is classically obtained by a retention coefficient describing the fraction of a dissolved trace gas which is retained in hydrometeors during freezing. The information is almost non-existent for the surface of bulk reactivity of chemical species in the ice crystals and concerns mainly stratospheric conditions (Sander et al., 2006).

Previous modeling studies that have included some interactions between volatile chemicals and ice phase particles have found that they may significantly impact chemical distributions and deposition (Rutledge et al., 1986; Chen and Lamb, 1990; Wang and Chang, 1993; Audiffren et al., 1998; Barth et al., 2001; Yin et al., 2002; Salzmänn et al., 2007). Simulated impacts have included enhanced scavenging of intermediate to highly soluble species (Barth et al., 2001), higher amounts of H₂O₂ and sulphates in precipitation (Audiffren et al., 1999), suppression of H₂O₂ scavenging in the glaciated part of the cloud that might explain the

observations of enhanced H₂O₂ in outflow from tropical deep convection (Mari et al., 2000; Salzmänn et al., 2007). Modelling results also suggest that the parameterization of partitioning can strongly affect the simulated outcome (Chen and Lamb, 1990; Barth et al., 2001), though results may also depend on the cloud type (Yin et al., 2002) and the convection initiation representation (Salzmänn et al., 2007). However, most of them limit their studies to soluble tracers assuming Henry's law equilibrium and did not discuss in details solubility, retention coefficients and uptake efficiencies onto ice particles for gases described with explicit chemistry fully coupled with microphysics. They mainly focused on cloud vertical transport of species rather than studying in details the partitioning of species among gas, liquid and solid phases by microphysical processes.

In this paper, we investigate the role of ice-phase processes on chemistry in the case of an isolated cloud, even if cloud dynamics is not fully represented. Exchanges of chemical species between gas phase, cloud droplets, raindrops and ice particles are studied in details with considering three ice categories (pristine, snow and graupel) distributed with a gamma function. The study is based upon a 1D model with entrainment coupling two-moment microphysics derived from Thompson et al. (2004) with an explicit multiphase chemistry model (Leriche et al., 2000, 2007).

In the first part of this paper, the microphysical scheme extension to ice phase is briefly described since it is based upon the works of Thompson et al. (2004) and Morrison and Grabowski (2008). Then, results are presented from a simulation case derived from Audiffren et al. (1998) that considered very limited chemistry compared to the one presented in this paper. Indeed, for this modeling study, the chemistry includes 282 reactions with 180 reactions in the aqueous phase, 102 reactions in the gas phase and 54 mass transfer exchanges between gas and aqueous phases and fully coupled scavenging processes. Results are presented pertaining to the partitioning of soluble gas phase compounds among the various phases and discuss the potential importance of mixed-phase processes compared to only warm ones. Finally, sensitivity tests address the question of the influence of crystal shape on gas scavenging by mixed-phase microphysical processes.

2. Model formulation

2.1. Description of the M2C2 model

The Model of Multiphase Cloud Chemistry (M2C2) has been developed to simulate tropospheric cloud events and results from the coupling (Leriche et al., 2001) between a multiphase chemistry model with explicit multiphase chemical mechanisms (Leriche et al., 2000, 2003; Deguillaume et al., 2004) and a two moment microphysical scheme (Caro et al., 2004). Initially, the dynamical framework of this model was an air parcel (Gérémy et al., 2000) that has been recently improved with entrainment/detrainment processes.

The chemistry included in the chemical module is explicit and describes the exchanges of chemical species between the gas phase and the aqueous phase, which is parameterized following the mass transfer kinetic formulation developed by

Schwartz (1986). In the full mechanism, the aqueous phase chemistry includes the detailed chemistry of H_2O_y , chlorine, carbonates, NO_y , sulfur, the oxidation of organic volatile compounds (VOCs) with two carbon atom (Leriché et al., 2003, 2007), the chemistry of transition metal ions for iron, manganese and copper (Deguillaume et al., 2004, 2005). Aerosol particles temporal evolution and their activation in cloud droplets can also be described using the parameterization of droplets nucleation from Abdul-Razzak and Ghan (2000) since aerosol particles contribute to the chemical composition of cloud droplets by nucleation and impaction scavenging followed by dissolution of soluble compounds (Leriché et al., 2007). The model considers calculations of photolysis frequencies both in the gas phase and in cloud droplets. The pH is calculated at each time step by solving the electroneutrality equation.

However, in the atmospheric environment cloud evolution and scavenging of gases and aerosol particles are also modified by the presence of ice phase (Willoughby et al., 1985; Michael and Stuart, 2009). Special attention is given in the next sections to the extension of the actual microphysical scheme to ice phase and mixed-phase processes, based on the approach of Thompson et al. (2004).

2.2. Description of the warm microphysical module

First, the “warm” microphysical module presented in detail in Leriché et al. (2001) and Leriché et al. (2007) is briefly recalled here. The microphysical module derives from the parameterization of Chaumerliac et al. (1987) that considers two liquid water categories (cloud water and rain) distributed according to log-normal distributions, $G(D)$:

$$G(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma D} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2} \ln^2\left(\frac{D}{D_0}\right)\right) \quad (1)$$

D : geometric diameter; D_0 : median geometric diameter; σ : geometric standard deviation.

The considered microphysical processes are droplet nucleation, condensation/evaporation, collision/coalescence and sedimentation (Berry and Reinhardt, 1974a,b,c,d). Cloud water and rainwater number concentration and mixing ratios are calculated in a prognostic way at each microphysical time step ($\Delta t = 5$ s).

Nucleation processes are parameterized following Chaumerliac et al. (1987) who uses an activation spectrum to form cloud droplets:

$$N = CS^k \quad (2)$$

where S is the supersaturation and C and k empirical constants related to the origin of the air mass (moderate continental in this paper, with $C = 600 \text{ cm}^{-3}$ and $k = 0.7$).

2.3. New developments – mixed-phase cloud microphysics

This part of the manuscript describes the recent developments of the M2C2 model for simulating mixed-phase clouds with a two-moment scheme. The introduction of these new processes in the model are going first to feedback on the temperature through latent heat release effects which can be

expressed with the net latent heat release rate (LHR) through phase changes among different cloud species as:

$$\begin{aligned} \text{LHR} = & Lv[\text{CONDQCW} + \text{CONDQRW} - \text{EVAPMQS} - \text{EVAPMQG}] \\ & + Ls[\text{XNUCQI}(T < T_0) + \text{DEPVQI}(T < T_0) \\ & + \text{DEPQSNOW}(T < T_0) + \text{DEPQGRAUP}(T < T_0)] \\ & + Lf[\text{FREZQR}(T_{00} < T < T_0) + \text{FREZQI}(T_{00} < T < T_0) \\ & + \text{RIMQI}(T < T_0) + \text{COLLQCS}(T < T_0) \quad (3) \\ & + \text{COLLQRIG}(T < T_0) + \text{COLLQCG}(T < T_0) \\ & + \text{COLLQRS}(T < T_0) + \text{COLLQRG}(T < T_0) \\ & - \text{XMELTQS}(T > T_0) - \text{XMELTRG}(T > T_0) \\ & - \text{XMELTCG}(T > T_0) - \text{XMELTQG}(T > T_0)] \end{aligned}$$

where Lv , Ls , and Lf are latent heat of vaporization, sublimation, and fusion (J/kg) at $T_0 = 0$ °C, respectively, $Ls = Lv + Lf$; $T_{00} = -35$ °C; LHR is the net latent heat release rate (J/kg/s).

The various microphysical rates involved in the calculation of net latent heat release term are reported in the list of symbols at the end of the manuscript and in the scheme in Fig. 1 which summarizes the mixed-phase microphysics, considered in the M2C2 model. Mixed-phase processes include pristine formation, vapor deposition and collision/coalescence growth, evaporation, sedimentation and complex conversions between hydrometeors categories, such as aggregation, accretion, riming, freezing, melting and sublimation.

The introduction of the ice phase implies interactions between ice crystals and raindrops which will be easier to represent if both kind of hydrometeors are distributed with a similar distribution function; therefore, a generalized gamma distribution (Meyers et al., 1997) is used with the consideration of the shape parameter, ν :

$$G(D) = \frac{\alpha}{\Gamma(\nu)} \frac{1}{D_n} \left(\frac{D}{D_n}\right)^{\alpha\nu-1} \exp\left[-\left(\frac{D}{D_n}\right)^\alpha\right] \quad (4)$$

where D_n is the mean diameter of the distribution; ν and α are parameters which allow to adjust the distribution shape; $\Gamma(\nu)$ is the gamma function.

A log-normal distribution is maintained for cloud water resulting only from aerosol activation and melting of ice crystals.

The mixed-phase scheme predicts the evolution of six water species: q_v (vapor), q_{cw} and q_{rw} (cloud droplets and raindrops) and q_{ice} , q_{snow} and q_{graup} (pristine ice, snow and graupel defined by an increasing degree of riming) for the mixing ratios and N_{cw} , N_{rw} for the total number concentrations of cloud droplets and raindrops respectively and N_{ice} , N_{snow} and N_{graup} for the total number concentrations of pristine ice, snow and graupel respectively. The use of two classes of liquid hydrometeors together with three classes of iced hydrometeors is required to properly represent ice phase in mixed-phase clouds (McCumber et al., 1991).

The mixed-phase scheme used in this study corresponds to the updated version of the Reisner's scheme by Thompson et al. (2004), for the prediction of mixing ratios for ice pristine, snow and graupel. Ice number concentrations are a

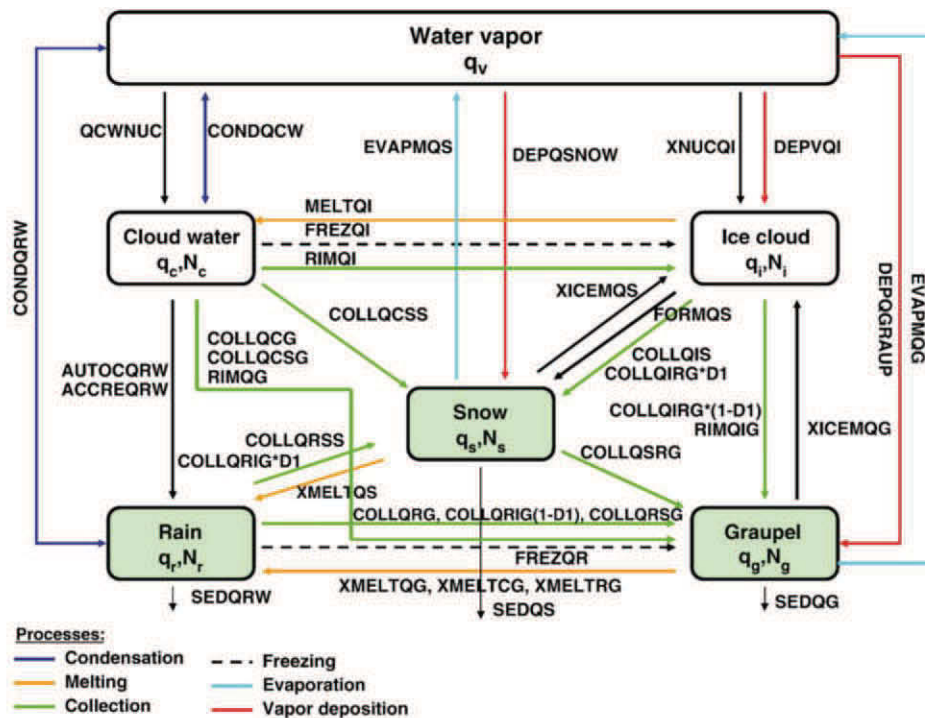


Fig. 1. Microphysical exchanges between various phases considered in the model.

total of three prognostic variables described in the scheme of Morrison and Grabowski (2008) and the reader is referred to these publications for further details.

The pristine ice category is initiated by homogeneous nucleation when the temperature is less than $-35\text{ }^\circ\text{C}$ or more likely by heterogeneous nucleation and the number of ice crystals newly formed follow the Cooper's (1986) empirical parameterization based on direct ice crystal measurements.

Ice crystal multiplication in the model can increase the crystal concentration through rime splintering (Hallet and Mossop, 1974). However, this case study mostly lies outside the assumed temperature range for rime splintering to occur. These crystals grow by water vapor deposition and/or at the expense of cloud droplets by the Bergeron–Findeisen effect. The snow phase is initiated by autoconversion of the primary crystals; it grows by deposition of water, by aggregation through small crystals collection and by the light riming produced by impaction of cloud droplets and of raindrops. Graupels are produced by the heavy riming of snow and by rain freezing when supercooled raindrops get in contact with pristine ice crystals.

According to the heat balance equation and to the efficiency of their collecting capacity, graupels can grow either in the dry mode or in the wet mode when riming is very intense (as for hailstone embryos). In the latter case, the excess of non-freezable liquid water at the surface of the graupels is shed and evacuated to form raindrops. When the temperature becomes positive, pristine crystals immediately melt into cloud droplets, while snowflakes are progressively converted into graupels that melt as they fall.

Furthermore, the scheme also predicts number concentration as in Morrison and Grabowski (2008); processes that involve particle concentration change have to be considered. The change in snow and graupel number concentration due to melting and sublimation is calculated by assuming that the relative change in number concentration is the same as the change in mixing ratio due to these processes following Ferrier (1994). It is also assumed that the decrease of number concentration during sublimation of snow and graupel is the same as mixing ratio, which implies that the mean size does not change. The increase in rain number concentration due to melting is equal to the decrease of graupel and snow number concentration. In the case of evaporation/sublimation shrinking, the number is only adjusted upon complete evaporation/sublimation.

Size and fall velocity of the various hydrometeors are provided in Table 1 since they determine the collection and

Table 1

Values of the a, b, c, d coefficients used in the formula of the crystal mass, given by aD^b (kg) and of the fall velocity given by $cD^d(\rho_0/\rho_a)^{0.4}$ (m/s), as a function of crystal diameter. These data are provided by Lafore et al. (1998) and Barthe et al. (2005).

	Non-spherical			Spherical		
	Pristine	Snow	Graupel	Pristine	Snow	Graupel
a	262	0.02	19.6	262	52.40	209.6
b	3	1.9	2.8	3	3	3
c	700	5.1	124	700	11.72	19.30
d	1	0.27	0.66	1	0.41	0.37

the growth of the various ice categories thereby influencing the partitioning of gases among them as detailed later on in Section 4.

Two cases are considered, depending on whether snow and graupel are spherical particles or not. We assume that main differences are for snow and graupel categories. For snow, we chose 2D plate cold-type particles (Woods et al., 2007), which are typical at temperature range from $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ and non-spherical for graupel. Crystal shape influences the fall velocity which determines the residence time of hydrometeors during which they can scavenge chemicals. Also, in the two cases, we can expect different levels of riming that will perturb gas scavenging.

2.4. New developments: gas scavenging by ice hydrometeors

The effects of clouds on chemistry through microphysical processes are treated as transfer rates of the gases dissolved in cloud droplets or raindrops that are proportional to the microphysical rates of autoconversion, accretion and sedimentation. Gases dissolved and scavenged by the liquid hydrometeors after mass transfer are released back to the gas phase in case of evaporation. Same treatment is applied for gases attached to the ice-phase hydrometeors and exchanges between pristine, snow and graupel follow the microphysical processes describing the autoconversion, the aggregation and collection of crystals among the three ice categories. Concerning microphysical processes between liquid and ice or between vapor and ice, a different treatment is applied for the volatile chemical phase partitioning during freezing and riming and also during the growth of ice crystals by vapor diffusion respectively.

During riming and freezing, only a fraction of the gas R_c is retained by the ice crystal and $(1 - R_c)$ is released to the gas phase (Yin et al., 2002).

Given the uncertainties in the physical processes driving gas uptake by ice crystals, the growth of ice by diffusion of water vapor is assumed to lead to the burial of the trace gas molecules following Yin et al. (2002). One gas molecule that becomes attached to the surface of a growing crystal rapidly becomes entrapped under several layers of ice before they have a chance to desorb. To represent such a process, a burial efficiency β is defined with a value of 1 if all the trace gas molecules that diffuse on the growing crystal surface become buried, while a smaller value of β implies that a weak interaction with the ice surface so that gases are not efficiently captured in the ice crystal.

The main limitation for describing retention (R_c) and burial (β) is that they are poorly known even if several laboratory and experimental studies have studied phase partitioning during the liquid-to-solid freezing and riming (Iribarne and Pyshnov, 1990a,b; Lamb and Blumenstein, 1987; Snider et al., 1992; Voisin et al., 2000). Some values of the retention coefficient R_c are available in the literature for species such as SO_2 , H_2O_2 , HCHO , HNO_3 , HCOOH and are reported in Fig. 2. The most common formulation for the retention coefficient is the one from Lamb and Blumenstein (1987):

$$RET = 0.012 + 0.0058(T - T_0) \tag{5}$$

which has been adopted for almost all species, like for instance HCOOH . Exceptions are for H_2O_2 , CH_3OOH , SO_2 and CH_2O , HNO_3 and HCl . A value of 0.5 is taken for H_2O_2 (Snider et al., 1992), a value of 0.02 is taken for CH_2O , CH_3OOH (Mari et al., 2000) and for SO_2 (Voisin et al., 2000), and a value of 1 is applied for strong acids: nitric, sulfuric and chloridric acid (Iribarne and Pyshnov, 1990a).

Fig. 2 shows the retention coefficient of several species as a function of their effective Henry's law constant (see Sander, 1999) for a range of temperatures between $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. This figure illustrates the contrasted behavior for a panel of gases more or less soluble and more or less sensitive to uptake in ice phase. These values and variations of both retention coefficients and Henry's law constant will help us in interpreting further results in the next sections. For instance, nitric acid is very soluble and has a retention coefficient of 1.

However no single factor controls the extremes of the retention coefficient which varies between 0 and 1, rather combination of factors such as solubility, but also ice-liquid interface supercooling, wet or dry growth conditions, as discussed by Michael and Stuart (2009).

The situation is even worse for the burial coefficient which has never been documented. In this paper, the burial coefficient is set constant, equal to 1, which means that the gas is retained in the crystal when it grows by vapor diffusion.

In the model, the processes of burial and retention are represented as transfer between two phases and are written with proportionality relationships.

So in the gas phase, during riming and freezing processes, the retention coefficient RET is used to calculate the concentration change rates as follows:

$$\left(\frac{\partial C_g}{\partial t}\right)_{\text{freez_rim}} = -\frac{(1-RET)C_{liq}}{q_{liq}} \left(\frac{\partial q_{liq}}{\partial t}\right)_{\text{freez_rim}} \tag{6}$$

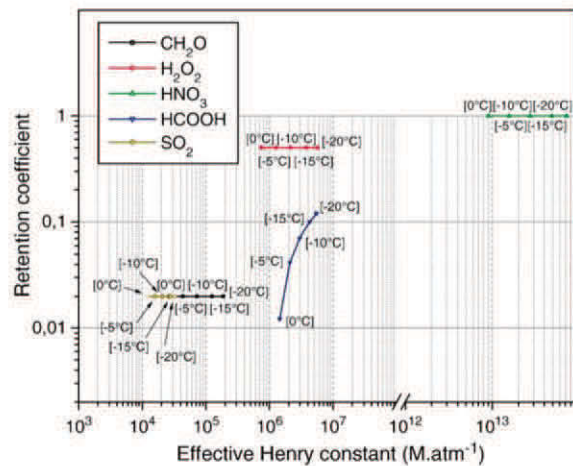


Fig. 2. Values of retention coefficients and effective Henry's law constants (pH is varying around a value of 5) for different temperatures (0 , -5 , -10 , -15 and $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) and for several chemical species (SO_2 , CH_2O , H_2O_2 , HNO_3 and HCOOH).

which is a source for gas phase, while in the liquid and ice phase:

$$\left(\frac{\partial C_{liq}}{\partial t}\right)_{freez_rim} = \frac{C_{liq}}{q_{liq}} \left(\frac{\partial q_{liq}}{\partial t}\right)_{freez_rim} \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial C_{ice_p}}{\partial t}\right)_{freez_rim} = \frac{(RET)C_{liq}}{q_{liq}} \left(\frac{\partial q_{ice_p}}{\partial t}\right)_{freez_rim} \quad (8)$$

The tendency of liquid water (cloud or rain) by freezing and riming processes is negative and is a sink for liquid phase.

During the water vapor deposition on ice hydrometeors, the gaseous species can be partly buried into the growing crystal.

The burial coefficient β transfers material from gas to ice phase with the following rates:

$$\left(\frac{\partial C_g}{\partial t}\right)_{dep} = \frac{\beta C_g}{q_v} \left(\frac{\partial q_v}{\partial t}\right)_{dep_vap_ice} \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial C_g}{\partial t}\right)_{dep} = -\left(\frac{\partial C_{ice}}{\partial t}\right)_{dep} \quad (10)$$

where in Eqs. (6)–(10) C_{liq} , C_g , C_{ice_p} and C_{ice} are the concentrations of chemical species respectively in liquid (rain or cloud water), gas and precipitating iced hydrometeors (snow or graupel) and all ice hydrometeors (mol cm^{-3}). q_{liq} , q_v , q_{ice_p} are respectively the mixing ratio of water cloud or rain, vapor and graupel or snow (g/kg).

3. Model set-up and results

3.1. Cloud features

In M2C2, the mixed-phase cloud is simulated using an entrainment rate of $4.7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-1}$, which causes the air parcel to reach the altitude of 5 km in 10 min. This dynamical framework in favor of ice formation faithfully reproduces the one previously described by Audiffren et al. (1998) with temperature and dew point profiles from Reisin et al. (1996). The cloud event is characterized with specific CCN spectrum at 1% supersaturation which is representative of a moderate continental case, as described in Reisin et al. (1996) and furthermore will not precipitate very much. This case was selected to limit the wet scavenging of species by precipitation and emphasize the uptake of trace gases in mixed-phase cloud.

The 0 °C isotherm is located around 2600 m. The convective air parcel starts at 600 m above ground level with temperature equal to 15 °C. Cloud base and top are, respectively at the altitudes of 600 m and 5100 m where the temperature reaches –18 °C. The main results for the moderate continental cloud are presented in Table 2. Compared to the model of Reisin et al. (1996), in our model, snow is considered and the hydrometeor number concentration is predicted. Despite these differences, general features are retrieved with a maximum updraft of 13 m/s, a maximum water content of 6 g/kg, 0.05 g/kg, and 4.3 g/kg respectively, for the maxima of cloud, ice pristine + snow and graupel. The run lasts

approximately 20 min with the mature stage of the cloud between 5 min and 15 min followed by a decaying stage the last 5 min where a net decrease in the cloud water content is observed, together with a slowing down of the riming process.

Fig. 3a illustrates the relative water fractions for different phases as a function of time, normalized with respect to maximum liquid water content. The total liquid water content reached its maximum value 5 min from model initialization, at which time the graupel fraction was less than 0.1%. At the same time, the total water fraction (water + ice + snow + graupel) of the cloud reached its maximum.

Then, the graupel fraction rapidly increases as a result of graupel production by riming and drop freezing. Ten minutes later, most of the cloud fraction is in the form of graupel, while the drops fraction composed only 10% and the ice crystal a few percent. Snow fraction driven by ice growth, riming of raindrops on ice and of cloud droplets on snow steadily increases up to around 1% of the maximum liquid water content and decreases at the end of the simulation through precipitation and evaporation.

In Fig. 3a, dotted curves represent the total liquid water content and the water fractions obtained for the same cloud than before but when neglecting ice phase processes. The total liquid water content is decreasing faster and the cloud is lasting longer than in the reference case when mixed-phase processes are activated.

In the same manner, the total water content and the water fractions are drawn in Fig. 3b, for a case that will be studied in Section 3.3 involving spherical crystals. Already, we can observe that the cloud duration is longer in the case of spherical crystals and this discrepancy will probably have some impact on gas scavenging (see Section 4.2).

3.2. Chemical features

Initial data for the chemical species considered in the M2C2 model are given in Table 3. The gas phase chemical species are initialized using measurements from Voisin et al.

Table 2
Main results for the moderate continental case simulation.

Parameters	Values	
CCN spectrum : $N = C \cdot S^k$	C (cm^{-3})	600
	k	0.7
Maximum updraft (m/s)	13	
Location (m)	2500	
Cloud duration (min)	14	
Maximum mixing ratio (g/kg)	Cloud	5.6
	Ice	$7.4 \cdot 10^{-3}$
	Snow	$4.2 \cdot 10^{-2}$
	Graupel	4.3
Maximum number concentration (cm^{-3})	Cloud	$6.00 \cdot 10^9$
	Ice	$7.77 \cdot 10^4$
	Snow	$4.05 \cdot 10^4$
	Graupel	$4.12 \cdot 10^4$
Mean diameter (m)	Cloud	$2.28 \cdot 10^{-5}$
	Ice	$4.10 \cdot 10^{-5}$
	Snow	$5.7 \cdot 10^{-5}$
	Graupel	$3.77 \cdot 10^{-4}$

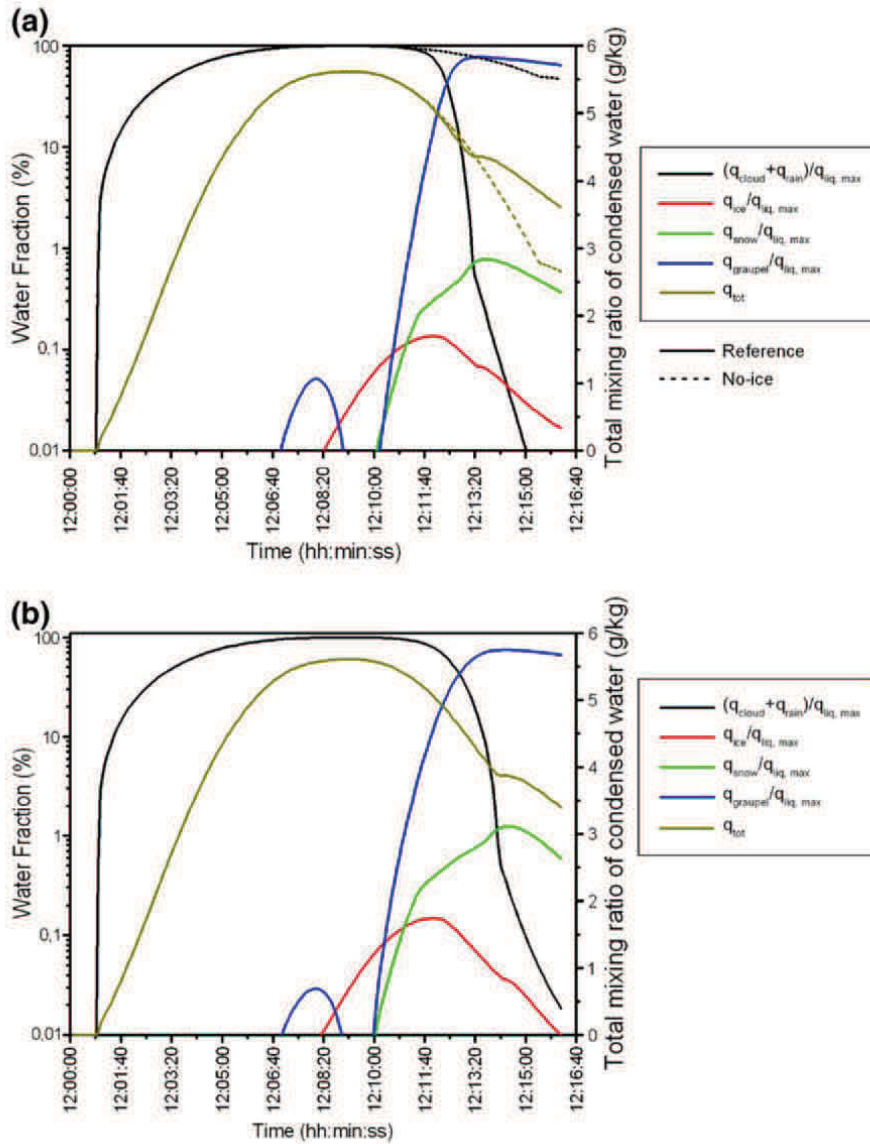


Fig. 3. a) Time evolution of the various hydrometeors fractions normalized by the maximum of the liquid water mixing ratio ($q_i =$ mixing ratio of the “i” hydrometeor). The total mixing ratio of condensed water expressed by the sum of $q_{rain} + q_{cloud} + q_{ice} + q_{snow} + q_{graupel}$ is indicated on the right Y-axis. Dotted lines represent the time evolution of the total mixing ratio and the water fraction when ice is neglected. b) Same as in panel a but for spherical crystals.

(2000) who characterized a winter continental cloud at mid-latitudes and performed experimental studies on retention coefficient for inorganic and organic chemical species during mixed-phase processes.

Fig. 4a presents the time evolution of gas phase concentrations for specific chemical species, which have been selected to illustrate a representative range of chemical reactivities, retention efficiencies and solubility rates (Fig. 2). CH_2O is a stable terminal organic compound in gas phase, revealing the level of atmospheric oxidation capacity, H_2O_2 is one of the most reactive oxidant in aqueous phase (Daum et al., 1990) and HCOOH , HNO_3 are respectively weak and

strong acids which influence pH of cloud water (Chameides and Davies, 1983; Schwartz, 2003). The species exhibit similar evolution with a strong decrease at the beginning of the run, when cloud appears and the various curves are organized with respect to solubility levels. CH_2O is not scavenged as efficiently as H_2O_2 , HCOOH and HNO_3 . From 12:05 to 12:10, nitric acid concentration suddenly increases because at that time cloud droplets are converted into raindrops, leading to a less efficient mass transfer from gas phase to rain phase together with efficient gas phase production of nitric acid by the reaction with OH and NO_2 . At those times, the cloud is supercooled with liquid phase still

Table 3
Chemical initial concentrations for gas phase compounds in the M2C2 model.

Chemical species in gaseous phase	Concentration ppbv
N ₂	$7.9 \cdot 10^8$
O ₂	$2.13 \cdot 10^8$
H ₂ O	$1.79 \cdot 10^7$
O ₃	37.5
NO	0.95
NO ₂	6.28
CH ₄	$1.72 \cdot 10^3$
CO	142
CO ₂	$3.34 \cdot 10^5$
HNO ₃	0.15
H ₂ O ₂	0.07
CH ₂ O	1.01
SO ₂	0.46
CHO(OH)	0.28
CH ₃ (OOH)	1.01
CH ₃ OH	2.28
NH ₃	0.13
HCl	0.07

present. Later on, the temperature and the total condensed water decrease and ice forms and a global increase of gas concentrations is observed for all species. However, only CH₂O and HCOOH almost retrieve their initial concentration levels due to their low retention in the ice phase.

Several factors are of importance in driving the final composition of cloud ice and include the partitioning of species between gaseous and supercooled liquid phases, the amount of rimed ice collected by snowflakes, and the retention of gas during shock freezing of supercooled droplets onto ice particles. Strong acids such as HNO₃, being sufficiently soluble in water, are mainly partitioned into supercooled water droplets. Furthermore, being subsaturated in liquid droplets, these species are well retained in rimed ice. For these species, riming is found to be the main process driving the final composition of snowflakes, direct incorporation from the gas phase during growth of snowflakes remaining insignificant because of low concentrations in the gas phase (Voisin et al., 2000).

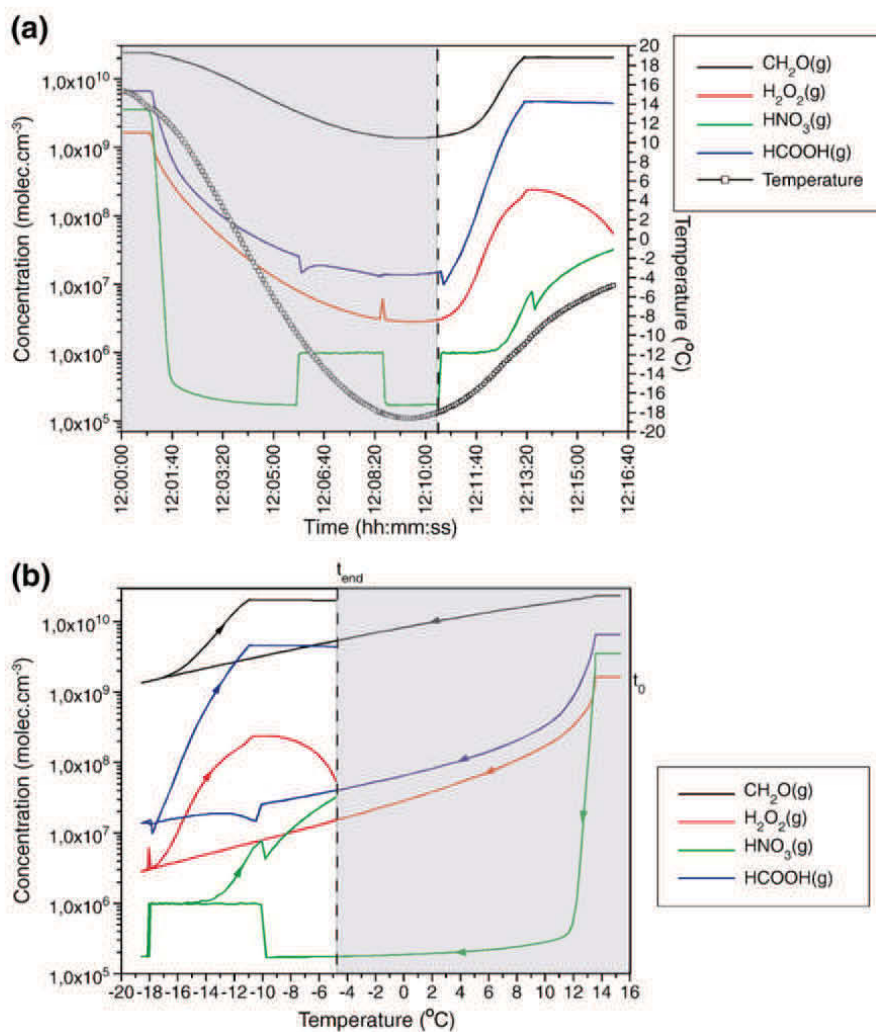


Fig. 4. a) Time evolution of gas phase concentrations in the reference case. Time evolution of the temperature is also drawn in black. b) Evolution of gas phase concentration with temperature. The vertical dashed line materializes the separation between supercooled and ice processes. The beginning and the end of the simulation are indicated with t_0 and t_{end} respectively.

Fig. 4b presents the evolution of gaseous CH_2O , H_2O_2 , HNO_3 and HCOOH but this time as a function of temperature along the whole simulation. According to temperature, two regimes can be differentiated with liquid phase processes for temperatures greater than about -5°C and with ice phase processes otherwise. The evolution of concentration in Fig. 4b reflects the temperature-dependent solubility of chemical species for temperatures comprised between -5°C and 15°C . For negative temperatures (below -5°C) the amount of gaseous chemical species is modified by the presence of ice phase: chemical species depending on retention and burial coefficients are partially retained in the ice (more particularly the acidic species in Fig. 2). The warming of the descending parcel creates a kind of hysteresis, which occurs when temperature starts to increase (around -18°C) and is directly linked to the efficiency of chemical species retention by ice for temperatures ranging from -18°C to -5°C .

3.3. Sensitivity tests

To get insights in the relative effects of ice processes, retention, burial, crystal shapes on gas scavenging, it is interesting to proceed to sensitivity tests. Four simulations have been performed in addition to the reference case which considers complex crystal geometry, a burial efficiency of 1, a variable retention coefficient as defined in Fig. 2 and Section 2.4, mixed-phase processes and is fully described in Sections 3.1 and 3.2. Those sensitivity tests include the following departures from the reference case:

- 1) a warm simulation where ice processes are switched off;
- 2) a case where the burial efficiency is set to 0;
- 3) a case where the retention efficiency is set equal to 1 for all chemical species;
- 4) a case where ice crystals are considered as spheres.

Fig. 5 shows the time evolution of gas concentrations for (a) CH_2O , (b) H_2O_2 , (c) HNO_3 and (d) HCOOH as in Fig. 4a, but zooming on the end of the simulation when ice processes can occur. One point that has to be raised is the abrupt changes in gas concentration that are observed at times denoted by the arrows on Fig. 5, and that corresponds to cloud water decrease observed in every run (reference case, case without ice and case with spherical crystals). The first main result is that burial is ineffective to scavenge all gases considered in our study by comparing case 2 with the reference case. Considering a full retention in ice for all species, obviously does not affect nitric acid but leads to large discrepancies for HCHO , H_2O_2 and HCOOH compared to their original retention coefficients respectively equal to 0.02, 0.5 and to $0.012 + 0.0058(T - T_0)$, as drawn in Fig. 2. Their evolution with time before the decrease of cloud water amount just reflects that, when graupels form, they are fully retained in ice phase. Then, the time evolution is different for these three species due to the competition between gas phase reactivity, exchanges between gas and liquid phases and aqueous phase reactivity.

Large deviations are observed between the run with and without ice for all compounds. For chemical species with a small retention coefficient (HCHO , H_2O_2 and HCOOH), their gaseous concentrations are smaller when no ice is consid-

ered because, in this case, soluble species are scavenged by cloud water whereas in the reference case, no more cloud water is available and species are released back to the gas phase when liquid water freezes. H_2O_2 has a contrasted

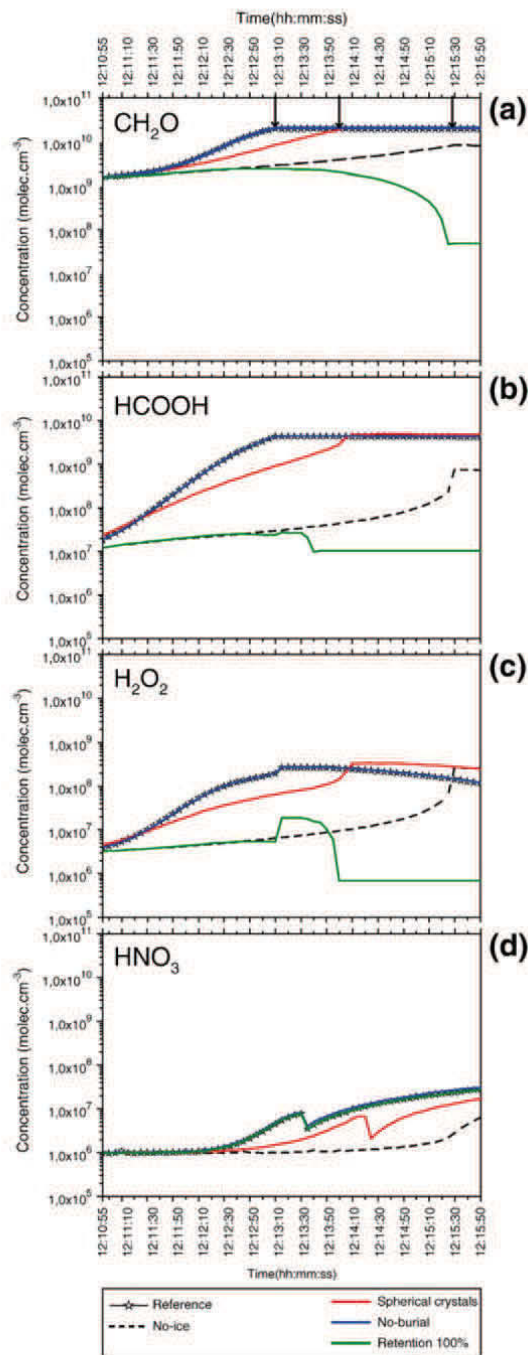


Fig. 5. Time evolution of gas concentrations for CH_2O , HCOOH , H_2O_2 , and HNO_3 for several simulations: the reference case (solid line), a case without ice, a case considering spherical crystals, a case neglecting burial, a case assuming full retention.

behavior than the other compounds, at the end of the reference simulation. Its concentration increases as the total condensed water is depleted and then decreases when ice stabilizes in the form of graupels. The only possibility for H_2O_2 concentration to decrease is its reactivity with OH and its direct photolysis. In the meantime, nitric acid is produced from the gas phase reaction between NO_2 with OH radical. This continuous production explains the difference between the runs with and without ice for nitric acid: neglecting ice, nitric acid produced in gas phase is scavenged at once by cloud droplets whereas when ice is considered, burial is inefficient to scavenge nitric acid from the ice phase.

The influence of crystal shape is similar for all gases with a shift in time for the gas content evolution, due to different riming intensity of the regular versus complex crystals, as will be discussed in Section 4.2.

4. Impacts of ice microphysics on chemistry

4.1. Retention and burial processes

As discussed previously (Section 3), two processes have been highlighted in the treatment of gas uptake by ice hydrometeors: gas retention which occurs for retaining a fraction of gas during the freezing/riming processes and burial which depicts the entrapment of gas in ice crystals during their growth by vapor diffusion. For this reason, special attention is now given to these particular microphysical pathways.

Fig. 6a presents the main microphysical processes involved in the evolution of ice hydrometeors, which influence burial and retention and determines gas partitioning among phases as a function of temperature. Freezing is negligible over the whole simulation because of small continental cloud droplets.

Water vapor deposition on graupel, which drives the burial process, initially dominates for temperatures below -10°C . Riming causes ice crystals to grow by accretion (collection growth) and is represented in Fig. 6a. Collection growth by cloud water on ice hydrometeors is the most efficient process when temperature is below -8°C , around -14°C with a predominant importance of riming on graupel (COLLQCG). This will strongly influence retention of gases by ice crystals. These processes are effective when the mixing ratio of graupel, snow and ice become important i.e. after 10 min of simulation time (Fig. 3).

Fig. 6b illustrates the influence of retention and burial on different chemical species with various solubilities and retention coefficients (see Fig. 2), through the production or destruction rates in s^{-1} , which exchange chemical matter between liquid phase, ice phase and gas phase and expressed by

$$\frac{1}{C_g} \left(\frac{\partial}{\partial t} C_g \right)_{\text{RET_BUR}}$$

where C_g is the gas concentration (mol cm^{-3}); $\left(\frac{\partial}{\partial t} C_g \right)_{\text{RET_BUR}}$ is the temporal variation of gas concentration related to burial and retention effects ($\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$).

Since nitric acid has retention coefficient equal to one, it is totally transferred from liquid water to ice when riming occurs, and the only effect that could be seen on Fig. 6a is the effect of burial. This effect of burial on nitric acid is insignificant as seen in Fig. 6a, on the right hand scale: this confirms that burial effect is negligible. For others species, significant contribution can only come from the retention effect, which occurs for temperatures less than -10°C and leads to a maximum value for temperatures between -15°C and -13°C . Degassing is larger for H_2O_2 and HCOOH than for CH_2O . The shift and the intensity for each chemical species peaks depend on solubility and retention coefficient.

4.2. Influence of crystal shape on gas scavenging

In the previous section, retention has been identified as the main process that drives the partitioning of gases between gas, liquid and ice phases. By definition, retention is strongly linked to riming and freezing processes.

So it is important to consider the complex structures of ice crystals since they have in reality a variety of habits, while riming changes and modifies the properties of ice particles. This has been shown by Heymsfield et al. (2007) who collected observations sampled for a wide range of temperatures and by Barthazy and Schefold (2006) who measured fall velocities of graupel and of snowflakes of different riming degree and consisting of different crystal types.

Also, various habits for ice particles lead to fall velocity differences that directly impact on the residence time and fallout precipitation which both regulate the gas scavenging efficiency.

One recent study from Michael and Stuart (2009) concludes that no clear effect was observed on retention in case of hail probably due to very efficient ice–liquid interface supercooling.

The uptake of inorganic compounds like HCl, HNO_3 , and SO_2 by planar ice surfaces, ice spheres, and dendritic ice crystals during crystal growth have been already reported (Mitra et al., 1990; Diehl et al., 1995; Conklin et al., 1993; Dominé and Thibert, 1996; Santachiara et al., 1998). However, data on the uptake of organic compounds during crystal growth are rather limited (Fries et al., 2007) and all these experimental studies do not allow for quantifying the effect of crystal shape on the efficiency of gas uptake.

This section is devoted to sensitivity tests that highlight the importance of riming and consequently of gas retention as a function of crystal shape.

For this, we compared the reference case described in the previous section and assuming non-spherical particles (Table 1) with a new simulation performed with hypothesis of spherical snow and graupel particles. Time evolution of the various hydrometeors contents is presented in Fig. 3b, for an easier comparison with the reference case.

As seen before in Fig. 6a, retention is driven by the growth of graupel by cloud water collection on graupel (COLLQCG) and this is still true for ice crystals with spherical geometry. To evaluate the influence of crystal shape on riming and thereby retention processes, evolution of graupel mixing ratio

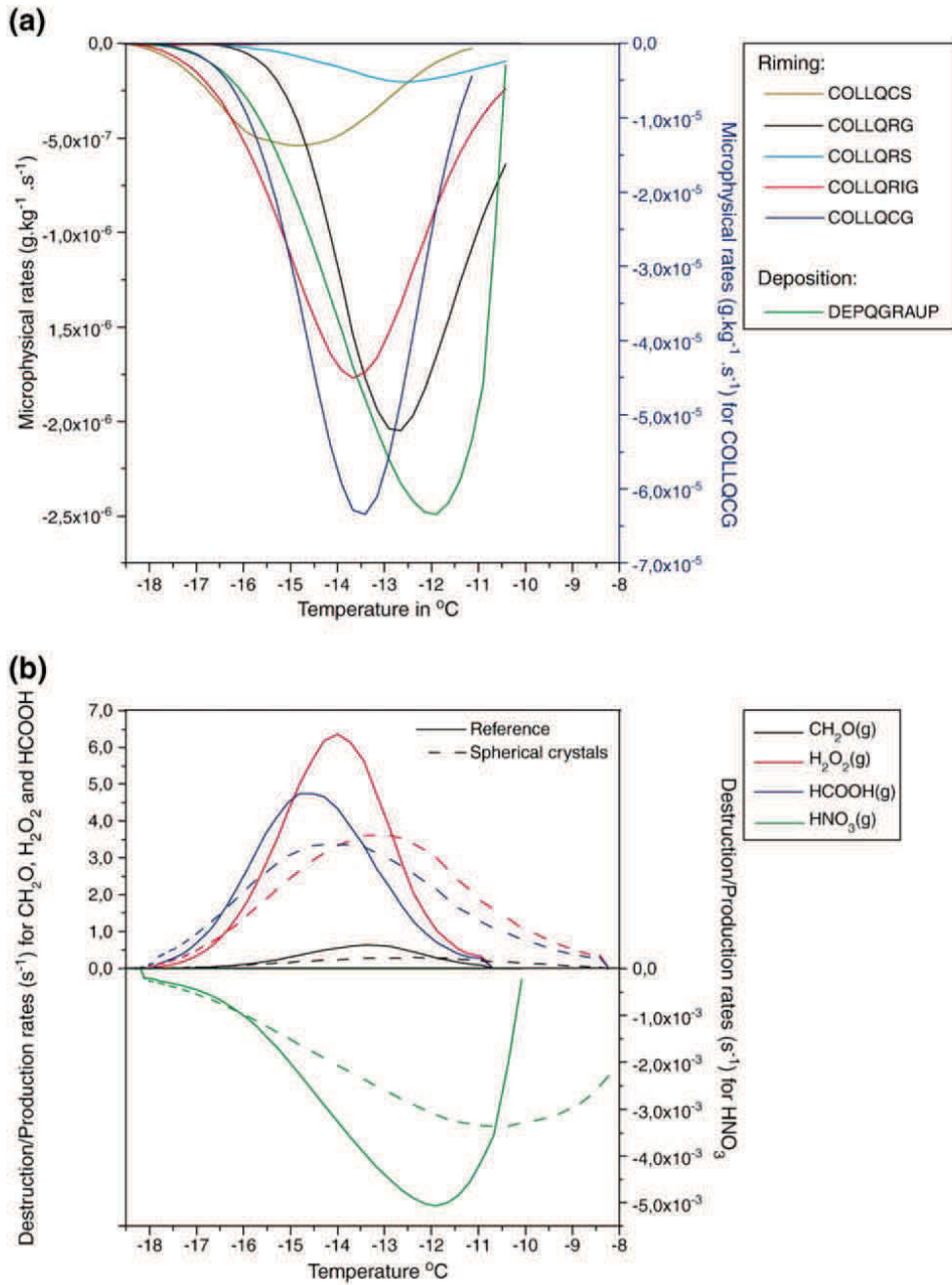


Fig. 6. a) Microphysical rates related to the riming, freezing and deposition processes versus temperature (note that collection growth of graupels by cloud droplets on graupel is one order of magnitude larger than the other rates on the right-hand side scale). b) Evolution of gas species destruction or production rates $\frac{1}{c_s} \left(\frac{d}{dt} C_s \right)_{\text{RET_BUR}}$ due to retention and burial effects as a function of temperature. Those rates correspond to the microphysical conversion rates shown in Fig. 6a. Also, they are superimposed with the rates obtained for the simulation with spherical crystals (dashed lines).

is followed by looking at the rimed mass fraction of all particles defined as:

$$RI = \frac{q_{\text{graup}}}{q_{\text{snow}} + q_{\text{graup}} + q_{\text{ice}} + q_{\text{cw}}} \quad (12)$$

where q_{graup} , q_{snow} , q_{ice} and q_{cw} are the mixing ratios for graupel, snow, ice and cloud water respectively ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$).

This ratio defines the riming intensity as described in Lin and Colle (2008) and ranges from 0 (pristine ice particles) to 1 (graupel). Fig. 7 displays the evolution of this ratio as a

function of the temperature for the two simulations with non-spherical and spherical hypothesis for the crystal shapes. The growth of graupel by cloud water collection on graupel (COLLQCG) is also shown in both cases. In the non-spherical case, riming is much more important when the temperature gets colder ($-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$) while in the spherical case COLLQCG is smaller but is spread over a larger range of temperatures (from $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$).

The riming intensity is larger in the non-spherical case vs. the spherical one because it is directly determined by the mean size and the terminal velocity of graupels. Fig. 8 presents the evolution of graupel mean sizes and terminal velocities in the two simulations with spherical and non-spherical assumptions for graupels. The double prediction of mixing ratios and number concentrations of ice particles, allows for the knowledge of the crystal mean diameter at every time step in the simulation. This mean diameter is used to calculate the terminal fall velocities for the various ice particles as defined in Table 1. Graupels with complex shape are larger for temperatures above $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$, they become heavier and have larger terminal velocities since their mass and velocity are directly related to the size. Due to these properties, the collection growth of non-spherical graupel by cloud water on graupel is more efficient and quicker over that range of temperatures than in the case with spherical particles.

The strong dependency of the retention on the collection growth of graupel by cloud water on graupel (COLLQCG) is now illustrated. Fig. 6b shows the evolution of the retention and burial rates for different chemical species with various solubilities, for spherical ice particles with dotted lines and can be compared with solid lines showing the equivalent rates for non-spherical ice particles. The production rates in s^{-1} describing the exchanges of chemical species between ice phase and gas phase are larger and spread over a smaller range of temperatures in the non-spherical reference case (Fig. 6b,

solid lines) than in the spherical case (Fig. 6b dotted lines). They reflect the behavior of the collection growth of graupel by cloud water on graupel (COLLQCG) previously discussed. Comparing the two figures, for all species considered, degassing is larger for non-spherical crystals than for spherical ones. For temperatures ranging from $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$, non-spherical graupels are growing faster than spherical ones as seen in Fig. 6b. Also, the riming intensity in Fig. 7 peaks at colder temperatures for non-spherical crystals than spherical ones. This results in a more efficient degassing for non-spherical graupels.

The uptake of nitric acid in ice is more efficient when the riming intensity reaches its maximum (Fig. 6) and when the graupel diameter does not increase anymore (Fig. 7). It is also greater for non-spherical crystals that are much larger in size than spherical ones. These findings are in agreement with experimental observations done by Hoog et al. (2007) who concluded that uptake of gases by ice is the most efficient for nitric acid for non-growing crystals, even if it is rather small compared to uptake by water droplets.

5. Conclusion and discussion

In this paper, a multiphase cloud chemistry model M2C2 is presented with new developments including two-moment mixed-phase microphysics coupled with explicit chemistry. Partitioning of chemical species among gas, cloud, rain, and ice, snow and graupel is investigated to document gas-ice transfer, redistribution of chemical species by microphysical processes.

First, the importance of ice phase processes against liquid only processes leads to a very different gas budget for all species considered (HCOOH , HNO_3 , H_2O_2 and CH_2O). Several factors have been studied as possible contribution of the final composition of mixed-phase clouds: temperature dependency

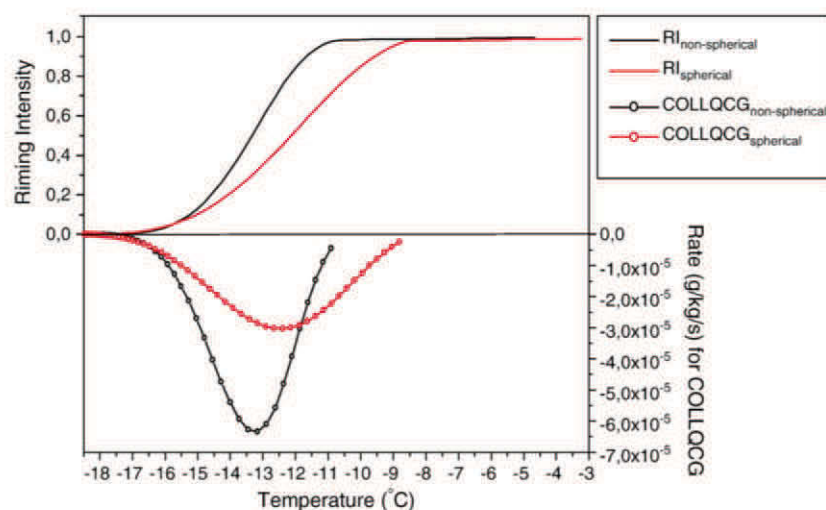


Fig. 7. Riming intensity for non-spherical (in black) and spherical (in red) cases versus temperature. The collection growth rate of graupel by cloud water on graupel COLLQCG is also drawn versus temperature (right-hand side scale). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

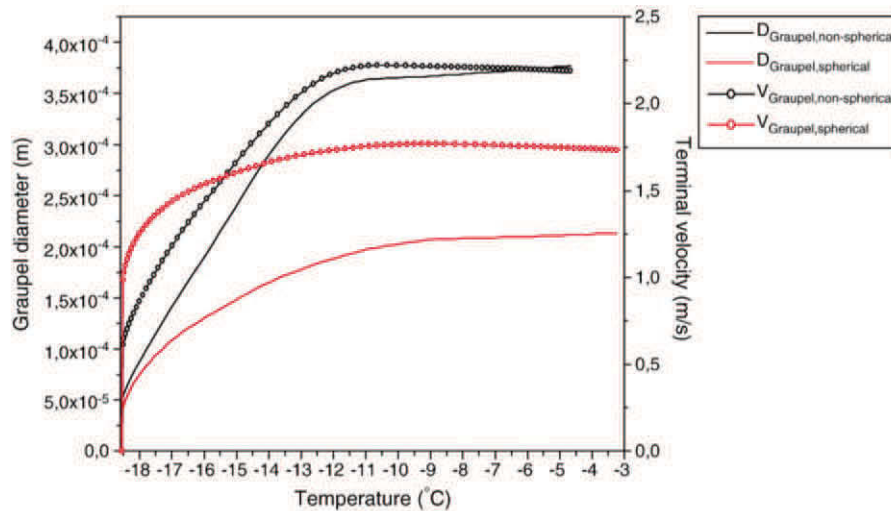


Fig. 8. Graupel diameter and terminal velocity for non-spherical (in black) and spherical (in red) cases versus temperature. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

of the chemical rates (reactivity and solubility), entrapment (retention and burial) of gases in ice particles, retention coefficient and solubilities of gases.

The main conclusions of the paper are: retention is the important process for all species, retention depends on the riming intensity which is determined by the collection growth of graupel by cloud droplets on rimed ice particles. Additionally, it is found that burial is negligible. Collection growth is found to be very sensitive to crystal shape, because varying mass–diameter relationships and terminal velocity dependencies on diameter is allowed with a two-moment microphysical parameterization. From our study which considers a mixed-phase cloud, it can be concluded that not the direct uptake by ice crystals but rather riming seems to be the major process for the scavenging of gases from the atmosphere via the ice phase. This work confirms the primordial role of retention in the chemical budget of soluble chemical species in the mixed-phase clouds. Further experimental efforts are needed to document the retention coefficients of other compounds apart from acids.

Even if our study shows a negligible effect of direct uptake of gas by crystals, these conclusions are not valid for the only glaciated part of mixed-phase clouds (anvil of

convective clouds for instance) and for cirrus. Processes of gas-ice mass transfer include adsorption on non-growing ice hydrometeors surfaces (Tabazadeh et al., 1999), co-deposition with water vapor on growing ice (Fries et al., 2007), dissolution in a quasi-liquid layer on ice surface (Michael and Stuart, 2009; Abbatt, 2003), diffusion in the bulk ice and incorporation into the crystal structure (Kärcher and Basko, 2004). These processes are poorly understood or have been studied in laboratories with artificial ice and for temperatures that are far from real tropospheric conditions. A quantitative physical understanding of the interactions of snow and ice with trace gases is critical for predicting the effects of climate change on atmospheric composition, and for modeling atmospheric chemistry (McNeill and Hastings, 2008). Additional laboratory investigations are urgently needed to provide elements for validating parameterizations of gas scavenging by growing ice particles (Kärcher et al., 2009; Marécal et al., 2010). They could include experiments with different temperatures in the range of tropospheric conditions to reproduce different conditions of crystal growth and could concern a wider range of species, possibly being able to react between them.

6. List of symbols

Notation	Description	Unit
D1	Distribution factor between graupel and snow	
CONDQCW	Growth of water vapor by evaporation of cloud water	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
	Growth of cloud water by condensation of water vapor	
EVAPMQS	Growth of water vapor by snow evaporation	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
EVAPMQG	Growth of water vapor by graupel evaporation	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
CONDQRW	Growth of water vapor by evaporation of rain	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
	Growth of rain by condensation of water vapor	
QCWNUC	Growth of water cloud by nucleation of cloud water	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
MELTQJ	Growth of cloud water by melting of ice	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
AUTOCQRW	Growth of rain by autoconversion of cloud water	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$

List of symbols (continued)

Notation	Description	Unit
ACCQRW	Growth of rain by accretion of cloud water on rain	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
XMELTQS	Growth of rain water by melting of snow	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
XMELTQG	Growth of rain water by melting of graupel	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
XMELTRG	Growth of rain water by graupel collection on rain water	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
XMELTCG	Growth of rain water by snow collection on cloud water	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
SEDQRW	Sedimentation of rain water	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
XNUCQI	Growth of ice by heterogeneous nucleation of water vapor	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
FREZQI	Growth of ice by heterogeneous freezing of cloud water	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
DEPVQI	Growth of ice by water vapor deposition on ice	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
RIMQI	Growth of ice by water cloud collection on ice	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
XICEMQS	Growth of ice by the ice splinter multiplication process with snow	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
XICEMQG	Growth of ice by the ice splinter multiplication process with graupel	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
COLLQJRG * D1	Growth of snow by ice collection on rain water	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
COLLQRIG * D1	Growth of snow by rain water collection on ice	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
COLLQRSS	Growth of snow by ice collection on rain water	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
COLLQJS	Growth of snow by ice collection on snow	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
COLLQCSS	Growth of snow by cloud water collection on snow	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
DEPQSNOW	Growth of snow by water vapor deposition on snow	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
FORMQS	Growth of snow by conversion of ice into snow	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
SEDQS	Sedimentation of snow	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
FREZQR	Growth of graupel by heterogeneous freezing of rain water	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
COLLQJRG * (1 - D1)	Growth of graupel by ice collection on rain water	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
COLLQRIG * (1 - D1)	Growth of graupel by rain water collection on ice	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
COLLQSRG	Growth of graupel by snow collection on rain water	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
COLLQRSG	Growth of graupel by rain water collection on snow	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
COLLQCSG	Growth of graupel by cloud water collection on snow	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
COLLQCG	Growth of graupel by cloud water collection on graupel	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
COLLQRG	Growth of graupel by rain water collection on graupel	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
DEPQGRAUP	Growth of graupel by water vapor deposition on graupel	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
RIMQG	Growth of graupel by water cloud collection on ice	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
RIMQIG	Growth of graupel by ice collection on water cloud	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
SEDQG	Sedimentation of graupel	$\text{g kg}^{-1} \text{s}^{-1}$

Acknowledgements

Computer resources were provided by IDRIS (Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique) and by CINES (Centre Informatique de l'Enseignement Supérieur), project no. 15090.

References

- Abbatt, J.P.D., 2003. Interactions of atmospheric trace gases with ice surfaces: adsorption and reaction. *Chem. Rev.* 103, 4783–4800.
- Abdul-Razzak, H., Ghan, S.J., 2000. A parameterization of aerosol activation. II. Multiple aerosol types. *J. Geophys. Res.* 105, 6837–6844.
- Ackerman, T.P., Liou, K.P.F.P., Valero, J., Pfister, L., 1998. Heating rates in tropical anvils. *J. Atmos. Sci.* 45, 1606–1628.
- Audiffren, N., Renard, M., Buisson, E., Chaumerliac, N., 1998. Deviations from the Henry's law equilibrium during cloud events: a numerical approach of the mass transfer between phases and its specific numerical effects. *Atmos. Res.* 49, 139–161.
- Audiffren, N., Cautenet, S., Chaumerliac, N., 1999. A modeling study of the influence of ice scavenging on the chemical composition of liquid-phase precipitation of a cumulonimbus cloud. *J. Appl. Meteorol.* 38, 1148–1160.
- Barth, M.C., Stuart, A.L., Skamarock, W.C., 2001. Numerical simulations of the July 10, 1996, Stratospheric-Tropospheric Experiment: Radiations, Aerosols, and Ozone (STERAO)-Deep Convection experiment storm: redistribution of soluble tracers. *J. Geophys. Res.* 106 (D12), 12381–12400.
- Barth, M.C., Hess, P.G., Madronich, S., 2002. Effect of marine boundary layer clouds on tropospheric chemistry as analyzed in a regional chemistry transport model. *J. Geophys. Res.* 107 (D11), 4126.
- Barthazy, E., Schefold, R., 2006. Fall velocity of snowflakes of different riming degree and crystal types. *Atmos. Res.* 82, 391–398.
- Barthe, C., Molinié, G., Pinty, J.P., 2005. Description and first results of an explicit electrical scheme in a 3D cloud resolving model. *Atmos. Res.* 76, 95–113.
- Berry, E.X., Reinhardt, R.L., 1974a. An analysis of cloud drops growth by collection: part I. Double distributions. *J. Atmos. Sci.* 31, 1814–1824.
- Berry, E.X., Reinhardt, R.L., 1974b. An analysis of cloud drops growth by collection: part II. Single initial distributions. *J. Atmos. Sci.* 31, 1825–1831.
- Berry, E.X., Reinhardt, R.L., 1974c. An analysis of cloud drops growth by collection: part III. Accretion and self collection. *J. Atmos. Sci.* 31, 2118–2126.
- Berry, E.X., Reinhardt, R.L., 1974d. An analysis of cloud drops growth by collection: part IV. A new parameterization. *J. Atmos. Sci.* 31, 2127–2135.
- Caro, D., Wobrock, W., Flossmann, A.I., Chaumerliac, N., 2004. A two-moment parameterization of aerosol nucleation and impaction scavenging for a warm cloud microphysics: description and results from a two-dimensional simulation. *Atmos. Res.* 70, 171–208.
- Chameides, W.L., Davies, D.D., 1983. The coupled gas phase/aqueous phase free radical chemistry of a cloud. In: Pruppacher, H.R., Semonin, R.G., Slinn, W.G.N. (Eds.), *Precipitation Scavenging, Dry Deposition and Resuspension*. Elsevier, New York, pp. 431–443.
- Chaumerliac, N., Richard, E., Pinty, J.P., Nickerson, E.C., 1987. Sulfur scavenging in a mesoscale model with quasi-spectral microphysics: two dimensional results for continental and maritime clouds. *J. Geophys. Res.* 92, 3114–3126.
- Chen, J.P., Lamb, D., 1990. The role of precipitation microphysics in the selective filtration of air entering the upper troposphere. 1990 Conference on Cloud Physics: Am. Meteorol. Soc., pp. 479–484.
- Conklin, M.H., Sommerfeld, R., Laird, S.K., Villinski, J.E., 1993. Sulphur dioxide reactions on ice surface: implications for dry deposition to snow. *Atmos. Environ.* 27A, 1159–1166.
- Cooper, W.A., 1986. Ice initiation in natural clouds. *Precipitation enhancement—a scientific challenge*. Am. Meteorol. Soc. 29–32.
- Cotton, W.R., Alexander, G.D., Hertenstein, R., Walko, R.L., McAnelly, R.L., Nicholls, M., 1995. Cloud venting — a review and some new global annual estimates. *Earth-Sci. Rev.* 39, 169–206.
- Daum, P.H., Kleinman, L.I., Hills, A.J., Lazarus, A.L., Leslie, A.C.D., Busness, K., Boatman, K., 1990. Measurement and interpretation of concentrations of H₂O₂ and related species in the upper Midwest during summer. *J. Geophys. Res.* 95 (D7), 9857–9871.
- Deguillaume, L., Leriche, M., Monod, A., Chaumerliac, N., 2004. The role of transition metal ions on HO_x radicals in clouds: a numerical evaluation of its impact on multiphase chemistry. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 95–110.

- Deguillaume, L., Leriche, M., Chaumerliac, N., 2005. Impact of radical versus non-radical pathway in the Fenton chemistry on the iron redox cycle in clouds. *Chemosphere* 60, 718–724.
- Diehl, K., Mitra, S.K., Pruppacher, H.R., 1995. A laboratory study of the uptake of HNO_3 and HCl vapor by snow crystals and ice spheres at temperatures between 0 and -40°C . *Atmos. Environ.* 29, 975–981.
- Dominé, F., Thibert, E., 1996. Mechanism of incorporation of trace gases in ice grown from the gas phase. *Geophys. Res. Lett.* 23, 3627–3630.
- Ferrier, B.S., 1994. A double-moment multiple-phase four-class bulk ice scheme. Part I: description. *J. Atmos. Sci.* 51, 249–280.
- Flossmann, A.I., Wobrock, W., 1996. Venting of gases by convective clouds. *J. Geophys. Res.* 101 (D13), 639–649.
- Fries, E., Starokozhev, E., Haunold, W., Jaeschke, W., Mitra, S.K., Borrmann, S., Schmidt, M.U., 2007. Laboratory studies on the uptake of aromatic hydrocarbons by ice crystals during vapor depositional crystal growth. *Atmos. Environ.* 41, 6156–6166.
- Gérémy, G., Wobrock, W., Flossmann, A.I., Scharzenböck, A., Mertes, S., 2000. A modelling study on the activation of small Aitken-mode aerosol particles during CIME 97. *Tellus B* 52, 959–979.
- Hallet, J., Mossop, S.C., 1974. Production of secondary ice particles during the riming process. *Nature* 249, 26–28.
- Hegg, D.A., 2001. The impact of clouds on aerosols population. IGAC activities newsletter n°23, Avril 2001.
- Heymsfield, A.J., Miloshevich, L.M., Twohy, C., Sachse, G., Oltmans, S., 1998. Upper tropospheric relative humidity observations and implications for cirrus ice nucleation. *Geophys. Res. Lett.* 25, 1343–1346.
- Heymsfield, A.J., Bansemir, A., Twohy, C., 2007. Refinements to ice particle mass dimensional and terminal velocity relationships for ice clouds: part I: temperature dependence. *J. Atmos. Sci.* 64, 1047–1067.
- Hoog, I., Mitra, S.K., Diehl, K., Borrmann, S., 2007. Laboratory studies about the interaction of ammonia with ice crystals at temperatures between 0 and -20°C . *J. Atmos. Chem.* 57, 73–84.
- Huthwelker, T., Ammann, M., Peter, T., 2006. The uptake of acidic gases on ice. *Chem. Rev.* 106, 1375–1444.
- Iribarne, J.V., Pyshnov, T., 1990a. The effect of freezing on the composition of the supercooled droplets. I: retention of HCl, HNO_3 , NH_3 , and H_2O_2 . *Atmos. Environ.* 24A, 383–387.
- Iribarne, J.V., Pyshnov, T., 1990b. The effect of freezing on the composition of the supercooled droplets. II: retention of S(IV). *Atmos. Environ.* 24A, 389–398.
- Kärcher, B., Basko, M.M., 2004. Trapping of trace gases in growing ice crystals. *J. Geophys. Res.* 109, D22204.
- Kärcher, B., Abbatt, J.P.D., Cox, R.A., Popp, P.J., Voigt, C., 2009. Trapping of trace gases by growing ice surfaces including surface-saturated adsorption. *J. Geophys. Res.* 114, D13306.
- Lafore, J.P., Stein, J., Ascencio, N., Bougeault, P., Ducrocq, V., Duron, J., Fischer, C., Hereil, P., Mascart, P., Pinty, J.P., Redelsperger, J.L., Richard, E., Vila-Guerau de Arellano, J., 1998. The meso-NH atmospheric simulation system. Part I: adiabatic formulation and control simulations. *Ann. Geophys.* 16, 90–109.
- Lamb, D., Blumenstein, R., 1987. Measurements of the entrainment of sulphur dioxide by rime ice. *Atmos. Environ.* 21, 1765–1772.
- Lawrence, M.G., Crutzen, P.J., 1998. The impact of cloud particle gravitational settling on soluble trace gas distributions. *Tellus B* 50, 263–289.
- Leriche, M., Voisin, D., Chaumerliac, N., Monod, A., Aumont, B., 2000. A model for tropospheric multiphase chemistry: application to one cloudy event during the CIME experiment. *Atmos. Environ.* 35, 5015–5036.
- Leriche, M., Chaumerliac, N., Monod, A., 2001. Coupling quasi-spectral microphysics with multiphase chemistry: case study of a polluted air mass at the top of the Puy de Dôme mountain (France). *Atmos. Environ.* 35, 5411–5423.
- Leriche, M., Deguillaume, L., Chaumerliac, N., 2003. Modeling study of strong acids formation and partitioning in a polluted cloud during wintertime. *J. Geophys. Res.* 108 (D14), 4433–4444.
- Leriche, M., Curier, L.R., Deguillaume, L., Caro, D., Sellegri, K., Chaumerliac, N., 2007. Numerical quantification of sources and phase partitioning of chemical species in cloud: application to wintertime anthropogenic air masses at the Puy de Dôme station. *J. Atmos. Chem.* 57, 281–297.
- Lin, Y., Colle, B.A., 2008. Development of a new bulk microphysical parameterization with varying riming intensity and its evaluation within WRF. 9th WRF Users' Workshop, June 23–27, Boulder.
- Liu, H., Wang, P.K., Schlesinger, R.E., 2003. A numerical study of cirrus clouds. Part II: effects of ambient temperature, stability, radiation, ice microphysics, and microdynamics on cirrus evolution. *J. Atmos. Sci.* 60, 1097–1119.
- Maréchal, V., Pirre, M., Rivière, E.D., Pouvesle, N., Crowley, J.N., Freitas, S.R., Longo, K.M., 2010. Modelling the reversible uptake of chemical species in the gas phase by ice particles formed in a convective cloud. *ACPD* 9, 24361–24410.
- Mari, C., Jacob, D.J., Bechtold, P., 2000. Transport and scavenging of soluble gases in a deep convective cloud. *J. Geophys. Res.* 105, 22 255–22 267.
- McCumber, M., Tao, M.K., Simpson, R., Soong, S.T., 1991. Comparison of ice-phase microphysical parameterization schemes using numerical simulations of tropical convection. *J. Appl. Meteorol.* 30, 985–1004.
- McNeill, V.F., Hastings, M.G., 2008. Ice in the environment: connections to atmospheric chemistry. *Environ. Res. Lett.* 4, 045004.
- Meyers, M.P., Walko, R.L., Harrington, J.Y., Cotton, W.R., 1997. New RAMS cloud microphysics parameterization part II: the two-moment scheme. *Atmos. Res.* 31, 29–62.
- Michael, R., Stuart, A.L., 2009. The fate of volatile chemicals during wet growth of a hailstone. *Environ. Res. Lett.* 4, 1748–9326.
- Mitra, S.K., Barth, S., Pruppacher, H.R., 1990. A laboratory study on the scavenging of SO_2 by snow crystals. *Atmos. Environ.* 9, 2307–2312.
- Morrison, H., Grabowski, W., 2008. Modeling supersaturation and subgrid-scale mixing with two-moment bulk warm microphysics. *J. Atmos. Sci.* 65, 792–812.
- Pruppacher, H.R., Klett, J.D., 1997. *Microphysics of Clouds and Precipitation*. Kluwer Academic Publishers.
- Reisin, T., Levin, Z., Tzivion, S., 1996. Rain production in convective clouds as simulated in an axisymmetric model with detailed microphysics. Part II: effect of varying drops and ice initiation. *J. Atmos. Sci.* 53, 1815–1837.
- Reisner, J., Rasmussen, R.M., Bruintjes, R.T., 1998. Explicit forecasting of supercooled liquid water in winter storms using the MM5 mesoscale model. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 124, 1071–1107.
- Rutledge, S.A., Hobbs, P.V., 1984. The mesoscale and microscale structure and organization of clouds and precipitation in midlatitude cyclones. XII: A diagnostic modeling study of precipitation development in narrow cold-frontal rainbands. *J. Atmos. Sci.* 41, 2949–2972.
- Rutledge, S.A., Hegg, D.A., Hobbs, P.V., 1986. A numerical model for sulfur and nitrogen scavenging in narrow cold-frontal rainbands I. Model description and discussion of microphysical fields. *J. Geophys. Res.* 91 (D13), 14385–14402.
- Salzmann, M., Lawrence, M.G., Phillips, V.T.J., Donner, L.J., 2007. Model sensitivity studies regarding the role of the retention coefficient for the scavenging and redistribution of highly soluble trace gases by deep convective cloud systems. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 2027–2045.
- Sander, R., 1999. Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry (Version 3). <http://www.henrys-law.org>.
- Sander, S.P., Finlayson-Pitts, B.J., Friedl, R.R., Golden, D.M., Huie, R.E., Keller-Rudek, H., Kolb, C.E., Kurylo, M.J., Molina, M.J., Moortgat, G.K., Orkin, V.L., Ravishankara, A.R., Wine, P.H., 2006. *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies*, Evaluation Number 15, JPL Publication 06-2. Jet Propulsion Laboratory, Pasadena.
- Santachiara, G., Prodi, F., Udisti, R., Prodi, A., 1998. Scavenging of SO_2 and NH_3 during growth of ice. *Atmos. Res.* 47–48, 209–217.
- Schwartz, S.E., 1986. Mass-transport considerations pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid water cloud. In: Jaeschke, W. (Ed.), *Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems*, NATO ASI Series, G6. Springer, Berlin, pp. 415–472.
- Schwartz, S.E., 2003. Cloud chemistry. In: Potter, T.D., Colman, B.R. (Eds.), *Handbook of Weather, Climate, and Water*. Wiley, p. 355.
- Snider, J.R., Montague, D.C., Vali, G., 1992. Hydrogen peroxide retention in rime ice. *J. Geophys. Res.* 97 (D7), 7569–7578.
- Tabazadeh, A., Jensen, E.J., Toon, O.B., 1999. A surface chemistry model for nonreactive trace gas adsorption on ice: implications for nitric acid scavenging by cirrus. *Geophys. Res. Lett.* 26, 2211–2214.
- Tao, W.K., 2003. Goddard cumulus ensemble (GCE) model: application for understanding precipitation processes. *Meteorol. Mono.* 29, 107.
- Thompson, G., Rasmussen, R.M., Manning, K., 2004. Explicit forecasts of winter precipitation using an improved bulk microphysics scheme. Part I: description and sensitivity analysis. *Mon. Wea. Rev.* 132, 519–542.
- Thompson, G., Field, P., Hall, B., Rasmussen, R.M., 2006. A new bulk microphysical parameterization in WRF. 7th WRF Users' Workshop, Boulder CO, June 2006.
- Voisin, D., Legrand, M., Chaumerliac, N., 2000. Scavenging of acidic gases (HCOOH , CH_3COOH , HNO_3 , HCl, and SO_2) and ammonia in mixed liquid-solid water clouds at the Puy de Dôme mountain (France). *J. Geophys. Res.* 105 (D5), 6817–6835.
- Wang, C., Chang, J.S., 1993. A three-dimensional numerical model of cloud dynamics, microphysics, and chemistry 4. Cloud chemistry and precipitation chemistry. *J. Geophys. Res.* 98 (D9), 16799–16808.
- Willoughby, H.E., Jorgensen, D.P., Black, R.A., Rosenthal, S.L., 1985. Project STORMFURY: a scientific chronicle 1962–1983. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 66, 505–514.
- Woods, C.P., Stoelinga, M.T., Locatelli, J.D., Hobbs, P.V., 2007. The IMPROVE-1 storm of 1–2 February 2001. Part III: sensitivity of a mesoscale model simulation to the representation of snow particle types and testing of a bulk microphysical scheme with snow habit prediction. *J. Atmos. Sci.* 64, 3927–3948.
- Yin, Y., Carslaw, K.S., Parker, D.J., 2002. Redistribution of trace gases by convective clouds mixed-phase processes. *Atmos. Chem. Phys.* 2, 293–306.

3.2. Calibration du mécanisme chimique en phase aqueuse dans M2C2

La motivation de cette partie du travail est de valider le mécanisme chimique en phase aqueuse du modèle M2C2 en s'appuyant sur des expériences en laboratoire. Il s'agit de compléter ou de modifier les voies cinétiques prises en compte dans le modèle en fonction des résultats obtenus sur la comparaison entre mesures et valeurs simulées par le modèle.

Les modèles utilisent des mécanismes chimiques construits sur la base de données cinétiques et de transfert issus de la littérature qui peuvent évoluer en fonction des données disponibles. Ces mécanismes sont peu souvent confrontés à des données cinétiques de laboratoire. L'un des enjeux pour une simulation réaliste de la chimie nuageuse est de développer des mécanismes radicalaires qui vont contrôler le pouvoir oxydant du nuage. Dans ce cadre, la réactivité du fer est un élément central car ce composé interagit avec la chimie des H_xO_y . Actuellement, les modèles prédisent que le radical hydroxyle est produit en phase aqueuse à partir de la photodégradation de H_2O_2 , des réactions photo-Fenton entre H_2O_2 et les métaux de transition (TMI), de la chimie des complexes (aqueux et organiques) de fer (Deguillaume et al., 2005b; Herrmann et al., 2005a; Tilgner et Herrmann, 2010) et du transfert de masse depuis la phase gazeuse. Ces études numériques fondées sur des scénarios et des données académiques montrent l'importance du fer, lorsqu'il est en concentration suffisante, dans le bilan du radical $HO\cdot$ à travers un cycle particulier où le Fe(II) est en excès de jour (avec production photochimique de H_2O_2) puis complètement oxydé en Fe(III) la nuit, en l'absence de photolyse de ce composé. De nombreuses études ont analysé le fer dissous dans des échantillons d'eau nuageuse et de pluie et ont montré qu'il était présent sous forme de Fe(II) en fraction non négligeable (de 10 à 90%, Behra et Sigg, 1990; Chen et Siefert, 2003; Erel et al., 1993; Hoffmann et al., 1994; Kieber et al., 2001; Kieber et al., 2003; Siefert et al., 1996; Sinner et al., 1994; Yi et al., 1992; Zhuang et al., 1992). Plus récemment, Okada et al. (2006) ont étudié la photoformation du Fe(II) à partir de 39 échantillons différents d'eau nuageuse collectés à Okinawa (Japon). Les auteurs ont montré que la concentration du fer dissous était principalement sous forme de Fe(II) à $85 \pm 13\%$. De plus, des prélèvements *in situ* d'eau nuageuse ont montré que la spéciation du fer (Fe(II)/Fe(III)) était constante (0.75 ± 0.24) et indépendante de l'intensité lumineuse et de la présence d'agents complexants (Parazols et al., 2006). Ces résultats sur la spéciation du fer ont été confirmés récemment par Marinoni et al. (2011). Les auteurs ont, de plus, montré que la voie de production photochimique de H_2O_2 n'était pas significative en phase aqueuse devant son transfert de masse. Le rôle de H_2O_2 en phase aqueuse sur la spéciation Fe(II)/Fe(III) et plus généralement sur le pouvoir oxydant de la gouttelette dans les mécanismes chimiques semble encore incertain. Pour expliquer cet écart entre les évolutions de concentrations simulées par les modèles et les mesures *in situ*, Parazols et al. (2006) ont supposé que des colloïdes de matière organique naturelle pouvaient stabiliser le fer à l'état d'oxydation réduit (+II). Ces études montrent que la chimie des TMI en milieu nuageux est encore aujourd'hui mal comprise (Alexander et al., 2009; Deguillaume et al., 2005a; Deguillaume et al., 2005b).

Dans cette étude, nous utiliserons le module de chimie de M2C2 à partir de la dernière version du mécanisme chimique en phase aqueuse publié (Deguillaume et al., 2010). Le modèle M2C2 permet, à partir d'un programme de sélection d'espèces primaires, de définir un mécanisme chimique réduit adapté aux conditions initiales expérimentales (i.e. fer, H_xO_y , acide formique et acide oxalique). Ainsi, chacune des solutions synthétiques irradiées disposera d'un mécanisme

chimique qui lui sera propre. Par ailleurs, les simulations numériques seront contraintes par le spectre d'émission de la lampe d'irradiation utilisée et le pH des solutions mesuré.

Le système chimique aqueux contient au départ deux solutés: du fer et du peroxyde d'hydrogène, pour devenir de plus en plus complexe par l'ajout d'espèces organiques (acide formique et oxalique). Les concentrations des différentes espèces chimiques sont mesurées en laboratoire à des pas de temps définis et les concentrations utilisées sont représentatives des valeurs mesurées *in situ* (Charbouillot, 2011; Marinoni et al., 2011). Le modèle M2C2 est utilisé afin de réaliser la simulation de ses expériences. Les valeurs de concentrations simulées sont confrontées aux données expérimentales.

Cette partie est décomposée en trois sections. La première résume brièvement le protocole expérimental utilisé pour réaliser les solutions synthétiques, leur irradiation et les méthodes d'analyse des composés chimiques. La seconde section décrit l'étape de calibration entre la lampe d'irradiation expérimentale et le spectre simulé par le modèle M2C2. La troisième section présente les résultats pour trois systèmes chimiques différents et propose des corrections mécanistiques lors d'écart entre les expériences et les simulations.

3.2.1. EXPERIENCES D'IRRADIATION

La partie expérimentale a été réalisée par T. Charbouillot au cours de sa thèse (Charbouillot, 2011). Les solutions synthétiques contenant du fer, du peroxyde d'hydrogène et selon l'expérience de l'acide oxalique ou formique, ont été préparées dans de l'eau purifiée milli-Q (Millipore α Q, résistivité 18 M Ω .cm, DOC < 0.1 mg.L⁻¹).

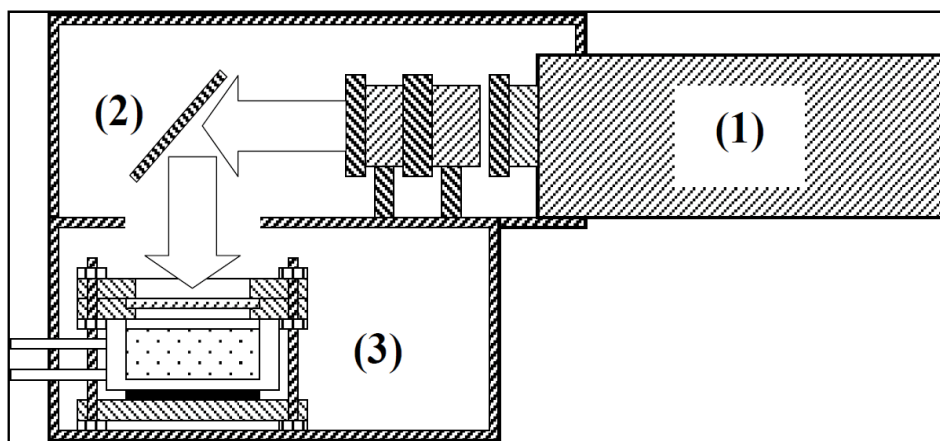


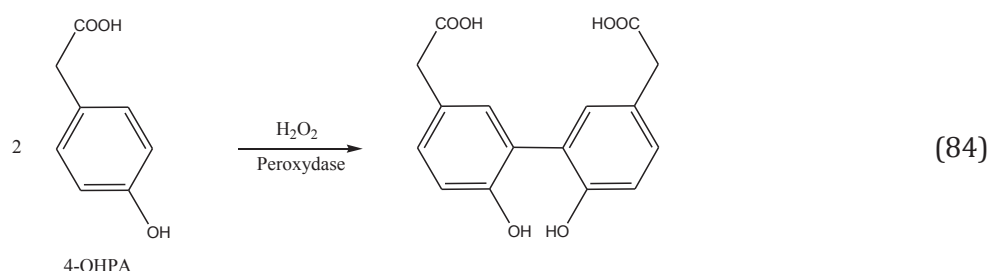
Figure 17: Schéma du dispositif expérimental constitué d'une lampe xénon de 200 W (1), le faisceau émis est réfléchi verticalement par un miroir (2) permettant l'irradiation du réacteur (3) constitué d'un filtre en pyrex. L'enceinte est réfrigérée par circulation d'eau thermostatée.

Ces solutions sont irradiées, sous agitation magnétique, dans un réacteur de 40 mL (**Figure 17**) équipé sur la partie supérieure d'un filtre en pyrex coupant les longueurs d'onde inférieures à 285 nm et conservées à température constante (290 ± 1 K) par une circulation d'eau à l'aide d'un cryostat. L'irradiation est réalisée en utilisant une lampe Xenon de 200 W. Le spectre d'émission qui atteint la solution est mesuré avec un spectrophotomètre Ocean Optics SD 2000 CCD et calibré à partir d'une lampe de référence DH-2000-CAL (Deutérium, Tungstène, Halogène).

3.2. Calibration du mécanisme chimique en phase aqueuse dans M2C2

Comme la réaction entre H_2O_2 et Fe(II) est rapide, les solutions synthétiques sont placées à l'obscurité durant 30 minutes avant irradiation afin de commencer les expériences d'irradiation à « l'équilibre chimique ». Les expériences d'irradiation sont arrêtées après 45 minutes et les échantillons sont prélevés et analysés à intervalles de temps réguliers ($t = 0, 10, 20, 30, 45$ minutes à partir de l'irradiation des solutions). Pour chaque échantillon, les concentrations de tous les composés présents en solution sont mesurées.

La concentration du peroxyde d'hydrogène est déterminée par méthode de fluorescence développée par Lazrus et al. (1985). Cette technique est fondée sur la réduction de peroxyde d'hydrogène par l'acide 4-hydroxyphénylacétique (4-OHPA) catalysée par une peroxydase. Cette réaction forme un dimère stable (environ 24h) facilement détectable par fluorescence avec une bonne sensibilité (de quelques nM).



Cette réaction offre la possibilité de détecter dans un échantillon la concentration totale en radicaux hydroperoxyde ($\text{R(OOH)} + \text{H}_2\text{O}_2$). L'ajout d'une catalase permet de détruire le H_2O_2 présent dans l'échantillon. Par différence, la concentration en H_2O_2 dans l'échantillon est déterminée.

La concentration en Fe(II) est mesurée par spectroscopie-UV à 562 nm en utilisant la technique de Stookey (1970) fondée sur la complexation rapide du fer par la ferrocine (la structure de la molécule est présentée sur la **Figure 18**). Cette méthode est très efficace pour déterminer la concentration en Fe(II) . En effet, pour la mesure en fer total, du chlorhydrate d'hydroxylamine est nécessaire pour convertir tous les ions Fe(III) en Fe(II) et permettre leur réaction avec la ferrozine.

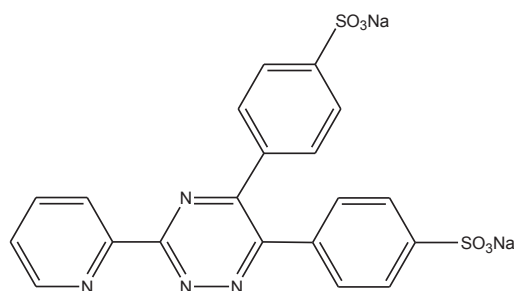


Figure 18: Structure moléculaire de la ferrocine.

La vitesse de complexation entre le Fe(II) et la ferrocine est élevée et le complexe formé est soluble dans l'eau pour des pH compris entre 4 et 8, ce qui rend cette technique applicable pour des échantillons environnementaux (Thompson et Mottola, 1984). Le coefficient d'absorption molaire du complexe entre la ferrocine et le Fe(II) est connu ($\epsilon_{562\text{nm}} = 27900 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, Stookey, 1970); la concentration en Fe(II) présent dans un échantillon se détermine à partir de l'équation:

$$[Fe(II)] = \frac{(DO_{mesuré} - DO_{blanc})}{\varepsilon_{562nm} \times l \times V_{échantillon}} \quad (85)$$

Avec $DO_{mesuré}$ l'absorbance de la solution, DO_{blanc} l'absorbance de l'eau milli-Q, l la longueur du trajet optique de la cellule UV (10 cm), $V_{échantillon}$ le volume d'échantillon utilisé.

Les anions organiques (formiate, oxalate) ont été mesurés par chromatographie ionique (matériel: Dionex DX320, colonne AS11 pour les anions, éluant: KOH; Dionex ICS1500, colonne CS16 pour les cations, éluant: hydroxymethanesulfonate). La méthode analytique est similaire à celle utilisée par Jaffrezo et al. (1998) (incertitude: entre 5 et 10%).

Le **Tableau 9** présente les différentes expériences d'irradiation de solutions synthétiques réalisées en laboratoire. Les premières expériences permettent d'établir une comparaison entre mesures en laboratoire et résultats de modélisation dans le cas d'un système chimique simplifié à différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène et de fer (expériences 1 à 3). Les expériences 4 à 7 permettent de tenir compte d'un système plus complexe par ajout d'un composé organique: l'acide oxalique (expériences 4 et 5) connu pour son rôle dans la complexation du fer et l'acide formique (expériences 6 et 7) composé organique terminal connu pour sa réactivité avec le radical hydroxyle.

N° des expériences	Concentrations en μM					pH
	H_2O_2	Fe(II)	Fe(III)	Oxalate	Formiate	
1	20	20				4.0±0.1
2	20		20			3.5±0.1
3	20	20	6			3.5±0.1
4	20	20	6	3		3.2±0.2
5	20	20	6	30		3.2±0.1
6	20				14.5	3.3±0.2
7	20	20	6		14.5	3.7±0.4

Tableau 9: Concentrations et pH utilisés des solutions synthétiques irradiées en laboratoire.

Les expériences d'irradiation en laboratoire ont été réalisées dans un photo-réacteur dimensionné et sous conditions contrôlées. Le modèle M2C2 a été contraint par les données de l'expérience: température, pression, durée de simulation, pH. Travaillant en réacteur fermé, le transfert de masse est négligé dans M2C2. Les conditions d'irradiation dans l'enceinte expérimentale ont été reproduites par le modèle. Ce travail est détaillé ci-dessous.

3.2.2. MODELISATION DES CONDITIONS D'IRRADIATION AVEC M2C2

Les taux de photolyse d'espèces chimiques sont calculés dans le modèle M2C2 suivant l'équation:

$$J(T) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma(\lambda, T) \varphi(\lambda, T) F(\lambda) d\lambda \quad (86)$$

Le taux de photolyse (en s^{-1}), dans un intervalle de longueur d'onde comprise entre λ_1 et λ_2 dépend du flux actinique $F(\lambda)$ (*i.e.* du rayonnement reçu) en $\text{photon.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et de propriétés

3.2. Calibration du mécanisme chimique en phase aqueuse dans M2C2

propres à chacune des molécules susceptibles de se photo-dissocier: la section efficace d'absorption $\sigma(\lambda, T)$ en $\text{cm}^2 \cdot \text{molec} \cdot \text{s}^{-1}$ et le rendement quantique $\varphi(\lambda, T)$ en $\text{molec} \cdot \text{photons}^{-1}$. La section efficace d'absorption rend compte de la probabilité de collision entre un photon de longueur d'onde donnée et la molécule considérée, tandis que le rendement quantique traduit la fraction du nombre de photons entrant en collision avec la molécule. Il en résulte la photo-dissociation de cette molécule (*i.e.* la probabilité que la molécule se dissocie suite au choc avec le photon).

Le flux actinique a été mesuré expérimentalement en laboratoire et correspond au spectre d'émission de la lampe utilisée lors des manipulations (l'atténuation du flux par la distance entre la lampe et la surface du photo-réacteur étant considéré comme négligeable). On considère également que le flux actinique est constant au cours de la durée de l'expérience.

Les spectres d'émissions expérimentaux de la lampe ont été discrétisés avant leur introduction dans le code de photolyse (Madronich et Flocke, 1999) de M2C2. Par conséquent, les spectres en longueur d'onde ont été divisés en 156 intervalles non réguliers entre 120 et 735 nm selon la grille d'Isaksen adaptée au calcul de taux de photolyse de composés atmosphériques (**Figure 19**).

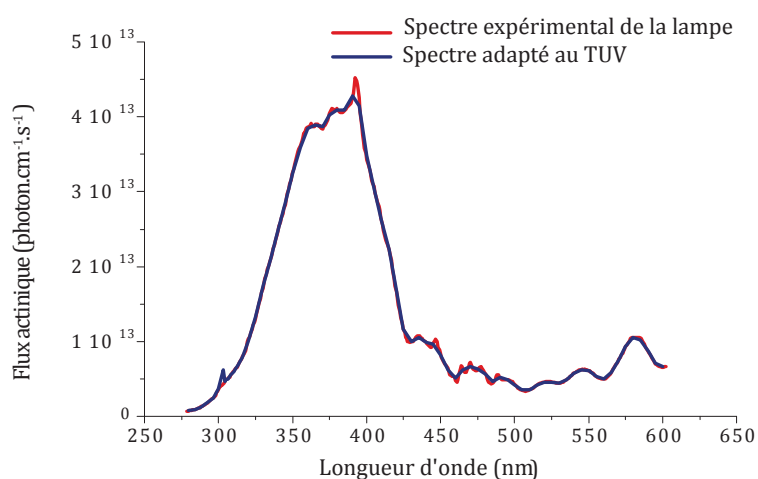


Figure 19: Spectre d'émission de la lampe utilisée pour l'irradiation des expériences du Tableau 9 (en rouge), les courbes bleues représentent le flux actinique utilisé dans le modèle TUV pour calculer les taux de photolyse. Les valeurs du flux actinique avant 250 et après 600 nm sont supposées nulles dans le modèle.

Les taux de photolyse des composés chimiques du système aqueux sont ensuite calculés suivant l'équation (86) et sont présentés dans le **Tableau 10**.

Réactions de photolyse	J(s ⁻¹) M2C2
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet + \text{H}^+$	2.1 10 ⁻⁶
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet$	7.5 10 ⁻⁴
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet + \text{OH}^-$	1.1 10 ⁻³
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^- + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$	1.2 10 ⁻³
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$	4.0 10 ⁻⁴
$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{HO}^\bullet$	9.2 10 ⁻⁷

Tableau 10: Constantes de photolyse simulées pour les réactions de photolyse prises en compte dans M2C2.

Les constantes de photolyse calculées à partir du spectre expérimental de la lampe d'irradiation doivent être validées sur des systèmes chimiques simples et connus. Pour cela, le système H_xO_y/fer a d'abord été étudié car il s'agit du "moteur radicalaire" de la chimie nuageuse. L'étude de ce système est présentée dans la section suivante avec une confrontation entre les valeurs simulées par M2C2 et les valeurs expérimentales mesurées lors de l'irradiation de solutions simples.

Des études expérimentales ont montré que les valeurs de rendement quantique pour la formation de radicaux hydroxyles à partir de la photolyse directe de H₂O₂ étaient très variables (Herrmann et al., 2010). Une étape de calibration de cette réaction a été prise en compte dans M2C2 afin de s'affranchir d'éventuels écarts entre mesures et simulations sur les évolutions temporelles des composés chimiques suivis. La valeur expérimentale a été déterminée dans une solution contenant uniquement H₂O₂ (non présentée dans cette thèse) sous irradiation constante d'après le spectre de la **Figure 19**. Dans cette partie une valeur fixe déterminée expérimentalement de 3.88 10⁻⁵ s⁻¹ a été prise en compte dans M2C2 lorsque l'irradiation est activée. Cette valeur est considérée pour l'ensemble des simulations réalisées dans cette section.

Après cette étape de validation du mécanisme de M2C2 sur le système fer/H_xO_y, nous présenterons ensuite une confrontation entre les évolutions temporelles calculées par le modèle et les mesures en laboratoire sur un système chimique plus complexe. Le système chimique H_xO_y/fer sera alors complexifié par ajout d'un composé organique susceptible de perturber la concentration en radicaux par oxydation et par complexation éventuellement avec le fer. Les deux COV choisis sont l'acide oxalique pour son rôle en tant que ligand organique du fer et un acide carboxylique terminal et présent en concentration significative dans le nuage: l'acide formique.

3.2.3. COMPARAISONS DES MESURES AVEC LES RESULTATS DU MODELE M2C2

3.2.3.1. Etude du système H_xO_y/fer

Le cycle redox du fer est relié à la chimie des composés chimiques de type H_xO_y (espèces radicalaires HO[•], HO₂[•]/O₂[•] ainsi que l'oxydant H₂O₂). Les voies réactionnelles indiquées sur la **Figure 20** sont considérées dans le modèle M2C2. Il s'agit des voies réactionnelles majoritaires qui contrôlent le cycle redox du fer et les teneurs en radicaux dans l'eau atmosphérique. Le Fe(II) peut s'oxyder en Fe(III) en présence de peroxyde d'hydrogène *via* la réaction de Fenton

3.2. Calibration du mécanisme chimique en phase aqueuse dans M2C2

(2) pour former un radical HO•. Cette réaction entre en compétition, en termes de production de HO•, sous irradiation, avec la décomposition photolytique du peroxyde d'hydrogène (3) et la réduction par photolyse du Fe(III) en Fe(II) (1). D'autre part, le radical HO• intervient également dans l'oxydation du fer et dans la génération de radicaux HO₂•/O₂•⁻ à partir de peroxyde d'hydrogène (5). La génération de ces radicaux HO₂•/O₂•⁻ peut également intervenir dans le cycle de conversion du fer (4).

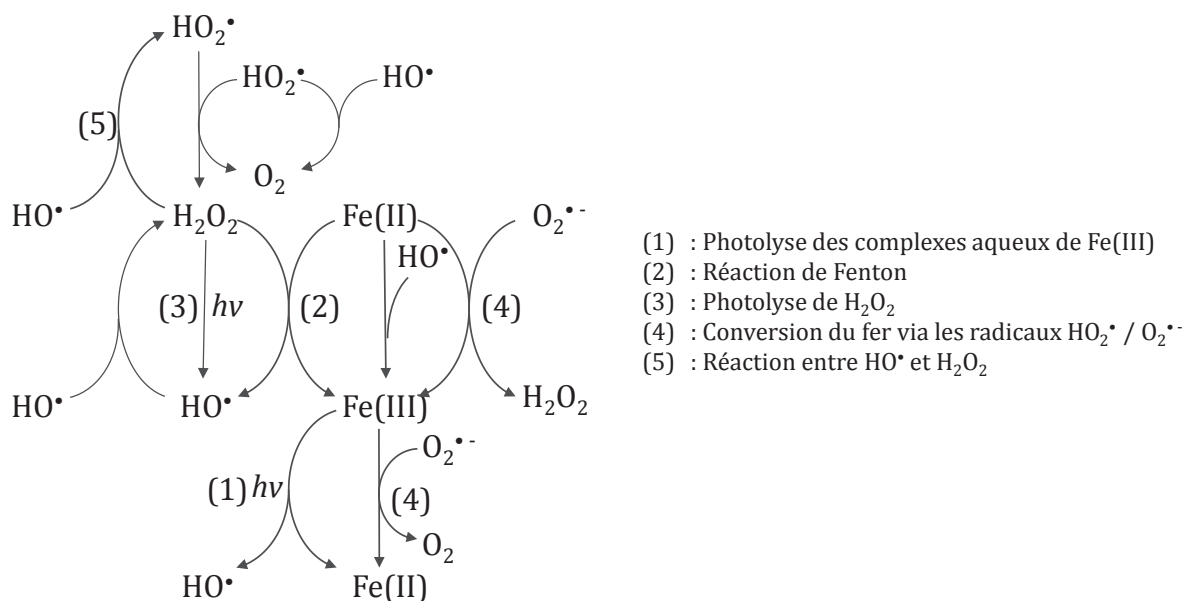


Figure 20: Principales voies réactionnelles impliquant la chimie des H_xO_y et du fer. Les voies numérotées représentent les voies majoritaires de production/destruction des différentes espèces considérées.

Ce système réactionnel a été étudié au cours des trois premières expériences d'irradiation. Les simulations associées sont présentées sur la **Figure 21** et montrent que les évolutions temporelles calculées par le modèle sont cohérentes avec les concentrations mesurées en laboratoire: Fe(II) et H₂O₂. L'initialisation du fer sous son état d'oxydation +II est réalisée à partir du sel de Mohr ((NH₄)₂Fe(SO₄)₂) dans les expériences en laboratoire. L'espèce SO₄²⁻ est une espèce susceptible de perturber le système chimique à travers une complexation possible du fer ainsi qu'une photodégradation. SO₄²⁻ est donc également considéré dans l'initialisation chimique des simulations.

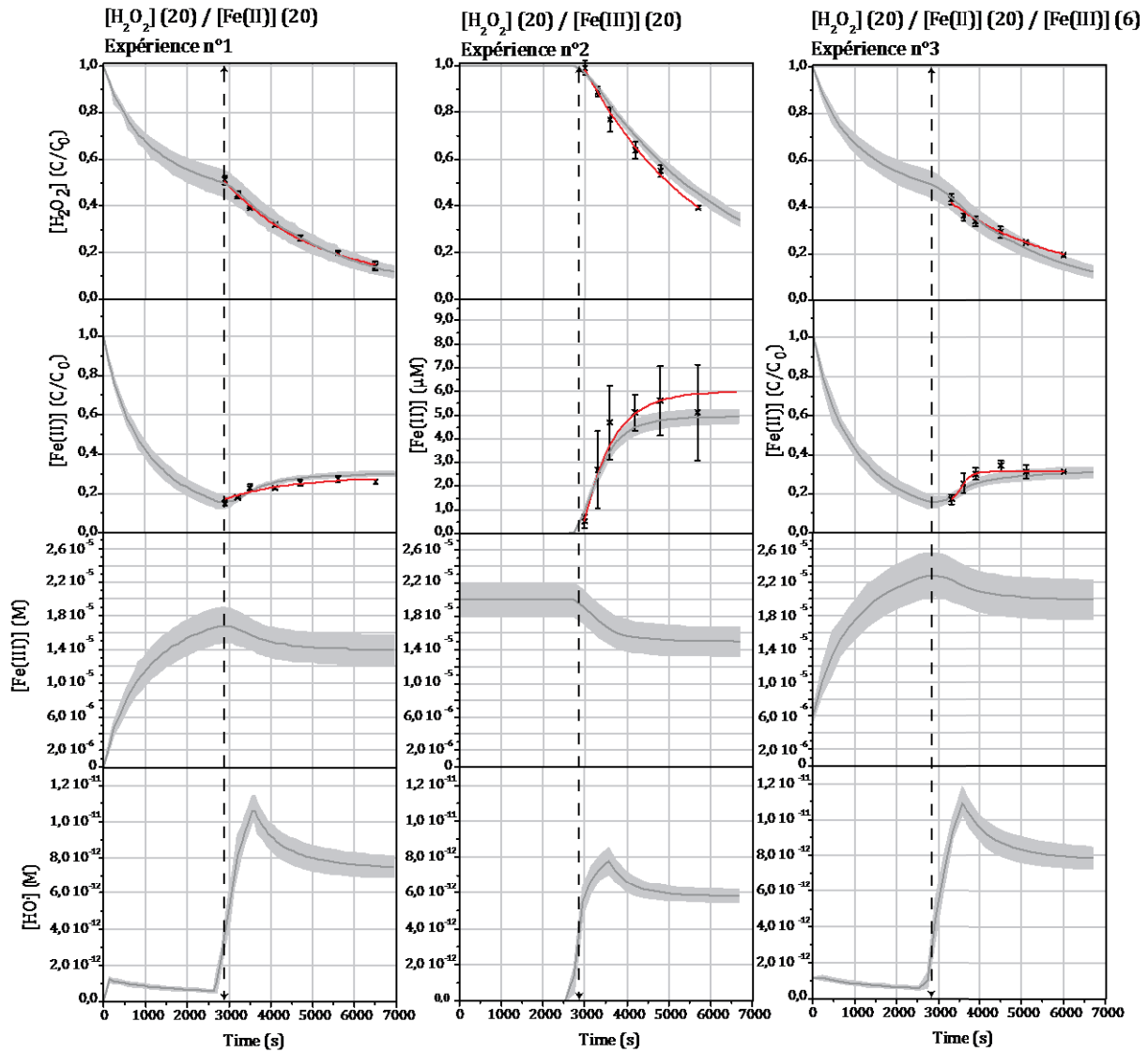


Figure 21: Evolutions temporelles des rapports de concentrations C/C_0 (C_0 : concentration initiale en M; C: concentration en M) pour H_2O_2 , Fe(II), observées en laboratoire (courbe en rouge) et simulées par le modèle M2C2 (H_2O_2 , Fe(II) et également Fe(III) et $HO\cdot$). Le début de l'irradiation est indiqué sur la figure par le trait en pointillés. Les barres d'erreurs représentées sur les courbes expérimentales ont été obtenues en répétant les expériences trois fois. L'enveloppe grisée rend compte des tests de sensibilité de $\pm 10\%$ sur les concentrations initiales de chacun des composés.

Les concentrations simulées et mesurées en laboratoire de ce composé se sont avérées constantes tout au long des simulations effectuées démontrant son implication négligeable dans le système chimique étudié.

En complément, la **Figure 22** présente les évolutions temporelles simulées du radical $HO_2\cdot/O_2\cdot$ et les taux de production et de destruction simulés des espèces chimiques cibles H_2O_2 , Fe(II) et le radical hydroxyle pour les expériences 1, 2 et 3. Les taux de destruction et de production sont présentés en aires pour plus de clarté et permettre d'évaluer à chaque pas de temps la contribution relative d'une réaction chimique particulière. Le modèle va permettre d'expliquer quelles sont les voies chimiques majoritaires responsables de l'évolution des concentrations simulées et d'interpréter les évolutions observées en laboratoire.

3.2. Calibration du mécanisme chimique en phase aqueuse dans M2C2

Au cours des expériences 1 et 3, à l'obscurité, le peroxyde d'hydrogène réagit avec le Fe(II), *via* la réaction de Fenton, pour former du Fe(III) et des radicaux hydroxyles (réaction 2, **Figure 20**). Les radicaux hydroxyles réagissent avec le Fe(II) pour former du Fe(III) (**Figure 20**). Ainsi, la concentration en peroxyde d'hydrogène et en Fe(II) diminue et la concentration en Fe(III) augmente (**Figure 21**). Au moment de l'irradiation, le Fe(III) se photolyse rapidement pour former le radical HO• et du Fe(II) (**Figure 22**). Cette réaction est contrebalancée par la réaction entre Fe(II) et HO• du fait des concentrations importantes en radical HO• (concentrations simulées entre 6 et 11 10^{-12} M, **Figure 21**) et de la réaction *via* $O_2^{\cdot-}$ (**Figure 22**). Ceci entraîne une stabilisation du fer sous ses deux états d'oxydation et en fin de simulation, le rapport Fe(II)/Fe_{tot} se stabilisant autour de 30% (**Figure 21**). La contribution de la photolyse du H₂O₂ à la concentration de radicaux hydroxyles est négligeable (**Figure 22**). La source principale de radicaux hydroxyles est la photolyse du Fe(III) (**Figure 22**). Les puits importants de radicaux HO• par l'oxydation de la matière organique étant absents, le radical hydroxyle réagit principalement avec le Fe(II) et, minoritairement, permet la production des radicaux HO₂•/O₂• (**Figure 22**); ces derniers étant consommés par la réaction 2 (**Figure 20**) pour former du Fe(III) et du peroxyde d'hydrogène (**Figure 22**).

Au cours de l'expérience 2, à l'obscurité, le Fe(III) est stable car non photolysé. Le peroxyde d'hydrogène ne réagit pas selon la réaction de Fenton en l'absence de Fe(II). Les concentrations simulées de ces deux composés sont alors constantes jusqu'à l'irradiation du système chimique (**Figure 21**). Lors de l'irradiation de la solution, le Fe(III) est photolysé libérant des radicaux hydroxyles et du Fe(II); ceci expliquant l'augmentation de la concentration du Fe(II) (**Figure 21**). Le radical hydroxyle réagit préférentiellement avec le peroxyde d'hydrogène (**Figure 22**) pour former des radicaux HO₂•/O₂• compte tenu de la faible concentration de Fe(II) formé (<1μM à t=3000s). Le Fe(II) formé réagit avec les radicaux HO₂•/O₂• pour former du Fe(III) et du peroxyde d'hydrogène.

Les comparaisons concentrations simulées/mesures de ces trois systèmes chimiques montrent que les voies réactionnelles considérées dans le modèle M2C2 (**Figure 20**) peuvent expliquer les évolutions temporelles des concentrations du fer et de peroxyde d'hydrogène observées expérimentalement. Cette première étape est primordiale car les interactions entre la chimie des H_xO_y et du fer contrôlent la capacité oxydante du milieu aqueux. Dans la partie suivante, le système chimique est complexifié par ajout d'un COV: l'acide oxalique capable de complexer le fer en solution et de réagir avec les radicaux hydroxyles.

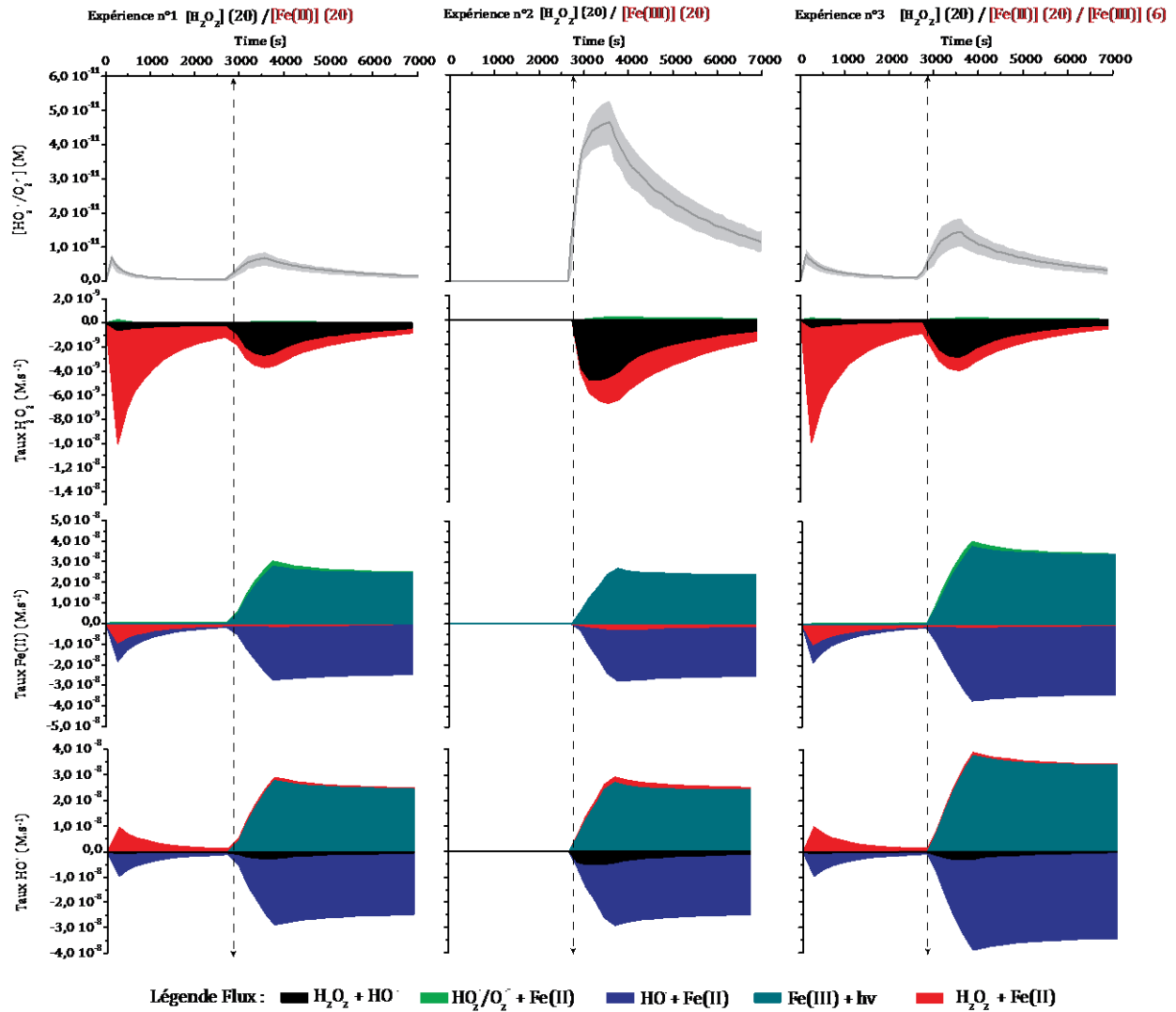


Figure 22: Evolutions temporelles des concentrations de HO_2^*/O_2^* en μM . Le début de l'irradiation est indiquée sur la figure supérieure par le trait en pointillés. L'enveloppe grisée rend compte des tests de sensibilité de $\pm 10\%$ sur les concentrations initiales de chacun des composés. Dessous, sont présentées les évolutions temporelles des taux de destruction et de production principaux pour H_2O_2 , $Fe(II)$ et HO^* exprimés en $(M.s^{-1})$.

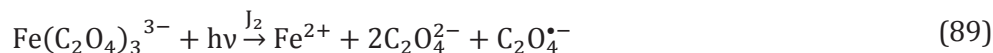
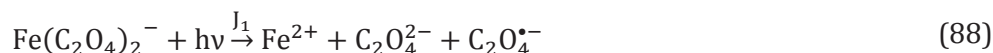
3.2.3.2. Etude du système H_xO_y /fer/acide oxalique

Dans la suite des expériences, un acide carboxylique a été ajouté aux solutions synthétiques Fe/H_2O_2 . Il s'agit de l'oxalate qui est oxydé par le radical HO^* et qui est susceptible de perturber également le système fer/H_xO_y par sa complexation avec le fer. L'acide oxalique, en solution est en équilibre entre ses deux formes basiques ($CO(OH)CO(O^-)$ et $CO(O^-)CO(O^-)$) et sa forme acide ($CO(OH)CO(OH)$). Ce composé organique est un complexant majeur du fer (Deguillaume et al., 2005b) à travers l'équilibre suivant:



3.2. Calibration du mécanisme chimique en phase aqueuse dans M2C2

Le fer peut être complexé jusqu'à trois molécules d'oxalate ($n = 3$). La photolyse de ces complexes pour $n = 2$ et $n = 3$ a été étudiée par Faust and Zepp (1993) et ces réactions sont considérées dans le modèle:



Ces deux réactions libèrent des radicaux $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$ qui réagissent rapidement avec le dioxygène dissous aboutissant à la formation de CO_2 et de l'oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ qui peut réagir avec les radicaux hydroxyles. Deux irradiations sont effectuées en laboratoire et simulées par le modèle M2C2 (expériences 4 et 5 du **Tableau 9**). Il s'agit de solutions contenant toujours le système: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ avec respectivement les concentrations 20/20/6 μM , irradiées en présence d'oxalate avec deux concentrations différentes de 3 et 30 μM . Nous avons choisi ces concentrations car l'une d'entre elle correspond aux valeurs retrouvées dans l'eau nuageuse échantillonnée au sommet du puy de Dôme (3 μM). Pour que le fer en solution soit totalement complexé par l'acide oxalique, une concentration dix fois plus importante à la précédente (30 μM) est considérée. La première confrontation simulations/mesures aboutit à des biais importants notamment pour la dégradation de l'oxalate et la spéciation du fer (**Figure 25**).

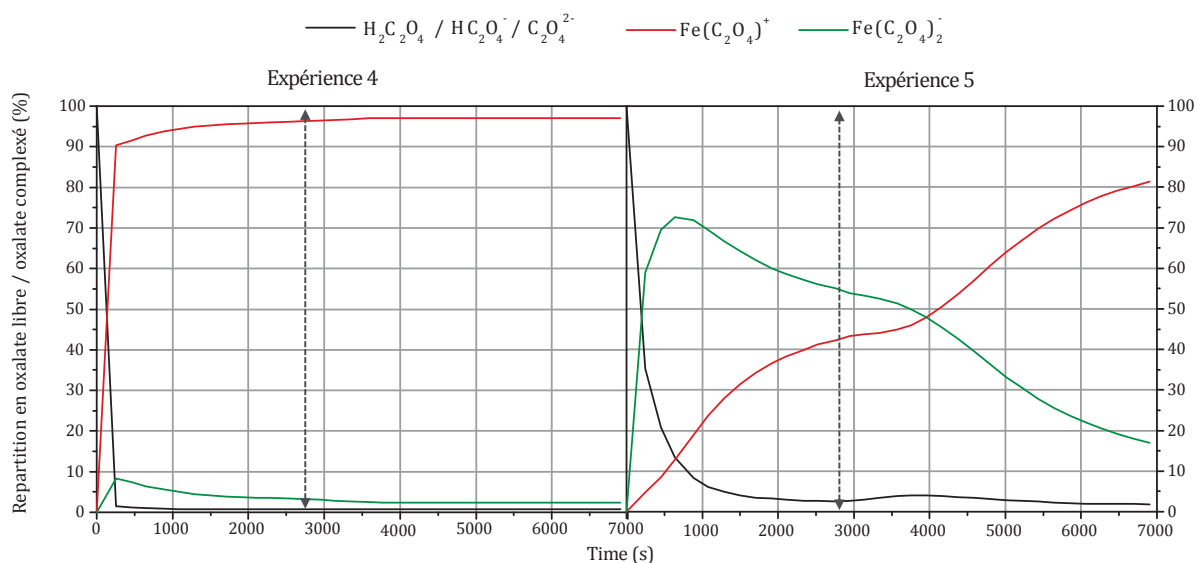


Figure 23: Répartition en fonction du temps au cours des simulations des expériences 4 et 5 des différentes formes de l'oxalate: l'oxalate libre et ses complexes avec le fer (le complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ est négligeable dans nos conditions), pour les tests de sensibilité effectués sur les concentrations initiales des espèces chimiques ($\pm 10\%$). Il n'existe pas de puits par photodégradation du complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$. Le début de l'irradiation est indiqué par le trait en pointillés.

Au cours de l'expérience 4, l'oxalate en faible concentration par rapport au Fe(III) est rapidement complexé pour former le premier complexe $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$. La formation des autres complexes, nécessitant plus de molécules d'oxalate, est défavorisée dans ces conditions (**Figure 23**). Ce complexe tend à s'accumuler et représente 95% de l'oxalate présent dans le système. Lorsque l'oxalate initialisé est en large excès comme dans l'expérience 5 (**Figure 23**), il se répartit de manière plus homogène entre les deux complexes $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ et $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ (respectivement 43 et 54% au début de l'irradiation). Lorsque la solution est irradiée, la photolyse du second complexe agit comme un puits d'oxalate et favorise la formation du premier

complexe qui tend à s'accumuler dans le système chimique (jusqu'à 80 % en fin de simulation). Comme il n'existe pas de puits à ce premier complexe dans le modèle, ce dernier a tendance à surestimer la quantité totale en oxalate par rapport aux observations faites en laboratoire.

Une explication possible, comme nous le verrons plus loin pourrait être la non prise en compte de la photodégradation du premier complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$, actuellement non documenté dans la littérature (Deguillaume et al., 2005b). La photo-réactivité de ce complexe est donc étudiée en laboratoire afin de fournir des données expérimentales à considérer dans M2C2. Pour cela, des solutions contenant 6 μM de $\text{Fe}(\text{III})$ et 10 μM d'oxalate afin que l'absorbance du complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ soit suffisamment importante pour être mesurée sont irradiées. La formation du premier complexe dépend également du pH. Le **Figure 24** présente, pour les concentrations définies précédemment, la répartition des complexes fer/oxalate en fonction du pH pour les concentrations de l'expérience (6 μM de fer et 10 μM d'oxalate). Cette répartition est tracée sur la base des valeurs des constantes de complexation du fer par l'oxalate (Martell et Smith, 1977; Moorhead et Sutin, 1966) et varie en fonction de la charge respective en oxalate et en fer. Le premier complexe est majoritaire à plus de 99% pour le pH fixé au cours de l'expérience d'irradiation de ce complexe (pH < 1).

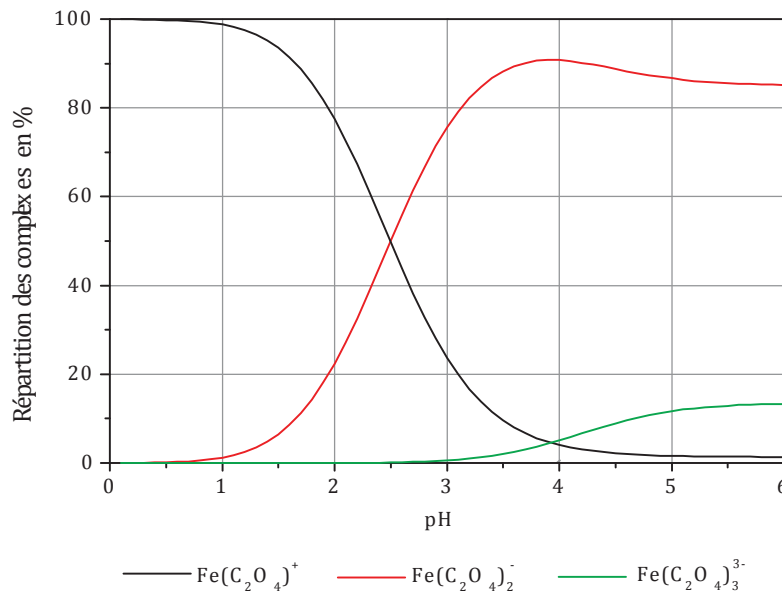


Figure 24: Distribution des complexes fer/oxalate en fonction du pH pour des concentrations en $\text{Fe}(\text{III})$ et en oxalate respectivement de 6 et 10 μM .

La solution, contenant le premier complexe fer-oxalate, est irradiée à partir d'un monochromateur à un pH avoisinant 0 (fixé par HClO_4 non réactif photo-chimiquement). Nous avons supposé que la photo-dégradation du complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ libère des ions $\text{Fe}(\text{II})$ de la même façon que deux autres complexes fer/oxalate. La formation de $\text{Fe}(\text{II})$ est suivie à partir d'une méthode spectrophotométrique utilisant la ferrocine comme agent complexant du $\text{Fe}(\text{II})$ (Stookey, 1970). Cette expérience d'irradiation a montré l'existence d'une voie de photodissociation du complexe fer - oxalate à un seul ligand. Les valeurs des coefficients d'absorption molaire sont présentées dans le **Tableau 11**. Le rendement quantique, φ , de photolyse du premier complexe est calculé à température ambiante et selon la relation:

3.2. Calibration du mécanisme chimique en phase aqueuse dans M2C2

$$\varphi(\lambda) = \frac{\Delta \times 6.023 \cdot 10^{20} \times l}{t \times F(\lambda) \times (1 - 10^{-DO_\lambda})} \quad (90)$$

Avec Δ la différence entre la concentration de Fe(II) mesurée en début et à la fin de simulation; l la longueur du chemin optique de la cellule (10 cm); t le temps d'irradiation (600 s); $F(\lambda)$ le flux actinique à la longueur d'onde d'irradiation (en $\text{photon} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$); DO_λ l'absorbance du complexe à la longueur d'onde d'irradiation.

λ (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	λ (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
280	775 ± 79	370	97 ± 9
290	612 ± 70	380	77 ± 8
300	469 ± 58	390	61 ± 6
310	350 ± 46	400	49 ± 6
320	268 ± 34	410	36 ± 6
330	209 ± 19	420	27 ± 5
340	170 ± 12	430	18 ± 3
350	142 ± 15	440	12 ± 2
360	117 ± 9	450	7 ± 3

Tableau 11: Coefficient d'absorption molaire (en $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) du complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$.

Les valeurs des rendements quantiques de formation du Fe(II), $\varphi_{\text{Fe(II)}}(\lambda)$, issues du protocole expérimental sont présentées dans le **Tableau 12**. Cette expérience confirme la photodégradation importante des complexes fer-oxalate observée par Zuo (1995) à des pH inférieurs à 3 et pour des systèmes chimiques Fe(III)/oxalate: 10/30 μM c'est-à-dire où le complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ n'est pas négligeable en solution. En effet, Zuo (1995) a montré que la constante de photolyse des complexes fer-oxalate était de $4.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (à 313 nm) et de $3.0 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (sous irradiation solaire) à un pH = 1.

λ , en nm	296	313	365
$\varphi_{\text{Fe(II)}}(\lambda)$, sans unité	0.188	0.103	0.085

Tableau 12: Rendements quantiques de la formation de Fe(II) calculés pour différentes longueurs d'onde (296, 313 et 365 nm).

Les produits réactionnels issus du système d'irradiation Fe(III)/oxalate: 6/10 μM n'ont pas été caractérisés expérimentalement. Néanmoins, sur la base des travaux de Zuo et Deng (1997) et de Jeong et Yoon (2005), le premier complexe fer - oxalate pourrait être photodégradé selon:



Cette réaction est un puits d'oxalate et une source de Fe(II). Un test de sensibilité a été réalisé en ajoutant cette réaction au mécanisme chimique en phase aqueuse de M2C2. Les données relatives aux propriétés de photo-dissociation de ce complexe (rendement quantique et section efficace) ont été prises en compte dans le modèle permettant le calcul de la fréquence de photolyse J (**Tableau 13**).

Réaction de photolyse	Taux de photolyse (s ⁻¹)
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+ + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$	$7.5 \cdot 10^{-4}$

Tableau 13: Constante de photolyse simulée par M2C2.

Ces développements ont été appliqués sur les deux systèmes chimiques étudiés: expériences 4 et 5 du **Tableau 9** et les résultats associés sont présentés sur les **Figure 25** et **Figure 26** (en négligeant ou en tenant compte de la photolyse du premier complexe fer oxalate). Sur la **Figure 25**, la comparaison des mesures avec le modèle est cohérente au niveau du système H₂O₂/fer qui est peu perturbé avec l'ajout de 3 μM d'oxalate. Ainsi, les rapports C/C₀ pour le peroxyde d'hydrogène et le Fe(II) sont similaires à ceux de l'expérience 3 (**Figure 21**). L'oxalate est rapidement complexé par le Fe(III); sa concentration reste par conséquent constante à l'obscurité. Lorsque l'irradiation commence, les complexes fer/oxalate se photolysent rapidement et agissent comme un puits d'oxalate. Les radicaux HO•, présents en forte concentration (8 10⁻¹² M), issus de la photolyse du Fe(III), oxydent l'oxalate libre formé par la réaction de photolyse du complexe Fe(C₂O₄)₂⁻. En tenant compte de la photolyse du complexe Fe(C₂O₄)⁺, le modèle simule une dégradation de l'oxalate plus en accord avec les données de laboratoire pour les expériences 4 et 5 (**Figure 26**). Les meilleurs résultats de comparaison entre les mesures de laboratoire et les données du modèle corroborent l'hypothèse faite précédemment: la photodégradation du premier complexe fer oxalate est essentielle au système réactionnel H₂O₂/fer/oxalate.

3.2. Calibration du mécanisme chimique en phase aqueuse dans M2C2

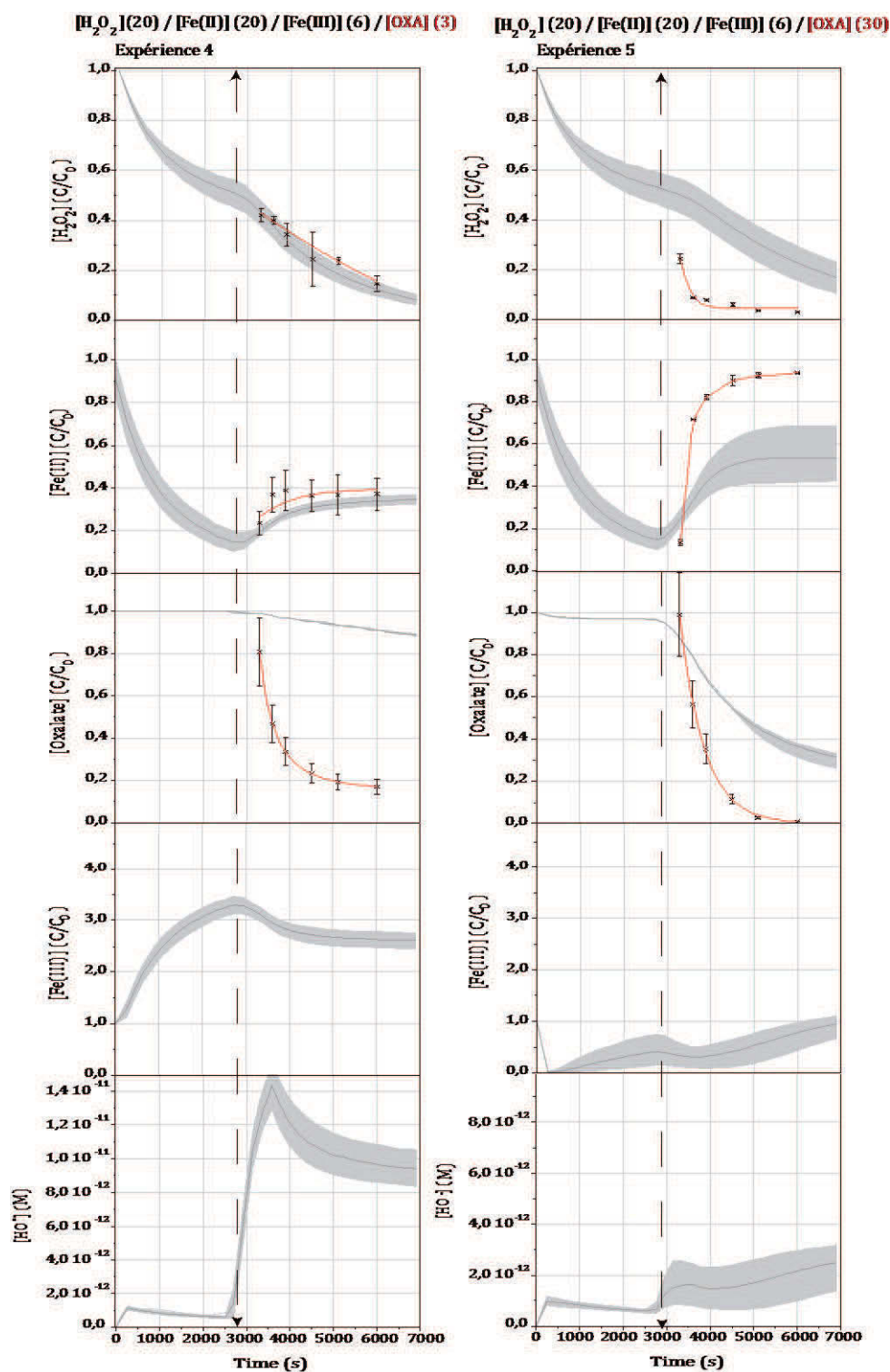


Figure 25: Evolutions temporelles des rapports de concentrations C/C_0 (C_0 : concentration initiale en M, C: concentration en M) pour H_2O_2 , Fe(II), l'oxalate mesurées en laboratoire (courbe en rouge) et simulées par le modèle M2C2 pour les expériences 4 et 5 sans considérer la photolyse du complexe $[Fe(C_2O_4)]^+$. Les valeurs concentrations simulées du radical HO^\cdot et du Fe(III) sont également indiquées. Les barres d'erreurs représentées sur les courbes expérimentales ont été obtenues en répétant les expériences trois fois. L'enveloppe grisée rend compte des tests de sensibilité de $\pm 10\%$ sur les concentrations initiales de chacun des composés. Le début de l'irradiation est indiqué sur la figure par le trait en pointillés.

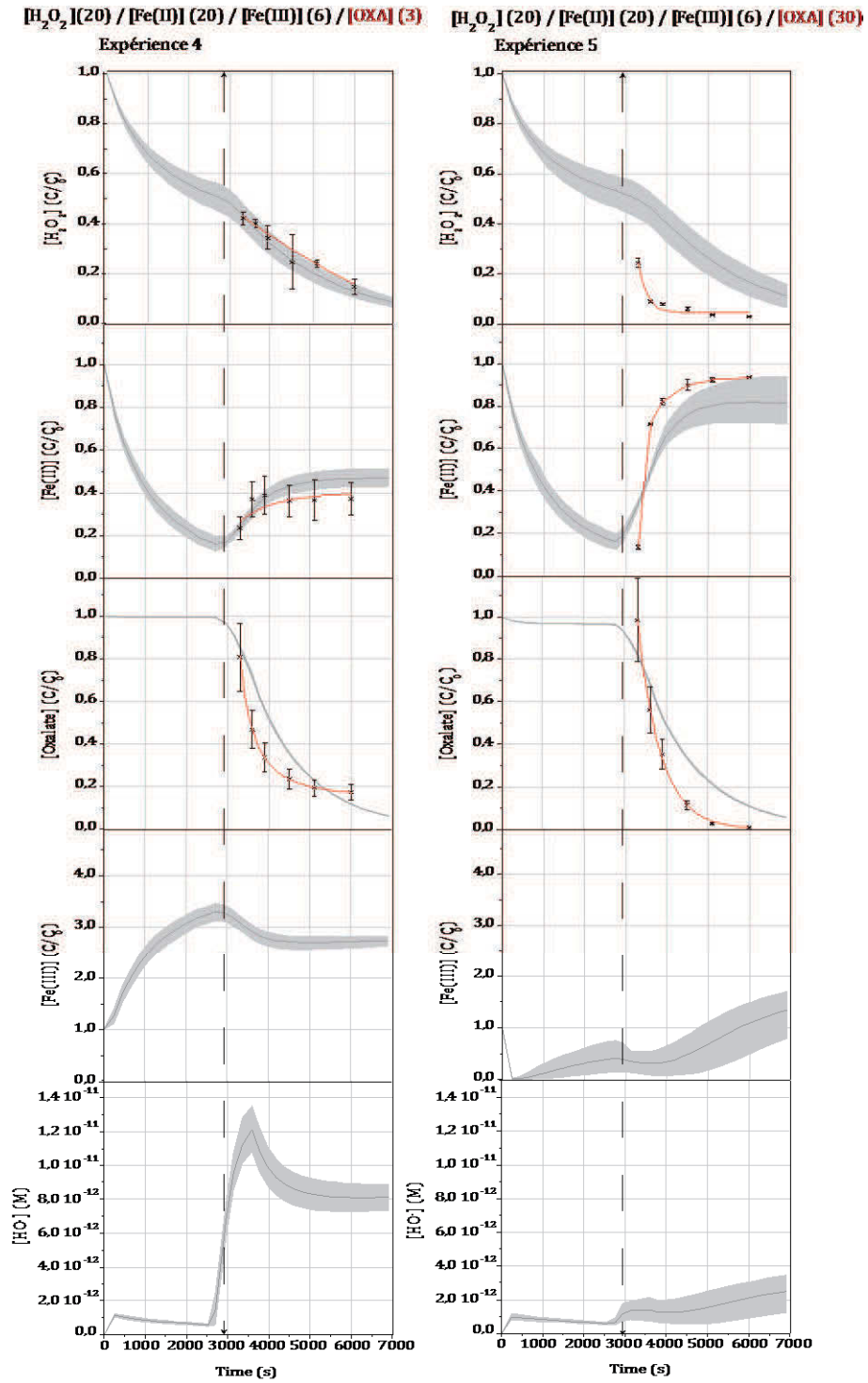


Figure 26: Même légende que la Figure 25 en considérant dans ce cas la photolyse du complexe $[Fe(C_2O_4)]^+$ dans le modèle M2C2.

3.2. Calibration du mécanisme chimique en phase aqueuse dans M2C2

Pour l'expérience 5, comme attendu, l'excès d'oxalate (30 μM) perturbe fortement le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fer}$. Expérimentalement, on observe une forte dégradation de l'oxalate et de H_2O_2 et une conversion efficace de Fe(III) et Fe(II) . On aboutit à une spéciation $\text{Fe(II)}/(\text{Fe(II)} + \text{Fe(III)})$ de l'ordre de 80%. La concentration des radicaux $\text{HO}\cdot$ dans ce système est moins importante. Ceci résulte de la complexation d'une plus grande quantité de Fe(III) avec l'oxalate par rapport à l'expérience 4, diminuant ainsi la source de radicaux par photolyse du Fe(III) et une participation plus importante du radical $\text{HO}\cdot$ disponible dans l'oxydation de l'oxalate libre non complexés par le Fe(III) . Les mesures en laboratoire montrent une dégradation plus importante du peroxyde d'hydrogène que celle simulée par le modèle M2C2 et suggère l'existence d'incertitudes supplémentaires, dans le mécanisme chimique inclu dans M2C2, liées aux interactions entre la chimie des H_xO_y et la réactivité du fer.

La dégradation de l'oxalate simulée pour les expériences 4 et 5 est plus en accord avec les valeurs mesurées en laboratoire en tenant compte de la photolyse du complexe $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$. Cependant, les tests de sensibilité réalisés sur les concentrations initiales ($\pm 10\%$) n'apportent qu'une faible source d'erreur sur l'évolution de l'oxalate simulé par le modèle. Les écarts entre les valeurs simulées et mesurée en laboratoire (**Figure 26**) montrent que le mécanisme chimique de M2C2 nécessite une calibration en tenant compte de nouvelles réactions. L'une des pistes que nous avons envisagée et qui devra être explorée en laboratoire est la photolyse directe de l'oxalate.

3.2.3.3. Etude du système $\text{H}_x\text{O}_y/\text{fer}/\text{acide formique}$

L'ajout d'un acide organique terminal, tel que l'acide formique dans le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{fer}$ peut servir pour la calibration du modèle M2C2 à représenter correctement les voies d'oxydation de la matière organique par le radical $\text{HO}\cdot$. De plus, la complexation possible de ce composé avec le fer suscite de nombreuses interrogations (Deguillaume et al., 2005b) qui pourraient être à l'origine d'écarts éventuels entre le modèle et les expériences en laboratoire. L'acide formique est irradié dans un système contenant du peroxyde d'hydrogène et/ou du fer. La concentration choisie d'acide formique est fixée à 14.5 μM et correspond à la valeur expérimentale maximale mesurée dans les nuages prélevés au sommet du puy de Dôme.

Les comparaisons du système chimique $\text{H}_2\text{O}_2/\text{acide formique}$ pour l'expérience 6 indiquent une bonne cohérence entre mesures et simulations (**Figure 27**). Toutefois, la dégradation du formiate et à moindre mesure du H_2O_2 , lors de l'irradiation est légèrement sous-estimée par le modèle et est certainement liée à la photolyse de ces composés chimiques vu la faible concentration en radicaux $\text{HO}\cdot$ ($3 \cdot 10^{-15}$ M simulé par le modèle après stabilisation).

Afin d'expliquer ces différences, une première piste est envisagée: la constante de dégradation de l'acide formique et celle de l'ion formiate avec le radical hydroxyle sont différentes (respectivement $1.0 \cdot 10^8$ et $3.4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, Chin et Wine, 1994). Ainsi les incertitudes sur le pH ($\text{pH} = 3.3 \pm 0.2$) de la solution pourraient influencer les concentrations observées puisque le pK_a de l'acide formique considéré dans M2C2 est fixe et égal à 3.7.

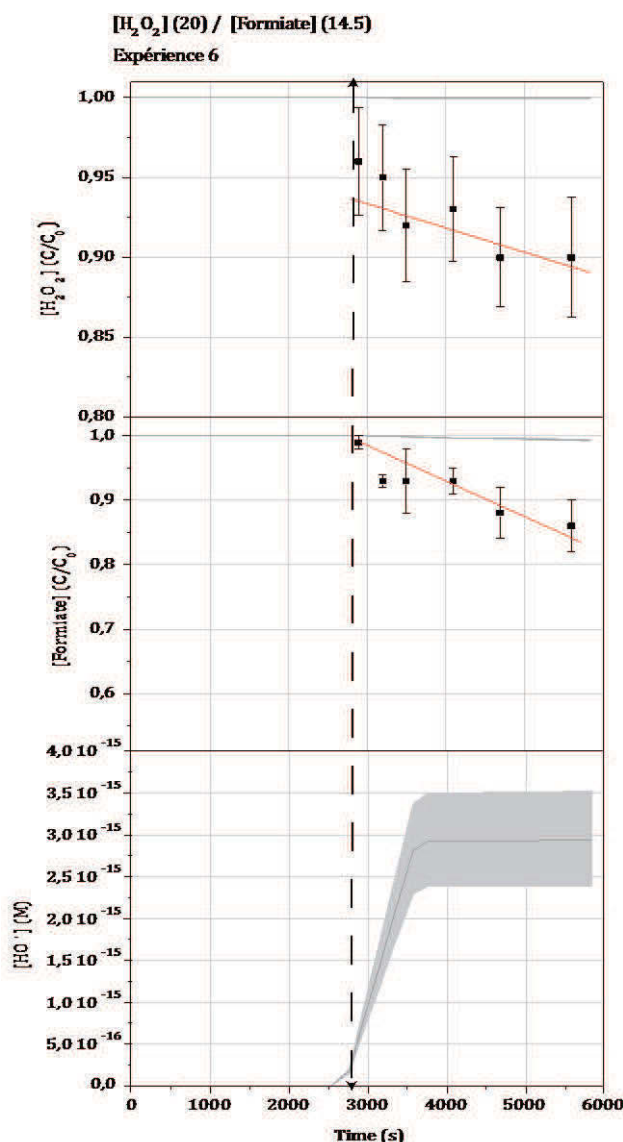


Figure 27: Evolutions temporelles des rapports C/C_0 (C_0 : concentration initiale en M et C: concentration en M) pour H_2O_2 et le formiate mesurées en laboratoire (courbe en rouge et symboles) et simulées par le modèle M2C2. Les valeurs des concentrations simulées du radical $HO\cdot$ sont également indiquées. Les barres d'erreurs représentées sur les courbes expérimentales ont été obtenues en répétant les expériences trois fois. L'enveloppe grisée rend compte des tests de sensibilité de $\pm 10\%$ sur les concentrations initiales de chacun des composés et en considérant l'incertitude sur le pH de la solution ($pH = 3.3 \pm 0.2$). Le début de l'irradiation est indiqué par le trait en pointillés.

Afin de tester cette hypothèse, l'influence du pH a été considérée dans nos simulations. Pour cela, la **Figure 27** présente les évolutions temporelles de l'acide formique, du peroxyde d'hydrogène et du radical hydroxyle en considérant comme précédemment une incertitude de 10% sur les concentrations initiales des composés chimiques et en ajoutant l'incertitude sur le pH. L'incertitude associée au pH de la solution n'explique pas les écarts observés entre les mesures et les simulations de l'expérience. Ce biais est relativement faible, atteignant un maximum de 10% en fin de simulation.

La **Figure 28** présente la comparaison des évolutions temporelles expérimentales et simulées dans un système chimique H_2O_2 /fer (H_2O_2 /Fe(II)/Fe(III): 20/20/6 μM) en présence de 14.5 μM de formiate (expérience 7). Compte tenu des fortes variations de pH ($pH = 3.7 \pm 0.4$) nous avons

3.2. Calibration du mécanisme chimique en phase aqueuse dans M2C2

effectué des tests de sensibilité en modifiant le pH des simulations (de 3.3 à 4.1). La **Figure 28** montre qu'à l'obscurité, le modèle simule correctement la dégradation observée expérimentalement du fer, du peroxyde d'hydrogène et d'acide formique. En revanche, les écarts entre mesures et modèles apparaissent lors de l'irradiation de la solution, en particulier pour la concentration en formiate. Le modèle surestime la dégradation du formiate par le radical hydroxyle. D'autre part, la concentration en H₂O₂ est sous-estimée par le modèle mais l'écart entre simulation et mesure est du même ordre que pour l'expérience 6 (**Figure 27**) soit 5 à 10% au maximum. Le Fe(II) est surestimé par le modèle jusqu'à 15% par rapport aux mesures expérimentales.

Afin d'expliquer les écarts entre la concentration simulée et mesurée d'acide formique, nous avons envisagé trois hypothèses:

- une surestimation par le modèle de la constante de dégradation de l'acide formique par le radical hydroxyle;
- une surestimation par le modèle de la concentration en radical hydroxyle;
- des voies réactionnelles non considérées notamment la formation de complexes organométalliques.

Afin de tester la première hypothèse, une nouvelle évaluation de ces constantes a été menée en laboratoire; les résultats sont présentés dans le **Tableau 14**. La détermination expérimentale de la constante cinétique k_{labo} est obtenue dans des solutions aqueuses, irradiées au monochromateur (313 nm) et à un pH où la forme basique de l'acide formique est privilégiée (pH = 11) et à température ambiante (25°C). La photolyse du peroxyde d'hydrogène est permet de produire les radicaux HO•. L'isopropanol est utilisé comme composé chimique de référence puisqu'il réagit efficacement avec le radical HO• à une constante de $2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (Buxton et al., 1988). Le suivi de la dégradation de l'acide formique se fait par chromatographie ionique. Le **Tableau 14** montre que la constante cinétique considérée dans le modèle M2C2 est très proche de celle mesurée en laboratoire. De ce fait, la première hypothèse est à négliger.

Réactions	k_{M2C2} ($\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	$\left(\frac{-E_a}{R}\right)_{M2C2}$ (K)	k_{labo} ($\text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	$\left(\frac{-E_a}{R}\right)_{labo}$ (K)
$\text{CHO}(\text{O}^-) + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{O}_2^- + \text{CO}_2$	$3.4 \cdot 10^9$	1200	$3.2 \cdot 10^9$	-

Tableau 14: Comparaison des différentes constantes cinétiques et de leur dépendance en température pour la réaction entre la forme basique CHO(O⁻) de l'acide formique et le radical HO•, existante dans le modèle M2C2 (Chin et Wine, 1994) et celle mesurée en laboratoire à 25°C.

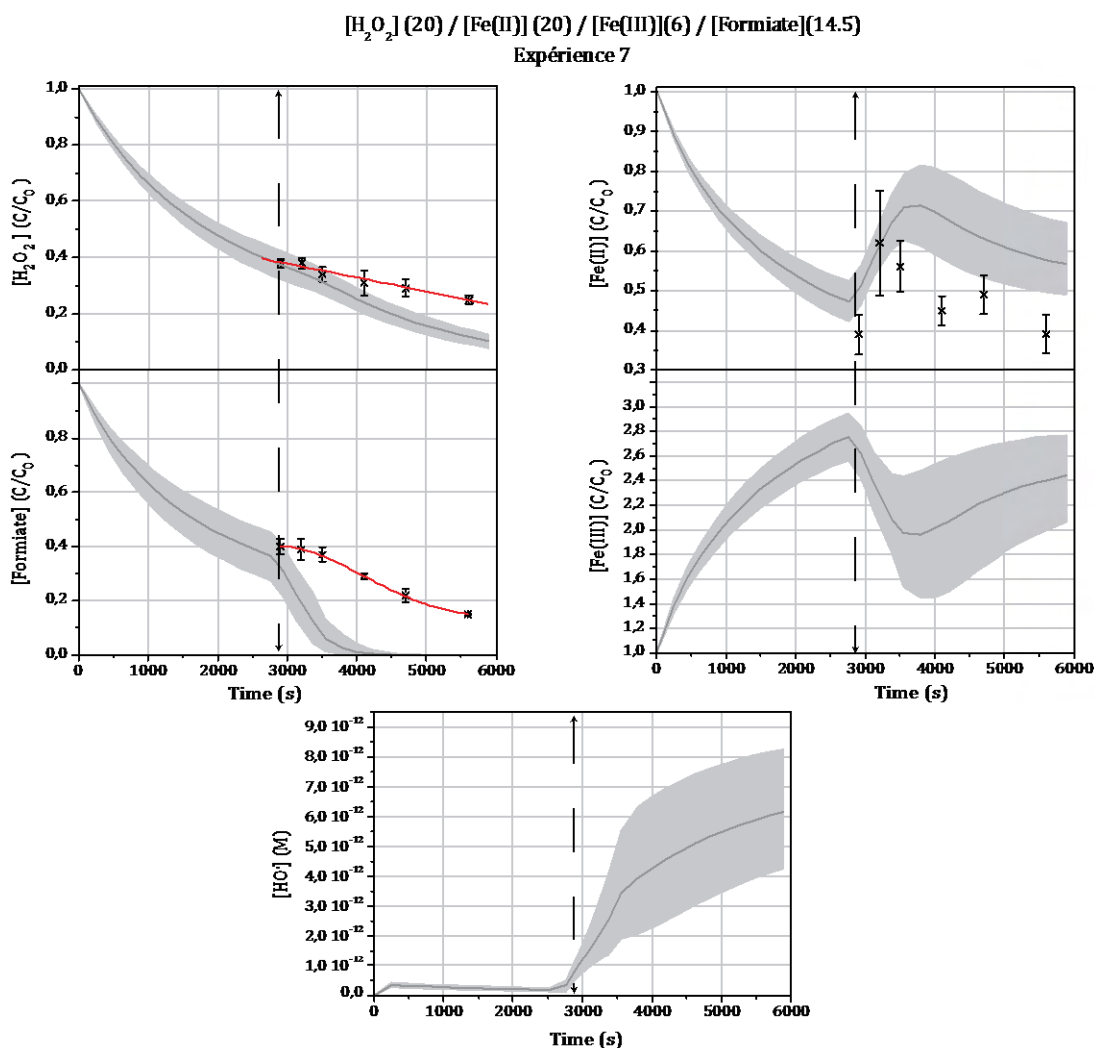


Figure 28: Evolutions temporelles des rapports C/C_0 (C_0 : concentration initiale en M; C : concentration en M) pour H_2O_2 , Fe(II) , le formiate mesurées en laboratoire (courbe en rouge et symboles) et simulées par le modèle M2C2. Les valeurs concentrations simulées du radical $\text{HO}\cdot$ et du Fe(III) sont également indiquées. L'irradiation débute après 2900 s. Les barres d'erreurs représentées sur les courbes expérimentales ont été obtenues en répétant les expériences trois fois. L'enveloppe grisée rend compte des tests de sensibilité de $\pm 10\%$ sur les concentrations initiales de chacun des composés et en considérant l'incertitude sur le pH de la solution ($\text{pH} = 3.7 \pm 0.4$).

L'écart observé pour la dégradation du formiate (**Figure 28**) pourrait également provenir de la surestimation de la concentration simulée en radical $\text{HO}\cdot$. Le modèle permet de caractériser précisément, sur la durée de l'irradiation les sources et les puits de cette espèce radicalaire. Sur la **Figure 29**, la réaction de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{HO}\cdot$) n'apparaît pas comme une source d'erreur importante puisque l'évolution à l'obscurité des composés chimiques et notamment du formiate sont cohérentes du point de vue de la comparaison modèle/mesures. La principale source de production du radical $\text{HO}\cdot$ dans ce système sous irradiation est la photolyse du Fe(III) et apparaît comme la source majeure produisant le radical $\text{HO}\cdot$. Ce taux correspond à la photolyse de trois espèces considérées en équilibre dans le schéma chimique réactionnel inclus dans M2C2. Il s'agit des complexes Fe(OH)^{2+} , Fe(OH)_2^+ et du Fe(III) libre, Fe^{3+} , dont les sections efficaces et les rendements quantiques ont été déterminés par Benkelberg et Warneck (1995) et Weschler et al. (1986). Ces valeurs pourraient être surestimées en raison d'un effet de cage de solvant qui limite la diffusion des fragments radicalaires dans le milieu aqueux et

3.2. Calibration du mécanisme chimique en phase aqueuse dans M2C2

favorise la recombinaison de ces derniers (Nissenson et al., 2010). Néanmoins cette hypothèse n'a pas été retenue puisque la photodégradation dans le système H_xO_v /fer a été validée dans les trois premières expériences (expériences 1 à 3).

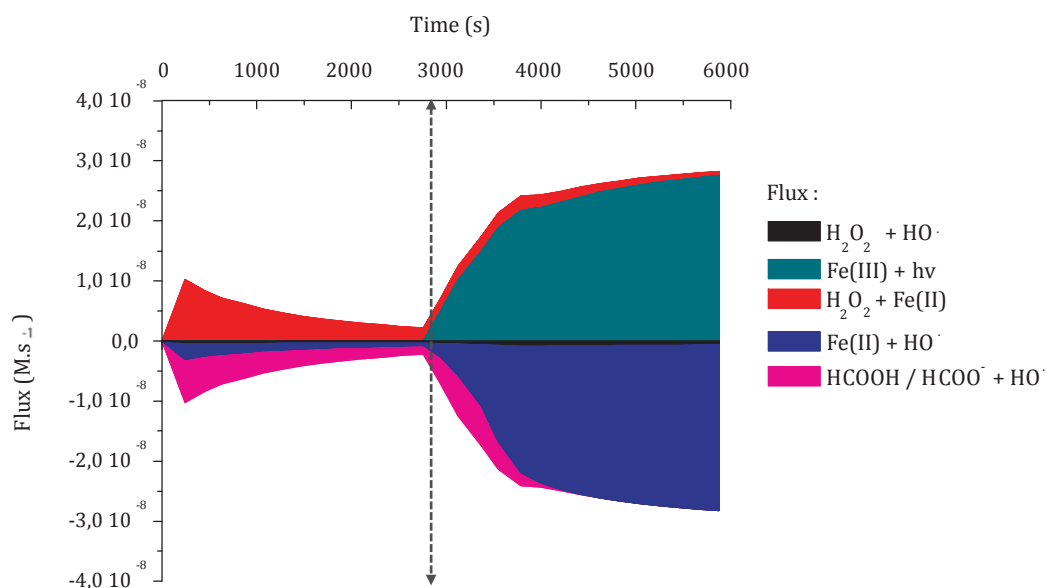
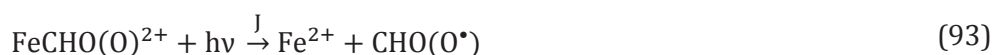
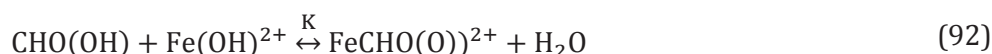


Figure 29: Evolutions temporelles des taux de destruction et de production majeurs (en $M.s^{-1}$) pour le radical HO^\bullet simulés par le modèle pour l'expérience 7, la flèche en pointillé indique le début de l'irradiation.

Enfin, dernière hypothèse, des voies réactionnelles non considérées dans le mécanisme chimique de M2C2 peuvent être envisagées. Pehkonen et al. (1993) ont étudié expérimentalement la formation de complexes organométalliques à partir de trois composés chimiques: les acides acétique, formique et oxalique. Concernant l'acide formique, les auteurs ont proposé un mécanisme de formation du complexe Fe(III) - organique pouvant être photolysé:



Pehkonen et al. (1993) estiment que le radical formé $CHO(O^\bullet)$ peut réagir avec le méthylhydroperoxyde (MHP) pour former, après réarrangement, du méthanol ($CH_3(OH)$).

La non prise en compte de cette réactivité pourrait expliquer la surestimation de la concentration du Fe(II) et de la dégradation de l'acide formique par le modèle grâce à une diminution du Fe(III) libre extrêmement photolysable et source majeure de radicaux hydroxyles. Cependant, aucune constante cinétique n'est disponible pour cette voie réactionnelle. De plus, Pehkonen et al. (1993) n'ont proposé uniquement que la formation d'un complexe fer - organique avec un seul ligand organique. Il pourrait également y avoir d'autres complexes contenant deux voire trois ligands organiques ayant des constantes de photolyse différentes du complexe $FeCHO(O)^{2+}$. Néanmoins, cette étude préliminaire montre la nécessité d'explorer expérimentalement la formation de complexes fer - acide formique en raison des biais modèle/mesures.

3.2.4. CONCLUSION

Ce travail a permis pour la première fois de confronter le mécanisme chimique développé dans M2C2 avec des expériences réalisées en laboratoire. Cette étude aide à une meilleure compréhension de la complexité du système H_xO_y /fer et a souligné certaines incertitudes. Par exemple, ce travail a montré la nécessité de prendre en compte la photolyse du complexe fer - oxalate à un seul ligand $Fe(C_2O_4)^+$ pour des scénarios avec de fortes concentrations d'oxalate et des pH acides. En revanche, des études supplémentaires sont nécessaires pour interpréter les mesures en laboratoire et définir les limitations de l'outil de modélisation:

- une quantification plus détaillée des sources et des puits à l'aide du modèle pour des systèmes chimiques contenant d'autres composés organiques tels que des alcools (méthanol, éthanol, ...), des aldéhydes (glyoxal, acétaldéhyde, ...) et d'autres acides (acides acétique, glycolique, glyoxylique, ...) afin de mieux comprendre leur réactivité en solution en présence de fer et de radicaux oxydants et de confronter les mécanismes chimiques inclus dans les modèles de chimie atmosphérique avec des mesures en laboratoire;
- la confrontation modèle/mesures en laboratoire sur des irradiations de nuages réels permettra d'évaluer l'écart entre l'état des connaissances actuelles sur la réactivité du milieu naturel. La comparaison des vitesses de dégradation des composés organiques simulées et mesurées expérimentalement pourra nous renseigner sur cet aspect.

Actuellement, les modèles de chimie du nuage simulent un milieu relativement oxydant avec des valeurs en radicaux hydroxyles comprises entre 10^{-12} et 10^{-14} M (Deguillaume et al., 2010; Herrmann et al., 2005a, 2010; Leriche et al., 2001; Leriche et al., 2007; Tilgner et Herrmann, 2010). Les premières études menées dans la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme montrent que les concentrations en radicaux hydroxyles sont inférieures aux valeurs simulées.

Pour améliorer les estimations des teneurs en radicaux, une voie possible est l'introduction d'une chimie à plusieurs atomes de carbone. Un compromis est cependant à trouver entre introduire une grande complexité dans le mécanisme chimique de M2C2 et de nouvelles incertitudes liées aux constantes et voies cinétiques encore mal documentées et un nombre d'espèces organiques représentatives de l'environnement atmosphérique naturel.

Cette thèse entame ce projet de développement mécanistique mais surtout propose les fondements et la méthodologie pour entreprendre ce travail long et minutieux sur le développement d'un mécanisme d'oxydation des composés organiques. La partie suivante résume les différentes hypothèses prises en compte dans ces développements mécanistiques. La dernière partie est consacrée à la validation de ce mécanisme à partir de scénarios idéalisés tels que ceux utilisés par Ervens et al. (2003a).

3.3. DEVELOPPEMENT DU MECANISME CHIMIQUE EN PHASE AQUEUSE DES COV A 2 ATOMES DE CARBONE

Le développement chimique effectué dans M2C2 s'appuie sur le mécanisme chimique CAPRAM 3.0 développé à l'IFT⁵ de Leipzig (Herrmann et al., 2005a) qui prédit les voies d'oxydation de composés organiques jusqu'à 4 atomes de carbone. Dans M2C2, seules les voies d'oxydation des composés organiques à deux atomes de carbone (C2) ont été considérées et sont présentées sur la **Figure 30**. Par souci de lisibilité les intermédiaires radicalaires et les réactifs et produits oxydants n'ont pas été ajoutés sur cette figure. Toutes les réactions détaillées de ce mécanisme sont listées dans l'Annexe 1.

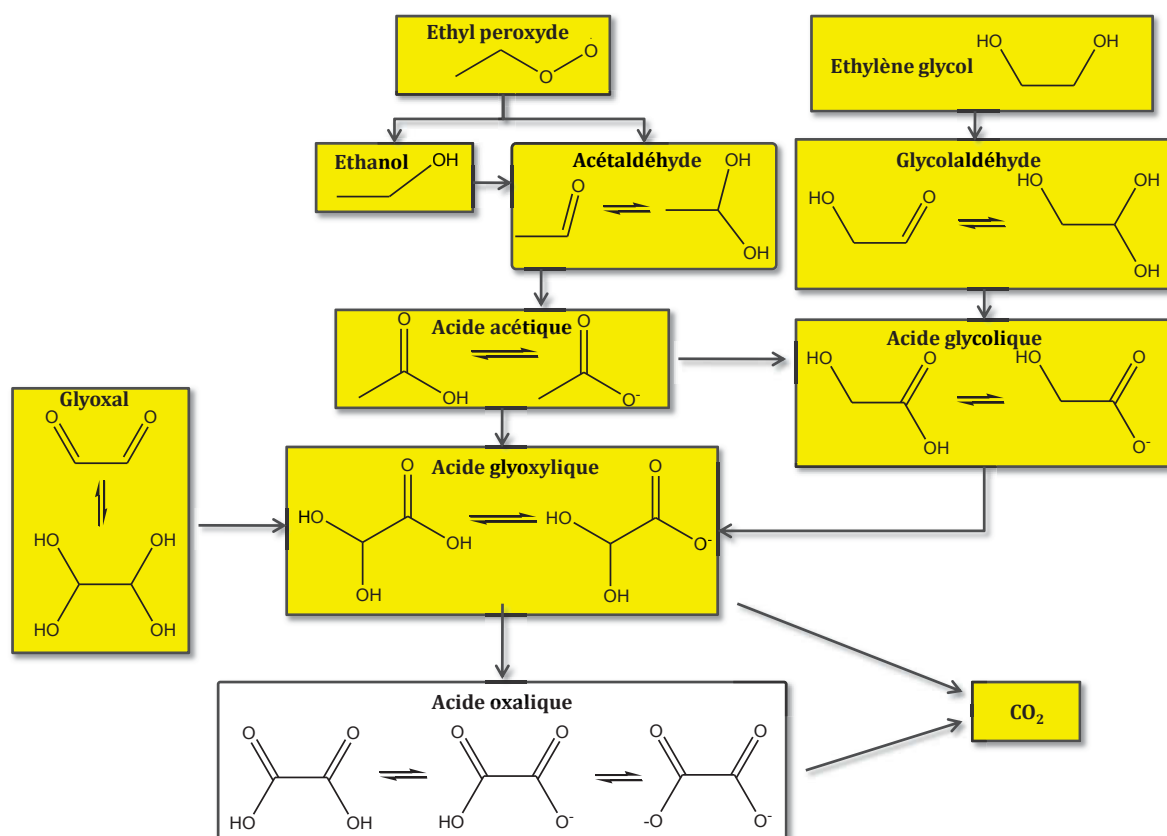


Figure 30: Schéma simplifié du mécanisme d'oxydation des composés organiques à deux atomes de carbone considéré dans M2C2; un cadre jaune indique un transfert de masse depuis la phase gaz, les équilibres d'hydratation et acido-basiques sont indiqués par une double flèche.

Dans cette thèse nous nous limiterons dans une première phase à un mécanisme en C2. Ce mécanisme doit être explicite pour bien prendre en compte des espèces intermédiaires qui même si elles sont de courte durée de vie n'en sont pas moins très réactives. Il doit se fonder sur des données cinétiques et des données de solubilité bien documentées. Un mécanisme en C2 est la base de construction de mécanismes chimiques plus complexes qui sont encore sujets à de nombreuses incertitudes et font appel à nombreuses hypothèses, comme par exemple des

⁵ IFT: Institut für Troposphärenforschung, Leipzig, Allemagne.

estimations réactionnelles à partir de leurs composés « analogues » à deux atomes de carbone. Le mécanisme chimique en C2 de M2C2 a été développé selon 3 axes stratégiques:

- la construction du mécanisme chimique et l'évaluation des voies réactionnelles fondée sur CAPRAM (Hermann et al., 2005a);
- l'évaluation des données expérimentales manquantes: constantes cinétiques, constantes d'équilibre acido-basiques et d'hydratation de composés chimiques non documentés par l'expérimentation, constantes de solubilité et des coefficients d'accommodation;
- la réduction du mécanisme chimique « à la main » pour soustraire les espèces intermédiaires à faible temps de vie et *lumping* de réactions chimiques.

L'évaluation des données manquantes et la réduction du mécanisme chimique s'appuient sur les dernières données de la littérature et de ce point de vue se démarque de CAPRAM.

3.3.1. CONSTRUCTION DES VOIES REACTIONNELLES

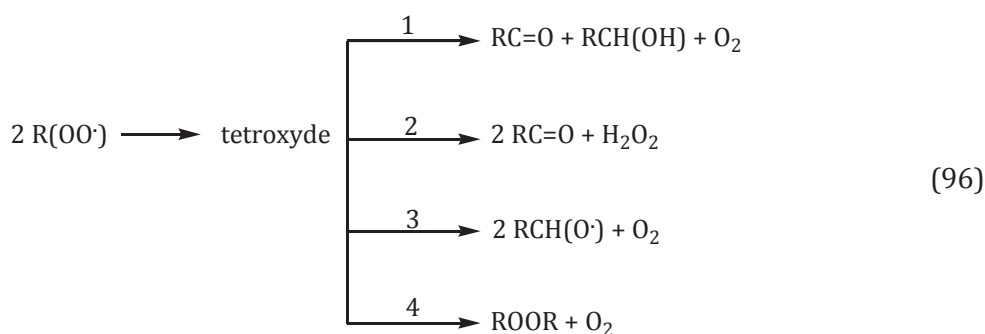
L'oxydation des composés organiques en phase aqueuse discutée au chapitre 1 est brièvement rappelée ici et se décompose en plusieurs étapes plus ou moins rapides. Elle commence par l'élimination d'un hydrogène par un composé radicalaire (X^\bullet) formant un radical alkyle R^\bullet suivant la réaction:



Ensuite, l'addition d'une molécule d'oxygène sur le radical alkyle est une réaction extrêmement rapide (Neta et al., 1990; Von Sonntag, 1987) avec une vitesse de l'ordre de celle de la diffusion des molécules dans la phase aqueuse ($> 1 \cdot 10^9 \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$). Il est à noter que cette réaction est efficace en présence d'oxygène dissous et hors contexte d'oligomérisation.



Les radicaux peroxydes $R(OO^\bullet)$ formés par la réaction (95) se recombinent et aboutissent à la formation d'un tetroxyde qui se décompose ensuite suivant:

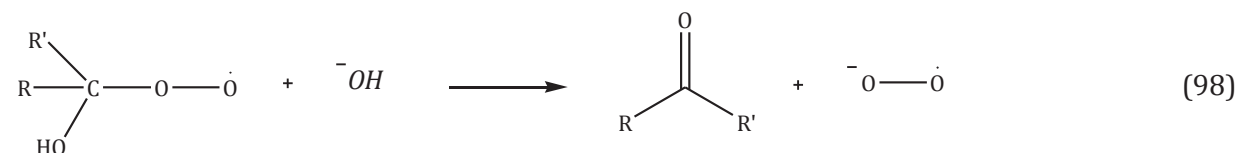
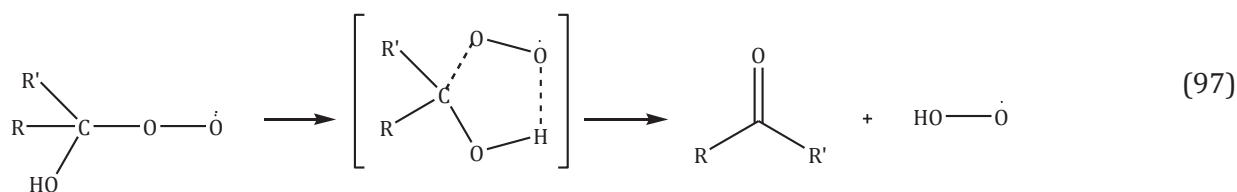


Il existe également des voies réactionnelles supplémentaires à prendre en compte dans le mécanisme chimique. Ces voies sont associées à des incertitudes sur les constantes cinétiques et sur les produits de réactions. Le premier point concerne la réactivité des radicaux peroxydes $R(OO^\bullet)$ formés. S'il existe un groupement hydroxyle (HO) sur le carbone central lié à la fonction peroxyde, le composé $R(OO^\bullet)$ peut se décomposer et aboutir à une élimination de HO_2^\bullet/O_2^\bullet . Les

3.3. Développement du mécanisme chimique en phase aqueuse des COV à 2 atomes de carbone

vitesse réactionnelles associées à ces éliminations sont difficiles à évaluer du fait du faible temps de vie des radicaux peroxy. Le second point est relatif à la compétition entre l'abstraction d'un hydrogène et la décarboxylation lors de l'attaque des radicaux sur un COV de type acide carboxylique. Le troisième point concerne la détermination des produits réactionnels d'un tetroxyde issu d'un acide carboxylique et l'évaluation des constantes cinétiques associées. Le quatrième point traite de la réactivité, avec le fer et le radical hydroxyle, de deux hydroperoxydes issus de l'acide acétique et du méthanol. Ces quatre points sont successivement abordés dans les paragraphes suivants.

▪ Réactions d'élimination de radicaux HO₂•/O₂•-



L'élimination d'un radical HO₂• d'un radical peroxy ROO• proposée initialement par Bothe et al. (1978a) et reprise dans Von Sonntag (1987), Schuchmann et Von Sonntag (1988) et Neta et al. (1990) peut être décrite par les deux voies réactionnelles ci-dessus. L'état de transition le plus probable proposé par Bothe et al. (1978a) est indiqué entre crochets. Il s'agit d'une élongation des liaisons C-O et O-H stabilisée par la formation d'un cycle à 5 atomes. Bothe et al. (1978a) ont évalué les constantes cinétiques de premier ordre pour ce type d'élimination. Les vitesses sont dépendantes de la nature des groupements R et R' (H ou méthyle). Le tableau suivant récapitule les valeurs obtenues selon leur étude qui ont été utilisées dans le mécanisme chimique de M2C2:

R	R'	k (s ⁻¹)
H	H	<10
H	CH ₃	52
CH ₃	CH ₃	665

Tableau 15: Valeurs des constantes cinétiques pour la réaction d'élimination d'un radical HO₂•/O₂•- en fonction de la nature des groupements R et R' d'après Bothe et al. (1978a).

Plus spécifiquement, Bothe et al. (1978b) ont étudié le composé peroxyde dérivé de l'éthylène glycol: CH₂(OH)CH(OH)(OO•). Les auteurs ont mis en évidence le rôle des fonctions hydroxyles en position α de la fonction hydroxy peroxyde à partir de l'éthylène glycol et de leur étude sur les dérivés de sucres. Ils ont obtenu la valeur suivante pour l'hydroxy peroxyde de l'éthylène glycol (**Tableau 16**).

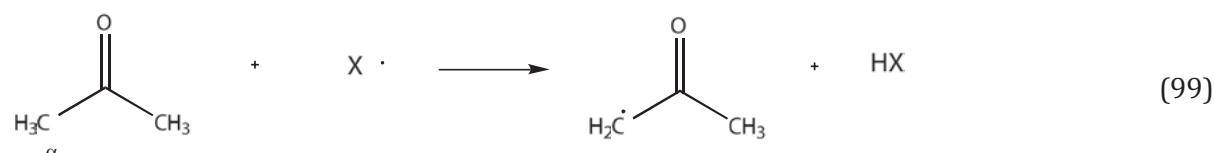
Composé	k (s ⁻¹)
CH ₂ (OH)CH(OH)(OO•)	190

Tableau 16: Valeur de la constante cinétique pour la réaction d'élimination d'un radical HO₂•/O₂• pour l'hydroxy peroxy.

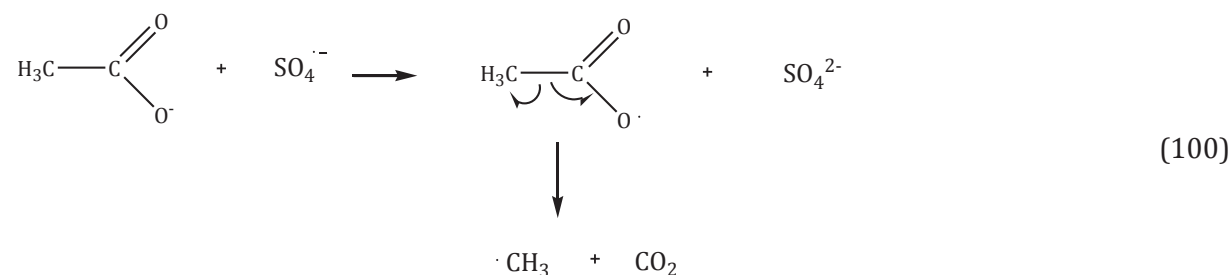
Cette valeur sera utilisée pour tous les composés ayant une fonction alcool en position α tels que le glycolaldéhyde (R317 et R318 de l'Annexe 1). Von Sonntag (1987) et Schuchmann et Von Sonntag (1988) ont montré que l'élimination de HO₂• pour les composés de type RC(OH)₂(OO•) est très rapide. Cependant, aucune cinétique n'a été vraiment mesurée. De ce fait, nous avons fait l'hypothèse d'une vitesse réactionnelle de 1000 s⁻¹ pour ces composés, valeur également choisie dans le mécanisme CAPRAM.

▪ **Compétition entre l'abstraction d'un hydrogène et une décarboxylation**

Le mécanisme générique d'attaque par un radical X• sur une molécule organique de type carbonyle peut s'écrire selon la réaction suivante:



L'abstraction d'un hydrogène se fait préférentiellement sur le carbone le plus proche de la fonction réactive (α-C) dans le cas des acides carboxyliques et des cétones (Cooper et al., 2009). Cette voie peut entrer en compétition avec une décarboxylation par transfert électronique du composé organique. Cela est le cas pour la base conjuguée de l'acide acétique. En effet, lorsque X• est égal à SO₄•- (Huie et Clifton, 1990) ou NO₃• (Exner et al., 1994) ou Cl₂• (Jacobi et al., 1996) ou CO₃•- (Zellner et al., 1996), une réaction par transfert électronique est préférentielle devant l'abstraction d'un hydrogène selon le mécanisme suivant:



Les deux étapes proposées ci-dessus sont tirées des travaux expérimentaux de Huie et Clifton (1990) entre un composé organique anionique et le radical sulfate. Leur étude découle de précédentes observations sur la production de radicaux alkyles C•H₃ à partir d'acétate (Norman et al., 1970) et de C•H₂CH₂CO(O-) à partir de succinate (déterminé par piégeage de CH₂=NO₂, Gilbert et al., 1976).

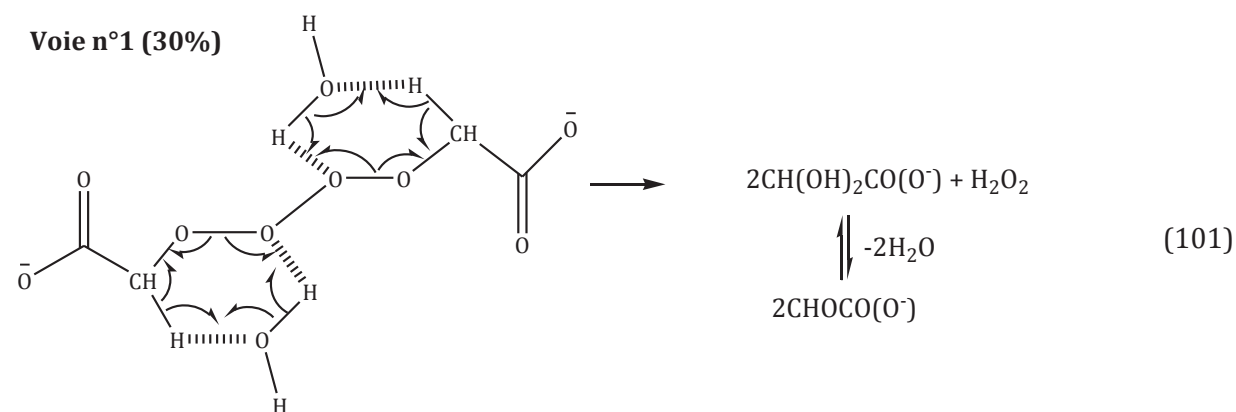
L'hypothèse du transfert électronique, entrant en compétition avec l'abstraction d'un hydrogène, est confortée par l'observation d'une décarboxylation de l'acide malonique par le radical HO• participant à hauteur de 10% (Leitner et Dore, 1996). Néanmoins, le radical HO• constitue un site préférentiel d'addition d'un atome d'hydrogène, au détriment d'un transfert électronique, limitant ainsi la décarboxylation du composé organique par cet oxydant. Par conséquent, la

3.3. Développement du mécanisme chimique en phase aqueuse des COV à 2 atomes de carbone

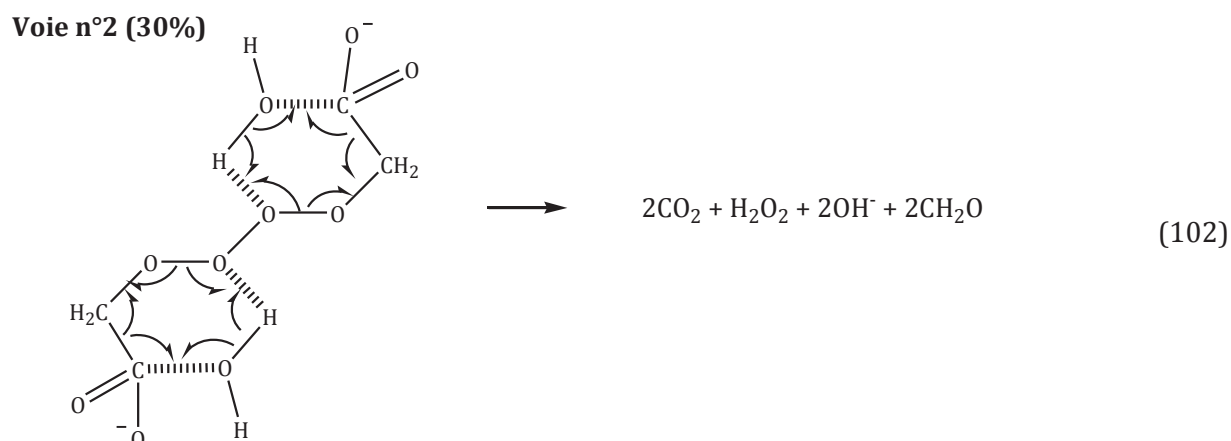
décarboxylation de l'acide acétique par le radical hydroxyle n'a donc pas été considérée dans le mécanisme chimique de M2C2.

▪ Mécanisme de dégradation d'un tetroxyde issu d'un acide organique

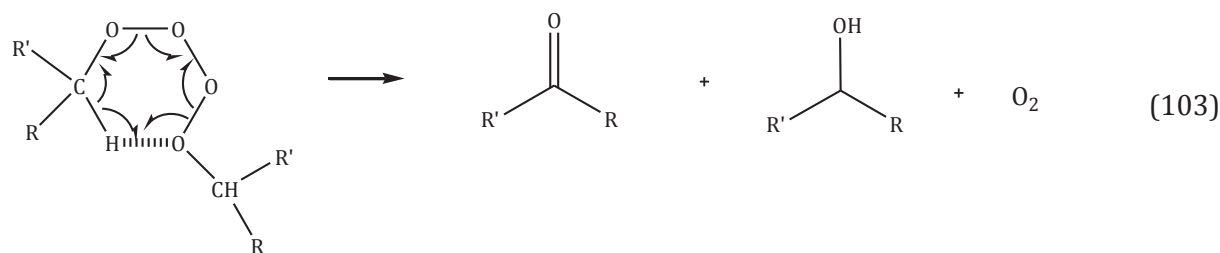
Schuchmann et al. (1985) ont caractérisé les produits réactionnels issus de la *self-reaction* de deux radicaux peroxyde provenant de la base conjuguée de l'acide acétique. Cette voie réactionnelle conduirait à la formation d'acide glycolique, d'acide glyoxylique, de formaldéhyde et de dioxyde de carbone. Les auteurs ont déterminé une vitesse globale de dégradation du radical peroxyde de « pseudo-second ordre » $2k = 1.5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (soit $k = 7.5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Nous ne considérons, dans notre mécanisme, que 4 des voies proposées par Schuchmann et al. (1985) (*i.e.* les voies majoritaires et susceptibles d'être réduites par *lumping*). Ces voies constituent 87% (25% + 27% + 25% + 10% respectivement pour les 4 voies) de la réaction totale proposée par Schuchmann et al. (1985). Ainsi, nous pouvons recalculer la valeur de la constante cinétique $k' = 0.87 \times 7.5 \cdot 10^7 = 6.55 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Le mécanisme de dégradation de la forme basique de l'acide acétique (R343 de l'Annexe 1) peut être décrit comme ci-après:



Nécessite la présence d'un H sur le carbone en alpha



Voie n°3 (30%) = mécanisme de Benett (formation d'un alcool et d'un aldéhyde / cétone)



Voie n°4 (10%)

Formation de deux radicaux alkoxytes permettant, avec réarrangement, la formation d'un radical hydroxy peroxyte suivie d'une élimination de HO₂[•] (104)

Ce mécanisme nécessite la présence d'au moins un hydrogène sur le carbone α. La présence d'une ou de deux fonctions alcools sur ce carbone peut empêcher la voie n°1 et n°2 de se réaliser. En conséquence le mécanisme de Schuchmann et al. (1985) n'a pas été appliqué pour les acides glycolique et glyoxylique. La forme acide du tetroxyde issu de l'acide acétique empêche la voie n°2 de se réaliser car le carbone central n'est pas assez électrophile pour stabiliser le cycle à 6 atomes. De ce fait l'analogie de la forme basique avec la forme acide n'a pas été prise en compte dans notre mécanisme. Pour la forme acide de ce peroxyte, seules les réactions avec HO₂/O₂[•] et HSO₃[•] sont considérées (R337, R338, R339 de l'Annexe 1).

▪ **Formation et destruction de l'hydroperoxyde d'acide acétique**

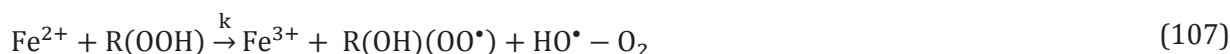
Le radical peroxyte de l'acide acétique formé peut réagir avec les radicaux HO₂[•]/O₂[•] pour former un hydroperoxyde: CH₂(OOH)CO(OH) (Bielski et al., 1985; Herrmann et al., 2005a). La réactivité de ce composé n'a pas été caractérisée en laboratoire. Nous avons effectué une analogie avec les hydroperoxydes étudiés expérimentalement. Herrmann et al. (1999) ont étudié la réaction entre CH₃(OO[•]) et HSO₃[•] et ont détecté l'un des produits réactionnels à savoir SO₃[•] *i.e.* une réaction d'abstraction d'un hydrogène permettant la formation d'un hydroperoxyde: le MHP (*Methyl HydroPeroxyde*, CH₃(OOH)). Chevallier et al. (2004) ont étudié la réaction du MHP et du EHP (*Ethyl HydroPeroxyde*, CH₃CH₂(OOH)) avec le Fe(II) par analogie avec la réaction de Fenton. Les auteurs ont proposé le mécanisme suivant:



Le radical alkoxyte R(O[•]) réagit rapidement en phase aqueuse pour former un radical peroxyte après réarrangement (*i.e.* déplacement de radical sur le carbone central) selon la réaction suivante (avec R = CH₃ ou CH₃CH₂):



k = 5 10⁵ s⁻¹ pour R = CH₃, cette réaction cinétiquement rapide a été négligée dans le mécanisme de M2C2. Ainsi la réaction considérée dans le mécanisme est:



Monod et al. (2007) ont étudié la réactivité du MHP et de l'EHP avec le radical hydroxyle, aboutissant à la formation d'un radical peroxyte après réarrangement moléculaire. Ces auteurs

3.3. Développement du mécanisme chimique en phase aqueuse des COV à 2 atomes de carbone

évaluent également la photolyse directe de ces deux composés aboutissant à des radicaux alkoxydes.

Ces réactions chimiques impliquant le fer, le radical hydroxyle et les réactions de photolyse directe ont été intégrées dans le mécanisme de M2C2 et ont servi d'analogie pour les composés de type hydroperoxyde considérés dans M2C2. Ainsi, la réactivité du $\text{CH}_3(\text{OOH})(\text{OH})$ a été considérée la même que celle du $\text{CH}_3(\text{OOH})$ (R239 et R240 de l'Annexe 1). De la même manière, la réactivité du $\text{CH}_2(\text{OOH})\text{CO}(\text{OH})$ a été considérée la même que celle du $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{OOH})$ (réactions R353, R355, R356, R357, R359 et R360 de l'Annexe 1). La réactivité des hydroperoxydes dans M2C2 diffère de celle proposée dans CAPRAM. Premièrement, le mécanisme CAPRAM ne considère que la réactivité de deux hydroperoxydes: le MHP et le $\text{CH}_2(\text{OOH})\text{CO}(\text{OH})$. Compte tenu des lacunes expérimentales, le mécanisme CAPRAM propose des analogies sur ces deux composés avec la réactivité du peroxyde d'hydrogène; en particulier les réactions avec le Fe(II) et les oxydants $\text{HO}\cdot$, $\text{NO}_3\cdot$, $\text{CO}_3\cdot^-$, $\text{Cl}_2\cdot^-$, $\text{Cl}\cdot$, $\text{SO}_4\cdot^-$. Ces analogies ne tiennent pas compte des nouvelles valeurs expérimentales de constantes cinétiques et de produits réactionnels proposés par Monod et al. (2007) et Chevallier et al. (2004). Deuxièmement, la réactivité de l'EHP et du $\text{CH}_2(\text{OOH})(\text{OH})$ n'est pas considérée dans le mécanisme CAPRAM. Dans le mécanisme M2C2, la réactivité de ces deux composés a été ajoutée selon les hypothèses décrites dans les paragraphes précédents à partir des articles de Monod et al. (2007) et Chevallier et al. (2004).

3.3.2. ESTIMATION DES DONNEES EXPERIMENTALES MANQUANTES

▪ Constantes cinétiques inconnues

Une méthode couramment utilisée pour déterminer des constantes cinétiques est l'analogie à partir de la structure moléculaire d'un composé dont la réactivité a été caractérisée expérimentalement. Ainsi des relations de type SAR (Structure Activity Relationship) peuvent être appliquées sur la réactivité inconnue d'un composé chimique (cf section 1.3.2). Cependant, ces estimations réactionnelles peuvent être en désaccord avec la mesure expérimentale d'une même réaction. A titre d'exemple, le **Tableau 17** indique l'estimation réalisée par Herrmann et Zellner (1998) sur la constante cinétique d'oxydation de l'acide glycolique par le radical nitrate. Depuis, la constante de cette réaction a été déterminée expérimentalement par De Semainville et al. (2007). La méthode d'estimation utilisée par Herrmann et Zellner (1998) dans CAPRAM est supérieure de deux ordres de grandeur par rapport aux nouvelles mesures cinétiques en laboratoire pour la forme anionique de l'acide glycolique.

Espèces	Radicaux	CAPRAM			M2C2		
		k(M ⁻¹ .s ⁻¹)	Ea/R (K)	Référence	k(M ⁻¹ .s ⁻¹)	Ea/R (K)	Référence
CH ₂ (OH)CO(OH)	NO ₃ •	3.0 10 ⁶	-	[a]	9.1 10 ⁵	3971	[b]
CH ₂ (OH)CO(O ⁻)	NO ₃ •	1.1 10 ⁹	-	[a]	1.0 10 ⁷	3008	[b]

Tableau 17: Evaluation des constantes cinétiques k dans CAPRAM d'après Herrmann et Zellner (1998) [a], et mesurées par De Semainville et al. (2007) [b].

Lorsqu'il n'existe pas de données cinétiques pour une réaction particulière, il est possible, par analogie, de considérer la valeur obtenue pour une autre réaction d'un radical avec un composé organique dont les fonctions réactives sont similaires. C'est notamment le cas des réactions entre espèces chimiques dont le faible temps de vie empêche une mesure en laboratoire. Elle n'est pas systématiquement utilisée dans CAPRAM (Herrmann et al., 2005a). Cette analogie reste discutable car elle ne prend pas en compte les effets d'encombrements stériques et de la compétition sur différents sites réactionnels générés par une molécule polyfonctionnelle. Néanmoins, cette hypothèse semble réaliste dans l'attente de mesures cinétiques déterminées en laboratoire. Le tableau suivant indique les analogies réalisées « au cas par cas » dans M2C2 au niveau du mécanisme C2.

"Type de réaction"	Constante cinétique de référence (mesurée en laboratoire)	Réactions pour lesquelles l'analogie est appliquée
R(OO•) + R(OO•)	k(CH ₃ CH ₂ (OO•) + CH ₃ CH ₂ (OO•))	CH ₃ CO(OO•) + CH ₃ CO(OO•)
R(OO•) + HO ₂ •/O ₂ ••	k(HO ₂ • + HO ₂ •/O ₂ ••)	CH ₂ (OO•)CO(OH)/CH ₂ (OO•)CO(O ⁻) + HO ₂ •/O ₂ ••
R(OO•) + HSO ₃ ••	k(CH ₃ (OO•) + HSO ₃ ••)	CH ₂ (OO•)CO(OH)/CH ₂ (OO•)CO(O ⁻) + HSO ₃ ••
R(OOH) + HO•	k(CH ₃ CH ₂ (OOH) + HO•)	CH ₂ (OOH)CO(OH)/CH ₂ (OOH)CO(O ⁻) + •OH
R(OOH) + Fe ²⁺	k(CH ₃ CH ₂ (OOH) + Fe ²⁺)	CH ₂ (OOH)CO(OH)/CH ₂ (OOH)CO(O ⁻) + Fe ²⁺
RCHO + HO•	k(CH ₃ CHO + HO•)	CHOCH ₂ (OH) + HO•
RCH(OH) ₂ + HO•	k(CH ₃ CH(OH) ₂ + HO•)	CH(OH) ₂ CH ₂ (OH) + HO•
RCH(OH) ₂ + NO ₃ •	k(CH(OH) ₂ CH(OH) ₂ + NO ₃ •)	CH(OH) ₂ CO(OH) + NO ₃ •
RCH(OH) ₂ + Cl ₂ ••	k(CH(OH) ₂ CH(OH) ₂ + Cl ₂ ••)	CH(OH) ₂ CO(OH) + Cl ₂ ••
RCH(OH) ₂ + SO ₄ ••	k(CH(OH) ₂ CH(OH) ₂ + SO ₄ ••)	CH(OH) ₂ CO(OH) + SO ₄ ••

Tableau 18: Analogies réactionnelles réalisées pour le mécanisme en C2 dans le modèle M2C2, les fonctions les plus réactives permettant l'analogie sont indiquées en rouge.

- **Estimation des équilibres d'hydratation et de dissociation pour les espèces radicalaires intermédiaires**

Le mécanisme réactionnel en phase aqueuse développé dans M2C2 prend en compte les équilibres d'hydratation et de dissociation en paires ioniques des composés organiques. Pour les

3.3. Développement du mécanisme chimique en phase aqueuse des COV à 2 atomes de carbone

espèces intermédiaires radicalaires telles que les R(O•)/R(OO•), ces valeurs sont extrêmement difficiles à obtenir, à ce jour aucune donnée n'a été mesurée pour des composés à 2 atomes de carbone mis à part le radical acétyle proposé par Lide et Milne (1995). De ce fait, il est nécessaire de faire des hypothèses: les valeurs considérées de constantes d'équilibre de ces espèces chimiques, principalement radicalaires, sont les mêmes que les constantes des espèces organiques dont elles sont directement issues (**Tableau 19**). Ces aspects ne sont pas considérés dans CAPRAM alors que les R(O•)/R(OO•) sont dépendants du pH.

Equilibres	K ₂₉₈ (M)	Références
CH ₃ CO(OH) ↔ CH ₃ CO(O•) + H ⁺	1.75 10 ⁻⁵	(Lide et Frederikse, 1995)
CH ₂ (OO•)CO(OH) ↔ CH ₂ (OO•)CO(O•) + H ⁺	1.75 10 ⁻⁵	= K (CH ₃ CO(OH))

Tableau 19: Exemple d'analogie sur la constante de dissociation acido-basique du peroxyde CH₂(OO•)CO(OH) issu de l'oxydation de l'acide acétique CH₃CO(OH).

▪ Estimation des données de solubilité: constantes de Henry - coefficient d'accommodation

Les dernières valeurs issues de la base de données mise à jour régulièrement proposée par Sander ⁶ et de l'article Ip et al. (2009) ont été intégrées dans le mécanisme de M2C2 (Annexe 2). Ip et al. (2009) ont documenté les composés C2 bi-fonctionnalisés tels que le glyoxal, l'acide glycolique et glyoxylique. Leurs valeurs sont mesurées sur une gamme de températures rencontrées dans un nuage chaud (278 à 308 K) et confirment les mesures *in situ* indiquant une forte concentration de ces espèces dans les gouttelettes de nuage. Pour les radicaux de type R(OO•), leur solubilité n'est pas considérée dans CAPRAM comme il n'existe pas de données mais est prise en compte dans M2C2 en utilisant l'hypothèse décrite ci-dessous (Leriche et al., 2000):



Lorsque la constante de Henry $H(R(OOH))$, est connue, on détermine la constante inconnue $H(R(OO\cdot))$ à partir de la formule:

$$H(R(OO\cdot)) = \frac{H(R(OOH)) \times H(HO_2)}{H(H_2O_2)} \quad (109)$$

En ce qui concerne les coefficients d'accommodation, les valeurs sont indiquées sur l'Annexe 2 et ont été mises à jour avec les dernières bases de données (Sander⁶). Lorsqu'aucune mesure n'est disponible, on considère que $\alpha = 0.05$. Cette valeur a été estimée par Lelieveld et Crutzen (1991) et est utilisée dans nos études de modélisation.

3.3.3. REDUCTION DU MECANISME CHIMIQUE

Les premières voies d'oxydation des COV (réactions 94 et 95) peuvent être simplifiées en une seule réaction ne prenant pas en compte la formation du radical alkyle R•. Cette réaction relie la

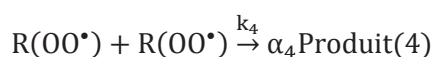
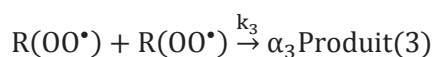
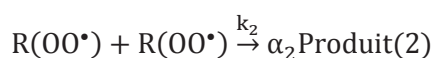
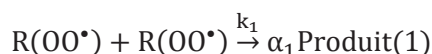
⁶ <http://www.rolf-sander.net/henry/>

molécule organique RH à son radical peroxy et sera limitée par la constante cinétique (k) de la réaction (94) en négligeant la réaction (95).



Cette simplification est réaliste quelle que soit l'espèce organique étudiée (Deguillaume et al., 2009) et a été appliquée à tous les composés réagissant avec un radical oxydant X^{\bullet} (HO^{\bullet} , NO_3^{\bullet} , $SO_4^{\bullet-}$, $Cl_2^{\bullet-}$, ...). Cette hypothèse a été appliquée à l'éthanol (R288 à R293), à l'éthylène glycol (R297, R298), à l'acétaldéhyde (R300 à R309), au glycolaldéhyde (R313 à R316), au glyoxal (R319 à R322), à l'acide acétique (R324 à R332), à l'acide glycolique (R361 à R364) et à l'acide glyoxylique (R367 à R372) (Annexe 1).

Une seconde simplification concerne la réaction (96) où les radicaux peroxy $R(OO^{\bullet})$ se recombinent et aboutissent à la formation d'un tetroxyde qui se décompose en 4 voies qu'on peut regrouper en une seule en calculant une constante cinétique globale dite de *lumping*, k_{lump} ($k_{lump} = \sum k_i$). Afin de considérer l'intégralité des produits réactionnels, les coefficients stoechiométriques (α_i) de production de chaque espèce révélateurs de leur contribution dans la réaction finale issue du *lumping*, sont calculés. Ces coefficients α_i dépendent des constantes cinétiques individuelles k_i de chaque réaction. Cette réduction est généralisable à toutes les réactions impliquant les mêmes réactifs et particulièrement utile au niveau des radicaux peroxydes ($R(OO^{\bullet})$):



Cependant, cette réduction mentionnée ci-dessus n'est applicable que dans la mesure où les réactions d'oligomérisation *i.e.* formation de composés à poids moléculaire plus élevés que leur précurseurs n'est pas prise en compte et en concentrations importantes d' O_2 (Guzmán et al., 2006 ; Ervens et al., 2011). Dans ces conditions, la formation de radicaux alkyles devra être traitée indépendamment de façon explicite.

Ces méthodes de réduction mécanistique sont utilisées afin d'alléger le temps de calcul qui dépend fortement du nombre de réactions mais surtout du nombre d'espèces chimiques considérées. Cette réduction mécanistique a été appliquée au peroxyde d'éthyle (R336), à l'hydroperoxyde d'acide acétique (R343) et à l'acide glyoxylique (R374) (Annexe 1).

Dans ce chapitre, nous avons résumé les grandes étapes du développement mécanistique réalisées sur la chimie des COV à deux atomes de carbone considérée dans M2C2 qui nous ont permis de mettre à jour les données cinétiques et de dissolution, de simplifier le mécanisme explicite en phase aqueuse sur des hypothèses robustes. Le résultat de ces améliorations ne peut

3.3. Développement du mécanisme chimique en phase aqueuse des COV à 2 atomes de carbone

pas être directement comparé avec celui du mécanisme CAPRAM complet à 4 atomes de carbone (Tilgner et Herrmann, 2010). Par contre, il peut être confronté en première étape à une version antérieure de CAPRAM, celle utilisée par Ervens et al. (2003a) comportant deux atomes de carbone. La partie suivante résume la validation du mécanisme des COV par des simulations des scénarios académiques d'Ervens et al. (2003a).

Elle a pour objectif:

- de confronter partiellement nos simulations avec celles réalisées par Ervens et al. (2003a) dans les mêmes conditions chimiques avec le mécanisme CAPRAM à deux atomes de carbone mais avec des écarts liés à l'actualisation des mécanismes chimiques;
- d'évaluer l'influence des COV à deux atomes de carbone par rapport à la chimie plus simple développée par Deguillaume et al. (2004).

3.4. VALIDATION DU MECANISME DES COV A 2 ATOMES DE CARBONE

L'une des étapes importantes dans le développement de mécanisme chimique est la validation du schéma à partir de résultats disponibles dans la littérature. Pour cela, nous avons réalisé 6 simulations différentes sur 4 jours (le premier jour permettant d'atteindre l'équilibre chimique n'est pas présenté) à 298.15 K pour un brouillard avec un contenu en eau fixe ($0.3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$) supposé au sol ($P = 1000 \text{ hPa}$) possédant un rayon de gouttelette constant ($10 \mu\text{m}$). Le pH est calculé à partir de l'équation d'électroneutralité du milieu à chaque pas de temps.

Trois scénarios idéalisés distincts (urbain, rural et marin) ont été utilisés; ils se différencient par leur initialisation chimique (**Tableau 20**), les valeurs d'émissions (**Tableau 21**) et de dépôts secs (**Tableau 22**). Sur chacun de ces trois scénarios, deux simulations sont réalisées avec une chimie organique aqueuse soit à un atome de carbone (C1), soit à deux (C2). Deux articles serviront de référence pour une comparaison avec les résultats des simulations effectuées par M2C2 considérant deux atomes de carbone: l'article de Deguillaume et al. (2004) qui utilise la chimie des C1 et l'article d'Ervens et al. (2003a) qui lui utilise la chimie des C2.

3.4.1. CONDITIONS INITIALES DES SIMULATIONS

L'initialisation des concentrations chimiques utilisées dans M2C2 est indiquée dans le **Tableau 20**. Les valeurs initiales à la fois en phases gazeuse et aqueuse ont été précédemment publiées dans l'article d'Ervens et al. (2003a) et correspondent à trois situations environnementales: urbaine, rurale et marine. Ces scénarios chimiques permettent de considérer un mécanisme chimique en phase aqueuse et en phase gazeuse réduit aux molécules inorganiques considérées et aux composés organiques à deux atomes de carbone. Les principales différences entre ces scénarios sont la charge en matière organique bien plus importante dans le cas urbain, modérée dans le cas rural et très faible dans le cas marin. De plus, les concentrations importantes de NO_x gazeux (**Tableau 20** et **Tableau 21**) et de fer aqueux dans le cas urbain vont avoir pour effet de perturber les évolutions de la matière organique en modifiant le bilan des radicaux.

Espèces chimiques	Concentrations en phase gazeuse (g) (ppb) et en phase aqueuse (aq) (M) pour les trois scénarios		
	Urbain	Rural	Marin
H ₂ O (g)	2 10 ⁷	3 10 ⁷	3 10 ⁷
O ₂ (g)	2 10 ⁸	2 10 ⁸	2 10 ⁸
N ₂ (g)	7.8 10 ⁸	7.8 10 ⁸	7.8 10 ⁸
NO ₂ (g)	4.5	1.5	0.1
HNO ₃ (g)	1	0.3	0.15
CH ₄ (g)	1700	1700	1700
H ₂ O ₂ (g)	1	0.001	0.001
H ₂ (g)	500	500	500
CO (g)	300	150	140
O ₃ (g)	90	40	30
HCl (g)	0.2	0.1	0.7
NH ₃ (g)	5	1.5	0.05
CO ₂ (g)	3.57 10 ⁵	3.57 10 ⁵	3.57 10 ⁵
SO ₂ (g)	5	1	0.1
CH ₂ O (g)	1	0.5	0.5
CH ₃ (OOH) (g)	0.01	0.01	0.01
CH ₃ (OH) (g)	5	2	0.8
C ₂ H ₄ (g)	1	0.5	0.1
C ₂ H ₆ (g)	2	1.5	0.5
CHOCHO (g)	0.1	0.1	0.01
CH ₃ CH ₂ (OH) (g)	1	0.24	2.4 10 ⁻³
CH ₃ CO(OOH) (g)	0.001	0.001	0.001
CH ₃ CHO (g)	0.1	0.1	0.01
CH ₂ (OH)CHO (g)	0.1	0.1	0.01
PAN (g)	0.01	0.01	0.01
O ₂ (aq)	3 10 ⁻⁴	3 10 ⁻⁴	3 10 ⁻⁴
HCl (aq)	1 10 ⁻⁴	1 10 ⁻⁴	5.5 10 ⁻⁴
H ₂ SO ₄ (aq)	5.5 10 ⁻⁷	5.5 10 ⁻⁷	3.1 10 ⁻⁸
CHO(O ⁻)CHO(O ⁻) (aq)	5 10 ⁻⁶	5 10 ⁻⁷	5 10 ⁻⁸
Mn ³⁺ (aq)	2.5 10 ⁻⁷	2.5 10 ⁻⁸	1 10 ⁻⁹
Cu ²⁺ (aq)	2.5 10 ⁻⁷	2.5 10 ⁻⁸	2.5 10 ⁻⁹
Fe ³⁺ (aq)	5 10 ⁻⁶	5 10 ⁻⁷	5 10 ⁻⁸

Tableau 20: Initialisation chimique pour les différents scénarios considérés en phase gazeuse (g) (ppb) et aqueuse (aq) (M) dans le cas d'un mécanisme chimique à un atome de carbone (C1, en blanc) ainsi que les espèces chimiques nouvellement initialisées dans le cas d'un mécanisme à deux atomes de carbone (C2, en orange).

3.4. Validation du mécanisme des COV à 2 atomes de carbone

Espèces	Urbain	Rural	Marin
NO	1.0 10 ⁶	2.9 10 ⁵	2.8 10 ⁴
CO	9.0 10 ⁷	3.7 10 ⁶	8.5 10 ⁵
NH ₃	3.0 10 ⁶	9.1 10 ⁵	4.6 10 ⁵
SO ₂	3.3 10 ⁶	2.9 10 ⁵	7.9 10 ⁴
CH ₂ O	2.6 10 ⁵	3.0 10 ³	18
CH ₃ (OH)	1.2 10 ⁶	1.1 10 ⁴	0.6
C ₂ H ₄	2.6 10 ⁶	4.5 10 ⁴	45
C ₂ H ₆	1.5 10 ⁶	1.5 10 ⁴	8.9
CH ₃ CHO	5.9 10 ⁵	3.2 10 ³	10
CH ₂ (OH)CHO	5.9 10 ⁵	3.2 10 ³	10
CH ₃ CO(OH)	8.4 10 ⁴	3.4 10 ³	8.1 10 ²
CH ₃ CH ₂ (OH)	4.0 10 ⁶	3.7 10 ³	0.4

Tableau 21: Flux d'émission des composés chimiques en phase gazeuse (molec.cm⁻³.s⁻¹) issues d'Ervens et al. (2003a).

Espèces	Urbain	Rural	Marin
NO ₂	4.0 10 ⁻⁶	4.0 10 ⁻⁶	1.0 10 ⁻⁶
HNO ₃	2.5 10 ⁻⁵	2.0 10 ⁻⁵	5.0 10 ⁻⁶
N ₂ O ₅	2.0 10 ⁻⁵	2.0 10 ⁻⁵	5.0 10 ⁻⁶
H ₂ O ₂	1.0 10 ⁻⁵	1.0 10 ⁻⁵	5.0 10 ⁻⁶
CO	1.0 10 ⁻⁶	1.0 10 ⁻⁶	1.0 10 ⁻⁶
O ₃	4.0 10 ⁻⁶	4.0 10 ⁻⁶	4.0 10 ⁻⁷
HCl	1.0 10 ⁻⁵	1.0 10 ⁻⁵	5.0 10 ⁻⁶
NH ₃	1.0 10 ⁻⁵	1.0 10 ⁻⁵	1.0 10 ⁻⁵
SO ₂	1.0 10 ⁻⁵	1.0 10 ⁻⁵	5.0 10 ⁻⁶
H ₂ SO ₄	2.0 10 ⁻⁵	2.0 10 ⁻⁵	5.0 10 ⁻⁶
CH ₂ O	1.0 10 ⁻⁵	1.0 10 ⁻⁵	5.0 10 ⁻⁶
CH ₃ (OOH)	5.0 10 ⁻⁶	5.0 10 ⁻⁶	5.0 10 ⁻⁶
CHO(OH)	1.0 10 ⁻⁵	1.0 10 ⁻⁵	5.0 10 ⁻⁶
CH ₃ (OH)	1.0 10 ⁻⁵	1.0 10 ⁻⁵	1.0 10 ⁻⁵
CH ₃ CH ₂ (OH)	5.0 10 ⁻⁶	5.0 10 ⁻⁶	5.0 10 ⁻⁶

Tableau 22: Vitesses de dépôts des composés chimiques en phase gazeuse (s⁻¹) issues d'Ervens et al. (2003a).

Le flux actinique choisi pour des conditions d'ensoleillement maximal par Ervens et al. (2003a) (51°N, 2°E, le 21 Juin) est légèrement différent de celui utilisé par Deguillaume et al. (2004) et peut être à l'origine d'écarts sur les concentrations d'espèces chimiques. En effet, l'algorithme de calcul du flux actinique a été mis à jour avec la version du modèle TUV 4.4 de Madronich et Flocke (1999) (<http://cprm.acd.ucar.edu/Models/TUV/index.shtml>). Le **Tableau 23** présente les nouvelles valeurs de taux J (s⁻¹) pour les réactions de photolyse calculées à midi dans M2C2. L'augmentation du flux actinique (20% au maximum) se traduit par des valeurs de constantes réactionnelles supérieures à celles calculées par Deguillaume et al. (2004).

Réactions de photolyse	Deguillaume et al. (2004) Mécanisme C1	Ce travail Mécanisme C2	Ecart (%)
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet + \text{H}^+$	$6.41 \cdot 10^{-6}$	$7.75 \cdot 10^{-6}$	17
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet$	$5.63 \cdot 10^{-3}$	$6.38 \cdot 10^{-3}$	12
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\bullet + \text{OH}^-$	$7.52 \cdot 10^{-3}$	$8.62 \cdot 10^{-3}$	13
$\text{Fe}(\text{SO}_4)^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{\bullet-}$	$4.51 \cdot 10^{-5}$	$5.18 \cdot 10^{-5}$	13
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$	-	$8.40 \cdot 10^{-2}$	-
$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$	-	$1.95 \cdot 10^{-2}$	-
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$2.87 \cdot 10^{-4}$	$3.40 \cdot 10^{-4}$	16
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{HO}^\bullet$	$4.69 \cdot 10^{-6}$	$5.59 \cdot 10^{-6}$	16
$\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{HO}^\bullet$	$1.66 \cdot 10^{-4}$	$2.00 \cdot 10^{-4}$	17
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}^\bullet + \text{OH}^-$	$2.94 \cdot 10^{-7}$	$3.50 \cdot 10^{-7}$	16
$\text{NO}_3^\bullet \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$4.25 \cdot 10^{-2}$	$4.97 \cdot 10^{-2}$	14
$\text{CH}_2(\text{OOH})(\text{OH}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCOOH} + \text{HO}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$	$8.31 \cdot 10^{-6}$	$9.83 \cdot 10^{-6}$	15
$\text{CH}_3(\text{OOH}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}^\bullet + \text{HO}_2^\bullet$	$8.31 \cdot 10^{-6}$	$9.83 \cdot 10^{-6}$	15

Tableau 23: Comparaison des taux de photolyse J (s^{-1}) pour les réactions photochimiques en phase aqueuse considérées dans M2C2 (valeurs calculées à midi).

Dans la suite de cette étude, les figures (Figures 31 à 41) présentent les évolutions temporelles de taux réactionnels et de concentrations sur les trois derniers jours de simulations après disparition du *spin-up* du modèle. Il s'agit du temps nécessaire au modèle pour atteindre l'équilibre chimique.

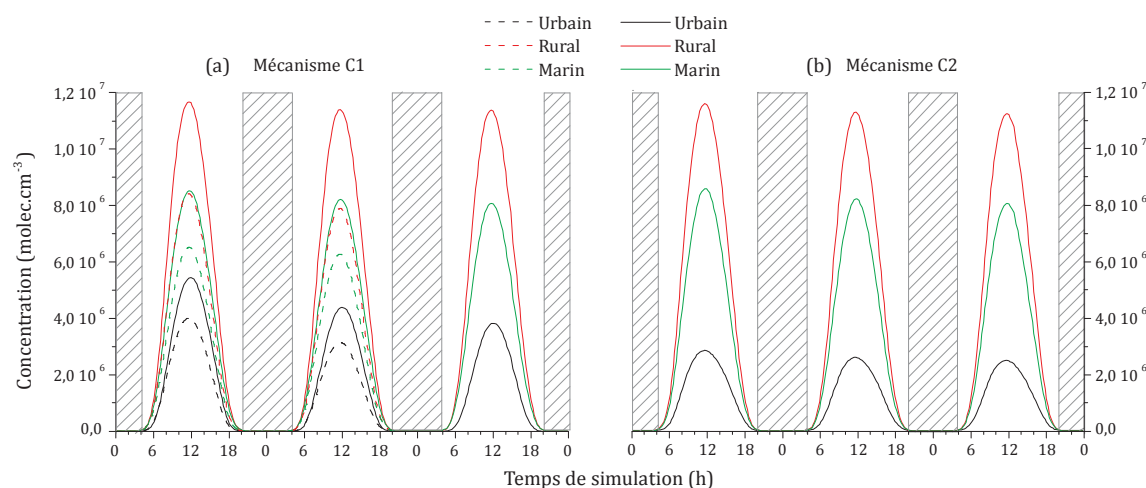


Figure 31: Evolution temporelle des concentrations du radical HO^\bullet en phase gazeuse dans le cas des mécanismes C1 (a) et C2 (b), avec mise à jour des flux actiniques pour différents scénarios chimiques (urbain, rural et marin). Les traits en pointillés indiquent les anciennes valeurs de concentrations obtenues par Deguillaume et al. (2004).

La Figure 31 montre les concentrations gazeuses en radical HO^\bullet , particulièrement sensibles aux conditions d'ensoleillement et aux espèces carbonées pour les différents scénarios utilisés. On observe que la mise à jour des taux de photolyse avec la nouvelle version du code TUV, modifie les niveaux de concentration diurne en HO^\bullet gazeux presque d'un facteur de 30% entre

3.4. Validation du mécanisme des COV à 2 atomes de carbone

les résultats de la publication de Deguillaume et al. (2004) et de ce travail. Par contre, si l'on compare les courbes en traits pleins obtenus par M2C2 avec les mécanismes en C1 et C2 respectivement, seul le cas urbain présente des contrastes marqués. Ces conclusions ne s'appliquent pas aux teneurs en HO• aqueux comme le montre la **Figure 32**, sauf dans le cas marin.

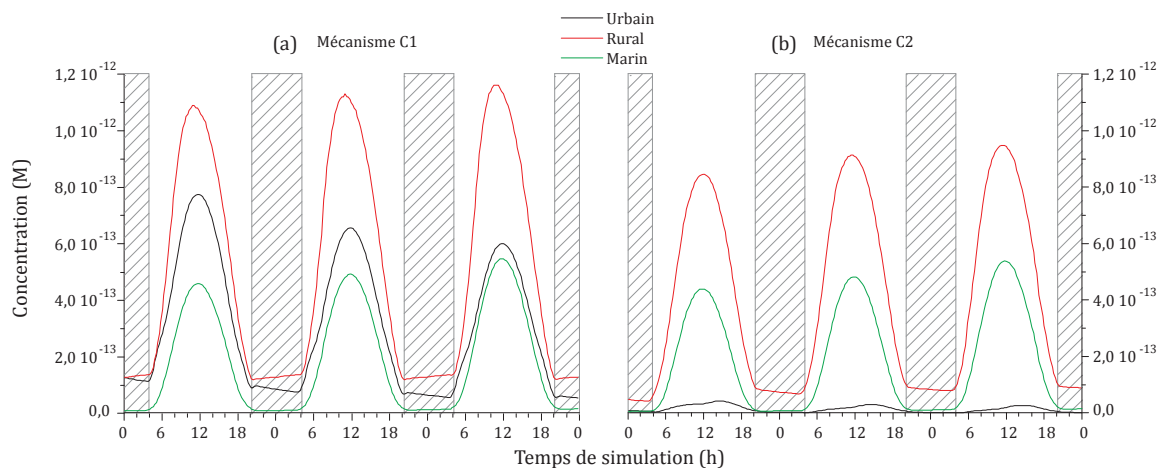


Figure 32: Evolutions temporelles des concentrations chimiques du radical HO• en phase aqueuse pour différents scénarios dans le cas d'une chimie organique en C1 (a) et C2 (b).

En effet, pour des conditions marines avec de faibles concentrations de composés organiques, de fer et de forte concentration de chlore, la production de HO• est contrôlée par le transfert de masse depuis la phase gazeuse, la photolyse de H₂O₂ et, en moindre mesure, par la réaction entre l'ozone et le radical HO₂•. Pour ce scénario, quatre puits dominant: les réactions avec les H_xO_y (HO₂• et H₂O₂), l'équilibre HO• + Cl⁻ ↔ ClOH⁻ et les voies d'oxydation des composés organiques (COV). L'ajout de nouvelles espèces organiques oxydables par le radical HO• ne favorise pas ce puits par les COV qui dépend principalement de l'oxydation de CH₂O total (*i.e.* la somme de la forme hydratée et non-hydratée du formaldéhyde) et de CHO(OH). L'ajout de molécules organiques en C2 conduit à augmenter les puits associés au radical hydroxyle dans le cas des scénarios urbain et rural; ceci entraîne une consommation plus importante de ce radical et une diminution de la concentration en radical HO•.

La **Figure 33** montre que l'ajout d'une chimie organique à deux atomes de carbone modifie légèrement la concentration du radical NO₃• uniquement dans le cas urbain c'est-à-dire dans un scénario chargé en NO_x. Les différences sont les plus fortes le jour en raison de puits supplémentaires par l'ajout de matière organique.

Les différences observées dans les initialisations des composés entre les scénarios urbain et rural sont nettement moins importantes que celles observées entre les scénarios urbain et marin, ce dernier étant considéré comme un cas « propre » (charge en organiques et en NO_x faibles, **Tableau 20**). Le scénario rural s'apparente à un cas intermédiaire avec des initialisations et des émissions modérées en matière organique. L'évaluation de l'impact de l'ajout de composés organiques dans le système chimique de la gouttelette nous amène à nous concentrer sur le scénario urbain, qui comporte la charge en organiques et en métaux (sources majeures de radicaux) la plus importante de tous les scénarios.

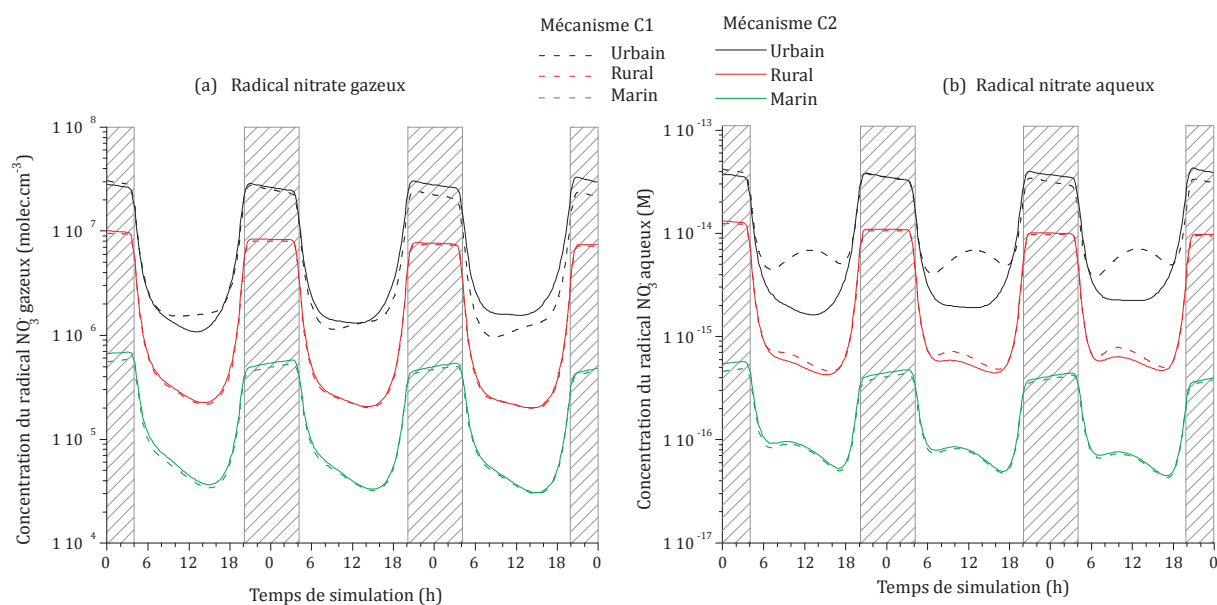


Figure 33: Evolutions temporelles des concentrations gazeuse (a) et aqueuse (b) du radical NO_3 • pour différents scénarios dans le cas d'une chimie organique C1 (en traits pointillés) et C2 (en traits pleins).

3.4.2. ÉTUDE DU SCENARIO URBAIN

Ce cas idéalisé est celui qui montre d'une part, l'écart maximal sur les concentrations en radical HO^\bullet entre une chimie C1 et C2: 40% en phase gazeuse (**Figure 31**) et 100% en phase aqueuse (**Figure 32**). Ce scénario pollué est le siège d'une compétition entre les voies de production du radical HO^\bullet via H_2O_2 et les métaux de transition et les voies de destruction par les composés organiques et les métaux de transition.

Dans la configuration de ce scénario urbain, les radicaux NO_3^\bullet en phase aqueuse produisent de l'acide nitrique, HNO_3 , efficacement photolysé de jour, et formant des radicaux HO^\bullet . Ce sont ces radicaux dont l'évolution est analysée en détail maintenant.

La **Figure 34** présente les flux de production et de destruction du radical HO^\bullet en phase aqueuse par diverses réactions et transfert de masse. Elle va permettre d'analyser les observations sur les niveaux contrastés de HO^\bullet en phase aqueuse obtenues précédemment pour les deux cas C1 et C2 (**Figure 32**).

3.4. Validation du mécanisme des COV à 2 atomes de carbone

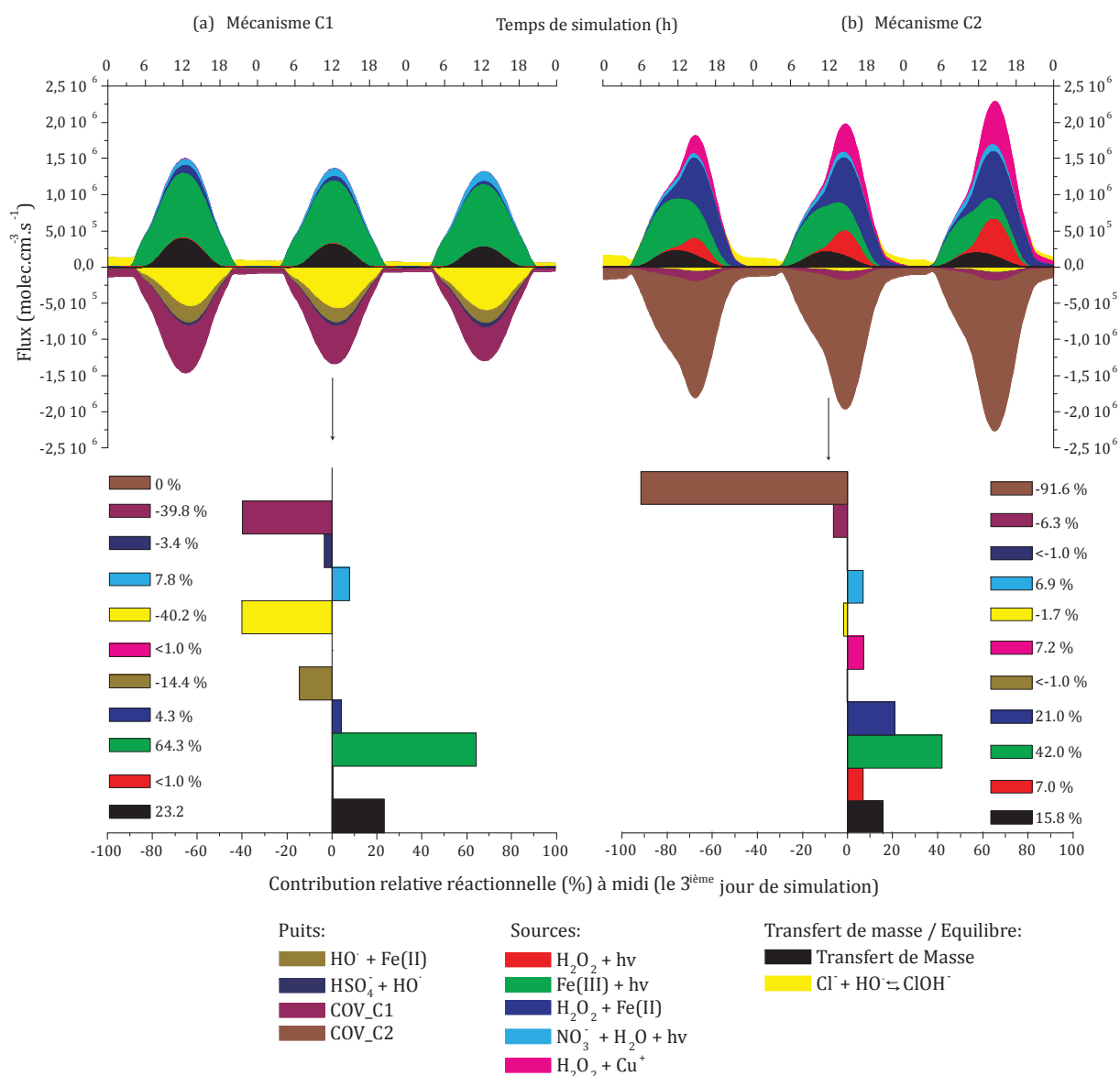


Figure 34: Sources et puits majoritaires pour le radical HO• en phase aqueuse dans le cas d'un scénario urbain, dans le cas d'une chimie en C1 (a), en C2 (b) en fonction du temps (partie supérieure). Détails des contributions relatives des sources et des puits en % à midi le 3^{ème} jour (partie inférieure).

La **Figure 34** montre que les évolutions diurnes des flux de HO• sont perturbées par ajout de composés organiques. Elles sont le résultat de la réactivité du fer particulièrement sensible à la présence d'espèces organiques. On observe également une augmentation de l'intensité des flux de HO• en phase aqueuse avec le temps, avec une contribution sur les puits de HO• par réaction avec les C2 jusqu'à 91.6% à midi le 3^{ème} jour.

Les sources de radical HO• dans le cas C2 sont plus variées. Elles sont essentiellement liées aux H_xO_y qui réagissent avec les métaux (H₂O₂ + Fe(II)/Cu⁺), sont photolysés (H₂O₂ + hv), à la photolyse complexes de Fe(III) et au transfert de masse. La photolyse directe du Fe(III) devient moins importante en C2 qu'en C1.

La source de HO• par l'équilibre avec le chlore reste importante la nuit dans les deux cas. En revanche, cette réaction devient un puits le jour important en C1 (40,2%) mais très faible en C2

(1,7%). Ceci est également vrai pour la réaction du Fe(II) avec le radical HO• (14,4% pour la simulation C1 contre moins de 1% pour le cas C2).

Les sources et puits principaux du radical hydroxyle du mécanisme M2C2 ont été comparés avec ceux issus de la version publiée à deux atomes de carbone « C2 » du mécanisme CAPRAM (Ervens et al., 2003a). Les sources principales de ce radical sont identiques dans les deux mécanismes. Il s'agit de la photolyse du Fe(III), de la réaction de Fenton, du transfert de masse, de la photolyse du peroxyde d'hydrogène et de la photolyse de l'ion nitrate. Néanmoins, la contribution relative de ces sources diffère selon le mécanisme. Ces écarts proviennent des mises à jour sur la chimie des métaux de transition qui n'ont pas été incluses dans la version 2.4 du mécanisme CAPRAM publié en 2003 et updaté depuis. Par exemple, la constante cinétique de la réaction de Fenton a été revue: 76 M/s initialement (Walling, 1975) contre 52 M/s (Kremer, 2003). La formation de complexes fer – oxalate et leur photolyse ne sont également pas pris en compte dans Ervens et al. (2003a). Ces voies réactionnelles peuvent être à l'origine de biais importants sur la concentration des radicaux et des COV comme nous l'avons montré dans la section 3.2.

Les différences les plus marquées entre ces deux mécanismes apparaissent au niveau des puits du radical hydroxyle. A l'inverse du mécanisme M2C2 (**Figure 34**), Ervens et al. (2003a) estime que l'oxydation des COV en C1 (principalement du formaldéhyde) par le radical hydroxyle est le puits majoritaire devant l'oxydation des COV en C2 (principalement de l'acide oxalique). Ces écarts observés relèvent des mises à jour effectuées dans M2C2 sur les constantes cinétiques et sur les produits réactionnels des composés organiques à deux atomes de carbone disponible dans la littérature depuis la publication de la version 2.4 du CAPRAM (section 3.3). En conclusion, les différences sur les puits et sources du radical hydroxyle entre ces deux mécanismes s'expliquent par la chimie des COV utilisée. Nous allons par conséquent étudier son influence sur la chimie des métaux et des H_xO_y dans la section 3.4.3, puis les voies d'oxydation principales des COV en C2 dans la section 3.4.4.

3.4.3. INFLUENCE DES COV SUR LA CHIMIE DES H_xO_y ET DU FER

Les écarts observés précédemment sur les sources du radical HO•, bien plus nombreuses quand on considère les C2, justifient de regarder plus en détail les sources et les puits pour le peroxyde d'hydrogène. Ce composé peut intervenir dans la chimie des radicaux hydroxyles notamment par photolyse directe et par réaction de Fenton.

3.4. Validation du mécanisme des COV à 2 atomes de carbone

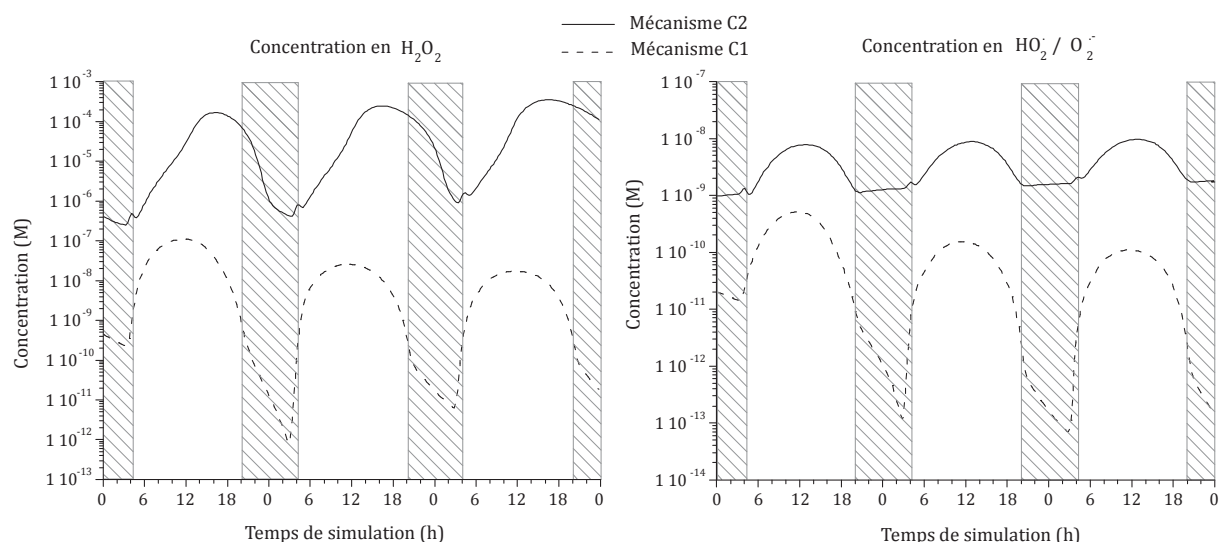


Figure 35: Évolutions temporelles de H₂O₂ et de HO₂^{*}/O₂^{*} en phase aqueuse dans le cas d'un scénario urbain pour une chimie C1 (traits pointillés) et C2 (traits pleins).

La **Figure 35** présente les évolutions temporelles de la teneur en peroxyde d'hydrogène et en radicaux HO₂^{*}/O₂^{*}, qui sont bien plus fortes pour le mécanisme en C2 par rapport à celui en C1. En C2, les concentrations en H₂O₂ sont plus élevées car elles sont corrélées à la quantité plus importante de HO₂^{*} issue de l'oxydation des composés organiques à deux atomes de carbone.

Dans les deux cas, les concentrations en H₂O₂ restent faibles car en scénario urbain, le H₂O₂ est en permanence consommé par oxydation en phase aqueuse par le SO₂ émis en grande quantité et se transformant en acide sulfurique.

Pour entrer dans le détail de la réactivité de H₂O₂ en phase aqueuse en fonction du nombre d'atomes de carbone, la **Figure 36** donne le bilan des voies réactionnelles de ses sources et de ses puits. Comme pour HO^{*}, on observe des productions beaucoup plus fortes et en augmentation dans le temps pour le cas des C2. On note également que de nouveaux puits apparaissent de façon significative pour les C2.

L'ajout de nouveaux composés organiques en C2 favorisent l'augmentation de la concentration en HO₂^{*}/O₂^{*}. Cette espèce réagit rapidement avec les métaux présents dans le système (fer et cuivre) pour former du H₂O₂. Sa concentration augmente et il peut se photolyser agissant ainsi comme une source de HO^{*} (**Figure 34**).

Les sources de H₂O₂ sont perturbées par l'introduction des C2. La complexation du fer par l'acide oxalique (**Figure 37**) entraîne une diminution de la contribution de la réaction entre le Fe(II) et HO₂^{*}/O₂^{*} dans le cas en C2 (12.6% dans le cas C2 en comparaison des 46,5% dans le cas C1). La contribution du cuivre dans la production de H₂O₂ devient significative. L'introduction des C2 influence le transfert de masse de H₂O₂. En C2, le transfert de masse agit comme un puits lorsque les flux de production *via* les réactions HO₂^{*} / O₂^{*} + TMI sont maximaux. Lorsque l'intensité du flux actinique décline en fin de journée, la production de HO₂^{*}/O₂^{*} à travers les voies d'oxydation de la matière organique diminue, réduisant ainsi la production de H₂O₂. Pour compenser cette perte de production de H₂O₂ par les réactions entre HO₂^{*}/O₂^{*} et les métaux, le transfert de masse agit alors comme une source de H₂O₂ en phase aqueuse.

Nous avons vu que l'évolution de la concentration de H_2O_2 dans le cas C2 est étroitement liée à la chimie des métaux. Le fer, notamment, intervient à la fois comme une voie importante de destruction et/ou de production pour des composés clés que sont le radical $HO\cdot$ et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

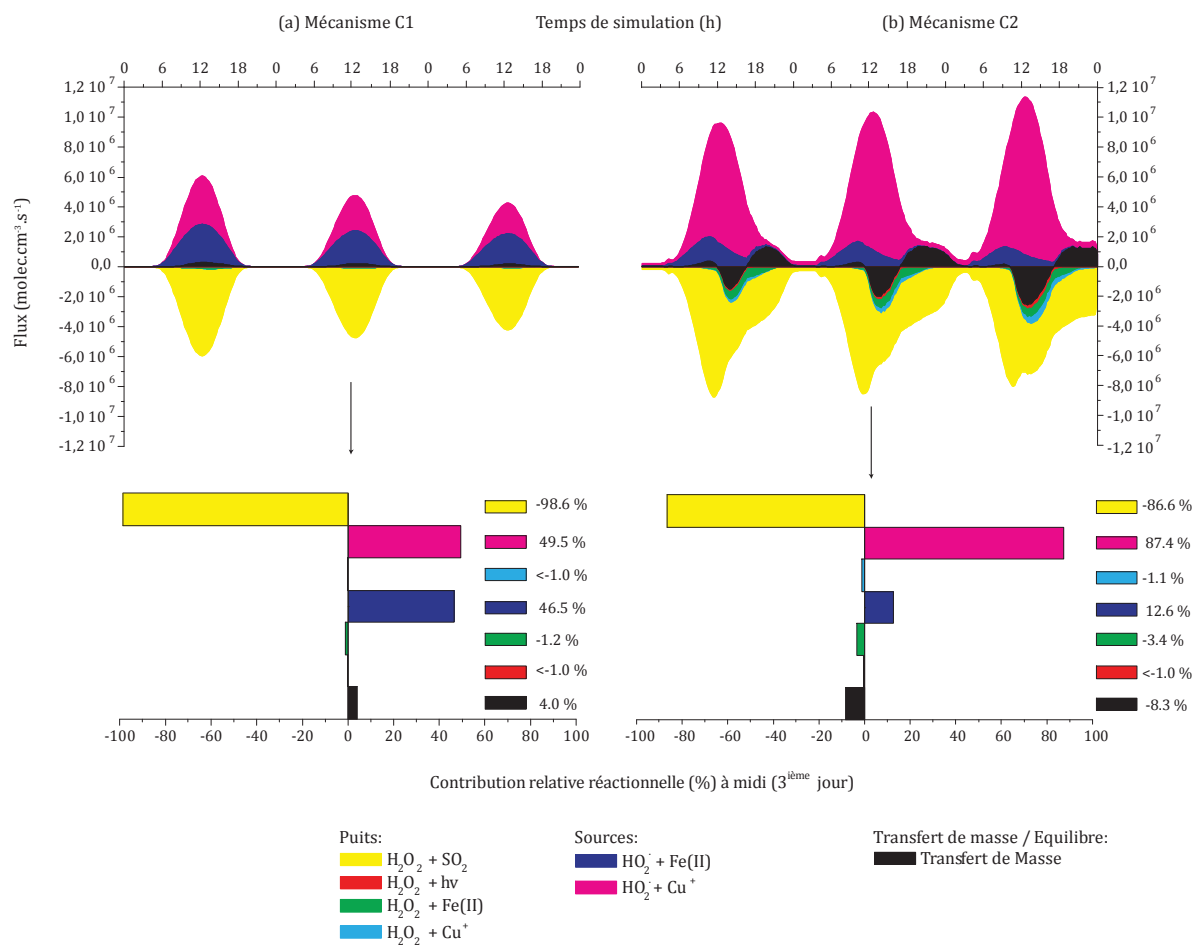


Figure 36: Sources et des puits majoritaires de H_2O_2 en phase aqueuse dans le cas d'un scénario urbain, dans le cas d'une chimie en C1 (a), en C2 (b) en fonction du temps (partie supérieure). Détails des contributions relatives des sources et des puits en % à midi le 3^{ième} jour (partie inférieure).

3.4. Validation du mécanisme des COV à 2 atomes de carbone

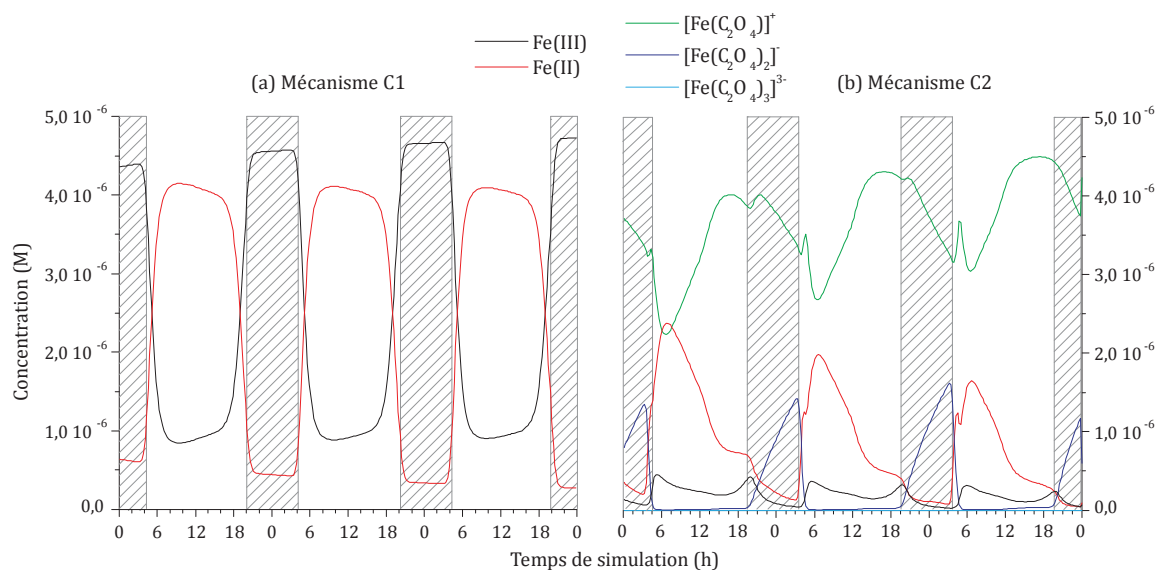


Figure 37: Evolution des concentrations (M) du fer en phase aqueuse sous ses différentes formes chimiques pour les cas C1 à gauche et C2 à droite.

En C1, sur la **Figure 37**, on observe un cycle diurne Fe(II)/Fe(III) lié à la photolyse des complexes aqueux de Fe(III), comme expliqué par Deguillaume et al. (2004). Cette photolyse est la source principale de radicaux HO• (**Figure 38**).

En C2, la situation se complique avec l'apparition de l'agent complexant du fer (**Figure 37**), l'oxalate, aux dépens des complexes aqueux « fer - hydroxyle ». L'évolution de la concentration en oxalate total en fonction du temps est fournie en **Figure 38** et se compare relativement bien avec les résultats obtenus par Ervens et al. (2003a).

Dans nos simulations de scénario urbain, le pH est particulièrement acide (≈ 2.3) et impose la prépondérance du complexe à une molécule d'oxalate, le $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ (**Figure 37**). Ce complexe s'accumule au cours du temps car il n'est pas photolysé contrairement aux autres complexes de fer - oxalate.

En conséquence, le fer, moins disponible en C2, sous son degré d'oxydation +III, ne participe plus aussi activement à la production du radical HO• (**Figure 34**). D'autres voies prennent alors le relais sur la production de HO•: le Fe(II) issu des processus de photolyse des complexes fer - oxalate par la réaction avec H_2O_2 ; la photolyse de H_2O_2 , la photolyse de la forme basique de l'acide nitrique (NO_3^-) et la réaction entre H_2O_2 et Cu^+ . Les fortes concentrations de H_2O_2 (**Figure 36**) expliquent l'importante participation de cette espèce sur l'évolution de la concentration du radical HO• dans le cas en C2. En effet, l'oxydation des composés organiques produit en phase aqueuse des radicaux $\text{HO}_2^\bullet/\text{O}_2^{\bullet-}$ qui forment, *via* les métaux de transition, du H_2O_2 .

Le fer perturbe, même en étant complexé, le système chimique aqueux. Cette espèce interagit fortement sur le cycle des H_xO_y et sur les voies d'oxydation de la matière organique. Il est donc nécessaire de caractériser les COV en phase aqueuse.

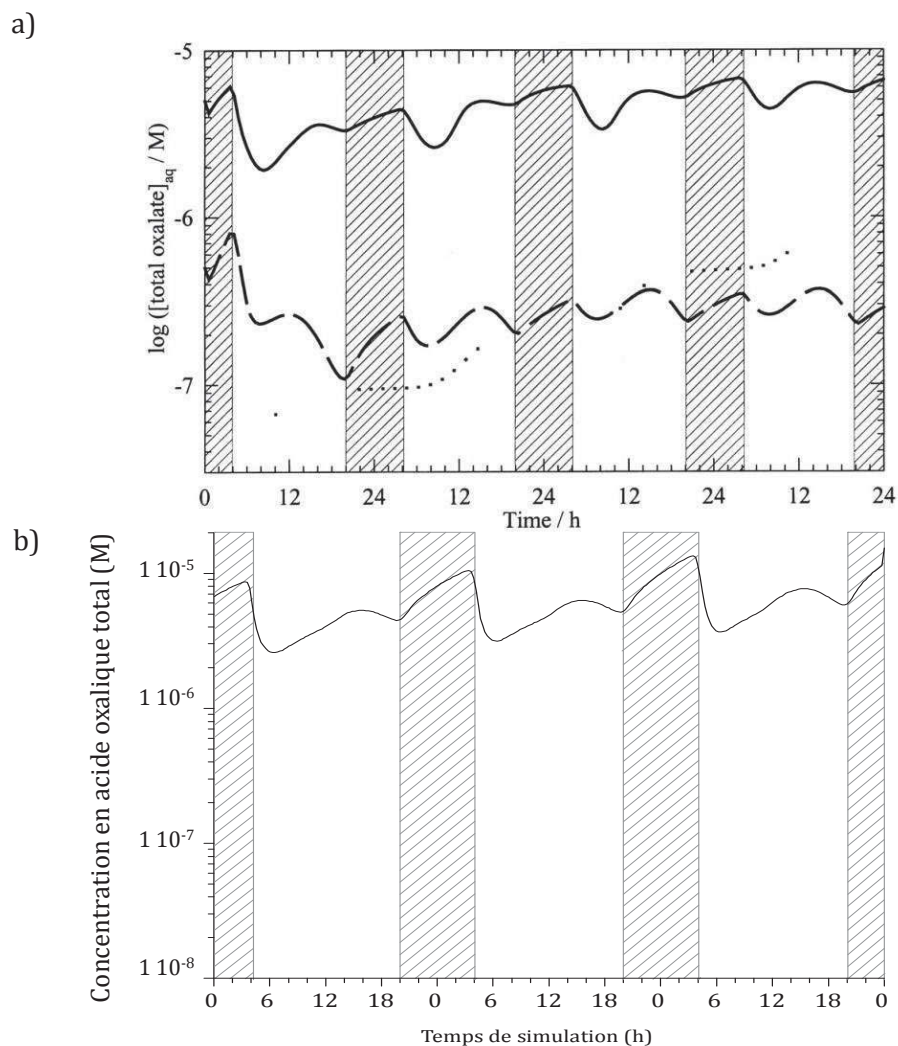


Figure 38: Evolution temporelle de la concentration en phase aqueuse de l'acide oxalique, a) d'après Ervens et al. (2003a) en traits pleins (scénario urbain), en tirets (scénario rural) et en pointillés (scénario marin), b) d'après nos résultats obtenus pour l'acide oxalique total (*i.e.* à l'état libre et complexé par le fer) dans le cas d'un scénario urbain.

3.4.4. ETUDE DE L'OXYDATION DES COV EN PHASE AQUEUSE

Pour rappel, le mécanisme d'oxydation des C2 est schématisé à nouveau ici (**Figure 39**). Par souci de clarté, les radicaux peroxydes n'ont pas été indiqués sur le schéma ni la réactivité des hydroperoxydes.

L'ajout supplémentaire d'espèces organiques oxydables en C2 entraîne l'augmentation du puits de HO• par les voies radicalaires organiques (**Figure 34**). Ce puits par les C2 (**Figure 40**) est dominé par l'oxydation du glyoxal (CHOCHO), du glycolaldéhyde (CH₂(OH)CHO), de l'acide glyoxylique (CH(OH)₂CO(OH)) et en moindre mesure de l'acide glycolique (CH₂(OH)CO(OH)), de l'éthylène glycol (CH₂(OH)CH₂(OH)) et d'éthanol (CH₃CH₂(OH)). L'oxydation des autres espèces organiques est négligeable en tant que puits de HO•.

3.4. Validation du mécanisme des COV à 2 atomes de carbone

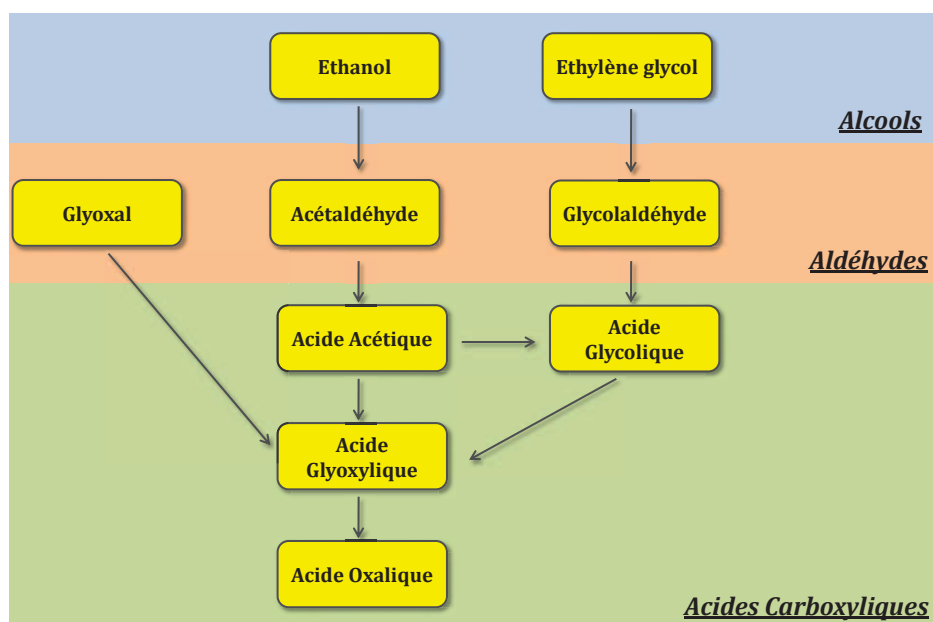


Figure 39: Schéma simplifié du mécanisme d'oxydation des composés organiques à deux atomes de carbone dans M2C2; un cadre jaune indique un transfert de masse depuis la phase gaz.

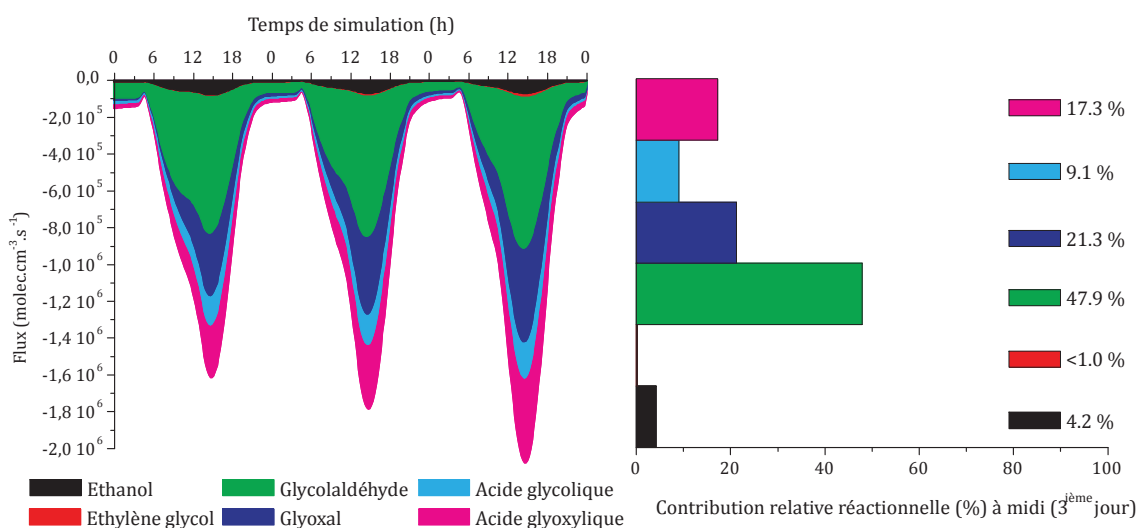


Figure 40: Participation en fonction du temps des espèces organiques à deux atomes de carbone au puits COV_C2 pour le radical HO• décrit dans la Figure 34.

La **Figure 41a** présente les évolutions temporelles des concentrations en phase aqueuse de différentes espèces organiques regroupées en famille (alcools, aldéhydes et acides carboxyliques). Cette section discute également les voies de production et de destruction de ces espèces chimiques au cours de la simulation et comment ces différentes familles sont reliées entre elles.

Dans le cas des alcools (**Figure 41a.1**), les deux espèces majoritaires sont l'éthanol suivi du méthanol. L'éthylène glycol présente des concentrations beaucoup plus faibles (d'un facteur 10 environ). L'évolution temporelle de leur concentration en phase aqueuse dépend du transfert de masse et également de leur production/destruction par réactivité dans l'eau. Pour les alcools, leur réactivité est un puits car il n'existe pas de sources chimiques de ces espèces.

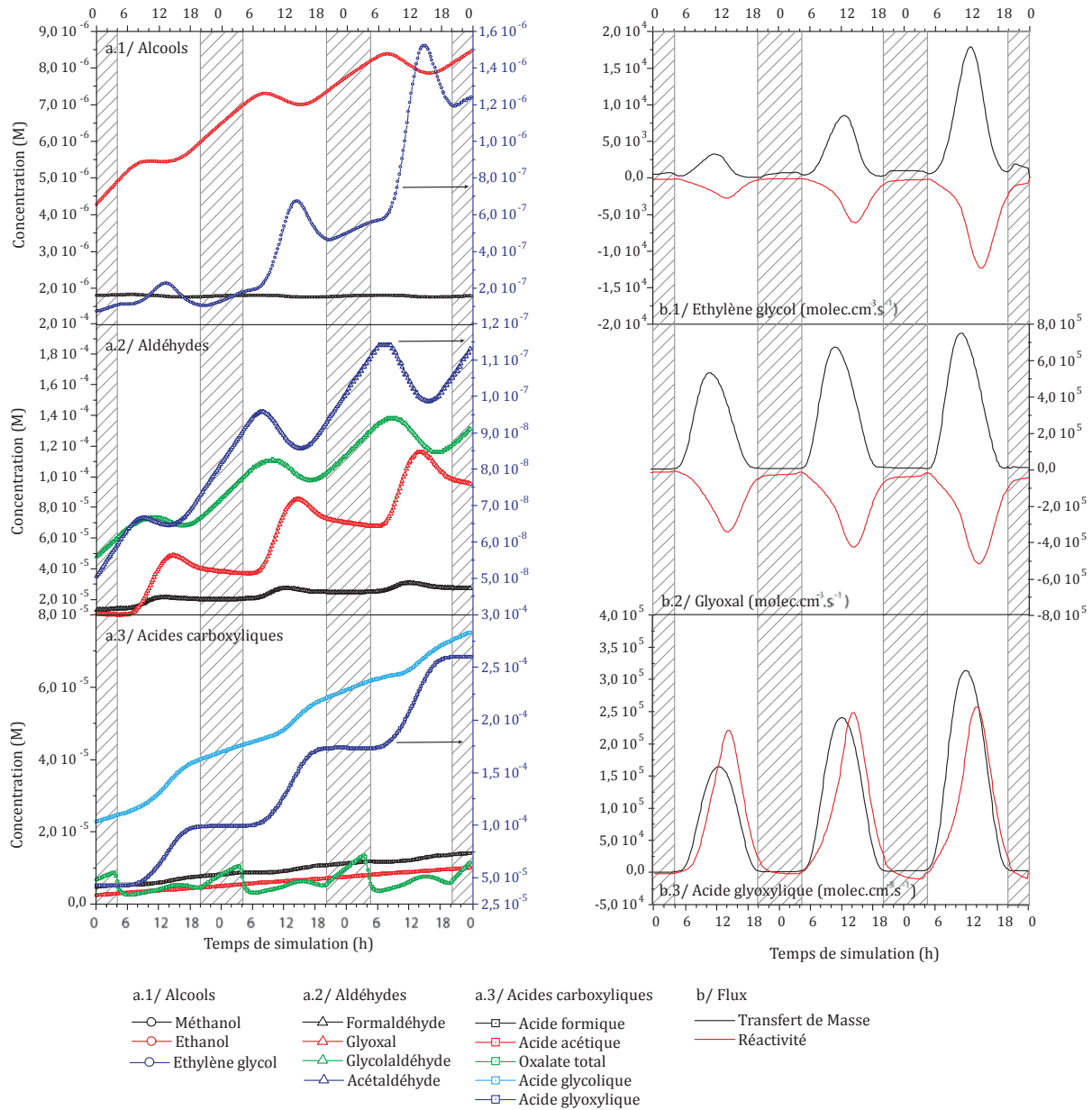


Figure 41: Evolutions temporelles des concentrations en phase aqueuse des différents alcools, aldéhydes et acides carboxyliques (M) pour le scénario urbain et une chimie C2 (a). Les flux de production et de destruction (molec.cm³.s⁻¹) de trois espèces (éthylène glycol, glyoxal et acide glyoxylique) en fonction du temps sont également présentés (b).

Dans le cas de l'éthanol, cette espèce primaire est très soluble ($H = 200 \text{ M.atm}^{-1}$, Snider et Dawson, 1985) et par conséquent son transfert de masse depuis la phase gazeuse est la source principale dans l'eau. Cette espèce est dégradée par les oxydants présents, majoritairement par le radical HO•, expliquant ainsi la diminution de sa concentration le jour. Par ailleurs, l'éthanol est émis en grande quantité dans la phase gazeuse (taux d'émission de $4,0 \cdot 10^6 \text{ molec.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$). Par conséquent, ce composé en phase gaz s'accumule ce qui explique l'augmentation de sa concentration dans l'eau.

Pour le méthanol tout comme pour l'éthanol sa source principale en phase aqueuse provient principalement du transfert de masse. Toutefois, les émissions de ce composé en phase aqueuse sont inférieures à celle de l'éthanol ($1,2 \cdot 10^6 \text{ molec.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) et son dépôt sec est beaucoup plus

3.4. Validation du mécanisme des COV à 2 atomes de carbone

important ($1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pour le méthanol contre $5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ pour l'éthanol). Ainsi, sa concentration en phase gazeuse diminue progressivement et sa concentration dans l'eau suit le même profil.

La concentration en phase aqueuse de méthanol est inférieure à celle de l'éthanol en raison d'un taux de dépôt plus important pour le méthanol et d'un taux d'émission plus important pour l'éthanol. Et ceci malgré une concentration initiale en phase gazeuse plus importante pour le méthanol devant l'éthanol (respectivement 5 et 1 ppb, **Tableau 20**).

Le cas de l'éthylène glycol est différent. Tout comme les autres alcools, ce composé en phase aqueuse est également issu d'un transfert de masse très efficace ($H = 4 \cdot 10^6 \text{ M.atm}^{-1}$, Bone et al., 1983). La **Figure 41b.1** présente les flux de production/destruction par réactivité chimique dans l'eau et par transfert en fonction du temps. Le transfert de masse est très efficace au cours du temps avec une variation diurne en raison de l'augmentation de la concentration de ce composé en phase gaz. Ce flux de production est contrebalancé par la réactivité en phase aqueuse avec une intensité plus faible. C'est pourquoi sa concentration augmente dans le temps.

Les aldéhydes sont des espèces intermédiaires dans les voies d'oxydation menant des alcools aux acides carboxyliques (**Figure 41a.2**). Ces espèces sont très solubles et s'hydratent instantanément lorsqu'elles sont transférées en phase aqueuse. Parmi les aldéhydes considérés dans M2C2, les plus abondants sont dans l'ordre le glycolaldéhyde, le glyoxal, le formaldéhyde et enfin l'acétaldéhyde. Quelle que soit l'espèce chimique considérée, leur concentration augmente dans le temps et l'on observe des variations diurnes marquées.

Le formaldéhyde et le glyoxal présentent des évolutions temporelles similaires, avec une forte augmentation de leurs concentrations le jour. Ces composés sont photo-produits en phase gazeuse lorsque la photochimie s'active et sont lessivés en phase aqueuse en raison de constantes de Henry élevées (respectivement $3.23 \cdot 10^3 \text{ M.atm}^{-1}$, Sander et al., 2006 et $4.2 \cdot 10^5 \text{ M.atm}^{-1}$, Ip et al., 2009). La **Figure 41b.2** présente les flux de production du glyoxal par transfert de masse et de destruction par réactivité chimique en phase aqueuse (avec $\text{HO}\cdot$). Le transfert de masse du glyoxal est très efficace et dérive de l'évolution de sa concentration en phase gaz. La concentration plus faible en formaldéhyde s'explique par sa constante de Henry plus faible et également par son dépôt sec considéré en phase gazeuse ($1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pour le formaldéhyde et supposé nul pour le glyoxal).

L'acétaldéhyde et le glycolaldéhyde montrent un comportement opposé au formaldéhyde et au glyoxal avec une décroissance des concentrations en phase aqueuse le jour. En effet, ces deux composés présentent des constantes cinétiques de dégradation par $\text{HO}\cdot$ plus élevées ($k = 1.2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ pour les formes hydratées). Par ailleurs, pour l'acétaldéhyde, sa constante de Henry effective est faible ($H^* = 12.9 \text{ M.atm}^{-1}$, Sander et al., 2006) donc sa source par transfert de masse est moins importante, expliquant ses faibles concentrations. La contribution de sa production par réaction chimique (oxydation de l'éthanol) devient alors significative. La nuit, la concentration de ces deux aldéhydes en phase aqueuse augmente car les puits par réactivité diminuent fortement et le transfert de masse devient très efficace en raison des émissions constantes de ces espèces en phase gazeuse.

L'analyse de la famille des aldéhydes indique que la concentration de ces composés est principalement contrôlée par le transfert de masse. Les sources chimiques de ces composés par l'oxydation des alcools semblent faibles (sauf pour l'acétaldéhyde dont la constante de Henry est faible).

Les acides carboxyliques s'accumulent au cours du temps en phase aqueuse (**Figure 41a.3**). Ces composés sont transférés de la phase gazeuse par transfert de masse et proviennent de l'oxydation des aldéhydes (par exemple, l'acétaldéhyde s'oxyde en acide acétique). Ces acides sont également liés les uns aux autres par réactivité en phase aqueuse. Ainsi, par exemple, l'acide acétique produit de l'acide glycolique qui s'oxyde en acide glyoxylique qui lui-même aboutit à l'acide oxalique (**Figure 39**).

L'acide formique est issu des voies d'oxydation du formaldéhyde, sa concentration aqueuse suit l'évolution de la concentration du formaldéhyde. On constate le même type de comportement pour l'acide acétique qui est relié à l'oxydation de l'acétaldéhyde. Le transfert de masse de ces deux acides est négligeable devant les sources par réactivité en phase aqueuse.

L'acide glycolique est produit en phase aqueuse principalement par l'oxydation de l'acétaldéhyde et sa destruction provient de sa réaction avec le radical HO• ($k = 3.6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et du transfert de masse ($H = 2.37 \cdot 10^4 \text{ M} \cdot \text{atm}^{-1}$, Ip et al., 2009). Ce composé s'accumule tout au long de la simulation et suit les variations temporelles du glycolaldéhyde.

L'acide glyoxylique s'accumule durant la simulation. La **Figure 41b.3** montre que la réactivité chimique en phase aqueuse est une source importante de ce composé, du même ordre de grandeur que le transfert de masse ($H^* = 9.0 \cdot 10^9 \text{ M} \cdot \text{atm}^{-1}$, Saxena et Hildemann, 1996). Par réactivité chimique, la voie principale de formation de cet acide est l'oxydation du glyoxal.

Enfin, le profil de l'oxalate est très différent des autres acides car il forme des complexes avec le fer. Son profil est donc très dépendant des concentrations en fer et du processus de photolyse. Sa source principale est l'oxydation de l'acide glyoxylique.

A l'inverse des alcools et des aldéhydes, l'évolution des acides carboxyliques est imposée par deux sources, l'une *via* leur réactivité chimique en phase aqueuse, l'autre *via* leur transfert de masse vers la phase aqueuse.

Nous avons montré à partir de l'étude détaillée d'un scénario académique urbain que la chimie des COV à deux atomes de carbone (C2) jouait un rôle important sur la chimie du nuage. En particulier, ces composés influent sur l'évolution temporelle du radical oxydant HO• en phase aqueuse à travers une modification importante de ses sources et de ses puits. D'une part, la formation de complexes fer - oxalate limitent le rôle du fer sur le pouvoir oxydant de la gouttelette. D'autre part, la dégradation des composés organiques à deux atomes de carbone est le puits principal du radical HO• en phase aqueuse. Par ailleurs, chacune des classes de composés organiques considérés suit un comportement particulier: les alcools, transférés en phase aqueuse ne contribuent que très faiblement, par oxydation, aux aldéhydes dissous. Ces derniers sont issus principalement de la phase gazeuse. Ils contribuent significativement à la quantité d'acides carboxyliques en phase aqueuse avec le même ordre de grandeur que le transfert de masse.

3.4. Validation du mécanisme des COV à 2 atomes de carbone

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse a porté sur la chimie multiphase et sur la réactivité des COV en phase aqueuse à l'aide du modèle M2C2. Elle présente une approche originale en tenant compte à la fois des aspects chimiques et microphysiques nécessaires à la description de la chimie des nuages. En s'appuyant sur le modèle M2C2 qui permet de décrire les processus chimiques multiphases et microphysiques en phase mixte, la thèse aborde trois points centraux:

- la validation des développements sur la microphysique en phase mixte;
- la calibration de la réactivité en phase aqueuse du modèle à partir d'expériences en laboratoire;
- la mise en place d'un mécanisme chimique explicite sur les COV à deux atomes de carbone, potentiels précurseurs à la formation d'AOS en phase condensée.

Les résultats sur les processus microphysiques en phase mixte ont permis une validation des développements réalisés par F. Champeau au cours de sa thèse. Pour cela, nous avons simulé une parcelle d'air nuageux peu précipitant, proche de celle issue des travaux d'Audiffren et al. (1998) en tenant compte des effets de chaleur latente et d'entraînement. Ce travail a nécessité de nombreux tests de sensibilité. Ils portent d'une part sur la validation des données des coefficients de rétention, souvent mal documentés en laboratoire et d'autre part, sur l'estimation de l'influence de la morphologie des cristaux de glace sur le lessivage de gaz troposphériques en particulier sur deux COV (l'acide formique et le formaldéhyde). Ainsi, nous avons démontré que la rétention des composés chimiques dans les cristaux de glace qui grossissent principalement par givrage des gouttelettes de nuage, est un processus important dans la redistribution des espèces en phase gazeuse. Nous avons observé également que les diamètres et les vitesses terminales de chute de la neige roulée sont plus importantes dans le cas des cristaux de forme complexe, entraînant une efficacité du givrage des gouttelettes de nuage plus élevée sur la neige roulée. Par ailleurs, une intensité du givrage plus élevée entraîne un dégazage des composés chimiques dissous dans l'eau liquide nuageuse plus important et réparti sur une gamme de températures plus faibles dans le cas des cristaux complexes.

Nous avons ensuite procédé à une confrontation du modèle M2C2 qui ne comportait au départ qu'une chimie des COV réduite à un seul atome de carbone et de l'acide oxalique, avec des mesures effectuées lors d'expériences d'irradiations d'échantillons d'eau synthétique (*i.e.* de composition chimique connue). Ce travail a permis de calibrer pour la première fois le mécanisme chimique de M2C2 avec des expériences réalisées en laboratoire. Il a mis en évidence la complexité du système H_xO_y /fer et les incertitudes associées, notamment en présence de matière organique. Ces premières études ont montré la nécessité, dans le cas considéré, de prendre en compte la photolyse du complexe fer/oxalate à un seul ligand $Fe(C_2O_4)^+$ et d'étudier expérimentalement la formation de complexes fer – acide formique en détail.

Après ces travaux de calibration, nous avons développé la chimie en phase aqueuse de M2C2 en ajoutant les voies d'oxydation des composés organiques à deux atomes de carbone. Cette partie a nécessité le recours à des hypothèses et à des analogies mécanistiques. Tout d'abord, les nouvelles données issues de la littérature ont permis de réévaluer les constantes cinétiques et les produits réactionnels proposés par la dernière version du mécanisme CAPRAM. Par exemple,

Conclusions et perspectives

la réactivité des hydroperoxydes considérée (photolyse directe, oxydation par les radicaux hydroxyles et le fer) tient compte de valeurs expérimentales récentes. Les radicaux peroxydes des acides carboxyliques sont maintenant dépendants du pH. En dernier lieu, le transfert de masse entre les phases gazeuse et aqueuse (constante de Henry et coefficient d'accommodation) a été mis à jour pour les COV en considérant les nouvelles bases de données disponibles.

Ce nouveau mécanisme a été testé sur un ensemble de scénarios académiques (urbain, rural et marin) pour analyser en détail le rôle des voies d'oxydation des COV en phase aqueuse sur les radicaux, le fer et la production d'acides organiques. Nous avons montré, dans le cas d'un scénario urbain, que les COV influent sur l'évolution temporelle du radical hydroxyle en phase aqueuse à travers une modification importante de ses sources et de ses puits. Le rôle des COV sur les radicaux hydroxyles est double. D'une part, ils peuvent complexer le fer, perturbant la spéciation des métaux, source potentielle du radical hydroxyle; d'autre part, leurs voies d'oxydation impliquent une consommation importante de ce radical. Nous avons également montré que chacune des classes de composés organiques considérés suit des comportements particuliers. Les alcools, transférés en phase aqueuse ne contribuent que très faiblement, par oxydation, aux aldéhydes dissous. Les aldéhydes sont issus principalement de la phase gazeuse. Enfin, les acides carboxyliques en phase aqueuse sont produits par oxydation des aldéhydes à un taux du même ordre de grandeur que celui de leur transfert de masse.

Ainsi, l'introduction d'une chimie à deux atomes de carbone dans le modèle M2C2 a permis d'améliorer les estimations des teneurs en radicaux. L'objectif ici était de proposer un schéma chimique traitant les COV de la façon la plus explicite possible dans les phases gazeuse et aqueuse, en exploitant au mieux les données cinétiques de laboratoire, en évaluant les techniques de simplification et de réduction par analyse de la réactivité des COV en phase aqueuse.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont également montré la capacité du modèle M2C2:

- à déterminer le rôle des processus microphysiques sur le bilan chimique du nuage;
- à évaluer les voies chimiques significatives soit dans le cas de scénarios académiques bien documentés, soit dans le cas de situations réelles;
- à effectuer des études de sensibilité sur des paramètres.

M2C2 peut, ainsi, jouer le rôle d'outil diagnostique pour guider l'expérimentation en laboratoire et en retour évaluer la pertinence des mécanismes chimiques et leurs constantes associées.

Pour la suite, ce travail ouvre de nouvelles voies de développements et d'utilisations du modèle:

- la méthodologie utilisée pour développer le nouveau mécanisme de M2C2 (réduction des réactions rapides, *lumping*, évaluation critique de la réactivité,...), servira de base pour introduire un mécanisme jusqu'à quatre atomes de carbone, limite actuelle de la connaissance de la chimie organique en phase aqueuse;
- ainsi complété avec ce mécanisme chimique exhaustif, M2C2 pourra être validé comme cela a été présenté dans cette thèse en utilisant des échantillons d'eau synthétique à irradier en laboratoire;
- parallèlement à ces échantillons artificiels, des prélèvements d'eau nuageuse sont effectués régulièrement au sommet du puy de Dôme (station pilote pour l'étude de la chimie des nuages). Ils pourront être irradiés ce qui permettra de tester le modèle dans

des conditions chimiques plus complexes mais aussi plus proches de la réalité atmosphérique;

- le modèle M2C2 complet avec une chimie organique à 4 atomes de carbone et couplé avec la microphysique du nuage pourra être utilisé pour simuler des événements nuageux réels caractérisés pour différentes masses d'air qui offriront des scénarios chimiques de niveau de pollution contrastée pour tester le champ d'application du modèle;
- à plus long terme, le modèle de chimie des nuages M2C2 servira de référence pour un module chimique adapté à des modèles de transport de plus grande échelle, notamment à échelle régionale. Ce travail est déjà en cours de développement pour des modèles comme MESO-NH et WRF-CHEM.

Le modèle M2C2 peut être utilisé afin de synthétiser les mesures en conditions expérimentales et *in situ* et d'établir des lois comportementales paramétrées selon la composition chimique des différentes phases du nuage mais également en fonction de ses propriétés microphysiques pour les inclure dans les modèles de transport de plus grande échelle.

In fine, l'outil numérique M2C2 constitue un appui important à l'intégration et à l'analyse des données recueillies en continu au sommet du puy de Dôme.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abbatt, J. P. D. (2003). Interactions of atmospheric trace gases with ice surfaces: adsorption and reaction. *Chem. Rev.*, 103(12), 4783-4800.
- Ackerman, T. P., K. N. Liou, F. P. J. Valero and L. Pfister (1988). Heating rates in tropical anvils. *J. Atmos. Sci.*, 45(10), 1606-1623.
- Alexander, B., R. J. Park, D. J. Jacob and S. Gong (2009). Transition metal-catalyzed oxidation of atmospheric sulfur: Global implications for the sulfur budget. *J. Geophys. Res.*, 114(D2), D02309.
- Altieri, K. E., A. G. Carlton, H. J. Lim, B. J. Turpin and S. P. Seitzinger (2006). Evidence for oligomer formation in clouds: Reactions of isoprene oxidation products. *Environ. Sci. Tech.*, 40(16), 4956-4960.
- Altieri, K. E., S. P. Seitzinger, A. G. Carlton, B. J. Turpin, G. C. Klein and A. G. Marshall (2008). Oligomers formed through in-cloud methylglyoxal reactions: Chemical composition, properties, and mechanisms investigated by ultra-high resolution FT-ICR mass spectrometry. *Atmos. Environ.*, 42(7), 1476-1490.
- Alvarado, A., E. C. Tuazon, S. M. Aschmann, J. Arey and R. Atkinson (1999). Products and mechanisms of the gas-phase reactions of OH radicals and O₃ with 2-methyl-3-buten-2-ol. *Atmos. Environ.*, 33(18), 2893-2905.
- Amato, P., F. Demeer, A. Melaouhi, S. Fontanella, A. S. Martin-Biesse, M. Sancelme, P. Laj and A. M. Delort (2007). A fate for organic acids, formaldehyde and methanol in cloud water: their biotransformation by micro-organisms. *Atmos. Chem. Phys.*, 7(15), 4159-4169.
- Amels, T., H. Elias, U. Götz, U. Steingens and K. J. Wannowius (1996). Kinetic investigation of the stability of peroxonitric acid and its reaction with sulfur(IV) in aqueous solution. *EUROTRAC*, 3(1).
- Andreani-Aksoyoglu, S., J. Keller, A. S. H. Prévôt, U. Baltensperger and J. Flemming (2008). Secondary aerosols in Switzerland and northern Italy: Modeling and sensitivity studies for summer 2003. *J. Geophys. Res.*, 113(D6), D06303.
- Atkinson, R. and W. P. L. Carter (1984). Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.*, 84(5), 437-470.
- Atkinson, R. (2000). Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmos. Environ.*, 34(12-14), 2063-2101.
- Atkinson, R. and J. Arey (2003). Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chem. Rev.*, 103(12), 4605-4638.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, J. Troe and IUPAC. Subcommittee (2006). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species. *Atmos. Chem. Phys.*, 6(11), 3625-4055.
- Audiffren, N., M. Renard, E. Buisson and N. Chaumerliac (1998). Deviations from the Henry's law equilibrium during cloud events: a numerical approach of the mass transfer between phases and its specific numerical effects. *Atmos. Res.*, 49(2), 139-161.
- Aumont, B., A. Jaeger-Voirol, B. Martin and G. Toupance (1996). Tests of some reduction hypotheses made in photochemical mechanisms. *Atmos. Environ.*, 30(12), 2061-2077.
- Aumont, B., S. Madronich, I. Bey and G. S. Tyndall (2000). Contribution of secondary VOC to the composition of aqueous atmospheric particles: A modeling approach. *J. Atmos. Chem.*, 35(1), 59-75.
- Aumont, B., S. Szopa and S. Madronich (2005). Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach. *Atmos. Chem. Phys.*, 5(9), 2497-2517.
- Bacher, C., G. S. Tyndall and J. J. Orlando (2001). The atmospheric chemistry of glycolaldehyde. *J. Atmos. Chem.*, 39(2), 171-189.

Références bibliographiques

- Baker, B., A. Guenther, J. Greenberg and R. Fall (2001). Canopy level fluxes of 2-methyl-3-buten-2-ol, acetone, and methanol by a portable relaxed eddy accumulation system. *Environ. Sci. Tech.*, 35(9), 1701-1708.
- Barth, M. C., A. L. Stuart and W. C. Skamarock (2001). Numerical simulations of the July 10, 1996, Stratospheric-Tropospheric Experiment: Radiation, Aerosols, and Ozone (STERAO)-Deep convection experiment storm: Redistribution of soluble tracers. *J. Geophys. Res.*, 106(D12), 12381-12400.
- Barth, M. C., S. Sillman, R. Hudman, M. Z. Jacobson, C. H. Kim, A. Monod and J. Liang (2003). Summary of the cloud chemistry modeling intercomparison: Photochemical box model simulation. *J. Geophys. Res.*, 108(D7), 4214.
- Barth, M. C., S. W. Kim, W. C. Skamarock, A. L. Stuart, K. E. Pickering and L. E. Ott (2007). Simulations of the redistribution of formaldehyde, formic acid, and peroxides in the 10 July 1996 Stratospheric-Tropospheric Experiment: Radiation, Aerosols, and Ozone deep convection storm. *J. Geophys. Res.*, 112(D13), D13310.
- Barthe, C., G. Molinié and J. P. Pinty (2005). Description and first results of an explicit electrical scheme in a 3D cloud resolving model. *Atmos. Res.*, 76(1-4), 95-113.
- Beard, K. V. and H. R. Pruppacher (1971). A wind tunnel investigation of the rate of evaporation of small water drops falling at terminal velocity in air. *J. Atmos. Sci.*, 28(8), 1455-1464.
- Behra, P. and L. Sigg (1990). Evidence for redox cycling of iron in atmospheric water droplets. *Nature*, 344, 419-421.
- Benkelberg, H. J. and P. Warneck (1995). Photodecomposition of iron(III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous solution: Wavelength dependence of OH and SO₄⁻ quantum yields. *J. Phys. Chem.*, 99(14), 5214-5221.
- Benson, S. W. (1976). *Thermochemical kinetics*. New York, John Wiley & Sons.
- Berdnikov, V. M., N. M. Bazhin, V. K. Fedorov and O. V. Poliakov (1972). Isomerization of the ethoxyl radical to the α -hydroxyethyl radical in aqueous solution. *Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, 13(986).
- Berry, E. X. and R. L. Reinhardt (1974a). An analysis of cloud drop growth by collection: Part I. Double distributions. *J. Atmos. Sci.*, 31(7), 1814-1824.
- Berry, E. X. and R. L. Reinhardt (1974b). An analysis of cloud drop growth by collection: Part II. Single initial distributions. *J. Atmos. Sci.*, 31(7), 1825-1831.
- Berry, E. X. and R. L. Reinhardt (1974c). An analysis of cloud drop growth by collection: Part III. Accretion and self-collection. *J. Atmos. Sci.*, 31(8), 2118-2126.
- Berry, E. X. and R. L. Reinhardt (1974d). An analysis of cloud drop growth by collection: Part IV. A new parameterization. *J. Atmos. Sci.*, 31(8), 2127-2135.
- Betterton, E. A. and M. R. Hoffmann (1988). Henry's law constants of some environmentally important aldehydes. *Environ. Sci. Tech.*, 22(12), 1415-1418.
- Bielski, B. H. J., D. E. Cabelli, R. L. Arudi and A. B. Ross (1985). Reactivity of HO₂/O₂⁻ Radicals in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14(4), 1041-1100.
- Bigg, E. K. (1953). The supercooling of water. *Proc. Phys. Lond.*, B66, 688-694.
- Blando, J. D. and B. J. Turpin (2000). Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility. *Atmos. Environ.*, 34(10), 1623-1632.
- Bloss, C., V. Wagner, M. E. Jenkin, R. Volkamer, W. J. Bloss, J. D. Lee, D. E. Heard, K. Wirtz, M. Martin-Reviejo, G. Rea, J. C. Wenger and M. J. Pilling (2005). Development of a detailed chemical mechanism (MCMv3.1) for the atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons. *Atmos. Chem. Phys.*, 5(3), 641-664.
- Bone, R., P. Cullis and R. Wolfenden (1983). Solvent effects on equilibria of addition of nucleophiles to acetaldehyde and the hydrophilic character of diols. *J. Am. Chem. Soc.*, 105(5), 1339-1343.
- Bongartz, A., S. Schweighofer, C. Roose and U. Schurath (1995). The mass accommodation coefficient of ammonia on water. *J. Atmos. Chem.*, 20(1), 35-58.
- Bonsang, B., C. Polle and G. Lambert (1992). Evidence for marine production of isoprene. *Geophys. Res. Lett.*, 19(11), 1129-1132.
- Bothe, E., M. N. Schuchmann, D. Schulte-Frohlinde and C. Von Sonntag (1978a). HO₂ Elimination from α -hydroxyalkylperoxyl radicals in aqueous solution. *Photochem. Photobiol.*, 28(4-5), 639-643.

- Bothe, E., D. Schulte-Frohlinde and C. von Sonntag (1978b). Radiation chemistry of carbohydrates. Part 16. Kinetics of HO₂ elimination from peroxy radicals derived from glucose and polyhydric alcohols. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*(5).
- Bott, A. (1999). A numerical model of the cloud-topped planetary boundary-layer: chemistry in marine stratus and the effects on aerosol particles. *Atmos. Environ.*, 33(12), 1921-1936.
- Brandt, C. and R. van Eldik (1995). Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur(IV) oxides. Atmospheric-relevant processes and mechanisms. *Chem. Rev.*, 95(1), 119-190.
- Brenner, M. P., S. Hilgenfeldt and D. Lohse (2002). Single-bubble sonoluminescence. *Rev. Mod. Phys.*, 74(2), 425-484.
- Broadgate, W. J., P. S. Liss and S. A. Penkett (1997). Seasonal emissions of isoprene and other reactive hydrocarbon gases from the ocean. *Geophys. Res. Lett.*, 24(21), 2675-2678.
- Broadgate, W. J., G. Malin, F. C. Küpper, A. Thompson and P. S. Liss (2004). Isoprene and other non-methane hydrocarbons from seaweeds: a source of reactive hydrocarbons to the atmosphere. *Mar. Chem.*, 88(1-2), 61-73.
- Butkovskaya, N. I., N. Pouvesle, A. Kukui and G. Le Bras (2006). Mechanism of the OH-initiated oxidation of glycolaldehyde over the temperature range 233–296 K. *J. Phys. Chem.*, 110(50), 13492-13499.
- Buxton, G., C. Greenstock, W. Helman and A. Ross (1988). Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/HO₂) in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17(2), 513.
- Buxton, G. V., Q. G. Mulazzani and A. B. Ross (1995). Critical review of rate constants for reactions of transients from metal ions and metal complexes in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 24(3), 1055-1349.
- Buxton, G. V., S. McGowan, G. A. Salmon, J. E. Williams and N. D. Wood (1996). A study of the spectra and reactivity of oxysulphur-radical anions involved in the chain oxidation of S(IV): A pulse and radiolysis study. *Atmos. Environ.*, 30(14), 2483-2493.
- Calogirou, A., B. R. Larsen and D. Kotzias (1999). Gas-phase terpene oxidation products: A review. *Atmos. Environ.*, 33(9), 1423-1439.
- Calvert, J. G., R. G. Derwent, J. J. Orlando, G. S. Tyndall and T. J. Wallington (2008). *The mechanisms of atmospheric oxidation of the alkanes*. Oxford University Press.
- Camredon, M., B. Aumont, J. Lee-Taylor and S. Madronich (2007). The SOA/VOC/NO_x system: an explicit model of secondary organic aerosol formation. *Atmos. Chem. Phys.*, 7(21), 5599-5610.
- Carlton, A. G., B. J. Turpin, H. J. Lim, K. E. Altieri and S. Seitzinger (2006). Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA): Pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds. *Geophys. Res. Lett.*, 33(6), L06822.
- Carlton, A. G., B. J. Turpin, K. E. Altieri, S. Seitzinger, A. Reff, H. J. Lim and B. Ervens (2007). Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: Results of aqueous photooxidation experiments. *Atmos. Environ.*, 41(35), 7588-7602.
- Carlton, A. G., C. Wiedinmyer and J. H. Kroll (2009). A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene. *Atmos. Chem. Phys.*, 9(14), 4987-5005.
- Carter, W. P. L. (2010). Development of the SAPRC-07 chemical mechanism. *Atmos. Environ.*, 44(40), 5324-5335.
- Chameides, W. L. and D. D. Davis (1983). Aqueous-phase source of formic acid in clouds. *Nature*, 304(5925), 427-429.
- Chameides, W. L. (1984). The photochemistry of a remote marine stratiform cloud. *J. Geophys. Res.*, 89(D3), 4739-4755.
- Champeau, F. (2007). PhD-Thesis. Paramétrisation des processus physico-chimiques de formation des nuages et étude de leurs impacts sur l'évolution de la composition chimique atmosphérique, UBP.
- Charbouillot, T. (2011). PhD-Thesis. Physico-chimie de la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme: caractérisation et réactivité photochimique, UBP.
- Charbouillot, T., S. Gorini, G. Voyard, M. Parazols, M. Brigante, L. Deguillaume, A. M. Delort and G. Mailhot (2012). Mechanism of carboxylic acid photooxidation in atmospheric aqueous phase: Formation, fate and reactivity. *Atmos. Environ.*, 56, 1-8.

Références bibliographiques

- Chaumerliac, N., E. Richard, J. P. Pinty and E. C. Nickerson (1987). Sulfur scavenging in a mesoscale model with quasi-spectral microphysics: Two-dimensional results for continental and maritime clouds. *J. Geophys. Res.*, 92(D3), 3114-3126.
- Chaumerliac, N., E. Richard and R. Rosset (1990). Mesoscale modeling of acidity production in orographic clouds and rain. *Atmos. Environ. Part A*, 24(6), 1573-1584.
- Chaumerliac, N., M. Leriche and N. Audiffren (2000). Modeling of scavenging processes in clouds: some remaining questions about the partitioning of gases among gas and liquid phases. *Atmos. Res.*, 53(1-3), 29-43.
- Chebbi, A. and P. Carlier (1996). Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review. *Atmos. Environ.*, 30(24), 4233-4249.
- Chen, J., R. J. Griffin, A. Grini and P. Tulet (2008). Modeling secondary organic aerosol formation through cloud processing of organic compounds. *Atmos. Chem. Phys.*, 7(20), 5343-5355.
- Chen, S., X. Ren, J. Mao, Z. Chen, W. H. Brune, B. Lefer, B. Rappenglaeck, J. Flynn, J. Olson and J. H. Crawford (2010). A comparison of chemical mechanisms based on TRAMP-2006 field data. *Atmos. Environ.*, 44(33), 4116-4125.
- Chen, Y. and R. L. Siefert (2003). Determination of various types of labile atmospheric iron over remote oceans. *J. Geophys. Res.*, 108(D24), 4774-4782.
- Chevallier, E., R. D. Jolibois, N. Meunier, P. Carlier and A. Monod (2004). "Fenton-like" reactions of methylhydroperoxide and ethylhydroperoxide with Fe^{2+} in liquid aerosols under tropospheric conditions. *Atmos. Environ.*, 38(6), 921-933.
- Chin, M. and P. H. Wine (1994). A temperature-dependent competitive kinetics study of the aqueous-phase reactions of OH radicals with formate, formic acid, acetate, acetic acid, and hydrated formaldehyde. *Aquatic and Surface Photochemistry*. Boca Raton, CRC: 85-98.
- Claeys, M., Y. Iinuma, R. Szmigielski, J. D. Surratt, F. Blockhuys, C. Van Alsenoy, O. Böge, B. Sierau, Y. Gómez-González, R. Vermeylen, P. Van der Veken, M. Shahgholi, A. W. H. Chan, H. Herrmann, J. H. Seinfeld and W. Maenhaut (2009). Terpenylic acid and related compounds from the oxidation of α -pinene: Implications for new particle formation and growth above forests. *Environ. Sci. Tech.*, 43(18), 6976-6982.
- Collett Jr, J. L., B. C. Daube Jr, D. Gunz and M. R. Hoffmann (1990). Intensive studies of Sierra Nevada cloudwater chemistry and its relationship to precursor aerosol and gas concentrations. *Atmos. Environ.*, 24(7), 1741-1757.
- Colomb, A., J. Williams, J. Crowley, V. Gros, R. Hofmann, G. Salisbury, T. Klupfel, R. Kormann, A. Stickler, C. Forster and J. Lelieveld (2006). Airborne measurements of trace organic species in the upper troposphere over Europe: The impact of deep convection. *Environ. Chem.*, 3(4), 244-259.
- Cooper, W. A. (1986). Ice initiation in natural clouds. *Precipitation enhancement - A scientific challenge*. *Am. Meteorol. Soc.*, 29-32.
- Cooper, W. J., C. J. Cramer, N. H. Martin, S. P. Mezyk, K. E. O'Shea and C. Von Sonntag (2009). Free radical mechanisms for the treatment of Methyl tert-Butyl Ether (MTBE) via advanced oxidation/reductive processes in aqueous solutions. *Chem. Rev.*, 109(3), 1302-1345.
- Davidovits, P., J. H. Hu, D. R. Worsnop, M. S. Zahniser and C. E. Kolb (1995). Entry of gas molecules into liquids. *Farad. Discuss.*, 100, 65-81.
- Davis, D. D., G. Chen, W. Chameides, J. Bradshaw, S. Sandholm, M. Rodgers, J. Schendal, S. Madronich, G. Sachse, G. Gregory, B. Anderson, J. Barrick, M. Shipham, J. Collins, L. Wade and D. Blake (1993). A photostationary state analysis of the NO_2 -NO system based on airborne observations from the subtropical/tropical north and south Atlantic. *J. Geophys. Res.*, 98(D12), 23501-23523.
- De Gouw, J. A., A. M. Middlebrook, C. Warneke, P. D. Goldan, W. C. Kuster, J. M. Roberts, F. C. Fehsenfeld, D. R. Worsnop, M. R. Canagaratna, A. A. P. Pszenny, W. C. Keene, M. Marchewka, S. B. Bertman and T. S. Bates (2005). Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: Results from the New England Air Quality Study in 2002. *J. Geophys. Res.*, 110(D16), D16305.
- De Haan, D. O., A. L. Corrigan, M. A. Tolbert, J. L. Jimenez, S. E. Wood and J. J. Turley (2009a). Secondary organic aerosol formation by self-reactions of methylglyoxal and glyoxal in evaporating droplets. *Environ. Sci. Tech.*, 43(21), 8184-8190.
- De Haan, D. O., M. A. Tolbert and J. L. Jimenez (2009b). Atmospheric condensed-phase reactions of glyoxal with methylamine. *Geophys. Res. Lett.*, 36(11), L11819.

- De Haan, D. O., L. N. Hawkins, J. A. Kononenko, J. J. Turley, A. L. Corrigan, M. A. Tolbert and J. L. Jimenez (2011). Formation of nitrogen-containing oligomers by methylglyoxal and amines in simulated evaporating cloud droplets. *Environ. Sci. Tech.*, 45(3), 984-991.
- De Semainville, P., D. Hoffmann, C. George and H. Herrmann (2007). Study of nitrate radical (NO₃) reactions with carbonyls and acids in aqueous solution as a function of temperature. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9(8), 958-968.
- Dearden, J. C. and G. Schüürman (2003). Quantitative structure-property relationships for predicting Henry's law constant from molecular structure. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22(8), 1755-1770.
- Decesari, S., M. C. Facchini, E. Matta, M. Mircea, S. Fuzzi, A. R. Chughtai and D. M. Smith (2002). Water soluble organic compounds formed by oxidation of soot. *Atmos. Environ.*, 36(11), 1827-1832.
- Decesari, S., M. C. Facchini, S. Fuzzi, G. B. McFiggans, H. Coe and K. N. Bower (2005). The water-soluble organic component of size-segregated aerosol, cloud water and wet depositions from Jeju Island during ACE-Asia. *Atmos. Environ.*, 39(2), 211-222.
- Deguillaume, L., M. Leriche, A. Monod and N. Chaumerliac (2004). The role of transition metal ions on HO_x radicals in clouds: a numerical evaluation of its impact on multiphase chemistry. *Atmos. Chem. Phys.*, 4(1), 95-110.
- Deguillaume, L., M. Leriche and N. Chaumerliac (2005a). Impact of radical versus non-radical pathway in the Fenton chemistry on the iron redox cycle in clouds. *Chemosphere*, 60(5), 718-724.
- Deguillaume, L., M. Leriche, K. Desboeufs, G. Mailhot, C. George and N. Chaumerliac (2005b). Transition metals in atmospheric liquid phases: Sources, reactivity, and sensitive parameters. *Chem. Rev.*, 105(9), 3388-3431.
- Deguillaume, L., A. Tilgner, R. Schrödner, R. Wolke, N. Chaumerliac and H. Herrmann (2009). Towards an operational aqueous phase chemistry mechanism for regional chemistry-transport models: CAPRAM-RED and its application to the COSMO-MUSCAT model. *J. Atmos. Chem.*, 64(1), 1-35.
- Deguillaume, L., K. V. Desboeufs, M. Leriche, Y. Long and N. Chaumerliac (2010). Effect of iron dissolution on cloud chemistry: from laboratory measurements to model results. *Atmos. Poll. Res.*, 1(4), 220-228.
- Dentener, F., J. Williams and S. Metzger (2002). Aqueous phase reaction of HNO₄: The impact on tropospheric chemistry. *J. Atmos. Chem.*, 41(2), 109-133.
- Derwent, R. G., M. E. Jenkin, S. R. Utembe, D. E. Shallcross, T. P. Murrells and N. R. Passant (2010). Secondary organic aerosol formation from a large number of reactive man-made organic compounds. *Sci. Tot. Environ.*, 408(16), 3374-3381.
- Dinar, E., I. Taraniuk, E. R. Graber, S. Katsman, T. Moise, T. Anttila, T. F. Mentel and Y. Rudich (2006). Cloud Condensation Nuclei properties of model and atmospheric HULIS. *Atmos. Chem. Phys.*, 6(9), 2465-2482.
- Dinar, E., A. Abo Riziq, C. Spindler, C. Erlick, G. Kiss and Y. Rudich (2008). The complex refractive index of atmospheric and model humic-like substances (HULIS) retrieved by a cavity ring down aerosol spectrometer (CRD-AS). *Farad. Discuss.*, 137, 279-295.
- Djouad, R., B. Sportisse and N. Audiffren (2002). Numerical simulation of aqueous-phase atmospheric models: use of a non-autonomous Rosenbrock method. *Atmos. Environ.*, 36(5), 873-879.
- Djouad, R., B. Sportisse and N. Audiffren (2003). Reduction of multiphase atmospheric chemistry. *J. Atmos. Chem.*, 46(2), 131-157.
- Dodge, M. C. (2000). Chemical oxidant mechanisms for air quality modeling: critical review. *Atmos. Environ.*, 34(12-14), 2103-2130.
- Erel, Y., S. O. Pehkonen and M. R. Hoffmann (1993). Redox chemistry of iron in fog and stratus clouds. *J. Geophys. Res.*, 98(D10), 18423-18434.
- Ervens, B., C. George, J. E. Williams, G. V. Buxton, G. A. Salmon, M. Bydder, F. Wilkinson, F. Dentener, P. Mirabel, R. Wolke and H. Herrmann (2003a). CAPRAM 2.4 (MODAC mechanism): An extended and condensed tropospheric aqueous phase mechanism and its application. *J. Geophys. Res.*, 108(D14), 4426.
- Ervens, B., S. Gligorovski and H. Herrmann (2003b). Temperature-dependent rate constants for hydroxyl radical reactions with organic compounds in aqueous solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5(9).
- Ervens, B., G. Feingold, S. L. Clegg and S. M. Kreidenweis (2004a). A modeling study of aqueous production of dicarboxylic acids: 2. Implications for cloud microphysics. *J. Geophys. Res.*, 109(D15), D15206.

Références bibliographiques

- Ervens, B., G. Feingold, G. J. Frost and S. M. Kreidenweis (2004b). A modeling study of aqueous production of dicarboxylic acids: 1. Chemical pathways and speciated organic mass production. *J. Geophys. Res.*, 109(D15), D15205.
- Ervens, B., A. G. Carlton, B. J. Turpin, K. E. Altieri, S. M. Kreidenweis and G. Feingold (2008). Secondary organic aerosol yields from cloud-processing of isoprene oxidation products. *Geophys. Res. Lett.*, 35(2), L02816.
- Ervens, B. and R. Volkamer (2010). Glyoxal processing by aerosol multiphase chemistry: towards a kinetic modeling framework of secondary organic aerosol formation in aqueous particles. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(17), 8219-8244.
- Ervens, B., B. J. Turpin and R. J. Weber (2011). Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies. *Atmos. Chem. Phys.*, 11(8), 11069-11102.
- Exner, M., H. Herrmann and R. Zellner (1994). Rate constants for the reactions of the NO₃ radical with HCOOH/HCOO⁻ and CH₃COOH/CH₃COO⁻ in aqueous solution between 278 and 328 K. *J. Atmos. Chem.*, 18(4), 359-378.
- Facchini, M. C., M. Mircea, S. Fuzzi and R. J. Charlson (1999). Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets. *Nature*, 401(6750), 257-259.
- Fahey, K. M. and S. N. Pandis (2001). Optimizing model performance: variable size resolution in cloud chemistry modeling. *Atmos. Environ.*, 35(26), 4471-4478.
- Faust, B. C. and R. G. Zepp (1993). Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters. *Environ. Sci. Tech.*, 27(12), 2517-2522.
- Feczko, T., H. Puxbaum, A. Kasper-Giebl, M. Handler, A. Limbeck, A. Gelencsér, C. Pio, S. Preunkert and M. Legrand (2007). Determination of water and alkaline extractable atmospheric humic-like substances with the TU Vienna HULIS analyzer in samples from six background sites in Europe. *J. Geophys. Res.*, 112(D23), D23S10.
- Fehsenfeld, F. C., G. Ancellet, T. S. Bates, A. H. Goldstein, R. M. Hardesty, R. Honrath, K. S. Law, A. C. Lewis, R. Leaitch, S. McKeen, J. Meagher, D. D. Parrish, A. A. P. Pszenny, P. B. Russell, H. Schlager, J. Seinfeld, R. Talbot and R. Zbinden (2006). International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation (ICARTT): North America to Europe; Overview of the 2004 summer field study. *J. Geophys. Res.*, 111(D23), D23S01.
- Feng, J. and D. Möller (2004). Characterization of water-soluble macromolecular substances in cloud water. *J. Atmos. Chem.*, 48(3), 217-233.
- Ferrier, B. S. (1994). A double-moment multiple-phase four-class bulk ice scheme. Part I: description. *J. Atmos. Sci.*, 51(2), 249-280.
- Ferrier, B. S., W.-K. Tao and J. Simpson (1995). A double-moment multiple-phase four-class bulk ice scheme. Part II: simulations of convective storms in different large-scale environments and comparisons with other bulk parameterizations. *J. Atmos. Sci.*, 52(8), 1001-1033.
- Finlayson-Pitts, B. J. and J. J. N. Pitts (2000). *Chemistry of the upper and lower atmosphere*. San Diego, Academic Press.
- Fletcher, N. H. (1962). *The physics of rain clouds*. UK.
- Fuentes, J. D., M. Lerda, R. Atkinson, D. Baldocchi, J. W. Bottenheim and P. Ciccioli (2000). Biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer: a review. *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 81(7), 1537-1575.
- Fuller, E. N. (1986). *Diffusion coefficients for binary gas systems at low pressures: Empirical correlations*. New York, Mc Graw Hill.
- Fung, C. S., P. K. Misra, R. Bloxam and S. Wong (1991). A numerical experiment on the relative importance of H₂O₂ O₃ in aqueous conversion of SO₂ to SO₄²⁻. *Atmos. Environ.*, 25(2), 411-423.
- Fuzzi, S., S. Decesari, M. C. Facchini, E. Matta, M. Mircea and E. Tagliavini (2001). A simplified model of the water soluble organic component of atmospheric aerosols. *Geophys. Res. Lett.*, 28(21), 4079-4082.
- Galloway, M. M., P. S. Chhabra, A. W. H. Chan, J. D. Surratt, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld and F. N. Keutsch (2009). Glyoxal uptake on ammonium sulphate seed aerosol: reaction products and reversibility of uptake under dark and irradiated conditions. *Atmos. Chem. Phys.*, 9(10), 3331-3345.

- Garrett, B. C., G. K. Schenter and A. Morita (2006). Molecular simulations of the transport of molecules across the liquid/vapor interface of water. *Chem. Rev.*, 106(4), 1355-1374.
- Gelencsér, A., A. Hoffer, Z. Krivácsy, G. Kiss, A. Molnár and E. Mészáros (2002). On the possible origin of humic matter in fine continental aerosol. *J. Geophys. Res.*, 107(D12), 4137.
- Gelencsér, A., A. Hoffer, G. Kiss, E. Tombácz, R. Kurdi and L. Bencze (2003). *In-situ* formation of light-absorbing organic matter in cloud water. *J. Atmos. Chem.*, 45(1), 25-33.
- Gelencsér, A. and Z. Varga (2005). Evaluation of the atmospheric significance of multiphase reactions in atmospheric secondary organic aerosol formation. *Atmos. Chem. Phys.*, 5(10), 2823-2831.
- George, C., R. S. Strekowski, J. Kleffmann, K. Stemmler and M. Ammann (2005). Photoenhanced uptake of gaseous NO₂ on solid organic compounds: A photochemical source of HONO? *Farad. Discuss.*, 130, 195-210.
- Gilbert, B. C., R. G. G. Holmes, H. A. H. Laue and R. O. C. Norman (1976). Electron spin resonance studies. Part L. Reactions of alkoxyl radicals generated from alkyl hydroperoxides and titanium(III) ion in aqueous solution. *J. Chem. Soc.*(9).
- Gilbert, B. C., P. D. R. Marshall, R. O. C. Norman, N. Pineda and P. S. Williams (1981). Electron spin resonance studies. Part 61. The generation and reactions of the t-butoxyl radical in aqueous solution. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2(10), 1392-1400.
- Gligorovski, S. and H. Herrmann (2004). Kinetics of reactions of OH with organic carbonyl compounds in aqueous solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6(16), 4118-4126.
- Gligorovski, S., D. Rouse, C. H. George and H. Herrmann (2009). Rate constants for the OH reactions with oxygenated organic compounds in aqueous solution. *Inter. J. Chem. Kin.*, 41(5), 309-326.
- Goldstein, A. H. and I. E. Galbally (2007). Known and unexplored organic constituents in the Earth's atmosphere. *Environ. Sci. Tech.*, 41(5), 1514-1521.
- Goldstein, S. and G. Czapski (1997). Reactivity of peroxyoxynitric acid (O₂NOOH): A pulse radiolysis study. *Inorg. Chem.*, 36, 4156-4162.
- Graber, E. R. and Y. Rudich (2006). Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review. *Atmos. Chem. Phys.*, 6(3), 729-753.
- Graedel, T. E. and C. J. Weschler (1981). Chemistry within aqueous atmospheric aerosols and raindrops. *Rev. Geophys.*, 19(4), 505-539.
- Graedel, T. E., M. L. Mandich and C. J. Weschler (1986). Kinetic model studies of atmospheric droplet chemistry 2. Homogeneous transition metal chemistry in raindrops. *J. Geophys. Res.*, 91(D4), 5205-5221.
- Grgić, I., L. I. Nieto-Gligorovski, S. Net, B. Temime-Roussel, S. Gligorovski and H. Wortham (2010). Light induced multiphase chemistry of gas-phase ozone on aqueous pyruvic and oxalic acids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12(3), 698-707.
- Grosjean, D. and B. Wright (1983). Carbonyls in urban fog, ice fog, cloudwater and rainwater. *Atmos. Environ.*, 17(10), 2093-2096.
- Guenther, A., C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor and P. Zimmerman (1995). A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res.*, 100(D5), 8873-8892.
- Guenther, A., T. Karl, P. Harley, C. Wiedinmyer, P. I. Palmer and C. Geron (2006). Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmos. Chem. Phys.*, 6(11), 3181-3210.
- Guzmán, M. I., A. J. Colussi and M. R. Hoffmann (2006). Photoinduced oligomerization of aqueous pyruvic acid. *J. Phys. Chem. A*, 110(10), 3619-3626.
- Gysel, M., E. Weingartner, S. Nyeki, D. Paulsen, U. Baltensperger, I. Galambos and G. Kiss (2004). Hygroscopic properties of water-soluble matter and humic-like organics in atmospheric fine aerosol. *Atmos. Chem. Phys.*, 4(1), 35-50.
- Hall, W. D. and H. R. Pruppacher (1976). The sursal of ice particles falling from cirrus clouds in subsaturated air. *J. Atmos. Sci.*, 33(10), 1995-2006.
- Hallet, J. and S. C. Mossop (1974). Production of secondary ice particles during the riming process. *Nature*, 249, 26-28.

Références bibliographiques

- Hallquist, M., J. C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, N. M. Donahue, C. George, A. H. Goldstein, J. F. Hamilton, H. Herrmann, T. Hoffmann, Y. Iinuma, M. Jang, M. E. Jenkin, J. L. Jimenez, A. Kiendler-Scharr, W. Maenhaut, G. McFiggans, T. F. Mentel, A. Monod, A. S. H. Prévôt, J. H. Seinfeld, J. D. Surratt, R. Szmigielski and J. Wildt (2009). The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: Current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.*, 9(14), 5155-5236.
- Hamilton, J. F., A. C. Lewis, T. J. Carey and J. C. Wenger (2008). Characterization of polar compounds and oligomers in secondary organic aerosol using liquid chromatography coupled to mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 80(2), 474-480.
- Hanson, D. R., J. B. Burkholder, C. J. Howard and A. R. Ravishankara (1992). Measurement of hydroxyl and hydroperoxy radical uptake coefficients on water and sulfuric acid surfaces. *J. Phys. Chem.*, 96(12), 4979-4985.
- Hayon, E., A. Treinin and J. Wilf (1972). Electronic spectra, photochemistry, and autoxidation mechanism of the sulfite-bisulfite-pyrosulfite systems. SO_2^- , SO_3^- , SO_4^- , and SO_5^- radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, 94(1), 47-57.
- Heald, C. L., D. J. Jacob, S. Turquety, R. C. Hudman, R. J. Weber, A. P. Sullivan, R. E. Peltier, E. L. Atlas, J. A. De Gouw, C. Warneke, J. S. Holloway, J. A. Neuman, F. M. Flocke and J. H. Seinfeld (2006). Concentrations and sources of organic carbon aerosols in the free troposphere over North America. *J. Geophys. Res.*, 111(D23), D23S47.
- Hegg, D. A., S. Gao and H. Jonsson (2002). Measurements of selected dicarboxylic acids in marine cloud water. *Atmos. Res.*, 62(1-2), 1-10.
- Helas, G., J. Slanina and R. Steinbrecher (1997). Biogenic volatile organic compounds in the atmosphere. Kugler Publications.
- Henze, D. K., J. H. Seinfeld, N. L. Ng, J. H. Kroll, T. M. Fu, D. J. Jacob and C. L. Heald (2008). Global modeling of secondary organic aerosol formation from aromatic hydrocarbons: high- vs. low-yield pathways. *Atmos. Chem. Phys.*, 8(9), 2405-2420.
- Herckes, P., M. P. Hannigan, L. Trenary, T. Lee and J. L. Collett Jr (2002). Organic compounds in radiation fogs in Davis (California). *Atmos. Res.*, 64(1-4), 99-108.
- Herrmann, H. and R. Zellner (1998). Reaction of NO_3 radicals in aqueous solution. N-Centered Radicals. Z. Alfassi. London, Wiley: 291-343.
- Herrmann, H., A. Reese, B. Ervens, F. Wicktor and R. Zellner (1999). Laboratory and modelling studies of tropospheric multiphase conversions involving some C1 and C2 peroxy radicals. *Phys. Chem. Earth, Part B*, 24(3), 287-290.
- Herrmann, H., B. Ervens, H. W. Jacobi, R. Wolke, P. Nowacki and R. Zellner (2000). CAPRAM2.3: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry. *J. Atmos. Chem.*, 36(3), 231-284.
- Herrmann, H., A. Tilgner, P. Barzagli, Z. Majdik, S. Gligorovski, L. Poulain and A. Monod (2005a). Towards a more detailed description of tropospheric aqueous phase organic chemistry: CAPRAM 3.0. *Atmos. Environ.*, 39(23-24), 4351-4363.
- Herrmann, H., R. Wolke, K. Müller, E. Brüggemann, T. Gnauk, P. Barzagli, S. Mertes, K. Lehmann, A. Massling, W. Birmili, A. Wiedensohler, W. Wieprecht, K. Acker, W. Jaeschke, H. Kramberger, B. Svrcina, K. Bächmann, J. L. Collett Jr, D. Galgon, K. Schwirn, A. Nowak, D. van Pinxteren, A. Plewka, R. Chemnitzer, C. Rüd, D. Hofmann, A. Tilgner, K. Diehl, B. Heinold, D. Hinneburg, O. Knöth, A. M. Sehili, M. Simmel, S. Wurzler, Z. Majdik, G. Mauersberger and F. Müller (2005b). FEBUKO and MODMEP: Field measurements and modelling of aerosol and cloud multiphase processes. *Atmos. Environ.*, 39(23-24), 4169-4183.
- Herrmann, H., D. Hoffmann, T. Schaefer, P. Bräuer and A. Tilgner (2010). Tropospheric aqueous-phase free-radical chemistry: Radical sources, spectra, reaction kinetics and prediction tools. *Chem. Phys. Chem.*, 11(18), 3796-3822.
- Hewitt, C. N. and G. L. Kok (1991). Formation and occurrence of organic hydroperoxides in the troposphere: Laboratory and field observations. *J. Atmos. Chem.*, 12(2), 181-194.
- Hilal, S. H., S. N. Ayyampalayam and L. A. Carreira (2008). Air-liquid partition coefficient for a diverse set of organic compounds: Henry's law constant in water and hexadecane. *Environ. Sci. Tech.*, 42(24), 9231-9236.
- Hilborn, J. W. and J. A. Pincock (1991). Rates of decarboxylation of acyloxy radicals formed in the photocleavage of substituted 1-naphthylmethyl alkanoates. *J. Am. Chem. Soc.*, 113(7), 2683-2686.

- Hoffer, A., A. Gelencsér, P. Guyon, G. Kiss, O. Schmid, G. P. Frank, P. Artaxo and M. O. Andreae (2006). Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomass-burning aerosols. *Atmos. Chem. Phys.*, 6(11), 3563-3570.
- Hoffmann, D., B. Weigert, P. Barzagli and H. Herrmann (2009). Reactivity of poly-alcohols towards OH, NO₃ and SO₄⁻ in aqueous solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11(41), 9351-9363.
- Hoffmann, M. R. (1986). On the kinetics and mechanism of oxidation of aquated sulfur dioxide by ozone. *Atmos. Environ.*, 20(6), 1145-1154.
- Hoffmann, P., T. Sinner, A. N. Dedik, V. K. Karandashev, A. A. Malyshev, S. Weber and H. M. Ortner (1994). Iron in atmospheric aqueous and particulate samples. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 350, 34-37.
- Houdier, S. P., M. Barret, F. Dominé, T. Charbouillot, L. Deguillaume and D. Voisin (2011). Sensitive determination of glyoxal, methylglyoxal and hydroxyacetaldehyde in environmental water samples by using dansylacetamidooxamine derivatization and liquid chromatography/fluorescence. *Anal. Chim. Acta*, 704(1-2), 162-173.
- Hoyle, C. R., G. Myhre, T. K. Berntsen and I. S. A. Isaksen (2009). Anthropogenic influence on SOA and the resulting radiative forcing. *Atmos. Chem. Phys.*, 9(8), 2715-2728.
- Huang, D., X. Zhang, Z. M. Chen, Y. Zhao and X. L. Shen (2011). The kinetics and mechanism of an aqueous phase isoprene reaction with hydroxyl radical. *Atmos. Chem. Phys.*, 11(15), 7399-7415.
- Huie, R. E. and C. L. Clifton (1990). Temperature dependence of the rate constants for reactions of the sulfate radical, SO₄⁻, with anions. *J. Phys. Chem.*, 94(23), 8561-8567.
- Huie, R. E. and C. L. Clifton (1993). Kinetics of the self-reaction of hydroxymethylperoxyl radicals. *Chem. Phys. Lett.*, 205(2-3), 163-167.
- Huret, N., N. Chaumerliac, H. Isaka and E. C. Nickerson (1994). Influence of different microphysical schemes on the prediction of dissolution of nonreactive gases by cloud droplets and raindrops. *J. App. Meteorol.*, 33(9), 1096-1109.
- Igawa, M., J. W. Munger and M. R. Hoffmann (1989). Analysis of aldehydes in cloud- and fogwater samples by HPLC with a postcolumn reaction detector. *Environ. Sci. Tech.*, 23(5), 556-561.
- Ikawa, K. and K. Saito (1991). Description of a non hydrostatic model developed at the forecast research department of the MRI. Technical Reports of the Meteorological Research Institute, N°28.
- Ip, H. S. S., X. H. H. Huang and J. Z. Yu (2009). Effective Henry's law constants of glyoxal, glyoxylic acid, and glycolic acid. *Geophys. Res. Lett.*, 36(1), L01802.
- IPCC (2007). Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate Change 2007: Working Group I: The Physical Science Basis. WMO.
- Iribarne, J. V. and H. R. Cho (1989). Model of cloud chemistry. *Tellus B*, 41B(1), 2-23.
- Iribarne, J. V. and T. Pyshnov (1990a). The effect of freezing on the composition of supercooled droplets, II. Retention of S(IV). *Atmos. Environ. Part A.*, 24(2), 389-398.
- Iribarne, J. V. and T. Pyshnov (1990b). The effect of freezing on the composition of supercooled droplets, I. Retention of HCl, HNO₃, NH₃ and H₂O₂. Oxford, United Kingdom, Pergamon Press.
- Iribarne, J. V. and L. A. Barrie (1995). The oxidation of S(IV) during riming by cloud droplets. *J. Atmos. Chem.*, 21(2), 97-114.
- Jacob, D. J. (1986). Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate. *J. Geophys. Res.*, 91(D9), 9807-9826.
- Jacob, D. J. (2000). Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmos. Environ.*, 34(12-14), 2131-2159.
- Jacobi, H. W., H. Herrmann and R. Zellner (1996). Kinetic investigation of the Cl₂⁻ radical in the aqueous phase. Air Pollution research Report 57: Homogenous and heterogenous chemical processes in the troposphere. K. H. Becker. Brussels, CEC.
- Jacobsen, F., J. Holcman and K. Sehested (1998). Reactions of the ferryl ion with some compounds found in cloud water. *Intern. J. Chem. Kin.*, 30(3), 215-221.
- Jaenicke, R. (1988). Aerosols physics and chemistry. Berlin, Springer. V.
- Jaffrezo, J. L., N. Calas and M. Bouchet (1998). Carboxylic acids measurements with ionic chromatography. *Atmos. Environ.*, 32(14-15), 2705-2708.

Références bibliographiques

- Jenkin, M. E., S. M. Saunders, V. Wagner and M. J. Pilling (2003). Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part B): tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds. *Atmos. Chem. Phys.*, 3(1), 181-193.
- Jeong, J. and J. Yoon (2005). pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system. *W. Res.*, 39(13), 2893-2900.
- Jimenez, J. L., M. R. Canagaratna, N. M. Donahue, A. S. H. Prevot, Q. Zhang, J. H. Kroll, P. F. DeCarlo, J. D. Allan, H. Coe, N. L. Ng, A. C. Aiken, K. S. Docherty, I. M. Ulbrich, A. P. Grieshop, A. L. Robinson, J. Duplissy, J. D. Smith, K. R. Wilson, V. A. Lanz, C. Hueglin, Y. L. Sun, J. Tian, A. Laaksonen, T. Raatikainen, J. Rautiainen, P. Vaattovaara, M. Ehn, M. Kulmala, J. M. Tomlinson, D. R. Collins, M. J. Cubison, E. J. Dunlea, J. A. Huffman, T. B. Onasch, M. R. Alfarra, P. I. Williams, K. Bower, Y. Kondo, J. Schneider, F. Drewnick, S. Borrmann, S. Weimer, K. Demerjian, D. Salcedo, L. Cottrell, R. Griffin, A. Takami, T. Miyoshi, S. Hatakeyama, A. Shimono, J. Y. Sun, Y. M. Zhang, K. Dzepina, J. R. Kimmel, D. Sueper, J. T. Jayne, S. C. Herndon, A. M. Trimborn, L. R. Williams, E. C. Wood, A. M. Middlebrook, C. E. Kolb, U. Baltensperger and D. R. Worsnop (2009). Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science*, 326(5959), 1525-1529.
- Jimenez, P., J. M. Baldasano and D. Dabdub (2003). Comparison of photochemical mechanisms for air quality modeling. *Atmos. Environ.*, 37(30), 4179-4194.
- Johnson, D. and G. Marston (2008). The gas-phase ozonolysis of unsaturated volatile organic compounds in the troposphere. *Chem. Soc. Rev.*, 37(4), 699-716.
- Jonson, J. E. and I. S. A. Isaksen (1993). Tropospheric ozone chemistry. The impact of cloud chemistry. *J. Atmos. Chem.*, 16(2), 99-122.
- Kalberer, M., D. Paulsen, M. Sax, M. Steinbacher, J. Dommen, A. S. H. Prevot, R. Fisseha, E. Weingartner, V. Frankevich, R. Zenobi and U. Baltensperger (2004). Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols. *Science*, 303(5664), 1659-1662.
- Kanakidou, M., J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, I. Barnes, F. J. Dentener, M. C. Facchini, R. Van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C. J. Nielsen, E. Swietlicki, J. P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G. K. Moortgat, R. Winterhalter, C. E. L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E. G. Stephanou and J. Wilson (2005). Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmos. Chem. Phys.*, 5(4), 1053-1123.
- Kärcher, B., J. P. D. Abbatt, R. A. Cox, P. J. Popp and C. Voigt (2009). Trapping of trace gases by growing ice surfaces including surface-saturated adsorption. *J. Geophys. Res.*, 114(D13), D13306.
- Karunanandan, R., D. Hölscher, T. J. Dillon, A. Horowitz, J. N. Crowley, L. Vereecken and J. Peeters (2007). Reaction of HO with glycolaldehyde, HOCH₂CHO: Rate coefficients (240–362 K) and mechanism. *J. Phys. Chem.*, 111(5), 897-908.
- Kavouras, I. G., N. Mihalopoulos and E. G. Stephanou (1998). Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests. *Nature*, 395(6703), 683-686.
- Kawamura, K., L. A. Barrie and D. Toom-Sauntry (2010). Intercomparison of the measurements of oxalic acid in aerosols by gas chromatography and ion chromatography. *Atmos. Environ.*, 44(39), 5316-5319.
- Khwaja, H. A. (1995). Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a semiurban site. *Atmos. Environ.*, 29(1), 127-139.
- Kieber, R. J., B. Peake, J. D. Willey and B. Jacobs (2001). Iron speciation and hydrogen peroxide concentrations in New Zealand rainwater. *Atmos. Environ.*, 35, 6041-6048.
- Kieber, R. J., S. A. Skrabal, B. J. Smith and J. D. Willey (2005). Organic complexation of Fe(II) and its impact on the redox cycling of iron in rain. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 1576-1583.
- Kiss, G., E. Tombácz and H. C. Hansson (2005). Surface tension effects of humic-like substances in the aqueous extract of tropospheric fine aerosol. *J. Atmos. Chem.*, 50(3), 279-294.
- Kolb, C. E., R. A. Cox, J. P. D. Abbatt, M. Ammann, E. J. Davis, D. J. Donaldson, B. C. Garrett, C. George, P. T. Griffiths, D. R. Hanson, M. Kulmala, G. McFiggans, U. Pöschl, I. Riipinen, M. J. Rossi, Y. Rudich, P. E. Wagner, P. M. Winkler, D. R. Worsnop and C. D. O' Dowd (2010). An overview of current issues in the uptake of atmospheric trace gases by aerosols and clouds. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(21), 10561-10605.
- Kreidenweis, S. M., C. J. Walcek, G. Feingold, W. Gong, M. Z. Jacobson, C. H. Kim, X. Liu, J. E. Penner, A. Nenes and J. H. Seinfeld (2003). Modification of aerosol mass and size distribution due to aqueous-phase SO₂ oxidation in clouds: Comparisons of several models. *J. Geophys. Res.*, 108(D7), 4213.

- Kremer, M. L. (2003). The Fenton reaction. Dependence of the rate on pH. *J. Phys. Chem. A*, 107(11), 1734-1741.
- Kroll, J. H. and J. H. Seinfeld (2008). Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, 42(16), 3593-3624.
- Lafore, J. P., J. Stein, N. Asencio, P. Bougeault, V. Ducrocq, J. Duron, C. Fischer, P. Hérelil, P. Mascart, V. Masson, J. P. Pinty, J. L. Redelsperger, E. Richard and J. Vilà-Guerau de Arellano (1998). The Meso-NH Atmospheric Simulation System. Part I: adiabatic formulation and control simulations. *Ann. Geophys.*, 16(1), 90-109.
- Lahoutifard, N., M. Ammann, L. Gutzwiller, B. Ervens and C. George (2002). The impact of multiphase reactions of NO₂ with aromatics: a modelling approach. *Atmos. Chem. Phys.*, 2(3), 215-226.
- Laj, P., J. Klausen, M. Bilde, C. Pla-Duelmer, G. Pappalardo, C. Clerbaux, U. Baltensperger, J. Hjorth, D. Simpson, S. Reimann, P. F. Coheur, A. Richter, M. D. De Mazière, Y. Rudich, G. McFiggans, K. Torseth, A. Wiedensohler, S. Morin, M. Schulz, J. Allan, J. L. Attié, I. Barnes, W. Birmilli, P. Cammas, J. Dommen, H. P. Dorn, D. Fowler, J. S. Fuzzi, M. Glasius, C. Granier, M. Hermann, I. Isaksen, S. Kinne, I. Koren, F. Madonna, M. Maione, A. Massling, O. Moehler, L. Mona, P. Monks, D. M. Müller, T. M. Müller, J. Orphal, V. H. Peuch, F. Stratmann, D. Tanré, G. Tyndall, A. A. Riziq, M. V. Roozendaal, P. Villani, B. Wehner, H. Wex and A. A. Zardini (2009). Measuring Atmospheric Composition Change. *Atmos. Environ.*, 43(33), 5351-5414.
- Lamb, D. and R. Blumenstein (1987). Measurement of the entrapment of sulfur dioxide by rime ice. *Atmos. Environ.*, 21(8), 1765.
- Lawrence, M. G. and P. J. Crutzen (1998). The impact of cloud particle gravitational settling on soluble trace gas distributions. *Tellus B*, 50(3), 263-289.
- Lazrus, A. L., G. L. Kok, S. N. Gitlin, J. A. Lind and S. E. McLaren (1985). Automated fluorimetric method for hydrogen peroxide in atmospheric precipitation. *Anal. Chem.*, 57(4), 917-922.
- Legrand, M., S. Preunkert, B. Jourdain and B. Aumont (2004). Year-round records of gas and particulate formic and acetic acids in the boundary layer at Dumont d'Urville, coastal Antarctica. *J. Geophys. Res.*, 109(D6), D06313.
- Legrand, M., S. Preunkert, C. Galy-Lacaux, C. Lioussé and D. Wagenbach (2005). Atmospheric year-round records of dicarboxylic acids and sulfate at three French sites located between 630 and 4360 m elevation. *J. Geophys. Res.*, 110(D13), D13302.
- Legrand, M. and H. Puxbaum (2007). Summary of the CARBOSOL project: Present and retrospective state of organic versus inorganic aerosol over Europe. *J. Geophys. Res.*, 112(D23), D23S01.
- Leitner, N. K. V. and M. Doré (1996). Hydroxyl radical induced decomposition of aliphatic acids in oxygenated and deoxygenated aqueous solutions. *J. Photochem. Photobiol. A*, 99, 137-143.
- Leitner, N. K. V. and M. Doré (1997). Mechanism of the reaction between hydroxyl radicals and glycolic, glyoxylic, acetic and oxalic acids in aqueous solution: Consequence on hydrogen peroxide consumption in the H₂O₂/UV and O₃/H₂O₂ systems. *W. Res.*, 31(6), 1383-1397.
- Lelieveld, J. and P. J. Crutzen (1991). The role of clouds in tropospheric photochemistry. *J. Atmos. Chem.*, 12(3), 229-267.
- Leriche, M., D. Voisin, N. Chaumerliac, A. Monod and B. Aumont (2000). A model for tropospheric multiphase chemistry: application to one cloudy event during the CIME experiment. *Atmos. Environ.*, 34(29-30), 5015-5036.
- Leriche, M., N. Chaumerliac and A. Monod (2001). Coupling quasi-spectral microphysics with multiphase chemistry: a case study of a polluted air mass at the top of the Puy de Dôme mountain (France). *Atmos. Environ.*, 35(32), 5411-5423.
- Leriche, M., L. Deguillaume and N. Chaumerliac (2003). Modeling study of strong acids formation and partitioning in a polluted cloud during wintertime. *J. Geophys. Res.*, 108(D14), 4433.
- Leriche, M., R. Curier, L. Deguillaume, D. Caro, K. Sellegri and N. Chaumerliac (2007). Numerical quantification of sources and phase partitioning of chemical species in cloud: application to wintertime anthropogenic air masses at the Puy de Dôme station. *J. Atmos. Chem.*, 57(3), 281-297.
- Lewandowski, M., M. Jaoui, T. E. Kleindienst, J. H. Offenberg and E. O. Edney (2007). Composition of PM_{2.5} during the summer of 2003 in Research Triangle Park, North Carolina. *Atmos. Environ.*, 41(19), 4073-4083.

Références bibliographiques

- Li, K. and J. Crittenden (2009). Computerized pathway elucidation for hydroxyl radical-induced chain reaction mechanisms in aqueous phase advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Tech.*, 43(8), 2831-2837.
- Li, P. H., Y. Wang, Y. H. Li, Z. F. Wang, H. Y. Zhang, P. J. Xu and W. X. Wang (2010). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons deposition in PM_{2.5} and cloud/fog water at Mount Taishan (China). *Atmos. Environ.*, 44(16), 1996-2003.
- Li, S. M., A. M. Macdonald, A. Leithhead, W. R. Leitch, W. Gong, K. G. Anlauf, D. Toom-Sauntry, K. Hayden, J. Bottenheim and D. Wang (2008). Investigation of carbonyls in cloudwater during ICARTT. *J. Geophys. Res.*, 113(D17), D17206.
- Liang, J. and D. J. Jacob (1997). Effect of aqueous phase cloud chemistry on tropospheric ozone. *J. Geophys. Res.*, 102(D5), 5993-6001.
- Lide, D. R. and H. P. R. Frederikse (1995). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76th Edition, Boca Raton, FL.
- Lide, D. R. and G. W. A. Milne (1995). *Handbook of Data on Common Organic Compounds*.
- Liggio, J., S. M. Li and R. McLaren (2005). Heterogeneous reactions of glyoxal on particulate matter: Identification of acetals and sulfate esters. *Environ. Sci. Tech.*, 39(6), 1532-1541.
- Liggio, J. and S. M. Li (2006a). Reactive uptake of pinonaldehyde on acidic aerosols. *J. Geophys. Res.*, 111(D24), D24303.
- Liggio, J. and S. M. Li (2006b). Organosulfate formation during the uptake of pinonaldehyde on acidic sulfate aerosols. *Geophys. Res. Lett.*, 33(13), L13808.
- Lim, H. J., A. G. Carlton and B. J. Turpin (2005). Isoprene forms secondary organic aerosol through cloud processing: Model simulations. *Environ. Sci. Tech.*, 39(12), 4441-4446.
- Lim, Y. B. and P. J. Ziemann (2009). Chemistry of secondary organic aerosol formation from OH radical-initiated reactions of linear, branched, and cyclic alkanes in the presence of NO_x. *Aero. Sci. Tech.*, 43(6), 604-619.
- Lim, Y. B., Y. Tan, M. J. Perri, S. P. Seitzinger and B. J. Turpin (2010). Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(21), 10521-10539.
- Limbeck, A., H. Puxbaum, L. Otter and M. C. Scholes (2001). Semivolatile behavior of dicarboxylic acids and other polar organic species at a rural background site (Nylsvley, RSA). *Atmos. Environ.*, 35(10), 1853-1862.
- Lin, Y. and B. A. Colle (2008). Development of a new bulk microphysical parameterization with varying riming intensity and its evaluation within WRF. 9th WRF Users' Workshop Boulder.
- Lin, Y. L., R. D. Farley and H. D. Orville (1983). Bulk parameterization of the snow field in a cloud model. *J. Clim. Appl. Meteorol.*, 22(6), 1065.
- Lind, J. A., A. L. Lazrus and G. L. Kok (1987). Aqueous phase oxidation of sulfur(IV) by hydrogen peroxide, methylhydroperoxide, and peroxyacetic acid. *J. Geophys. Res.*, 92(D4), 4171-4177.
- Liu, H. C., P. K. Wang and R. E. Schlesinger (2003). A numerical study of cirrus clouds. Part II: Effects of ambient temperature, stability, radiation, ice microphysics, and microdynamics on cirrus evolution. *J. Atmos. Sci.*, 60(9), 1097-1119.
- Liu, X., G. Mauersberger and D. Möller (1997). The effects of cloud processes on the tropospheric photochemistry: An improvement of the eurad model with a coupled gaseous and aqueous chemical mechanism. *Atmos. Environ.*, 31(19), 3119-3135.
- Liu, X. and W. Seidl (1998). Modeling study of cloud droplet nucleation and in-cloud sulfate production during the Sanitation of the Atmosphere (SANA) 2 campaign. *J. Geophys. Res.*, 103(D13), 16145-16158.
- Liu, Y., A. Monod, T. Tritscher, A. P. Praplan, P. F. DeCarlo, B. Temime-Roussel, E. Quivet, N. Marchand, J. Dommen and U. Baltensperger (2012). Aqueous phase processing of secondary organic aerosols from isoprene photooxidation. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 5879-5895.
- Löflund, M., A. Kasper-Giebl, B. Schuster, H. Giebl, R. Hitzenberger and H. Puxbaum (2002). Formic, acetic, oxalic, malonic and succinic acid concentrations and their contribution to organic carbon in cloud water. *Atmos. Environ.*, 36(9), 1553-1558.
- Logager, T. and K. Sehested (1993). Formation and decay of peroxyxynitric acid: a pulse radiolysis study. *J. Phys. Chem.*, 97(39), 10047-10052.

- Ludwig, J. and O. Klemm (1988). Organic acids in different size classes of atmospheric particulate material. *Tellus B*, 40B(5), 340-347.
- Luecken, D. J., S. Phillips, G. Sarwar and C. Jang (2008). Effects of using the CB05 vs. SAPRC99 vs. CB4 chemical mechanism on model predictions: Ozone and gas-phase photochemical precursor concentrations. *Atmos. Environ.*, 42(23), 5805-5820.
- Lüttke, J. and K. Levsen (1997). Phase partitioning of phenol and nitrophenols in clouds. *Atmos. Environ.*, 31(16), 2649-2655.
- Madronich, S. and J. G. Calvert (1990). Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere. *J. Geophys. Res.*, 95(D5), 5697-5715.
- Madronich, S. and S. Flocke (1999). The role of solar radiation in the handbook of environmental chemistry. Heidelberg, Springer-Verlag
- Magneron, I., A. Mellouki, G. Le Bras, G. K. Moortgat, A. Horowitz and K. Wirtz (2005). Photolysis and OH-initiated oxidation of glycolaldehyde under atmospheric conditions. *J. Phys. Chem.*, 109(20), 4552-4561.
- Marécal, V., M. Pirre, E. D. Rivièrè, N. Pouvesle, J. N. Crowley, S. R. Freitas and K. M. Longo (2010). Modelling the reversible uptake of chemical species in the gas phase by ice particles formed in a convective cloud. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(10), 4977-5000.
- Mari, C., D. J. Jacob and P. Bechtold (2000). Transport and scavenging of soluble gases in a deep convective cloud. *J. Geophys. Res.*, 105(D17), 22255-22267.
- Marinoni, A., P. Laj, K. Sellegri and G. Mailhot (2004). Cloud chemistry at the puy de Dôme: variability and relationships with environmental factors. *Atmos. Chem. Phys.*, 4(3), 715-728.
- Marinoni, A., M. Parazols, M. Brigante, L. Deguillaume, P. Amato, A. M. Delort, P. Laj and G. Mailhot (2011). Hydrogen peroxide in natural cloud water: Sources and photoreactivity. *Atmos. Res.*, 101(1-2), 256-263.
- Martell, A. E. and R. M. Smith (1977). Critical stability constants. Volume 3: Other organic ligands. New York.
- Mason, B. J. (1971). The physics of clouds. Oxford University Press.
- Matthijssen, J., K. Suhre, R. Rosset, F. L. Eisele, R. L. Mauldin and D. J. Tanner (1998). Photodissociation and UV radiative transfer in a cloudy atmosphere: Modeling and measurements. *J. Geophys. Res.*, 103(D13), 16665-16676.
- McCumber, M., W.-K. Tao, J. Simpson, R. Penc and S. T. Soong (1991). Comparison of ice-phase microphysical parameterization schemes using numerical simulations of tropical convection. *J. Appl. Meteorol.*, 30(7), 985-1004.
- Meyers, M. P., R. L. Walko, J. Y. Harrington and W. R. Cotton (1997). New RAMS cloud microphysics parameterization. Part II: The two-moment scheme. *Atmos. Res.*, 45(1), 3-39.
- Middleton, P., W. R. Stockwell and W. P. L. Carter (1990). Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modeling. *Atmos. Environ.*, 24(5), 1107-1133.
- Milbrandt, J. A. and M. K. Yau (2005). A multimoment bulk microphysics parameterization. Part II: A proposed three-moment closure and scheme description. *J. Atmos. Sci.*, 62(9), 3065-3081.
- Millero, F. J., J. B. Hershey, G. Johnson and J. Z. Zhang (1989). The solubility of SO₂ and the dissociation of H₂SO₃ in NaCl solutions. *J. Atmos. Chem.*, 8(4), 377-389.
- Milne, P. J., D. D. Riemer, R. G. Zika and L. E. Brand (1995). Measurement of vertical distribution of isoprene in surface seawater, its chemical fate, and its emission from several phytoplankton monocultures. *Mar. Chem.*, 48(3-4), 237-244.
- Minakata, D., K. Li, P. Westerhoff and J. Crittenden (2009). Development of a group contribution method to predict aqueous phase hydroxyl radical (HO•) reaction rate constants. *Environ. Sci. Tech.*, 43(16), 6220-6227.
- Mizuno, H., T. Matsuo, M. Murakami and Y. Yamada (1994). Microstructure of cirrus clouds observed by HYVIS. *Atmos. Res.*, 32(1-4), 115-124.
- Mochida, M., K. Kawamura, N. Umemoto, M. Kobayashi, S. Matsunaga, H. J. Lim, B. J. Turpin, T. S. Bates and B. R. T. Simoneit (2003). Spatial distributions of oxygenated organic compounds (dicarboxylic acids, fatty acids, and levoglucosan) in marine aerosols over the western Pacific and off the coast of East Asia: Continental outflow of organic aerosols during the ACE-Asia campaign. *J. Geophys. Res.*, 108(D23), 8638.

Références bibliographiques

- Monks, P. S. (2005). Gas-phase radical chemistry in the troposphere. *Chem. Soc. Rev.*, 34(5), 376-395.
- Monks, P. S., C. Granier, S. Fuzzi, A. Stohl, M. L. Williams, H. Akimoto, M. Amann, A. Baklanov, U. Baltensperger, I. Bey, N. Blake, R. S. Blake, K. Carslaw, O. R. Cooper, F. Dentener, D. Fowler, E. Fragkou, G. J. Frost, S. Generoso, P. Ginoux, V. Grewe, A. Guenther, H. C. Hansson, S. Henne, J. Hjorth, A. Hofzumahaus, H. Huntrieser, I. S. A. Isaksen, M. E. Jenkin, J. Kaiser, M. Kanakidou, Z. Klimont, M. Kulmala, P. Laj, M. G. Lawrence, J. D. Lee, C. Lioussse, M. Maione, G. McFiggans, A. Metzger, A. Mieville, N. Moussiopoulos, J. J. Orlando, C. D. O'Dowd, P. I. Palmer, D. D. Parrish, A. Petzold, U. Platt, U. Pöschl, A. S. H. Prévôt, C. E. Reeves, S. Reimann, Y. Rudich, K. Sellegri, R. Steinbrecher, D. Simpson, H. ten Brink, J. Theloke, G. R. van der Werf, R. Vautard, V. Vestreng, C. Vlachokostas and R. von Glasow (2009). Atmospheric composition change - global and regional air quality. *Atmos. Environ.*, 43(33), 5268-5350.
- Monod, A. and P. Carlier (1999). Impact of clouds on the tropospheric ozone budget: direct effect of multiphase photochemistry of soluble organic compounds. *Atmos. Environ.*, 33(27), 4431-4446.
- Monod, A., A. Chebbi, R. Durand-Jolibois and P. Carlier (2000). Oxidation of methanol by hydroxyl radicals in aqueous solution under simulated cloud droplet conditions. *Atmos. Environ.*, 34(29-30), 5283-5294.
- Monod, A., L. Poulain, S. Grubert, D. Voisin and H. Wortham (2005). Kinetics of OH-initiated oxidation of oxygenated organic compounds in the aqueous phase: new rate constants, structure-activity relationships and atmospheric implications. *Atmos. Environ.*, 39(40), 7667-7688.
- Monod, A., E. Chevallier, R. Durand Jolibois, J. F. Doussin, B. Picquet-Varrault and P. Carlier (2007). Photooxidation of methylhydroperoxide and ethylhydroperoxide in the aqueous phase under simulated cloud droplet conditions. *Atmos. Environ.*, 41(11), 2412-2426.
- Monod, A. and J. F. Doussin (2008). Structure-activity relationship for the estimation of OH-oxidation rate constants of aliphatic organic compounds in the aqueous phase: alkanes, alcohols, organic acids and bases. *Atmos. Environ.*, 42(33), 7611-7622.
- Moorhead, E. G. and N. Sutin (1966). Rate and equilibrium constants for the formation of the monooxalate complex of iron(III). *Inorg. Chem.*, 5(11), 1866-1871.
- Morrison, H. and W. W. Grabowski (2008). Modeling supersaturation and subgrid-scale mixing with two-moment bulk warm microphysics. *J. Atmos. Sci.*, 65(3), 792-812.
- Müller, B. and M. R. Heal (2002). The mass accommodation coefficient of ozone on an aqueous surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4(14), 3365-3369.
- Müller, C., Y. Iinuma, O. Böge and H. Herrmann (2007). Applications of CE-ESI-MS/MS analysis to structural elucidation of methylenecyclohexane ozonolysis products in the particle phase. *Electr.*, 28(9), 1364-1370.
- Müller, J. F. (1992). Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases. *J. Geophys. Res.*, 97(D4), 3787-3804.
- Müller, J. F., T. Stavrou, S. Wallens, I. De Smedt, M. Van Roozendaal, M. J. Potosnak, J. Rinne, B. Munger, A. Goldstein and A. B. Guenther (2008). Global isoprene emissions estimated using MEGAN, ECMWF analyses and a detailed canopy environment model. *Atmos. Chem. Phys.*, 8(5), 1329-1341.
- Müller, K., S. Haferkorn, W. Grabmer, A. Wisthaler, A. Hansel, J. R. Kreuzwieser, C. Cojocariu, H. Rennenberg and H. Herrmann (2006). Biogenic carbonyl compounds within and above a coniferous forest in Germany. *Atmos. Environ.*, 40(1), 81-91.
- Munger, J. W., J. Collett, B. C. Daube and M. R. Hoffmann (1989). Carboxylic acids and carbonyl compounds in southern California clouds and fogs. *Tellus B*, 41B(3), 230-242.
- Munger, J. W., D. J. Jacob, B. C. Daube, L. W. Horowitz, W. C. Keene and B. G. Heikes (1995). Formaldehyde, glyoxal, and methylglyoxal in air and cloudwater at a rural mountain site in central Virginia. *J. Geophys. Res.*, 100(D5), 9325-9333.
- Murakami, M. (1990). Numerical modelling of a dynamical and microphysical evolution of an isolated convective cloud the 19 July 1981 CCOPE cloud. *J. Meteor. Soc. Jap.*, 68, 107-128.
- Myriokefalitakis, S., E. Vignati, K. Tsigaridis, C. Papadimas, J. Sciare, N. Mihalopoulos, M. C. Facchini, M. Rinaldi, F. J. Dentener, D. Ceburnis, N. Hatzianastasiou, C. D. O'Dowd, M. van Weele and M. Kanakidou (2010). Global modeling of the oceanic source of organic aerosols. *Adv. Meteorol.*, 2010.
- Neta, P., R. Huie and A. Ross (1990). Rate constants for reactions of peroxy radicals in fluid solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 19(2), 413.

- Niathijssen, J., P. J. H. Builtjes, E. W. Meijer and G. Boersen (1997). Modelling cloud effects on ozone on a regional scale: A case study. *Atmos. Environ.*, 31(19), 3227-3238.
- Niki, H., P. D. Maker, C. M. Savage and L. P. Breitenbach (1981). Fourier-transform infrared studies of the self-reaction of CH₃O₂ radicals. *J. Phys. Chem.*, 85(7), 877-881.
- Nissenson, P., D. Dabdub, R. Das, V. Maurino, C. Minero and D. Vione (2010). Evidence of the water-cage effect on the photolysis of and FeOH²⁺. Implications of this effect and of H₂O₂ surface accumulation on photochemistry at the air-water interface of atmospheric droplets. *Atmos. Environ.*, 44(38), 4859-4866.
- Norman, R. O. C., P. M. Storey and P. R. West (1970). Electron spin resonance studies. Part XXV. Reactions of the sulphate radical anion with organic compounds. *J. Chem. Soc.*
- Northway, M. J., J. T. Jayne, D. W. Toohey, M. R. Canagaratna, A. Trimborn, K. I. Akiyama, A. Shimono, J. L. Jimenez, P. F. DeCarlo, K. R. Wilson and D. R. Worsnop (2007). Demonstration of a VUV lamp photoionization source for improved organic speciation in an aerosol mass spectrometer. *Aero. Sci. Tech.*, 41(9), 828-839.
- Nozière, B., P. Dziejczak and A. Córdoba (2007). Formation of secondary light-absorbing "fulvic-like" oligomers: A common process in aqueous and ionic atmospheric particles? *Geophys. Res. Lett.*, 34(21), L21812.
- Nozière, B., P. Dziejczak and A. Córdoba (2009). Products and kinetics of the liquid-phase reaction of glyoxal catalyzed by ammonium ions (NH₄⁺). *J. Phys. Chem.*, 113(1), 231-237.
- Odum, J. R., T. Hoffmann, F. Bowman, D. Collins, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (1996). Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environ. Sci. Tech.*, 30(8), 2580-2585.
- Olson, T. M. and M. R. Hoffmann (1989). Hydroxyalkylsulfonate formation: Its role as a S(IV) reservoir in atmospheric water droplets. *Atmos. Environ.*, 23(5), 985-997.
- Owen, S. M., C. Boissard and C. N. Hewitt (2001). Volatile organic compounds (VOCs) emitted from 40 Mediterranean plant species: VOC speciation and extrapolation to habitat scale. *Atmos. Environ.*, 35(32), 5393-5409.
- Palmer, P. I. and S. L. Shaw (2005). Quantifying global marine isoprene fluxes using MODIS chlorophyll observations. *Geophys. Res. Lett.*, 32(9), L09805.
- Pandis, S. N. and J. H. Seinfeld (1989). Sensitivity analysis of a chemical mechanism for aqueous-phase atmospheric chemistry. *J. Geophys. Res.*, 94(D1), 1105-1126.
- Pankow, J., F. (1994). An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmos. Environ.*, 28(2), 189-193.
- Parazols, M., A. Marinoni, P. Amato, O. Abida, P. Laj and G. Mailhot (2006). Speciation and role of iron in cloud droplets at the puy de Dôme station. *J. Atmos. Chem.*, 54(3), 267-281.
- Pehkonen, S. O., R. Siefert, Y. Erel, S. Webb and M. R. Hoffmann (1993). Photoreduction of iron oxyhydroxides in the presence of important atmospheric organic compounds. *Environ. Sci. Tech.*, 27(10), 2056-2062.
- Penkett, S. A., B. M. R. Jones, K. A. Brich and A. E. J. Eggleton (1979). The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidising sulphur dioxide in cloud and rainwater. *Atmos. Environ.*, 13(1), 123-137.
- Perri, M. J., S. Seitzinger and B. J. Turpin (2009). Secondary organic aerosol production from aqueous photooxidation of glycolaldehyde: Laboratory experiments. *Atmos. Environ.*, 43(8), 1487-1497.
- Perri, M. J., Y. B. Lim, S. P. Seitzinger and B. J. Turpin (2010). Organosulfates from glycolaldehyde in aqueous aerosols and clouds: Laboratory studies. *Atmos. Environ.*, 44(21-22), 2658-2664.
- Ponche, J. L., C. George and P. Mirabel (1993). Mass transfer at the air/water interface: Mass accommodation coefficients of SO₂, HNO₃, NO₂ and NH₃. *J. Atmos. Chem.*, 16(1), 1-21.
- Pöschl, U., Y. Rudich and M. Ammann (2007). Kinetic model framework for aerosol and cloud surface chemistry and gas-particle interactions - Part 1: General equations, parameters, and terminology. *Atmos. Chem. Phys.*, 7(23), 5989-6023.
- Pruppacher, H. R. and J. D. Klett (1997). *Microphysics of clouds and precipitation*, Springer.
- Ratte, M., O. Bujok, A. Spitzky and J. Rudolph (1998). Photochemical alkene formation in seawater from dissolved organic carbon: Results from laboratory experiments. *J. Geophys. Res.*, 103(D5), 5707-5717.

Références bibliographiques

- Raventos-Duran, T., M. Camredon, R. Valorso, C. Mouchel-Vallon and B. Aumont (2010). Structure-activity relationships to estimate the effective Henry's law constants of organics of atmospheric interest. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(16), 7643-7654.
- Reinmig, M. C., L. Müller, J. Warnke and T. Hoffmann (2008). Characterization of selected organic compound classes in secondary organic aerosol from biogenic VOCs by HPLC/MSⁿ. *Anal. Bioanal. Chem.*, 391(1), 171-182.
- Reisin, T., Z. Levin, S. Tzivion (1996). Rain production in convective clouds as simulated in an axisymmetric model with detailed microphysics. Part II: effect of varying drops and ice initiation. *J. Atmos. Sci.*, 53, 1815-1837.
- Reisner, J., R. M. Rasmussen and R. T. Bruintjes (1998). Explicit forecasting of supercooled liquid water in winter storms using the MM5 mesoscale model. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 124(548), 1071-1107.
- Ren, X., W. Brune, C. Cantrell, G. Edwards, T. Shirley, A. Metcalf and R. Leshner (2005). Hydroxyl and peroxy radical chemistry in a rural area of central pennsylvania: Observations and model comparisons. *J. Atmos. Chem.*, 52(3), 231-257.
- Richards, L. W. (1995). Airborne chemical measurements in nighttime stratus clouds in the Los Angeles Basin. *Atmos. Environ.*, 29(1), 27-46.
- Rinne, J., H. Hakola, T. Laurila and Ü. Rannik (2000). Canopy scale monoterpene emissions of *Pinus sylvestris* dominated forests. *Atmos. Environ.*, 34(7), 1099-1107.
- Roelofs, G. J. H. (1993). A cloud chemistry sensitivity study and comparison of explicit and bulk cloud model performance. *Atmos. Environ. Part A*, 27(15), 2255-2264.
- Rosado-Reyes, C. M. and J. S. Francisco (2007). Atmospheric oxidation pathways of propane and its by-products: Acetone, acetaldehyde, and propionaldehyde. *J. Geophys. Res.*, 112(D14), D14310.
- Rousse, D. and C. George (2004). A novel long path photolysis cell-application to the reactivity of selected organic compounds toward the nitrate radical (NO₃). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6(13), 3408-3414.
- Rudich, Y., R. K. Talukdar, A. R. Ravishankara and R. W. Fox (1996). Reactive uptake of NO₃ on pure water and ionic solutions. *J. Geophys. Res.*, 101(D15), 21023-21031.
- Ruggaber, A., R. Dlugi, A. Bott, R. Forkel, H. Herrmann and H. W. Jacobi (1997). Modelling of radiation quantities and photolysis frequencies in the aqueous phase in the troposphere. *Atmos. Environ.*, 31(19), 3137-3150.
- Rush, J. D. and B. H. J. Bielski (1985). Pulse radiolytic studies of the reactions of HO₂/O₂⁻ with Fe(II)/Fe(III) ions. The reactivity of HO₂/O₂⁻ with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction. *J. Phys. Chem.*, 89(23), 5062-5066
- Rutledge, S. A. and P. Hobbs (1983). The mesoscale and microscale structure and organization of clouds and precipitation in midlatitude cyclones. VIII: A model for the "Seeder-Feeder" process in warm-frontal rainbands. *J. Atmos. Sci.*, 40(5), 1185-1206.
- Rutledge, S. A. and P. V. Hobbs (1984). The mesoscale and microscale structure and organization of clouds and precipitation in midlatitude cyclones. XII: A diagnostic modeling study of precipitation development in narrow cold-frontal rainbands. *J. Atmos. Sci.*, 41(20), 2949-2972.
- Rutledge, S. A., D. A. Hegg and P. V. Hobbs (1986). A numerical model for sulfur and nitrogen scavenging in narrow cold-frontal rainbands 1. Model description and discussion of microphysical fields. *J. Geophys. Res.*, 91(D13), 14385-14402.
- Ruuskanen, T. M., H. Hakola, M. K. Kajos, H. Hellén, V. Tarvainen and J. Rinne (2007). Volatile organic compound emissions from Siberian larch. *Atmos. Environ.*, 41(27), 5807-5812.
- Saastad, O. W., T. Ellermann and C. J. Nielsen (1993). On the adsorption of NO and NO₂ on cold H₂O/H₂SO₄ surfaces. *Geophys. Res. Lett.*, 20(12), 1191-1193.
- Sadezky, A., P. Chaimbault, A. Mellouki, A. Römpp, R. Winterhalter, G. Le Bras and G. K. Moortgat (2006). Formation of secondary organic aerosol and oligomers from the ozonolysis of enol ethers. *Atmos. Chem. Phys.*, 6(12), 5009-5024.
- Salma, I., R. Ocskay, I. Varga and W. Maenhaut (2006). Surface tension of atmospheric humic-like substances in connection with relaxation, dilution, and solution pH. *J. Geophys. Res.*, 111(D23), D23205.
- Salma, I., R. Ocskay and G. Lang (2008). Properties of atmospheric humic-like substances - water system. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2243-2254.

- Salzmann, M., M. G. Lawrence, V. T. J. Phillips and L. J. Donner (2007). Model sensitivity studies regarding the role of retention coefficient for the scavenging and redistribution of highly soluble trace gases by deep convective cloud systems. *Atmos. Chem. Phys.*, 7(8), 2027.
- Samburova, V., S. Szidat, C. Hueglin, R. Fisseha, U. Baltensperger, R. Zenobi and M. Kalberer (2005a). Seasonal variation of high-molecular-weight compounds in the water-soluble fraction of organic urban aerosols. *J. Geophys. Res.*, 110(D23), D23210.
- Samburova, V., R. Zenobi and M. Kalberer (2005b). Characterization of high molecular weight compounds in urban atmospheric particles. *Atmos. Chem. Phys.*, 5(8), 2163-2170.
- Sander, S. P., D. M. Golden, M. J. Kurylo, G. K. Moortgat, P. H. Wine, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, M. J. Molina, B. J. Finlayson-Pitts, R. E. Huie and V. L. Orkin (2006). Chemical kinetics and photochemical data for use in Atmospheric Studies Evaluation Number 15. Pasadena, CA, Jet Propulsion Laboratory, National Aeronautics and Space Administration.
- Sareen, N., A. N. Schwier, E. L. Shapiro, D. Mitroo and V. F. McNeill (2010). Secondary organic material formed by methylglyoxal in aqueous aerosol mimics. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(3), 997-1016.
- Sauer, F., G. Schuster, C. Schäfer and G. K. Moortgat (1996). Determination of H₂O₂ and organic peroxides in cloud and rain water on the Kleiner Feldberg during FELDEX. *Geophys. Res. Lett.*, 23(19), 2605-2608.
- Saunders, S. M., M. E. Jenkin, R. G. Derwent and M. J. Pilling (2003). Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds. *Atmos. Chem. Phys.*, 3(1), 161-180.
- Saxena, P. and L. M. Hildemann (1996). Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *J. Atmos. Chem.*, 24(1), 57-109.
- Schoenberg, F. B. (1994). A double-moment multiple-phase four-class bulk ice scheme. Part I: Description. *J. Atmos. Sci.*, 51(2), 249-280.
- Schuchmann, H. P. and C. Von Sonntag (1981). Photolysis at 185 nm of dimethyl ether in aqueous solution: involvement of the hydroxymethyl radical. *J. Photochem.*, 16(4), 289-295.
- Schuchmann, M. N., H. Zegota and C. Von Sonntag (1985). Acetate peroxy radicals ·O₂CH₂CO₂: A study on the γ -radiolysis and pulse radiolysis of acetate in oxygenated aqueous solutions. *Z. Naturforsch.*, 40b, 215-221.
- Schuchmann, M. N. and C. Von Sonntag (1988). The rapid hydration of the acetyl radical. A pulse radiolysis study of acetaldehyde in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.*, 110(17), 5698-5701.
- Schwartz, S. E. and W. H. White (1981). Solubility equilibria of the nitrogen oxides and oxyacids in dilute aqueous solution. *Ad. Environ. Sci. Eng. Ziegler*. New York, Gordon and Breach Science Publishers. 4.
- Schwartz, S. E. (1986). Mass-transport considerations pertinent to aqueous phase reactions of gases in liquid-water clouds. *Chemistry of Multiphase Atmospheric System*, G6(NATO ASI Series), 415-471.
- Sedlak, D. L. and J. Hoigné (1993). The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters. *Atmos. Environ. Part A*, 27(14), 2173-2185.
- Sehili, A. M., R. Wolke, O. Knoth, M. Simmel, A. Tilgner and H. Herrmann (2005). Comparison of different model approaches for the simulation of multiphase processes. *Atmos. Environ.*, 39(23-24), 4403-4417.
- Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. New York, John Wiley & Sons.
- Sellegrì, K., P. Laj, A. Marinoni, R. Dupuy, M. Legrand and S. Preunkert (2003). Contribution of gaseous and particulate species to droplet solute composition at the puy de Dôme, France. *Atmos. Chem. Phys.*, 3(5), 1509-1522.
- Shapiro, E. L., J. Szprengiel, N. Sareen, C. N. Jen, M. R. Giordano and V. F. McNeill (2009). Light-absorbing secondary organic material formed by glyoxal in aqueous aerosol mimics. *Atmos. Chem. Phys.*, 9(7), 2289-2300.
- Shaw, S. L., S. W. Chisholm and R. G. Prinn (2003). Isoprene production by *Prochlorococcus*, a marine cyanobacterium, and other phytoplankton. *Mar. Chem.*, 80(4), 227-245.

Références bibliographiques

- Siefert, R. L., S. M. Webb and M. R. Hoffmann (1996). Determination of photochemically available iron in ambient aerosols. *J. Geophys. Res.*, 101(D9), 14441-14449.
- Sillman, S., R. Vautard, L. Menut and D. Kley (2003). O₃-NO_x-VOC sensitivity and NO_x-VOC indicators in Paris: Results from models and Atmospheric Pollution Over the Paris Area (ESQUIF) measurements. *J. Geophys. Res.*, 108(D17), 8563.
- Singh, H. B., Y. Chen, A. Staudt, D. Jacob, D. Blake, B. Heikes and J. Snow (2001). Evidence from the Pacific troposphere for large global sources of oxygenated organic compounds. *Nature*, 410(6832), 1078-1081.
- Singh, H. B., L. J. Salas, R. B. Chatfield, E. Czech, A. Fried, J. Walega, M. J. Evans, B. D. Field, D. J. Jacob, D. Blake, B. Heikes, R. Talbot, G. Sachse, J. H. Crawford, M. A. Avery, S. Sandholm and H. Fuelberg (2004). Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P. *J. Geophys. Res.*, 109(D15), D15S07.
- Sinner, T., P. Hoffmann, C. P. Knapp and H. M. Ortner (1994). Influence of freezing of aqueous samples on the Fe(II)/Fe(III) equilibrium. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 349, 334-335.
- Snider, J. R. and G. A. Dawson (1985). Tropospheric light alcohols, carbonyls, and acetonitrile: concentrations in the southwestern United States and Henry's law data. *J. Geophys. Res.*, 90(D2), 3797-3805.
- Snider, J. R., D. C. Montague and G. Vali (1992). Hydrogen peroxide retention in rime ice. *J. Geophys. Res.*, 97(D7), 7569-7578.
- Sommariva, R., J. A. De Gouw, M. Trainer, E. Atlas, P. D. Goldan, W. C. Kuster, C. Warneke and F. C. Fehsenfeld (2011). Emissions and photochemistry of oxygenated VOCs in urban plumes in the Northeastern United States. *Atmos. Chem. Phys.*, 11(14), 7081-7096.
- Sorooshian, A., V. Varutbangkul, F. J. Brechtel, B. Ervens, G. Feingold, R. Bahreini, S. M. Murphy, J. S. Holloway, E. L. Atlas, G. Buzorius, H. Jonsson, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (2006). Oxalic acid in clear and cloudy atmospheres: Analysis of data from International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation 2004. *J. Geophys. Res.*, 111(D23), D23S45.
- Sorooshian, A., N. L. Ng, A. W. H. Chan, G. Feingold, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (2007). Particulate organic acids and overall water-soluble aerosol composition measurements from the 2006 Gulf of Mexico Atmospheric Composition and Climate Study (GoMACCS). *J. Geophys. Res.*, 112(D13), D13201.
- Spaulding, R. S., G. W. Schade, A. H. Goldstein and M. J. Charles (2003). Characterization of secondary atmospheric photooxidation products: Evidence for biogenic and anthropogenic sources. *J. Geophys. Res.*, 108(D8), 4247.
- Spracklen, D. V., J. L. Jimenez, K. S. Carslaw, D. R. Worsnop, M. J. Evans, G. W. Mann, Q. Zhang, M. R. Canagaratna, J. Allan, H. Coe, G. McFiggans, A. Rap and P. Forster (2011). Aerosol mass spectrometer constraint on the global secondary organic aerosol budget. *Atmos. Chem. Phys.*, 11(23), 12109-12136.
- Stefan, M. I. and J. R. Bolton (1999). Reinvestigation of the acetone degradation mechanism in dilute aqueous solution by the UV/H₂O₂ process. *Environ. Sci. Tech.*, 33(6), 870-873.
- Steinbrecher, R., G. Smiatek, R. Köble, G. Seufert, J. Theloke, K. Hauff, P. Ciccioli, R. Vautard and G. Curci (2009). Intra- and inter-annual variability of VOC emissions from natural and semi-natural vegetation in Europe and neighbouring countries. *Atmos. Environ.*, 43(7), 1380-1391.
- Stemmler, K., M. Ammann, C. Donders, J. Kleffmann and C. George (2006). Photosensitized reduction of nitrogen dioxide on humic acid as a source of nitrous acid. *Nature*, 440(7081), 195-198.
- Stockwell, W. R., P. Middleton, J. S. Chang and X. Tang (1990). The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling. *J. Geophys. Res.*, 95(D10), 16343-16367.
- Stockwell, W. R., F. Kirchner, M. Kuhn and S. Seefeld (1997). A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *J. Geophys. Res.*, 102(D22), 25847-25879.
- Stookey, L. L. (1970). Ferrozine - a new spectrophotometric reagent for iron. *Anal. Chem.*, 42(7), 779-781.
- Straub, D. J., T. Lee and J. L. Collett, Jr. (2007). Chemical composition of marine stratocumulus clouds over the eastern Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.*, 112(D4), D04307.
- Sun, J. and P. A. Ariya (2006). Atmospheric organic and bio-aerosols as cloud condensation nuclei (CCN): A review. *Atmos. Environ.*, 40(5), 795-820.

- Sun, Y. and J. J. Pignatello (1993). Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Washington, DC, American Chemical Society.
- Surratt, J. D., S. M. Murphy, J. H. Kroll, N. L. Ng, L. Hildebrandt, A. Sorooshian, R. Szmigielski, R. Vermeylen, W. Maenhaut, M. Claeys, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (2006). Chemical composition of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene. *J. Phys. Chem.*, 110(31), 9665-9690.
- Surratt, J. D., J. H. Kroll, T. E. Kleindienst, E. O. Edney, M. Claeys, A. Sorooshian, N. L. Ng, J. H. Offenberg, M. Lewandowski, M. Jaoui, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (2007). Evidence for organosulfates in secondary organic aerosol. *Environ. Sci. Tech.*, 41(2), 517-527.
- Suzuki, Y., S. Imai, M. Kawakami, Y. Masuda and K. Akasaka (1998). Identification and determination of low-molecular weight organic compounds in contaminated fog water using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 60(3), 355-362.
- Szmigielski, R., J. D. Surratt, Y. Gómez-González, P. Van der Veken, I. Kourtschev, R. Vermeylen, F. Blockhuys, M. Jaoui, T. E. Kleindienst, M. Lewandowski, J. H. Offenberg, E. O. Edney, J. H. Seinfeld, W. Maenhaut and M. Claeys (2007). 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid: An atmospheric tracer for terpene secondary organic aerosol. *Geophys. Res. Lett.*, 34(24), L24811.
- Takahashi, K., J. H. Xing, M. D. Hurley and T. J. Wallington (2010). Kinetics and mechanism of chlorine-atom-initiated oxidation of allyl alcohol, 3-Buten-2-ol, and 2-Methyl-3-buten-2-ol. *J. Phys. Chem.*, 114(12), 4224-4231.
- Tan, Y., M. J. Perri, S. P. Seitzinger and B. J. Turpin (2009). Effects of precursor concentration and acidic sulfate in aqueous glyoxal-OH radical oxidation and implications for secondary organic aerosol. *Environ. Sci. Tech.*, 43(21), 8105-8112.
- Tan, Y., A. G. Carlton, S. P. Seitzinger and B. J. Turpin (2010). SOA from methylglyoxal in clouds and wet aerosols: Measurement and prediction of key products. *Atmos. Environ.*, 44(39), 5218-5226.
- Tan, Y., Y. B. Lim, K. E. Altieri, S. P. Seitzinger and B. J. Turpin (2012). Mechanisms leading to oligomers and SOA through aqueous photooxidation: insights from OH radical oxidation of acetic acid and methylglyoxal. *Atmos. Chem. Phys.*, 12(2), 801-813.
- Taraniuk, I., E. R. Graber, A. Kostinski and Y. Rudich (2007). Surfactant properties of atmospheric and model humic-like substances (HULIS). *Geophys. Res. Lett.*, 34(16), L16807.
- Thompson, J. C. and H. A. Mottola (1984). Kinetics of the complexation of iron(II) with ferrozine. *Anal. Chem.*, 56(4), 755-757.
- Thompson, G., R. M. Rasmussen and K. Manning (2004). Explicit forecasts of winter precipitation using an improved bulk microphysics scheme. Part I: Description and sensitivity analysis. *Mon. Weath. Rev.*, 132(2), 519-542.
- Thorpe, A. D. and B. J. Mason (1966). The evaporation of ice spheres and ice crystal. *Britt. J. Appl. Phys.*, 17, 541-551.
- Tilgner, A. and H. Herrmann (2010). Radical-driven carbonyl-to-acid conversion and acid degradation in tropospheric aqueous systems studied by CAPRAM. *Atmos. Environ.*, 44(40), 5415-5422.
- Tripoli, G. J., P. J. Flatau and W. R. Cotton (1988). Generalized microphysics scheme for use in mesoscale cloud model. Reprints 10th International Cloud Physics Conference(Bad-Homburg), 109-111.
- Van Pinxteren, D. and H. Herrmann (2007). Determination of functionalised carboxylic acids in atmospheric particles and cloud water using capillary electrophoresis/mass spectrometry. *J. Chrom. A*, 1171(1-2), 112-123.
- Voisin, D., M. Legrand and N. Chaumerliac (2000). Scavenging of acidic gases (HCOOH , CH_3COOH , HNO_3 , HCl , and SO_2) and ammonia in mixed liquid-solid water clouds at the Puy de Dôme mountain (France). *J. Geophys. Res.*, 105(D5), 6817-6835.
- Volkamer, R., U. Platt and K. Wirtz (2001). Primary and secondary glyoxal formation from aromatics: Experimental evidence for the bicycloalkyl-radical pathway from Benzene, Toluene, and p-Xylene. *J. Phys. Chem. A*, 105(33), 7865-7874.
- Volkamer, R., J. L. Jimenez, F. San Martini, K. Dzepina, Q. Zhang, D. Salcedo, L. T. Molina, D. R. Worsnop and M. J. Molina (2006). Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected. *Geophys. Res. Lett.*, 33(17), L17811.

Références bibliographiques

- Volkamer, R., F. San Martini, L. T. Molina, D. Salcedo, J. L. Jimenez and M. J. Molina (2007). A missing sink for gas-phase glyoxal in Mexico City: Formation of secondary organic aerosol. *Geophys. Res. Lett.*, 34(19), L19807.
- Von Sonntag, C. (1987). *The chemical basis of radiation biology*, Taylor & Francis.
- Von Sonntag, C. and M. N. Schuchmann (1997). *Peroxy radical*. New York, Wiley.
- Vong, R. J., B. M. Baker, F. J. Brechtel, R. T. Collier, J. M. Harris, A. S. Kowalski, N. C. McDonald and L. M. McInnes (1997). Ionic and trace element composition of cloud water collected on the Olympic Peninsula of Washington State. *Atmos. Environ.*, 31(13), 1991-2001.
- Wagman, D. D. (1982). *The NBS tables of chemical thermodynamic properties: selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units*. New York, U.S. Secretary of Commerce.
- Walcek, C. J., H. H. Yuan and W. R. Stockwell (1997). The influence of aqueous-phase chemical reactions on ozone formation in polluted and nonpolluted clouds. *Atmos. Environ.*, 31(8), 1221-1237.
- Walling, C. (1975). Fenton's reagent revisited. *Acc. Chem. Res.*, 8(4), 125-131.
- Wang, C. and J. S. Chang (1993). A three-dimensional numerical model of cloud dynamics, microphysics, and chemistry 3. Redistribution of pollutants. *J. Geophys. Res.*, 98(D9), 16787-16798.
- Wang, C. (2005). A modeling study of the response of tropical deep convection to the increase of cloud condensation nuclei concentration: 2. Radiation and tropospheric chemistry. *J. Geophys. Res.*, 110(D22), D22204.
- Warneck, P. (1999). The relative importance of various pathways for the oxidation of sulfur dioxide and nitrogen dioxide in sunlit continental fair weather clouds. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1(24), 5471-5483.
- Warneck, P. (2000). *Chemistry of the natural atmosphere*. J. R. Dmowska R., Holton and H.T. Rossby Eds., International Geophysics Series. 71: 927.
- Warneck, P. (2003). In-cloud chemistry opens pathway to the formation of oxalic acid in the marine atmosphere. *Atmos. Environ.*, 37(17), 2423-2427.
- Warneck, P. (2005). Multi-phase chemistry of C₂ and C₃ organic compounds in the marine atmosphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 51(2), 119-159.
- Watanabe, K., Y. Ishizaka and C. Takenaka (2001). Chemical characteristics of cloud water over the Japan Sea and the Northwestern Pacific Ocean near the central part of Japan: airborne measurements. *Atmos. Environ.*, 35(4), 645-655.
- Wayne, R. P., I. Barnes, P. Biggs, J. P. Burrows, C. E. Canosa-Mas, J. Hjorth, G. Le Bras, G. K. Moortgat, D. Perner, G. Poulet, G. Restelli and H. Sidebottom (1991). The nitrate radical: Physics, chemistry, and the atmosphere. *Atmos. Environ.*, 25(1), 1-203.
- Weschler, C. J., M. L. Mandich and T. E. Graedel (1986). Speciation, photosensitivity, and reactions of transition metal ions in atmospheric droplets. *J. Geophys. Res.*, 91(D4), 5189-5204.
- Wex, H., T. Hennig, I. Salma, R. Ocskay, A. Kiselev, S. Henning, A. Massling, A. Wiedensohler and F. Stratmann (2007). Hygroscopic growth and measured and modeled critical super-saturations of an atmospheric HULIS sample. *Geophys. Res. Lett.*, 34(2), L02818.
- Whitby, K. T. and B. Cantrell (1976). *Fines particles*. International Conference on Environmental Sensing and Assesments. Las Vegas, Institute of Electronics Engineers.
- Wisner, C., H. D. Orville and C. Myers (1972). A numerical model of a hail-bearing cloud. *J. Atmos. Sci.*, 29(6), 1160-1181.
- Woods, C. P., M. T. Stoelinga and J. D. Locatelli (2007). The IMPROVE-1 storm of 1-2 February 2001. Part III: Sensitivity of a mesoscale model simulation to the representation of snow particle types and testing of a bulk microphysical scheme with snow habit prediction. *J. Atmos. Sci.*, 64(11), 3927-3948.
- Worsnop, D. R., M. S. Zahniser, C. E. Kolb, J. A. Gardner, L. R. Watson, J. M. Van Doren, J. T. Jayne and P. Davidovits (1989). The temperature dependence of mass accommodation of sulfur dioxide and hydrogen peroxide on aqueous surfaces. *J. Phys. Chem.*, 93(3), 1159-1172.
- Xing, L. and W. L. Chameides (1990). Model simulations of rainout and washout from a warm stratiform cloud. *J. Atmos. Chem.*, 10(1), 1-26.
- Yarwood, G., S. T. Rao, M. Yocke and G. Z. Whitten (2005). *Uptades to the Carbon Bond chemical mechanism: CB05*. Final Report prepared for US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park.

- Yasmeen, F., N. Sauret, J. F. Gal, P. C. Maria, L. Massi, W. Maenhaut and M. Claeys (2010). Characterization of oligomers from methylglyoxal under dark conditions: a pathway to produce secondary organic aerosol through cloud processing during nighttime. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(8), 3803-3812.
- Yi, Z., G. Zhuang, P. R. Brown and R. A. Duce (1992). High-performance liquid chromatographic method for determination of ultratrace amounts of iron(II) in aerosols, rainwater, and seawater. *Anal. Chem.*, 64, 2826-2830.
- Yin, Y., K. S. Carslaw and D. J. Parker (2002). Redistribution of trace gases by convective clouds - mixed-phase processes. *Atmos. Chem. Phys.*, 2(4), 293-306.
- Zegota, H., M. N. Schuchmann and C. Von Sonntag (1986). Elucidation of the mechanism of peroxy radical reactions in aqueous solutions using the pulse radiolysis technique. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 101, 199-207.
- Zellner, R., M. Exner and H. Herrmann (1990). Absolute OH quantum yields in the laser photolysis of nitrate, nitrite and dissolved H₂O₂ at 308 and 351 nm in the temperature range 278–353 K. *J. Atmos. Chem.*, 10(4), 411-425.
- Zellner, R., H. Herrmann, M. Exner, H. W. Jacobi, G. Raabe and A. Reese (1996). Formation and reactions of oxidants in the aqueous phase. Heterogeneous and liquid phase processes. P. Warneck: 146-152.
- Zhang, X., Z. M. Chen and Y. Zhao (2010). Laboratory simulation for the aqueous OH-oxidation of methyl vinyl ketone and methacrolein: significance to the in-cloud SOA production. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 9551-9561.
- Zhao, J., N. P. Levitt, R. Zhang and J. Chen (2006). Heterogeneous reactions of methylglyoxal in acidic media: implications for secondary organic aerosol formation. *Environ. Sci. Tech.*, 40(24), 7682-7687.
- Ziajka, J., F. Beer and P. Warneck (1994). Iron-catalysed oxidation of bisulphite aqueous solution: Evidence for a free radical chain mechanism. *Atmos. Environ.*, 28(15), 2549-2552.
- Zhuang, G., Z. Yi, R. A. Duce and P. R. Brown (1992). Link between iron and sulphur cycles suggested by detection of Fe(II) in remote marine aerosols. *Nature*, 355, 537-539.
- Zuo, Y. and J. Hoigné (1992). Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes. *Environ. Sci. Tech.*, 26(5), 1014-1022.
- Zuo, Y. (1995). Kinetics of photochemical/chemical cycling of iron coupled with organic substances in cloud and fog droplets. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(15), 3123-3130.
- Zuo, Y. and Y. Deng (1997). Iron(II)-catalyzed photochemical decomposition of oxalic acid and generation of H₂O₂ in atmospheric liquid phases. *Chemosphere*, 35(9), 2051-2058.

ANNEXES

Annexe 1. Traitement du mécanisme chimique en phase aqueuse dans M2C2 (n : ordre de la réaction)

1. Chimie des H_xO_y

Réactions	$k_{298}(M^{-n+1}.s^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
$O_3 + hv + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2$	R(1) calculé		(Graedel and Weschler, 1981)
$H_2O_2 + hv \rightarrow 2 HO\cdot$	R(2) calculé		(Graedel and Weschler, 1981)
$HO\cdot + HO\cdot \rightarrow H_2O_2$	R(3) $3.6 \cdot 10^9$	930	(Elliot and McCracken, 1989)
$HO\cdot + HO_2\cdot \rightarrow H_2O + O_2$	R(4) $2.8 \cdot 10^{10}$	0	(Elliot and Buxton, 1992)
$HO\cdot + O_2\cdot \rightarrow HO\cdot + O_2$	R(5) $3.5 \cdot 10^{10}$	720	(Elliot and Buxton, 1992)
$HO\cdot + O_3 \rightarrow O_2 + HO_2\cdot$	R(6) $1.0 \cdot 10^8$		(Sehested et al., 1984)
$H_2O_2 + HO\cdot \rightarrow H_2O + HO_2\cdot$	R(7) $3.2 \cdot 10^7$	1700	(Christensen et al., 1982)
$HO_2\cdot + HO_2\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2$	R(8) $8.3 \cdot 10^5$	2700	(Bielski et al., 1985)
$HO_2\cdot + O_2\cdot + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 + OH\cdot$	R(9) $9.6 \cdot 10^7$	910	(Christensen and Sehested, 1988)
$O_3 + HO_2\cdot \rightarrow HO\cdot + 2 O_2$	R(10) $<1.0 \cdot 10^4$		(Sehested et al., 1984)
$O_3 + O_2\cdot + H_2O \rightarrow HO\cdot + 2 O_2 + OH\cdot$	R(11) $1.5 \cdot 10^9$	2200	(Sehested et al., 1983)
$HO\cdot + HSO_3\cdot \rightarrow SO_3\cdot + H_2O$	R(12) $2.7 \cdot 10^9$		(Buxton et al., 1996a)
$HO\cdot + SO_3^{2-} \rightarrow SO_3\cdot + OH\cdot$	R(13) $4.6 \cdot 10^9$		(Buxton et al., 1996a)

2. Chimie des métaux de transition

Réactions	$k_{298}(M^{-n+1}.s^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
$Fe^{3+} + hv + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + HO\cdot + H^+$	R(14) calculé		(Benkelberg and Warneck, 1995)

Réactions	$k_{298}(M^{-n+1}.s^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
$[Fe(OH)]^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + HO\cdot$	R(15) calculé		(Benkelberg and Warneck, 1995)
$[Fe(OH)_2]^+ + hv \rightarrow Fe^{2+} + HO\cdot + OH^-$	R(16) calculé		(Benkelberg et al., 1991; Weschler et al., 1986)
$[Fe(SO_4)]^+ + hv \rightarrow Fe^{2+} + SO_4\cdot^-$	R(17) calculé		(Benkelberg and Warneck, 1995)
$[Fe(C_2O_4)_2]^- + hv \rightarrow Fe^{2+} + C_2O_4^{2-} + C_2O_4\cdot^-$	R(18) calculé		(Faust and Zepp, 1993)
$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + hv \rightarrow Fe^{2+} + 2 C_2O_4^{2-} + C_2O_4\cdot^-$	R(19) calculé		(Faust and Zepp, 1993)
$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO\cdot + OH^-$	R(20) 52.4	5050	(Christensen et al., 1993; Kremer, 2003)
$H_2O_2 + FeO^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2\cdot + OH^-$	R(21) $9.5 \cdot 10^3$	2800	(Jacobsen et al., 1997a)
$O_2\cdot^- + Fe^{2+} + 2 H^+ \rightarrow H_2O_2 + Fe^{3+}$	R(22) $1.0 \cdot 10^7$		(Rush and Bielski, 1985)
$O_2\cdot^- + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + O_2$	R(23) $1.5 \cdot 10^8$		(Estimated from Rush and Bielski, 1985)
$O_2\cdot^- + [Fe(OH)]^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + OH^-$	R(24) $1.5 \cdot 10^8$		(Rush and Bielski, 1985)
$O_2\cdot^- + [Fe(OH)_2]^+ \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + 2 OH^-$	R(25) $1.5 \cdot 10^8$		(Estimated from Rush and Bielski, 1985)
$HO_2\cdot + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	R(26) $1.2 \cdot 10^6$	5050	(Jayson et al., 1973b)
$HO_2\cdot + FeO^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + O_2 + OH^-$	R(27) $2.0 \cdot 10^6$		(Jacobsen et al., 1997a)
$HO\cdot + Fe^{2+} \rightarrow [Fe(OH)]^{2+}$	R(28) $4.6 \cdot 10^8$	1100	(Christensen and Sehested, 1981)
$HO\cdot + FeO^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	R(29) $1.0 \cdot 10^7$		(Logager et al., 1992)
$O_3 + Fe^{2+} \rightarrow FeO^{2+} + O_2$	R(30) $8.2 \cdot 10^5$		(Logager et al., 1992)
$FeO^{2+} + H_2O \rightarrow Fe^{3+} + HO\cdot + OH^-$	R(31) $1.3 \cdot 10^{-2}$	4100	(Jacobsen et al., 1997a)
$FeO^{2+} + Fe^{2+} + H_2O \rightarrow 2 Fe^{3+} + 2 OH^-$	R(32) $7.2 \cdot 10^4$	840	(Jacobsen et al., 1997a)
$FeO^{2+} + Fe^{2+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2Fe^{4+}$	R(33) $1.8 \cdot 10^4$	5050	(Jacobsen et al., 1997a)
$Fe(OH)_2Fe^{4+} \rightarrow 2 Fe^{3+} + 2 OH^-$	R(34) 0.49	8800	(Jacobsen et al., 1997a)
$Fe(OH)_2Fe^{4+} + H^+ \rightarrow 2 Fe^{3+} + 2H_2O$	R(35) 2	5650	(Jacobsen et al., 1997a)
$Cl_2\cdot^- + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 2 Cl^-$	R(36) $1.0 \cdot 10^7$	3060	(Thornton and Laurence, 1973)
$Cl_2\cdot^- + Fe^{2+} \rightarrow [FeCl]^{2+} + Cl^-$	R(37) $4.0 \cdot 10^6$	3700	(Thornton and Laurence, 1973)
$Cl\cdot + Fe(O)^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + ClOH^-$	R(38) 100		(Jacobsen et al., 1998b)
$NO_3\cdot + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + NO_3^-$	R(39) $8.0 \cdot 10^6$		(Pikaev et al., 1974)
$NO_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + NO_2^-$	R(40) $3.1 \cdot 10^4$		(Epstein et al., 1982)
$HNO_2 + FeO^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + NO_2 + OH^-$	R(41) $1.1 \cdot 10^4$	4150	(Jacobsen et al., 1998b)

Réactions	R	$k_{298}(M^{-n+1}.s^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
$NO_2^- + FeO^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + NO_2 + OH^-$	R(42)	$1.0 \cdot 10^5$		(Jacobsen et al., 1998b)
$HSO_3^- + [Fe(OH)]^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + SO_3^{\bullet-} + H_2O$	R(43)	30		(Ziajka et al., 1994)
$SO_5^{\bullet-} + Fe^{2+} + H_2O \rightarrow [Fe(OH)]^{2+} + HSO_5^-$	R(44)	$2.65 \cdot 10^7$		(Williams, 1996)
$HSO_5^- + Fe^{2+} \rightarrow [Fe(OH)]^{2+} + SO_4^{\bullet-}$	R(45)	$3.0 \cdot 10^4$		(Gilbert and Stell, 1990)
$SO_4^{\bullet-} + Fe^{2+} + H_2O \rightarrow [Fe(OH)]^{2+} + SO_4^{2-} + H^+$	R(46)	$4.1 \cdot 10^9$	-2165	(Buxton et al., 1997a)
$O_2^{\bullet-} + [Fe(SO_4)]^+ \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-} + O_2$	R(47)	$1.5 \cdot 10^8$		(Rush and Bielski, 1985)
$S_2O_8^{2-} + Fe^{2+} + H_2O \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + SO_4^{\bullet-}$	R(48)	17		(Buxton et al., 1997a)
$HSO_3^- + FeO^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + SO_3^{\bullet-} + OH^-$	R(49)	$2.5 \cdot 10^5$		(Jacobsen et al., 1998b)
$CO_3^{\bullet-} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + CO_3^{2-}$	R(50)	$2.0 \cdot 10^7$		(Estimé à partir de Herrmann et al., 2000)
$CH_3(OOH) + Fe^{2+} + O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + CH_2(OH)(OO^{\bullet})$	R(51)	16		Chevallier et al., 2004
$CH_2(OOH)(OH) + Fe^{2+} + O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO_2^{\bullet} + CHO(OH)$	R(52)	16		$= k(CH_3(OOH) + Fe^{2+})$
$CH_3(OO^{\bullet}) + Fe^{2+} \rightarrow [FeCH_3O_2]^{2+}$	R(53)	$8.6 \cdot 10^5$		(Khaikin et al., 1996)
$[FeCH_3O_2]^{2+} \rightarrow CH_3(OO^{\bullet}) + Fe^{2+}$	R(54)	$1.3 \cdot 10^3$		(Khaikin et al., 1996)
$[FeCH_3O_2]^{2+} + H_2O \rightarrow Fe^{3+} + CH_3(OOH) + OH^-$	R(55)	100		(Khaikin et al., 1996)
$[FeCH_3O_2]^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + CH_3(OOH)$	R(56)	$3.0 \cdot 10^4$		(Khaikin et al., 1996)
$CH_2(OH)(OO^{\bullet}) + Fe^{2+} \rightarrow [FeOHCH_2O_2]^{2+}$	R(57)	$5.9 \cdot 10^5$		(Khaikin et al., 1996)
$[FeOHCH_2O_2]^{2+} \rightarrow CH_2(OH)(OO^{\bullet}) + Fe^{2+}$	R(58)	$1.3 \cdot 10^3$		(Khaikin et al., 1996)
$[FeOHCH_2O_2]^{2+} + H_2O \rightarrow Fe^{3+} + CH_2(OOH)(OH) + OH^-$	R(59)	100		(Khaikin et al., 1996)
$[FeOHCH_2O_2]^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + CH_2(OOH)(OH)$	R(60)	$3.0 \cdot 10^4$		(Khaikin et al., 1996)
$C_2O_4^{2-} + Fe^{3+} \rightarrow [Fe(C_2O_4)]^+$	R(61)	$7.5 \cdot 10^6$		(Estimé en utilisant une constante de stabilité: Martell and Smith, 1977)
$[Fe(C_2O_4)]^+ \rightarrow C_2O_4^{2-} + Fe^{3+}$	R(62)	$3.0 \cdot 10^{-3}$		$= k([Fe(C_2O_4)]^+)$
$C_2O_4^{2-} + [Fe(C_2O_4)]^+ \rightarrow [Fe(C_2O_4)_2]^-$	R(63)	$1.89 \cdot 10^4$		(Martell and Smith, 1977)
$[Fe(C_2O_4)_2]^- \rightarrow C_2O_4^{2-} + [Fe(C_2O_4)]^+$	R(64)	$3.0 \cdot 10^{-3}$		(Moorhead and Sutin, 1966)
$C_2O_4^{2-} + [Fe(C_2O_4)_2]^- \rightarrow [Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$	R(65)	$4.8 \cdot 10^1$		(Estimé en utilisant une constante de stabilité: Martell and Smith, 1977)
$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} \rightarrow C_2O_4^{2-} + [Fe(C_2O_4)_2]^-$	R(66)	$3.0 \cdot 10^{-3}$		$= k([Fe(C_2O_4)_2]^-)$

Réactions	$k_{298}(M^{-n+1}.s^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
$Fe^{3+} + SO_4^{2-} \rightarrow [Fe(SO_4)]^+$	R(67) 3.2 10 ³		(Jayson et al., 1973a)
$[Fe(SO_4)]^+ \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-}$	R(68) 27		(Jayson et al., 1973a)
$Fe^{3+} + Cl^- \rightarrow [FeCl]^{2+}$	R(69) 4.8		(Xu et al., 1985)
$[FeCl]^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + Cl^-$	R(70) 9.2 10 ⁻¹		Estimé
$HO\cdot + Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + OH^-$	R(71) 3.0 10 ⁹		(Goldstein et al., 1992)
$O_3 + Cu^+ + H^+ \rightarrow Cu^{2+} + HO\cdot + O_2$	R(72) 3.0 10 ⁷		(Hoigné and Bühler, 1996)
$O_2 + Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + O_2\cdot^-$	R(73) 4.6 10 ⁵		(Bjergbakke et al., 1976)
$H_2O_2 + Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + HO\cdot + OH^-$	R(74) 7.0 10 ³		(Berdnikov, 1973)
$HO_2\cdot + Cu^+ + H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2O_2$	R(75) 3.5 10 ⁹		(Berdnikov, 1973)
$O_2\cdot^- + Cu^+ + 2 H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2O_2$	R(76) 9.4 10 ⁹		(Piechowski et al., 1993)
$HO_2\cdot + Cu^{2+} \rightarrow Cu^+ + O_2 + H^+$	R(77) 1.0 10 ⁸		(Rabani et al., 1973)
$O_2\cdot^- + Cu^{2+} \rightarrow Cu^+ + O_2$	R(78) 8.0 10 ⁹		(Rabani et al., 1973)
$Cl_2\cdot^- + Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2 Cl^-$	R(79) 1.0 10 ⁷	3060	= k(Cl ₂ · ⁻ + Fe ²⁺)
$SO_4\cdot^- + Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$	R(80) 4.1 10 ⁹	-2165	= k(SO ₄ · ⁻ + Fe ²⁺ + H ₂ O)
$CO_3\cdot^- + Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + CO_3^{2-}$	R(81) 2.0 10 ⁷		(Estimé à partir de Herrmann et al., 2000)
$Cu^{2+} + HO\cdot \rightarrow [Cu(OH)]^{2+}$	R(82) 3.5 10 ⁸		(Baxendale et al., 1971)
$[Cu(OH)]^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + HO\cdot$	R(83) 3.0 10 ⁴		(Meyerstein, 1971)
$Fe^{3+} + Cu^+ \rightarrow Fe^{2+} + Cu^{2+}$	R(84) 1.3 10 ⁷		(Buxton et al., 1995)
$[Fe(OH)]^{2+} + Cu^+ \rightarrow Fe^{2+} + Cu^{2+} + OH^-$	R(85) 1.3 10 ⁷		= k(Fe ³⁺ + Cu ⁺)
$[Fe(OH)_2]^+ + Cu^+ \rightarrow Fe^{2+} + Cu^{2+} + 2 OH^-$	R(86) 1.3 10 ⁷		= k(Fe ³⁺ + Cu ⁺)
$HO\cdot + Mn^{2+} \rightarrow [Mn(OH)]^{2+}$	R(87) 2.0 10 ⁷		(Jacobsen et al., 1997b)
$O_3 + Mn^{2+} \rightarrow MnO^{2+} + O_2$	R(88) 1.65 10 ³	4750	(Jacobsen et al., 1998a)
$MnO^{2+} + Mn^{2+} + 2 H^+ \rightarrow 2 Mn^{3+} + H_2O$	R(89) 1.0 10 ⁵		(Jacobsen et al., 1998a)
$MnO_2^+ + MnO_2^+ + 2 H^+ \rightarrow 2 Mn^{2+} + H_2O_2 + O_2$	R(90) 6.0 10 ⁶		(Jacobsen et al., 1997b)
$MnO_2^+ + HO_2\cdot + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + H_2O_2 + O_2$	R(91) 1.0 10 ⁷		(Jacobsen et al., 1997b)
$H_2O_2 + Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + HO_2\cdot + H^+$	R(92) 7.3 10 ⁴		(Davies, 1969)
$H_2O_2 + [Mn(OH)]^{2+} \rightarrow MnO_2^+ + H^+ + H_2O$	R(93) 2.8 10 ³		(Jacobsen et al., 1997b)

Réactions	$k_{298}(M^{-n+1}.s^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
$H_2O_2 + Mn^{4+} \rightarrow Mn^{2+} + 2H^+ + O_2$	R(94) 1.25 10 ⁸		(Estimé à partir de Jacobsen et al., 1998a)
$NO_3 \cdot + Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + NO_3^-$	R(95) 1.1 10 ⁶		(Neta and Huie, 1986)
$Cl_2 \cdot + Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + 2 Cl^-$	R(96) 8.5 10 ⁶	4090	(Thornton and Laurence, 1973)
$Cl_2 \cdot + Mn^{2+} \rightarrow MnCl_2^+$	R(97) 2.0 10 ⁷	4090	(Thornton and Laurence, 1973)
$[MnCl_2]^+ \rightarrow Mn^{2+} + Cl_2 \cdot$	R(98) 3.0 10 ⁵		(Thornton and Laurence, 1973)
$[MnCl_2]^+ \rightarrow Mn^{3+} + 2 Cl^-$	R(99) 2.1 10 ⁵	2100	(Thornton and Laurence, 1973)
$HSO_5^- + Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + SO_4^- + OH^-$	R(100) 3.0 10 ⁴		= k(HSO ₅ ⁻ + Fe ²⁺)
$SO_4 \cdot + Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + SO_4^{2-}$	R(101) 1.8 10 ⁷	4100	(Buxton et al., 1997a)
$SO_5 \cdot + Mn^{2+} + H_2O \rightarrow Mn^{3+} + HSO_5^- + OH^-$	R(102) 1.0 10 ⁸		(Fronaeus et al., 1998)
$[MnHSO_3]^+ + Mn^{3+} \rightarrow 2 Mn^{2+} + SO_3^- + H^+$	R(103) 1.3 10 ⁶		(Berglund et al., 1993)
$CO_3 \cdot + Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + CO_3^{2-}$	R(104) 1.5 10 ⁷		(Cope et al., 1978)
$Mn^{3+} + Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+}$	R(105) 1.3 10 ⁴		(Davies, 1969)
$[Mn(OH)]^{2+} + Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + [Fe(OH)]^{2+}$	R(106) 2.1 10 ⁴		(Davies, 1969)
$Mn^{2+} + FeO_2^+ + 2 H^+ \rightarrow Mn^{3+} + Fe^{3+} + H_2O$	R(107) 1.0 10 ⁴	2700	(Jacobsen et al., 1998b)
$Mn^{2+} + O_2 \cdot \rightarrow MnO_2^+$	R(108) 9.5 10 ⁷		(Jacobsen et al., 1997b)
$MnO_2^+ \rightarrow Mn^{2+} + O_2^-$	R(109) 7.5 10 ³		(Jacobsen et al., 1997b)
$Mn^{2+} + HO_2 \cdot \rightarrow MnO_2^+ + H^+$	R(110) 1.45 10 ⁶		(Jacobsen et al., 1997b)
$MnO_2^+ + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + HO_2 \cdot$	R(111) 1.4 10 ⁷		(Jacobsen et al., 1997b)
$Mn^{3+} + Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + Mn^{4+}$	R(112) 1.0 10 ⁷		(Estimé à partir de Jacobsen et al., 1998a; Rosseinski, 1963)
$Mn^{2+} + Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+} + Mn^{3+}$	R(113) 1.0 10 ⁷		(Estimé à partir de Jacobsen et al., 1998a; Rosseinski, 1963)
$Mn^{2+} + HSO_3^- \rightarrow [MnHSO_3]^+$	R(114) 3.0 10 ⁷		(Berglund et al., 1993)
$[MnHSO_3]^+ \rightarrow Mn^{2+} + HSO_3^-$	R(115) 1.0 10 ³		(Berglund et al., 1993)

3. Chimie du chlore

Réactions	$k_{298}(M^{-n+1}.s^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
$Cl\cdot + HO\cdot \rightarrow OHCl\cdot$	R(116) 4.3 10 ⁹		(Jayson et al., 1973c)
$OHCl\cdot \rightarrow Cl\cdot + HO\cdot$	R(117) 6.1 10 ⁹		(Jayson et al., 1973c)
$Cl\cdot + H_2O \rightarrow OHCl\cdot + H^+$	R(118) 1.7 10 ⁵		(Yu, 2004)
$OHCl\cdot + H^+ \rightarrow Cl\cdot + H_2O$	R(119) 3.3 10 ¹⁰		(Yu and Barker, 2003)
$Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2\cdot\cdot$	R(120) 7.8 10 ⁹		(Yu and Barker, 2003)
$Cl_2\cdot\cdot \rightarrow Cl\cdot + Cl\cdot$	R(121) 5.7 10 ⁴		(Yu and Barker, 2003)
$Cl_2\cdot\cdot + H_2O \rightarrow Cl\cdot + OHCl\cdot + H^+$	R(122) 1.0.10 ²		(Yu, 2004)
$Cl_2\cdot\cdot + OH\cdot \rightarrow OHCl\cdot + Cl\cdot$	R(123) 2.0 10 ⁷		(Grigor'ev et al., 1987)
$OHCl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2\cdot\cdot + OH\cdot$	R(124) 1.0 10 ⁴		(Grigor'ev et al., 1987)
$Cl_2\cdot\cdot + Cl_2\cdot\cdot \rightarrow Cl_2 + 2 Cl\cdot$	R(125) 9.0 10 ⁸		(Yu, 2004)
$Cl_2\cdot\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2 + Cl\cdot$	R(126) 2.1 10 ⁹		(Yu, 2004)
$Cl_2 + H_2O \rightarrow H^+ + Cl\cdot + HOCl$	R(127) 22.3	7600	(Wang and Margerum, 1994)
$Cl\cdot + HOCl + H^+ \rightarrow Cl_2 + H_2O$	R(128) 4.4 10 ⁴	3500	(Wang and Margerum, 1994)
$HOCl + HO_2\cdot \rightarrow H_2O + O_2 + Cl\cdot$	R(129) 7.5 10 ⁶		= k(HOCl + O ₂ ·)
$HOCl + O_2\cdot\cdot \rightarrow OH\cdot + O_2 + Cl\cdot$	R(130) 7.5 10 ⁶		(Long and Bielski, 1980)
$Cl_2 + HO_2\cdot \rightarrow Cl_2\cdot\cdot + O_2 + H^+$	R(131) 1.0 10 ⁹		(Bjergbakke et al., 1981)
$Cl_2 + O_2\cdot\cdot \rightarrow Cl_2\cdot\cdot + O_2$	R(132) 1.0 10 ⁹		= k(Cl ₂ + HO ₂ ·)
$Cl\cdot + HO_2\cdot \rightarrow O_2 + Cl\cdot + H^+$	R(133) 3.1 10 ⁹	1500	(Graedel and Goldberg, 1983)
$Cl\cdot + H_2O_2 \rightarrow HO_2\cdot + Cl\cdot + H^+$	R(134) 2.0 10 ⁹		(Yu and Barker, 2003)
$Cl\cdot + NO_3\cdot \rightarrow NO_3^- + Cl\cdot$	R(135) 3.4 10 ⁸		(Buxton et al., 1999a)
$NO_3\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl\cdot + NO_3\cdot$	R(136) 1.0 10 ⁸		(Buxton et al., 1999a)
$Cl\cdot + SO_4\cdot\cdot \rightarrow SO_4^{2-} + Cl\cdot$	R(137) 2.47 10 ⁸		(Buxton et al., 1999b)
$SO_4^{2-} + Cl\cdot \rightarrow Cl\cdot + SO_4\cdot\cdot$	R(138) 2.1 10 ⁸		(Buxton et al., 1999b)
$Cl_2\cdot\cdot + HO\cdot \rightarrow OHCl + Cl\cdot$	R(139) 1.0 10 ⁹		(Wagner et al., 1986)
$Cl_2\cdot\cdot + HO_2\cdot \rightarrow O_2 + 2 Cl\cdot + H^+$	R(140) 1.3 10 ¹⁰		(Jacobi et al., 1996)

Réactions	$k_{298}(M^{-n+1},s^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
$Cl_2\cdot + O_2\cdot \rightarrow O_2 + 2 Cl\cdot$	R(141) 6.0 10 ⁹		(Jacobi et al., 1996)
$Cl_2\cdot + H_2O_2 \rightarrow HO_2\cdot + 2Cl\cdot + H^+$	R(142) 5 10 ⁴		(Jacobi et al., 1999)
$Cl_2\cdot + O_3 + H_2O \rightarrow OHCl + Cl\cdot + OH\cdot + O_2$	R(143) 9.0 10 ⁷		(Bielski, 1993)
$Cl_2\cdot + HSO_3^- \rightarrow SO_3\cdot^- + 2Cl\cdot + H^+$	R(144) 1.7 10 ⁸	400	(Jacobi et al., 1996)
$Cl_2\cdot + SO_3^{2-} \rightarrow SO_3\cdot^- + 2Cl\cdot$	R(145) 6.2 10 ⁷		(Jacobi et al., 1996)

4. Chimie des carbonates

Réactions	$k_{298}(M^{-n+1},s^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
$HCO_3^- + HO\cdot \rightarrow H_2O + CO_3\cdot^-$	R(146) 1.7 10 ⁷	1900	(Herrmann et al., 1999a)
$CO_3^{2-} + HO\cdot \rightarrow OH\cdot + CO_3\cdot^-$	R(147) 4.2 10 ⁸	2840	(Buxton et al., 1988)
$HCO_3^- + O_2\cdot \rightarrow HO_2\cdot + CO_3\cdot^-$	R(148) 1.5 10 ⁶		(Schmidt, 1972)
$HCO_3^- + NO_3\cdot \rightarrow NO_3^- + CO_3\cdot^- + H^+$	R(149) 4.1 10 ⁷		(Estimé à partir de Herrmann et al., 2000)
$CO_3^{2-} + NO_3\cdot \rightarrow NO_3^- + CO_3\cdot^-$	R(150) 4.1 10 ⁷		(Estimé à partir de Herrmann et al., 2000)
$HCO_3^- + Cl_2\cdot \rightarrow 2 Cl\cdot + CO_3\cdot^- + H^+$	R(151) 2.7 10 ⁶		(Estimé à partir de Herrmann et al., 2000)
$CO_3^{2-} + Cl_2\cdot \rightarrow 2 Cl\cdot + CO_3\cdot^-$	R(152) 2.7 10 ⁶		(Estimé à partir de Herrmann et al., 2000)
$HCO_3^- + SO_4\cdot \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + CO_3\cdot^-$	R(153) 2.8 10 ⁶	2100	(Huie and Clifton, 1990)
$CO_3^{2-} + SO_4\cdot \rightarrow SO_4^{2-} + CO_3\cdot^-$	R(154) 4.1 10 ⁶	3200	(Padmaja et al., 1993)
$HCO_3^- + Cl\cdot \rightarrow Cl\cdot + H^+ + CO_3\cdot^-$	R(155) 2.4 10 ⁹		(Buxton et al., 2000)
$CO_3^{2-} + Cl\cdot \rightarrow Cl\cdot + CO_3\cdot^-$	R(156) 5.0 10 ⁸		(Mertens and Von Sonntag, 1995)
$CO_3\cdot^- + CO_3\cdot^- + O_2 \rightarrow 2 O_2\cdot^- + 2 CO_2$	R(157) 2.2 10 ⁶		(Huie and Clifton, 1990)
$CO_3\cdot^- + HO_2\cdot \rightarrow HCO_3^- + O_2$	R(158) 5.6 10 ⁷		(Behar et al., 1970)
$CO_3\cdot^- + O_2\cdot \rightarrow CO_3^{2-} + O_2$	R(159) 6.5 10 ⁸		(Eriksen et al., 1985)
$CO_3\cdot^- + H_2O_2 \rightarrow HO_2\cdot + HCO_3^-$	R(160) 4.3 10 ⁵		(Draganic et al., 1991)
$CO_3\cdot^- + HSO_3^- \rightarrow HCO_3^- + SO_3\cdot^-$	R(161) 1.0 10 ⁷		(Estimé à partir de Herrmann et al., 2000)
$CO_3\cdot^- + SO_3^{2-} \rightarrow CO_3^{2-} + SO_3\cdot^-$	R(162) 2.9 10 ⁷	470	(Huie et al., 1991)
$CO_3\cdot^- + O_3 \rightarrow CO_2 + O_2\cdot^- + O_2$	R(163) 1.0 10 ⁵		(Sehested et al., 1983)

Réactions	$k_{298}(M^{-n+1},s^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
$CO_3^{\bullet-} + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO_3^{\bullet}$	R(164) $1.0 \cdot 10^9$		(Lilie et al., 1978)
5. Chimie de l'azote			
Réactions	$k_{298}(M^{-n+1},s^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
$HNO_2 + hv \rightarrow NO + HO^{\bullet}$	R(165) calculé		(Graedel and Weschler, 1981)
$NO_2^{\bullet} + hv + H_2O \rightarrow NO + HO^{\bullet} + OH^{\bullet}$	R(166) calculé		(Graedel and Weschler, 1981; Zellner et al., 1990)
$HNO_2 + HO^{\bullet} \rightarrow NO_2 + H_2O$	R(167) $1.0 \cdot 10^{10}$		(Barker et al., 1970)
$NO_2^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow NO_2 + OH^{\bullet}$	R(168) $9.1 \cdot 10^9$		(Barker et al., 1970)
$HNO_2 + H_2O_2 + H^+ \rightarrow NO_3^{\bullet} + 2 H^+ + H_2O$	R(169) $6.3 \cdot 10^3$	6700	(Lee and Lind, 1986)
$NO_2^{\bullet} + O_3 \rightarrow NO_3^{\bullet} + O_2$	R(170) $5.0 \cdot 10^5$	6900	(Damschen and Martin, 1983)
$HNO_2 + NO_3^{\bullet} \rightarrow NO_2 + NO_3^{\bullet} + H^+$	R(171) $8.0 \cdot 10^6$		(Katsumura, 1998)
$NO_2^{\bullet} + NO_3^{\bullet} \rightarrow NO_2 + NO_3^{\bullet}$	R(172) $1.4 \cdot 10^9$		(Herrmann and Zellner, 1998)
$NO_2^{\bullet} + Cl_2^{\bullet-} \rightarrow NO_2 + 2 Cl^{\bullet}$	R(173) $6.0 \cdot 10^7$		(Herrmann et al., 1999a)
$NO_2^{\bullet} + CO_3^{\bullet-} \rightarrow NO_2 + CO_3^{2-}$	R(174) $6.6 \cdot 10^5$	850	(Huie et al., 1991)
$NO_2^{\bullet} + SO_4^{\bullet-} \rightarrow NO_2 + SO_4^{2-}$	R(175) $7.2 \cdot 10^8$		(Reese, 1997)
$NO_2^{\bullet} + Cl^{\bullet} \rightarrow NO_2 + Cl^{\bullet}$	R(176) $5.0 \cdot 10^9$		(Buxton et al., 2000)
$NO_2 + HO^{\bullet} \rightarrow NO_3^{\bullet} + H^+$	R(177) $1.2 \cdot 10^{10}$		(Wagner et al., 1980)
$NO_2 + HO_2^{\bullet} \rightarrow HNO_4$	R(178) $1.8 \cdot 10^9$		(Logager and Sehested, 1993)
$NO_2 + O_2^{\bullet-} \rightarrow NO_4^{\bullet}$	R(179) $4.5 \cdot 10^9$		(Logager and Sehested, 1993)
$HNO_4 \rightarrow HO_2^{\bullet} + NO_2$	R(180) $2.6 \cdot 10^2$		(Goldstein and Czapski, 1997)
$HNO_4 \rightarrow HNO_2 + O_2$	R(181) $7.0 \cdot 10^{-4}$		(Logager and Sehested, 1993)
$NO_4^{\bullet} \rightarrow NO_2^{\bullet} + O_2$	R(182) 1.1		(Goldstein and Czapski, 1997)
$NO_4^{\bullet} \rightarrow NO_2 + O_2^{\bullet-}$	R(183) 1.3		(Goldstein and Czapski, 1997)
$HNO_4 + HSO_3^{\bullet-} \rightarrow SO_4^{2-} + NO_3^{\bullet} + 2 H^+$	R(184) $3.3 \cdot 10^5$		(Amels et al., 1996)
$NO_2 + NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + NO_3^{\bullet} + H^+$	R(185) $8.4 \cdot 10^7$	-2900	(Park and Lee, 1988)

Réactions	$k_{298}(M^{-n+1},s^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
$NO_2 + NO + H_2O \rightarrow 2NO_2 + 2H^+$	R(186) 3.0 10 ⁸		(Hoffmann and Calvert, 1985)
$NO + HO \cdot \rightarrow NO_2 + H^+$	R(187) 2.0 10 ¹⁰	1500	(Strehlow and Wagner, 1982)
$NO_3 + hv + H_2O \rightarrow NO_2 + HO \cdot + OH \cdot$	R(188) calculé		(Graedel and Weschler, 1981; Zellner et al., 1990)
$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2 HNO_3$	R(189) 1.0 10 ¹⁵		Estimé
$NO_3 + hv \rightarrow NO + O_2$	R(190) calculé		(Graedel and Weschler, 1981)
$NO_3 + HO_2 \cdot \rightarrow NO_3 + H^+ + O_2$	R(191) 3.0 10 ⁹		(Sehested et al., 1994)
$NO_3 + O_2 \cdot \rightarrow NO_3 + O_2$	R(192) 3.0 10 ⁹		= k(NO ₃ + HO ₂ ·)
$NO_3 + OH \cdot \rightarrow NO_3 + HO \cdot$	R(193) 9.4 10 ⁷	2700	(Exner et al., 1992)
$NO_3 + H_2O_2 \rightarrow NO_3 + H^+ + HO_2 \cdot$	R(194) 4.9 10 ⁶	2000	(Herrmann et al., 1994)
$NO_3 + HSO_4 \cdot \rightarrow NO_3 + H^+ + SO_4 \cdot$	R(195) 2.6 10 ⁵		(Raabe, 1996)
$NO_3 + SO_4^{2-} \rightarrow NO_3 + SO_4 \cdot$	R(196) 1.0 10 ⁵		(Logager et al., 1993)
$NO_3 + HSO_3 \cdot \rightarrow SO_3 \cdot + NO_3 + H^+$	R(197) 1.3 10 ⁹	2200	(Exner et al., 1992)
$NO_3 + SO_3^{2-} \rightarrow NO_3 + SO_3 \cdot$	R(198) 3.0 10 ⁸		(Exner et al., 1992)

6. Chimie du soufre

Réactions	$k_{298}(M^{-n+1},s^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
$HSO_3 \cdot + CH_2O \rightarrow CH_2(OH)SO_3 \cdot$	R(199) 7.9 10 ²	2990	(Olson and Hoffmann, 1989)
$SO_3^{2-} + CH_2O \rightarrow CH_2(OH)SO_3 \cdot + OH \cdot$	R(200) 2.5 10 ⁷	2450	(Olson and Hoffmann, 1989)
$CH_2(OH)SO_3 \cdot \rightarrow HSO_3 \cdot + CH_2O$	R(201) 7.7 10 ⁻³	9200	(Möller and Mauersberger, 1995)
$CH_2(OH)SO_3 \cdot + OH \cdot \rightarrow SO_3^{2-} + CH_2(OH)(OH)$	R(202) 3.7 10 ³		(Deister et al., 1986)
$CH_2(OH)SO_3 \cdot + HO \cdot + O_2 \rightarrow HO_2 \cdot + CHO(OH) + HSO_3 \cdot$	R(203) 3.0 10 ⁸		(Buxton, 1994)
$CH_2(OH)SO_3 \cdot + NO_3 + H_2O + O_2 \rightarrow NO_3 + SO_4^{2-} + 2 H^+ + CH_2(OH)(OO \cdot)$	R(204) 4.2 10 ⁶		(Herrmann et al., 1996)
$CH_2(OH)SO_3 \cdot + Cl_2 \cdot + H_2O + O_2 \rightarrow 2 Cl \cdot + SO_4^{2-} + 2 H^+ + CH_2(OH)(OO \cdot)$	R(205) 5.0 10 ⁵		(Jacobi et al., 1996)
$CH_2(OH)SO_3 \cdot + SO_4 \cdot + H_2O + O_2 \rightarrow 2 SO_4^{2-} + 2 H^+ + CH_2(OH)(OO \cdot)$	R(206) 2.8 10 ⁶		(Buxton, 1994)
$SO_3 \cdot + O_2 \rightarrow SO_5 \cdot$	R(207) 1.1 10 ⁹		(Das, 2001)

Réactions	$k_{298}(\text{M}^{-n+1}\cdot\text{s}^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
$\text{SO}_3^{\bullet-} + \text{SO}_3^{\bullet-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_6^{2-}$	R(208) 1.6 10 ⁷	1200	(Buxton et al., 1996b)
$\text{SO}_5^{\bullet-} + \text{HSO}_3^{\bullet-} \rightarrow \text{HSO}_5^{\bullet-} + \text{SO}_3^{\bullet-}$	R(209) 8.6 10 ³		(Buxton et al., 1996b)
$\text{SO}_5^{\bullet-} + \text{HSO}_3^{\bullet-} \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	R(210) 3.6 10 ²		(Buxton et al., 1996b)
$\text{SO}_5^{\bullet-} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_5^{\bullet-} + \text{SO}_3^{\bullet-} + \text{OH}^{\bullet-}$	R(211) 2.1 10 ⁵		(Buxton et al., 1996b)
$\text{SO}_5^{\bullet-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{SO}_4^{2-}$	R(212) 5.5 10 ⁵		(Buxton et al., 1996b)
$\text{SO}_5^{\bullet-} + \text{HO}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{HSO}_5^{\bullet-} + \text{O}_2$	R(213) 1.7 10 ⁹		(Buxton et al., 1996b)
$\text{SO}_5^{\bullet-} + \text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_5^{\bullet-} + \text{O}_2 + \text{OH}^{\bullet-}$	R(214) 2.3 10 ⁸		(Buxton et al., 1996b)
$\text{SO}_5^{\bullet-} + \text{HC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{HSO}_5^{\bullet-} + \text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$	R(215) 5.0 10 ³		(Ervens et al., 2003a)
$\text{SO}_5^{\bullet-} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSO}_5^{\bullet-} + \text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$	R(216) 1.0 10 ⁴		(Ervens et al., 2003a)
$\text{SO}_5^{\bullet-} + \text{SO}_5^{\bullet-} \rightarrow 2 \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{O}_2$	R(217) 2.1 10 ⁸		(Das, 2001)
$\text{SO}_5^{\bullet-} + \text{SO}_5^{\bullet-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{O}_2$	R(218) 2.2 10 ⁸		(Das, 2001)
$\text{HSO}_5^{\bullet-} + \text{HSO}_3^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + 3 \text{H}^+$	R(219) 7.1 10 ⁶		(Betterton and Hoffmann, 1988)
$\text{HSO}_5^{\bullet-} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$	R(220) 7.1 10 ⁶		= k(HSO ₅ ^{•-} + HSO ₃ ^{•-})
$\text{HSO}_5^{\bullet-} + \text{HO}^{\bullet-} \rightarrow \text{SO}_5^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$	R(221) 5.0 10 ⁶		(Das, 2001)
$\text{HSO}_5^{\bullet-} + \text{SO}_4^{\bullet-} \rightarrow \text{SO}_5^{\bullet-} + \text{HSO}_4^{\bullet-}$	R(222) 1.0 10 ⁶		(Das, 2001)
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{SO}_4^{\bullet-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	R(223) 7.0 10 ⁸		(Das, 2001)
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^{\bullet-} + \text{HO}^{\bullet-}$	R(224) 4.6 10 ²	1100	(Herrmann et al., 1995)
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{HSO}_3^{\bullet-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{SO}_3^{\bullet-}$	R(225) 6.8 10 ⁸		(Buxton et al., 1996b)
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{\bullet-}$	R(226) 3.1 10 ⁸	1200	(Buxton et al., 1996b)
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{HO}^{\bullet-} \rightarrow \text{HSO}_5^{\bullet-}$	R(227) 9.0 10 ⁹		(Buxton et al., 1996b)
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{HO}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	R(228) 3.5 10 ⁹		(Jiang et al., 1992)
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{O}_2^{\bullet-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{O}_2$	R(229) 4.0 10 ⁹		(Buxton et al., 1996b)
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{OH}^{\bullet-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{HO}^{\bullet-}$	R(230) 2.0 10 ⁷		(Ross et al., 1994)
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{HO}_2^{\bullet-} + \text{H}^+$	R(231) 2.8 10 ⁷		(Reese, 1997)
$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{NO}_3^{\bullet-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^{\bullet-}$	R(232) 5.0 10 ⁴		(Exner et al., 1992)
$\text{HSO}_4^{\bullet-} + \text{HO}^{\bullet-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{\bullet-}$	R(233) 6.9 10 ⁵		(Yu, 2004)
$\text{HSO}_3^{\bullet-} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HSO}_4^{\bullet-} + \text{O}_2$	R(234) 3.7 10 ⁵	5500	(Hoffmann, 1986)

Réactions	$k_{298}(\text{M}^{-n+1} \cdot \text{s}^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
$\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{O}_2$	R(235) 1.5 10 ⁹	5300	(Hoffmann, 1986)
$\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	R(236) 9.1 10 ⁷	3600	(Maafs et al., 1999)
$\text{HSO}_3^- + \text{CH}_3(\text{OOH}) + \text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ + \text{CH}_3(\text{OH})$	R(237) 1.8 10 ⁷	3800	(Lind et al., 1987)
$\text{CH}_3\text{CO}(\text{OOH}) + \text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{SO}_4$	R(238) 4.8 · 10 ⁷	3990	(Lind et al., 1987)

7. Chimie des composés organiques à un atome de carbone (C1)

Réactions	$k_{298}(\text{M}^{-n+1} \cdot \text{s}^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
<u>Oxydation du HMHP (HydroxyMethyl HydroPeroxide):</u>			
$\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OOH}) + \text{h}\nu + \text{O}_2 \rightarrow \text{CHO}(\text{OH}) + \text{HO}\cdot + \text{HO}_2\cdot$	R(239)	calculé	= $J_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (Graedel and Weschler, 1981)
$\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OOH}) + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})(\text{OO}\cdot) + \text{H}_2\text{O}$	R(240)	6.3 10 ⁸	= $k(\text{CH}_3(\text{OOH}) + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{CH}_3(\text{OO}\cdot) + \text{H}_2\text{O})$
$\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OOH}) + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_3\cdot + \text{H}^+ + \text{CH}_2(\text{OH})(\text{OO}\cdot)$	R(241)	4.9 10 ⁶	= $k(\text{NO}_3\cdot + \text{H}_2\text{O}_2)$
$\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OOH}) + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})(\text{OO}\cdot) + \text{HCO}_3^-$	R(242)	4.3 10 ⁵	= $k(\text{CO}_3\cdot^- + \text{H}_2\text{O}_2)$
$\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OOH}) + \text{Cl}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})(\text{OO}\cdot) + 2\text{Cl}\cdot + \text{H}^+$	R(243)	5.0 10 ⁴	= $k(\text{Cl}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}_2)$
$\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OOH}) + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})(\text{OO}\cdot) + \text{Cl}\cdot + \text{H}^+$	R(244)	2.0 10 ⁹	= $k(\text{Cl}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2)$
$\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OOH}) + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{CH}_2(\text{OH})(\text{OO}\cdot)$	R(245)	2.8 10 ⁷	= $(\text{SO}_4\cdot^- + \text{H}_2\text{O}_2)$
$\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OO}\cdot) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})(\text{OH}) + \text{HO}_2\cdot$	R(246)	6	(Estimé à partir de Monod and Carlier, 1999)
$\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OO}\cdot) + \text{OH}\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})(\text{OH}) + \text{HO}_2\cdot + \text{OH}\cdot$	R(247)	2.1 10 ¹⁰	(Neta et al., 1990)
$\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OO}\cdot) + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})(\text{OOH}) + \text{O}_2$	R(248)	4.2 10 ⁵	= $k(\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot)/2$
$\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OO}\cdot) + \text{O}_2\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})(\text{OOH}) + \text{O}_2 + \text{OH}\cdot$	R(249)	4.8 10 ⁷	= $k(\text{HO}_2\cdot + \text{O}_2\cdot)/2$
$\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OO}\cdot) + \text{CH}_2(\text{OH})(\text{OO}\cdot) \rightarrow 2 \text{CHO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}_2$	R(250)	7.4 10 ⁸	(Huie and Clifton, 1993)
<u>Oxydation du MHP (Methyl HydroPeroxide):</u>			
$\text{CH}_3(\text{OOH}) + \text{h}\nu + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}\cdot + \text{HO}_2\cdot$	R(251)	calculé	= $J_{\text{H}_2\text{O}_2}$, (Graedel and Weschler, 1981)
$\text{CH}_3(\text{OOH}) + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{CH}_3(\text{OO}\cdot) + \text{H}_2\text{O}$	R(252)	6.3 10 ⁸	Monod et al., 2007
$\text{CH}_3(\text{OOH}) + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{CH}_3(\text{OO}\cdot) + \text{NO}_3^- + \text{H}^+$	R(253)	4.9 10 ⁶	= $k(\text{NO}_3\cdot + \text{H}_2\text{O}_2)$
$\text{CH}_3(\text{OOH}) + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CH}_3(\text{OO}\cdot) + \text{HCO}_3^-$	R(254)	4.3 10 ⁵	= $k(\text{CO}_3\cdot^- + \text{H}_2\text{O}_2)$

Réactions	$k_{298}(\text{M}^{-n+1}\cdot\text{s}^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
$\text{CH}_3(\text{OOH}) + \text{Cl}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_3(\text{OO}\cdot) + 2 \text{Cl}\cdot + \text{H}^+$	R(255) 5.0 10 ⁴		= $k(\text{Cl}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}_2)$
$\text{CH}_3(\text{OOH}) + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{CH}_3(\text{OO}\cdot) + \text{Cl}\cdot + \text{H}^+$	R(256) 2.0 10 ⁹		= $k(\text{Cl}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2)$
$\text{CH}_3(\text{OOH}) + \text{SO}_4\cdot \rightarrow \text{CH}_3(\text{OO}\cdot) + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	R(257) 2.8 10 ⁷		= $(\text{SO}_4\cdot + \text{H}_2\text{O}_2)$
$\text{CH}_3(\text{OO}\cdot) + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_3(\text{OOH}) + \text{O}_2$	R(258) 4.2 10 ⁵	3000	= $k(\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot)/2$
$\text{CH}_3(\text{OO}\cdot) + \text{O}_2\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3(\text{OOH}) + \text{O}_2 + \text{OH}\cdot$	R(259) 4.8 10 ⁷	1600	= $k(\text{HO}_2\cdot + \text{O}_2\cdot)/2$
$\text{CH}_3(\text{OO}\cdot) + \text{CH}_3(\text{OO}\cdot) \rightarrow \text{CH}_3(\text{OH}) + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	R(260) 1.1 10 ⁸	2200	(Herrmann et al., 1999b)
$\text{CH}_3(\text{OO}\cdot) + \text{HSO}_3\cdot \rightarrow \text{CH}_3(\text{OOH}) + \text{SO}_3\cdot$	R(261) 5.0 10 ⁵		(Herrmann et al., 1999b)
Oxydation du méthanol:			
$\text{CH}_3(\text{OH}) + \text{HO}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})(\text{OO}\cdot) + \text{H}_2\text{O}$	R(262) 1.0 10 ⁹	600	(Elliot and McCracken, 1989)
$\text{CH}_3(\text{OH}) + \text{NO}_3\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3\cdot + \text{H}\cdot + \text{CH}_2(\text{OH})(\text{OO}\cdot)$	R(263) 5.4 10 ⁵	4300	(Herrmann and Zellner, 1998)
$\text{CH}_3(\text{OH}) + \text{CO}_3\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO}_3\cdot + \text{CH}_2(\text{OH})(\text{OO}\cdot)$	R(264) 5.7 10 ³	3100	(Clifton and Huie, 1993)
$\text{CH}_3(\text{OH}) + \text{Cl}_2\cdot + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}\cdot + \text{H}\cdot + \text{CH}_2(\text{OH})(\text{OO}\cdot)$	R(265) 5.0 10 ⁴	5500	(Jacobi et al., 1999)
$\text{CH}_3(\text{OH}) + \text{Cl}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cl}\cdot + \text{H}\cdot + \text{CH}_2(\text{OH})(\text{OO}\cdot)$	R(266) 1.0 10 ⁹	1450	(Buxton et al., 2000)
$\text{CH}_3(\text{OH}) + \text{SO}_4\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}\cdot + \text{CH}_2(\text{OH})(\text{OO}\cdot)$	R(267) 9.0 10 ⁶	2200	(Clifton and Huie, 1989)
Oxydation du formaldéhyde:			
$\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OH}) + \text{HO}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CHO}(\text{OH}) + \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	R(268) 7.8 10 ⁸	1000	(Chin and Wine, 1994)
$\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OH}) + \text{NO}_3\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3\cdot + \text{H}\cdot + \text{HO}_2\cdot + \text{CHO}(\text{OH})$	R(269) 1.0 10 ⁶	4500	(Exner et al., 1993)
$\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OH}) + \text{CO}_3\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO}_3\cdot + \text{HO}_2\cdot + \text{CHO}(\text{OH})$	R(270) 1.3 10 ⁴		(Zellner et al., 1996)
$\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OH}) + \text{Cl}_2\cdot + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}\cdot + \text{H}\cdot + \text{CHO}(\text{OH}) + \text{HO}_2\cdot$	R(271) 3.6 10 ⁴	4400	(Jacobi et al., 1999)
$\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OH}) + \text{Cl}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cl}\cdot + \text{H}\cdot + \text{CHO}(\text{OH}) + \text{HO}_2\cdot$	R(272) 1.4 10 ⁹		(Buxton et al., 2000)
$\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OH}) + \text{SO}_4\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{CHO}(\text{OH}) + \text{HO}_2\cdot + \text{H}\cdot$	R(273) 1.4 10 ⁷	1300	(Buxton et al., 1990)
$\text{CH}_2(\text{OH})(\text{OH}) + \text{FeO}^{2+} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{CHO}(\text{OH}) + \text{HO}_2\cdot + \text{OH}\cdot$	R(274) 400	5350	(Jacobsen et al., 1998b)
Oxydation de l'acide formique:			
$\text{CHO}(\text{OH}) + \text{HO}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	R(275) 1.0 10 ⁸	1000	(Chin and Wine, 1994)
$\text{CHO}(\text{O}\cdot) + \text{HO}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO}_2\cdot + \text{OH}\cdot$	R(276) 3.4 10 ⁹	1200	(Chin and Wine, 1994)

Réactions	$k_{298}(\text{M}^{-n+1}\cdot\text{s}^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
$\text{CHO}(\text{OH}) + \text{NO}_3\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3\cdot + \text{H}^+ + \text{CO}_2 + \text{HO}_2\cdot$	R(277) 3.8 10 ⁵	3400	(Exner et al., 1994)
$\text{CHO}(\text{O}^-) + \text{NO}_3\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3\cdot + \text{CO}_2 + \text{HO}_2\cdot$	R(278) 5.1 10 ⁷	2200	(Exner et al., 1994)
$\text{CHO}(\text{O}^-) + \text{CO}_3\cdot^- + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HCO}_3\cdot^- + \text{HO}_2\cdot + \text{OH}^-$	R(279) 1.4 10 ⁵	3300	(Zellner et al., 1996)
$\text{CHO}(\text{OH}) + \text{Cl}_2\cdot^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{Cl}^- + \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+$	R(280) 8.0 10 ⁴	4500	(Jacobi et al., 1999)
$\text{CHO}(\text{O}^-) + \text{Cl}_2\cdot^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{Cl}^- + \text{HO}_2\cdot$	R(281) 1.3 10 ⁶		(Jacobi et al., 1996)
$\text{CHO}(\text{OH}) + \text{Cl}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Cl}^- + \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+$	R(282) 1.3 10 ⁸	1100	(Buxton et al., 2000)
$\text{CHO}(\text{O}^-) + \text{Cl}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Cl}^- + \text{HO}_2\cdot$	R(283) 4.2 10 ⁹	1900	(Buxton et al., 2000)
$\text{CHO}(\text{OH}) + \text{SO}_4\cdot^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{CO}_2 + \text{HO}_2\cdot$	R(284) 2.5 10 ⁶		(Reese, 1997)
$\text{CHO}(\text{O}^-) + \text{SO}_4\cdot^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{CO}_2 + \text{HO}_2\cdot$	R(285) 2.1 10 ⁷		(Reese, 1997)
$\text{CHO}(\text{OH}) + \text{FeO}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{CO}_2 + \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	R(286) 160	2680	(Jacobsen et al., 1998b)
$\text{CHO}(\text{O}^-) + \text{FeO}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{CO}_2 + \text{HO}_2\cdot + \text{OH}^-$	R(287) 3.0 10 ⁵		(Jacobsen et al., 1998b)

8. Chimie des composés organiques à deux atomes de carbone (C2)

Réactions	$k_{298}(M^{-n+1}\cdot s^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
Oxydation de l'éthanol:			
$CH_3CH_2(OH) + HO\cdot \rightarrow CH_3C\cdot H(OH) + H_2O$	$2.1\cdot 10^9$	830	(Monod et al., 2005)
$CH_3C\cdot H(OH) + O_2 \rightarrow CH_3CH(OH)(OO\cdot)$	$4.6\cdot 10^9$		(Adams and Willson, 1969)
$CH_3CH_2(OH) + HO\cdot \rightarrow CH_3CH(OH)(OO\cdot) + H_2O - O_2$	R(288) $2.1\cdot 10^9$	830	(Monod et al., 2005)
$CH_3CH_2(OH) + FeO_2^+ \rightarrow CH_3C\cdot H(OH) + Fe^{3+} + OH\cdot$	$2.5\cdot 10^{13}$		(Jacobsen et al., 1998b)
$CH_3C\cdot H(OH) + O_2 \rightarrow CH_3CH(OH)(OO\cdot)$	$4.6\cdot 10^9$		(Adams and Willson, 1969)
$CH_3CH_2(OH) + FeO_2^+ \rightarrow CH_3CH(OH)(OO\cdot) + Fe^{3+} + OH\cdot - O_2$	R(289) $2.5\cdot 10^{13}$		(Jacobsen et al., 1998b)
$CH_3CH_2(OH) + SO_4^{\cdot-} \rightarrow CH_3C\cdot H(OH) + SO_4^{2-} + H^+$	$4.1\cdot 10^7$	1760	(Clifton and Huie, 1989)
$CH_3C\cdot H(OH) + O_2 \rightarrow CH_3CH(OH)(OO\cdot)$	$4.6\cdot 10^9$		(Adams and Willson, 1969)
$CH_3CH_2(OH) + SO_4^{\cdot-} \rightarrow CH_3CH(OH)(OO\cdot) + SO_4^{2-} + H^+ - O_2$	R(290) $4.1\cdot 10^7$	1760	(Clifton and Huie, 1989)
$CH_3CH_2(OH) + NO_3^{\cdot} \rightarrow CH_3C\cdot H(OH) + NO_3^{\cdot} + H^+$	$2.2\cdot 10^6$	3300	(Herrmann and Zellner, 1998)
$CH_3C\cdot H(OH) + O_2 \rightarrow CH_3CH(OH)(OO\cdot)$	$4.6\cdot 10^9$		(Adams and Willson, 1969)
$CH_3CH_2(OH) + NO_3^{\cdot} \rightarrow CH_3CH(OH)(OO\cdot) + NO_3^{\cdot} + H^+ - O_2$	R(291) $2.2\cdot 10^6$	3300	(Herrmann and Zellner, 1998)
$CH_3CH_2(OH) + Cl_2^{\cdot-} \rightarrow CH_3C\cdot H(OH) + 2Cl^- + H^+$	$1.2\cdot 10^5$		(Zellner et al., 1996)
$CH_3C\cdot H(OH) + O_2 \rightarrow CH_3CH(OH)(OO\cdot)$	$4.6\cdot 10^9$		(Adams and Willson, 1969)
$CH_3CH_2(OH) + Cl_2^{\cdot-} \rightarrow CH_3CH(OH)(OO\cdot) + 2Cl^- + H^+ - O_2$	R(292) $1.2\cdot 10^5$		(Zellner et al., 1996)
$CH_3CH_2(OH) + CO_3^{\cdot-} \rightarrow CH_3C\cdot H(OH) + CO_3^{2-} + H^+$	$1.5\cdot 10^4$		(Kuz'min, 1972)
$CH_3C\cdot H(OH) + O_2 \rightarrow CH_3CH(OH)(OO\cdot)$	$4.6\cdot 10^9$		(Adams and Willson, 1969)
$CH_3CH_2(OH) + CO_3^{\cdot-} \rightarrow CH_3CH(OH)(OO\cdot) + CO_3^{2-} + H^+ - O_2$	R(293) $1.5\cdot 10^4$		(Kuz'min, 1972)
$CH_3CH(OH)(OO\cdot) \rightarrow CH_3CHO + HO_2^{\cdot}$	R(294) 52	7217	(Von Sonntag, 1987)
$2 CH_3CH(OH)(OO\cdot) \rightarrow 2 CH_3CO(OH) + H_2O_2$	R(295) $3.5\cdot 10^8$		(Neta et al., 1990)
$CH_3CH(OH)(OO\cdot) + OH\cdot \rightarrow CH_3CHO + H_2O + O_2^{\cdot-}$	R(296) $8.0\cdot 10^9$		(Von Sonntag, 1987)
Oxydation de l'éthylène glycol:			
$CH_2(OH)CH_2(OH) + HO\cdot \rightarrow C\cdot H(OH)CH_2(OH) + H_2O$	$1.7\cdot 10^9$		(Hoffmann et al., 2009)
$C\cdot H(OH)CH_2(OH) + O_2 \rightarrow CH(OH)CH_2(OH)(OO\cdot)$	$2.0\cdot 10^9$		(Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$CH_2(OH)CH_2(OH) + HO\cdot \rightarrow CH(OH)CH_2(OH)(OO\cdot) + H_2O - O_2$	R(297) $1.7\cdot 10^9$		(Hoffmann et al., 2009)
$CH_2(OH)CH_2(OH) + NO_3^{\cdot} \rightarrow C\cdot H(OH)CH_2(OH) + NO_3^{\cdot} + H^+$	$6.6\cdot 10^6$		(Hoffmann et al., 2009)
$C\cdot H(OH)CH_2(OH) + O_2 \rightarrow CH(OH)CH_2(OH)(OO\cdot)$	$2.0\cdot 10^9$		(Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$CH_2(OH)CH_2(OH) + NO_3^{\cdot} \rightarrow CH(OH)CH_2(OH)(OO\cdot) + NO_3^{\cdot} + H^+ - O_2$	R(298) $6.6\cdot 10^6$		(Hoffmann et al., 2009)
$CH(OH)CH_2(OH)(OO\cdot) \rightarrow CH_2(OH)CHO + HO_2^{\cdot}$	R(299) 190		(Von Sonntag, 1987)

Réactions	$k_{298}(M^{-n+1}.s^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
<u>Oxydation de l'acétaldéhyde:</u>			
$CH_3CHO + HO \cdot \rightarrow CH_3C \cdot O + H_2O$	3.6-10 ⁹		(Schuchmann and Von Sonntag, 1988)
$CH_3C \cdot O + O_2 \rightarrow CH_3CO(OO \cdot)$	2.0-10 ⁹		(Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$CH_3CHO + HO \cdot \rightarrow H_2O + CH_3C(O)O_2 - O_2$	R(300) 3.6-10 ⁹		(Schuchmann and Von Sonntag, 1988)
$CH_3CH(OH)_2 + HO \cdot \rightarrow CH_3C \cdot (OH)_2 + H_2O$	1.2-10 ⁹		(Schuchmann and Von Sonntag, 1988)
$CH_3C \cdot (OH)_2 + O_2 \rightarrow CH_3C(OH)_2(OO \cdot)$	2.0-10 ⁹		(Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$CH_3CH(OH)_2 + HO \cdot \rightarrow CH_3C(OH)_2(OO \cdot) + H_2O - O_2$	R(301) 1.2-10 ⁹		(Schuchmann and Von Sonntag, 1988)
$CH_3CHO + SO_4 \cdot \rightarrow CH_3C \cdot O + SO_4^{2-} + H^+$	2.0-10 ⁷		Estimé-CAPRAM
$CH_3C \cdot O + O_2 \rightarrow CH_3CO(OO \cdot)$	2.0-10 ⁹		(Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$CH_3CHO + SO_4 \cdot \rightarrow CH_3CO(OO \cdot) + SO_4^{2-} + H^+ - O_2$	R(302) 2.0-10 ⁷		Estimé CAPRAM
$CH_3CH(OH)_2 + SO_4 \cdot \rightarrow CH_3C \cdot (OH)_2 + SO_4^{2-} + H^+$	2.0-10 ⁷		Estimé-CAPRAM
$CH_3C \cdot (OH)_2 + O_2 \rightarrow CH_3C(OH)_2(OO \cdot)$	2.0-10 ⁹		(Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$CH_3CH(OH)_2 + SO_4 \cdot \rightarrow CH_3C(OH)_2(OO \cdot) + SO_4^{2-} + H^+ - O_2$	R(303) 2.0-10 ⁷		Estimé CAPRAM
$CH_3CHO + NO_3 \cdot \rightarrow CH_3C \cdot O + NO_3^- + H^+$	1.9-10 ⁶		(Rousse and George, 2004)
$CH_3C \cdot O + O_2 \rightarrow CH_3CO(OO \cdot)$	2.0-10 ⁹		(Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$CH_3CHO + NO_3 \cdot \rightarrow NO_3^- + H^+ + CH_3CO(OO \cdot) - O_2$	R(304) 2.0-10 ⁶		(Rousse and George, 2004)
$CH_3CH(OH)_2 + NO_3 \cdot \rightarrow CH_3C \cdot (OH)_2 + NO_3^- + H^+$	2.0-10 ⁶		Rousse et al., 2004
$CH_3C \cdot (OH)_2 + O_2 \rightarrow CH_3C(OH)_2(OO \cdot)$	2.0-10 ⁹		(Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$CH_3CH(OH)_2 + NO_3 \cdot \rightarrow CH_3C(OH)_2(OO \cdot) + NO_3^- + H^+ - O_2$	R(305) 2.0-10 ⁶		Rousse et al., 2004
$CH_3CHO + Cl_2 \cdot \rightarrow CH_3C \cdot O + 2Cl^- + H^+$	4.0-10 ⁴		(Jacobi et al., 1996)
$CH_3C \cdot O + O_2 \rightarrow CH_3CO(OO \cdot)$	2.0-10 ⁹		(Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$CH_3CHO + Cl_2 \cdot \rightarrow CH_3CO(OO \cdot) + 2Cl^- + H^+ - O_2$	R(306) 4.0-10 ⁴		(Jacobi et al., 1996)
$CH_3CH(OH)_2 + Cl_2 \cdot \rightarrow CH_3C \cdot (OH)_2 + 2Cl^- + H^+$	4.0-10 ⁴		(Jacobi et al., 1996)
$CH_3C \cdot (OH)_2 + O_2 \rightarrow CH_3C(OH)_2(OO \cdot)$	2.0-10 ⁹		(Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$CH_3CH(OH)_2 + Cl_2 \cdot \rightarrow CH_3C(OH)_2(OO \cdot) + 2Cl^- + H^+ - O_2$	R(307) 4.0-10 ⁴		(Jacobi et al., 1996)
$CH_3CHO + CO_3 \cdot \rightarrow CH_3C \cdot O + CO_3^{2-} + H^+$	1.0-10 ⁴		Estimé-CAPRAM
$CH_3C \cdot O + O_2 \rightarrow CH_3CO(OO \cdot)$	2.0-10 ⁹		(Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$CH_3CHO + CO_3 \cdot \rightarrow CH_3CO(OO \cdot) + CO_3^{2-} + H^+ - O_2$	R(308) 1.0-10 ⁴		Estimé CAPRAM
$CH_3CH(OH)_2 + CO_3 \cdot \rightarrow CH_3C \cdot (OH)_2 + CO_3^{2-} + H^+$	1.0-10 ⁴		= k(CH ₃ CHO + CO ₃ ·)
$CH_3C \cdot (OH)_2 + O_2 \rightarrow CH_3C(OH)_2(OO \cdot)$	2.0-10 ⁹		(Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$CH_3CH(OH)_2 + CO_3 \cdot \rightarrow CH_3C(OH)_2(OO \cdot) + CO_3^{2-} + H^+ - O_2$	R(309) 1.0-10 ⁴		= k(CH ₃ CHO + CO ₃ ·)
$CH_3C(OH)_2(OO \cdot) \rightarrow CH_3CO(OH) + HO_2 \cdot$	R(310) 1.0-10 ³		(Estimé à partir de Von Sonntag, 1987)
$2 CH_3CO(OO \cdot) \rightarrow 2 CH_3(OO \cdot) + 2 CO_2 - O_2$	R(311) 1.6-10 ⁸	-750	= k(CH ₃ CH ₂ (OO·) + CH ₃ CH ₂ (OO·))

Réactions	$k_{298}(M^{-n+1}.s^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
$CH_3CO(OO\cdot) + O_2\cdot \rightarrow CH_3CO(OO\cdot)$	R(312) 1.0·10 ⁹		(Schuchmann and Von Sonntag, 1988)
Oxydation du glycolaldéhyde:			
$CH_2(OH)CHO + HO\cdot \rightarrow CH_2(OH)C\cdot O + H_2O$	3.6·10 ⁹		= $k(CH_3CHO + HO\cdot)$ (Schuchmann and Von Sonntag, 1988)
$CH_2(OH)C\cdot O + O_2 \rightarrow CH_2(OH)CO(OO\cdot)$	2.0·10 ⁹		(Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$CH_2(OH)CHO + HO\cdot \rightarrow CH_2(OH)CO(OO\cdot) + H_2O - O_2$	R(313) 3.6·10 ⁹		= $k(CH_3CHO + HO\cdot)$ (Schuchmann and Von Sonntag, 1988)
$CH_2(OH)CHO + NO_3\cdot \rightarrow CH_2(OH)C\cdot O + NO_3\cdot + H\cdot$	1.1·10 ⁷		Sonntag, 1988)
$CH_2(OH)C\cdot O + O_2 \rightarrow CH_2(OH)CO(OO\cdot)$	2.0·10 ⁹		Estimé CAPRAM
$CH_2(OH)CHO + NO_3\cdot \rightarrow CH_2(OH)CO(OO\cdot) + NO_3\cdot + H\cdot - O_2$	R(314) 1.1·10 ⁷		(Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$CH_2(OH)CH(OH)_2 + HO\cdot \rightarrow CH_2(OH)C\cdot(OH)_2 + H_2O$	1.2·10 ⁹		Estimé CAPRAM
$CH_2(OH)C\cdot(OH)_2 + O_2 \rightarrow CH_2(OH)C(OH)_2(OO\cdot)$	2.0·10 ⁹		= $k(CH_3CH(OH)_2 + NO_3\cdot)$ (Schuchmann and Von Sonntag, 1988)
$CH_2(OH)CH(OH)_2 + HO\cdot \rightarrow CH_2(OH)C(OH)_2(OO\cdot) + H_2O - O_2$	R(315) 1.2·10 ⁹		(Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$(CH_2(OH)CH(OH)_2 + NO_3\cdot \rightarrow CH_2(OH)C\cdot(OH)_2 + NO_3\cdot + H\cdot$	1.1·10 ⁷		= $k(CH_3CH(OH)_2 + NO_3\cdot)$ (Schuchmann and Von Sonntag, 1988)
$CH_2(OH)C\cdot(OH)_2 + O_2 \rightarrow CH_2(OH)C(OH)_2(OO\cdot)$	2.0·10 ⁹		Von Sonntag, 1988)
$CH_2(OH)CH(OH)_2 + NO_3\cdot \rightarrow CH_2(OH)C(OH)_2(OO\cdot) + NO_3\cdot + H\cdot - O_2$	R(316) 1.1·10 ⁷		Estimé CAPRAM
$CH_2(OH)CO(OO\cdot) + H_2O \rightarrow CH_2(OH)CO(OH) + HO_2\cdot$	R(317) 190		(Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$CH_2(OH)C(OH)_2(OO\cdot) \rightarrow CH_2(OH)CO(OH) + HO_2\cdot$	R(318) 190		Estimé CAPRAM
Oxydation du glyoxal:			
$CH(OH)_2CH(OH)_2 + HO\cdot \rightarrow C\cdot(OH)_2CH(OH)_2 + H_2O$	1.1·10 ⁹	1516	(Von Sonntag, 1987)
$C\cdot(OH)_2CH(OH)_2 + O_2 \rightarrow CH(OH)_2C(OH)_2(OO\cdot)$	1.4·10 ⁹		(Von Sonntag, 1987)
$CH(OH)_2CH(OH)_2 + HO\cdot \rightarrow CH(OH)_2C(OH)_2(OO\cdot) + H_2O - O_2$	R(319) 1.1·10 ⁹	1516	(Buxton et al., 1997b)
$CH(OH)_2CH(OH)_2 + NO_3\cdot \rightarrow C\cdot(OH)_2CH(OH)_2 + NO_3\cdot + H\cdot$	1.1·10 ⁶	3368	(Buxton et al., 1997b)
$C\cdot(OH)_2CH(OH)_2 + O_2 \rightarrow CH(OH)_2C(OH)_2(OO\cdot)$	1.4·10 ⁹		(Herrmann et al., 1995)
$CH(OH)_2CH(OH)_2 + NO_3\cdot \rightarrow CH(OH)_2C(OH)_2(OO\cdot) + NO_3\cdot + H\cdot - O_2$	R(320) 1.1·10 ⁶	3368	(Buxton et al., 1997b)
$CH(OH)_2CH(OH)_2 + Cl_2\cdot \rightarrow C\cdot(OH)_2CH(OH)_2 + 2Cl\cdot + H\cdot$	4.0·10 ⁴		(Herrmann et al., 1995)
$C\cdot(OH)_2CH(OH)_2 + O_2 \rightarrow CH(OH)_2C(OH)_2(OO\cdot)$	1.4·10 ⁹		(Buxton et al., 1997b)
$CH(OH)_2CH(OH)_2 + Cl_2\cdot \rightarrow CH(OH)_2C(OH)_2(OO\cdot) + 2Cl\cdot + H\cdot - O_2$	R(321) 4.0·10 ⁴		(Herrmann et al., 1995)
$CH(OH)_2CH(OH)_2 + SO_4\cdot \rightarrow C\cdot(OH)_2CH(OH)_2 + SO_4^{2-} + H\cdot$	2.4·10 ⁷		(George et al., 2001)
$C\cdot(OH)_2CH(OH)_2 + O_2 \rightarrow CH(OH)_2C(OH)_2(OO\cdot)$	1.4·10 ⁹		(Buxton et al., 1997b)
$CH(OH)_2CH(OH)_2 + SO_4\cdot \rightarrow CH(OH)_2C(OH)_2(OO\cdot) + SO_4^{2-} + H\cdot - O_2$	R(322) 2.4·10 ⁷		(George et al., 2001)
$CH(OH)_2C(OH)_2(OO\cdot) \rightarrow CH(OH)(OH)CO(OH) + HO_2\cdot$	R(323) 1.0·10 ⁹		Estimé - Rapide

Réactions	$k_{298}(M^{-n+1}.s^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
<u>Oxydation de l'acide acétique:</u>			
$CH_3CO(OH) + HO\cdot \rightarrow C\cdot H_2CO(OH) + H_2O$	$1.5 \cdot 10^7$	1330	(Chin and Wine, 1994; Hoffmann et al., 2009)
$C\cdot H_2CO(OH) + O_2 \rightarrow CH_2(OO\cdot)CO(OH)$	$1.7 \cdot 10^9$		= $k(CH_3COO\cdot + O_2)$ (Schuchmann et al., 1985)
$CH_3CO(OH) + HO\cdot \rightarrow CH_2(OO\cdot)CO(OH) + H_2O - O_2$	R(324) $1.5 \cdot 10^7$	1330	(Chin and Wine, 1994; Hoffmann et al., 2009)
$CH_3CO(O\cdot) + HO\cdot \rightarrow C\cdot H_2CO(O\cdot) + H_2O$	$1.0 \cdot 10^8$	1800	(Fisher and Hamill, 1973)
$CH_3CO(O\cdot) + O_2 \rightarrow CH_2(OO\cdot)CO(O\cdot)$	$1.7 \cdot 10^9$		(Schuchmann et al., 1985)
$CH_3CO(O\cdot) + HO\cdot \rightarrow CH_2(OO\cdot)CO(O\cdot) + H_2O - O_2$	R(325) $1.0 \cdot 10^8$	1800	(Fisher and Hamill, 1973)
$CH_3CO(OH) + SO_4^{\cdot-} \rightarrow C\cdot H_2CO(OH) + SO_4^{2-} + H^+ - O_2$	$2.0 \cdot 10^5$		(Reese, 1997)
$C\cdot H_2CO(OH) + O_2 \rightarrow CH_2(OO\cdot)CO(OH)$	$1.7 \cdot 10^9$		= $k(CH_3CO(O\cdot) + O_2)$ (Schuchmann et al., 1985)
$CH_3CO(OH) + SO_4^{\cdot-} \rightarrow CH_2(OO\cdot)CO(OH) + SO_4^{2-} + H^+ - O_2$	R(326) $2.0 \cdot 10^5$		(Reese, 1997)
$CH_3CO(O\cdot) + SO_4^{\cdot-} \rightarrow C\cdot H_3 + SO_4^{2-} + CO_2$	$2.8 \cdot 10^7$	1210	(Huie and Clifton, 1990; Reese, 1997)
$C\cdot H_3 + O_2 \rightarrow CH_3(OO\cdot)$	$4.1 \cdot 10^9$		(Marchaj et al., 1991)
$CH_3CO(O\cdot) + SO_4^{\cdot-} \rightarrow CH_3(OO\cdot) + SO_4^{2-} + CO_2 - O_2$	R(327) $2.8 \cdot 10^7$	1210	(Huie and Clifton, 1990; Reese, 1997)
$CH_3CO(OH) + NO_3^{\cdot} \rightarrow C\cdot H_2CO(OH) + NO_3^{\cdot} + H^+$	$1.4 \cdot 10^4$	3800	(Exner et al., 1994)
$C\cdot H_2CO(OH) + O_2 \rightarrow CH_2(OO\cdot)CO(OH)$	$1.7 \cdot 10^9$		= $k(CH_3CO(O\cdot) + O_2)$ (Schuchmann et al., 1985)
$CH_3CO(OH) + NO_3^{\cdot} \rightarrow CH_2(OO\cdot)CO(OH) + NO_3^{\cdot} + H^+ - O_2$	R(328) $1.4 \cdot 10^4$	3800	(Exner et al., 1994)
$CH_3CO(O\cdot) + NO_3^{\cdot} \rightarrow C\cdot H_3 + NO_3^{\cdot} + CO_2 - O_2$	$2.9 \cdot 10^6$	3800	(Exner et al., 1994)
$C\cdot H_3 + O_2 \rightarrow CH_3(OO\cdot)$	$4.1 \cdot 10^9$		(Marchaj et al., 1991)
$CH_3CO(O\cdot) + NO_3^{\cdot} \rightarrow CH_3(OO\cdot) + NO_3^{\cdot} + CO_2 - O_2$	R(329) $2.9 \cdot 10^6$	3800	(Exner et al., 1994)
$CH_3CO(OH) + Cl_2^{\cdot-} \rightarrow C\cdot H_2CO(OH) + 2 Cl^{\cdot} + H^+$	$1.5 \cdot 10^3$	4930	(Jacobi et al., 1999)
$C\cdot H_2CO(OH) + O_2 \rightarrow CH_2(OO\cdot)CO(OH)$	$1.7 \cdot 10^9$		= $k(CH_3CO(O\cdot) + O_2)$ (Schuchmann et al., 1985)
$CH_3CO(OH) + Cl_2^{\cdot-} \rightarrow CH_2(OO\cdot)CO(OH) + 2 Cl^{\cdot} + H^+ - O_2$	R(330) $1.5 \cdot 10^3$	4930	(Jacobi et al., 1999)
$CH_3CO(O\cdot) + Cl_2^{\cdot-} \rightarrow C\cdot H_3 + 2 Cl^{\cdot} + CO_2$	$2.6 \cdot 10^5$	4800	Jacobi et al., 1996
$C\cdot H_3 + O_2 \rightarrow CH_3(OO\cdot)$	$4.1 \cdot 10^9$		(Marchaj et al., 1991)
$CH_3CO(O\cdot) + Cl_2^{\cdot-} \rightarrow CH_3(OO\cdot) + 2 Cl^{\cdot} + CO_2 - O_2$	R(331) $2.6 \cdot 10^5$	4800	Jacobi et al., 1996
$CH_3CO(O\cdot) + CO_3^{\cdot-} \rightarrow C\cdot H_3 + CO_3^{2-} + CO_2$	580		(Zellner et al., 1996)
$C\cdot H_3 + O_2 \rightarrow CH_3(OO\cdot)$	$4.1 \cdot 10^9$		(Marchaj et al., 1991)
$CH_3CO(O\cdot) + CO_3^{\cdot-} \rightarrow CH_3(OO\cdot) + CO_3^{2-} + CO_2 - O_2$	R(332) 580		(Zellner et al., 1996)
<u>Oxydation de l'hydroperoxyde d'éthyle (EHP):</u>			
$CH_3CH_2(OOH) + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO\cdot + CH_3CH_2(O\cdot)$	24		Chevallier et al., 2004
$CH_3CH_2(O\cdot) \rightarrow CH_3C\cdot H(OH)$	$5.0 \cdot 10^5$		Chevallier et al., 2004
$CH_3C\cdot H(OH) + O_2 \rightarrow CH_3CH(OH)(OO\cdot)$	$4.6 \cdot 10^9$		(Adams and Willson, 1969)
$CH_3CH_2(OOH) + Fe^{2+} + O_2 \rightarrow CH_3CH(OH)(OO\cdot) + Fe^{3+} + HO\cdot$	R(333) 24		Chevallier et al., 2004

Réactions	$k_{298}(M^{-n+1}.s^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
$CH_3CH_2(OOH) + HO\cdot \rightarrow CH_3CH_2(OO\cdot) + H_2O$	R(334) 5.8 10 ⁸		Monod et al., 2007
$CH_3CH_2(OOH) + hv \rightarrow CH_3CH_2(O\cdot) + HO\cdot$	calculé		= J _{H2O2} , Monod et al., 2007
$CH_3CH_2(O\cdot) + H_2O \rightarrow CH_3C\cdot H(OH) + H_2O$	580		Chevallier et al., 2004
$CH_3C\cdot H(OH) + O_2 \rightarrow CH_3CH(OH)(OO\cdot)$	4.6-10 ⁹		(Adams and Willson, 1969)
$CH_3CH_2(OOH) + hv + O_2 \rightarrow CH_3CH(OH)(OO\cdot) + HO\cdot$	R(335) calculé		= J _{H2O2} , Monod et al., 2007
Oxydation du peroxyde d'éthyle:			
$CH_3CH_2(OO\cdot) + CH_3CH_2(OO\cdot) \rightarrow products$	1.6-10 ⁸	-750	(Herrmann et al., 1999b)
$CH_3CH_2(OO\cdot) + CH_3CH_2(OO\cdot) \rightarrow CH_3CH_2(OH) + CH_3CHO + O_2$	6.0-10 ⁷		
$CH_3CH_2(OO\cdot) + CH_3CH_2(OO\cdot) \rightarrow CH_3CH_2(O\cdot) + CH_3CH_2(O\cdot) + O_2$	1.0-10 ⁸		
$CH_3CH_2(O\cdot) \rightarrow CH_3C\cdot H(OH)$	1.0-10 ⁶		
$CH_3CH_2(O\cdot) + O_2 \rightarrow CH_3CHO + HO_2\cdot$	6.0-10 ⁶		
$CH_3C\cdot H(OH) + O_2 \rightarrow CH_3CH(OH)(OO\cdot)$	4.6-10 ⁹		Réaction non-considérée dans le <i>lumping</i> suivant (Adams and Willson, 1969)
$2 CH_3CH_2(OO\cdot) \rightarrow 0.375 CH_3CH_2(OH) + 0.375 CH_3CHO + 1.25 CH_3CH(OH)(OO\cdot) - 0.25 O_2$	R(336) 1.6-10 ⁸	-750	(Herrmann et al., 1999b)
Formation de l'hydroperoxyde d'acide acétique:			
$CH_2(OO\cdot)CO(OH) + HO_2\cdot \rightarrow CH_2(OOH)CO(OH) + O_2$	R(337) 8.3-10 ⁵	2700	= k(HO ₂ · + HO ₂ ·)
$CH_2(OO\cdot)CO(OH) + O_2\cdot + H^+ \rightarrow CH_2(OOH)CO(OH) + O_2$	R(338) 9.7-10 ⁷	910	= k(HO ₂ · + O ₂ ·)
$CH_2(OO\cdot)CO(OH) + HSO_3\cdot \rightarrow CH_2(OOH)CO(OH) + SO_3\cdot$	R(339) 5.0-10 ⁵		= k(CH ₃ (OO·) + HSO ₃ ·)
$CH_2(OO\cdot)CO(O\cdot) + HO_2\cdot \rightarrow CH_2(OOH)CO(O\cdot) + O_2$	R(340) 8.3-10 ⁵	2720	= k(HO ₂ · + HO ₂ ·)
$CH_2(OO\cdot)CO(O\cdot) + O_2\cdot + H^+ \rightarrow CH_2(OOH)CO(O\cdot) + O_2$	R(341) 9.7-10 ⁷	910	= k(HO ₂ · + O ₂ ·)
$CH_2(OO\cdot)CO(O\cdot) + HSO_3\cdot \rightarrow CH_2(OOH)CO(O\cdot) + SO_3\cdot$	R(342) 5.0-10 ⁵		= k(CH ₃ (OO·) + HSO ₃ ·)
$CH_2(OO\cdot)CO(O\cdot) + CH_2(OO\cdot)CO(O\cdot) (+ 2 H_2O) \rightarrow 2 CH(OH)(OH)CO(O\cdot) + H_2O_2$	2 10 ⁷		(Schuchmann et al., 1985)
$CH_2(OO\cdot)CO(O\cdot) + CH_2(OO\cdot)CO(O\cdot) (+ 2 H_2O) \rightarrow 2 CH_2O + H_2O_2 + 2OH\cdot + 2CO_2$	1.9 10 ⁷		(Schuchmann et al., 1985)
$CH_2(OO\cdot)CO(O\cdot) + CH_2(OO\cdot)CO(O\cdot) (+ H_2O) \rightarrow CH(OH)_2CO(O\cdot) + CH_3CO(O\cdot) + O_2$	1.9 10 ⁷		(Schuchmann et al., 1985)
$CH_2(OO\cdot)CO(O\cdot) + CH_2(OO\cdot)CO(O\cdot) (+ 2 H_2O + O_2) \rightarrow 2 CH(OH)_2CO(O\cdot) + 2 O_2\cdot + 2 H^+$	7.5 10 ⁶		(Schuchmann et al., 1985)
$2 CH_2(OO\cdot)CO(O\cdot) \rightarrow 1.13 CH(OH)_2CO(O\cdot) + 0.29 CH_3CO(O\cdot) + 0.58 CH_2O + 0.58 CO_2 + 0.60 H_2O_2 + 0.58 OH\cdot + 0.25 O_2\cdot + 0.25 H^+ + 0.29 O_2 (- 1.7 H_2O)$	R(343) 6.55-10 ⁷		(Schuchmann et al., 1985)

Réactions	$k_{298}(M^{-n+1}.s^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
Oxydation de l'acide oxalique:			
$CHO(OH)CO(O^-) + HO^\bullet \rightarrow C_2O_4^{\bullet-} + H_2O$	R(344) 1.9 10 ⁸	2800	(Ervens et al., 2003b)
$CHO(O^-)CO(O^-) + HO^\bullet \rightarrow C_2O_4^{\bullet-} + OH^-$	R(345) 1.8 10 ⁸	4300	(Ervens et al., 2003b)
$CHO(OH)CO(O^-) + NO_3^\bullet \rightarrow NO_3^- + H^\bullet + C_2O_4^{\bullet-}$	R(346) 6.8 10 ⁷		(Raabe, 1996)
$CHO(O^-)CO(O^-) + NO_3^\bullet \rightarrow NO_3^- + C_2O_4^{\bullet-}$	R(347) 2.2 10 ⁸		(Raabe, 1996)
$CHO(OH)CO(O^-) + Cl_2^\bullet \rightarrow C_2O_4^{\bullet-} + 2 Cl^- + H^\bullet$	R(348) 1.3 10 ⁶		(Estimé comme dans Ervens et al., 2003a)
$CHO(O^-)CO(O^-) + Cl_2^\bullet \rightarrow C_2O_4^{\bullet-} + 2 Cl^-$	R(349) 4.0 10 ⁶		(Estimé comme dans Ervens et al., 2003a)
$CHO(OH)CO(O^-) + SO_4^{\bullet-} \rightarrow SO_4^{2-} + H^\bullet + C_2O_4^{\bullet-}$	R(350) 3.4 10 ⁵		(Buxton et al., 1999a)
$CHO(O^-)CO(O^-) + SO_4^{\bullet-} \rightarrow SO_4^{2-} + C_2O_4^{\bullet-}$	R(351) 1.0 10 ⁶		(Buxton et al., 1999a)
$C_2O_4^{\bullet-} + O_2 \rightarrow 2 CO_2 + O_2^{\bullet-}$	R(352) 2.0 10 ⁹		(Ervens et al., 2003b)
Oxydation de l'hydroperoxyde d'acide acétique:			
$CH_2(OOH)CO(OH) + HO^\bullet \rightarrow CH_2(OO^\bullet)CO(OH) + H_2O$	R(353) 5.8 10 ⁸		$= k(CH_3CH_2(OOH) + HO^\bullet)$
$CH_2(OOH)CO(OH) + NO_3^\bullet \rightarrow CH_2(OO^\bullet)CO(OH) + NO_3^- + H^\bullet$	R(354) 1.7-10 ⁶		(Herrmann and Zellner, 1998)
$CH_2(OOH)CO(OH) + Fe^{2+} + H_2O \rightarrow CH_2(OH)CO(OH) + Fe^{3+} + HO^\bullet + OH^-$	R(355) 24		$= k(CH_3CH_2(OOH) + Fe^{2+})$
$CH_2(OOH)CO(OH) + hv \rightarrow CH_2(O^\bullet)CO(OH) + HO^\bullet$	calculé		$= I(CH_3CH_2(OOH) + hv)$
$CH_2(O^\bullet)CO(OH) + H_2O \rightarrow C^\bullet H(OH)CO(OH) + H_2O$	580		$= k(CH_3CH_2(O^\bullet) + H_2O)$
$C^\bullet H(OH)CO(OH) + O_2 \rightarrow CH(OH)(OO^\bullet)CO(OH)$	4.6-10 ⁹		$= k(CH_3C^\bullet H(OH) + O_2)$
$CH_2(OOH)CO(OH) + hv + O_2 \rightarrow CH(OH)(OO^\bullet)CO(OH) + HO^\bullet$	R(356) calculé		$= I(CH_3CH_2(OOH) + hv)$
$CH_2(OOH)CO(O^-) + HO^\bullet \rightarrow CH_2(OO^\bullet)CO(O^-) + H_2O$	R(357) 5.8 10 ⁸		$= k(CH_3CH_2(OOH) + HO^\bullet)$
$CH_2(OOH)CO(O^-) + NO_3^\bullet \rightarrow CH_2(OO^\bullet)CO(O^-) + NO_3^- + H^\bullet$	R(358) 7.1-10 ⁶		(Herrmann and Zellner, 1998)
$CH_2(OOH)CO(O^-) + Fe^{2+} \rightarrow CH_2(OH)CO(O^-) + Fe^{3+} + HO^\bullet + OH^-$	R(359) 24		$= k(CH_3CH_2(OOH) + Fe^{2+})$
$CH_2(OOH)CO(O^-) + hv \rightarrow CH_2(O^\bullet)CO(O^-) + HO^\bullet$	calculé		$= I(CH_3CH_2(OOH) + hv)$
$CH_2(O^\bullet)CO(O^-) + H_2O \rightarrow C^\bullet H(OH)CO(O^-) + H_2O$	580		$= k(CH_3CH_2(O^\bullet) + H_2O)$
$C^\bullet H(OH)CO(O^-) + O_2 \rightarrow CH(OH)(OO^\bullet)CO(O^-)$	4.6-10 ⁹		$= k(CH_3C^\bullet H(OH) + O_2)$
$CH_2(OOH)CO(O^-) + hv + O_2 \rightarrow CH(OH)(OO^\bullet)CO(O^-) + HO^\bullet$	R(360) calculé		$= I(CH_3CH_2(OOH) + hv)$

Réactions	$k_{298}(M^{-n+1}.s^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
<u>Oxydation de l'acide glycolique:</u>			
$CH_2(OH)CO(OH) + HO\cdot \rightarrow C\cdot H(OH)CO(OH) + H_2O$	$6.0 \cdot 10^8$		(Buxton et al., 1988)
$C\cdot H(OH)CO(OH) + O_2 \rightarrow CH(OH)(OO\cdot)CO(OH)$	$2.0 \cdot 10^9$		(Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$CH_2(OH)CO(OH) + HO\cdot \rightarrow CH(OH)(OO\cdot)CO(OH) + H_2O - O_2$	R(361) $6.0 \cdot 10^8$		(Buxton et al., 1988)
$CH_2(OH)CO(OH) + NO_3\cdot \rightarrow C\cdot H(OH)CO(OH) + NO_3\cdot + H\cdot$	$9.1 \cdot 10^5$	3971	(De Semainville et al., 2007)
$C\cdot H(OH)CO(OH) + O_2 \rightarrow CH(OH)(OO\cdot)CO(OH)$	$2.0 \cdot 10^9$		(Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$CH_2(OH)CO(OH) + NO_3\cdot \rightarrow CH(OH)(OO\cdot)CO(OH) + NO_3\cdot + H\cdot - O_2$	R(362) $9.1 \cdot 10^5$	3971	(De Semainville et al., 2007)
$CH_2(OH)CO(O\cdot) + HO\cdot \rightarrow C\cdot H(OH)CO(O\cdot) + H_2O$	$8.6 \cdot 10^8$		(Buxton et al., 1988)
$C\cdot H(OH)CO(O\cdot) + O_2 \rightarrow CH(OH)(OO\cdot)CO(O\cdot)$	$2.0 \cdot 10^9$		(Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$CH_2(OH)CO(O\cdot) + HO\cdot \rightarrow CH(OH)(OO\cdot)CO(O\cdot) + H_2O - O_2$	R(363) $8.6 \cdot 10^8$		(Buxton et al., 1988)
$CH_2(OH)CO(O\cdot) + NO_3\cdot \rightarrow C\cdot H(OH)CO(O\cdot) + NO_3\cdot + H\cdot$	$1.0 \cdot 10^7$	3008	(De Semainville et al., 2007)
$C\cdot H(OH)CO(O\cdot) + O_2 \rightarrow CH(OH)(OO\cdot)CO(O\cdot)$	$2.0 \cdot 10^9$		(Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$CH_2(OH)CO(O\cdot) + NO_3\cdot \rightarrow CH(OH)(OO\cdot)CO(O\cdot) + NO_3\cdot + H\cdot - O_2$	R(364) $1.0 \cdot 10^7$	3008	(De Semainville et al., 2007)
$CH(OH)(OO\cdot)CO(O\cdot) + H_2O \rightarrow HO_2\cdot + CH(OH)(OH)CO(O\cdot)$	R(365) 52	7217	$= k(CH_3CH(OH)(OO\cdot) + H_2O)$ (Von Sonntag, 1987)
$CH(OH)(OO\cdot)CO(O\cdot) + H_2O \rightarrow HO_2\cdot + CH(OH)(OH)CO(O\cdot)$	R(366) 52	7217	$= k(CH_3CH(OH)(OO\cdot) + H_2O)$ (Von Sonntag, 1987)
<u>Oxydation de l'acide glyoxylique:</u>			
$CH(OH)(OH)CO(OH) + HO\cdot \rightarrow C\cdot(OH)(OH)CO(OH) + H_2O$	$3.6 \cdot 10^8$	1000	(Ervens et al., 2003b)
$C\cdot(OH)(OH)CO(OH) + O_2 \rightarrow C(OH)(OH)(OO\cdot)CO(OH)$	$2.0 \cdot 10^9$		(Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$CH(OH)(OH)CO(OH) + HO\cdot \rightarrow C(OH)(OH)(OO\cdot)CO(OH) + H_2O - O_2$	R(367) $3.6 \cdot 10^8$	1000	(Ervens et al., 2003b)
$CH(OH)(OH)CO(OH) + NO_3\cdot \rightarrow C\cdot(OH)(OH)CO(OH) + H\cdot + NO_3\cdot$	$1.1 \cdot 10^6$	3368	$= k(CH(OH)_2CH(OH)_2 + NO_3\cdot)$
$C\cdot(OH)(OH)CO(OH) + O_2 \rightarrow C(OH)(OH)(OO\cdot)CO(OH)$	$2.0 \cdot 10^9$		(Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$CH(OH)(OH)CO(OH) + NO_3\cdot \rightarrow C(OH)(OH)(OO\cdot)CO(OH) + H\cdot + NO_3\cdot - O_2$	R(368) $1.1 \cdot 10^6$	3368	$= k(CH(OH)_2CH(OH)_2 + NO_3\cdot)$
$CH(OH)(OH)CO(OH) + Cl_2\cdot \rightarrow C\cdot(OH)(OH)CO(OH) + 2Cl\cdot + H\cdot$	$4.0 \cdot 10^4$		$= k(CH(OH)_2CH(OH)_2 + Cl_2\cdot)$
$C\cdot(OH)(OH)CO(OH) + O_2 \rightarrow C(OH)(OH)(OO\cdot)CO(OH)$	$2.0 \cdot 10^9$		(Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$CH(OH)(OH)CO(OH) + Cl_2\cdot \rightarrow C(OH)(OH)(OO\cdot)CO(OH) + 2Cl\cdot + H\cdot - O_2$	R(369) $4.0 \cdot 10^4$		$= k(CH(OH)_2CH(OH)_2 + Cl_2\cdot)$

Réactions	$k_{298}(M^{-n+1}.s^{-1})$	Ea/R (°K)	Références
$CH(OH)(OH)CO(OH) + SO_4^{\bullet-} \rightarrow C^{\bullet}(OH)(OH)CO(OH) + SO_4^{2-} + H^+ - O_2$	$2.35 \cdot 10^7$	1395	$=k(CH(OH)_2CH(OH)_2 + SO_4^{\bullet-})$ (Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$C^{\bullet}(OH)(OH)CO(OH) + O_2 \rightarrow C(OH)(OH)(OO^{\bullet})CO(OH)$	$2.0 \cdot 10^9$		
$CH(OH)(OH)CO(OH) + SO_4^{\bullet-} \rightarrow C(OH)(OH)(OO^{\bullet})CO(OH) + SO_4^{2-} + H^+$	$R(370) \quad 2.35 \cdot 10^7$	1395	$=k(CH(OH)_2CH(OH)_2 + SO_4^{\bullet-})$
$- O_2$			
$CH(OH)(OH)CO(O^{\bullet}) + HO^{\bullet} \rightarrow C^{\bullet}(OH)(OH)CO(O^{\bullet}) + H_2O$	$2.6 \cdot 10^9$	4300	(Ervens et al., 2003b)
$C^{\bullet}(OH)(OH)CO(O^{\bullet}) + O_2 \rightarrow C(OH)(OH)(OO^{\bullet})CO(O^{\bullet})$	$2.0 \cdot 10^9$		(Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$CH(OH)(OH)CO(O^{\bullet}) + HO^{\bullet} \rightarrow C(OH)(OH)(OO^{\bullet})CO(O^{\bullet}) + H_2O - O_2$	$R(371) \quad 2.6 \cdot 10^9$	4300	(Ervens et al., 2003b)
$CH(OH)(OH)CO(O^{\bullet}) + NO_3^{\bullet} \rightarrow C^{\bullet}(OH)(OH)CO(O^{\bullet}) + NO_3 + H^+$	$1.8 \cdot 10^5$		(Herrmann and Zellner, 1998)
$C^{\bullet}(OH)(OH)CO(O^{\bullet}) + O_2 \rightarrow C(OH)(OH)(OO^{\bullet})CO(O^{\bullet})$	$2.0 \cdot 10^9$		(Estimé à partir de Neta et al., 1990)
$CH(OH)(OH)CO(O^{\bullet}) + NO_3^{\bullet} \rightarrow C(OH)(OH)(OO^{\bullet})CO(O^{\bullet}) + NO_3 + H^+ - O_2$	$R(372) \quad 1.8 \cdot 10^5$		(Herrmann and Zellner, 1998)
O_2			
$C(OH)(OH)(OO^{\bullet})CO(OH) \rightarrow CHO(OH)CHO(OH) + HO_2^{\bullet}$	$R(373) \quad 2.0 \cdot 10^9$		Estimé - Rapide
$2 C(OH)(OH)(OO^{\bullet})CO(O^{\bullet}) \rightarrow 2 CO_2^{\bullet-} + 2 CO_2 + 2 H_2O_2$	$2.0 \cdot 10^7$		(Schuchmann et al., 1985)
$2 C(OH)(OH)(OO^{\bullet})CO(O^{\bullet}) \rightarrow 4 CO_2 + 2 H_2O_2 + 2 OH^{\bullet}$	$1.9 \cdot 10^7$		(Schuchmann et al., 1985)
$2 C(OH)(OH)(OO^{\bullet})CO(O^{\bullet}) \rightarrow 2 H_2O + 2 CO_2^{\bullet-} + 2 CO_2 + O_2$	$1.9 \cdot 10^7$		(Schuchmann et al., 1985)
$2 C(OH)(OH)(OO^{\bullet})CO(O^{\bullet}) \rightarrow 2 H_2O + CO_2^{\bullet-} + 3 CO_2 + O_2^{\bullet-}$	$7.5 \cdot 10^6$		(Schuchmann et al., 1985)
$2 C(OH)(OH)(OO^{\bullet})CO(O^{\bullet}) \rightarrow 1.31 CO_2^{\bullet-} + 2.69 CO_2 + 0.9 H_2O_2 + 0.58 OH^{\bullet} + 0.81 H_2O + 0.29 O_2 + 0.11 O_2^{\bullet-}$	$R(374) \quad 6.55 \cdot 10^7$		(Schuchmann et al., 1985)

Note: les réactions en bleu correspondent aux réactions « réduites » ou entraînant un *lumping* pour aboutir à la réaction en noir suivante.

9. Equilibres réactionnels

Equilibres	$K_{298}(M)$	Ea/R (°K)	Références
$H_2O_2 \leftrightarrow HO_2^\cdot + H^+$	T(1) 2.2 10 ⁻¹²	-3730	(Smith and Martell, 1976)
$HO_2^\cdot \leftrightarrow O_2^{\cdot-} + H^+$	T(2) 1.6 10 ⁻⁵		(Bielski et al., 1985)
$HNO_2 \leftrightarrow NO_2^\cdot + H^+$	T(3) 1.6 10 ⁻³	1760	(Park and Lee, 1988; Riordan et al., 2005)
$HNO_3 \leftrightarrow NO_3^\cdot + H^+$	T(4) 22		(N.B.S, 1965)
$HNO_4 \leftrightarrow NO_4^\cdot + H^+$	T(5) 1.26 10 ⁻⁶		(Goldstein and Czapski, 1997)
$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$	T(6) 1.7 10 ⁻⁵	4320	(N.B.S, 1965)
$HCl \leftrightarrow Cl^\cdot + H^+$	T(7) 1.7 10 ⁻⁶	-6890	(Marsh and McElroy, 1985)
$SO_2 + H_2O \leftrightarrow HSO_3^\cdot + H^+$	T(8) 1.3 10 ⁻²	-1960	(Maash, 1982)
$HSO_3^\cdot \leftrightarrow SO_3^{2-} + H^+$	T(9) 6.4 10 ⁻⁸	-1430	(Maash, 1982)
$H_2SO_4 \leftrightarrow HSO_4^\cdot + H^+$	T(10) 1.0 10 ³		(Cotton and Wilkinson, 1980)
$HSO_4^\cdot \leftrightarrow SO_4^{2-} + H^+$	T(11) 1.0 10 ²		(Eigen et al., 1964)
$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrow [Fe(OH)]^{2+} + H^+$	T(12) 6.0 10 ⁻³		(Brandt and van Eldik, 1995)
$[Fe(OH)]^{2+} + H_2O \leftrightarrow [Fe(OH)_2]^+ + H^+$	T(13) 7.6 10 ⁻⁴		(Brandt and van Eldik, 1995)
$Mn^{3+} + H_2O \leftrightarrow [Mn(OH)]^{2+} + H^+$	T(14) 0.91		(Wells and Davies, 1967)
$[Mn(OH)]^{2+} + H_2O \leftrightarrow [Mn(OH)_2]^+ + H^+$	T(15) 1.0 10 ⁻⁵		(Baral et al., 1986)
$CO_2 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^\cdot + H^+$	T(16) 4.2 10 ⁻⁷		(Cotton and Wilkinson, 1980)
$HCO_3^\cdot \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$	T(17) 4.8 10 ⁻¹¹		(Cotton and Wilkinson, 1980)
$CH_2O + H_2O \leftrightarrow CH_2(OH)_2$	T(18) 2.5 10 ^{-3*}	-4030	(Bell, 1966)
$CH_3CHO + H_2O \leftrightarrow CH_3CH(OH)_2$	T(19) 1.4*		(Bell and Evans, 1966)
$CH_3CO(OO^\cdot) + H_2O \leftrightarrow CH_3C(OH)_2(OO^\cdot)$	T(20) 0.667		= K(CH ₃ C•O) (Lide and Frederikse, 1995**)
$CHOCHO + 2 H_2O \leftrightarrow CH(OH)_2CH(OH)_2$	T(21) 2.2 10 ⁵		(Wasa and Musha, 1970)
$CHOCO(OO^\cdot) + 2 H_2O \leftrightarrow CH(OH)_2C(OH)_2(OO^\cdot)$	T(22) 2.2 10 ⁵		= K(CHOCHO)
$CH_2(OH)CHO + H_2O \leftrightarrow CH_2(OH)CH(OH)_2$	T(23) 10*		(Sørensen, 1972)
$CH_2(OH)CO(OO^\cdot) + H_2O \leftrightarrow CH_2(OH)C(OH)_2(OO^\cdot)$	T(24) 10*		= K(CH ₂ (OH)CHO)
$CHO(OH) \leftrightarrow CH(O)(O^\cdot) + H^+$	T(25) 1.8 10 ⁻⁴	150	(Graedel and Weschler, 1981)
$CO(OH)CO(OH) \leftrightarrow CO(OH)CO(O^\cdot) + H^+$	T(26) 5.6 10 ⁻²		(Martell and Smith, 1977)
$CO(OH)CO(O^\cdot) \leftrightarrow CO(O^\cdot)CO(O^\cdot) + H^+$	T(27) 5.42 10 ⁻⁵		(Martell and Smith, 1977)

Annexes

Equilibres	$K_{298}(M)$	Ea/R (°K)	Références
$CH_3CO(OH) \leftrightarrow CH_3CO(O^-) + H^+$	T(28) 1.75 10 ⁻⁵		(Lide and Frederikse, 1995)
$CH_2(OOH)CO(OH) \leftrightarrow CH_2(OOH)CO(O^-) + H^+$	T(29) 1.75 10 ⁻⁵		= K(CH ₃ CO(OH))
$CH_2(OO^*)CO(OH) \leftrightarrow CH_2(OO^*)CO(O^-) + H^+$	T(30) 1.75 10 ⁻⁵		= K(CH ₃ CO(OH))
$CH_2(OH)CO(OH) \leftrightarrow CH_2(OH)CO(O^-) + H^+$	T(31) 1.48 10 ⁻⁴		(Lide and Frederikse, 1995)
$CH(OH)(OH)CO(OH) \leftrightarrow CH(OH)(OH)CO(O^-) + H^+$	T(32) 3.98 10 ⁻⁴		(Buxton et al., 1997b)
$C(OH)(OH)(OO^*)CO(OH) \leftrightarrow C(OH)(OH)(OO^*)CO(O^-) + H^+$	T(33) 3.98 10 ⁻⁴		= K(CH(OH)(OH)CO(OH))
$CH_3CO(OOH) \leftrightarrow CH_3CO(OO^-) + H^+$	T(34) 6.3 10 ⁻⁹		(Schuchmann and Von Sonntag, 1988)

Références bibliographiques de l'Annexe 1

- Adams, G.E., Willson, R.L., 1969. Pulse radiolysis studies on the oxidation of organic radicals in aqueous solution. *Trans.Faraday Soc.* 65.
- Amels, T., Elias, H., Götz, U., Steingens, U., Wannowius, K.J., 1996. Kinetic investigation of the stability of peroxonitric acid and its reaction with sulfur(IV) in aqueous solution. EUROTRAC Chapter 3.
- Baral, S., Lume-Pereira, C., Janata, E., Henglein, A., 1986. Chemistry of colloidal manganese oxides. 3. Formation in the reaction of hydroxyl radicals with Mn^{2+} ions. *J. Phys. Chem.* 90, 6025-6028.
- Barker, G.C., Fowles, P., Stringer, B., 1970. Pulse radiolytic induced transient electrical conductance in liquid solutions of NO_3^- , NO_2^- , and $Fe(CN)_6^{3-}$. *Trans.Faraday Soc.* 66, 1509-1519.
- Baxendale, J.H., Ward, M.D., Wardman, P., 1971. Heats of formation of HO_2 and OH in aqueous solution. *Trans.Faraday Soc.* 67, 2532-2537.
- Behar, D., Czapski, G., Duchovny, I., 1970. Carbonate radical in flash photolysis and pulse radiolysis of aqueous carbonate solutions. *J. Phys. Chem.* 74, 2206-2210.
- Bell, R.P., 1966. The reversible hydration of carbonyl compounds. *Advances in physical organic chemistry*, pp. 1-29.
- Bell, R.P., Evans, P.G., 1966. Kinetics of the Dehydration of Methylene Glycol in Aqueous Solution. *Proc. R. Soc. London Ser. A* 291, 297-323.
- Benkelberg, H.J., Schäfer, A., Warneck, P., 1991. Product quantum yields for the photodecomposition of H_2O_2 and Fe(III) complexes in aqueous solution In: Becker, K.H. (Ed.). *Air Pollution research Report 33: Atmospheric Oxidation Processes*. CEC, Brussels, p. 130.
- Benkelberg, H.J., Warneck, P., 1995. Photodecomposition of iron(III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous solution: Wavelength dependence of OH and SO_4^- quantum yields. *J. Phys. Chem.* 99, 5214-5221.
- Berdnikov, V.M., 1973. Catalytic activity of the hydrated copper ion in the decomposition of hydrogen peroxide. *Rus. J. Phys. Chem.* 47, 1060-1062.
- Berglund, J., Fronaeus, S., Elding, L.I., 1993. Kinetics and mechanism for manganese-catalyzed oxidation of sulfur(IV) by oxygen in aqueous solution. *Inorg. Chem.* 32, 4527-4538.
- Betterton, E.A., Hoffmann, M.R., 1988. Oxidation of aqueous SO_2 by peroxymonosulfate. *J. Phys. Chem.* 92, 5962-5965.
- Bielski, B.H.J., Cabelli, D.E., Arudi, R.L., Ross, A.B., 1985. Reactivity of HO_2/O_2^- Radicals in Aqueous Solution. *J. Phys.Chem. Ref. Data* 14, 1041-1100.
- Bielski, B.H.J., 1993. A pulse radiolysis study of the reaction of ozone with Cl_2 in aqueous solutions. *Rad. Phys. Chem.* 41, 527-530.
- Bjergbakke, E., Sehested, K., Rasmussen, O.L., 1976. The Reaction Mechanism and Rate Constants in the Radiolysis of Fe^{2+} - Cu^{2+} Solutions. *Radiation Research* 66, 433-442.
- Bjergbakke, E., Navaratnam, S., Parsons, B.J., Swallow, A.J., 1981. Reaction between hydroperoxo radicals and chlorine in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.* 103, 5926-5928.
- Brandt, C., van Eldik, R., 1995. Transition Metal-Catalyzed Oxidation of Sulfur(IV) Oxides. *Atmospheric-Relevant Processes and Mechanisms*. *Chem. Rev.* 95, 119-190.
- Buxton, G., Greenstock, C., Helman, W., Ross, A., 1988. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/HO_2) in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17, 513.
- Buxton, G.V., Salmon, G.A., Wood, N.D., 1990. A pulse radiolysis study of the chemistry of oxysulfur radicals in aqueous solution. In: Restelli, G., Angeletti, G. (Eds.). *Proceedings of the Fifth European Symposium: Physico-Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants*. Kluwer, Dordrecht, pp. 245-250.
- Buxton, G.V., 1994. *Mechanisms for chemical reactions in cloud droplets*. SPB Academic Publishing, The Hague.
- Buxton, G.V., Mulazzani, Q.G., Ross, A.B., 1995. Critical Review of Rate Constants for Reactions of Transients from Metal Ions and Metal Complexes in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 24, 1055-1349.

Annexes

- Buxton, G.V., Malone, T.N., Salmon, G.A., 1996a. Pulse radiolysis study of the reaction of $\text{SO}_5^{\cdot-}$ with HO_2^{\cdot} . J. Chem. Soc., Faraday Transactions 92.
- Buxton, G.V., McGowan, S., Salmon, G.A., Williams, J.E., Wood, N.D., 1996b. A study of the spectra and reactivity of oxysulphur-radical anions involved in the chain oxidation of S(IV): A pulse and radiolysis study. Atmos. Environ. 30, 2483-2493.
- Buxton, G.V., Malone, T.N., Salmon, G.A., 1997a. Reaction of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ with Fe^{2+} , Mn^{2+} and Cu^{2+} in aqueous solution. J. Chem. Soc., Faraday Transactions 93.
- Buxton, G.V., N. Malone, T.N., Salmon, G.A., 1997b. Oxidation of glyoxal initiated by OH in oxygenated aqueous solution. J. Chem. Soc., Faraday Transactions 93, 2889-2891.
- Buxton, G.V., Bydder, M., Salmon, G.A., 1999a. The reactivity of chlorine atoms in aqueous solution. Part II. The equilibrium $\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{Cl}^- = \text{Cl} + \text{SO}_4^{2-}$. Phys. Chem. Chem. Phys. 1, 269-273.
- Buxton, G.V., Salmon, G.A., Williams, J., 1999b. In: Becker, K.H. (Ed.). Air Pollution research Report.
- Buxton, G.V., Bydder, M., Salmon, G.A., Williams, J., 2000. The reactivity of chlorine atoms in aqueous solution, Part III. The reactions of Cl with solutes. Phys. Chem. Chem. Phys. 2, 237-245.
- Chevallier, E., Durand, Jolibois, R., Meunier, N., Carlier, P., Monod, A., 2004. « Fenton-like » reactions of methylhydroperoxide and ethylhydroperoxide with Fe^{2+} in liquid aerosols under tropospheric conditions. Atmos. Environ. 38, 921-933.
- Chin, M., Wine, P.H., 1994. A temperature-dependent competitive kinetics study of the aqueous-phase reactions of OH radicals with formate, formic acid, acetate, acetic acid, and hydrated formaldehyde. In: Helz, G.R., Zepp, R.G., Crosby, D.G. (Eds.). Aquatic and Surface Photochemistry. CRC, Boca Raton, pp. 85-98.
- Christensen, H., Sehested, K., 1981. Pulse radiolysis at high temperatures and high pressures. Rad. Phys. Chem. 18, 723-731.
- Christensen, H., Sehested, K., Corfitzen, H., 1982. Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures. J. Phys. Chem. 86, 1588-1590.
- Christensen, H., Sehested, K., 1988. Hydroperoxo and oxygen(1-) radicals at elevated temperatures. J. Phys. Chem. 92, 3007-3011.
- Christensen, H., Sehested, K., Lågager, T., 1993. The reaction of hydrogen peroxide with Fe(II) ions at elevated temperatures. Rad. Phys. Chem. 41, 575-578.
- Clifton, C.L., Huie, R.E., 1989. Rate constants for hydrogen abstraction reactions of the sulfate radical, $\text{SO}_4^{\cdot-}$, Alcohols. Inter. J. Chem. Kin. 21, 677-687.
- Clifton, C.L., Huie, R.E., 1993. Rate constants for some hydrogen abstraction reactions of the carbonate radical. Inter. J. Chem. Kin. 25, 199-203.
- Cope, V.W., Hoffman, M.Z., Chen, S.-N., 1978. Reactivity of the carbonate radical toward metal complexes in aqueous solution. J. Phys. Chem. 82, 2665-2669.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., 1980. Advanced inorganic chemistry: a comprehensive text. John Wiley & Sons, New York.
- Damschen, D.E., Martin, L.R., 1983. Aqueous aerosol oxidation of nitrous acid by O_2 , O_3 , and H_2O_2 . Atmos. Environ. 17, 2005-2011.
- Das, T.N., 2001. Reactivity and role of $\text{SO}_5^{\cdot-}$ radical in aqueous medium chain oxidation of sulfite to sulfate and atmospheric sulfuric acid generation. J. Phys. Chem. 105, 9145-9155.
- Davies, G., 1969. Some aspects of the chemistry of manganese (III) in aqueous solution. Coordin. Chem. Rev. 4, 199-224.
- De Semainville, P., Hoffmann, D., George, C., Herrmann, H., 2007. Study of nitrate radical (NO_3) reactions with carbonyls and acids in aqueous solution as a function of temperature. Phys. Chem. Chem. Phys. 9, 958-968.
- Deguillaume, L., Leriche, M., Monod, A., Chaumerliac, N., 2004. The role of transition metal ions on HO_x radicals in clouds: a numerical evaluation of its impact on multiphase chemistry. Atmos. Chem. Phys. 4, 95-110.
- Deister, U., Neeb, R., Helas, G., Warneck, P., 1986. Temperature dependence of the equilibrium $\text{CH}_2(\text{OH})_2 + \text{HSO}_3^- = \text{CH}_2(\text{OH})\text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ in aqueous solution. J. Phys. Chem. 90, 3213-3217.

Annexes

- Draganic, Z.D., Negron-Mendoza, A., Sehested, K., Vujosevic, S.I., Navarro-Gonzales, R., Albarran-Sanchez, M.G., Draganic, I.G., 1991. Radiolysis of aqueous solution of ammonium bicarbonate over a large dose range. *Rad. Phys. Chem.* 38, 317-321.
- Eigen, M., Krause, W., Maash, H.G., Demaeyer, L., 1964. Rate constants of photolytic reactions in aqueous solution. In: Porter, G. (Ed.). *Progress in reaction kinetics*. Macmillan, N. J., pp. 285-318.
- Elliot, A.J., McCracken, D.R., 1989. Effect of temperature on OH reactions and equilibria: A pulse radiolysis study. *Inter. J. Rad.Appl. Instru. C. Radiation Physics and Chemistry* 33, 69-74.
- Elliot, A.J., Buxton, G.V., 1992. Temperature dependence of the reactions $\text{OH} + \text{O}$ and $\text{OH} + \text{HO}_2$ in water up to 200 °C. *J. Chem. Soc., Faraday Transactions* 88, 2465-2470.
- Epstein, I.R., Kustin, K., Simoyi, R.H., 1982. Systematic design of chemical oscillators. 6. Nitrous acid decomposition catalyzed by an iron(II) complex: tris(3,4,7,8-tetramethyl-1,10-phenanthroline)iron(II). *J. Am. Chem. Soc.* 104, 712-717.
- Eriksen, T.E., Lind, J.A., Merenyi, G., 1985. On the acid-base equilibrium of the carbonate radical. *Rad. Phys. Chem.* 26, 197-199.
- Ervens, B., George, C., Williams, J.E., Buxton, G.V., Salmon, G.A., Bydder, M., Wilkinson, F., Dentener, F., Mirabel, P., Wolke, R., Herrmann, H., 2003a. CAPRAM 2.4 (MODAC mechanism): An extended and condensed tropospheric aqueous phase mechanism and its application. *J. Geophys. Res.* 108, 4426.
- Ervens, B., Gligorovski, S., Herrmann, H., 2003b. Temperature-dependent rate constants for hydroxyl radical reactions with organic compounds in aqueous solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5.
- Exner, M., Herrmann, H., Zellner, R., 1992. Laser-based studies of reactions of the nitrate radical in aqueous solution. *B. Buns. phys. Chem.* 3, 470-477.
- Exner, M., Herrmann, H., Michel, J.W., Zellner, R., 1993. Laser pulse initiated measurements of NO_3 reactions with S(IV) and organic compounds in aqueous solutions. In: Borrell, P.M., Cvitas, T., Seiler, W. (Eds.). *Proceeding of EUROTRAC Symposium '92: Photo-oxidant: Precursors and Products*. SPB Academic Publishing, The Hague, pp. 615-618.
- Exner, M., Herrmann, H., Zellner, R., 1994. Rate constants for the reactions of the NO_3 radical with $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$ and $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ in aqueous solution between 278 and 328 K. *J. Atmos. Chem.* 18, 359-378.
- Faust, B.C., Zepp, R.G., 1993. Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters. *Environ. Sci. Tech.* 27, 2517-2522.
- Fisher, M.M., Hamill, W.H., 1973. Electronic processes in pulse-irradiated aqueous and alcoholic systems. *J. Phys. Chem.* 77, 171-177.
- Fronaeus, S., Berglund, J., Elding, L.I., 1998. Iron-Manganese Redox Processes and Synergism in the Mechanism for Manganese-Catalyzed Autoxidation of Hydrogen Sulfite. *Inorg. Chem.* 37, 4939-4944.
- George, C., Rassy, H.E., Chovelon, J.M., 2001. Reactivity of selected volatile organic compounds (VOCs) toward the sulfate radical (SO_4^-). *Inter. J. Chem. Kin.* 33, 539-547.
- Gilbert, B.C., Stell, J.K., 1990. Mechanisms of peroxide decomposition. An ESR study of the reactions of the peroxomonosulphate anion (HOOSO_3^-) with Ti(III), Fe(II), and alpha-oxygen-substituted radicals. *J. Chem. Soc., Perkin Transactions* 2.
- Goldstein, S., Czapski, G., Cohen, H., Meyerstein, D., 1992. Deamination of beta-alanine induced by hydroxyl radicals and monovalent copper ions. A pulse radiolysis study. *Inorg. Chim. Acta* 192, 87-93.
- Goldstein, S., Czapski, G., 1997. Reactivity of peroxyntic acid (O_2NOOH): A pulse radiolysis study. *Inorg. Chem.* 36, 4156-4162.
- Graedel, T.E., Weschler, C.J., 1981. Chemistry within aqueous atmospheric aerosols and raindrops. *Rev. Geophys.* 19, 505-539.
- Graedel, T.E., Goldberg, K.I., 1983. Kinetic studies of raindrop chemistry 1. Inorganic and organic processes. *J. Geophys. Res.* 88, 10865-10882.
- Grigor'ev, A.E., Makarov, I.E., Pikaev, A.K., 1987. Formation of Cl_2^- in the bulk solution during the radiolysis of concentrated aqueous solutions of chloride. *High Ener. Chem* 21.
- Herrmann, H., Exner, M., Zellner, R., 1994. Reactivity trends in reactions of the nitrate radical (NO_3) with inorganic and organic cloudwater constituents. *Geochim.Cosmochim. Acta* 58, 3239-3244.

Annexes

- Herrmann, H., Raabe, G., Jacobi, H.W., Zellner, R., 1995. Ionic strength effects in radical ion-dipole reactions in the tropospheric aqueous phase. In: Becker, K.H. (Ed.). Air Poll. Res. Report 54: Tropospheric Oxidation Mechanisms. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, pp. 471-475.
- Herrmann, H., Jacobi, H.W., Raabe, G., Reese, A., Zellner, R., 1996. Laboratory studies of free radicals reactions with tropospheric aqueous phase constituents. In: Mirabel, P. (Ed.). Air Pollution Report 57: Homogeneous and Heterogeneous Chemical Processes, Luxembourg, pp. 90-95.
- Herrmann, H., Zellner, R., 1998. Reaction of NO_3 radicals in aqueous solution. In: Alfassi, Z. (Ed.). N-Centered Radicals. Wiley, London, pp. 291-343.
- Herrmann, H., Ervens, B., Nowacki, P., Wolke, R., Zellner, R., 1999a. A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry. *Chemosphere* 38, 1223-1232.
- Herrmann, H., Reese, A., Ervens, B., Wicktor, F., Zellner, R., 1999b. Laboratory and modelling studies of tropospheric multiphase conversions involving some C1 and C2 peroxy radicals. *Phys. Chem. Earth, Part B* 24, 287-290.
- Herrmann, H., Ervens, B., Jacobi, H.W., Wolke, R., Nowacki, P., Zellner, R., 2000. CAPRAM2.3: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry. *J. Atmos. Chem.* 36, 231-284.
- Hoffmann, D., Weigert, B., Barzaghi, P., Herrmann, H., 2009. Reactivity of poly-alcohols towards OH, NO_3 and SO_4^- in aqueous solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 9351-9363.
- Hoffmann, M.R., Calvert, J.G., 1985. Chemical transformation modules for Eulerian acid deposition models. The aqueous-phase chemistry. Environmental Protection Agency.
- Hoffmann, M.R., 1986. On the kinetics and mechanism of oxidation of aquated sulfur dioxide by ozone. *Atmos. Environ.* (1967) 20, 1145-1154.
- Hoigné, J., Böhler, R.E., 1996. Heterogeneous and Liquid Phase Processes. In: Warneck, P. (Ed.). Springer-Verlag, Berlin, pp. 110-116.
- Huie, R.E., Clifton, C.L., 1990. Temperature dependence of the rate constants for reactions of the sulfate radical, SO_4^- , with anions. *J. Phys. Chem.* 94, 8561-8567.
- Huie, R.E., Shoute, L., Neta, P., 1991. Temperature dependence of the rate constants for reactions of the carbonate radical with organic and inorganic reductants. *Inter. J. Chem. Kin.* 23, 541-542.
- Huie, R.E., Clifton, C.L., 1993. Kinetics of the self-reaction of hydroxymethylperoxy radicals. *Chem. Phys. Lett.* 205, 163-167.
- Jacob, D.J., 1986. Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate. *J. Geophys. Res.* 91, 9807-9826.
- Jacobi, H.W., Herrmann, H., Zellner, R., 1996. Kinetic investigation of the Cl_2^- radical in the aqueous phase. In: Becker, K.H. (Ed.). Air Pollution research Report 57: Homogenous and heterogenous chemical processes in the troposphere. CEC, Brussels.
- Jacobi, H.W., Wicktor, F., Herrmann, H., Zellner, R., 1999. A laser flash photolysis study of reactions of the Cl_2^- radical anion with oxygenated hydrocarbons in aqueous solution. *Inter. J. Chem. Kin.* 31, 169-181.
- Jacobsen, F., Holcman, J., Sehested, K., 1997a. Activation parameters of ferryl ion reactions in aqueous acid solutions. *Inter. J. Chem. Kin.* 29, 17-24.
- Jacobsen, F., Holcman, J., Sehested, K., 1997b. Oxidation of Manganese (II) by ozone and reduction of Manganese (III) by hydrogen peroxid in acidic solution. *Inter. J. Chem. Kin.* 30, 207-214.
- Jacobsen, F., Holcman, J., Sehested, K., 1998a. Oxidation of manganese(II) by ozone and reduction of manganese(III) by hydrogen peroxide in acidic solution. *Inter. J. Chem. Kin.* 30, 207-214.
- Jacobsen, F., Holcman, J., Sehested, K., 1998b. Reactions of the ferryl ion with some compounds found in cloud water. *Intern. J. Chem. Kin.* 30, 215-221.
- Jayson, G.G., Parsons, B.J., Swallow, A.J., 1973a. Appearance of sulphatoferric complexes in the oxidation of ferrous sulphate solutions. A study by pulse radiolysis. *J. Chem. Soc., Faraday Transactions* 69.
- Jayson, G.G., Parsons, B.J., Swallow, A.J., 1973b. Oxidation of ferrous ions by perhydroxyl radicals. *J. Chem.Soc., Faraday Transactions* 69.
- Jayson, G.G., Parsons, B.J., Swallow, A.J., 1973c. Some simple, highly reactive, inorganic chlorine derivatives in aqueous solution. *J. Chem. Soc. Faraday Transaction* 69, 1597-1607.

Annexes

- Jiang, P.-Y., Katsumura, Y., Nagaishi, R., Domae, M., Ishikawa, K., Ishigure, K., Yoshida, Y., 1992. Pulse radiolysis study of concentrated sulfuric acid solutions. Formation mechanism, yield and reactivity of sulfate radicals. *J. Chem. Soc., Faraday Transactions* 88, 1653-1658.
- Katsumura, Y., 1998. NO₂ and NO₃ radicals in radiolysis of nitric acid solutions. In: Alfassi, Z.B. (Ed.). *N centered RADical*. Wiley, Chichester, p. 393.
- Khaikin, G.I., Alfassi, Z.B., Huie, R.E., Neta, P., 1996. Oxidation of Ferrous and Ferrocyanide Ions by Peroxyl Radicals. *J. Phys. Chem.* 100, 7072-7077.
- Kremer, M.L., 2003. The Fenton Reaction. Dependence of the Rate on pH. *J. Phys. Chem. A* 107, 1734-1741.
- Kuz'min, V.A., 1972. Reaction of the CO₃⁻ and SiO₃⁻ radical anions. *High Ener. Chem* 6, 338-339.
- Lee, Y.N., Lind, J.A., 1986. Kinetics of aqueous oxidation of nitrogen (III) by hydrogen peroxide. *J. Geophys. Res.* 91, 2793-2800.
- Lide, D.R., Frederikse, H.P.R., 1995. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76th Edition. Boca Raton, FL.
- Lilie, R., Hanrahan, J., Henglein, A., 1978. O• transfer reactions of the carbonate radical anion. *Rad. Phys. Chem.* 11, 225-227.
- Lind, J.A., Lazrus, A.L., Kok, G.L., 1987. Aqueous phase oxidation of sulfur(IV) by hydrogen peroxide, methylhydroperoxide, and peroxyacetic acid. *J. Geophys. Res.* 92, 4171-4177.
- Logager, T., Holcman, J., Sehested, K., Pedersen, T., 1992. Oxidation of ferrous ions by ozone in acidic solutions. *Inorg. Chem.* 31, 3523-3529.
- Logager, T., Sehested, K., 1993. Formation and decay of peroxyntic acid: a pulse radiolysis study. American Chemical Society, Washington, DC.
- Logager, T., Sehested, K., Holcman, J., 1993. Rate constants of the equilibrium reactions SO₄⁻ + HNO₃ = HSO₄⁻ + NO₃ and SO₄⁻ + NO₃⁻ = SO₄²⁻ + NO₃. *Rad. Phys. Chem.* 41, 539-543.
- Long, C.A., Bielski, B.H.J., 1980. Rate of reaction of superoxide radical with chloride-containing species. *J. Phys. Chem.* 84, 555-557.
- Maash, H.G., 1982. Sulfur dioxide/water equilibrium between 0 degrees and 50 degrees Celcius, and examination data at low concentrations. In: Schryer, D.R. (Ed.). *Heterogenous Atmospheric Chemistry*, *Geophys. Monogr. Ser. AGU*, Washington, D. C., pp. 187-1959.
- Maaß, F., Elias, H., Wannowius, K.J., 1999. Kinetics of oxidation of hydrogen sulfite by hydrogen peroxide in aqueous solution: ionic strength effects and temperature dependence. *Atmos. Environ.* 33, 4413-4419.
- Marchaj, A., Kelley, D.G., Bakac, A., Espenson, J.H., 1991. Kinetics of the reactions between alkyl radicals and molecular oxygen in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* 95, 4440-4441.
- Marsh, A.R.W., McElroy, W.J., 1985. The dissociation constant and Henry's law constant of HCl in aqueous solution. *Atmos. Environ.* 19, 1075-1080.
- Martell, A.E., Smith, R.M., 1977. *Critical Stability Constants*. Volume 3: Other Organic Ligands., New York.
- Mertens, R., Von Sonntag, C., 1995. Photolysis (Lambda = 354 nm) of tetrachloroethene in aqueous solutions. *J. Photochem. Photobio: A chem.* 85, 1-9.
- Meyerstein, D., 1971. Trivalent copper: I: a pulse radiolytic study of the properties of the aquocomplex. *Inorg. Chem.* 10, 638-641.
- Möller, D., Mauersberger, D., 1995. Aqueous phase chemical reaction system used in cloud chemistry modelling. In: Flossmann, A., Cvitas, T., Möller, D., Mauersberger, G. (Eds.). *Clouds: Models and Mechanisms*, EUROTRAC Special Publications. ISS, Garmish-Partenkirchen, pp. 77-93.
- Monod, A., Carlier, P., 1999. Impact of clouds on the tropospheric ozone budget: direct effect of multiphase photochemistry of soluble organic compounds. *Atmos. Environ.* 33, 4431-4446.
- Monod, A., Poulain, L., Grubert, S., Voisin, D., Wortham, H., 2005. Kinetics of OH-initiated oxidation of oxygenated organic compounds in the aqueous phase: new rate constants, structure-activity relationships and atmospheric implications. *Atmos. Environ.* 39, 7667-7688.
- Monod, A., Chevallier, E., Durand Jolibois, R., Doussin, J.F., Picquet-Varault, B., Carlier, P., 2007. Photooxidation of methylhydroperoxide and ethylhydroperoxide in the aqueous phase under simulated cloud droplet conditions. *Atmos. Environ.* 41, 2412-2426.
- Moorhead, E.G., Sutin, N., 1966. Rate and Equilibrium Constants for the Formation of the Monooxalate Complex of Iron(III). *Inorg. Chem.* 5, 1866-1871.

Annexes

- N.B.S, 1965. National Bureau of Standards. Selected values of chemical thermodynamic properties, 1. Technical Note 270 (1). p. 124.
- Neta, P., Huie, R.E., 1986. Rate constants for reactions of NO₃ radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* 90, 4644-4648.
- Neta, P., Huie, R., Ross, A., 1990. Rate constants for reactions of peroxy radicals in fluid solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 19, 413.
- Olson, T.M., Hoffmann, M.R., 1989. Hydroxyalkylsulfonate formation: Its role as a S(IV) reservoir in atmospheric water droplets. *Atmos. Environ.* 23, 985-997.
- Padmaja, S., Neta, P., Huie, R.E., 1993. Rate constant for some reactions of inorganic radicals with inorganic ions. Temperature dependence and solvent dependence. *J. Phys. Chem.* 25, 445-455.
- Park, J.Y., Lee, Y.N., 1988. Solubility and decomposition kinetics of nitrous acid in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* 92, 6294-6302.
- Piechowski, M.v., Nauser, T., Hoigné, J., Bühler, R.E., 1993. O₂⁻ Decay Catalyzed by Cu²⁺ and Cu⁺ Ions in Aqueous Solutions: A Pulse Radiolysis Study for Atmospheric Chemistry. *B. Buns. phys. Chem.* 97, 762-771.
- Pikaev, A.K., Sibirskaia, G.K., Shirshov, E.M., Glazunov, P.Y., Spitsyn, V.I., 1974. Pulse radiolysis of concentrated aqueous solutions of aqueous acid. *Dokl. Phys. Chem. Proc. Acad. Sci.* 215, 328-331.
- Raabe, G., 1996. Eine Laserphotolytische Studie zur Kinetik der Reaktionen des NO₃ Radicals in Wässriger Lösung. Cuvillier, Göttingen, Germany.
- Rabani, J., Klug-Roth, D., Lilie, J., 1973. Pulse radiolytic investigations of the catalyzed disproportionation of peroxy radicals. Aqueous cupric ions. *J. Phys. Chem.* 77, 1169-1175.
- Reese, A., 1997. PhD-Thesis. University Essen.
- Riordan, E., Minogue, N., Healy, D., O'Driscoll, P., Sodeau, J.R., 2005. Spectroscopic and Optimization Modeling Study of Nitrous Acid in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. A* 109, 779-786.
- Ross, A.B., Bielski, B.H.J., Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Huie, R.E., Grodkowski, J., Neta, P., Mallard, W.G., 1994. NDLR-NIST Solution kinetics database, version 3: NIST Standard reference database 40. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, MD.
- Rosseinski, D.R., 1963. The reaction between Mercury (I) and Manganese (II) in aqueous perchlorate solution. *J. Chem. Soc.*, 1181-1186.
- Rousse, D., George, C., 2004. A novel long path photolysis cell-application to the reactivity of selected organic compounds toward the nitrate radical (NO₃). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 3408-3414.
- Rush, J.D., Bielski, B.H.J., 1985. Pulse radiolytic studies of the reactions of HO₂/O₂⁻ with Fe(II)/Fe(III) ions. The reactivity of HO₂/O₂⁻ with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction. *J. Phys. Chem.* 89, 5062-5066
- Schmidt, K.H., 1972. Electrical conductivity techniques for studying the kinetics of radiation induced chemical reactions in aqueous solution. *Inter. J. Rad. Phys. Chem.* 4, 439-468.
- Schuchmann, M.N., Zegota, H., Von Sonntag, C., 1985. *Z. Naturforsch.* 40b, 215-221.
- Schuchmann, M.N., Von Sonntag, C., 1988. The rapid hydration of the acetyl radical. A pulse radiolysis study of acetaldehyde in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.* 110, 5698-5701.
- Sehested, K., Holcman, J., Hart, E.J., 1983. Rate constants and products of the reactions of e_{aq}⁻, O₂⁻ and H with ozone in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* 87, 1951-1954.
- Sehested, K., Holcman, J., Bjergbakke, E., Hart, E.J., 1984. A pulse radiolytic study of the reaction hydroxyl + ozone in aqueous medium. *J. Phys. Chem.* 88, 4144-4147.
- Sehested, K., Logager, T., Holoman, J., Nielsen, O.J., 1994. Formation and reactions of the NO₃ radical in aqueous solution. In: Borrell, P.M., Cvitas, T., Seiler, W. (Eds.). *Proceedings of EUROTRAC Symposium'94: Transport and Chemical Transformation of Pollutants in the Troposphere.* SPB Academic Publishing, The Hague, pp. 999-1004.
- Smith, R.M., Martell, A.E., 1976. *Critical Stability Constants, Volume 4: Inorganic Complexes*, New York.
- Sørensen, P.E., 1972. The Reversible Addition of Water to Glycolaldehyde in Aqueous Solution. *Acta Chem. Scand.* 26.
- Strehlow, H., Wagner, I., 1982. Flash photolysis in aqueous nitrite solutions. *Z. Phys. Chem.* 132, 151-160.

Annexes

- Thornton, A.T., Laurence, G.S., 1973. Kinetics of oxidation of transition-metal ions by halogen radical anions. Part I. The oxidation of iron(II) by dibromide and dichloride ions generated by flash photolysis. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*
- Von Sonntag, C., 1987. *The chemical basis of radiation biology.* Taylor & Francis.
- Wagner, I., Strehlow, H., Busse, G., 1980. Flash photolysis of nitrate ions in aqueous solution. *Z. Phys. Chem.* 123, 1-33.
- Wagner, I., Karthäuser, J., Strehlow, H., 1986. On the Decay of the Dichloride Anion Cl_2^- in Aqueous Solution. *B. Buns. phys. Chem.* 90, 861-867.
- Wang, T.X., Margerum, D.W., 1994. Kinetics of Reversible Chlorine Hydrolysis: Temperature Dependence and General-Acid/Base-Assisted Mechanisms. *Inorg. Chem.* 33, 1050-1055.
- Wasa, T., Musha, S., 1970. Polarographic Behavior of Glyoxal and Its Related Compounds. *Bull. Univ. Osaka Pref. A, Eng. Nat. Sci.* 19, 169-180.
- Wells, C.F., Davies, G., 1967. A spectrophotometric investigation of the aquomanganese(III) ion in perchlorate media. *J. chem. Soc. (A).*
- Weschler, C.J., Mandich, M.L., Graedel, T.E., 1986. Speciation, photosensitivity, and reactions of transition metal ions in atmospheric droplets. *J. Geophys. Res.* 91, 5189-5204.
- Williams, J., 1996. PhD-Thesis. University of Leeds.
- Xu, F.C., Krouse, H.R., Swaddle, T.W., 1985. Conjugate base pathway for water exchange on aqueous chromium(III): variable-pressure and -temperature kinetic study. *Inorg. Chem.* 24, 267-270.
- Yu, X.Y., Barker, J.R., 2003. Hydrogen peroxide photolysis in acidic aqueous solutions containing chloride ions. I. Chemical Mechanism. *J. Phys. Chem. A* 107, 1313-1324.
- Yu, X.Y., 2004. Critical evaluation of rate constants and equilibrium constants of hydrogen peroxide photolysis in acidic aqueous solutions containing chloride ions. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 33.
- Zellner, R., Exner, M., Herrmann, H., 1990. Absolute OH quantum yields in the laser photolysis of nitrate, nitrite and dissolved H_2O_2 at 308 and 351 nm in the temperature range 278–353 K. *J. Atmos. Chem.* 10, 411-425.
- Zellner, R., Herrmann, H., Exner, M., Jacobi, H.W., Raabe, G., Reese, A., 1996. Formation and reactions of oxidants in the aqueous phase. In: Warneck, P. (Ed.). *Heterogeneous and liquid phase processes*, pp. 146-152.
- Ziajka, J., Beer, F., Warneck, P., 1994. Iron-catalysed oxidation of bisulphite aqueous solution: Evidence for a free radical chain mechanism. *Atmos. Environ.* 28, 2549-2552.

Annexe 2. Traitement du transfert de masse des composés chimiques dans M2C2

1. Constantes de Henry

Espèces	H ₂₉₈ (M.atm ⁻¹)	-ΔH/R (°K)	Références
O ₂	1.3 10 ⁻³	1500	(Lide and Frederikse, 1995)
O ₃	1.03 10 ⁻²	2830	(Sander et al., 2006)
HO ₂ [•]	6.9 10 ²	6640	(Sander et al., 2006)
HO [•]	39		(Sander et al., 2006)
H ₂ O ₂	7.73 10 ⁴	7310	(Sander et al., 2006)
NO ₂	1.4 10 ⁻²		(Sander et al., 2006)
NO	1.92 10 ⁻³	1790	(Sander et al., 2006)
NO ₃ [•]	3.8 10 ⁻²		(Sander et al., 2006)
N ₂ O ₅	2.1 10 ⁵	3400	(Fried et al., 1994)
HNO ₂	49	4880	(Becker et al., 1996)
HNO ₃	2.1 10 ⁵	8700	(Schwartz and White, 1981)
HNO ₄	1.2 10 ⁴	6900	(Régimbal and Mozurkewich, 1997)
NH ₃	60.2	4160	(Sander et al., 2006)
HCl	1.1	2020	(Marsh and McElroy, 1985)
SO ₂	1.36	2900	(Lide and Frederikse, 1995)
H ₂ SO ₄	2.1 10 ⁵	8700	= H ₂₉₈ (HNO ₃)
CO ₂	3.4 10 ⁻²	2710	(Sander et al., 2006)
CH ₃ (OO [•])	2.8		Estimé*
CH ₂ (OH)(OO [•])	1.5 10 ⁴		Estimé*
CH ₃ CH ₂ (OO [•])	3.0		Estimé*
CH ₃ CO(OO [•])	0.1		(Sander et al., 2006)
C ₂ H ₂	4.14 10 ⁻²		(Yaws, 1999)
CH ₂ O	3.23 10 ³	7100	(Sander et al., 2006)
CH ₃ CHO	12.9	5890	(Sander et al., 2006)
CHOCHO	4.19 10 ⁵	7480	(Ip et al., 2009)
CH ₂ (OH)CHO	4.14 10 ⁴	3850	(Betterton and Hoffmann, 1988)

Espèces	$H_{298}(\text{M.atm}^{-1})$	$-\Delta H/R$ (°K)	Références
CH ₃ (OOH)	311	5240	(O'Sullivan et al., 1996)
CH ₂ (OOH)(OH)	1.7 10 ⁶	9870	(Sander et al., 2006)
CH ₃ CH ₂ (OOH)	340		(O'Sullivan et al., 1996)
CH ₃ CO(OOH)	840	5300	(O'Sullivan et al., 1996)
CH ₃ (OH)	220	5210	(Snider and Dawson, 1985)
CH ₃ CH ₂ (OH)	200	6630	(Snider and Dawson, 1985)
CH ₂ (OH)CH ₂ (OH)	4.0 10 ⁶		(Bone et al., 1983)
CHO(OH)	8.9 10 ³	6100	(Johnson et al., 1996)
CH ₃ CO(OH)	4.1 10 ³	6200	(Sander et al., 2006)
CO(OH)CO(OH)	5.0 10 ⁸		(Saxena and Hildemann, 1996)
CHOCO(OH)	9.0 10 ⁹		(Saxena and Hildemann, 1996)
CH ₂ (OH)CO(OH)	2.37 10 ⁴	4030	(Ip et al., 2009)
CH ₃ CO(OONO ₂)	2.8	5730	(Sander et al., 2006)
CH ₃ (ONO ₂)	2.0	4740	(Sander et al., 2006)
CH ₃ CH ₂ (ONO ₂)	1.59	5360	(Sander et al., 2006)
CH ₂ (OH)CH ₂ (ONO ₂)	3.99 10 ⁴		(Sander et al., 2006)

2. Coefficients d'accommodation

Espèces	α	Références
O ₂	0.05	Estimé**
O ₃	0.04	(Müller and Heal, 2002)
HO ₂ •	0.2	(Sander et al., 2006)
HO•	0.05	Estimé**
H ₂ O ₂	0.11	(Davidovits et al., 1995)
NO ₂	0.0015	(Ponche et al., 1993)
NO	0.0001	(Saastad et al., 1993)
NO ₃ •	0.05	(Sander et al., 2006)

Espèces	α	Références
N ₂ O ₅	0.0037	(George et al., 1994)
HNO ₂	0.05	(Bongartz et al., 1995)
HNO ₃	0.054	(Davidovits et al., 1995)
HNO ₄	0.05	Estimé**
NH ₃	0.04	(Bongartz et al., 1995)
HCl	0.064	(Davidovits et al., 1995)
SO ₂	0.11	(Worsnop et al., 1989)
H ₂ SO ₄	0.07	(Davidovits et al., 1995)
CO ₂	0.0002	(Schurath et al., 1996)
CH ₃ (OO•)	0.05	Estimé**
CH ₂ (OH)(OO•)	0.05	Estimé**
CH ₃ CH ₂ (OO•)	0.05	Estimé**
CH ₃ CO(OO•)	0.05	Estimé**
C ₂ H ₂	0.05	Estimé**
CH ₂ O	0.04	(Sander et al., 2006)
CH ₃ CHO	0.03	(Benkelberg and Warneck, 1995)
CHOCHO	0.01	(Sander et al., 2006)
CH ₂ (OH)CHO	0.05	Estimé**
CH ₃ (OOH)	0.007	(Sander et al., 2006)
CH ₂ (OOH)(OH)	0.05	Estimé**
CH ₃ CH ₂ (OOH)	0.05	Estimé**
CH ₃ CO(OOH)	0.05	Estimé**
CH ₃ (OH)	0.027	(Davidovits et al., 1995)
CH ₃ CH ₂ (OH)	0.02	(Jayne et al., 1991)
CH ₂ (OH)CH ₂ (OH)	0.04	(Jayne et al., 1991)
CHO(OH)	0.012	(Davidovits et al., 1995)
CH ₃ CO(OH)	0.03	(Jayne et al., 1991)
CO(OH)CO(OH)	0.05	Estimé**
CHOCO(OH)	0.05	Estimé**
CH ₂ (OH)CO(OH)	0.05	Estimé**

Annexes

Espèces	α	Références
CH ₃ CO(OONO ₂)	0.001	(Kirchner et al., 1990) Estimé** Estimé** Estimé**
CH ₃ (ONO ₂)	0.05	
CH ₃ CH ₂ (ONO ₂)	0.05	
CH ₂ (OH)CH ₂ (ONO ₂)	0.05	

Notes:

* Calculé par la relation: $H(R(OO\cdot)) = \frac{H(R(OOH)) \times H(HO_2)}{H(H_2O_2)}$ (Leriche et al., 2000).

** Supposé constant et égal à 0.05 d'après Lelieveld and Crutzen (1991)

Références bibliographique de l'Annexe 2

- Becker, K.H., Kleffmann, J., Kurtenbach, R., Wiesen, P., 1996. Solubility of nitrous acid (HONO) in sulfuric acid solutions. *J. Phys. Chem.* 100, 14984-14990.
- Benkelberg, H.J., Warneck, P., 1995. Photodecomposition of iron(III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous solution: Wavelength dependence of OH and SO₄⁻ quantum yields. *J. Phys. Chem.* 99, 5214-5221.
- Betterton, E.A., Hoffmann, M.R., 1988. Henry's law constants of some environmentally important aldehydes. *Environ. Sci. Tech.* 22, 1415-1418.
- Bone, R., Cullis, P., Wolfenden, R., 1983. Solvent effects on equilibria of addition of nucleophiles to acetaldehyde and the hydrophilic character of diols. *J. Am. Chem. Soc.* 105, 1339-1343.
- Bongartz, A., Schweighoefer, S., Roose, C., Schurath, U., 1995. The mass accommodation coefficient of ammonia on water. *J. Atmos. Chem.* 20, 35-58.
- Davidovits, P., Hu, J.H., Worsnop, D.R., Zahniser, M.S., Kolb, C.E., 1995. Entry of gas molecules into liquids. *Farad. Discus.* 100, 65-81.
- Fried, A., Henry, B.E., Calvert, J.G., Mozurkewich, M., 1994. The reaction probability of N₂O₅ with sulfuric acid aerosols at stratospheric temperatures and compositions. *J. Geophys. Res.* 99, 3517-3532.
- George, C., Ponche, J.L., Mirabel, P., Behnke, W., Scheer, V., Zetzsch, C., 1994. Study of the Uptake of N₂O₅ by Water and NaCl Solutions. *J. Phys. Chem.* 98, 8780-8784.
- Ip, H.S.S., Huang, X.H.H., Yu, J.Z., 2009. Effective Henry's law constants of glyoxal, glyoxylic acid, and glycolic acid. *Geophys. Res. Lett.* 36, L01802.
- Jayne, J.T., Duan, S.X., Davidovits, P., Worsnop, D.R., Zahniser, M.S., Kolb, C.E., 1991. Uptake of gas-phase alcohol and organic acid molecules by water surfaces. *J. Phys. Chem.* 95, 6329-6336.
- Johnson, B.J., Betterton, E.A., Craig, D., 1996. Henry's law coefficients of formic and acetic acids. *J. Atmos. Chem.* 24, 113-119.
- Kirchner, W., Welter, F., Bongartz, A., Kames, J., Schweighoefer, S., Schurath, U., 1990. Trace gas exchange at the air/water interface: Measurements of mass accommodation coefficients. *J. Atmos. Chem.* 10, 427-449.
- Lelieveld, J., Crutzen, P.J., 1991. The role of clouds in tropospheric photochemistry. *J. Atmos. Chem.* 12, 229-267.
- Leriche, M., Voisin, D., Chaumerliac, N., Monod, A., Aumont, B., 2000. A model for tropospheric multiphase chemistry: application to one cloudy event during the CIME experiment. *Atmos. Environ.* 34, 5015-5036.
- Lide, D.R., Frederikse, H.P.R., 1995. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th Edition. Boca Raton, FL.
- Marsh, A.R.W., McElroy, W.J., 1985. The dissociation constant and Henry's law constant of HCl in aqueous solution. *Atmos. Environ.* 19, 1075-1080.
- Müller, B., Heal, M.R., 2002. The mass accommodation coefficient of ozone on an aqueous surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 3365-3369.
- O'Sullivan, D.W., Lee, M., Noone, B.C., Heikes, B.G., 1996. Henry's law constant determinations for hydrogen peroxide, methyl hydroperoxide, hydroxymethyl hydroperoxide, ethyl hydroperoxide, and peroxyacetic acid. *J. Phys. Chem.* 100, 3241-3247.
- Ponche, J.L., George, C., Mirabel, P., 1993. Mass transfer at the air/water interface: Mass accommodation coefficients of SO₂, HNO₃, NO₂ and NH₃. *J. Atmos. Chem.* 16, 1-21.
- Régimbal, J.-M., Mozurkewich, M., 1997. Peroxynitric acid decay mechanisms and kinetics at low pH. *J. Phys. Chem. A* 101, 8822-8829.
- Saastad, O.W., Ellermann, T., Nielsen, C.J., 1993. On the adsorption of NO and NO₂ on cold H₂O/H₂SO₄ surfaces. *Geophys. Res. Lett.* 20, 1191-1193.
- Sander, S.P., Golden, D.M., Kurylo, M.J., Moortgat, G.K., Wine, P.H., Ravishankara, A.R., Kolb, C.E., Molina, M.J., Finlayson-Pitts, B.J., Huie, R.E., Orkin, V.L., 2006. Chemical kinetics and photochemical data for use in Atmospheric Studies Evaluation Number 15. Jet Propulsion Laboratory, National Aeronautics and Space Administration, Pasadena, CA.

Annexes

- Saxena, P., Hildemann, L.M., 1996. Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *J. Atmos. Chem.* 24, 57-109.
- Schurath, U., Bongartz, A., Kames, J., Wunderlich, C., Carstens, T., 1996. Laboratory determination of physico-chemical rate parameters pertinent to mass transfer into cloud and fog droplets. In: Warneck, P. (Ed.). *Heterogeneous and Liquid Phase Process. Transport and Chemical Transformation of Pollutants in the Troposphere*. Springer, Berlin, pp. 182-189.
- Schwartz, S.E., White, W.H., 1981. Solubility equilibria of the nitrogen oxides and oxyacids in dilute aqueous solution. In: Ziegler, Ad. *Environ. Sci. Eng.* Gordon and Breach Science Publishers, New York.
- Snider, J.R., Dawson, G.A., 1985. Tropospheric light alcohols, carbonyls, and acetonitrile: concentrations in the southwestern united states and Henry's law data. *J. Geophys. Res.* 90, 3797-3805.
- Worsnop, D.R., Zahniser, M.S., Kolb, C.E., Gardner, J.A., Watson, L.R., Van Doren, J.M., Jayne, J.T., Davidovits, P., 1989. The temperature dependence of mass accommodation of sulfur dioxide and hydrogen peroxide on aqueous surfaces. *J. Phys. Chem.* 93, 1159-1172.
- Yaws, C.L., 1999. *Chemical properties handbook*. McGraw-Hill, New York.

Résumé

Dans l'atmosphère, la matière organique est omniprésente et joue un rôle important par son action sur le bilan radiatif de la Terre et par son impact sur la santé publique notamment dans les zones fortement polluées. A ce jour plus de 10000 Composés Organiques Volatils différents ont été identifiés dans l'atmosphère. Leurs propriétés physico-chimiques (solubilité, volatilité, réactivité, ...) sont variées et mal documentées. Leur distribution est perturbée par la présence de nuage qui représente un milieu réactif. L'objectif de cette thèse est d'évaluer la contribution des processus physico-chimiques sur la redistribution des COV à partir d'études numériques *via* le modèle de processus M2C2 (*Model of Multiphase Cloud Chemistry*).

Les résultats sur les processus microphysiques en phase mixte ont montré que la rétention des composés chimiques dans les cristaux de glace qui grossissent principalement par givrage des gouttelettes de nuage, est un processus important dans la redistribution des espèces en phase gazeuse, comme la forme des cristaux (complexe ou sphérique). Par ailleurs, une intensité du givrage plus élevée entraîne un dégazage des composés chimiques dissous dans l'eau liquide nuageuse plus important et réparti sur une gamme de températures plus faibles dans le cas des cristaux complexes.

La chimie en phase aqueuse du modèle M2C2 a été confrontée et calibrée avec des mesures effectuées lors d'expériences d'irradiations d'échantillons d'eau synthétique (*i.e.* de composition chimique connue). Ce travail a mis en évidence la complexité du système H_xO_y /fer et les incertitudes associées, notamment en présence de matière organique. Ces premières études ont montré la nécessité, dans le cas considéré, de prendre en compte la photolyse du complexe fer/oxalate à un seul ligand $Fe(C_2O_4)^+$ et d'étudier expérimentalement la formation de complexes fer - acide formique en détail.

Cette thèse aborde le développement de la chimie en phase aqueuse dans M2C2 en ajoutant les voies d'oxydation des composés organiques à deux atomes de carbone à partir de données expérimentales et d'analogie mécanistiques. Ce nouveau mécanisme a été testé sur un ensemble de scénarios académiques (urbain, rural et marin). Les résultats montrent, dans le cas d'un scénario urbain, que les COV influent sur l'évolution temporelle du radical hydroxyle en phase aqueuse à travers une modification importante de ses sources et de ses puits; notamment par la présence de nouveaux complexes organiques avec le fer. Les alcools, transférés en phase aqueuse ne contribuent que très faiblement, par oxydation, aux aldéhydes dissous. Les aldéhydes sont issus principalement de la phase gazeuse. Enfin, les acides carboxyliques en phase aqueuse sont produits par oxydation des aldéhydes à un taux du même ordre de grandeur que celui de leur transfert de masse.

Mots-clefs: Chimie multiphase atmosphérique, processus microphysiques en phase mixte, photo-transformation, composés organiques volatils.

Abstract

Organic matter is ubiquitous in the atmosphere and plays a key role on both Earth radiative budget and public health particularly in high pollution level areas. Up to now around 10000 different VOCs (Volatile Organic Compounds) were identified. Their physical and chemical properties (solubility, volatility, reactivity ...) are highly variables and not fully documented. Their distribution is perturbed by cloud droplet which represents a reactive media. The aim of this thesis is to evaluate the physical and chemical processes contribution on VOCs distribution from numerical studies using the M2C2 (*Model of Multiphase Cloud Chemistry*) model.

A detailed analysis of the microphysical rates and chemical rates linked to retention and burial effects show that for a moderate precipitating mixed-phase-cloud, the effect of the ice phase on gas phase composition is driven by riming of cloud droplets onto graupels, which leads to retention or not of soluble chemical species in the ice phase. Finally, the impact of crystal geometry on the efficiency of collection is studied together with its impact on the riming of cloud droplets on graupels and also on the retention of chemical species in ice phase.

Numerical chemical outputs from M2C2 model were compared with experimental data that consisted of a time evolution of the concentrations of the target species. The chemical mechanism in the model describing the "oxidative engine" of the H_xO_y /iron chemical system was consistent with laboratory measurements. Thus, the degradation of the carboxylic acids evaluated was closely reproduced by the model. However, photolysis of the $Fe(C_2O_4)^+$ complex needs to be considered in cloud chemistry models for polluted conditions (*i.e.*, acidic pH) to correctly reproduce oxalic acid degradation. We also show that iron and formic acid lead to a stable complex whose photoreactivity has currently not been investigated.

This thesis proposes the development of a new cloud chemical mechanism considering oxidative pathways of VOCs with 2-carbon atoms from experimental data and mechanism analogies. This new mechanism is tested using academic scenarios (urban, remote and marine). Results show that VOCs modify the sources and sinks of hydroxyl radical through the formation of new iron organic complexes in the case of urban scenario. In aqueous phase, alcohols concentrations are mainly drive by mass transfer and are not a significant source for aldehydes which are mostly produced in gaseous phase. Carboxylic acids are formed by aldehydes oxidation with a rate as a same order than their mass transfer.

Keywords: atmospheric multiphase chemistry, mixed-phase microphysics processes, photo-transformation, Volatil Organic Compounds.