

# THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de

**L'UNIVERSITE DE LILLE**

Faculté des Sciences et Technologies

Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Filière : Optique et Lasers, Physico-chimie, Atmosphère

**Camille FORTIN**

**Etudes par simulations numériques et moléculaires  
de la réactivité atmosphérique de l'iode**

Soutenue le 12 Septembre 2019

Valérie Vallet	Présidente du Jury	DR CNRS, Université de Lille
Anne Monod	Rapporteuse	Professeur, Université Aix-Marseille
Minh Tho Nguyen	Rapporteur	Professeur, KU Leuven
Baptiste Sirjean	Examineur	CR CNRS, Université de Lorraine
Florent Louis	Directeur de thèse	Maitre de conférences, Université de Lille
Frédéric Cousin	Co-encadrant	Ingénieur-chercheur, IRSN

---

# Table des Matières

---

<b><u>Introduction générale</u></b>	<b>1</b>
<b><u>Chapitre I : Contexte général</u></b>	<b>4</b>
<b>I. Chimie de l'iode dans l'atmosphère</b>	<b>4</b>
I.1. Généralités	4
I.2. Sources naturelles de l'iode dans l'atmosphère	4
<b>II. Réactivité de l'iode</b>	<b>4</b>
II.1. Chimie marine	4
II.1.1. Mesures dans l'atmosphère d'iode marin	6
II.1.2. Modélisation de l'iode marin	10
II.1.2.1. Impact de l'iode sur la destruction de l'ozone	10
II.1.2.2. Influence de la chimie des NO <sub>x</sub> et HO <sub>x</sub>	16
II.1.2.3. Chimie nocturne de l'iode	16
II.1.2.4. Mécanismes de l'iode de la littérature	17
II.2. Chimie nucléaire	19
II.2.1. Programme Phébus	19
II.2.2. Modélisation dans l'enceinte de confinement	20
<b>III. Bibliographie</b>	<b>20</b>
<b><u>Chapitre II : Méthodes computationnelles</u></b>	<b>25</b>
<b>I. Chimie théorique</b>	<b>25</b>
I.1. Notions de base	25
I.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer	26
I.1.2. Surface d'énergie potentielle	26
I.1.3. Caractérisation des points stationnaires	26
I.1.4. Fréquences vibrationnelles et énergie du point zéro	27
I.1.5. Chemin réactionnel	27
I.2. Méthodologies employées	27
I.2.1. Extrapolation à base d'orbitales infinies (CBS)	28
I.2.2. Correction spin-orbite (SOC)	29
I.2.3. Correction Cœur-Valence (CV)	29

---

# Table des Matières

---

I.2.4. Correction Scalaire-Relativiste (SR)	30
I.3. Calcul des constantes de vitesse	30
I.3.1. Théories cinétiques	30
I.3.2. Fonctions de partition	32
I.3.3. Effet tunnel	32
I.4. Logiciels utilisés	33
I.4.1. Molden	33
I.4.2. Gaussian 16	33
I.4.3. Molpro	34
I.4.4. GPOP	34
I.4.5. Polyrate	34
<b>II. Modélisation chimique</b>	<b>34</b>
II.1. Cinétique en phase gazeuse	34
II.1.1. Réactions thermiques	34
II.1.2. Réactions de photolyse	36
II.2. Modélisation 0D	37
II.2.1. Les modèles 0D	37
II.2.2. Présentation du modèle ASTEC	37
II.3. Modélisation 3D	38
II.3.1. Les modèles de chimie-transport	38
II.3.2. Présentation de Polair3D	39
<b>III. Bibliographie</b>	<b>40</b>
<b><u>Chapitre III : Modélisation 0D</u></b>	<b>43</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>43</b>
<b>II. Présentations des différents scénarios</b>	<b>44</b>
II.1. Description des différents scénarios	44
II.2. Choix des mois de simulation	45
II.3. Choix de l'heure d'injection	45
<b>III. Mise en place de la qualité de l'air dans la simulation 0D</b>	<b>46</b>
III.1. Conditions initiales	46
III.2. Emissions de polluants anthropogéniques	47
III.3. Température, pression et volume	49

---

## Table des Matières

---

<b>IV. Elaboration du mécanisme</b>	<b>49</b>
IV.1. Le mécanisme thermique organique	50
IV.2. Le mécanisme thermique inorganique	51
IV.3. Le mécanisme de photolyse organique et inorganique	51
<b>V. Etude de la spéciation de l'iode en phase gazeuse</b>	<b>51</b>
V.1. Méthodologie	51
V.1.1. Répartition des espèces en famille	51
V.1.2. Spéciation massique par famille	52
V.1.3. Spéciation massique par espèce	53
V.1.4. Schémas réactionnels	53
V.1.5. Regroupement des espèces organiques en format IRACM	55
V.2. Consommation de l'espèce injectée	57
V.2.1. Impact de la nature de l'injection	57
V.2.2. Impact de la quantité injectée	60
V.2.3. Impact de la saison d'injection	61
V.2.4. Conclusion	64
V.3. Formation et spéciation des nitroxydes d'iode	64
V.3.1. Impact de la nature de l'injection	64
V.3.2. Impact de la quantité injectée	70
V.3.3. Impact du mois d'injection	78
V.3.4. Conclusion	83
V.4. Formation et spéciation des oxydes d'iode	84
V.4.1. Impact de la nature de l'injection	84
V.4.2. Impact de la quantité injectée	89
V.4.3. Impact du mois d'injection	95
V.4.4. Conclusion	96
V.5. Formation et spéciation des espèces iodées organiques	97
V.5.1 Injection de I <sub>2</sub>	98
V.5.2. Injection de CH <sub>3</sub> I	103
V.5.2.1. Impact de la quantité injectée	103
V.5.2.2. Impact de la saison	106
V.5.2.3. Conclusion	107
V.6. Formation et spéciation des espèces iodées I <sub>2</sub> /HI/HOI lors d'une injection de CH <sub>3</sub> I	107

---

## Table des Matières

---

V.6.1. Impact de la quantité injectée	107
V.6.2. Impact de la saison d'injection	109
V.6.3. Conclusion	111
V.7. Impact du cycle jour/nuit sur la spéciation d'iode	111
<b>VI. Conclusion</b>	<b>114</b>
<b>VII. Bibliographie</b>	<b>115</b>
<b><u>Chapitre IV : Modélisation à l'échelle moléculaire</u></b>	<b>118</b>
<b>I. Etude de la réaction <math>X + H_2O_2</math> (<math>X=Br, I</math>)</b>	<b>118</b>
I.1. Structures des réactifs et des produits	119
I.1.1. Structure de $H_2O_2$	119
I.1.2. Structures de $HX$ ( $X = Br, I$ )	120
I.1.3. Structure de $HOX$ ( $X = Br, I$ )	120
I.1.4. Structures de $HO_x$ ( $x = 1, 2$ )	120
I.2. Fréquences vibrationnelles des réactifs et produits	121
I.3. Entropies molaires standard à 298 K des réactifs et produits	123
I.4. Corrections dues au couplage spin-orbite des réactifs et des produits	124
I.5. Etude de l'abstraction d'hydrogène	125
I.6. Etude de l'abstraction de OH	126
I.7. Fréquences vibrationnelles, énergies du point zéro et entropies molaires standard à 298 K des espèces intermédiaires	128
I.8. Etude énergétique	128
I.8.1. Enthalpies standard de formation de $HOX$	128
I.8.2. Enthalpies standard de réaction et enthalpies libres standard de réaction	133
I.8.3. Diagrammes énergétiques	135
I.9. Paramètres cinétiques	139
I.10. Conclusions sur la réaction $X + H_2O_2$	146
<b>II. Etude de la réaction <math>CH_2IOH + OH</math></b>	<b>147</b>
II.1. Structure des réactifs et des produits	148
II.1.1. Structure de $CH_2IOH$	148
II.1.2. Structures de $OH, H_2O, HI$ et $HOI$	149
II.1.3. Structure de $CHIOH$	150
II.1.4. Structure de $CH_2IO$	152

---

## Table des Matières

---

II.1.5. Structure de CH <sub>2</sub> OH	152
II.1.6. Structure de CH <sub>2</sub> O	153
II.2. Fréquences vibrationnelles des réactifs et des produits	154
II.3. Entropies molaires standard à 298 K des réactifs et produits	156
II.4. Corrections dues au couplage spin-orbite des réactifs et des produits	157
II.5. Etude de l'abstraction d'hydrogène	157
II.5.1. Abstraction de l'hydrogène situé en avant du plan	157
II.5.2. Abstraction de l'hydrogène situé en arrière du plan	159
II.5.3. Abstraction de l'hydrogène de la fonction alcool	159
II.6. Etude de l'abstraction d'iode	160
II.7. Etude de la destruction thermique de CH <sub>2</sub> IOH	161
II.8. Fréquences vibrationnelles, énergies du point zéro et entropies molaires standard à 298 K des espèces intermédiaires	162
II.9. Etude énergétique	164
II.9.1. Enthalpies standard de formation de CH <sub>3</sub> I, CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> et CH <sub>2</sub> I	164
II.9.2. Enthalpies standard de formation de CH <sub>2</sub> IOH, CHIOH et CH <sub>2</sub> IO	169
II.9.3. Enthalpies standard de réaction et enthalpies libres standard de réaction	171
II.9.4. Diagrammes énergétiques	173
II.10. Conclusions sur la réaction OH + CH <sub>2</sub> IOH	178
III. Conclusion	178
IV. Bibliographie	178

## **Chapitre V : Modélisation 3D** **183**

<b>I. Introduction</b>	<b>183</b>
<b>II. Domaine d'étude</b>	<b>183</b>
<b>III. Méthodologie</b>	<b>184</b>
III.1. Prétraitements	185
III.1.1. Emissions de polluants primaires	185
III.1.2. Météorologie	189
III.1.3. Paramètres de sol	190
III.1.4. Conditions initiales et conditions aux limites	191
III.1.5. Paramètres de dépôt des espèces de qualité de l'air	191
III.2. Traitement	191

---

## Table des Matières

---

III.2.1. Intégration du mécanisme chimique dans Polyphémus	191
III.2.1.1. Espèces chimiques	191
III.2.1.2. Mécanisme iodé thermique	194
III.2.1.3. Mécanisme iodé photolytique	195
III.2.2. Terme source	195
III.3. Post-traitement	195
<b>IV. Analyse des résultats</b>	<b>195</b>
IV.1. Etude de la dispersion de l'iode	196
IV.2. Etude de la spéciation de l'iode au centre de la bouffée	199
<b>V. Conclusion</b>	<b>201</b>
<b>VI. Références</b>	<b>202</b>

<b><u>Conclusion générale</u></b>	<b>203</b>
-----------------------------------	------------

**Annexe A.1 : Mécanisme de l'iode gazeux organique** A1-1/A1-16

**Annexe A.2 : Mécanisme de l'iode gazeux inorganique** A2-1/A2-10

**Annexe A.3 : Sections efficaces et rendements quantiques des réactions de photolyse des composés organiques iodés** A3-1/A3-3

**Annexe A.4 : Sections efficaces et rendements quantiques des réactions de photolyse des composés inorganiques iodés** A4-1/A4-9

# Introduction générale

---

De la découverte du feu au monde actuel, la maîtrise de l'énergie est depuis toujours liée au développement de la civilisation humaine. En effet, l'évolution de la consommation énergétique est étroitement liée aux étapes technologiques importantes de notre histoire (développement des transports et de l'industrie) mais est aussi indispensable au confort de "l'homme moderne" (énergie domestique). Au 20<sup>ème</sup> siècle après la première guerre mondiale, l'électricité devient l'énergie du quotidien puis à partir des années 1950 l'électronucléaire se développe avec la réalisation en 1956 du premier réacteur nucléaire français à Marcoule. En France, le nucléaire est la première source d'électricité et la troisième dans le monde. Elle fait partie avec la Chine et les USA des trois principaux producteurs d'électricité d'origine nucléaire. Le principal intérêt de cette source d'énergie est que contrairement aux énergies fossiles elle n'émet que peu de gaz à effet de serre responsables du réchauffement climatique.

L'énergie nucléaire est produite grâce à l'énergie dégagée par la fission d'atomes d'uranium. Malgré la grande sécurisation des sites, les accidents majeurs de Tchernobyl le 26 avril 1986 et de Fukushima Daiichi le 11 mars 2011 nous rappellent que même s'ils sont rares ils peuvent être dramatiques pour la santé humaine et l'environnement. Lors de la catastrophe de Fukushima Daiichi, les concentrations des radionucléides déposés ont été mesurées. Ces résultats ont été comparés aux résultats simulés avec le modèle du centre technique de crise de l'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire). Pour le césium ( $^{137}\text{Cs}$ ), élément radioactif à vie longue (30 ans), les mesures effectuées sont comparables avec les résultats simulés. Par contre, pour l'iode ( $^{131}\text{I}$ ) radionucléide à vie courte (8 jours) les simulations ne sont pas comparables aux mesures. On peut émettre l'hypothèse que cet écart serait attribué au fait que ce modèle de crise ne tient pas compte de la réactivité chimique de l'iode avec son environnement. En effet l'iode fait partie de la famille très réactive des halogènes tout comme le chlore et le brome, on le trouve à l'état naturel dans l'environnement, sa source la plus importante étant les algues et les planctons océaniques. Au niveau biochimique, l'iode naturel joue un rôle très important dans le bon fonctionnement de l'organisme car il se trouve dans les hormones thyroïdiennes mais de fait est le radionucléide le plus pathogène pour l'homme.

Pour vérifier cette hypothèse, un mécanisme chimique de l'iode gazeux prenant en compte les réactions entre les espèces iodées émises lors de ce type d'accident et les polluants de l'atmosphère a été développé à partir de la synthèse de toutes les connaissances thermocinétiques publiées à ce jour. Ce mécanisme a par la suite été appliqué à des simulations 0D pour étudier l'impact de divers paramètres de la qualité de l'air sur la réactivité de l'iode et 3D afin de simuler l'accident de Fukushima Daiichi. Les travaux présentés dans cette thèse visent à mettre à jour et finaliser le mécanisme et les méthodologies de modélisation initiés dans le cadre de la thèse de Julien Trinca soutenu à l'Université de Lille en 2015. Ce mécanisme réactionnel a été ensuite complété par la détermination des paramètres thermocinétiques de réactions et d'espèces clefs grâce à l'emploi de méthodes de chimie théorique. La [figure Intro-1](#) présente la complémentarité des trois approches utilisées dans ce travail.

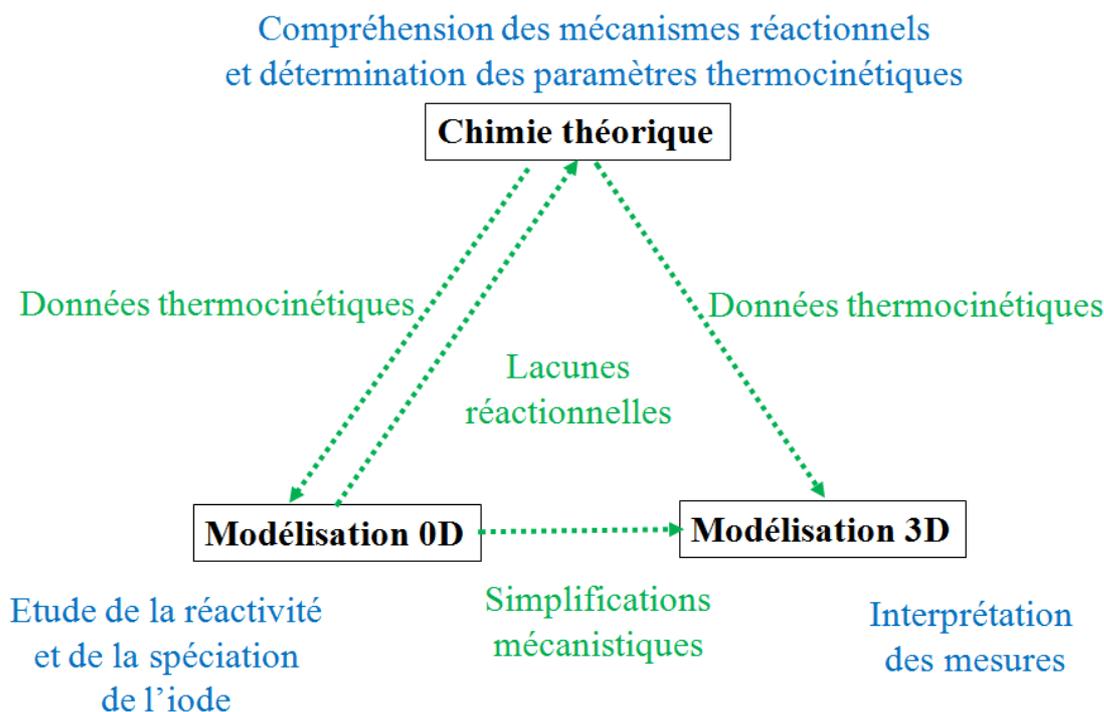


Figure Intro-1 : Schéma représentatif de la complémentarité des approches utilisées.

Ce manuscrit s'inscrit en 5 chapitres :

Le premier chapitre présente le contexte sur lequel s'appuie notre problématique. Une revue des travaux de recherche sur la réactivité de l'iode dans l'atmosphère a été réalisée, elle présente les divers mécanismes développés, les modèles de simulation ainsi que les espèces chimiques iodées mesurées dans l'atmosphère. Cette compilation met au jour deux faits importants vis-à-vis de notre problématique de recherche. Tout d'abord le fait que l'ensemble de ces études ne concernent que l'iode naturel d'origine marine qui est une source de nature spatiale, temporelle, chimique et quantitative bien différente de l'émission de radionucléides d'iode  $I_2$  ou  $CH_3I$ . L'objectif des recherches menées dans la littérature est principalement de déterminer l'impact de l'iode sur la qualité de l'air à l'aide de mécanismes de l'iode gazeux réduits à quelques dizaines de réactions contre 248 dans ce travail.

Le deuxième chapitre présente les méthodes computationnelles générales utilisées dans cette thèse du niveau moléculaire au niveau de l'atmosphère. Les notions de la chimie théorique et de la chimie atmosphérique en phase gazeuse ainsi que les logiciels et modèles associés y sont décrits.

Le troisième chapitre présente les simulations 0D ou modèle de boîte. L'objectif de ce chapitre est d'étudier la réactivité de l'iode sans transport dans une boîte isolée et l'influence de divers paramètres sur sa spéciation chimique (heure et saison de l'injection, quantité et espèce injectée  $I_2$  ou  $CH_3I$ ). Le modèle utilisé est ASTEC/SOPHAEROS développé par l'IRSN. Ce modèle a permis de mettre en évidence les schémas réactifs clefs ainsi que les

## Introduction générale

---

voies réactionnelles d'intérêt pour lesquelles les produits formés ou données thermocinétiques ne sont pas connues. Ce sont ces dernières qui seront étudiées dans le chapitre suivant.

Le quatrième chapitre concerne l'étude de réactions à l'échelle moléculaire en vue de compléter le mécanisme chimique. D'une part, nous étudierons les paramètres thermocinétiques de la réaction  $X + H_2O_2 = \text{produits}$  avec  $X = Br, I$ . D'autre part, nous déterminerons les propriétés thermochimiques des réactifs, produits, états de transitions et intermédiaires réactionnels de la réaction entre l'iodométhanol ( $CH_2IOH$ ) et les radicaux hydroxyles ainsi que la décomposition unimoléculaire de  $CH_2IOH$ .

Le cinquième chapitre est un travail préliminaire à la simulation de l'accident de Fukushima Daiichi à l'aide du modèle Polair3D de la plate-forme Polyphémus. Ce modèle de chimie-transport prend en compte la dispersion de l'iode dans l'atmosphère, les conditions météorologiques, la réactivité chimique et l'évolution de la qualité de l'air environnant. Les étapes essentielles pour l'utilisation et la validation des simulations de ce type de modèle y sont présentées telles que le choix du domaine d'étude, le calcul des émissions anthropiques, le calcul des champs météorologiques et les conditions aux limites par exemple. Un premier test de faisabilité y est présenté et les résultats obtenus sont analysés et comparés aux tendances observés lors de la modélisation 0D.

Ce travail a été réalisé au sein des Laboratoires PC2A (PhysicoChimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, UMR 8522 CNRS/Lille) et LETR (Laboratoire d'Etude du Corium et du Transfert des Radioéléments) de l'IRSN, dans le cadre du Laboratoire de Recherche Commun C<sup>3</sup>R (Cinétique Chimique Combustion et Réactivité) existant entre l'IRSN, le CNRS et l'Université de Lille. Ce travail s'inscrit également dans le cadre du Labex Chemical and Physical Properties of the Atmosphere (CaPPA) et des activités menées dans le Work Package 6 traitant des radionucléides et de leur devenir.

## I. Chimie de l'iode dans l'atmosphère

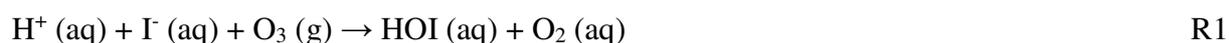
### I.1. Généralités

L'iode est un élément de la famille des halogènes (numéro atomique 53) dont l'isotope stable est  $^{127}\text{I}$ . Cet élément possède 25 isotopes dont les masses molaires s'échelonnent de 117 à  $141 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Parmi ceux-ci, treize isotopes sont des produits de fissions et deux ont des périodes radioactives supérieures à un jour :  $^{129}\text{I}$  ( $1,57\cdot 10^7$  ans) et  $^{131}\text{I}$  (8 jours). Dans le cas d'un accident nucléaire, les isotopes d'iode relâchés les plus radiotoxiques sont  $^{131}\text{I}$ ,  $^{132}\text{I}$  (période 2 heures) et  $^{133}\text{I}$  (période 20 heures). De par sa période de 8 jours, l'iode-131 a le temps de se disperser avant de se désintégrer. Il est extrêmement mobile dans l'environnement et est facilement assimilé par l'organisme. Il se concentre majoritairement dans la glande thyroïdienne.

### I.2. Sources naturelles de l'iode dans l'atmosphère

L'iode naturel présent dans la couche limite océanique provient majoritairement des algues et phytoplanctons présents dans les océans et des réactions hétérogènes à l'interface océan/atmosphère (Carpenter, 2003; Saiz-Lopez et al., 2012; Simpson et al., 2015).

Les espèces iodées principalement émises par ces sources naturelles sont des composés organiques mono-halogénés l'iodométhane  $\text{CH}_3\text{I}$ , l'iodoéthane  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ , l'iodopropane (1 et 2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ ) et des composés di-halogénés : le chloriodométhane  $\text{CH}_2\text{ICl}$ , le bromiodométhane  $\text{CH}_2\text{IBr}$  et le diiodométhane  $\text{CH}_2\text{I}_2$  (Saiz-Lopez et al., 2012). Une autre source d'iode marin provient de la réaction entre l'ozone présent dans l'air et l'iode aqueux qui se situe à la surface de l'océan (Garland and Curtis, 1981). Cette source produit une quantité importante d'iode moléculaire  $\text{I}_2$  par des réactions hétérogènes (Saiz-Lopez et al., 2012; Simpson et al., 2015). La formation de composés iodés inorganiques en phase gazeuse comme  $\text{I}_2$  et  $\text{HOI}$  a été observée par (Shaw and Carpenter, 2013) selon les réactions suivantes :



## II. Réactivité de l'iode

### II.1. Chimie marine

La chimie atmosphérique de l'iode intéresse fortement les scientifiques du fait des propriétés oxydantes de l'iode dans l'atmosphère et par son impact sur la destruction catalytique de la couche d'ozone. Différents travaux ont fait l'objet de plusieurs publications comme revues dans le journal Chemical Reviews. La première publication concernant la chimie marine de l'iode a été écrite par (Carpenter, 2003). Elle a été complétée par celle écrite



L'atome d'iode peut ensuite facilement former le monoxyde d'iode IO par oxydation avec l'ozone présent dans l'atmosphère :



Les espèces I et IO ainsi formées jouent un rôle central dans la chimie de l'iode. Pour mieux comprendre cette chimie, nous nous intéresserons à la fois aux mesures effectuées dans l'atmosphère marin et aux modélisations présentes dans la littérature. Ces modélisations ont apporté des connaissances sur la destruction de l'ozone par l'iode, sur l'influence de l'iode sur la qualité de l'air ainsi que sur la chimie nocturne de l'iode.

### II.1.1. Mesures dans l'atmosphère d'iode marin

De nombreuses espèces ont été mesurées en atmosphère marine. Dans ce paragraphe, nous allons donner un aperçu des mesures qui ont été faites pour les différentes espèces iodées. Ces mesures permettent de calibrer les modèles de chimie atmosphérique, elles peuvent être effectuées de deux manières complémentaires :

- Mesures fixes (renseignées par leurs coordonnées GPS dans les [tableaux I-1 à I-3](#)). Les endroits de mesure sont choisis pour être représentatifs des différentes conditions atmosphériques (atmosphères propre, polluée ou polaire).
- Mesures en mouvement (renseignées par « mesures par bateau » ou « mesures par avion » dans les [tableaux I-1 à I-3](#)). Elles permettent d'avoir un ordre de grandeur de la concentration de chaque espèce présente dans l'atmosphère sur une plus large surface.

Comme vu dans le paragraphe précédent, les composés organiques iodés sont les espèces principalement émises par les océans. Ce sont les premières espèces iodées qui ont été mesurées en atmosphère marine. Il est connu que CH<sub>3</sub>I est l'espèce principalement émise. Le [tableau 1](#) représente une liste non exhaustive des mesures faites de CH<sub>3</sub>I dans l'atmosphère. On constate donc que les concentrations de CH<sub>3</sub>I varient entre 0,004 (Schall and Heumann, 1993) et 12 ppt (V/V) (Carpenter et al., 2003).

D'autres espèces organiques iodées comme CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I, 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I et 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I sont également émises par les océans. Elles ont aussi été mesurées dans l'atmosphère. Le [tableau I-2](#) regroupe leurs concentrations respectives. Pour le diiodométhane (CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>), les concentrations mesurées dans l'atmosphère varient de 0,01 (Jones et al., 2009) à 12,4 ppt (V/V) (Peters et al., 2005). Pour l'iodoéthane (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I), elles s'échelonnent de 0,02 (Zhou et al., 2005) à 0,82 ppt (V/V) (Jones et al., 2009). Pour l'iodopropane, elles varient de 0,01 à 1 ppt (V/V) (Peters et al., 2005) pour le conformère 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I et de 0,02 (Schall and Heumann, 1993) à 9,1 ppt (V/V) (Peters et al., 2005) pour le conformère 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I. L'iodobutane a aussi été mesuré par (Peters et al., 2005), ils ont déterminé des concentrations variant entre 0,2 et 321 ppt (V/V) pour le conformère 1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I, entre 0,02 et 12,3 ppt (V/V) pour le conformère 2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I et entre 0,2 et 14,4 ppt (V/V) pour le conformère i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I.

## Chapitre I - Contexte général

Tableau I-1 : Mesures de CH<sub>3</sub>I dans l'atmosphère.

Lieu	Coordonnées GPS	Dates de mesure	Concentration (ppt)			Référence
			Minimum	Maximum	Moyenne	
Spitzbergen, Norvège	79°93'N-11°95'E	01/09/1992-25/09/1992	< 0,004	2,12	1,04	(Schall and Heumann, 1993)
		07/07/1996-07/08/1996	1,9	8,7	3,4	(Bassford et al., 1999)
Mace Head, Irlande	53°19'N-9°54'O	03/05/1997-23/05/1997	0,12	1,47	0,43	(Carpenter et al., 1999)
		05/09/1998-24/09/1998	1,3	12,0	3,78	(Carpenter et al., 2003)
Mers asiatiques	Mesures par bateau	25/01/1994-9/03/1994	0,24	2	0,63	(Yokouchi et al., 1997)
Ile Hateruma, Japon	24°6'N-123°48'E	07/1996-08/1999	0,30	1,69	0,82	(Yokouchi et al., 2001)
		2003-2005 (mesures bimensuelles)	0,28	1,88	0,77	(Yokouchi et al., 2008)
Cap Ochiishi, Japon	43°12'N-140°6'E	2003-2005 (mesures mensuelles)	0,20	4,47	0,98	(Yokouchi et al., 2008)
Tsukuba, Japon	36°0'N-140°6'E	2003-2005 (mesures bimensuelles)	0,35	4,32	1,16	(Yokouchi et al., 2008)
Hakuba, Japon	36°42'N-137°48'E	2003-2005 (mesures bimensuelles)	0,09	1,36	0,51	(Yokouchi et al., 2008)
Mer des Philippines	Mesures par bateau	09/10/2009-24/09/2009	0,11	0,93	0,52	(Großmann et al., 2013)
		07/1996-08/1999	0,05	0,64	0,31	(Yokouchi et al., 2001)
Alert, Canada	82°30'N-62°30'O	2003-2005	0,04	0,53	0,24	(Yokouchi et al., 2008)
		11/01/2002-31/08/2002	0,34	2,97	1,25	(Zhou et al., 2005)
Great Bay, Etats-Unis <sup>a</sup>	Voir note a	11/01/2002-31/08/2002	0,44	3,1	1,43	(Zhou et al., 2005)
Great Bay, Etats-Unis <sup>b</sup>	Voir note b	11/01/2002-31/08/2002	0,44	3,1	1,43	(Zhou et al., 2005)
Ile Appledore, Etats-Unis	40°55'N-70°37'O	07/2004-08/2004	1,3	1,5	1,39	(Sive et al., 2007)
Ile Chatham, Galapagos	1°0'S-89°24'O	12/2003-12/2004	0,53	2,55	1,13	(Yokouchi et al., 2008)
Pérou	Mesures par bateau	01/12/2012-26/12/2012	0,6	3,2	1,5	(Hepach et al., 2016)
		19/01/1998-18/02/1998	1,0	7,3	2,6	(Carpenter et al., 2003)
Cap Grim, Australie	53° 18'S-144°42'E	2003-2005 (mesures bimensuelles)	0,14	0,97	0,53	(Yokouchi et al., 2008)
Station Showa, Antarctique	68°30'S-41°18'S	02/2004-02/2005	0,01	0,53	0,24	(Yokouchi et al., 2008)

<sup>a</sup> Valeurs moyennes sur 3 sites : Stratham (43°3'N-70°54'O), Durham (43°8'N-70°52'O) et Newcastle (43°42'N-70°43'O). <sup>b</sup> Valeurs moyennes sur 3 sites : Durham (43°7'N-70°57'O), Exeter (42°59'N-70°57'O) et Portsmouth (43°48'N-70°49'O).

## Chapitre I - Contexte général

**Tableau I-2** : Concentrations des espèces organiques iodées CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I, 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I, 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I, 1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I, 2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I et i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I.

Lieu	Coordonnées GPS	Dates de mesures	Concentration (ppt V/V)			Référence
			Minimum	Maximum	Moyenne	
<b>CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub></b>						
Spitzberg, Norvège	79°93'N-11°95'E	01/09/1992-25/09/1992	< 0,08	1,02	0,46	(Schall and Heumann, 1993)
Mace Head, Irlande	53°19'N-9°54'O	3/05/1997-23/05/1997	< 0,02	0,36	0,05	(Carpenter et al., 1999)
		05/09/1998-24/09/1998	< 0,02	0,46	0,10	(Carpenter et al., 2003)
Dagebüll, Allemagne	54°43'N-8°41'E	18/04/2002-17/05/2002	0,1	3		(Peters et al., 2005)
Plougerneau, France	48°37'N-4°33'O	06/05/2003-13/06/2003	0,35	12,4		(Peters et al., 2005)
Roscoff, France	48°43'N-3°58'O	03/09/2006-27/09/2006	0,01	0,07	0,03	(Jones et al., 2009)
Mer des Philippines	Mesures par bateau	09/10/2009-24/09/2009	0,09	1,76	0,56	(Großmann et al., 2013)
Pérou	Mesures par bateau	01/12/2012-26/12/2012	0	3,3	0,4	(Hepach et al., 2016)
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I</b>						
Mer asiatiques	Mesures par bateau	25/01/1994-9/03/1994	< 0,03	0,31	0,09	(Yokouchi et al., 1997)
Mace Head, Irlande	53°19'N-9°54'O	3/05/1997-23/05/1997	< 0,02	0,21	0,06	(Carpenter et al., 1999)
		05/09/1998-24/09/1998	< 0,02	0,50	0,16	(Carpenter et al., 2003)
Great Bay, Etats-Unis <sup>a</sup>	Voir note a	11/01/2002-31/08/2002	0,02	0,12	0,07	(Zhou et al., 2005)
Great Bay, Etats-Unis <sup>b</sup>	Voir note b	11/01/2002-31/08/2002	0,02	0,13	0,06	(Zhou et al., 2005)
Dagebüll, Allemagne	54°43'N-8°41'E	18/04/2002-17/05/2002	0,3	0,7		(Peters et al., 2005)

## Chapitre I - Contexte général

Roscoff, France	48°43'N-3°58'O	03/09/2006-27/09/2006	0,21	0,82	0,46	(Jones et al., 2009)
<b>1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I</b>						
Spitzberg, Norvège	79°93'N-11°95'E	01/09/1992-25/09/1992	< 0,02	0,28	0,20	(Schall and Heumann, 1993)
Dagebüll, Allemagne	54°43'N-8°41'E	18/04/2002-17/05/2002	0,01	1		(Peters et al., 2005)
Roscoff , France	48°43'N-3°58'O	03/09/2006-27/09/2006	0,08	0,36	0,18	(Jones et al., 2009)
<b>2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I</b>						
Spitzbergen, Norvège	79°93'N-11°95'E	01/09/1992-25/09/1992	< 0,02	0,21	5,98	(Schall and Heumann, 1993)
Dagebüll, Allemagne	54°43'N-8°41'E	18/04/2002-17/05/2002	0,1	0,3		(Peters et al., 2005)
Plouguerneau, France	48°37'N-4°33'O	06/05/2003-13/06/2003	0,2	9,1		(Peters et al., 2005)
Roscoff , France	48°43'N-3°58'O	03/09/2006-27/09/2006	0,29	0,74	0,47	(Jones et al., 2009)
<b>1-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I</b>						
Dagebüll, Allemagne	54°43'N-8°41'E	18/04/2002-17/05/2002	0,2	1,1		(Peters et al., 2005)
Plouguerneau, France	48°37'N-4°33'O	06/05/2003-13/06/2003	0,84	321		(Peters et al., 2005)
<b>2-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I</b>						
Dagebüll, Allemagne	54°43'N-8°41'E	18/04/2002-17/05/2002	0,02	0,1		(Peters et al., 2005)
Plouguerneau, France	48°37'N-4°33'O	06/05/2003-13/06/2003	0,12	12,3		(Peters et al., 2005)
<b>i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I</b>						
Dagebüll, Allemagne	54°43'N-8°41'E	18/04/2002-17/05/2002	0,04	0,2		(Peters et al., 2005)
Plouguerneau, France	48°37'N-4°33'O	06/05/2003-13/06/2003	0,2	14,4		(Peters et al., 2005)

<sup>a</sup> Valeurs moyennes sur 3 sites : Stratham (43°3'N-70°54'O), Durham (43°8'N-70°52'O) et Newcastle (43°42'N-70°43'O). <sup>b</sup> Valeurs moyennes sur 3 sites : Durham (43°7'N-70°57'O), Exeter (42°59'N-70°57'O) et Portsmouth (43°48'N-70°49'O).

Les espèces inorganiques ont également été mesurées plus récemment suite à l'intérêt porté à la réactivité de l'iode. Les premières mesures ont porté sur IO, radical clef de la chimie de l'iode et se sont ensuite étendues à d'autres espèces I, OIO, I<sub>2</sub> et les acides HOI, HOIO et HOIO<sub>2</sub>. Les concentrations mesurées de ces espèces sont présentées dans le [tableau I-3](#). Contrairement aux espèces organiques, le minimum n'est pas connu car il se situe souvent sous la limite de détection des appareils. Le maximum enregistré pour IO est de l'ordre de 10,1 ppt (V/V) (Mahajan et al., 2009), pour OIO 27 ppt (V/V) (Stutz et al., 2007), pour l'atome d'iode 22 ppt (V/V) (Bale et al., 2008), pour I<sub>2</sub> 300 ppt (V/V) (Mahajan et al., 2011). Les espèces HOI, HOIO et HOIO<sub>2</sub> ont été mesurées par (Sipilä et al., 2016). Ils ont détecté des concentrations maximales égales à 0,014 ppt (V/V) pour HOI et à 8,28 ppt (V/V) à Mace Head en Irlande et 9,93 ppt (V/V) pour HOIO<sub>2</sub> en Antarctique.

Les concentrations de IO, OIO et I<sub>2</sub> ainsi mesurées ont permis de calibrer et déterminer les réactions prépondérantes pour les modèles 0D, 1D, 3D de chimie atmosphérique (Saiz-Lopez et al., 2016; Sherwen et al., 2016a; Sommariva et al., 2012).

### II.1.2. Modélisation de l'iode marin

Les modélisations 0D/1D/3D ont pour objectif d'étudier l'impact de l'iode sur les polluants atmosphériques. Ce paragraphe détaille les différentes modélisations réalisées précédemment sur la chimie marine en présentant d'une part les objectifs et d'autre part les mécanismes utilisés.

#### II.1.2.1. Impact de l'iode sur la destruction de l'ozone

Comme les autres halogènes, l'iode joue un rôle important dans la consommation de l'ozone (Sherwen et al., 2016b; Simpson et al., 2015). Les modèles servent à quantifier cette destruction observée lors des campagnes de mesures présentées dans les [tableaux I-1 à I-3](#). Ces études ont pu à la fois valider l'existence de cycles iodés qui consomment l'ozone et déterminer l'impact de l'iode sur la destruction de l'ozone troposphérique.

Cette destruction de l'ozone a été étudiée et évaluée à de maintes reprises dans la littérature grâce aux modèles. (McFiggans et al., 2000) ont utilisé un modèle 0D pour l'estimer, ils ont conclu que l'iode contribuait à la destruction de l'ozone troposphérique au maximum à 6 % à Mace-Head et à 13 % à Tenerife. (Sherwen et al., 2016a) ont également quantifié cet impact grâce à un modèle 3D GEOS-Chem. Ils se sont intéressés à la concentration globale d'ozone et ont montré que l'iode contribuait à hauteur de 9% à la destruction de l'ozone troposphérique via la photolyse de HOI (78 %) par le cycle 2, la photolyse de OIO (21 %) par le cycle 1 et à la réaction entre IO et BrO (1%) par le cycle bromé (voir ci-dessous pour la présentation des différents cycles).

## Chapitre I - Contexte général

**Tableau I-3** : Concentrations des espèces inorganiques iodées dans l'atmosphère.

Lieu	Coordonnées GPS	Dates de mesures	Concentration (ppt V/V)		Références
			LDD <sup>a</sup>	Maximum	
<b>IO</b>					
Spitzberg, Norvège	79°0'N-12°0'E	02/1997-03/1997	0,3	0,8	(Wittrock et al., 2000)
Tenerife, Iles Canaries	28°18'N, 16°29'O	06/1997-07/1997	0,2	4,0	(Allan et al., 2000)
		25/05/2010-17/08/2010	0,2	0,4	(Puentedura et al., 2012)
		Avril 1997 – Mai 1997	0,2	3,0	(Allan et al., 2000)
Mace Head Irlande	53°19'N-9°54'O	09/1998-10/1998	0,91	7,2	(Peters et al., 2005)
		Août 2002	0,5	7,0	(Saiz-Lopez and Plane, 2004)
		15/08/2007-30/08/2007	1,4	30	(Commane et al., 2011)
Cap Grim, Australie	40°41 S-144°41' E	01/1999-02/1999	0,2	2,2	(Allan et al., 2000)
Mer Morte, Israël	31°50'N, 35°30'E	07/2001-08/2001	3	10	(Zingler and Platt, 2005)
Dagebüll, Allemagne	54°43'N-8°41'E	18/04/2002-17/05/2002	0,28	1,90	(Peters et al., 2005)
Plouguerneau, France	48°37'N-4°33'O	06/05/2003-13/06/2003	0,23	7,7	(Peters et al., 2005)
Portsmouth, Etats-Unis	42°35'N-70°22'O	04/07/2004-10/08/2004		4,0	(Stutz et al., 2007)
Alcantâra, Brésil	2°24'S-44°24'O	Décembre 2004	0,3	0,8	(Butz et al., 2009)
Roscoff, France	48°42' -4°0'O	08/2006-09/2006	4,8	10,1	(Mahajan et al., 2009)

## Chapitre I - Contexte général

Cap Vert	16°51'N-24°52'O	10/2006-10/2007	0,4	3,1	(Read et al., 2008)
Carna, Irlande	53°18'N-9°50'O	3/08/2007-09/09/2007	14	29	(Seitz et al., 2010)
Baie d'Hudson, Canada	55°18'N-77°44'O	02/2008-03/2008	1,3	3,4	(Mahajan et al., 2010)
Hawaii, Etats-Unis	Mesures par avion	29/01/2009		0,5	(Dix et al., 2013)
Mer des Philippines (Japon à Australie)	Mesures par bateau	09/10/2009-24/09/2009		1,5	(Großmann et al., 2013)
Expédition Malaspina <sup>b</sup>	Mesures par bateau	21/02/2011-12/07/2011	0,4	1	(Prados-Roman et al., 2015)
Puerto Villamil, Equateur	0°57' S-90°57'O	09/2010-05/2011	0,9	1,6	(Gómez Martín et al., 2013)
Océan Indien (Inde à Mauritanie)	Mesures par bateau	04/12/2015-22/12/2015		0,47	(Mahajan et al., 2019)
<b>OIO</b>					
Cap Grim, Australie	53° 18'S-144°42'E	19/01/1998-18/02/1998	0,5	3,0	(Allan et al., 2001)
Mace Head, Irlande	53°19'N-9°54'O	09/1998-10/1998	3,22	9,19	(Peters et al., 2005)
		Août 2002	0,5	3,0	(Saiz-Lopez and Plane, 2004)
Dagebüll, Allemagne	54°43'N-8°41'E	18/04/2002-17/05/2002	2,75	15,26	(Peters et al., 2005)
Plouguerneau, France	48°37'N-4°33'O	06/05/2003-13/06/2003	1,84	13,3	(Peters et al., 2005)
Portsmouth, Etats-Unis	42°35'N-70°22'O	04/07/2004-10/08/2004		27	(Stutz et al., 2007)
Roscoff, France	48°42'-4°0'O	08/2006-09/2006	3	8,7	(Mahajan et al., 2009)
<b>I</b>					
Mace Head, Irlande	53°19'N-9°54'O	Août 2007	2,5	22	(Bale et al., 2008)
O Grove, Espagne	42°30'N-8°52'O	30/04/2010-07/05/2010	2	10	(Mahajan et al., 2011)

## Chapitre I - Contexte général

<b>I<sub>2</sub></b>					
Mace Head, Irlande	53°19'N-9°54'O	09/1998-10/1998	9,99	61,29	(Peters et al., 2005)
		Août 2002	2	93	(Saiz-Lopez and Plane, 2004)
Plouguerneau, France	48°37'N-4°33'O	06/05/2003-13/06/2003	7,58	23,29	(Peters et al., 2005)
La Jolla, Etats-Unis	32°52'N-117°16'O	02/01/2006-29/01/2006	0,2	8	(Finley and Saltzman, 2008)
Roscoff, France	48°42'-4°0'O	08/2006-09/2006	24,3	32,8	(Mahajan et al., 2009)
Carna, Irlande	53°19'N-9°50'O	06/08/2007-4/09/2007	0,2	302	(Huang et al., 2010)
Sao Vicente, Cap-Vert	16°51'N-24°51'O	Mai 2007-Juin 2007	0,02	0,6	(Lawler et al., 2014)
		Mai 2009	0,03	1,67	(Lawler et al., 2014)
O Grove, Espagne	42°30'N-8°52'O	30/04/2010-07/05/2010	30	300	(Mahajan et al., 2011)
<b>HOI</b>					
Mace Head, Irlande	53°19'N-9°54'O	08/2013-10/2013		0,014 <sup>c</sup>	(Sipilä et al., 2016)
<b>HOIO</b>					
Mace Head, Irlande	53°19'N-9°54'O	08/2013-10/2013		8,28 <sup>c</sup>	(Sipilä et al., 2016)
<b>HOIO<sub>2</sub></b>					
Mace Head, Irlande	53°19'N-9°54'O	08/2013-10/2013		4,14	(Sipilä et al., 2016)
Queen Maud Land, Antarctique	73° 03'S – 13°25'O	11/2014-02/2015		9,93	(Sipilä et al., 2016)
Groenland	81°43'N-17°47'O	02/2015-08/2015		0,83	(Sipilä et al., 2016)

<sup>a</sup> Limite de détection, <sup>b</sup> Espagne → Brésil → Afrique du Sud → Australie → Nouvelle Zélande → Hawaii, Etats-Unis → Panama → Colombie → Espagne. <sup>c</sup> Estimation de leur concentration minimale.

## Chapitre I - Contexte général

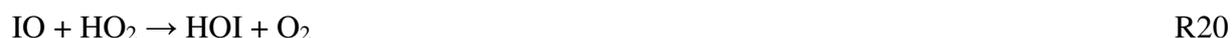
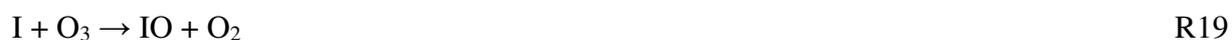
---

En présence d'iode, de nouveaux cycles catalytiques de destruction d'ozone apparaissent car l'iode y joue un rôle important (Sommariva et al., 2012). Plusieurs cycles iodés interviennent dans cette destruction (Saiz-Lopez et al., 2012) :

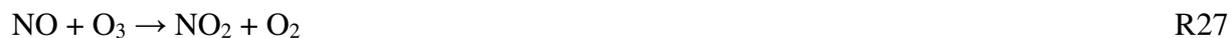
### Cycle 1 (Saiz-Lopez et al., 2012)



### Cycle 2 (Saiz-Lopez et al., 2012)



### Cycle 3 (Saiz-Lopez et al., 2012) avec un environnement semi-pollué (en présence de NO<sub>2</sub>)



Par ailleurs, l'iode catalyse aussi la destruction de l'ozone par les autres halogènes (Sommariva et al., 2012). Les cycles de destruction de l'ozone par le brome et le chlore catalysés par l'iode sont présentés ci-après :

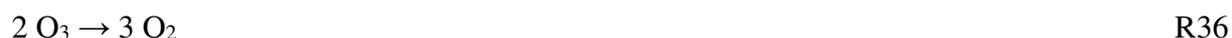
## Chapitre I - Contexte général

---

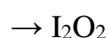
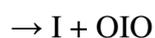
### Cycle bromé (Vogt et al., 1999)



### Cycle chloré (Vogt et al., 1999)



L'utilisation des modèles a aussi démontré que la réaction de recombinaison radicalaire de IO était une réaction clef car elle est la voie de la formation d'oxydes d'iode. Cette formation est aussi un puits d'ozone et est encore mal connue (Sommariva et al., 2012).



Ces oxydes d'iode ainsi formés ( $\text{I}_2\text{O}_3$ ,  $\text{I}_2\text{O}_4$ ) peuvent réagir ensuite avec l'ozone pour former des oxydes d'iode plus lourds (Gómez Martín et al., 2013; Gómez Martín et al., 2007; Sommariva et al., 2012) qui contribuent également à détruire l'ozone troposphérique.



## Chapitre I - Contexte général

### II.1.2.2. Influence sur la chimie des NO<sub>x</sub> et HO<sub>x</sub>

L'iode peut par ailleurs perturber la capacité d'oxydation de l'atmosphère en modifiant l'abondance et la répartition des HO<sub>x</sub> (OH/HO<sub>2</sub>) et des NO<sub>x</sub> (NO/NO<sub>2</sub>). L'iode contribue à diminuer la concentration de HO<sub>2</sub> et d'augmenter celle de OH (Stone et al., 2018), modifiant ainsi le pouvoir oxydant de l'atmosphère via le cycle 2 défini dans le paragraphe précédent.

L'iode a également un fort impact sur les NO<sub>x</sub> en entraînant leur diminution au profit de la formation de nitroxydes d'iode. Leurs réactions de formation sont données ci-dessous :



(Saiz-Lopez et al., 2008) ont calculé le rapport NO<sub>2</sub>/NO grâce au modèle 1D THAMO. Ils ont obtenu une valeur de 0,54 lorsqu'ils considèrent la chimie des halogènes et 0,3 lorsque celle-ci n'est pas considérée. L'iode contribue donc à augmenter ce rapport NO<sub>2</sub>/NO.

### II.1.2.3. Chimie nocturne de l'iode

Un schéma de réactivité nocturne de l'iode a été établi par (Saiz-Lopez et al., 2016). Il est présenté sur la [figure I-2](#).

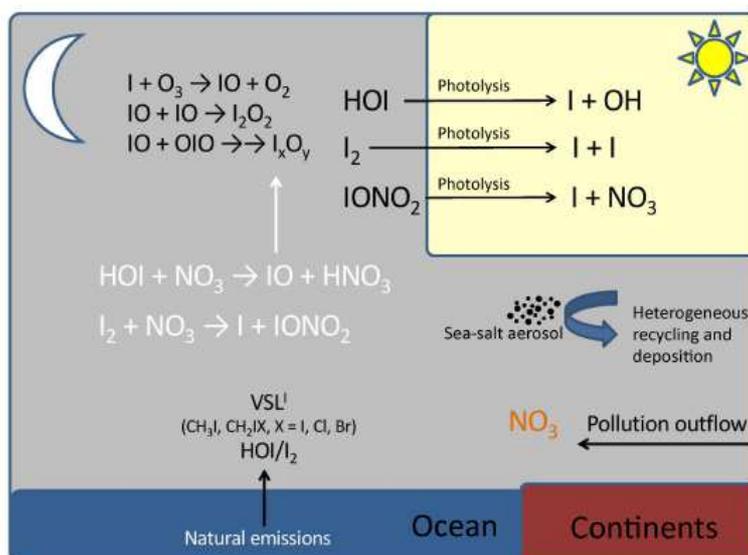


Figure I-2 : Schéma représentatif de la réactivité de l'iode nocturne dans l'atmosphère issu de (Saiz-Lopez et al., 2016).

Les espèces I<sub>2</sub>, HOI sont émises par les océans et réagissent la nuit avec le radical nitrate issu de la pollution provenant des continents. Ces deux réactions produisent IONO<sub>2</sub> et les espèces I et IO qui peuvent produire les oxydes d'iode par recombinaison (R37). Globalement, la nuit les espèces I<sub>2</sub>, HOI et IONO<sub>2</sub> s'accumulent. Elles sont détruites le jour par leur photolyse.

## Chapitre I - Contexte général

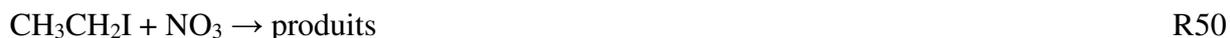
---

Le radical atmosphérique maître de la chimie nocturne est  $\text{NO}_3$ . De nombreuses réactions entre ce radical et les espèces émises par les océans ont été étudiées dans la littérature par étude expérimentale des réactions entre  $\text{I}_2$ ,  $\text{I}$  et  $\text{NO}_3$  (Chambers et al., 1992) ou de chimie théorique (Saiz-Lopez et al., 2016) pour la réaction entre  $\text{HOI}$  et  $\text{NO}_3$  :



Les réactions R46, R47 et R48 ont été implémentées dans le modèle 1D (THAMO) pour suivre l'évolution des concentrations de  $\text{O}_3$ , des  $\text{NO}_x$  et des COV en considérant pour la première fois la chimie nocturne des espèces iodées inorganiques et dans le modèle 3D (CAM-CHEM) afin d'étudier l'impact de ces deux réactions sur ces mêmes espèces à l'échelle globale (Saiz-Lopez et al., 2016). Ils ont mis en exergue que l'ajout de ces deux réactions au modèle de l'iode, cause une diminution de la concentration de  $\text{O}_3$  et  $\text{NO}_3$ . Les résultats obtenus pour la concentration de  $\text{I}_2$  sont plus en accord avec les mesures réalisées par (Lawler et al., 2014) au Cap-Vert. L'iode se retrouve la nuit principalement sous forme de  $\text{IONO}_2$ . Ils ont constaté que ces réactions étaient un puits de  $\text{NO}_3$ , elles sont donc des réactions clefs pour comprendre la chimie nocturne de l'iode.

Par ailleurs des études expérimentales ont été menées sur les réactions entre les composés organiques iodés et  $\text{NO}_3$  (Martinez et al., 1996; Nakano et al., 2006; Nakano et al., 2008) pour les réactions avec respectivement  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{I}$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$  et  $\text{CH}_3\text{I}$  avec  $\text{NO}_3$ . On retrouve également une étude théorique concernant les réactions entre  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$  et  $\text{NO}_3$  (Bai et al., 2015) ont conclu que les espèces  $\text{CH}_3\text{I}$  et  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$  étaient une source nocturne d'iode réactif.



### II.1.2.4. Mécanismes de l'iode de la littérature

Suite à ces études, de nombreux mécanismes de l'iode ont été développés. Le [tableau I-4](#) regroupe le nombre total de réactions avec composés iodés, le nombre de réactions organiques et inorganiques, et le nombre de réactions de photolyse de composés inorganiques et organiques. Seules les réactions de l'iode en phase gazeuse ont été comptabilisées.

## Chapitre I - Contexte général

Tableau I-4 : Mécanismes de l'iode en phase gazeuse utilisés en 0D/1D/3D.

# réactions	# réactions organiques	# réactions inorganiques	# photolyses organiques	# photolyses inorganiques	Modèle	Référence
23	1 <sup>a</sup>	13	3	6	0D	(McFiggans et al., 2000)]
39	3 <sup>a,b,c</sup>	22	6	8	1D	(Pechtl et al., 2006)
36	1 <sup>a</sup>	27	3	5	1D	(Saiz-Lopez et al., 2008)
41	1 <sup>a</sup>	30	0	10	1D	(Mahajan et al., 2009)
45	1 <sup>a</sup>	33	3	8	0D	(Furneaux et al., 2010)
42	1 <sup>a</sup>	27	4	10	3D	(Ordóñez et al., 2012)
58	1 <sup>d</sup>	47	0	10	1D	(Sommariva et al., 2012)
59	3 <sup>b,c,d</sup>	40	4	12	1D/3D	(Saiz-Lopez et al., 2016)
43	1 <sup>a</sup>	28	4	10	3D	(Sherwen et al., 2016a; Sherwen et al., 2016b)

<sup>a</sup> IO + CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>, <sup>b</sup> OH + CH<sub>3</sub>I, <sup>c</sup> OH + C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I, <sup>d</sup> IO + CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

Comme présenté dans le [tableau I-4](#), de nombreuses études utilisent un mécanisme de l'iode combiné avec la chimie des autres halogènes, des réactions en phase aqueuses et des estimations concernant la chimie en phase particulaire. J'ai choisi d'effectuer une comparaison avec notre travail uniquement sur les réactions en phase gazeuse et en excluant les réactions inter-halogènes (iode/brome et iode/chlore).

Concernant le nombre total de réactions de l'iode en phase gazeuse, on constate que les mécanismes en comportent un nombre compris entre 23 (McFiggans et al., 2000) et 59 réactions au maximum (Saiz-Lopez et al., 2016). On constate qu'il y a entre 13 (McFiggans et al., 2000) et 47 réactions inorganiques (Sommariva et al., 2012), entre 5 (Pechtl et al., 2006) et 12 (Saiz-Lopez et al., 2016) réactions de photolyse de composés inorganiques. Dans la littérature, il y a peu de réactions organiques considérées seulement au maximum quatre :  $\text{OH} + \text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ ,  $\text{IO} + \text{CH}_3\text{SCH}_3$ ,  $\text{IO} + \text{CH}_3\text{O}_2$ . 4 réactions de photolyse de composés organiques iodés ( $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$ , ) et 2 halogènes mixtes ( $\text{CH}_2\text{ICl}$ ,  $\text{CH}_2\text{IBr}$ ) sont prises en compte dans le mécanisme proposé par (Pechtl et al., 2006).

## II.2. Chimie nucléaire

Dans ce paragraphe, nous détaillerons rapidement le comportement de l'iode dans l'enceinte de confinement mis en lumière par le programme expérimental Phébus et par les différentes modélisations effectuées dans cette même enceinte.

### II.2.1. Programme Phébus

Le programme Phébus est un programme expérimental lancé en 1998 par l'IRSN (sous son ancienne appellation IPSN : Institut de Protection et de Sureté Nucléaire) en partenariat avec la commission européenne et EDF (Electricité de France) visant à mieux estimer les rejets radioactifs en cas d'accident grave sur un réacteur à eau pressurisé (REP). L'intérêt de ce programme est de pouvoir simuler l'intégralité des phénomènes physiques et chimiques se produisant dans le cadre d'un accident. Au total, cinq essais ont été effectués. Chaque essai se déroule en deux phases :

*Phase de dégradation* : cette phase dure quelques heures. La température du cœur du réacteur est augmentée jusqu'à 2500 °C de manière à obtenir le relâchement des produits de fission et leur transport vers l'enceinte de confinement.

*Phase de mesures expérimentales* : C'est une phase de quelques jours permettant de mieux comprendre le comportement des réacteurs en cas d'accident. Deux axes de recherche sont privilégiés, à savoir : étude du dépôt des aérosols et étude de la chimie de l'iode dans l'enceinte de confinement.

Les données expérimentales collectées lors des essais permettent d'améliorer les modèles mathématiques de simulation numériques d'accident grave, notamment le logiciel ASTEC (Chatelard et al., 2014). Grâce à ces tests, il a été mis en évidence que l'iode se trouve principalement de base sous forme d'iode inorganique ( $\text{I}_2$ ). Cet iode peut réagir avec les peintures pour former de l'iode organique ( $\text{CH}_3\text{I}$ ). Celui-ci peut également réagir avec l'argent

des barres de contrôle de manière irréversible pour former une espèce non volatile AgI (Simondi-Teisseire et al., 2013).

### II.2.2. Modélisation dans l'enceinte de confinement

De manière à évaluer les termes sources d'accident nucléaire, de nombreuses modélisations dans l'enceinte de confinement ont été réalisées. Pour ce faire, plusieurs mécanismes pour l'iode ont été développés et utilisés dans la littérature. L'objectif de ces modèles est principalement de déterminer la phase dans laquelle se trouve l'iode radioactif (gazeuse, aqueuse).

(Kim and Cho, 2015) ont créé un modèle intitulé Radio-Active Iodine chemistry Model (RAIM). Ce modèle se base sur les transferts de masse. Pour le simplifier, seule une espèce est considérée par phase. Les constantes de vitesse sont paramétrées en fonction de la dose radioactive. Le modèle appelé Library of Iodine Reactions In Containment (LIRIC) écrit par (Wren and Ball, 2001) qui comporte principalement des réactions hétérogènes phase gazeuse/phase aqueuse pour les espèces inorganiques  $I_2$ ,  $I$ ,  $IO_2$ ,  $IO_3$  et  $HOIO$ . Les constantes de vitesse utilisées sont des constantes à haute température. Ce modèle comporte également 14 réactions organiques où les espèces ont été regroupées en fonction de leur volatilité. Ce modèle a été développé en accord avec l'expérience Phébus.

## III. Bibliographie

- Allan, B.J., McFiggans, G., Plane, J.M.C., Coe, H., 2000. Observations of iodine monoxide in the remote marine boundary layer. *J. Geophys. Res.: Atm.* 105, 14363-14369.
- Allan, B.J., Plane, J.M.C., McFiggans, G., 2001. Observations of OIO in the remote marine boundary layer. *Geophys. Res. Lett.* 28, 1945-1948.
- Bai, F.-Y., Wang, X., Sun, Y.-Q., Pan, X.-M., 2015. Atmospheric chemistry of alkyl iodides: theoretical studies on the mechanisms and kinetics of  $CH_3I/C_2H_5I + NO_3$  reactions. *RSC Adv.* 5, 88087-88095.
- Bale, C.S.E., Ingham, T., Commane, R., Heard, D.E., Bloss, W.J., 2008. Novel measurements of atmospheric iodine species by resonance fluorescence. *J. Atmos. Chem.* 60, 51-70.
- Bassford, M.R., Nickless, G., Simmonds, P.G., Lewis, A.C., Pilling, M.J., Evans, M.J., 1999. The concurrent observation of methyl iodide and dimethyl sulphide in marine air; implications for sources of atmospheric methyl iodide. *Atmos. Environ.* 33, 2373-2383.
- Butz, A., Bösch, H., Camy-Peyret, C., Chipperfield, M.P., Dorf, M., Kreygy, S., Kritten, L., Prados-Román, C., Schwärzle, J., Pfeilsticker, K., 2009. Constraints on inorganic gaseous iodine in the tropical upper troposphere and stratosphere inferred from balloon-borne solar occultation observations. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 7229-7242.
- Carpenter, L.J., 2003. Iodine in the Marine Boundary Layer. *Chem. Rev.* 103, 4953-4962.
- Carpenter, L.J., Liss, P.S., Penkett, S.A., 2003. Marine organohalogens in the atmosphere over the Atlantic and Southern Oceans. *J. Geophys. Res.* 108, 4256-4268.
- Carpenter, L.J., Sturges, W.T., Penkett, S.A., Liss, P.S., Alicke, B., Hebestreit, K., Platt, U., 1999. Short-lived alkyl iodides and bromides at Mace Head, Ireland: Links to biogenic sources and halogen oxide production. *J. Geophys. Res.* 104, 1679-1689.

- Chambers, R.M., Heard, A.C., Wayne, R.P., 1992. Inorganic gas-phase reactions of the nitrate radical: iodine + nitrate radical and iodine atom + nitrate radical. *J. Phys. Chem.* 96, 3321-3331.
- Chatelard, P., Reinke, N., Arndt, S., Belon, S., Cantrel, L., Carenini, L., Chevalier-Jabet, K., Cousin, F., Eckel, J., Jacq, F., Marchetto, C., Mun, C., Piar, L., 2014. ASTEC V2 severe accident integral code main features, current V2.0 modelling status, perspectives. *Nucl. Eng. Des.* 272, 119-135.
- Commane, R., Seitz, K., Bale, C.S.E., Bloss, W.J., Buxmann, J., Ingham, T., Platt, U., Pöhler, D., Heard, D.E., 2011. Iodine monoxide at a clean marine coastal site: observations of high frequency variations and inhomogeneous distributions. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 6721-6733.
- Dix, B., Baidar, S., Bresch, J.F., Hall, S.R., Schmidt, K.S., Wang, S., Volkamer, R., 2013. Detection of iodine monoxide in the tropical free troposphere. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 110, 2035-2040.
- Finley, B.D., Saltzman, E.S., 2008. Observations of Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, and I<sub>2</sub> in coastal marine air. *J. Geophys. Res.: Atm.* 113.
- Furneaux, K.L., Whalley, L.K., Heard, D.E., Atkinson, H.M., Bloss, W.J., Flynn, M.J., Gallagher, M.W., Ingham, T., Kramer, L., Lee, J.D., Leigh, R., McFiggans, G.B., Mahajan, A.S., Monks, P.S., Oetjen, H., Plane, J.M.C., Whitehead, J.D., 2010. Measurements of iodine monoxide at a semi polluted coastal location. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 3645-3663.
- Garland, J.A., Curtis, H., 1981. Emission of iodine from the sea surface in the presence of ozone. *J. Geophys. Res.: Oceans* 86, 3183-3186.
- Gómez Martín, J.C., Galvez, O., Baeza-Romero, M.T., Ingham, T., Plane, J.M.C., Blitz, M.A., 2013. On the mechanism of iodine oxide particle formation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 15612-15622.
- Gómez Martín, J.C., Mahajan, A.S., Hay, T.D., Prados-Román, C., Ordóñez, C., MacDonald, S.M., Plane, J.M.C., Sorribas, M., Gil, M., Paredes Mora, J.F., Agama Reyes, M.V., Oram, D.E., Leedham, E., Saiz-Lopez, A., 2013. Iodine chemistry in the eastern Pacific marine boundary layer. *J. Geophys. Res.: Atm.* 118, 887-904.
- Gómez Martín, J.C., Spietz, P., Burrows, J.P., 2007. Kinetic and Mechanistic Studies of the I<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> Photochemistry. *J. Phys. Chem. A* 111, 306-320.
- Großmann, K., Frieß, U., Peters, E., Wittrock, F., Lampel, J., Yilmaz, S., Tschritter, J., Sommariva, R., von Glasow, R., Quack, B., Krüger, K., Pfeilsticker, K., Platt, U., 2013. Iodine monoxide in the Western Pacific marine boundary layer. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 3363-3378.
- Hepach, H., Quack, B., Tegtmeier, S., Engel, A., Bracher, A., Fuhlbrügge, S., Galgani, L., Atlas, E.L., Lampel, J., Frieß, U., Krüger, K., 2016. Biogenic halocarbons from the Peruvian upwelling region as tropospheric halogen source. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 12219-12237.
- Huang, R.J., Seitz, K., Buxmann, J., Pöhler, D., Hornsby, K.E., Carpenter, L.J., Platt, U., Hoffmann, T., 2010. In situ measurements of molecular iodine in the marine boundary layer: the link to macroalgae and the implications for O<sub>3</sub>, IO, OIO and NO<sub>x</sub>. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 4823-4833.
- Jones, C.E., Hornsby, K.E., Dunk, R.M., Leigh, R.J., Carpenter, L.J., 2009. Coastal measurements of short-lived reactive iodocarbons and bromocarbons at Roscoff, Brittany during the RHaMBLe campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 8757-8769.
- Kim, H.-C., Cho, Y.-H., 2015. Raim – A model for iodine behavior in containment under severe accident condition. *Nuclear Engineering and Technology* 47, 827-837.

- Lawler, M.J., Mahajan, A.S., Saiz-Lopez, A., Saltzman, E.S., 2014. Observations of I<sub>2</sub> at a remote marine site. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 2669-2678.
- Mahajan, A.S., Oetjen, H., Saiz-Lopez, A., Lee, J.D., McFiggans, G.B., Plane, J.M.C., 2009. Reactive iodine species in a semi-polluted environment. *Geophys. Res. Lett.* 36, L16803.
- Mahajan, A.S., Shaw, M., Oetjen, H., Hornsby, K.E., Carpenter, L.J., Kaleschke, L., Tian-Kunze, X., Lee, J.D., Moller, S.J., Edwards, P., Commane, R., Ingham, T., Heard, D.E., Plane, J.M.C., 2010. Evidence of reactive iodine chemistry in the Arctic boundary layer. *J. Geophys. Res.: Atm.* 115.
- Mahajan, A.S., Sorribas, M., Gómez Martín, J.C., MacDonald, S.M., Gil, M., Plane, J.M.C., Saiz-Lopez, A., 2011. Concurrent observations of atomic iodine, molecular iodine and ultrafine particles in a coastal environment. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 2545-2555.
- Mahajan, A.S., Tinel, L., Sarkar, A., Chance, R., Carpenter, L.J., Hulswar, S., Mali, P., Prakash, S., Vinayachandran, P.N., Understanding Iodine Chemistry over the Northern and Equatorial Indian Ocean. *J. Geophys. Res.: Atm.* 0.
- Mahajan, A.S., Tinel, L., Sarkar, A., Chance, R., Carpenter, L.J., Hulswar, S., Mali, P., Prakash, S., Vinayachandran, P.N., 2019. Understanding Iodine Chemistry over the Northern and Equatorial Indian Ocean. *J. Geophys. Res.: Atm.*
- Martinez, E., Cabañas, B., Aranda, A., Martin, P., Wayne, R.P., 1996. Kinetic study of the reactions of NO<sub>3</sub> with 3-chloropropene, 3-bromopropene and 3-iodopropene using LIF detection. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92, 4385-4389.
- McFiggans, G., Plane John, M.C., Allan Beverley, J., Carpenter Lucy, J., Coe, H., O'Dowd, C., 2000. A modeling study of iodine chemistry in the marine boundary layer. *J. Geophys. Res.: Atm.* 105, 14371-14385.
- Nakano, Y., Ukeguchi, H., Ishiwata, T., 2006. Rate constant of the reaction of NO<sub>3</sub> with CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> measured with use of cavity ring-down spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* 430, 235-239.
- Nakano, Y., Ukeguchi, H., Ishiwata, T., Kanaya, Y., Tachikawa, H., Ikeda, A., Sakaki, S., Kawasaki, M., 2008. Study of the temperature dependence of the reaction of NO<sub>3</sub> with CH<sub>3</sub>I and the estimation of its impact on atmospheric iodine chemistry. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 81, 938-946.
- Ordóñez, C., Lamarque, J.F., Tilmes, S., Kinnison, D.E., Atlas, E.L., Blake, D.R., Sousa Santos, G., Brasseur, G., Saiz-Lopez, A., 2012. Bromine and iodine chemistry in a global chemistry-climate model: description and evaluation of very short-lived oceanic sources. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 1423-1447.
- Pechtl, S., Lovejoy, E.R., Burkholder, J.B., von Glasow, R., 2006. Modeling the possible role of iodine oxides in atmospheric new particle formation. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 505-523.
- Peters, C., Pechtl, S., Stutz, J., Hebestreit, K., Hönninger, G., Heumann, K.G., Schwarz, A., Winterlik, J., Platt, U., 2005. Reactive and organic halogen species in three different European coastal environments. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 3357-3375.
- Prados-Roman, C., Cuevas, C.A., Hay, T., Fernandez, R.P., Mahajan, A.S., Royer, S.J., Galí, M., Simó, R., Dachs, J., Großmann, K., Kinnison, D.E., Lamarque, J.F., Saiz-Lopez, A., 2015. Iodine oxide in the global marine boundary layer. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 583-593.
- Puenteadura, O., Gil, M., Saiz-Lopez, A., Hay, T., Navarro-Comas, M., Gómez-Pelaez, A., Cuevas, E., Iglesias, J., Gomez, L., 2012. Iodine monoxide in the north subtropical free troposphere. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 4909-4921.
- Read, K.A., Mahajan, A.S., Carpenter, L.J., Evans, M.J., Faria, B.V.E., Heard, D.E., Hopkins, J.R., Lee, J.D., Moller, S.J., Lewis, A.C., Mendes, L., McQuaid, J.B., Oetjen, H., Saiz-

- Lopez, A., Pilling, M.J., Plane, J.M.C., 2008. Extensive halogen-mediated ozone destruction over the tropical Atlantic Ocean. *Nature* 453, 1232-1235.
- Saiz-Lopez, A., Plane, J.M.C., 2004. Novel iodine chemistry in the marine boundary layer. *Geophys. Res. Lett.* 31, L04112.
- Saiz-Lopez, A., Plane, J.M.C., Baker, A.R., Carpenter, L.J., von Glasow, R., Gómez Martín, J.C., McFiggans, G., Saunders, R.W., 2012. Atmospheric Chemistry of Iodine. *Chem. Rev.* 112, 1773-1804.
- Saiz-Lopez, A., Plane, J.M.C., Cuevas, C.A., Mahajan, A.S., Lamarque, J.F., Kinnison, D.E., 2016. Nighttime atmospheric chemistry of iodine. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 15593-15604.
- Saiz-Lopez, A., Plane, J.M.C., Mahajan, A.S., Anderson, P.S., Bauguitte, S.J.B., Jones, A.E., Roscoe, H.K., Salmon, R.A., Bloss, W.J., Lee, J.D., Heard, D.E., 2008. On the vertical distribution of boundary layer halogens over coastal Antarctica: implications for O<sub>3</sub>, HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and the Hg lifetime. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 887-900.
- Schall, C., Heumann, K.G., 1993. GC determination of volatile organoiodine and organobromine compounds in Arctic seawater and air samples. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 346, 717-722.
- Seitz, K., Buxmann, J., Pöhler, D., Sommer, T., Tschritter, J., Neary, T., O'Dowd, C., Platt, U., 2010. The spatial distribution of the reactive iodine species IO from simultaneous active and passive DOAS observations. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 2117-2128.
- Shaw, M.D., Carpenter, L.J., 2013. Modification of Ozone Deposition and I<sub>2</sub> Emissions at the Air-Aqueous Interface by Dissolved Organic Carbon of Marine Origin. *Environ. Sci. Technol.* 47, 10947-10954.
- Sherwen, T., Evans, M.J., Carpenter, L.J., Andrews, S.J., Lidster, R.T., Dix, B., Koenig, T.K., Sinreich, R., Ortega, I., Volkamer, R., Saiz-Lopez, A., Prados-Roman, C., Mahajan, A.S., Ordóñez, C., 2016a. Iodine's impact on tropospheric oxidants: a global model study in GEOS-Chem. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 1161-1186.
- Sherwen, T., Schmidt, J.A., Evans, M.J., Carpenter, L.J., Großmann, K., Eastham, S.D., Jacob, D.J., Dix, B., Koenig, T.K., Sinreich, R., Ortega, I., Volkamer, R., Saiz-Lopez, A., Prados-Roman, C., Mahajan, A.S., Ordóñez, C., 2016b. Global impacts of tropospheric halogens (Cl, Br, I) on oxidants and composition in GEOS-Chem. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 12239-12271.
- Simondi-Teisseire, B., Girault, N., Payot, F., Clément, B., 2013. Iodine behaviour in the containment in Phébus FP tests. *Ann. Nucl. Energy* 61, 157-169.
- Simpson, W.R., Brown, S.S., Saiz-Lopez, A., Thornton, J.A., Glasow, R.v., 2015. Tropospheric Halogen Chemistry: Sources, Cycling, and Impacts. *Chem. Rev.* 115, 4035-4062.
- Sipilä, M., Sarnela, N., Jokinen, T., Henschel, H., Junninen, H., Kontkanen, J., Richters, S., Kangasluoma, J., Franchin, A., Peräkylä, O., Rissanen, M.P., Ehn, M., Vehkamäki, H., Kurten, T., Berndt, T., Petäjä, T., Worsnop, D., Ceburnis, D., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., O'Dowd, C., 2016. Molecular-scale evidence of aerosol particle formation via sequential addition of HIO<sub>3</sub>. *Nature* 537, 532-534.
- Sive, B.C., Varner, R.K., Mao, H., Blake, D.R., Wingenter, O.W., Talbot, R., 2007. A large terrestrial source of methyl iodide. *Geophys. Res. Lett.* 34.
- Sommariva, R., Bloss, W.J., von Glasow, R., 2012. Uncertainties in gas-phase atmospheric iodine chemistry. *Atmos. Environ.* 57, 219-232.
- Stone, D., Sherwen, T., Evans, M.J., Vaughan, S., Ingham, T., Whalley, L.K., Edwards, P.M., Read, K.A., Lee, J.D., Moller, S.J., Carpenter, L.J., Lewis, A.C., Heard, D.E., 2018. Impacts of bromine and iodine chemistry on tropospheric OH and HO<sub>2</sub>: comparing

- observations with box and global model perspectives. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 3541-3561.
- Stutz, J., Pikel'naya, O., Hurlock, S.C., Trick, S., Pechtl, S., von Glasow, R., 2007. Daytime OIO in the Gulf of Maine. *Geophys. Res. Lett.* 34.
- Vogt, R., Sander, R., von Glasow, R., Crutzen, P.J., 1999. Iodine Chemistry and its Role in Halogen Activation and Ozone Loss in the Marine Boundary Layer: A Model Study. *J. Atmos. Chem.* 32, 375-395.
- Wittrock, F., Müller, R., Richter, A., Bovensmann, H., Burrows, J.P., 2000. Measurements of iodine monoxide (IO) above Spitsbergen. *Geophys. Res. Lett.* 27, 1471-1474.
- Wren, J.C., Ball, J.M., 2001. LIRIC 3.2 an updated model for iodine behaviour in the presence of organic impurities. *Radiation Physics and Chemistry* 60, 577-596.
- Yokouchi, Y., Mukai, H., Yamamoto, H., Otsuki, A., Saitoh, C., Nojiri, Y., 1997. Distribution of methyl iodide, ethyl iodide, bromoform, and dibromomethane over the ocean (east and southeast Asian seas and the western Pacific). *J. Geophys. Res.: Atm.* 102, 8805-8809.
- Yokouchi, Y., Nojiri, Y., Barrie, L.A., Toom-Sauntry, D., Fujinuma, Y., 2001. Atmospheric methyl iodide: High correlation with surface seawater temperature and its implications on the sea-to-air flux. *J. Geophys. Res.* 106, 12661-12668.
- Yokouchi, Y., Osada, K., Wada, M., Hasebe, F., Agama, M., Murakami, R., Mukai, H., Nojiri, Y., Inuzuka, Y., Toom-Sauntry, D., Fraser, P., 2008. Global distribution and seasonal concentration change of methyl iodide in the atmosphere. *J. Geophys. Res.: Atm.* 113.
- Zhou, Y., Varner, R.K., Russo, R.S., Wingenter, O.W., Haase, K.B., Talbot, R., Sive, B.C., 2005. Coastal water source of short-lived halocarbons in New England. *J. Geophys. Res.: Atm.* 110.
- Zingler, J., Platt, U., 2005. Iodine oxide in the Dead Sea Valley: Evidence for inorganic sources of boundary layer IO. *J. Geophys. Res.: Atm.* 110.

La chimie théorique et les modélisations 0D et 3D de la réactivité en phase gazeuse atmosphérique sont trois domaines de recherche bien distincts qui sont rarement mis en lien comme c'est le cas dans ce travail. Ils sont tous basés sur des méthodes computationnelles dont les notions seront présentées dans ce chapitre.

### I. Chimie théorique

La chimie théorique est une discipline de recherche apparue dans les années 1930 se basant sur une étude théorique et fondamentale de la chimie au travers des mathématiques et de la physique. Elle s'est fortement développée à la fin des années 1960 grâce aux développements des outils informatiques de calcul. Son objectif principal est d'étudier le comportement des électrons dans une molécule et de déterminer les paramètres structuraux (géométries, fréquences vibrationnelles) et l'énergétique des espèces chimiques intervenant dans une réaction (réactifs, produits, états de transition, complexes moléculaires).

#### I.1. Notions de base

On utilise une fonction purement mathématique  $\Psi$  appelée fonction d'onde pour décrire un système composé de  $N$  particules. La probabilité de présence des particules dans un volume à un instant donné est déterminée par la quantité  $|\Psi|^2$ . Cette fonction obéit à l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d\Psi}{dt} = \hat{H}\Psi \quad \text{Eq. II-1}$$

où  $\hbar$  est la constante de Planck réduite,  $t$  le temps et  $\hat{H}$  l'opérateur Hamiltonien. Si on suppose que  $\hat{H}$  est indépendant du temps, Eq. II-1 peut être écrite sous la forme suivante

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{Eq. II-2}$$

où  $E$  est l'énergie du système.

L'opérateur Hamiltonien peut s'écrire de la manière suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn} \quad \text{Eq. II-3}$$

avec  $\hat{T}_n$  l'opérateur associé à l'énergie cinétique des noyaux,  $\hat{T}_e$  l'opérateur associé à l'énergie cinétique des électrons,  $\hat{V}_{ee}$  l'énergie potentielle associée aux interactions électrons-électrons,  $\hat{V}_{en}$  l'énergie potentielle associée aux interactions électrons-noyaux et  $\hat{V}_{nn}$  l'énergie potentielle associée aux interactions noyaux-noyaux.

Cette équation ne peut pas être résolue dans la majorité des cas car c'est une équation aux dérivées partielles du second ordre avec un très grand nombre de variables. Il est donc nécessaire d'utiliser des approximations pour pouvoir la résoudre.

### I.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer est la principale approximation utilisée en chimie théorique car elle permet de simplifier le calcul des fonctions d'onde et des niveaux d'énergie d'une molécule. L'hypothèse de Born et Oppenheimer peut s'exprimer ainsi :

« On considère que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, en estimant que leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons : on les considère comme fixes dans l'étude du mouvement des électrons de la molécule. On traite alors les distances internucléaires comme des paramètres. » (Born and Oppenheimer, 1927)

L'opérateur Hamiltonien correspondant à l'énergie cinétique des noyaux est donc négligé.

$$\hat{T}_n = 0 \quad \text{Eq. II-4}$$

### I.1.2. Surface d'énergie potentielle

Une surface d'énergie potentielle (SEP) est généralement utilisée en mécanique quantique dans l'approximation de Born-Oppenheimer pour modéliser une réaction chimique. Lors d'une étude de chimie quantique, la structure moléculaire d'une espèce chimique est caractérisée par les positions des noyaux des atomes de cette espèce. A chaque position des noyaux correspond une énergie obtenue par résolution de l'équation de Schrödinger. Cependant, si l'on se place du point de vue des noyaux, il s'agit d'une énergie potentielle puisque ceux-ci sont supposés immobiles (leur énergie cinétique a été négligée) dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Les couples (position ; énergie potentielle) sont des points d'une surface, appelée Surface d'Energie Potentielle (SEP).

Pour une espèce chimique non linéaire comportant N atomes, la SEP est une surface possédant  $(3N - 6)$  degrés de liberté. Les six degrés de liberté retirés correspondent aux translations de tout le système moléculaire suivant les axes x, y et z et les rotations autour des axes x, y et z. Pour une espèce chimique linéaire, la SEP est une surface possédant  $(3N - 5)$  degrés de liberté. Les cinq degrés de liberté retirés correspondent aux translations de tout le système moléculaire suivant les axes x, y et z et les rotations autour des axes x et y.

La structure d'une molécule peut être décrite par ses  $3N$  coordonnées cartésiennes. Pour une structure et un état électronique donnés, une molécule possède une énergie spécifique. La surface d'énergie potentielle décrit la manière dont l'énergie de la molécule dans un état particulier varie en fonction de la structure de la molécule.

### I.1.3. Caractérisation des points stationnaires

A chaque structure initiale construite par l'utilisateur, le système de calcul du modèle utilisé va déplacer les atomes de manière à minimiser l'énergie potentielle au maximum. On parle alors d'optimisation de géométrie, elle se termine lorsque les quatre critères de convergence suivant sont atteints dans le logiciel Gaussian16 (Frisch et al., 2016) :

- (i) la valeur maximum des constantes de force en Hartree (valeur seuil 0,00045),
- (ii) l'écart type des constantes de force en Hartree (valeur seuil 0,0003),
- (iii) la valeur maximum des déplacements pour le point suivant en Angström (valeur seuil 0,0018)
- (iv) l'écart type des déplacements pour le point suivant en Angström (valeur seuil 0,0012).

La surface d'énergie potentielle n'est pas une surface plate. Il existe des minima globaux et locaux qui correspondent aux structures moléculaires optimisées (réactifs, produits, complexes moléculaires). Il y a aussi des points selles d'ordre 1 caractérisés par l'existence d'une seule fréquence imaginaire, ces points se nomment états de transition. La précision de ces points va dépendre du niveau de théorie utilisé pour le calcul.

### I.1.4. Fréquences vibrationnelles et énergie du point zéro

Chaque fréquence vibrationnelle ou nombre d'onde peut être calculée grâce à la formule suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \times \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Eq. II-5}$$

avec  $c$  la célérité de la lumière dans le vide ( $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$ ),  $\mu$  la masse réduite du composé en kg et  $k$  la constante de force en  $\text{kg.s}^{-2}$ . A partir de la valeur des fréquences vibrationnelles, l'énergie du point-zéro (en anglais "zero-point energy" ou ZPE) est calculée à partir de l'équation suivante :

$$E_{\text{ZPE}} = \frac{1}{2} \sum_i^N hc \bar{\nu}_i \quad \text{Eq. II-6}$$

où  $h$  est la constante de Planck ( $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$ ).

### I.1.5. Chemin réactionnel

Pour relier un état de transitions aux deux minima correspondants, il est nécessaire d'utiliser le calcul IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) qui est basé sur le chemin d'énergie minimum. Dans ce travail, nous avons utilisé l'algorithme implémenté dans le logiciel Gaussian 16 (Frisch et al., 2016) qui a été développé par Hratchian et Schegel (Hratchian and Schlegel, 2004; Hratchian and Schlegel, 2005). Dans la plupart des réactions chimiques, ces deux minimum correspondent à des complexes moléculaires, notés respectivement MCR pour le complexe du côté des réactifs et MCP pour le complexe du côté des produits.

## I.2. Méthodologies employées

Les optimisations des paramètres structuraux (géométries et fréquences vibrationnelles) ont été effectuées à différents niveaux de théorie selon les systèmes électroniques étudiés. Pour la réactivité du peroxyde d'hydrogène avec les atomes de brome et d'iode, nous avons utilisé la méthode B3LYP (Becke, 1993) associée à la base d'orbitales atomiques aug-cc-pVTZ développée par Dunning et collaborateurs (Dunning Jr., 1989) pour les atomes

d'hydrogène, d'oxygène et de brome. Concernant l'étude de la réactivité du iodométhanol avec les radicaux hydroxyles, nous avons utilisé la méthode MP2 (Møller and Plesset, 1934) et la base d'orbitales atomiques cc-pVTZ pour les atomes d'hydrogène, de carbone et d'oxygène.

Nous avons traité l'atome d'iode en prenant en compte un pseudopotentiel de type ECP (Effective Core Potential) ECP28MDF et sa base d'orbitales atomiques aug-cc-pVTZ-PP pour les 25 électrons développée par Peterson et al. (Peterson et al., 2006).

Les fréquences vibrationnelles et l'énergie du point-zéro (ZPE) ont été déterminées dans le cadre de l'approximation harmonique aux mêmes niveaux de théorie que les paramètres géométriques. Pour certains modes de vibration, nous avons utilisé la méthode du rotateur empêché ou 1D Hindered Rotor (voir chapitre IV). Les fréquences vibrationnelles calculées ont été multipliées par un facteur d'ajustement approprié au niveau de théorie utilisé. Nous avons donc utilisé différents facteurs d'ajustement (voir chapitre IV).

La stabilité de la fonction d'onde a systématiquement été vérifiée grâce à un algorithme (Bauernschmitt and Ahlrichs, 1996; Schlegel and McDouall, 1991; Seeger and Pople, 1977) intégré dans le logiciel GAUSSIAN16 (Frisch et al., 2016).

Les énergies potentielles ont été calculées avec le logiciel Molpro 2015 (Werner et al., 2015) en utilisant la méthodologie dite "Dual-Level" (à deux niveaux de calcul) consistant à effectuer un calcul d'énergie potentielle à un niveau de théorie plus élevé que celui utilisé pour optimiser les géométries. Les énergies potentielles ont été estimées avec la méthode CCSD(T) (Knowles et al., 2000; Knowles et al., 1993) associée aux bases d'orbitales atomiques aug-cc-pwCVnZ avec  $n = T, Q$  pour l'étude  $X + H_2O_2$  et  $n = D, T, Q$  pour l'étude  $CH_2IOH + OH$  (DeYonker et al., 2007; Peterson and Dunning Jr., 2002).

### I.2.1. Extrapolation à base d'orbitales infinies (CBS)

Les énergies obtenues avec les bases d'orbitales atomiques de type aug-cc-pwCVnZ sont ensuite utilisées pour déterminer l'énergie pour une base d'orbitales atomiques infinies dite CBS (Complete Basis Set) en utilisant deux méthodes que nous allons présenter ci-dessous.

La première méthodologie utilisée est celle qui a été développée par Halkier et al. (Halkier et al., 1998). Cette méthode extrapole l'énergie potentielle à la limite CBS à partir des valeurs de deux énergies potentielles de bases d'orbitales atomiques de taille différente, elle est calculée à partir des deux équations suivantes :

$$\Delta E_{\text{CBS}(TQ)} = \frac{4^3 E_{\text{aCVQZ}} - 3^3 E_{\text{aCVTZ}}}{4^3 - 3^3} \quad \text{Eq. II-7}$$

où  $E_{\text{aCVTZ}}$  et  $E_{\text{aCVQZ}}$  sont les énergies potentielles calculées avec les bases d'orbitales atomiques aug-cc-pwCVTZ et aug-cc-pwCVQZ.

La deuxième méthode utilisée est celle développée par Peterson et al. (Peterson et al., 1994). La valeur de l'énergie potentielle CBS est obtenue en faisant la régression non linéaire

à partir de trois valeurs d'énergies potentielles obtenues avec trois bases d'orbitales atomiques de taille différente. Elle est calculée ici à l'aide de la relation suivante

$$E(n) = E_{\text{CBS}} + A \exp(-(n-1)) + B \exp(-(n-1)^2) \quad \text{Eq. II-8}$$

où  $E(n)$  représente l'énergie potentielle calculée soit au niveau de théorie CCSD(T)/aug-cc-pwCVnZ avec  $n = 2, 3, 4$  pour les bases d'orbitales atomiques aug-cc-pwCVDZ, aug-cc-pwCVTZ et aug-cc-pwCVQZ respectivement. A et B sont des constantes obtenues lors de la régression non linéaire.

Les énergies potentielles calculées ont été ensuite corrigées de plusieurs effets plus ou moins importants en fonction des systèmes moléculaires étudiés.

### I.2.2. Correction spin-orbite (SOC)

En mécanique quantique, l'interaction spin-orbite (aussi appelée effet spin-orbite ou couplage spin-orbite) qualifie toute interaction entre le spin d'une particule et son mouvement. Dans le cas de l'électron, la conséquence de ce couplage spin-orbite est un déplacement (une diminution) des niveaux d'énergie électronique, en raison de l'interaction électromagnétique entre le spin (moment cinétique intrinsèque) de l'électron et le champ magnétique généré par le mouvement orbital (moment cinétique orbital) de l'électron autour du noyau.

### I.2.3. Correction Cœur-Valence (CV)

Pour simplifier les calculs d'énergie, les 28 électrons de cœur de l'iode sont traités par un pseudo-potentiel (ECP28MDF) développé par (Peterson et al., 2006). Cependant, suite à cette approximation, il est nécessaire d'appliquer une correction à l'énergie. Cette correction correspond à la différence entre un calcul d'énergie en considérant les interactions entre électrons de cœur et les interactions électrons de cœur/électrons de valence et un calcul fait en utilisant le pseudo-potentiel :

Les corrections core-valence, notées  $E_{\text{CV}}$ , ont été estimées à l'aide du logiciel de chimie quantique MOLPRO 2015. Elles sont calculées, pour chaque espèce, à l'aide de l'équation suivante :

$$E_{\text{CV}} = E(\text{CCSD(T,Full)}) - E(\text{CCSD(T,FC)}) \quad \text{Eq. II-9}$$

où  $E(\text{CCSD(T,FC)})$  et  $E(\text{CCSD(T,Full)})$  correspondent aux énergies potentielles calculées avec la méthode CCSD(T) en traitant l'énergie de corrélation de deux façons : soit on gèle les électrons dans le cœur (frozen core ou FC) soit on prend en compte tous les électrons de cœur et de valence (Full). Dans l'étude  $X + \text{H}_2\text{O}_2$ , deux bases d'orbitales atomiques spécifiques aug-cc-pwCVTZ et aug-cc-pwCVQZ ont été utilisées afin d'estimer  $E_{\text{CV}}$  par extrapolation CBS en utilisant l'équation II.7 tandis que, pour le système réactionnel  $\text{CH}_2\text{IOH} + \text{OH}$ , seule la base aug-cc-pwCVTZ a été employée.

### I.2.4. Correction Scalaire-Relativiste (SR)

La correction scalaire relativiste est une correction prenant en compte deux termes de l'Hamiltonien de Breit-Pauli. Le premier terme correspond à l'opérateur "mass-velocity" lié à la variation de la masse avec la vitesse, le second terme est l'opérateur "one-electron Darwin". Cette énergie est calculée en utilisant la théorie de la perturbation au premier ordre et en sommant les contributions liées aux deux opérateurs.

La correction MVD est une correction relativiste prenant en compte deux contributions issues de l'Hamiltonien Breit-Pauli (Davidson et al., 1981).

Le premier terme concerne l'opérateur "mass-velocity" (MV) est défini par l'équation suivante :

$$H_{MV} = -\frac{1}{8c^2} \sum_i \nabla_i^4 \quad \text{Eq. II-10}$$

Le second terme concerne l'opérateur Darwin 1 électron (1D) :

$$H_{1D} = -\frac{\pi}{2c^2} \sum_{il} Z_l \delta(r_{il}) \quad \text{Eq. II-11}$$

où  $i$  représente un électron du système atomique et  $l$  le noyau de ce système. L'énergie potentielle de la correction MVD, notée  $E_{MVD}$ , est donnée alors par la relation suivante :

$$E_{MVD} = \langle H_{MV} + H_{1D} \rangle \quad \text{Eq II-12}$$

Les corrections  $E_{SR}$  ont été estimées à l'aide du logiciel de chimie quantique MOLPRO 2015 avec la méthode CISD et la base d'orbitales atomiques aug-cc-pVTZ(-PP).

Un problème potentiel apparaît dans le calcul des corrections relativistes pour les molécules dans cette étude, car il y a une possibilité de "double comptage" de l'effet relativiste par l'utilisation du pseudopotentiel ECP28MDF pour l'atome d'iode. Comme les opérateurs MVD échantillonnent la région du noyau où les pseudo-orbitales (orbitales étant décrites par le pseudopotentiel) sont de petites tailles, on peut estimer que l'effet de double comptage est faible (Grant and Dixon, 2009).

## I.3. Calcul des constantes de vitesse

### I.3.1. Théories cinétiques

La théorie classique de l'état de transition (TST) se base directement sur le profil d'énergie minimum déterminé par le calcul d'IRC. Dans cette théorie, l'état de transition est placé au sommet de ce chemin d'énergie minimum. La constante de vitesse est calculée en utilisant la formulation proposée par Eyring (Eyring, 1935)

$$k_{TST} = \left( \frac{k_B T}{h} \right) \times \frac{Q_{TS}}{\prod Q_{\text{réactif}(s)}} \times e^{-E_0/RT} \quad \text{Eq. II-13}$$

## Chapitre II - Méthodes computationnelles

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann ( $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ),  $T$  est la température (K),  $E_0$  correspond à la barrière vibrationnelle adiabatique incluant l'ensemble des corrections énergétiques (ZPE, CV, SR et SO). Sa formule est donnée ci-après :

$$E_0 = \Delta E_{\text{CBS}} + \Delta E_{\text{ZPE}} + \Delta E_{\text{CV}} + \Delta E_{\text{SR}} + \Delta E_{\text{SO}} \quad \text{Eq. II-14}$$

$Q_{\text{réactifs}}$  et  $Q_{\text{TS}}$  désignent les fonctions de partition totale des réactifs et de l'état de transition.

La théorie variationnelle de l'état de transition (VTST) se base sur le profil d'enthalpie libre. Dans cette théorie, l'état de transition est placé au sommet de ce profil. La formule de calcul de la constante de vitesse devient :

$$k_{\text{VTST}} = \left( \frac{k_B T}{h} \right) \times \frac{Q_{\text{TS}}}{\prod Q_{\text{réactif}(s)}} \times e^{-\Delta G_0^\# / RT} \quad \text{Eq. II-15}$$

où  $\Delta G_0^\#$  correspond à l'enthalpie libre d'activation incluant l'ensemble des corrections (ZPE, CV, SR et SO). La théorie canonique variationnelle de l'état de transition (CVT) est un développement de la TST dans laquelle la position de la surface divisante est modifiée afin de minimiser la constante cinétique à température donnée.

La [figure II-1](#) est une représentation schématique de la différence entre ces deux théories (TST et CVT). On appelle effet variationnel les différences entre les coordonnées de réaction de l'état de transition.

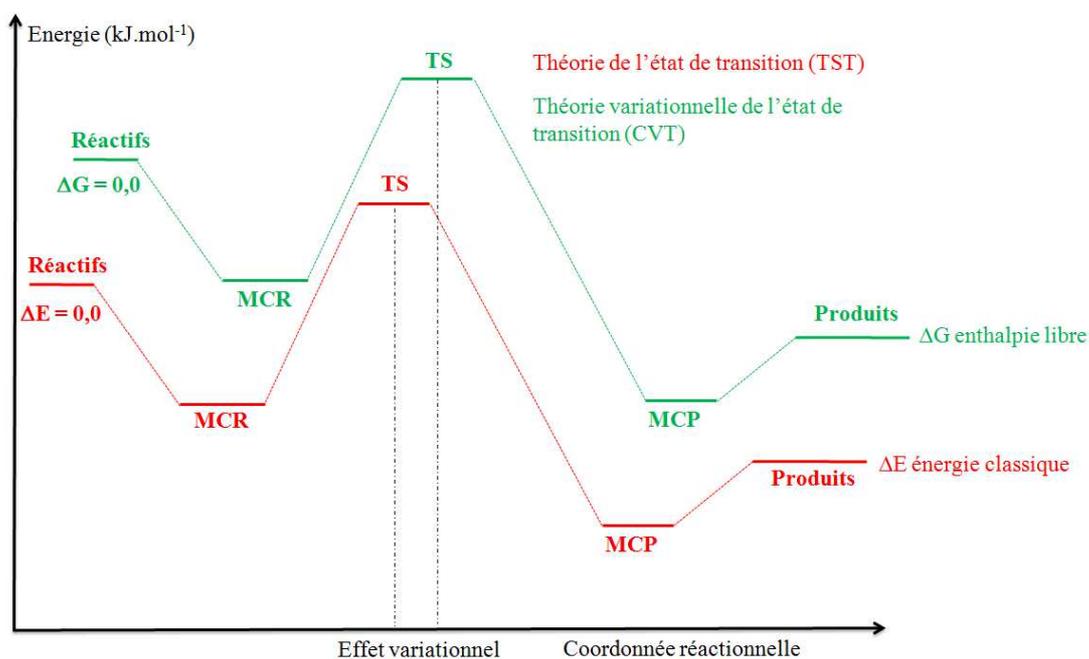


Figure II-1 : Représentation schématique de la différence entre les théories TST et CVT.

### I.3.2. Fonctions de partition

Pour une molécule, la fonction de partition totale  $q_{\text{tot}}$  s'exprime selon l'équation suivante :

$$q_{\text{tot}} = q_{\text{elec}} \times q_{\text{trans}} \times q_{\text{rot}} \times q_{\text{vib}} \quad \text{Eq. II-16}$$

où  $q_{\text{elec}}$ ,  $q_{\text{trans}}$ ,  $q_{\text{rot}}$  et  $q_{\text{vib}}$  désignent respectivement les fonctions de partition électronique, de translation, de rotation et de vibration.

La fonction électronique de partition se calcule selon la formule suivante :

$$q_{\text{elec}} = g_{\text{état fondamental}} + \sum g_{\text{état excité}} \exp(-\Delta\varepsilon_{\text{état excité}}/k_{\text{B}}T) \quad \text{Eq. II-17}$$

avec  $\Delta\varepsilon_{\text{état excité}}$  la différence d'énergie entre le niveau excité et l'état fondamental et  $g$  la dégénérescence d'énergie associée.

La fonction de partition de translation peut s'écrire :

$$q_{\text{trans}} = \left(\frac{2\pi M k_{\text{B}}T}{h^2}\right)^{3/2} V \quad \text{Eq. II-18}$$

où  $M$  est la masse molaire et  $V$  le volume.

La fonction de partition de rotation pour une espèce non linéaire s'écrit :

$$q_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 (2\pi k_{\text{B}}T)^{3/2} (I_x I_y I_z)^{1/2}}{\sigma h^3} \quad \text{Eq. II-19}$$

où  $I_x$ ,  $I_y$ ,  $I_z$  sont les moments d'inertie de la molécule suivant les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Le nombre de symétrie  $\sigma$  est déterminé par la symétrie rotationnelle de la molécule.

La fonction de partition de vibration est donnée par la relation suivante :

$$q_{\text{vib}} = \prod_i \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{hc \tilde{\nu}_i}{k_{\text{B}}T}\right)} \quad \text{Eq. II-20}$$

Pour des minima, la fonction de partition vibrationnelle comporte  $3N-6$  termes si la molécule n'est pas linéaire ou  $3N-5$  si la molécule est linéaire. Pour des états de transition, cette même fonction comportera  $3N-7$  termes (non linéaire) et  $3N-6$  (linéaire).

### I.3.3. Effet tunnel

Lorsqu'une réaction se produit, les réactifs peuvent avoir juste assez d'énergie pour franchir la barrière réactionnelle, trop d'énergie ou pas assez. En chimie quantique, même lorsqu'il n'y a pas assez d'énergie pour franchir la barrière, une petite proportion de réactifs la franchit malgré tout, c'est l'effet tunnel. A l'inverse, si la molécule a trop ou juste assez d'énergie pour la franchir, une petite proportion de molécule ne la franchira pas. Ces effets sont schématisés sur la [figure II-2](#), les flèches oranges représentant une faible proportion et les vertes une proportion importante de réactifs.

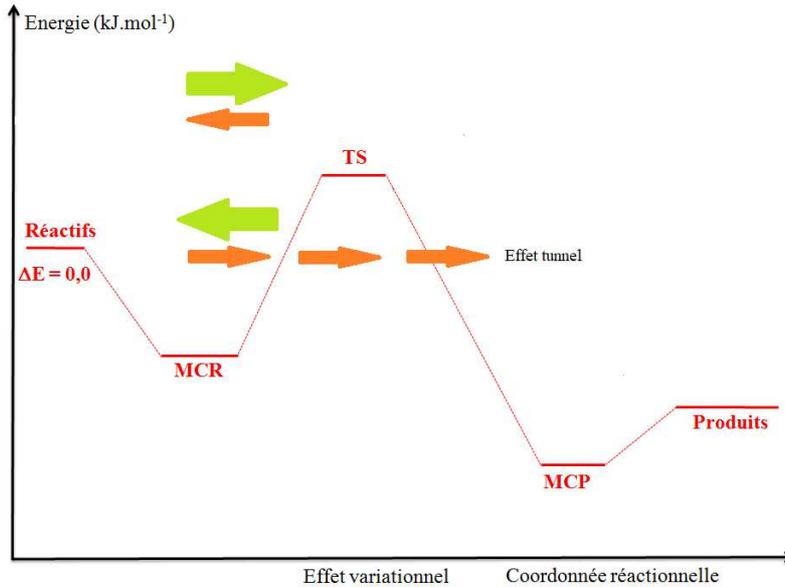


Figure II-2 : Représentation schématique de l'effet tunnel

Pour prendre en compte ces effets dans les calculs de constante de vitesse, on utilise un coefficient multiplicateur  $\kappa$  nommé « coefficient de transmission ». Ce terme est dépendant de la température du milieu réactionnel :

$$k = \kappa k_{\text{CVT}} \quad \text{Eq. II-21}$$

Les valeurs de  $\kappa$  sont généralement comprises entre 1 à des températures d'intérêt combustionnel des valeurs très élevées à des températures d'intérêt atmosphérique.

### I.4. Logiciels utilisés

#### I.4.1. Molden

MOLDEN (Schaftenaar and Noordik, 2000) est un logiciel gratuit de construction et de visualisation de structure moléculaire. Il permet de définir la géométrie initiale d'une espèce chimique en fixant les distances entre atomes (longueurs de liaison), les angles entre atomes (angles de liaison) et les angles entre deux plans matérialisés par trois atomes (angles dièdres). La géométrie peut ensuite être sauvegardée dans un fichier de type texte en coordonnées internes ou cartésiennes. MOLDEN est aussi capable d'interpréter les fichiers d'entrée et de sortie de Gaussian16 (Frisch et al., 2016). Il permet d'en visualiser les fréquences vibrationnelles calculées ainsi que les changements de géométrie et le changement d'énergie le long du chemin réactionnel.

#### I.4.2. Gaussian 16

Le logiciel Gaussian16 (Frisch et al., 2016) permet de réaliser des calculs basés sur les lois fondamentales de la mécanique quantique. Il prédit la structure moléculaire, l'énergie potentielle, les modes de vibration, les propriétés moléculaires d'une espèce chimique dans une large gamme d'environnement chimique (phase gazeuse, solution). Ce logiciel offre un grand nombre de fonctionnalités qui peuvent être appliquées à des espèces chimiques stables

mais aussi à des entités difficiles ou impossible à observer expérimentalement (états de transition, intermédiaires à courte durée de vie).

Le calcul d'optimisation de géométrie permet de localiser les minimum et maximum locaux et globaux de la SEP. Le calcul des fréquences vibrationnelles permet de déterminer les modes de vibrations. Le calcul de stabilité permet de tester et de vérifier la stabilité de la fonction d'onde. Le calcul de scan permet de calculer l'énergie en fonction de la torsion d'un angle de la molécule d'intérêt.

### I.4.3. Molpro

MOLPRO 2015 (Werner et al., 2015) est un logiciel de chimie quantique permettant d'effectuer des calculs sophistiqués de structures électroniques moléculaires. Il comprend des programmes parallélisés et efficaces pour les applications standard de chimie quantique telles que la théorie de la fonctionnelle de densité avec un large choix de fonctionnelles disponibles ainsi que des méthodes de fonction d'onde multi-références et des méthodes "Coupled-Cluster" de haut niveau.

### I.4.4. GPOP

GPOP (Gaussian P<sub>O</sub>st Processor) (Miyoshi, 2013) est un logiciel qui permet à la fois de calculer des propriétés thermochimiques pour des espèces chimiques et les réactions associées. Ce logiciel permet également de calculer les constantes de vitesse en utilisant les théories cinétiques (TST et VTST) avec un effet tunnel 1-D. Il permet également de prendre en compte les corrections dues au rotateur empêché (hindered rotor).

### I.4.5. Polyrate

Polyrate (Zheng et al., 2017) est un programme qui permet de calculer les constantes de vitesse par un grand nombre de théories cinétiques (TST, VTST, CVT). Ce logiciel permet d'estimer l'effet tunnel dans différentes dimensions (1D, SCT). Les constantes de vitesse peuvent être calculées avec ce logiciel en phase gazeuse, en phase solide ou à l'interface gaz-solide.

## II. Modélisation chimique

### II.1. Cinétique en phase gazeuse

#### II.1.1. Réactions thermiques

Soit une réaction chimique bimoléculaire en phase gazeuse



La vitesse globale de la réaction  $v$  est à la fois égale à la vitesse de disparition des réactifs ou à celle d'apparition des produits :

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad \text{Eq. II-23}$$

## Chapitre II - Méthodes computationnelles

Si la réaction est un acte élémentaire, sa vitesse peut s'exprimer alors par la relation :

$$v = k[A]^a[B]^b \quad \text{Eq. II-24}$$

où  $k$  est la constante de vitesse propre à la réaction. Son unité dépend de l'ordre global de la réaction ( $a+b$ ) :

- (i) si la réaction est une réaction d'ordre 1, la constante de vitesse  $k$  s'exprime en  $s^{-1}$ ,
- (ii) si la réaction est une réaction d'ordre 2, la constante de vitesse  $k$  s'exprime en  $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,
- (iii) si la réaction est une réaction d'ordre 3, la constante de vitesse  $k$  s'exprime en  $\text{cm}^6 \cdot \text{molécule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Des expressions empiriques sont disponibles dans la littérature pour exprimer la variation de la constante de vitesse en fonction de nombreux paramètres : température, pression, concentration des molécules de l'air. La liste suivante n'est pas exhaustive mais représente les cas rencontrés dans ce travail pour les mécanismes de qualité de l'air et les mécanismes organiques et inorganiques de l'iode en phase gazeuse.

La loi la plus fréquente est la loi d'Arrhenius. C'est une loi empirique basée sur des résultats observés lors d'expérimentations. Elle peut s'exprimer selon deux formulations différentes selon sa dépendance à la température :

loi empirique  $k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$  Eq. II-25

loi étendue  $k = A T^\alpha \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$  Eq. II-26

avec  $A$  le facteur pré-exponentiel (même dimension que  $k$  ou que  $k/T^\alpha$ ),  $E_a$  l'énergie d'activation de la réaction ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $R$  la constante du gaz parfait ( $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et  $\alpha$  un coefficient propre à chaque réaction.

La vitesse de certaines réactions sont très dépendantes de la pression, c'est le cas des réactions qui suivent la loi paramétrée par Troe :

$$k = \frac{k_0[M]}{1 + \frac{k_0[M]}{k_\infty}} F \left\{ 1 + \left[ \log_{10} \left( \frac{k_0[M]}{k_\infty} \right)^2 \right] \right\}^{-1} \quad \text{Eq. II-27}$$

avec

$$k_0 = k_0^{300} \times \left(\frac{T}{300}\right)^{-n} \quad \text{Eq. II-28}$$

$$k_\infty = k_0^\infty \times \left(\frac{T}{300}\right)^{-m} \quad \text{Eq. II-29}$$

Dans les équations II-24 à II-26,  $[M]$  représente la concentration des molécules d'air (en  $\text{molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $k_0^{300}$  la constante spécifique à la réaction (en  $\text{cm}^6 \cdot \text{molécule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $k_\infty^{300}$  la

constante spécifique à la réaction à pression infinie en ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), F le facteur d'ajustement spécifique à la réaction considérée, et n, m des coefficients adimensionnés également spécifiques à la réaction étudiée.

On peut également utiliser une loi de type RCFE (Reactions Calculated From Equilibria) dont l'expression est donnée par l'équation suivante :

$$k = A \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \frac{k_0[M]}{1 + \frac{k_0[M]}{k_\infty}} F \left\{ 1 + \left[ \log_{10} \left( \frac{k_0[M]}{k_\infty} \right)^2 \right] \right\}^{-1} \quad \text{Eq. II-30}$$

où A et B désignent respectivement un coefficient adimensionné spécifique à la réaction étudiée et un coefficient spécifique à la réaction étudiée en K.

### II.1.2. Réactions de photolyse

Une réaction de photolyse peut être représentée comme un processus unimoléculaire, le jour c'est la source majeure de production des espèces radicalaires dans l'atmosphère :



où A est l'espèce qui se photolyse,  $R_1$  et  $R_2$  les radicaux produits et  $h\nu$  l'énergie produite par la source lumineuse dans la gamme de longueur d'onde de la photolyse de A. De même que précédemment, la vitesse globale d'une réaction de photolyse est égale à la vitesse de disparition du réactif ou à celle d'apparition des radicaux :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[R_1]}{dt} = \frac{d[R_2]}{dt} \quad \text{Eq II-32}$$

Une réaction de photolyse est un acte élémentaire d'ordre 1, sa vitesse peut donc aussi s'exprimer en fonction de la concentration de l'espèce A :

$$v = J[A] \quad \text{Eq II-33}$$

où J est la constante de photolyse exprimée en  $\text{s}^{-1}$ . Elle s'exprime en fonction du flux actinique, de la section efficace et du rendement quantique, on obtient alors l'expression suivante :

$$J = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda) \sigma(\lambda) \phi(\lambda) d\lambda \quad \text{Eq II-34}$$

où  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ , sont respectivement les bornes inférieures et supérieures des longueurs d'onde entraînant la photodissociation en m.  $\phi(\lambda)$  est le rendement quantique de la réaction, il représente la probabilité que la dissociation s'opère lorsqu'un photon est absorbé par la molécule. C'est un paramètre déterminé expérimentalement.  $F(\lambda)$  est le flux actinique représentant la quantité d'énergie disponible par unité de volume, il s'exprime en  $\text{photons} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ . Il peut être déterminé expérimentalement, soit calculé à partir des valeurs d'éclairement, soit calculé à partir d'un code de transfert radiatif.  $\sigma(\lambda)$  est la section efficace

## Chapitre II - Méthodes computationnelles

d'absorption, elle s'exprime en  $\text{m}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ , et elle est généralement déterminée expérimentalement par la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{dI_\lambda}{dl} = -\sigma_\lambda [A] I_\lambda \quad \text{Eq II-35}$$

avec  $I_\lambda$  l'intensité incidente du rayonnement de longueur d'onde  $\lambda$  en  $\text{photons} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $l$  la longueur traversée en m.

### II.2. Modélisation 0D

#### II.2.1. Les modèles 0D

Les modèles 0D sont des modèles unidimensionnels utilisés pour calculer la concentration des espèces chimiques. Ils décrivent un système d'équations différentielles par rapport à la variable temps sans aucune notion de variation dans l'espace et sont donc très rapides d'exécution. Traditionnellement ces modèles sont représentés sous forme de boîte. Ils permettent de déterminer la spéciation et les réactions prépondérantes de la chimie de l'iode en s'affranchissant de la dispersion atmosphérique et donnent rapidement des tendances générales.

Dans ce modèle, on travaille à une température, une pression et un volume fixes. L'atmosphère est modélisée par ses conditions initiales (composants gazeux naturels) et les émissions anthropogéniques ( $\text{NO}_x$ , COV). La [figure II-3](#) représente le principe et les principaux paramètres intervenant dans ce type de simulation.

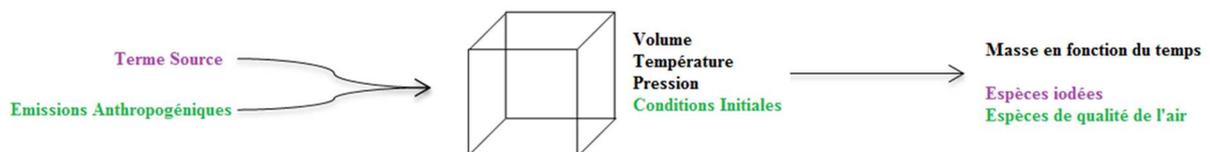


Figure II-3 : Représentation schématique du fonctionnement d'un modèle 0D.

#### II.2.2. Présentation du modèle ASTEC

Notre choix s'est porté sur le modèle Accident Source Term Evaluation Code (ASTEC) (Chatelard et al., 2014) développé par l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN). Ce modèle a pour objectif premier de modéliser l'intégralité d'un scénario accidentel sur un réacteur nucléaire. Différents modules sont disponibles en fonction de l'étude qui doit être réalisée. La [figure II-4](#) représente les différents modules d'ASTEC.

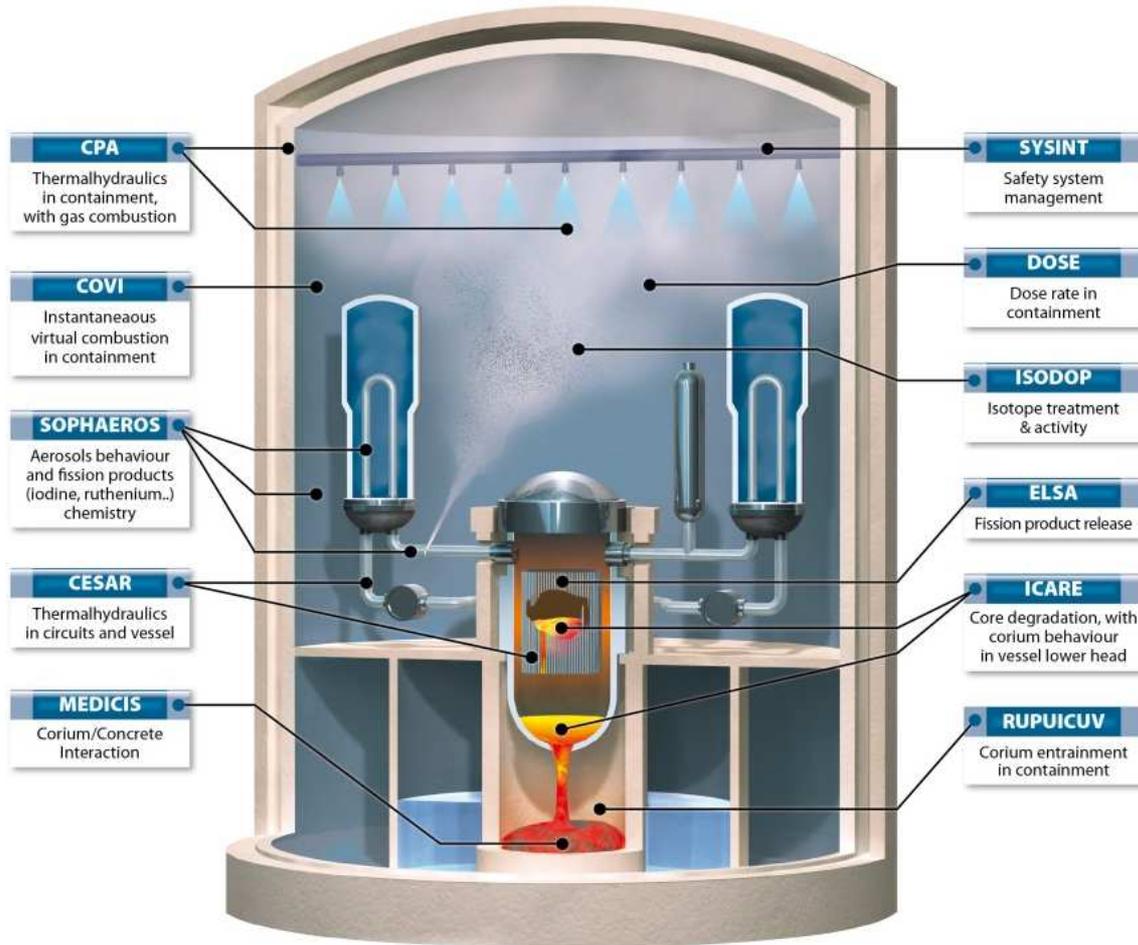


Figure II-4 : Structure du logiciel ASTEC et présentation des différents modules issus du site de l'IRSN.

Notre choix s'est porté sur le module SOPHAEROS dédié au comportement des produits de fission dans le réacteur (iode, ruthénium, etc.) car ce module possède un solveur chimique. Nous avons adapté ce module au cadre de l'étude de la réactivité gazeuse dans l'atmosphère en modifiant divers paramètres ambiants (Pression, Température, Volume, Humidité, Concentrations de fonds, ...) ainsi qu'en intégrant les lois de vitesse spécifiques présentées au paragraphe II.1.

### II.3. Modélisation 3D

#### II.3.1. Les modèles de chimie-transport

Les modèles de chimie-transport sont des modèles tridimensionnels utilisés pour calculer la variation de la concentration d'espèces chimiques en fonction de temps en résolvant l'équation de chimie transport suivante :

$$\frac{\delta \bar{C}_1}{\delta t} + U_x \frac{\delta \bar{C}_1}{\delta x} + V_y \frac{\delta \bar{C}_1}{\delta y} + W_z \frac{\delta \bar{C}_1}{\delta z} = \frac{\delta}{\delta x} \left( K_h \frac{\delta \bar{C}_1}{\delta x} \right) + \frac{\delta}{\delta y} \left( K_h \frac{\delta \bar{C}_1}{\delta y} \right) + \frac{\delta}{\delta z} \left( K_v \frac{\delta \bar{C}_1}{\delta z} \right) + R(\bar{C}_1, \dots, \bar{C}_n) + S(x, y, z, t) - L(x, y, z, t) \quad \text{Eq II-36}$$

où  $\bar{C}_i$  est la concentration moyenne de l'espèce  $i$ ,  $T$  est la température,  $U_x$ ,  $V_y$  et  $W_z$  les composantes spatiales de la vitesse du vent,  $K_h$  et  $K_v$  sont les composantes verticales des tenseurs de diffusivité,  $R$  la réactivité chimique,  $S$  le terme source,  $L$  les pertes par dépôts secs et humides.

Le modèle de Chimie-Transport utilisé par la suite est un modèle déterministe eulérien. Ce modèle est basé sur la description mathématique des processus physico-chimiques de l'atmosphère. Les modèles eulériens utilisent des grilles pour modéliser l'évolution spatiale et temporelle des espèces sur le domaine sélectionné. Le système de coordonnées est fixe et on suit l'évolution de chaque espèce au sein de l'ensemble des grilles. Ces modèles sont relativement représentatifs de la réalité car ils prennent en compte les champs de vents, les processus de dispersion, les dépôts secs et humides ainsi que les conditions aux limites. Leur utilisation induit la mise à disposition de moyen de calculs performants (clusters) afin de limiter les temps de calculs.

### II.3.2. Présentation de Polair3D

Afin de réaliser les calculs sur l'accident de Fukushima, nous avons choisi d'utiliser le modèle Polair3D intégré à la plateforme Polyphemus développée par le CEREAs (Mallet et al., 2007). La [figure II-5](#) est une représentation schématique de ce modèle.

Ce modèle se compose de prétraitements pour les conditions initiales, les conditions aux limites, les émissions, les vitesses de déposition ainsi que la météorologie. Ce modèle a été développé pour fonctionner principalement sur l'Europe.

Afin de réaliser le calcul de chimie transport grâce à ce modèle, de nombreux prétraitements sont nécessaires. Les modèles de prétraitement sont inclus dans la plateforme Polyphémus. Ces prétraitements ont pour rôle d'adapter les bases de données externes en données lisibles et adaptées au format spatial ( $x,y,z$ ) et temporel ( $t$ ) de la grille Polair3D de la région de notre étude. Les bases de données globales les plus fines sont généralement disponibles sur un pas de temps de 6h alors que nous travaillons sur un pas de 1 heure et en ce qui concerne la résolution spatiale on est généralement sur un facteur 100 pour l'interpolation en longitude et latitude ( $1^\circ \rightarrow 0,01^\circ$ ) ce qui entraîne de fortes imprécisions à notre échelle.

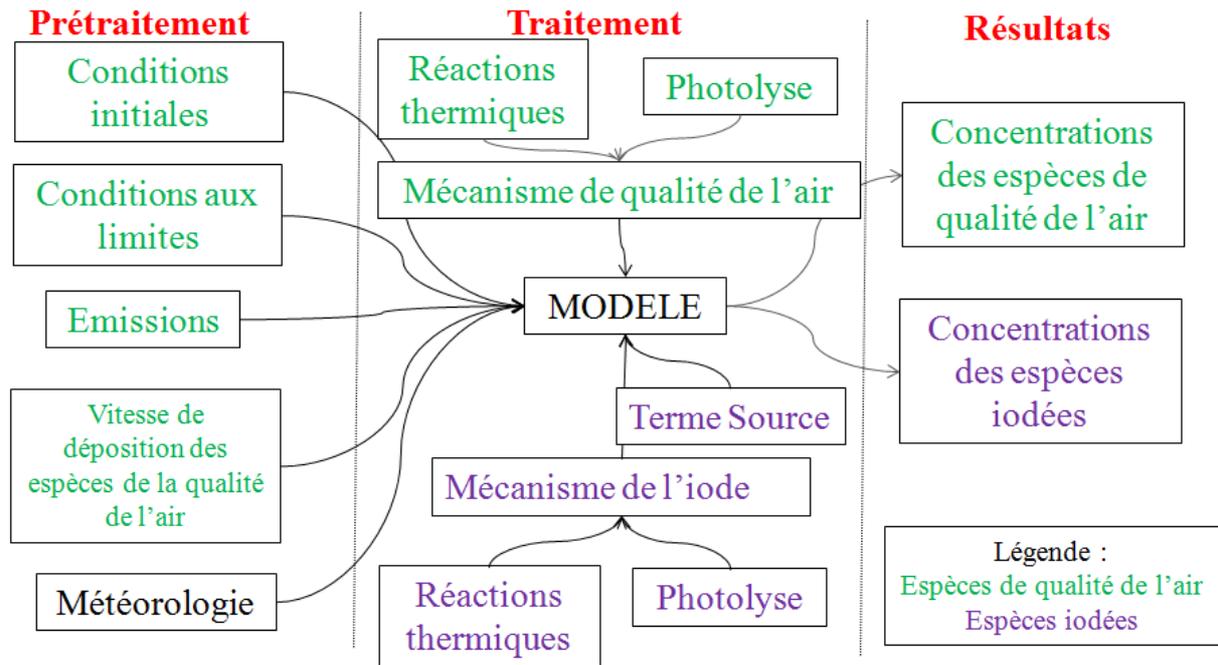


Figure II-5 : Schéma représentatif de la plateforme Polyphémus.

Pour y remédier, nous disposons du modèle WRF (Weather Research and Forecasting) (Fast et al., 2006) afin de réanalyser les situations météorologiques globales à nos échelles. En ce qui concerne les émissions, Fukushima Daiichi se trouvant au Japon, il a été impossible d'utiliser les émissions européennes EMEP (European Monitoring and Evaluation Program) incluses dans le modèle WRF. Nous avons donc développé un préprocessing spécifique à partir de la base de données de la région de l'Asie de l'est. La méthodologie employée sera présentée et discutée dans le chapitre V. Pour les données de concentrations dites "concentrations de fonds", les données Mozart (Model for OZone And Related chemical Tracers) ont été utilisées pour les conditions initiales et les conditions aux limites.

### III. Bibliographie

- Bauernschmitt, R., Ahlrichs, R., 1996. Stability analysis for solutions of the closed shell Kohn-Sham equation. *J. Chem. Phys.* 104, 9047-9052.
- Becke, A.D., 1993. Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 98, 5648-5652.
- Born, M., Oppenheimer, R., 1927. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik* 389, 457-484.
- Chatelard, P., Reinke, N., Arndt, S., Belon, S., Cantrel, L., Carenini, L., Chevalier-Jabet, K., Cousin, F., Eckel, J., Jacq, F., Marchetto, C., Mun, C., Piar, L., 2014. ASTEC V2 severe accident integral code main features, current V2.0 modelling status, perspectives. *Nucl. Eng. Des.* 272, 119-135.
- Davidson, E.R., Ishikawa, Y., Malli, G.L., 1981. Validity of first-order perturbation theory for relativistic energy corrections. *Chem. Phys. Lett.* 84, 226-227.

- DeYonker, N.J., Peterson, K.A., Wilson, A.K., 2007. Systematically Convergent Correlation Consistent Basis Sets for Molecular Core–Valence Correlation Effects: The Third-Row Atoms Gallium through Krypton. *J. Phys. Chem. A* 111, 11383-11393.
- Dunning Jr., T.H., 1989. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* 90, 1007-1023.
- Eyring, H., 1935. The Activated Complex in Chemical Reactions. *J. Chem. Phys.* 3, 107-115.
- Fast, J.D., Gustafson Jr., W.I., Easter, R.C., Zaveri, R.A., Barnard, J.C., Chapman, E.G., Grell, G.A., Peckham, S.E., 2006. Evolution of ozone, particulates, and aerosol direct radiative forcing in the vicinity of Houston using a fully coupled meteorology-chemistry-aerosol model. *J. Geophys. Res.: Atm.* 111.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A.V., Bloino, J., Janesko, B.G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H.P., Ortiz, J.V., Izmaylov, A.F., Sonnenberg, J.L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V.G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery Jr., J.A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M.J., Heyd, J.J., Brothers, E.N., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T.A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A.P., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J.M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J.B., Fox, D.J., 2016. Gaussian 16 Rev. A.03, Wallingford, CT.
- Grant, D.J., Dixon, D.A., 2009. Heats of Formation and Bond Energies of the  $H_{(3-n)}BX_n$  Compounds for (X = F, Cl, Br, I,  $NH_2$ , OH, and SH). *J. Phys. Chem. A* 113, 777-787.
- Halkier, A., Helgaker, T., Jørgensen, P., Klopper, W., Koch, H., Olsen, J., Wilson, A.K., 1998. Basis-set convergence in correlated calculations on Ne,  $N_2$ , and  $H_2O$ . *Chem. Phys. Lett.* 286, 243-252.
- Hratchian, H.P., Schlegel, H.B., 2004. Accurate reaction paths using a Hessian based predictor–corrector integrator. *J. Chem. Phys.* 120, 9918-9924.
- Hratchian, H.P., Schlegel, H.B., 2005. Using Hessian Updating To Increase the Efficiency of a Hessian Based Predictor-Corrector Reaction Path Following Method. *J. Chem. Theory Comput.* 1, 61-69.
- Knowles, P.J., Hampel, C., Werner, H.-J., 2000. Erratum: “Coupled cluster theory for high spin, open shell reference wave functions” [ *J. Chem. Phys.* 99, 5219 (1993)]. *J. Chem. Phys.* 112, 3106-3107.
- Knowles, P.J., Hampel, C., Werner, H.J., 1993. Coupled cluster theory for high spin, open shell reference wave functions. *J. Chem. Phys.* 99, 5219-5227.
- Mallet, V., Quélo, D., Sportisse, B., Ahmed de Biasi, M., Debry, É., Korsakissok, I., Wu, L., Roustan, Y., Sartelet, K., Tombette, M., Foudhil, H., 2007. Technical Note: The air quality modeling system Polyphemus. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 5479-5487.
- Miyoshi, A., 2013. GPOP software, revision 2013.07.15m7, available from the author ed.
- Møller, C., Plesset, M.S., 1934. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.* 46, 618-622.
- Peterson, K.A., Dunning Jr., T.H., 2002. Accurate correlation consistent basis sets for molecular core–valence correlation effects: The second row atoms Al–Ar, and the first row atoms B–Ne revisited. *J. Chem. Phys.* 117, 10548-10560.
- Peterson, K.A., Shepler, B.C., Figgen, D., Stoll, H., 2006. On the Spectroscopic and Thermochemical Properties of ClO, BrO, IO, and Their Anions. *J. Phys. Chem. A* 110, 13877-13883.

## Chapitre II - Méthodes computationnelles

---

- Peterson, K.A., Woon, D.E., Dunning Jr., T.H., 1994. Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. IV. The classical barrier height of the  $\text{H}+\text{H}_2\rightarrow\text{H}_2+\text{H}$  reaction. *J. Chem. Phys.* 100, 7410-7415.
- Schaftenaar, G., Noordik, J.H., 2000. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures\*. *J. Comput.-Aided Mol. Design* 14, 123-134.
- Schlegel, H.B., McDouall, J.J.W., 1991. Computational Advances in Organic Chemistry: Molecular Structure and Reactivity, in, ed. Springer Netherlands, pp. 167-185.
- Seeger, R., Pople, J.A., 1977. Self-consistent molecular orbital methods. XVIII. Constraints and stability in Hartree-Fock theory. *J. Chem. Phys.* 66, 3045-3050.
- Werner, H.-J., Knowles, P.J., Knizia, G., Manby, F.R., Schütz, M., Celani, P., Györffy, W., Kats, D., Korona, T., Lindh, R., Mitrushenkov, A., Rauhut, G., Shamasundar, K.R., Adler, T.B., Amos, R.D., Bennie, S.J., Bernhardsson, A., Berning, A., Cooper, D.L., Deegan, M.J.O., Dobbyn, A.J., Eckert, F., Goll, E., Hampel, C., Hesselmann, A., Hetzer, G., Hrenar, T., Jansen, G., Köppl, C., Lee, S.J.R., Liu, Y., Lloyd, A.W., Ma, Q., Mata, R.A., May, A.J., McNicholas, S.J., Meyer, W., III, T.F.M., Mura, M.E., Nicklaß, A., O'Neill, D.P., Palmieri, P., Peng, D., Pflüger, K., Pitzer, R., Reiher, M., Shiozaki, T., Stoll, H., Stone, A.J., Tarroni, R., Thorsteinsson, T., Wang, M., Welborn, M., 2015. Molpro, Version 2015, a Package of Ab Initio Programs.
- Zheng, J., Bao, J.L., Meana-Pañeda, R., Zhang, S., Lynch, B.J., Corchado, J.C., Chuang, Y.-Y., Fast, P.L., Hu, W.-P., Liu, Y.-P., Lynch, G.C., Nguyen, K.A., Jackels, C.F., Fernandez Ramos, A., Ellingson, B.A., Melissas, V.S., Villà, J., Rossi, I., Coitiño, E.L., Pu, J., Albu, T.V., Ratkiewicz, A., Steckler, R., Garrett, B.C., Isaacson, A.D., Truhlar, D.G., 2017. Polyrate-version 2017. University of Minnesota: Minneapolis.

### I. Introduction

Lors d'un incident ou accident sur une centrale nucléaire, il est difficile d'estimer la quantité de produits de fission rejetés et leur devenir dans l'atmosphère par dispersion ou réactivité chimique. Une approche 0D permet d'étudier les paramètres influençant la réactivité chimique de manière plus analytique et plus simple.

Lors de l'accident de Tchernobyl, la quantité de l'isotope  $I^{131}$  relâchée dans l'environnement a été estimée à 1760 PBq (IAEA, 2006) ce qui correspond à 380 g d'iode (la conversion passe par la valeur de l'activité de l'iode, celle-ci étant égale à  $4,6 \cdot 10^{15} \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Comme l'isotope 131 ne représente qu'une petite fraction de l'iode total relâché, on peut estimer que quelques kilogrammes d'iode ont été relâchés dans l'environnement.

De la même manière, lors de l'accident de Fukushima, (Katata et al., 2015) et (Lebel et al., 2016) ont estimé que la quantité relâchée de l'isotope 131 était aux alentours de 160 PBq. (Saunier et al., 2013) l'ont évaluée plus faible (environ 100 PBq). Ces valeurs correspondent réciproquement à 30 et 20 g de l'isotope  $I^{131}$  relâché. La quantité totale d'iode relâchée lors de l'accident de Fukushima varie entre 1 et 2 kg d'iode pendant la durée de l'événement.

Le paramètre principal pour l'étude de la chimie de l'iode, outre la quantité relâchée par l'accident, est sa concentration initiale et sa spéciation dans la bouffée. Dans la centrale nucléaire, il est possible d'estimer à l'aide de modèle, la réactivité dans l'enceinte de confinement. La spéciation de l'iode dans l'enceinte de confinement dépend de plusieurs paramètres comme la température, les réactions en phase gazeuse et aqueuse, le pH et la nature des espèces organiques (Girault et al., 2012) et (Cantrel et al., 2014). La spéciation est gouvernée par la compétition entre les processus de formation/désorption et ceux de destruction/adsorption qui se produisent dans l'atmosphère ou dans l'eau de l'enceinte de confinement.

Les espèces principalement formées sont les espèces iodées inorganiques, représentées par l'espèce  $I_2$ , les espèces iodées organiques, représentées par l'iodométhane  $CH_3I$  (espèce la plus volatile) et les oxydes d'iodes (représentés par  $I_2O_5$ ). Avec ces trois types d'espèces ( $I_2$ ,  $CH_3I$ ,  $I_2O_5$ ), en tenant compte de plusieurs réactions thermiques et radiologiques, il est possible de modéliser dans un code d'accident grave l'intégralité de l'expérience Phébus (Girault et al., 2012). Les oxydes d'iode peuvent nucléer et former des particules (Hoffmann et al., 2001) et (Saunders and Plane, 2006). Pour ces raisons, ils sont considérés comme des aérosols dans l'enceinte de confinement. La répartition de ces trois espèces n'est pas constante lors de l'accident. Pour simuler au mieux la spéciation initiale de l'iode qui peut être relâché dans l'atmosphère, il est nécessaire de considérer un mélange d'iode organique, inorganique et d'oxydes d'iode dans la bouffée.

Pour définir une concentration représentative de l'iode, il faut estimer le comportement des produits de fissions lors d'un accident nucléaire, de la gaine de combustible au relâchement dans l'atmosphère. Ce comportement dépend directement des conditions thermo-hydrauliques dans la centrale nucléaire, du relâchement vers l'environnement, du transport et de la chimie

des produits de fission. Le but du code ASTEC (Accident Source Term Evaluation Code, (Chatelard et al., 2014)) est de modéliser tous ces phénomènes pour obtenir une estimation du rejet total appelé terme source. De nombreuses incertitudes doivent être prises en compte dans l'évaluation du terme source. (Chevalier-Jabet et al., 2014) ont étudié les incertitudes relatives au mécanisme de l'iode dans l'enceinte de confinement avec le code ASTEC sur un scénario d'accident grave sur un REP 1300 MWe. Dans l'enceinte de confinement, la masse d'iode peut varier de 10 à  $10^{-5}$  kg ce qui correspond à une concentration allant de  $10^{-4}$  à  $10^{-10}$   $\text{kg.m}^{-3}$  en émettant l'hypothèse que le volume d'un réacteur de 1300 MWe est de  $8.10^4 \text{ m}^3$ . Dans une centrale nucléaire, de nombreux filtres à gaz et à particules sont utilisés pour diminuer les rejets en cas d'accident. L'efficacité des filtres est très dépendante de la forme physique de l'iode (aérosol, iode gazeux inorganique, iode gazeux organique). Un bon facteur de décontamination est estimé à 1000 alors qu'un mauvais facteur de décontamination est d'environ 10. Si ces valeurs sont appliquées à la concentration de l'iode dans l'enceinte de confinement, la concentration dans l'atmosphère proche du réacteur lors d'un accident peut être évaluée entre  $10^{-5}$  et  $10^{-13}$   $\text{kg.m}^{-3}$ . Ce domaine de concentration peut être réduit si on fait l'hypothèse d'une haute efficacité des filtres à particules.

(Chevalier-Jabet et al., 2014) ont montré que les aérosols iodés sont prédominants au début du rejet. En partant d'une concentration de  $10^{-4}$   $\text{kg.m}^{-3}$  avec une efficacité de filtration de 100, on atteint un niveau maximum voisin de  $10^{-7}$   $\text{kg.m}^{-3}$ . A long terme, après le dépôt des aérosols, l'iode dans l'atmosphère est transféré de la phase liquide à la phase gazeuse (Girault et al., 2012). Les espèces iodées gazeuses sont difficiles à piéger sur les filtres. Cette basse efficacité des filtres peut être appliquée à la concentration minimale d'iode potentiellement relâchée. Cela conduit à une concentration minimale de  $10^{-11}$   $\text{kg.m}^{-3}$  (concentration à  $10^{-10}$   $\text{kg.m}^{-3}$  avec efficacité de filtration à 10). Nous utiliserons ce domaine de valeurs dans ce travail ( $10^{-7}$  à  $10^{-11}$   $\text{kg.m}^{-3}$ ). Dans le modèle, pour le volume 0D donné, cela représente une quantité d'iode comprise entre 9800 et 0,98 ppt pour  $\text{I}_2$  et entre 19600 et 1,96 ppt pour  $\text{CH}_3\text{I}$ .

Dans la suite du travail, nous étudierons la réactivité de l'iode après une injection de  $\text{I}_2$  et de  $\text{CH}_3\text{I}$ .

## II. Présentations des différents scénarios

### II.1. Description des différents scénarios

Afin de déterminer les paramètres influant sur la spéciation de l'iode, nous avons envisagé plusieurs scénarios. Chaque scénario décrit la variabilité de quatre paramètres : la nature de l'espèce injectée ( $\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ), la quantité injectée (0,98 ; 98 ; 9800 ppt pour  $\text{I}_2$  et 1,96 ; 196 ; 19600 ppt pour  $\text{CH}_3\text{I}$ ), la période de l'injection pour prendre en compte l'impact de l'ensoleillement et de sa durée (été, hiver) et l'absence d'ensoleillement (injection de nuit).

Le [tableau III-1](#) présente l'ensemble des tests effectués avec les données d'entrée du modèle pour chacun des paramètres. Les tests sont nommés par trois lettres. La première lettre représente la saison d'injection (W pour l'hiver et S pour l'été). La deuxième lettre correspond à l'heure d'injection (D pour une injection la journée et N pour une injection de nuit). La troisième lettre représente la quantité injectée (L pour faible, M pour moyenne et H

## Chapitre III - Modélisation 0D

pour forte). Par exemple, le test WDM-I<sub>2</sub> correspond à une injection en janvier à 7 heures de 98 ppt de I<sub>2</sub>.

Tableau III-1 : Description de l'ensemble des scénarios.

Paramètres d'injection	Été (S)					
	Scénarios de jour (D)			Scénarios de nuit (N)		
	Faible (L)	Moyenne (M)	Forte (H)	Faible (L)	Moyenne (M)	Forte (H)
Taux						
I <sub>2</sub> (ppt)	0,98	98	9800	0,98	98	9800
CH <sub>3</sub> I (ppt)	1,96	196	19600	1,96	196	19600
Heure (h)	4	4	4	21	21	21

Paramètres d'injection	Hiver (W)					
	Scénarios de jour (D)			Scénarios de nuit (N)		
	Faible (L)	Moyenne (M)	Forte (H)	Faible (L)	Moyenne (M)	Forte (H)
Taux						
I <sub>2</sub> (ppt)	0,98	98	9800	0,98	98	9800
CH <sub>3</sub> I (ppt)	1,96	196	19600	1,96	196	19600
Heure (h)	7	7	7	18	18	18

### II.2. Choix des mois de simulation

La réactivité chimique dans l'atmosphère est directement liée au flux de photons solaires, tout particulièrement dans le domaine UV (290 – 380 nm). On peut donc supposer que la spéciation des espèces que nous allons obtenir par simulation sera fortement influencée par ce paramètre.

Nous avons calculé les constantes de photolyse grâce aux flux actiniques obtenus par le logiciel Quick TUV (NCAR, 2019) pour la ville de Dunkerque du 8 au 18 août 2013 et du 1<sup>er</sup> au 11 janvier 2013. On aurait pu se placer aux solstices d'été (21 juin) et d'hiver (21 décembre), mais ce travail fait suite à la thèse de Julien Trincal (Trincal, 2015) dans laquelle la modélisation 0D a été comparée à une modélisation 3D sur le site de la centrale de Gravelines pour des situations météorologiques sans pluie correspondant aux périodes indiquées ci-dessus.

### II.3. Choix de l'heure d'injection

Lors d'une simulation avec le modèle ASTEC/SOPHAEROS utilisé en 0D, le volume est constant et il n'y a ni dispersion, ni dilution. En implémentant un système d'émissions horaire, on a donc une accumulation progressive des espèces dans le système tel que l'ozone. Il faut donc réaliser des simulations sur un temps court (24 heures) afin de limiter les impacts des accumulations des espèces sur les spéciations finales en iode.

Il est donc important d'injecter l'iode lorsque la concentration des espèces non-iodées est représentative d'un mélange atmosphérique. Nous effectuerons nos simulations sur des

périodes de 24 heures pour lesquelles la concentration de O<sub>3</sub> est proche de la concentration moyenne observée par les stations de mesure ASQAA en août (49,24 µg.m<sup>-3</sup> moyennée sur la période 08-18 août 2013) et janvier (28,28 µg.m<sup>-3</sup> en janvier moyennée sur la période 1-11 janvier 2013) à la station de mesure de Marcq-en-Barœul (MN5).

Afin de réaliser des cycles réactionnels jour/nuit, nous avons fait le choix de réaliser nos injections en début ou en fin de cycle photolytique (lever ou coucher du soleil). Nous injecterons donc à 7h ou à 18h pour une simulation en janvier et à 4h ou à 21h pour une simulation en août.

### III. Mise en place de la qualité de l'air dans la simulation 0D

#### III.1. Conditions initiales

Pour modéliser le comportement d'un rejet d'iode dans l'atmosphère, il est important de considérer les gaz permanents ainsi que les polluants traces (NO<sub>x</sub>, COV, O<sub>3</sub>, etc.) présents dans l'atmosphère. Pour ce faire, la simulation 0D a été initialisée pour des composés gazeux permanents aux concentrations indiquées dans le [tableau III-2](#).

Tableau III-2 : Concentration des espèces initiales dans le modèle.

Espèce	Concentration (molécules.cm <sup>-3</sup> )	Concentration (ppt)	Références
N <sub>2</sub>	1,95.10 <sup>19</sup>	8,08.10 <sup>11</sup>	(Acker et al., 2008)
O <sub>2</sub>	4,87.10 <sup>18</sup>	2,02.10 <sup>11</sup>	(Acker et al., 2008)
H <sub>2</sub> O	3,16.10 <sup>17</sup>	1,31.10 <sup>10</sup>	(Acker et al., 2008)
H <sub>2</sub>	1,34.10 <sup>13</sup>	5,55.10 <sup>5</sup>	(Acker et al., 2008)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7,29.10 <sup>9</sup>	3,02.10 <sup>2</sup>	(Acker et al., 2008)
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,32.10 <sup>9</sup>	2,62.10 <sup>2</sup>	(Chang et al., 1987)
HO <sub>2</sub>	5,59.10 <sup>8</sup>	2,32.10 <sup>1</sup>	(Lu et al., 2012; Stone et al., 2012)
OH	5,59.10 <sup>6</sup>	2,32.10 <sup>-1</sup>	(Lu et al., 2012; Stone et al., 2012)

Par choix, les concentrations en NO<sub>x</sub> et COV ne sont pas fixes car elles résultent des émissions et influencent fortement la formation de l'ozone troposphérique. Par conséquent, l'injection d'iode aura toujours lieu au moins 12 heures après le début de la simulation, pour laisser le temps aux concentrations d'évoluer vers un état de qualité de l'air proche de situations atmosphériques mesurables hors pic de pollution (54,59 µg.m<sup>-3</sup> soit 2,81.10<sup>4</sup> ppt pour des simulations en août, 24,07 µg.m<sup>-3</sup> soit 1,24.10<sup>4</sup> ppt pour des simulations en janvier moyennées sur des tests sans injection d'iode sur la période choisie pour la modélisation).

### III.2. Emissions de polluants anthropogéniques

Pour pouvoir reproduire au mieux les conditions atmosphériques, des sources d'émissions anthropogéniques doivent être également implémentées. Nous avons utilisé les flux d'émissions publiés par (Kuhn et al., 1998) ([tableau III-3](#)).

[Tableau III-3](#) : Flux d'émissions des polluants atmosphériques.

Espèces	Flux d'émissions (molécules.cm <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )
NO <sub>x</sub>	1,1.10 <sup>6</sup>
COV	3,0.10 <sup>6</sup>

La spéciation des NO<sub>x</sub> retenue (98% NO contre 2% NO<sub>2</sub>) correspond au rapport moyen des concentrations de NO et de NO<sub>2</sub> mesurées par les stations AASQA du Nord/Pas-de-Calais.

La spéciation des 67 COV non méthaniques proposée par (Kuhn et al., 1998) a été convertie au format du mécanisme chimique RACM (Stockwell et al., 1997), qui classe les espèces par réactivité chimique. La conversion réalisée est présentée dans le [tableau III-4](#).

[Tableau III-4](#) : Conversion des espèces émises au format RACM (Kuhn et al., 1998).

Classe RACM	Espèces
ALD	éthanal, propanal, butanal, i-butanal, pentanal, benzaldéhyde
ORA2	acétate de méthyle, acétate d'éthyle, i-acétate de propyle, n-acétate de butyle, i-acétate de butyle
ETE	éthylène
ETH	éthane
HC3	propane, méthanol, éthanol, acétylène
HC5	n-butane, i-butane, n-pentane, i-pentane, hexane, 2-méthylpentane, 3-méthylpentane
HC8	2,2-diméthylpentane, 2,3-diméthylpentane, n-heptane, 2-méthylhexane, 3-méthylhexane, n-octane, méthylheptanes, n-nonane, méthyloctanes, n-décane, méthylnonanes, n-undécane, n-duodécane
HCHO	formaldéhyde
KET	méthyl éthyl cétone, méthyl isobutyl cétone
OLI	but-2-ène, pent-2-ène, 2-méthylbut-2-ène, butylène
OLT	propylène, but-1-ène, pent-1-ène, 2-méthylbut-1-ène, 3-méthylbut-1-ène
TOL	toluène, éthylbenzene, n-propylbenzène, i-propylbenzène
XYL	1,2,3-triméthylbenzène, 1,2,4-triméthylbenzène, 1,3,5-triméthylbenzène, o-ethyltoluène, m-ethyltoluène, p-ethyltoluène, o-xylène, p-xylène, m-xylène

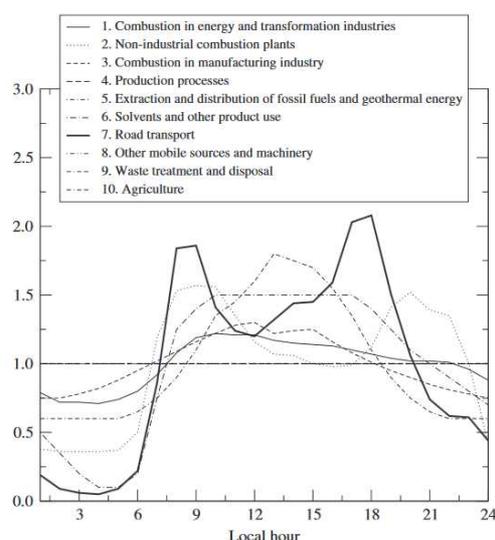
## Chapitre III - Modélisation 0D

Les taux d'émissions ont ensuite été calculés pour chacune des espèces COV du mécanisme RACM, les résultats sont présentés dans le [tableau III-5](#).

**Tableau III-5** : Spéciation des COV non méthaniques après conversion RACM.

Espèce RACM	Spéciation de l'émission de COV (%)
ALD	0,53
ORA2	1,54
ETE	6,71
ETH	3,53
HC3	24,93
HC5	23,34
HC8	7,60
HCHO	2,04
KET	6,49
OLI	2,87
OLT	3,11
TOL	7,90
XYL	9,41

Afin de reproduire la fluctuation des émissions de NO<sub>x</sub> et de COV au cours du temps, un profil d'émission a été implémenté dans ASTEC/SOPHAEROS. Ce profil correspond à la moyenne des facteurs d'émissions horaires des 10 SNAP présentés sur la [figure III-1](#) publiée par (Menut et al., 2012). Ces profils ont été obtenus en utilisant les émissions EMEP (European Monitoring and Evaluation Program).



**Figure III-1** : Facteurs d'émissions horaires pour 10 SNAP d'émissions anthropogéniques issus de (Menut et al., 2012).

En effectuant la moyenne des émissions des 10 SNAP pour chaque pas de temps, on obtient un profil moyen. Ce profil est illustré sur la [figure III-2](#).

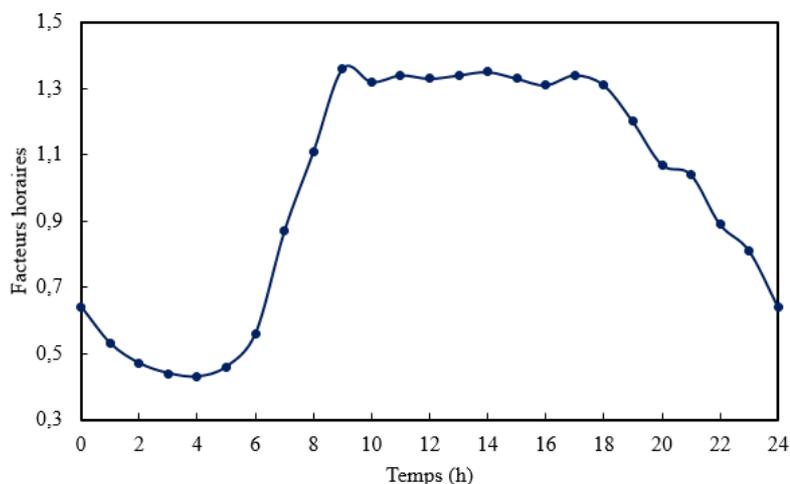


Figure III-2 : Profil des facteurs d'émissions horaires implémenté dans ASTEC.

### III.3. Température, pression et volume

Les simulations sont réalisées à 1 atm et à 298 K. Le volume du domaine d'étude est fixé à  $1.10^4 \text{ m}^3$ .

## IV. Elaboration du mécanisme

Nous avons choisi de créer un mécanisme de chimie gazeuse de l'iode qui considère l'ensemble des réactions mettant en jeu des composés iodés dans la littérature, ce qui est nouveau par rapport aux études précédentes publiées jusqu'alors (Edwards et al., 2011; Furneaux et al., 2010; Mahajan et al., 2009; McFiggans et al., 2000; Ordóñez et al., 2012; Pechtl et al., 2006; Saiz-Lopez et al., 2016; Saiz-Lopez et al., 2008; Sherwen et al., 2016a; Sherwen et al., 2016b; Sommariva et al., 2012). Pour chaque réaction, l'ensemble des données bibliographiques a été pris en compte (base de données, études expérimentales, études théoriques et estimations).

Lorsque plusieurs sources sont disponibles pour une réaction spécifique, nous avons appliqué les critères de sélection suivants. Les recommandations (IUPAC, JPL NASA, etc.) ont été privilégiées sur les données expérimentales, elles-mêmes privilégiées aux études théoriques et elles-mêmes privilégiées sur les estimations. L'année de publication ainsi que le domaine de température de l'étude sont aussi deux critères fondamentaux.

Suite aux travaux effectués en chimie théorique sur les réactions  $\text{Br} + \text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{I} + \text{H}_2\text{O}_2$ , nous avons montré que les analogies entre halogène (chlore/brome/iode) ne fonctionnent pas sur l'intervalle de température 250-2500 K (Fortin et al., 2018). Nous avons préféré ne pas en utiliser pour construire notre mécanisme contrairement à d'autres études. A titre d'exemple, (Sommariva et al., 2012) ont utilisé la valeur de la section efficace de  $\text{BrONO}_2$  pour  $\text{IONO}_2$  alors que, de notre côté, nous nous sommes basés sur l'étude expérimentale réalisée par (Mössinger et al., 2002) sur la photolyse du nitrate d'iode :



De même, (McFiggans et al., 2010) ont fait une analogie entre HOI et HOCl pour leur réactivité vis-à-vis des radicaux OH. Dans ce travail, nous avons pris en compte les résultats obtenus par chimie théorique par (Hammaecher et al., 2011) :



Pour des raisons pratiques, nous avons découpé le mécanisme en quatre grandes parties qui seront successivement présentées et discutées dans la suite de ce chapitre.

### IV.1. Le mécanisme thermique organique

En appliquant les critères de sélections décrits plus haut, 139 réactions organiques iodées ont été écrites. Comme nous utilisons pour modéliser la qualité de l'air le modèle RACM développé par (Stockwell et al., 1997), nous avons choisi de regrouper les espèces iodées en famille iodées IRACM. Ce regroupement est présenté dans le [tableau III-6](#).

**Tableau III-6** : Regroupement des espèces en famille iodées IRACM.

Classe IRACM	Espèces
I_ALD	CH <sub>3</sub> C(O)I
I_CH4	CH <sub>3</sub> I
I_CSL	Iodobenzène
I_DIEN	iodocyclopentadiène
I_ETE	CH <sub>2</sub> =CHI
I_ETH	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I
I_ETHR	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> I, CH <sub>3</sub> CHI
I_HC3	CH <sub>3</sub> CHICH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> ICH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I, s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I, n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I, i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I, t-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I, CH <sub>3</sub> CHICH <sub>3</sub> , iodométhylcyclopropane, CH <sub>2</sub> IOH
I_HC3R	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> I, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHI, CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> I, CH <sub>2</sub> CHICH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CICH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> IO
I_HC5	Iodocyclopentane
I_HCHO	HC(O)I
I_MO2	CH <sub>2</sub> IO <sub>2</sub>
I_MR	CH <sub>2</sub> I
I_OLI	iodocyclopentène
I_OLT	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> I
I_OP1	CH <sub>3</sub> OOI
I_TOL	iodomethylbenzène
PROD	Products
I2_CH4	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>
I2_ETE	CHI=CHI
I2_ETH	CH <sub>2</sub> ICH <sub>2</sub> I, CH <sub>3</sub> CHI <sub>2</sub>
I2_HC3	ICH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> I
I2_MR	CHI <sub>2</sub>
I3_CH4	CHI <sub>3</sub>

En utilisant ce regroupement, les réactions thermiques organiques ont pu être converties au format IRACM. Le mécanisme organique final comporte 139 réactions au format IRACM, celles-ci sont détaillées dans l'annexe A1.

### IV.2. Le mécanisme thermique inorganique

En appliquant les mêmes critères de sélection, le mécanisme thermique iodé inorganique a pu être développé. Il comporte 91 réactions dont 47 réactions de type Arrhenius et 5 réactions de type Troe. Il possède également 39 réactions pour lesquelles seule une valeur à température atmosphérique était reportée dans la littérature. L'ensemble des réactions inorganiques sont détaillées dans l'annexe A2.

### IV.3. Le mécanisme de photolyse organique et inorganique

Pour les réactions de photolyse, nous avons relevés les sections efficaces et les rendements quantiques présents dans la littérature, ces valeurs sont regroupées dans l'annexe A3 pour la photolyse organique (6 réactions) et A4 pour la photolyse inorganique (11 réactions).

Nous avons dans un premier temps calculé les flux actiniques à midi à Dunkerque grâce au logiciel QUICK TUV (NCAR, 2019). Par la suite, la constante de photolyse pour chaque réaction a été calculée dans la gamme d'absorption UV selon la formule détaillée dans le chapitre « méthode computationnelles ».

Au total, le mécanisme ainsi développé pour l'iode en phase gazeuse comporte 248 réactions.

## V. Etude de la spéciation de l'iode en phase gazeuse

### V.1. Méthodologie

#### V.1.1. Répartition des espèces en famille

Afin de déterminer les paramètres influant sur la spéciation de l'iode au cours du temps, nous avons choisi de regrouper les espèces par famille chimique et d'étudier leur évolution en terme de masse. Dans la suite du paragraphe, nous considérerons cinq familles. La répartition des espèces dans les familles est présentée dans le [tableau III-7](#). Les notations simplifiées (**INO<sub>x</sub>**, **I<sub>x</sub>O<sub>y</sub>**, **I\_INORG.**, **R\_INORG.** et **ORGA.**) et couleurs associées (violet, orange, bleu, rouge et vert respectivement) seront utilisées par la suite dans les figures et les tableaux.

**Tableau III-7** : Répartition des espèces iodées par famille chimique.

Nom de la famille	Notation	Espèces chimiques
Nitroxydes d'iode	<b>INO<sub>x</sub></b>	INO, INO <sub>2</sub> , IONO <sub>2</sub>
Oxydes d'iode	<b>I<sub>x</sub>O<sub>y</sub></b>	I <sub>2</sub> O, I <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , I <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , I <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , I <sub>3</sub> O <sub>5</sub> , I <sub>3</sub> O <sub>6</sub> , I <sub>3</sub> O <sub>7</sub> , I <sub>4</sub> O <sub>6</sub> , I <sub>4</sub> O <sub>7</sub> , I <sub>4</sub> O <sub>8</sub> , I <sub>4</sub> O <sub>9</sub> , I <sub>4</sub> O <sub>10</sub> , HOIO <sub>2</sub>
Espèces iodées inorganiques	<b>I_INORG.</b>	I <sub>2</sub> , HOI, HI
Radicaux inorganiques	<b>R_INORG.</b>	I, IO, OIO
Espèces iodées organiques	<b>ORGA.</b>	Espèces iodées comportant au moins un carbone

Pour mieux analyser les résultats, nous nous intéresserons à la consommation de l'espèce injectée ainsi qu'à l'évolution des produits obtenus (nitroxydes d'iode, oxydes d'iode, espèces organiques et espèces inorganiques iodées). On observe également la formation de radicaux inorganiques, mais leur répartition ne sera pas traitée car ce sont des intermédiaires réactionnels de faible durée de vie.

Nous avons choisi de présenter les résultats sous différentes formes. Chaque type de figure ainsi que sa construction sont détaillées par la suite pour le test WDM-I<sub>2</sub>. Les méthodologies de représentation et d'analyse sont les mêmes pour l'ensemble des tests réalisés.

### V.1.2. Spéciation massique par famille

La figure III-3 présente les résultats obtenus pour le test WDM-I<sub>2</sub>.

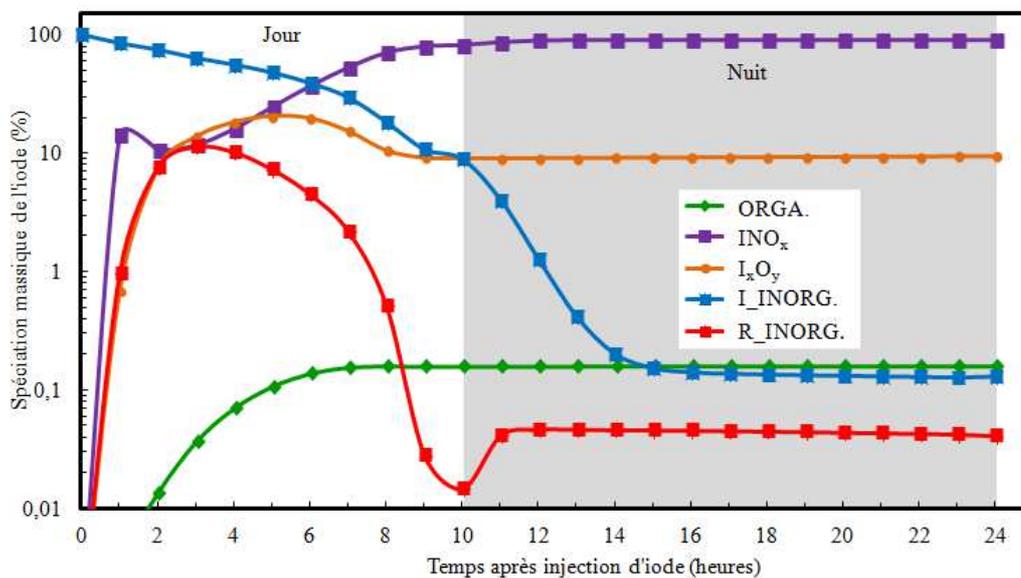


Figure III-3 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 98 ppt de I<sub>2</sub> à 7 heures le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDM-I<sub>2</sub>).

L'axe des abscisses représente le temps après l'injection en heures. L'injection a lieu au temps 0 du graphique mais son heure réelle est variable. Pour ce test, la simulation a démarré avant pour initialiser les concentrations des espèces non iodées et il est 7h du matin (GMT) au point 0 d'injection.

L'axe des ordonnées en échelle logarithmique représente la spéciation massique de l'iode (I) par famille ramenée au nombre d'atomes d'iode. Pour la calculer, le pourcentage massique de la famille j (P<sub>j</sub>) a été calculé selon la formule suivante :

$$P_j = \frac{\sum_{i=1}^n m_i \cdot N_i}{\sum_{j=1}^5 (\sum_{i=1}^n m_i \cdot N_i)} \times 100 \quad \text{Eq. III-1}$$

avec m<sub>i</sub> la masse en iode de l'espèce i (kg), N<sub>i</sub> le nombre d'atomes d'iode dans l'espèce i et n le nombre d'espèces dans la famille i.

Les valeurs de n sont de 3 pour  $\text{INO}_x$ , 14 pour  $\text{I}_x\text{O}_y$ , 3 pour  $\text{I\_INORG.}$ , 3 pour  $\text{R\_INORG.}$  et 42 pour  $\text{ORGA.}$  La masse en iode de l'espèce i peut être calculée selon l'équation suivante :

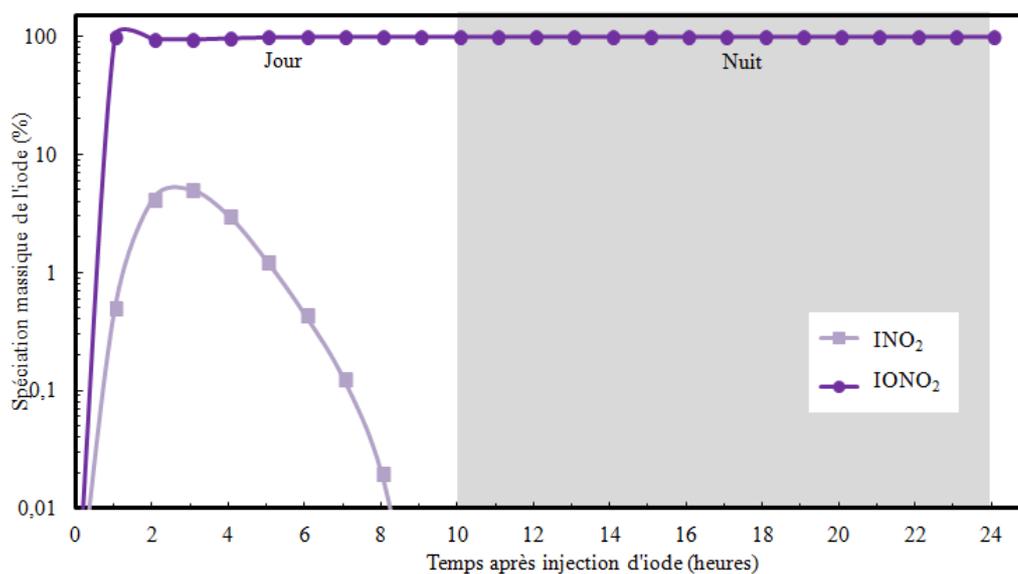
$$m_i = \frac{m_x}{M_x} \times M_{\text{iode}} \quad \text{Eq. III-2}$$

où  $m_x$  correspond à la masse de l'espèce x,  $M_x$  la masse molaire de l'espèce x et  $M_{\text{iode}}$  la masse molaire d'un atome d'iode ( $M_{\text{iode}} = 126,90447 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

La partie grisée indique la nuit, période où il y a absence totale de photolyse. La partie blanche indique le jour, période où les réactions de photolyse sont actives.

### V.1.3. Spéciation massique par espèce

La [figure III-4](#) présente les résultats obtenus pour la spéciation des  $\text{INO}_x$  du test WDM-I<sub>2</sub>.



**Figure III-4 :** Evolution de la spéciation massique des espèces  $\text{INO}_2$  et  $\text{IONO}_2$  normalisées par rapport à la concentration totale des  $\text{INO}_x$  en fonction du temps suite à une injection de 98 ppt de  $\text{I}_2$  à 7 h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDM-I<sub>2</sub>).

Par souci de lisibilité, les espèces dont le pourcentage est inférieur à 0,01% n'apparaissent pas sur le graphique. Par exemple, pour le test WDM-I<sub>2</sub>, l'espèce  $\text{INO}$  représente moins de 0,01% des  $\text{INO}_x$  présents dans le système. Elle n'apparaît donc ni sur le graphique, ni dans la légende.

### V.1.4. Schémas réactionnels

La [figure III-5](#) présente le schéma réactionnel construit pour le test WDM-I<sub>2</sub> par analyse des chemins réactionnels de production et de destruction d'une espèce cible.

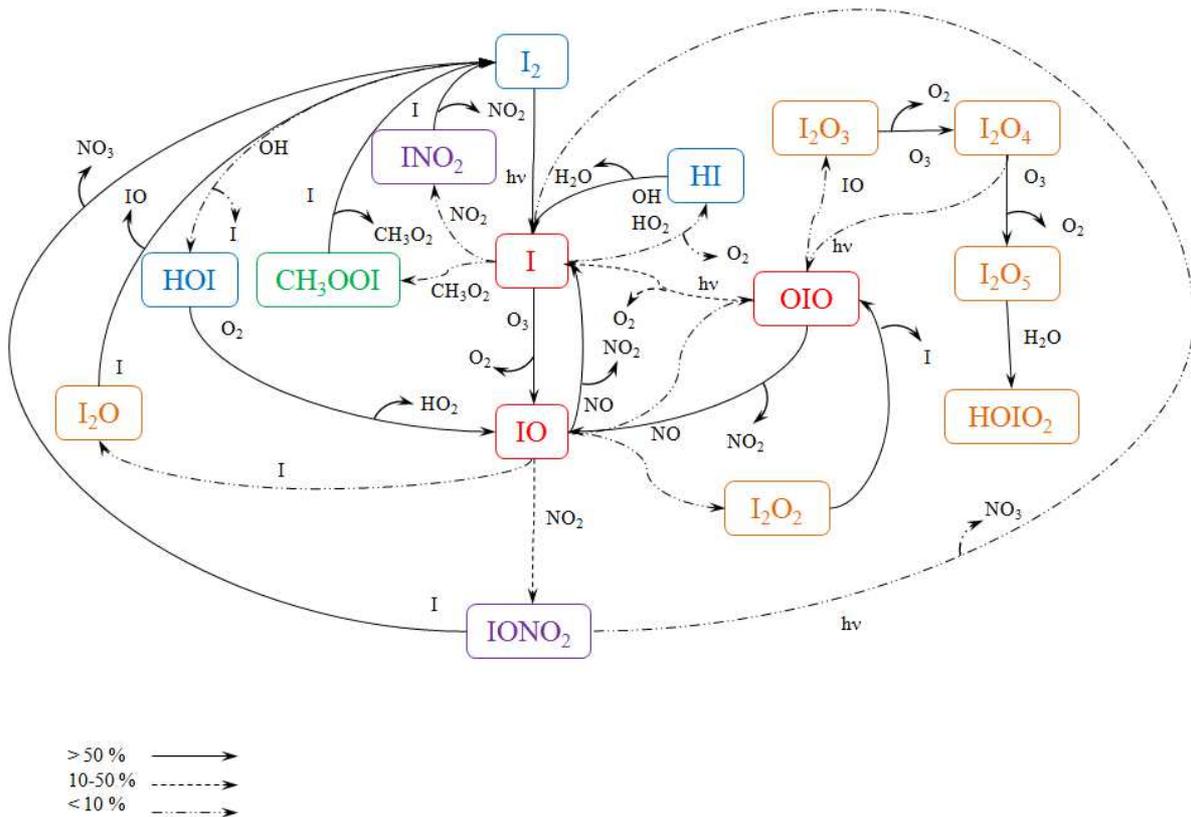


Figure III-5 : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel de l'iode suite à une injection de 98 ppt de I<sub>2</sub> à 7 heures le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDM-I<sub>2</sub>).

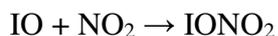
Les espèces iodées sont encadrées et sont écrites avec le code couleur de leur famille (voir explications dans le [tableau 7](#)). Pour chaque calcul, ces schémas réactionnels ont été effectués sur la partie diurne ou nocturne suivant directement l'injection. Par exemple, pour le test WDM-I<sub>2</sub>, les probabilités ont été calculées entre 0h et 10h après l'injection, c'est-à-dire entre 7h et 17h heure solaire. On obtient ainsi les réactions prépondérantes pour chaque test.

Pour chaque espèce cible, on obtient après calcul les voies prépondérantes d'apparition ou de disparition. La nature des flèches présentes sur le schéma indique donc pour chaque espèce sa probabilité. Pour une probabilité de l'espèce concernée supérieure à 50%, la flèche sera en trait plein. Pour une probabilité comprise entre 10 et 50%, la flèche sera en pointillé long, pour une probabilité inférieure à 10%, la flèche sera en pointillé fin. La réaction n'est pas considérée pour une probabilité inférieure à 1%. Par exemple, sur la [figure 5](#), on peut voir que l'espèce IONO<sub>2</sub> a une probabilité supérieure à 50% de reformer I<sub>2</sub> par l'équation A2-R33 et une probabilité inférieure à 10% de former I par l'équation A4-R6 :



La proportion de IONO<sub>2</sub> qui reste sous forme de produit n'est pas visible sur ce type de schéma. Les réactifs sont indiqués sur les flèches et les produits par des flèches sortantes.

Lorsqu'une partie de l'espèce qui est consommée est reformée par une équation inverse, il est nécessaire de déterminer le sens favorisé. Pour ce faire, on calcule la quantité de masse formée ou disparue de l'espèce considérée dans cette réaction afin de recalculer les pourcentages de l'ensemble des réactions où l'espèce est consommée. Par exemple, la masse de IONO<sub>2</sub> formée par la réaction entre IO et NO<sub>2</sub> est supérieure à la masse de IONO<sub>2</sub> détruite par la photolyse, donc la flèche sera dans le sens d'une formation de IONO<sub>2</sub> :



A2-R78

### V.1.5. Regroupement des espèces organiques en format IRACM

Pour construire le mécanisme organique iodé, nous nous sommes basés sur les classes du mécanisme RACM développé par (Stockwell et al., 1997). La construction du mécanisme IRACM est détaillée dans le paragraphe III. Le mécanisme RACM regroupe les COV non méthaniques en catégories basées sur leur réactivité avec le radical OH.

Par exemple, la catégorie RACM nommée HC3 contient tous les alcanes, alcools, esters et alcynes qui réagissent avec OH avec une constante de vitesse inférieure à  $3,4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à température et pression standard. On retrouve dans cette catégorie des espèces à 1 (comme le méthanol), 2 (comme l'éthanol), 3 (comme le propane), 4 carbones (comme le butane).

De ce fait, les dérivées iodées du méthanol (CH<sub>2</sub>IOH) et du propane (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I) ont été placés dans la même catégorie IRACM. La figure III-6 présente la réactivité de CH<sub>3</sub>I du test WDL-CH<sub>3</sub>I écrit en catégorie IRACM.

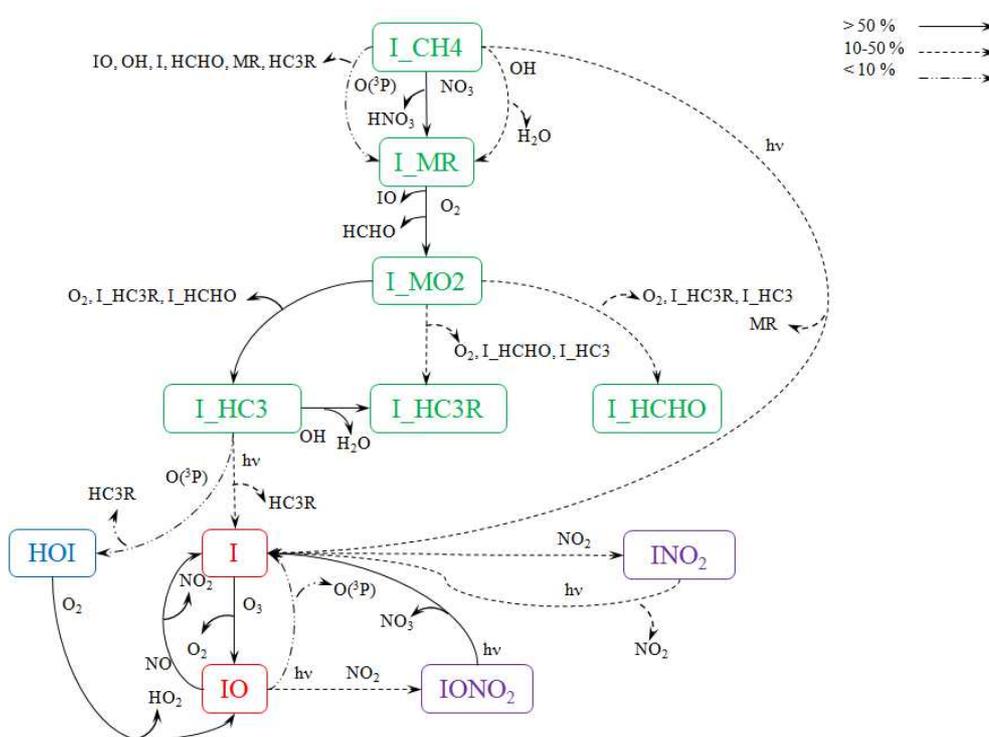
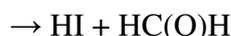
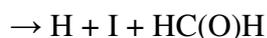


Figure III-6 : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel de l'iode suite à une injection de 1,96 ppt de CH<sub>3</sub>I à 7h le 1 janvier 2013 (Test WDL-CH<sub>3</sub>I) écrit avec les espèces IRACM.





Le radical  $\text{CH}_2\text{I}$  se décompose alors suivant les réactions suivantes :



Le radical  $\text{CH}_2\text{IO}_2$  formé se décompose suivant la réaction globale suivante :



A notre connaissance, la réactivité de  $\text{CH}_2\text{IOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{IO}$  et  $\text{CHI}(\text{O})$  n'a pas été étudiée dans la littérature. De ce fait, nous avons étudié par chimie théorique la réaction entre  $\text{CH}_2\text{IOH}$  et  $\text{OH}$  (voir chapitre IV).

Dans nos simulations, nous n'injectons que du  $\text{CH}_3\text{I}$  qui possède un seul carbone. Il n'y a pas à notre connaissance de réactions entre  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_2\text{I}$ ,  $\text{CH}_2\text{IO}_2$  avec les COV de l'atmosphère, ni de réaction entre eux. Rigoureusement, nous n'obtenons que des composés iodés avec un seul carbone.

Par ailleurs, il est connu que l'iodopropane  $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$  se détruit par photolyse, par réaction avec  $\text{OH}$  et par réaction avec  $\text{O}({}^3\text{P})$  :



On met ainsi en valeur une limite du modèle du regroupement par famille. Cependant, comme nous avons choisi d'utiliser un modèle global RACM pour la qualité de l'air, nous avons besoin de faire un lien entre le mécanisme de l'iode et le mécanisme de qualité de l'air.

## V.2. Consommation de l'espèce injectée

### V.2.1. Impact de la nature de l'injection

Les figures III-8 et III-9 présentent les spéciations massiques en iode (I) obtenues pour les tests WDM-I<sub>2</sub> et WDM-CH<sub>3</sub>I. En comparant ces tests, on observe que la quantité de I<sub>2</sub> (I\_INORG., figure III-8) décroît beaucoup plus rapidement que celle de CH<sub>3</sub>I (ORGA., figure III-9). En effet, à midi, 5 heures après l'injection, on observe que 57% de I<sub>2</sub> (I\_INORG.) a réagi contre seulement 1% de CH<sub>3</sub>I (ORGA.) ce qui démontre que I<sub>2</sub> est plus réactif que CH<sub>3</sub>I

dans l'atmosphère dans les mêmes conditions. Nous obtenons les mêmes résultats pour l'ensemble des injections réalisées à faibles et moyennes concentrations, c'est-à-dire les tests WDL-I<sub>2</sub>/WDL-CH<sub>3</sub>I, SDL-I<sub>2</sub>/SDL-CH<sub>3</sub>I, SDM-I<sub>2</sub>/SDM-CH<sub>3</sub>I, WNL-I<sub>2</sub>/WNL-CH<sub>3</sub>I, WNM-I<sub>2</sub>/WNM-CH<sub>3</sub>I, WNH-I<sub>2</sub>/WNH-CH<sub>3</sub>I, SNL-I<sub>2</sub>/SNL-CH<sub>3</sub>I, SNM-I<sub>2</sub>/SNM-CH<sub>3</sub>I.

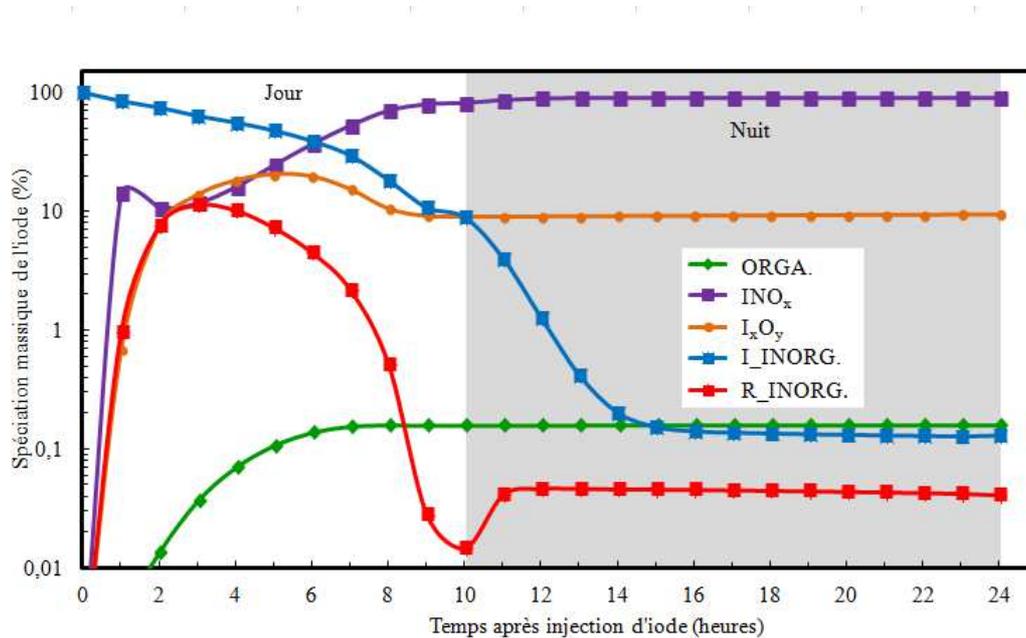


Figure III-8 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 98 ppt de I<sub>2</sub> à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDM-I<sub>2</sub>).

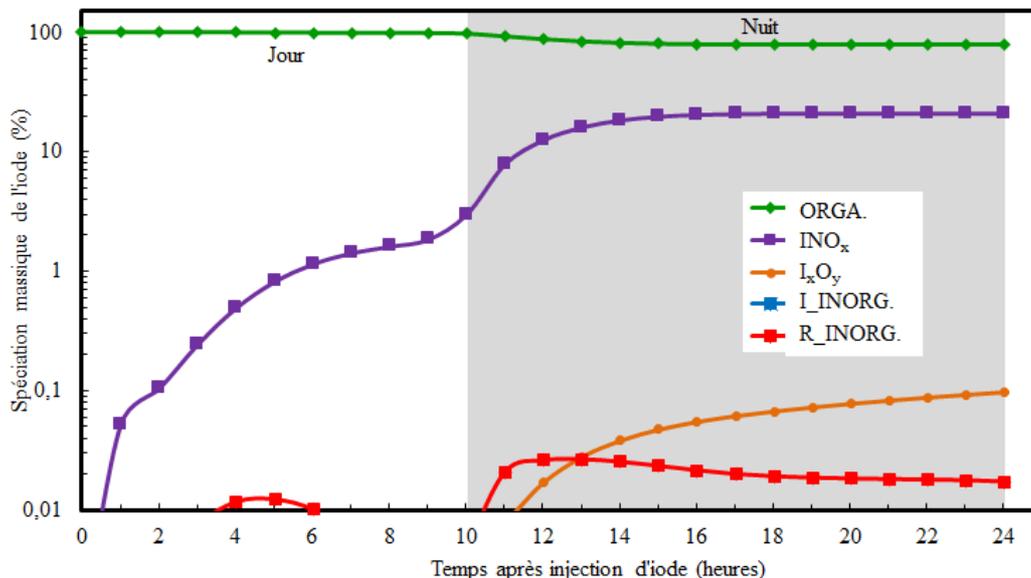


Figure III-9 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 196 ppt de CH<sub>3</sub>I à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDM-CH<sub>3</sub>I).

Concernant les fortes injections, les figures III-10 et III-11 présentent les spéciations obtenues pour les tests WDH-I<sub>2</sub> et WDH-CH<sub>3</sub>I. La concentration des espèces iodées injectées

est en excès par rapport à celle des polluants atmosphériques ( $O_3$ ,  $NO_x$ , COV, etc.), leur consommation est donc faible sur la période modélisée (24 heures). Il reste 86 et 97% de  $I_2$  et  $CH_3I$  respectivement, après 24 heures de simulation. En comparant deux à deux tous les tests pour des injections fortes, c'est-à-dire les tests WNH- $I_2$ /WNH- $CH_3I$ , SDH- $I_2$ /SDH- $CH_3I$  et SNH- $I_2$ /SNH- $CH_3I$ , on obtient les mêmes résultats.

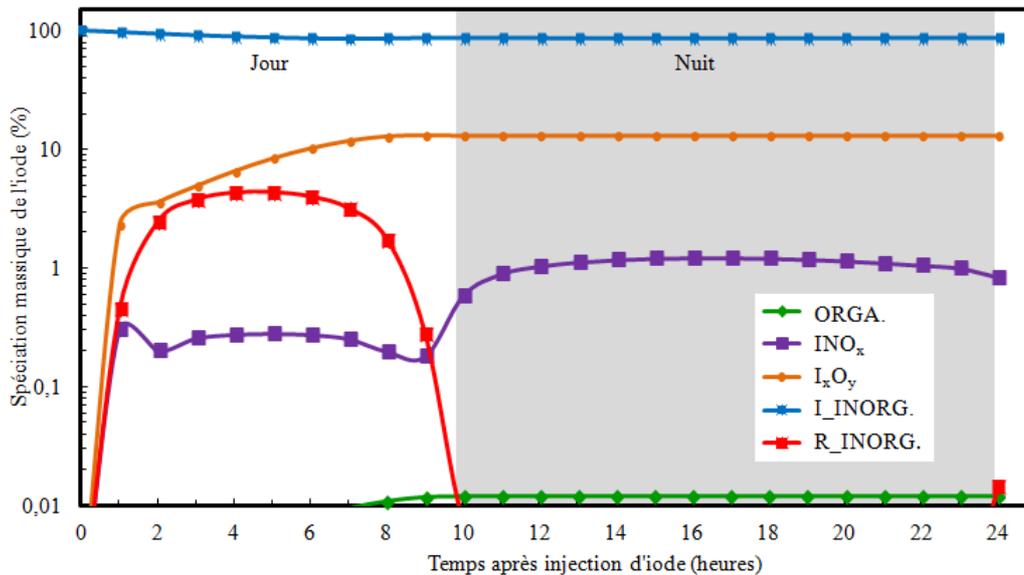


Figure III-10 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 9800 ppt de  $I_2$  à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDH- $I_2$ ).

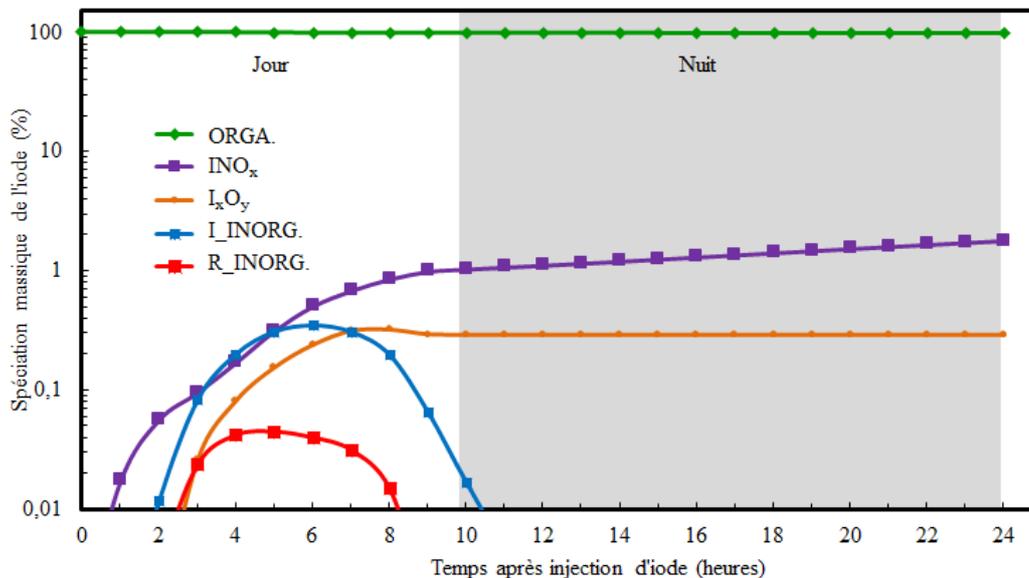


Figure III-11 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 19600 ppt de  $CH_3I$  à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDH- $CH_3I$ ).

### V.2.2. Impact de la quantité injectée

Les figures III-12, III-13 et III-14 présentent les résultats obtenus pour les tests WDL-I<sub>2</sub>, WDM-I<sub>2</sub> et WDH-I<sub>2</sub> respectivement pour lesquels on augmente graduellement d'un facteur 100 la quantité d'iode injectée. On vérifie bien que plus la quantité d'iode est forte, plus il faut de temps pour que l'ensemble de l'iode injecté ait réagi. On retrouve ces résultats pour l'ensemble des tests effectués, c'est-à-dire en comparant les tests WNL-I<sub>2</sub>, WNM-I<sub>2</sub> et WNH-I<sub>2</sub>; SDL-I<sub>2</sub>, SDM-I<sub>2</sub> et SDH-I<sub>2</sub>; SNL-I<sub>2</sub>, SNM-I<sub>2</sub> et SNH-I<sub>2</sub>; WDL-CH<sub>3</sub>I, WDM-CH<sub>3</sub>I et WDH-CH<sub>3</sub>I; WNL-CH<sub>3</sub>I, WNM-CH<sub>3</sub>I, WNH-CH<sub>3</sub>I; SDL-CH<sub>3</sub>I, SDM-CH<sub>3</sub>I, SDH-CH<sub>3</sub>I; SNL-CH<sub>3</sub>I, SNM-CH<sub>3</sub>I et SNH-CH<sub>3</sub>I.

On observe également une modification des spéciations par famille : les tests avec une injection faible et moyenne formeront principalement des INO<sub>x</sub> et les tests avec une injection forte, principalement des I<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, ces phénomènes seront décrits en détail dans la suite du chapitre. Dans le cas où les espèces iodées sont en excès, les polluants atmosphériques (O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>) sont fortement consommés tout particulièrement en ce qui concerne les NO<sub>x</sub> qui entraîne une production plus rapide des INO<sub>x</sub> et pour O<sub>3</sub> une production de I<sub>x</sub>O<sub>y</sub> plus importante.

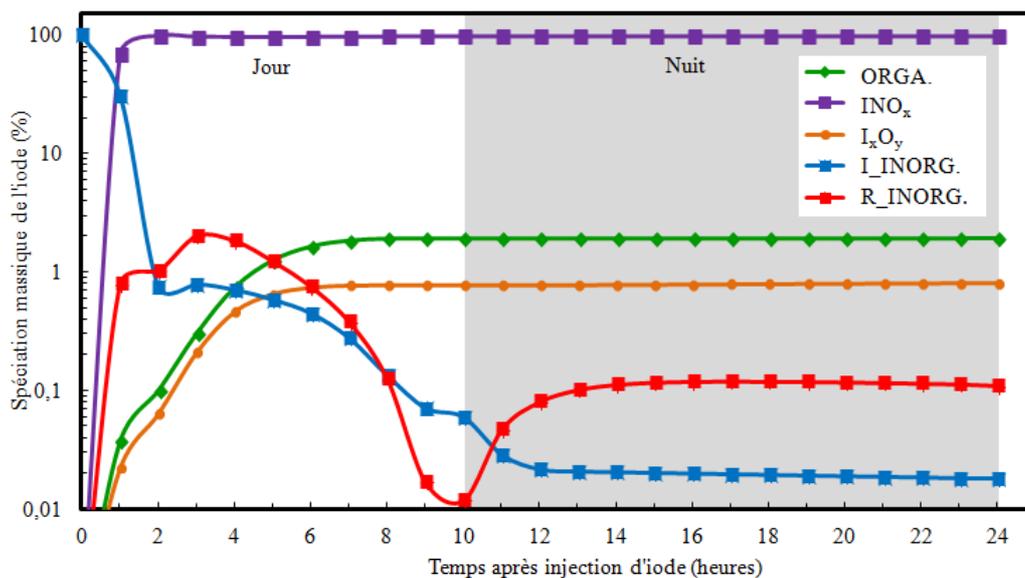


Figure III-12 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 0,98 ppt de I<sub>2</sub> à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDL-I<sub>2</sub>).

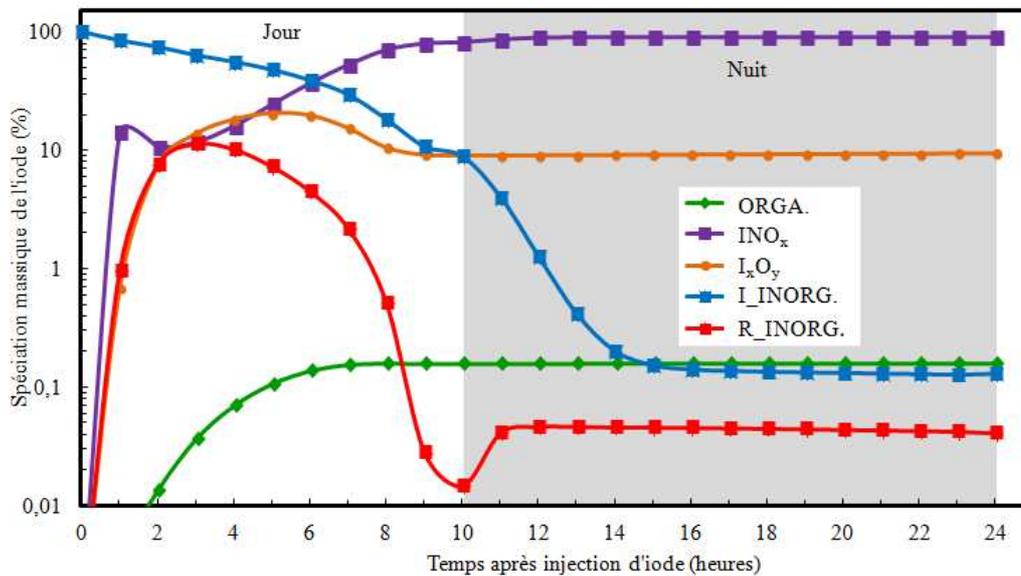


Figure III-13 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 98 ppt de I<sub>2</sub> à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDM-I<sub>2</sub>).

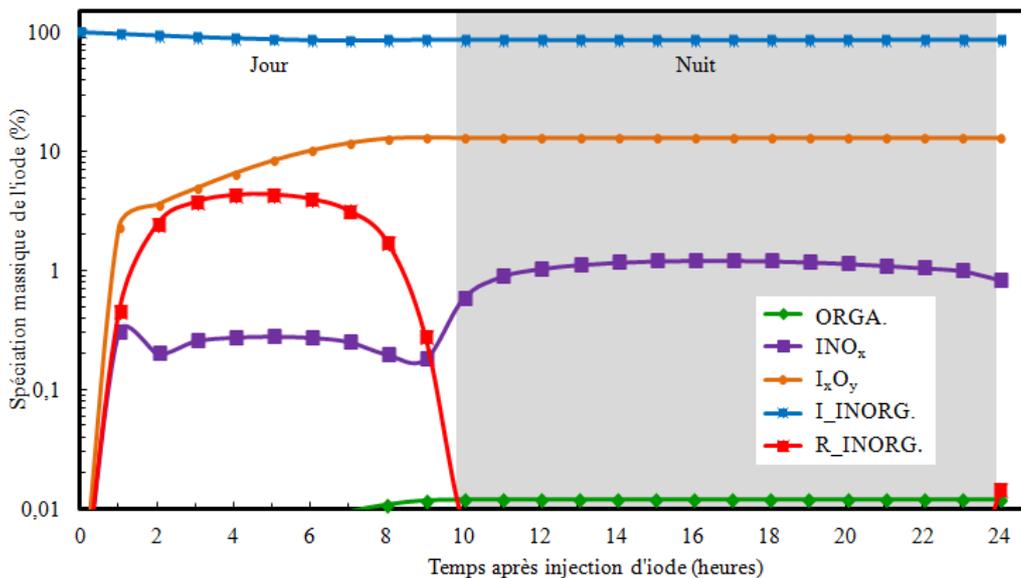


Figure III-14 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 9800 ppt de I<sub>2</sub> à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDH-I<sub>2</sub>).

### V.2.3. Impact de la saison d'injection

Les figures III-15 et III-16 présentent les résultats obtenus pour les tests WDM-I<sub>2</sub> et SDM-I<sub>2</sub>. On remarque que l'espèce injectée réagit plus vite en été qu'en hiver (forte décroissance après l'injection). Cette constatation est également valable pour l'ensemble des tests, c'est-à-dire en comparant à la fois les tests où I<sub>2</sub> est injecté (WDL-I<sub>2</sub>/SDL-I<sub>2</sub>, WDH-I<sub>2</sub>/SDH-I<sub>2</sub>, WNL-

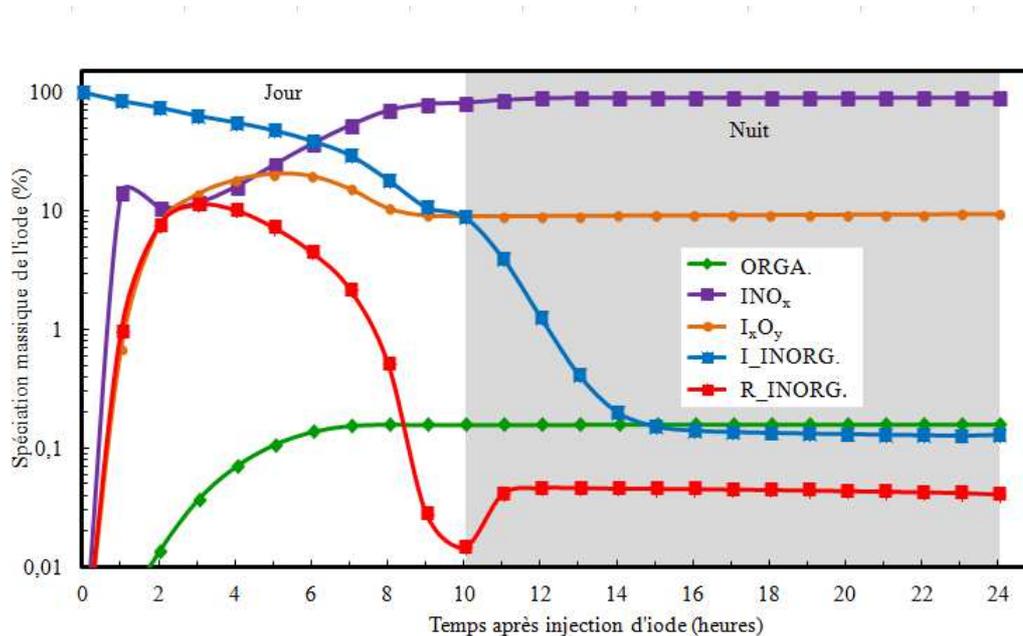
## Chapitre III - Modélisation 0D

$I_2$ /SNL- $I_2$ , WNM- $I_2$ /SNM- $I_2$ , WNH- $I_2$ /SNH- $I_2$ ) et certains tests où  $CH_3I$  est injecté (WDM- $CH_3I$ /SDM- $CH_3I$ , WDH- $CH_3I$ /SDH- $CH_3I$ , WNL- $CH_3I$ /SNL- $CH_3I$ , WNM- $CH_3I$ /SNM- $CH_3I$  et WNH- $CH_3I$ /SNH- $CH_3I$ ). Le [tableau III-8](#) présente les valeurs des constantes de photolyse calculées à midi à Dunkerque ( $51^\circ 2' N$ ,  $2^\circ 22' E$ ) pour  $I_2$  et  $CH_3I$ .

**Tableau III-8** : Réactions de photolyse de  $I_2$  et  $CH_3I$  ainsi que les constantes associées calculées à midi à Dunkerque.

Réaction	$J_{\text{été}} (s^{-1})$	$J_{\text{hiver}} (s^{-1})$
$I_2 + h\nu \rightarrow 2 I$	$6,24 \cdot 10^{-2}$	$3,05 \cdot 10^{-2}$
$CH_3I + h\nu \rightarrow I + CH_3$	$5,80 \cdot 10^{-6}$	$8,57 \cdot 10^{-7}$

Les valeurs des constantes de photolyse sont beaucoup plus élevées en été qu'en hiver, ce qui explique la décroissance plus rapide de l'espèce injectée en été qu'en hiver.



**Figure III-15** : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 98 ppt de  $I_2$  à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDM- $I_2$ ).

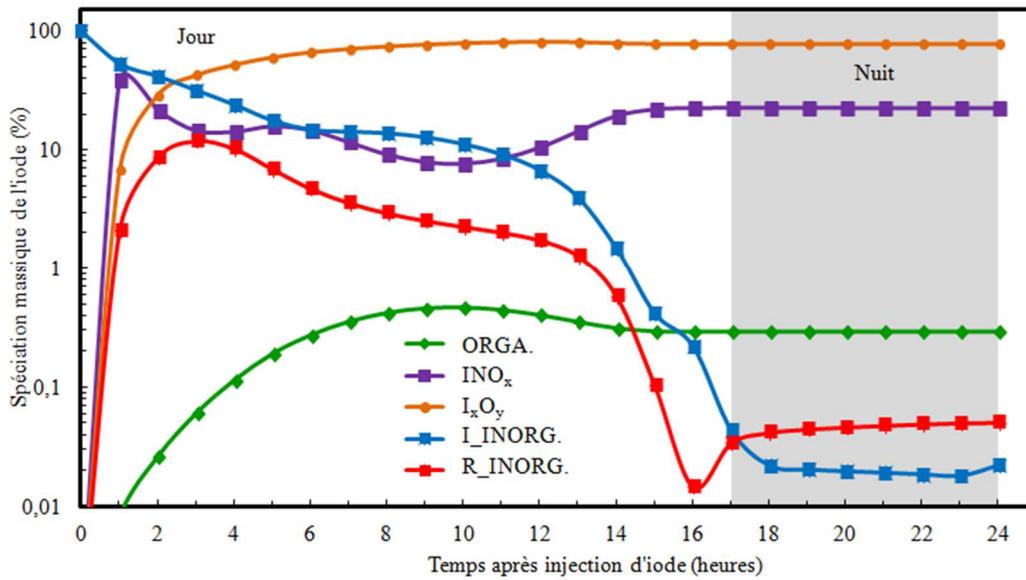


Figure III-16 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 196 ppt de I<sub>2</sub> à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test SDM-I<sub>2</sub>).

On observe un comportement différent pour les tests WDL-CH<sub>3</sub>I/SDL-CH<sub>3</sub>I comme le montre les figures III-17 et III-18. On constate que la quantité de CH<sub>3</sub>I consommée est la même pour les deux saisons. Contrairement à I<sub>2</sub>, il semble que la photolyse ne soit pas la réaction principale d'initiation du cycle de consommation du CH<sub>3</sub>I.

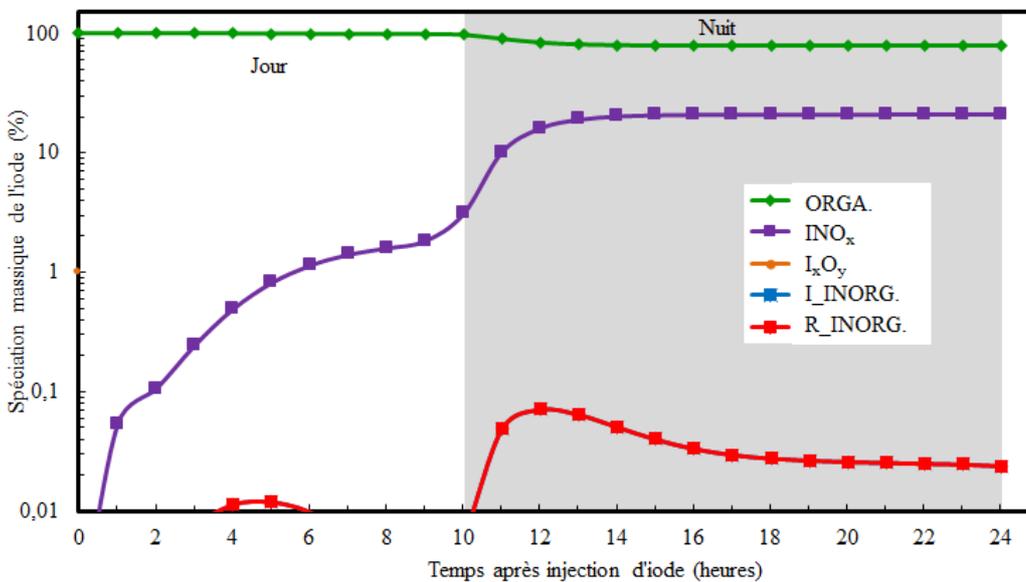


Figure III-17 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 1,96 ppt de CH<sub>3</sub>I à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDL-CH<sub>3</sub>I).

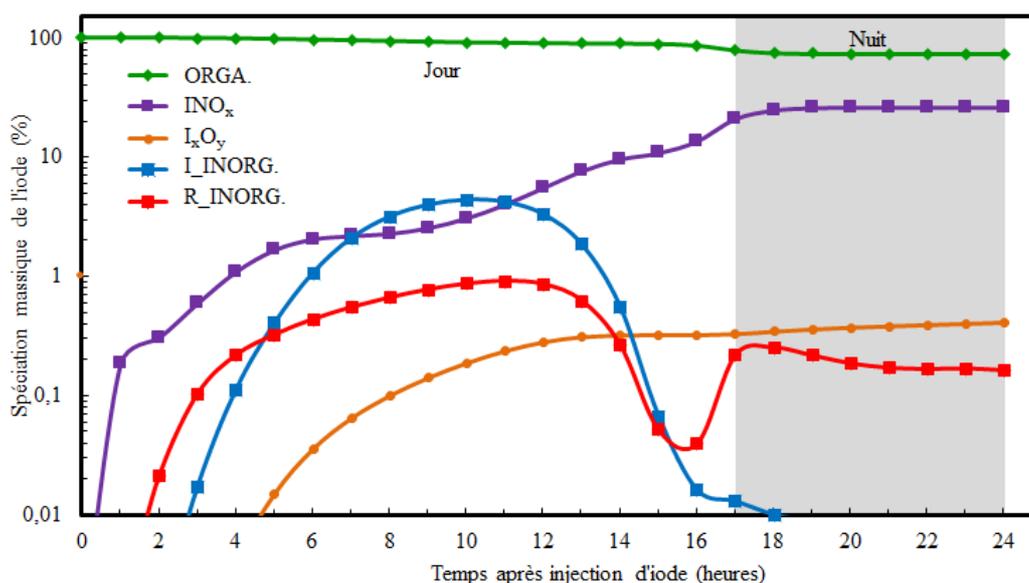


Figure III-18 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 196 ppt de CH<sub>3</sub>I à 4h le 8 août 2013 (Test SDL-CH<sub>3</sub>I).

### V.2.4. Conclusion

Pour une injection faible ou moyenne, les espèces injectées sont entièrement consommées au bout de 24 heures. On note cependant que I<sub>2</sub> réagit plus rapidement que CH<sub>3</sub>I, on confirme donc que la réactivité de I<sub>2</sub> est plus importante que la réactivité de CH<sub>3</sub>I.

Pour une injection forte, on observe que les espèces injectées restent majoritaires dans le système. Comme elles sont en excès, la concentration de l'espèce injectée ne varie pas mais elle consomme toutes les autres par ordre de priorité. Une telle quantité d'iode perturbe fortement la qualité de l'air environnant. En effet, on observe localement une consommation complète des espèces de qualité de l'air (O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>). On remarque également que l'espèce injectée se consomme plus rapidement en été qu'en hiver tout particulièrement pour I<sub>2</sub>. Cette constatation n'est cependant pas valable pour les injections de CH<sub>3</sub>I faibles le jour.

## V.3. Formation et spéciation des nitroxydes d'iode

Les nitroxydes d'iode considérés sont INO, INO<sub>2</sub> et IONO<sub>2</sub>. Les espèces dont les quantités sont inférieures à 0,01% ne sont pas représentées sur les graphiques. Nous étudierons dans ce paragraphe la nature de l'injection, la quantité injectée, l'influence de la saison et de l'heure d'injection.

### V.3.1. Impact de la nature de l'injection

Dans cette partie, nous traiterons exclusivement la formation et la spéciation des nitroxydes d'iode. Les figures III-19 et III-20 présentent la spéciation obtenue par famille pour les tests WDL-I<sub>2</sub> et WDL-CH<sub>3</sub>I. On peut constater que les INO<sub>x</sub> (courbe violette) sont formés en quantité plus importante pour une injection de I<sub>2</sub> (figure III-19) que pour CH<sub>3</sub>I (figure III-20). A minuit, 17 heures après l'injection, on a respectivement 97 et 21% de nitroxydes d'iode formés à partir de l'injection de I<sub>2</sub> et de CH<sub>3</sub>I. En comparant les résultats,

on constate que la nature de l'espèce injectée a également de l'influence sur leur vitesse de formation. Ils se forment plus rapidement lors d'une injection de  $I_2$  (20% de  $INO_x$  obtenu en moins d'une heure pour  $I_2$  contre 14 heures pour  $CH_3I$ ). Ces constatations sont également valables en comparant l'ensemble des tests.

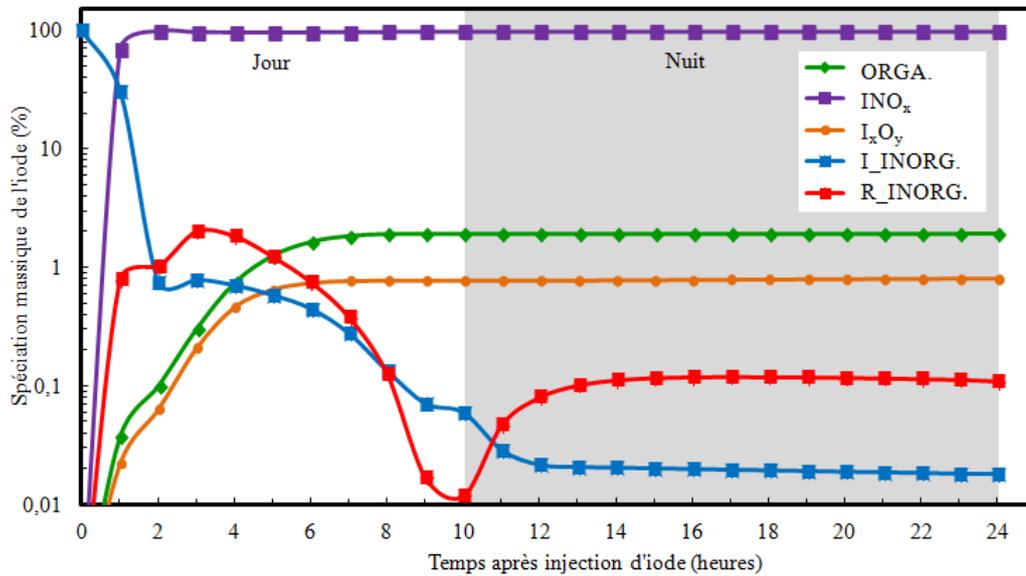


Figure III-19 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 0,98 ppt de  $I_2$  à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (WDL- $I_2$ ).

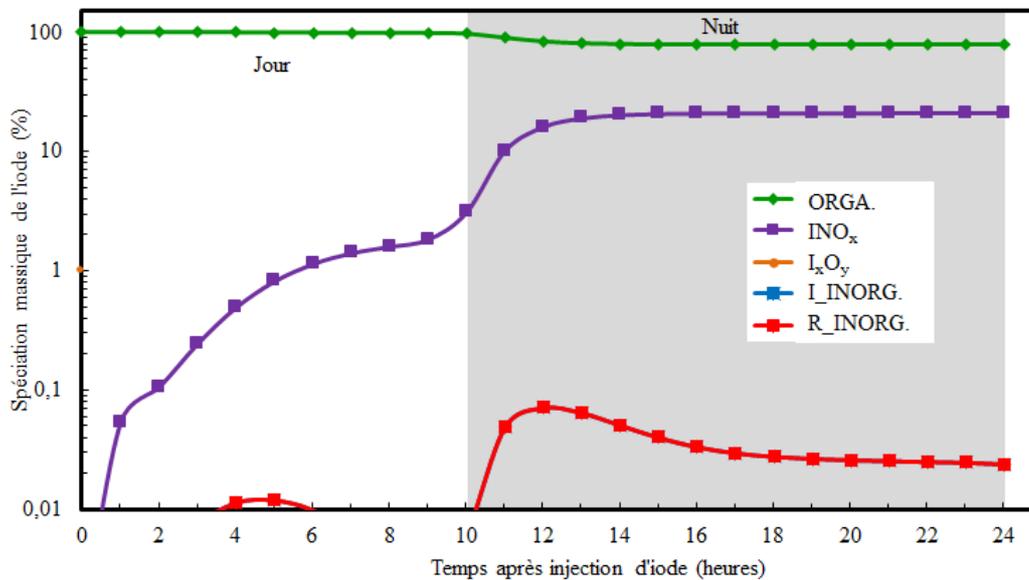


Figure III-20 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 1,96 ppt de  $CH_3I$  à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (WDL- $CH_3I$ ).

La formation plus lente des nitroxydes d'iode à partir de  $CH_3I$  peut s'expliquer par les schémas réactionnels présentés sur les figures III-21 et III-22. On observe que la formation

## Chapitre III - Modélisation 0D

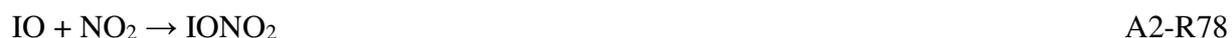
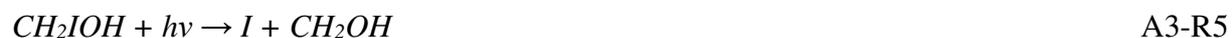
---

des nitroxydes d'iode à partir de CH<sub>3</sub>I peut se produire selon deux chemins réactionnels présentés ci-dessous (les étapes présumées sont écrites en italique) :

Chemin réactionnel 1 – 3 étapes réactionnelles :



Chemin réactionnel 2 – 6 étapes réactionnelles :



On observe que la formation des nitroxydes d'iode à partir de I<sub>2</sub> passe par trois étapes réactionnelles présentées ci-dessous :



Les deux chemins réactionnels empruntés sont limités par la photolyse des espèces organiques (CH<sub>3</sub>I, CH<sub>2</sub>IOH) qui sont plus lentes que la photolyse de I<sub>2</sub> ([tableau III-8](#)). La formation des INO<sub>x</sub> à partir de CH<sub>3</sub>I sera donc fortement ralentie.

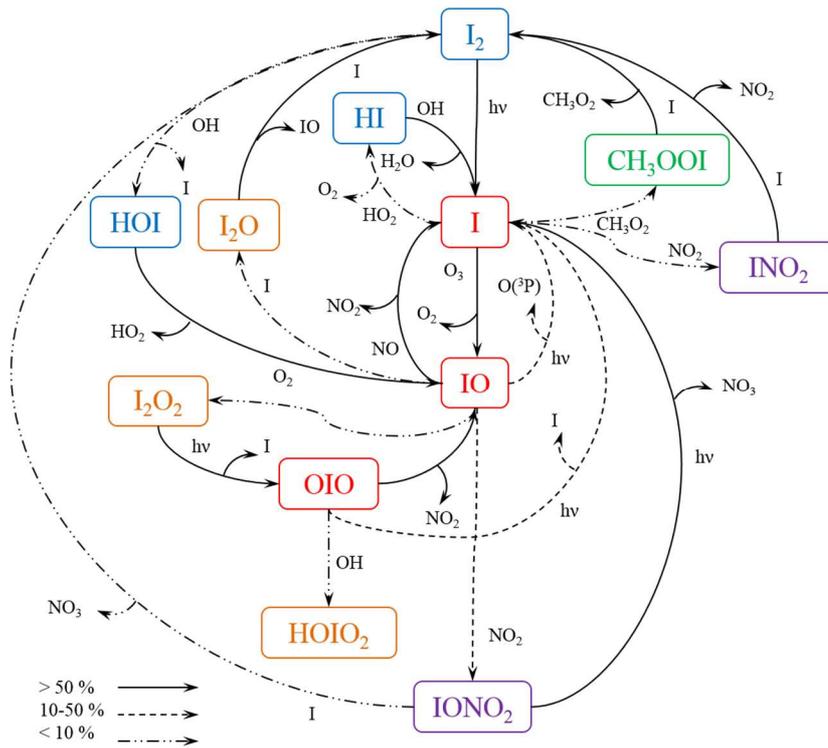


Figure III-21 : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel de l'iode suite à une injection de 0,98 ppt de  $I_2$  à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDL- $I_2$ ).

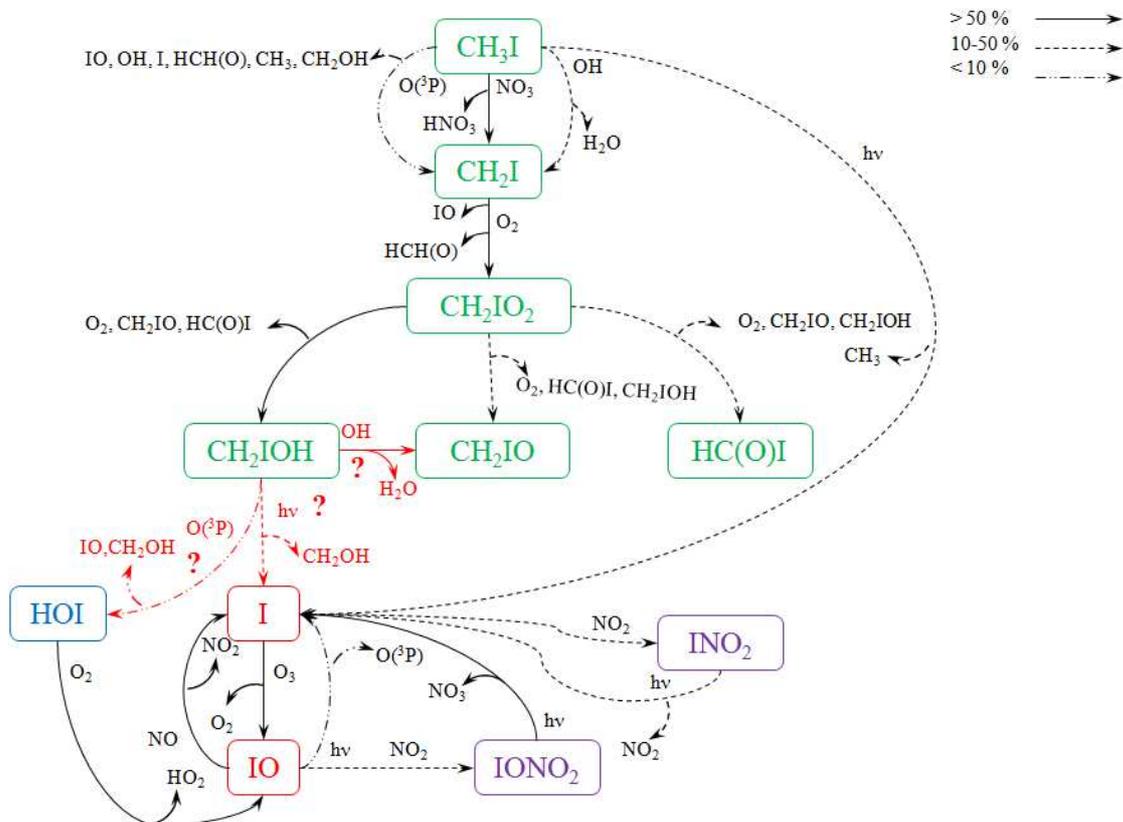


Figure III-22 : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel de l'iode suite à une injection de 1,96 ppt de  $CH_3I$  à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDL- $CH_3I$ ).

## Chapitre III - Modélisation 0D

La spéciation par espèce des nitroxydes d'iode est étudiée en détail par la suite. La spéciation obtenue pour les tests WDL-I<sub>2</sub> et WDL-CH<sub>3</sub>I est présentée sur les figures III-23 et III-24. IONO<sub>2</sub> est l'espèce majoritairement formée pour les injections faibles dans les deux cas. Pour les injections faibles de I<sub>2</sub>, l'intégralité de l'iode injectée sera sous forme de IONO<sub>2</sub>. Cette constatation est aussi valable pour les tests WNL-I<sub>2</sub>, SDL-I<sub>2</sub> et SNL-I<sub>2</sub>. Pour une injection de CH<sub>3</sub>I, environ 25% de l'iode sera sous forme de IONO<sub>2</sub> (les autres 75% resteront sous forme organique). Cette constatation est aussi valable pour les tests WNL-CH<sub>3</sub>I, SDL-CH<sub>3</sub>I et SNL-CH<sub>3</sub>I.

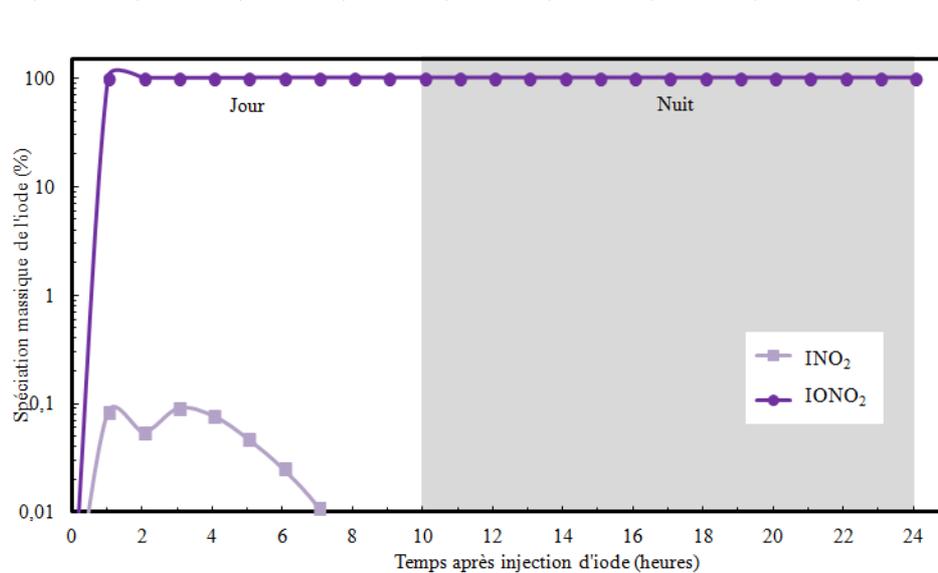


Figure III-23 : Evolution de la spéciation massique des espèces INO<sub>2</sub> et IONO<sub>2</sub> normalisées par rapport à la concentration totale des INO<sub>x</sub> en fonction du temps suite à une injection de 0,98 ppt de I<sub>2</sub> à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDL-I<sub>2</sub>).

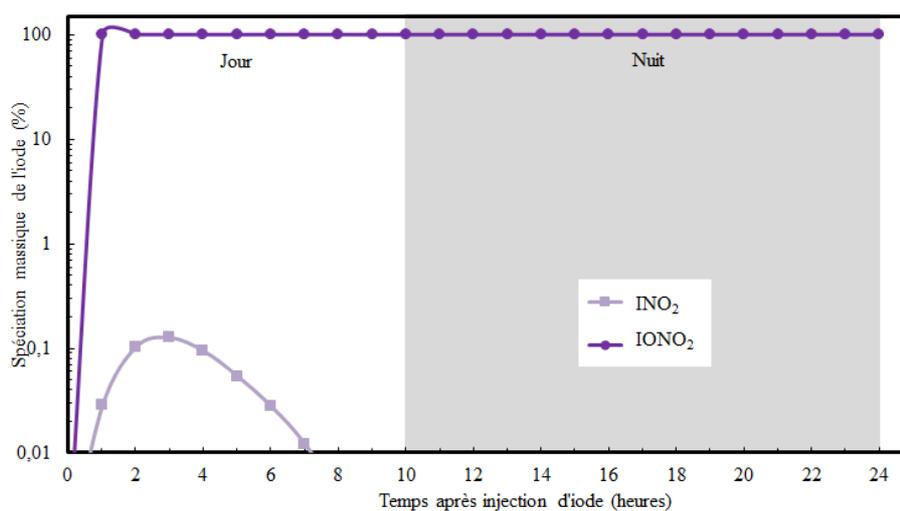


Figure III-24 : Evolution de la spéciation massique des espèces INO<sub>2</sub> et IONO<sub>2</sub> normalisées par rapport à la concentration totale des INO<sub>x</sub> en fonction du temps suite à une injection de 1,96 ppt de CH<sub>3</sub>I à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDL-CH<sub>3</sub>I).

Dans le cas des injections moyennes (figures III-25 et III-26) et fortes, on observe des tendances différentes au niveau de la spéciation massique de l'iode par espèce pour les nitroxydes d'iode. On constate que le pic de  $\text{INO}_2$  présent la journée est plus important pour une injection de  $\text{I}_2$  (5% au maximum) que pour une injection de  $\text{CH}_3\text{I}$  (1,1% au maximum). On retrouve ces tendances pour l'ensemble des tests effectués avec une injection moyenne ou forte, c'est-à-dire en comparant deux à deux les tests  $\text{WDH-I}_2/\text{WDH-CH}_3\text{I}$ ,  $\text{WNM-I}_2/\text{WNM-CH}_3\text{I}$ ,  $\text{WNH-I}_2/\text{WNH-CH}_3\text{I}$ ,  $\text{SDM-I}_2/\text{SDM-CH}_3\text{I}$ ,  $\text{SDH-I}_2/\text{SDH-CH}_3\text{I}$ ,  $\text{SNM-I}_2/\text{SNM-CH}_3\text{I}$  et  $\text{SNH-I}_2/\text{SNH-CH}_3\text{I}$ .

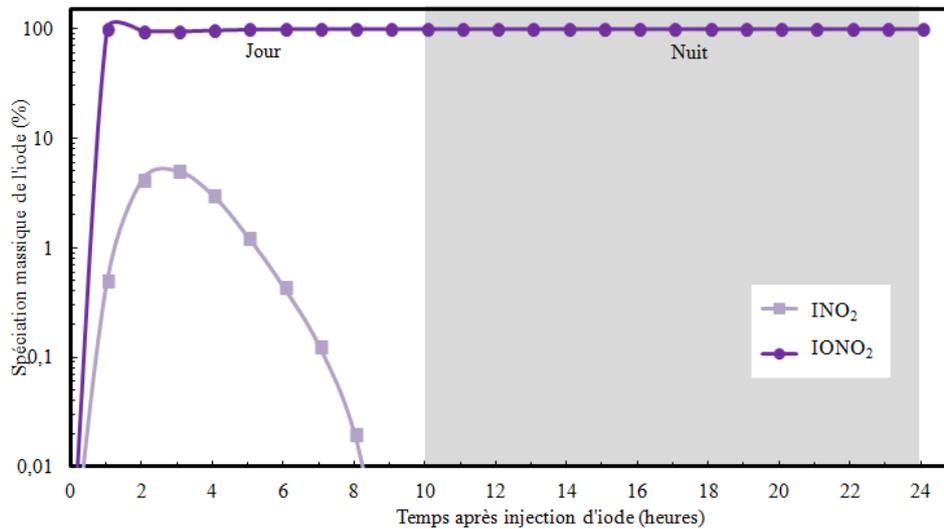


Figure III-25 : Evolution de la spéciation massique des espèces  $\text{INO}_2$  et  $\text{IONO}_2$  normalisées par rapport à la concentration totale des  $\text{INO}_x$  en fonction du temps suite à une injection de 98 ppt de  $\text{I}_2$  à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDM- $\text{I}_2$ ).

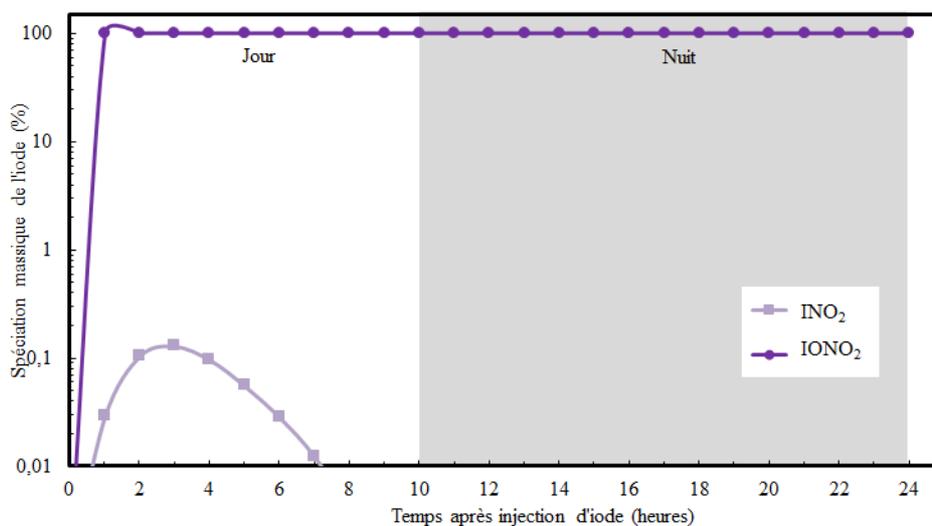


Figure III-26 : Evolution de la spéciation massique des espèces  $\text{INO}_2$  et  $\text{IONO}_2$  normalisées par rapport à la concentration totale des  $\text{INO}_x$  en fonction du temps suite à une injection de 196 ppt de  $\text{CH}_3\text{I}$  à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDM- $\text{CH}_3\text{I}$ ).

### V.3.2. Impact de la quantité injectée

Nous allons maintenant analyser l'impact de la quantité injectée de  $I_2$  ou  $CH_3I$  sur la formation des  $INO_x$ . Les résultats des tests WDL- $I_2$ , WDM- $I_2$  et WDH- $I_2$  sont présentés sur les figures III-27, III-28 et III-29, respectivement.

Pour des injections faibles et moyennes en hiver à la fois pour une injection de  $I_2$  (tests WDL- $I_2$ , WDM- $I_2$ , WNL- $I_2$ , WNM- $I_2$ , SDL- $I_2$  et SNL- $I_2$ ) et pour une injection de  $CH_3I$  (tests WDL- $CH_3I$ , WDM- $CH_3I$ , WNL- $CH_3I$ , WNM- $CH_3I$ , SDL- $CH_3I$  et SNL- $CH_3I$ ), les nitroxydes d'iode sont les espèces majoritairement produites dans le système. On remarque que la proportion massique de nitroxyde d'iode formée est d'autant plus grande que l'injection est faible. En hiver, pour une injection faible, l'iode injectée se trouve entièrement sous forme de nitroxydes d'iode au bout d'une heure (courbe violette de la figure III-27), pour une injection moyenne, au bout de 10 heures (courbe violette de la figure III-28). Pour une injection forte, 1% de l'iode injecté se trouve sous forme de  $INO_x$  au bout de 10 heures (courbe violette de la figure III-29). On obtient les mêmes tendances pour l'ensemble des tests où  $I_2$  est injecté, c'est-à-dire en comparant les tests WNL- $I_2$ /WNM- $I_2$ /WNH- $I_2$  ; SDL- $I_2$ /SDM- $I_2$ /SDH- $I_2$  ; SNL- $I_2$ /SNM- $I_2$ /SNH- $I_2$ .

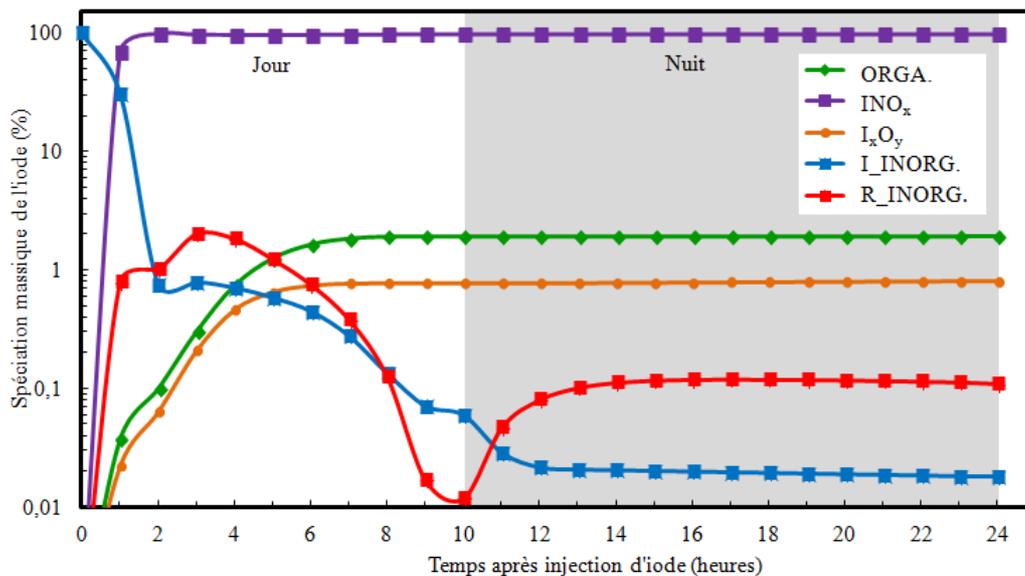


Figure III-27 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 0,98 ppt de  $I_2$  à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDL- $I_2$ ).

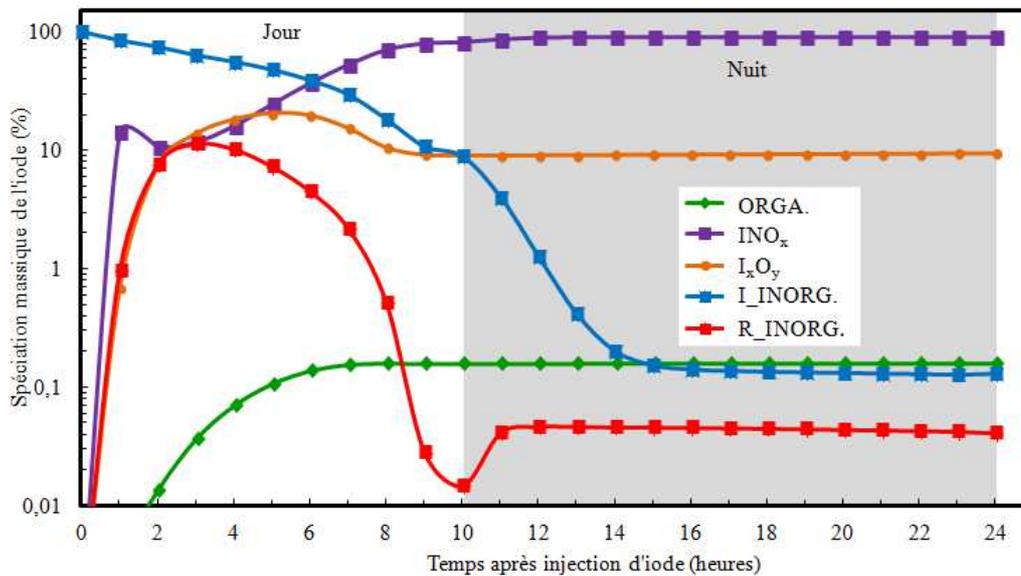


Figure III-28 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 98 ppt de I<sub>2</sub> à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDM-I<sub>2</sub>).

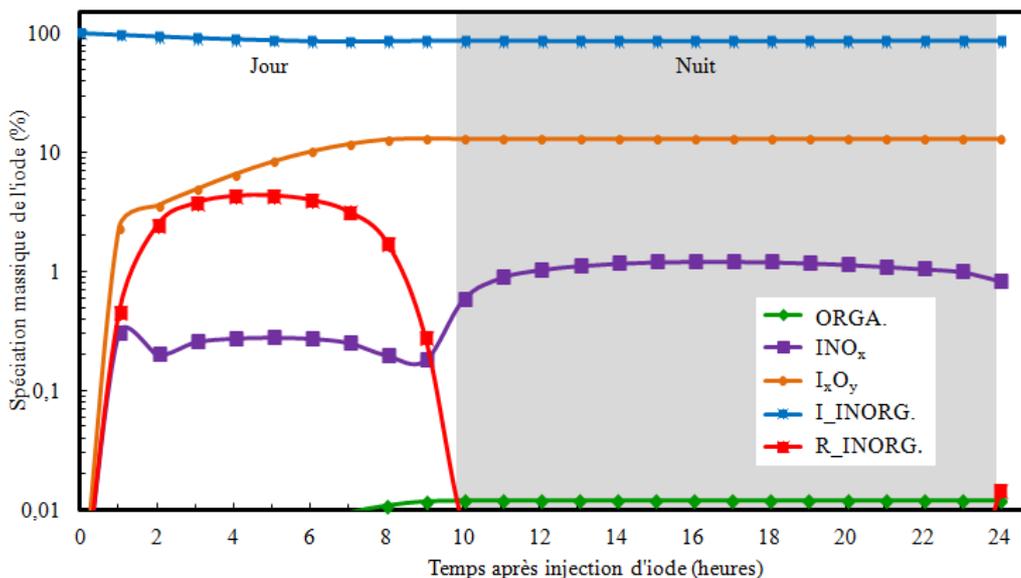


Figure III-29 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 9800 ppt de I<sub>2</sub> à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDH-I<sub>2</sub>).

La spéciation des nitroxydes d'iode obtenue pour des injections de I<sub>2</sub> faibles, moyennes et fortes sont présentées ci-après. Les figures III-30, III-31 et III-32 présentent la spéciation massique des nitroxydes d'iode pour les tests WDL-I<sub>2</sub>, WDM-I<sub>2</sub> et WDH-I<sub>2</sub>. Les nitroxydes d'iode formés sont INO<sub>2</sub> et IONO<sub>2</sub>.

Pour des injections faibles et moyennes (figures II-30 et II-31), IONO<sub>2</sub> est le produit majoritairement formé quelle que soit l'heure de la journée. La nuit, c'est le seul nitroxyde

d'iode présent. On observe une formation très faible de  $\text{INO}_2$  uniquement la journée (au maximum, 0,05% pour une injection faible et 1% pour une injection moyenne). Pour une injection forte,  $\text{IONO}_2$  est majoritaire la nuit et  $\text{INO}_2$  la journée (figure III-30). Cela s'explique par le fait que  $\text{I}_2$  forme beaucoup d'atomes d'iode par photolyse, cet atome d'iode va ensuite réagir avec  $\text{NO}_2$  pour former  $\text{INO}_2$ . On observe les mêmes constatations pour l'ensemble des comparaisons où  $\text{I}_2$  est injecté quelle que soit l'heure de la journée et où  $\text{CH}_3\text{I}$  est injecté la nuit (entre les tests WNL- $\text{I}_2$ , WNM- $\text{I}_2$  et WNH- $\text{I}_2$  ; WNL- $\text{CH}_3\text{I}$ , WNM- $\text{CH}_3\text{I}$  et WNH- $\text{CH}_3\text{I}$  ; SDL- $\text{I}_2$ , SDM- $\text{I}_2$  et SDH- $\text{I}_2$  ; SNL- $\text{I}_2$ , SNM- $\text{I}_2$  et SNH- $\text{I}_2$  ; SNL- $\text{CH}_3\text{I}$  ; SNM- $\text{CH}_3\text{I}$  et SNH- $\text{CH}_3\text{I}$ ).

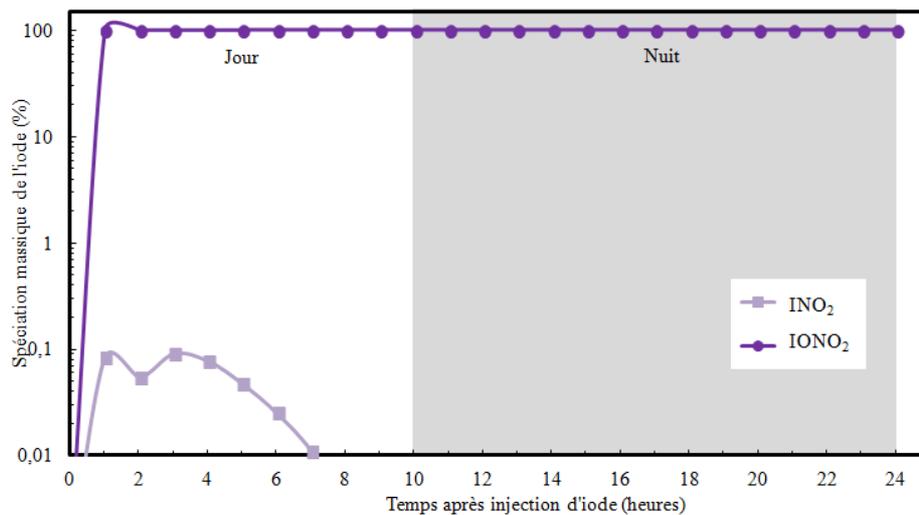


Figure III-30 : Evolution de la spéciation massique des espèces  $\text{INO}_2$  et  $\text{IONO}_2$  normalisée par rapport à la concentration totale des  $\text{INO}_x$  en fonction du temps suite à une injection de 0,98 ppt de  $\text{I}_2$  à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDL- $\text{I}_2$ ).

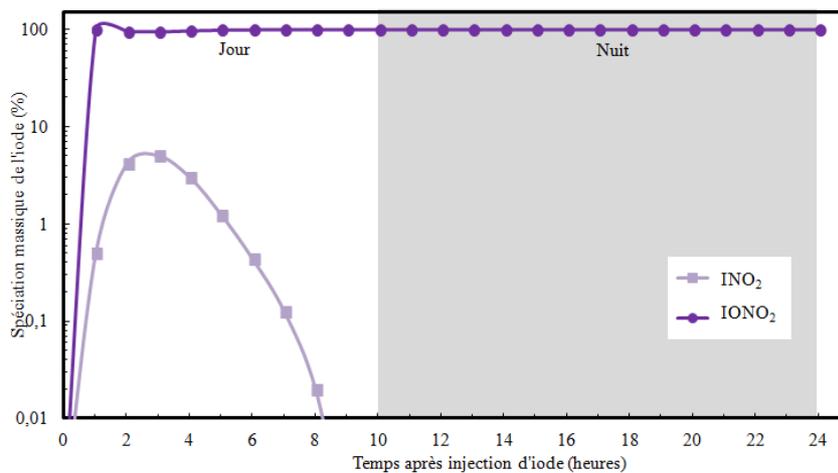


Figure III-31 : Evolution de la spéciation massique des espèces  $\text{INO}_2$  et  $\text{IONO}_2$  normalisée par rapport à la concentration totale des  $\text{INO}_x$  en fonction du temps suite à une injection de 98 ppt de  $\text{I}_2$  à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDM- $\text{I}_2$ ).

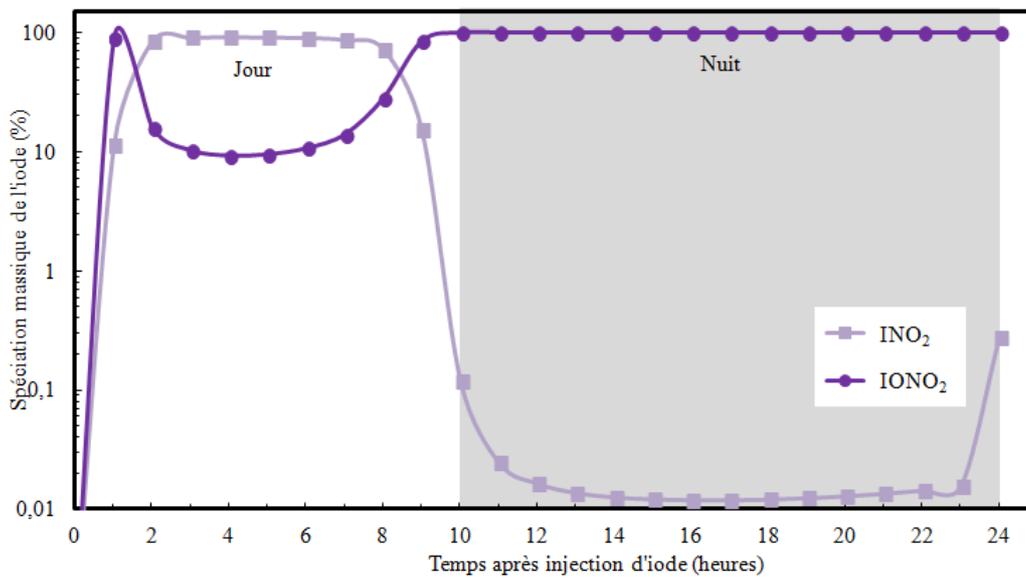
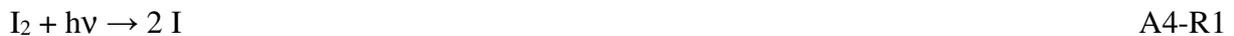


Figure III-32 : Evolution de la spéciation massique des espèces INO<sub>2</sub> et IONO<sub>2</sub> normalisée par rapport à la concentration totale des INO<sub>x</sub> en fonction du temps suite à une injection de 9800 ppt de I<sub>2</sub> à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDH-I<sub>2</sub>).

Pour expliquer les spéciations INO<sub>2</sub>/IONO<sub>2</sub>, les figures III-33, III-34, III-35 présentent les schémas réactionnels des tests WDL-I<sub>2</sub>, WDM-I<sub>2</sub> et WDH-I<sub>2</sub>. IONO<sub>2</sub> est formé principalement par les équations A4-R1, A2-R37 et A2-R78 présentées ci-dessous :



Pour une injection faible, on remarque que la voie de formation de IONO<sub>2</sub> (l'équation A2-R78 est l'étape limitante avec une probabilité de 22%) est favorisée devant celle de INO<sub>2</sub> (1%). Pour une injection moyenne (l'équation A2-R78 est l'étape limitante avec une probabilité de 24%) est favorisée devant celle de INO<sub>2</sub> (2 %). Pour une injection forte, la voie de formation de INO<sub>2</sub> (26%) est favorisée devant celle de IONO<sub>2</sub> (l'équation A2-R78 est l'étape limitante avec une probabilité de 9%).

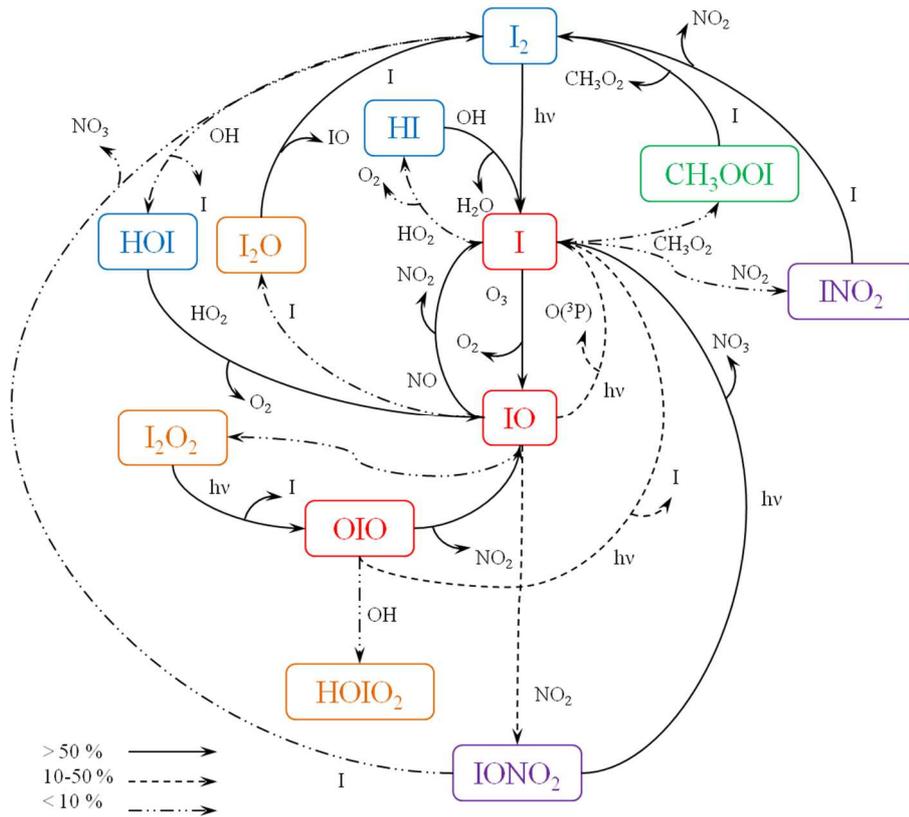


Figure III-33 : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel de l'iode suite à une injection de 0,98 ppt de  $I_2$  à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDL- $I_2$ ).

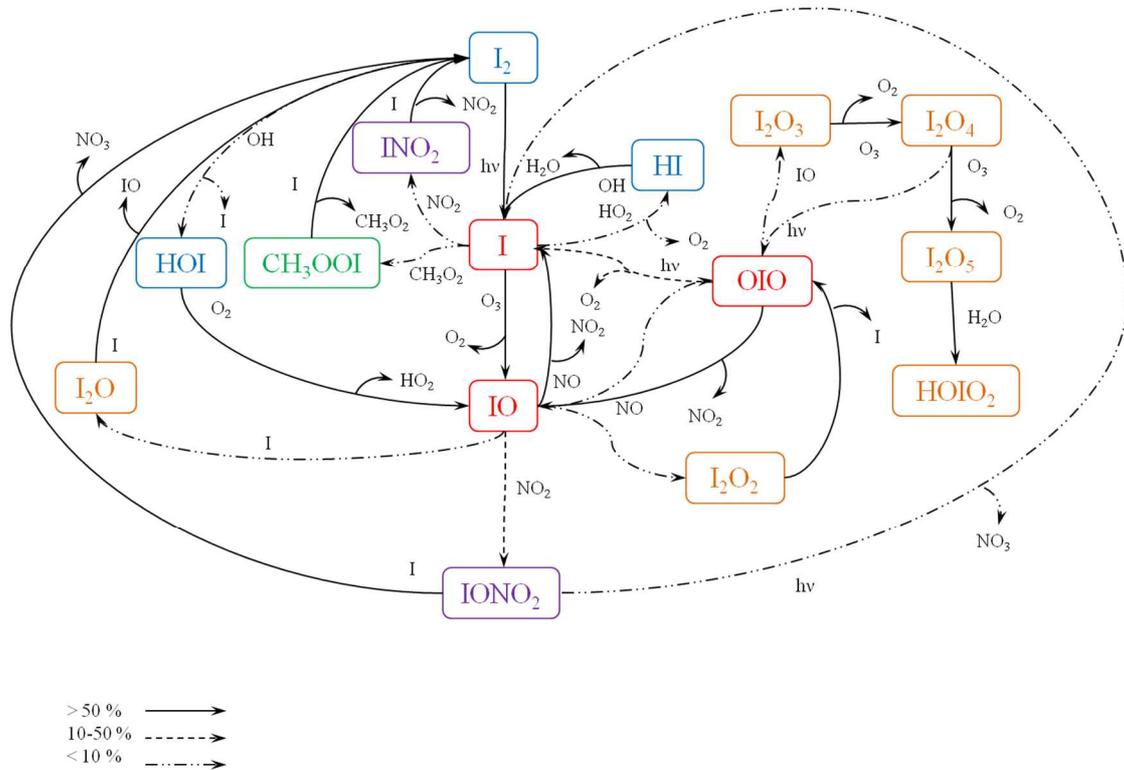


Figure III-34 : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel de l'iode suite à une injection de 98 ppt de  $I_2$  à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDM- $I_2$ ).

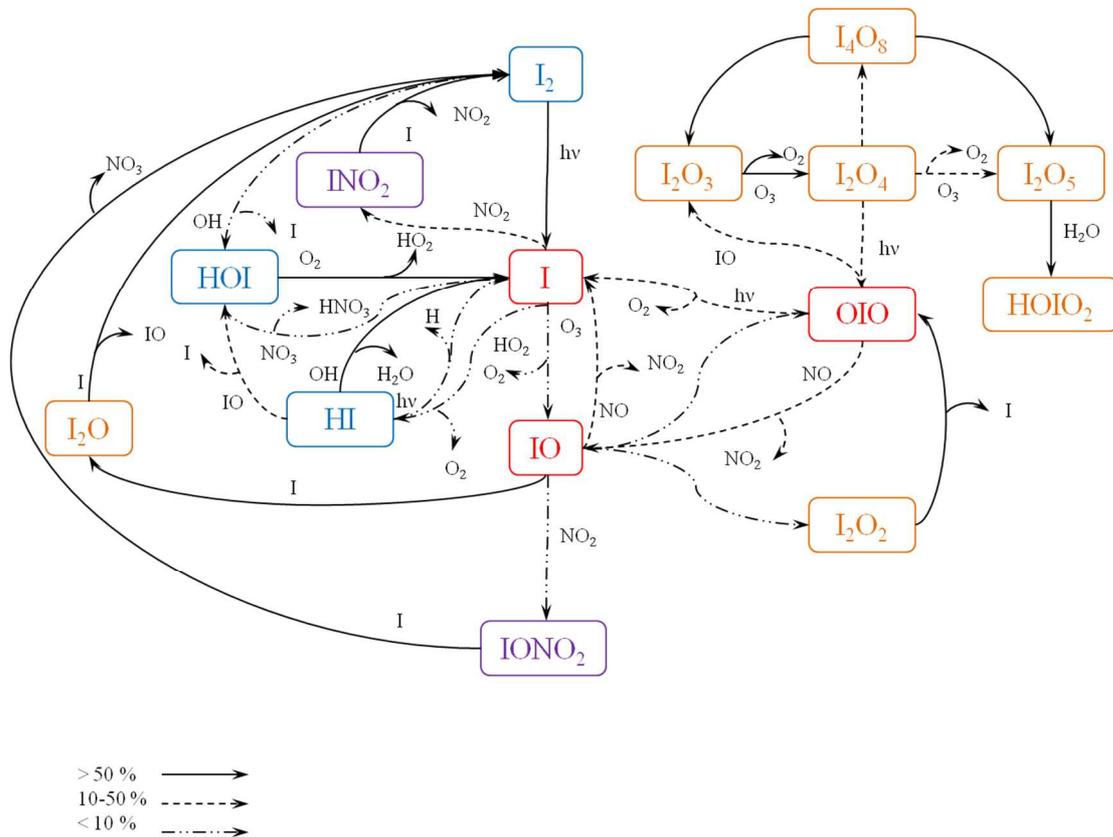


Figure III-35 : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel de l'iode suite à une injection de 9800 ppt de I<sub>2</sub> à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDH-I<sub>2</sub>).

On retrouve des conclusions légèrement différentes pour l'injection de CH<sub>3</sub>I. Les figures III-36, III-37 et III-38 présentent les résultats obtenus pour les trois quantités d'iode injecté WDL-CH<sub>3</sub>I, WDM-CH<sub>3</sub>I et WDH-CH<sub>3</sub>I. Tout comme pour I<sub>2</sub>, on remarque que la quantité de nitroxydes d'iode formée est inversement proportionnelle à la quantité de CH<sub>3</sub>I injectée (16% pour une injection faible, 12% pour une injection moyenne et moins de 1% pour une injection forte, 12 h après injection). On retrouve les mêmes constatations pour l'ensemble des tests où CH<sub>3</sub>I est injecté c'est-à-dire les comparaisons WNL-CH<sub>3</sub>I, WNM-CH<sub>3</sub>I et WNH-CH<sub>3</sub>I ; SDL-CH<sub>3</sub>I, SDM-CH<sub>3</sub>I et SDH-CH<sub>3</sub>I ; SNL-CH<sub>3</sub>I, SNM-CH<sub>3</sub>I et SNH-CH<sub>3</sub>I.

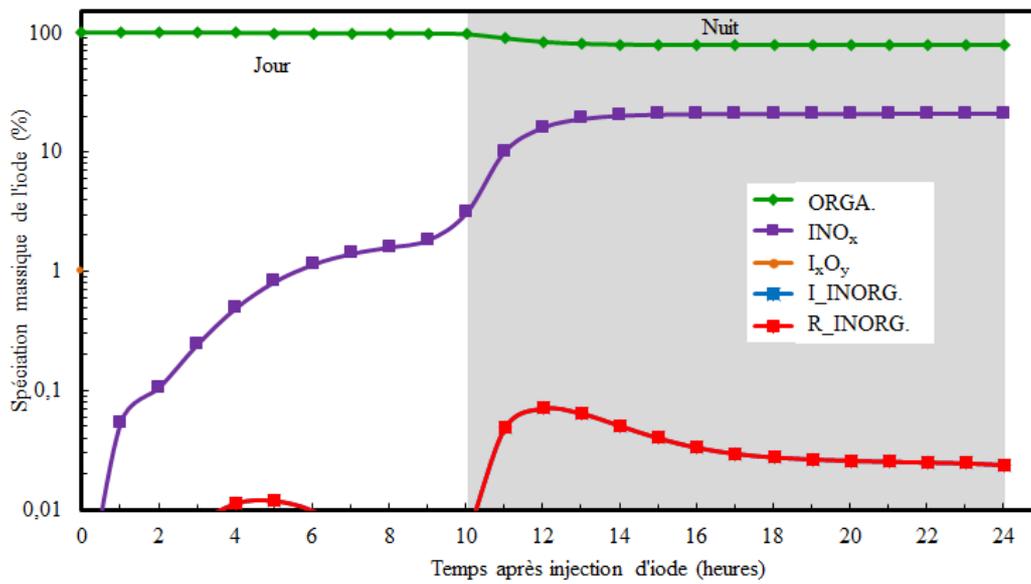


Figure III-36 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 1,96 ppt de CH<sub>3</sub>I à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDL-CH<sub>3</sub>I).

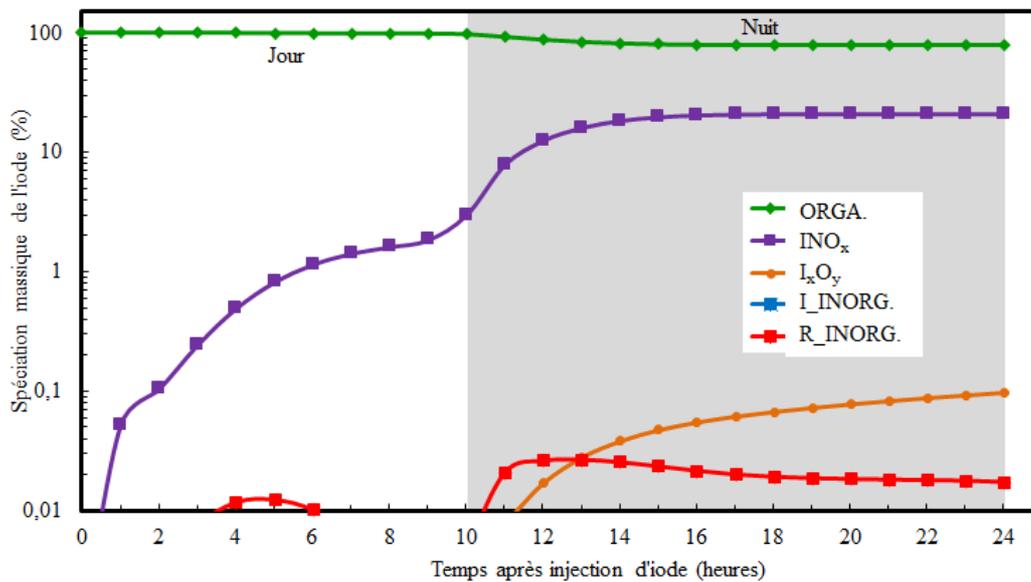


Figure III-37 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 196 ppt de CH<sub>3</sub>I à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDM-CH<sub>3</sub>I).

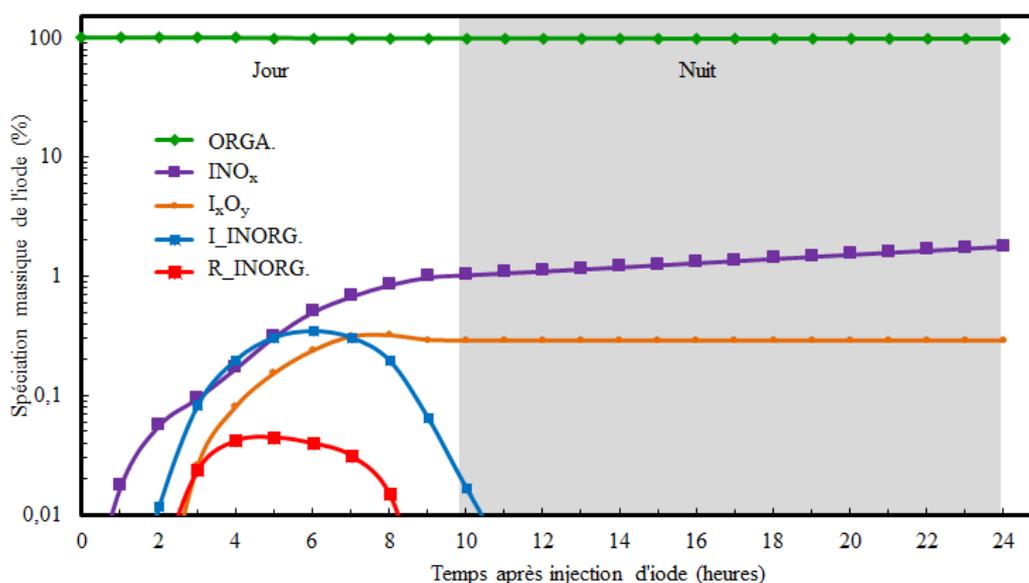


Figure III-38 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 19600 ppt de  $\text{CH}_3\text{I}$  à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDH- $\text{CH}_3\text{I}$ ).

Comme précédemment, on va maintenant étudier plus en détail la spéciation des nitroxydes d'iode pour des injections de  $\text{CH}_3\text{I}$ . Les figures III-39, III-40 et III-41 présentent les résultats obtenus respectivement pour les tests WDL- $\text{CH}_3\text{I}$ , WDM- $\text{CH}_3\text{I}$  et WDH- $\text{CH}_3\text{I}$ . De même que pour les injections de  $\text{I}_2$ , on remarque que la spéciation des nitroxydes d'iode formés est inversement proportionnelle à la quantité de  $\text{I}_2$  injectée. Cependant pour une injection forte, les quantités obtenues de  $\text{INO}_2$  sont plus faibles pour  $\text{CH}_3\text{I}$  que pour  $\text{I}_2$ . Cette remarque est aussi valable en été et la nuit lorsqu'on compare les tests SDL- $\text{CH}_3\text{I}$ , SDM- $\text{CH}_3\text{I}$  et SDH- $\text{CH}_3\text{I}$ ; WNL- $\text{CH}_3\text{I}$ , WNM- $\text{CH}_3\text{I}$  et WNH- $\text{CH}_3\text{I}$ ; SNL- $\text{CH}_3\text{I}$ , SNM- $\text{CH}_3\text{I}$  et SNH- $\text{CH}_3\text{I}$  entre eux.

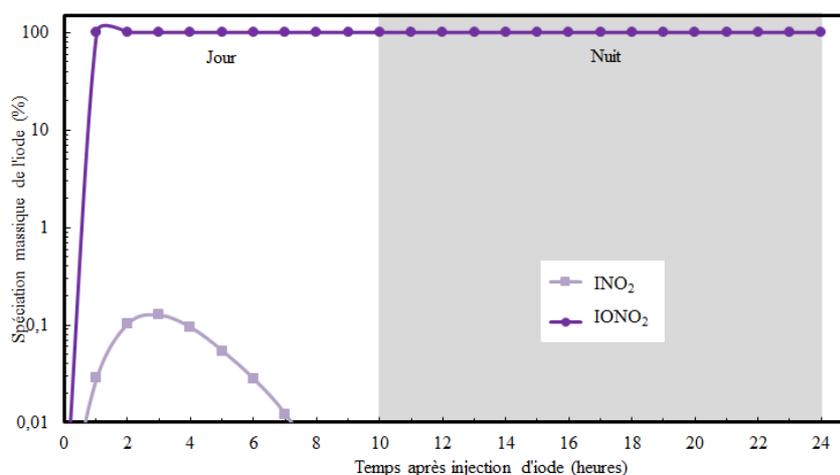


Figure III-39 : Evolution de la spéciation massique des espèces  $\text{INO}_2$  et  $\text{IONO}_2$  normalisée par rapport à la concentration totale des  $\text{INO}_x$  en fonction du temps suite à une injection de 1,96 ppt de  $\text{CH}_3\text{I}$  à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDL- $\text{CH}_3\text{I}$ ).

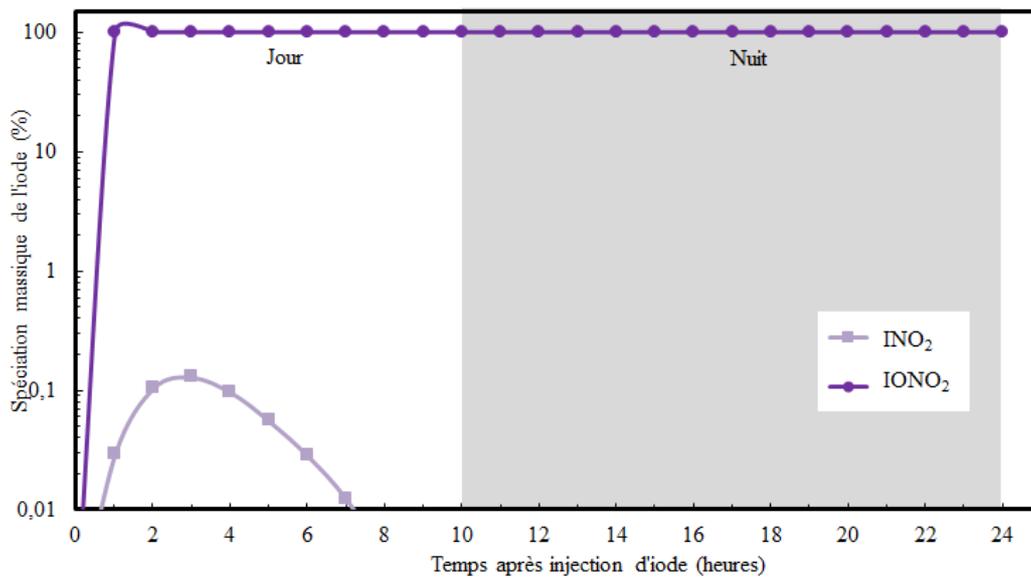


Figure III-40 : Evolution de la spéciation massique des espèces  $\text{INO}_2$  et  $\text{IONO}_2$  normalisée par rapport à la concentration totale des  $\text{INO}_x$  en fonction du temps suite à une injection de 196 ppt de  $\text{CH}_3\text{I}$  à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDM- $\text{CH}_3\text{I}$ ).

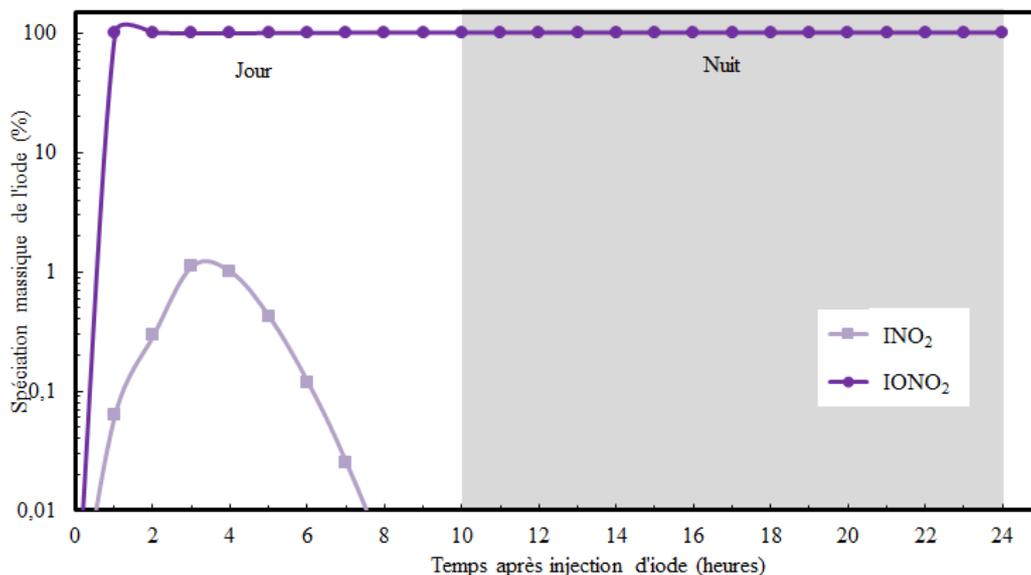


Figure III-41 : Evolution de la spéciation massique des espèces  $\text{INO}_2$  et  $\text{IONO}_2$  normalisée par rapport à la concentration totale des  $\text{INO}_x$  en fonction du temps suite à une injection de 19600 ppt de  $\text{CH}_3\text{I}$  à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDH- $\text{CH}_3\text{I}$ ).

### V.3.3. Impact du mois d'injection

Les figures III-42 et III-43 présentent les résultats obtenus pour les tests WDM- $\text{I}_2$  et SDM- $\text{I}_2$ , c'est-à-dire les situations d'injection le jour, en hiver et en été pour une quantité moyenne de  $\text{I}_2$ . La modification du paramètre « mois d'injection » va influencer uniquement sur les valeurs des constantes de photolyse du mécanisme chimique, les températures étant constantes. On

observe dans les deux cas la formation rapide des nitroxydes d'iode (1 heure) puis une consommation. Cette destruction est plus rapide et plus conséquente en été qu'en hiver, car la photolyse est plus importante. Il y a moins de nitroxydes d'iode présents dans le système en été qu'en hiver. Cette constatation est aussi valable pour l'ensemble des tests où l'injection a lieu le jour c'est-à-dire en comparant les tests WDL-I<sub>2</sub>/SDL-I<sub>2</sub>, WDH-I<sub>2</sub>/SDH-I<sub>2</sub>, WDL-CH<sub>3</sub>I/SDM-CH<sub>3</sub>I, WDM-CH<sub>3</sub>I/SDM-CH<sub>3</sub>I et WDH-CH<sub>3</sub>I/SDH-CH<sub>3</sub>I.

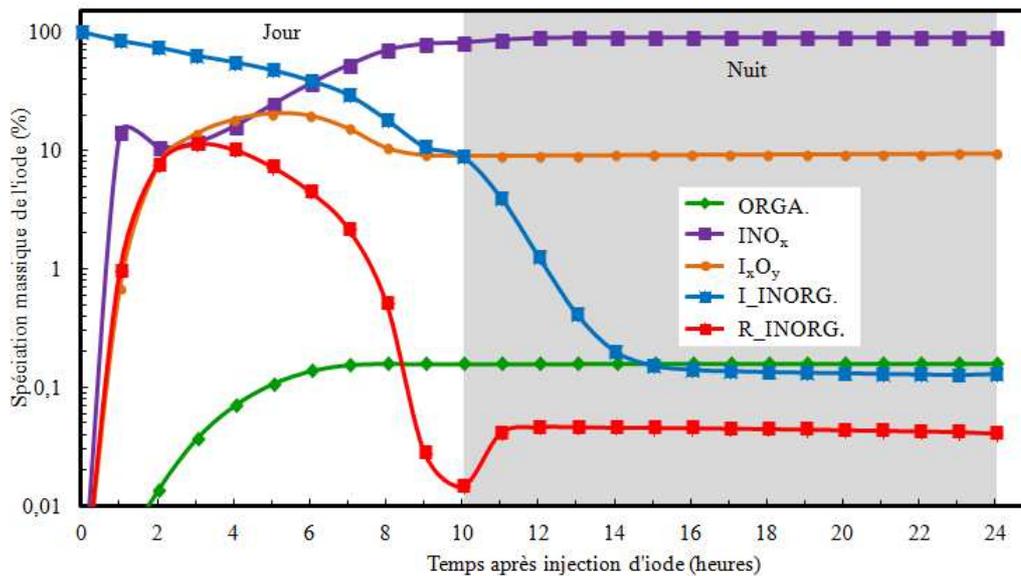


Figure III-42 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 98 ppt de I<sub>2</sub> à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDM-I<sub>2</sub>).

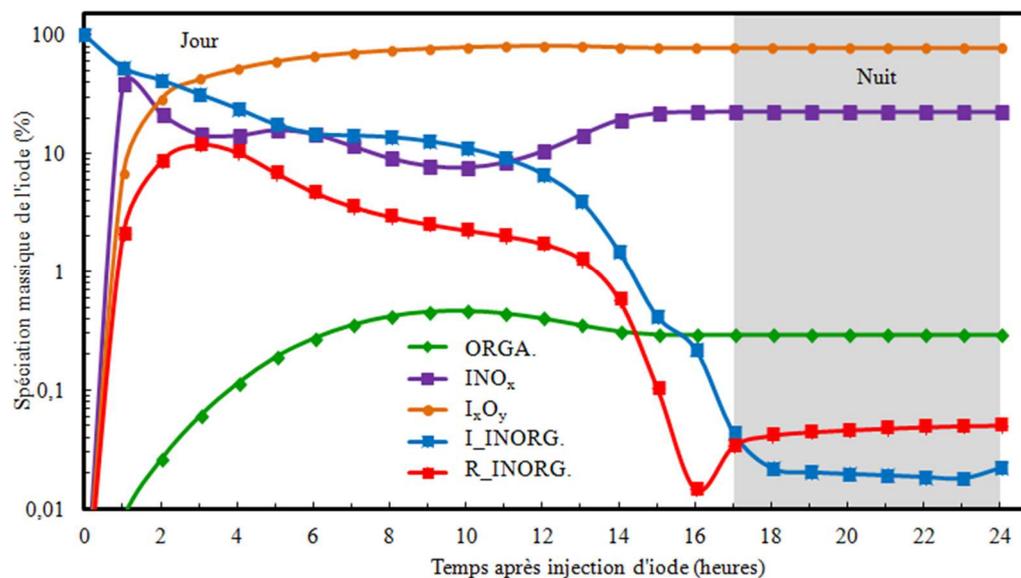


Figure III-43 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 98 ppt de I<sub>2</sub> à 4h le 8 août 2013 (Test SDM-I<sub>2</sub>).



## Chapitre III - Modélisation 0D

Tout comme la réactivité diurne, la réactivité nocturne est liée à la durée de cette période ainsi qu'aux concentrations des polluants atmosphériques dans le volume considéré au moment de l'injection. Les figures III-46 et III-47 présentent les résultats obtenus pour les tests WNM-I<sub>2</sub> et SNM-I<sub>2</sub>. On observe des pourcentages proches pour les INO<sub>x</sub> sur la partie nocturne. On observe les mêmes profils que les tests d'injection diurne précédents pour la partie diurne de ces tests. On retrouve les mêmes résultats pour l'ensemble des tests où l'injection a lieu de nuit c'est-à-dire en comparant les tests WNL-I<sub>2</sub>/SNL-I<sub>2</sub>, WNH-I<sub>2</sub>/SNH-I<sub>2</sub>, WNL-CH<sub>3</sub>I/SNL-CH<sub>3</sub>I, WNM-CH<sub>3</sub>I/SNM-CH<sub>3</sub>I et WNH-CH<sub>3</sub>I/SNH-CH<sub>3</sub>I.

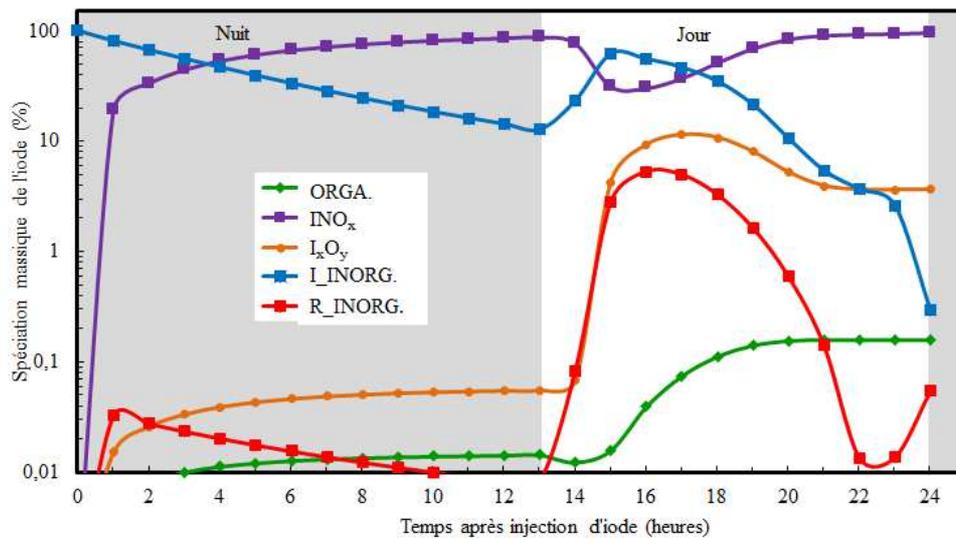


Figure III-46 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 98 ppt de I<sub>2</sub> à 18h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WNM-I<sub>2</sub>).

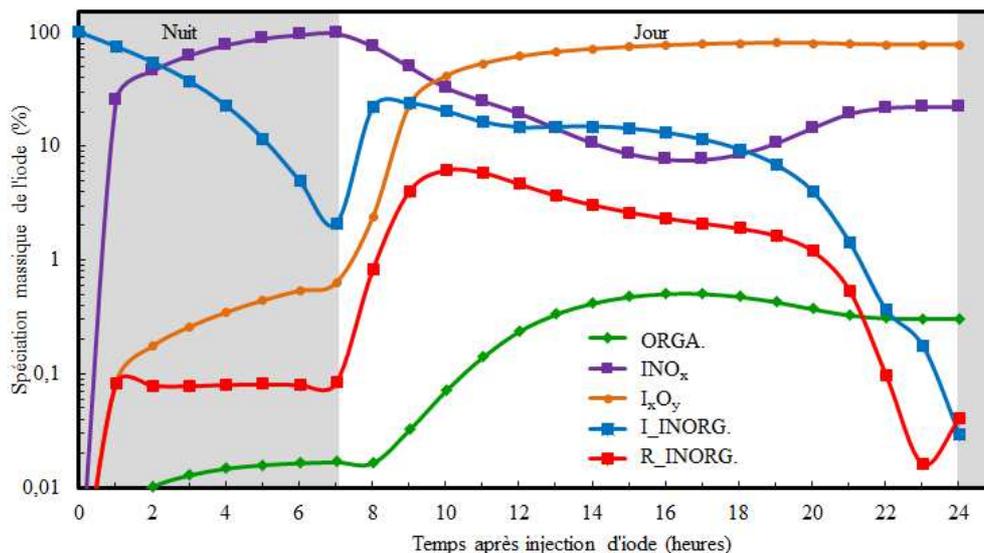


Figure III-47 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 98 ppt de I<sub>2</sub> à 21h le 8 août 2013 (Test SNM-I<sub>2</sub>).

## Chapitre III - Modélisation 0D

On peut interpréter la formation des nitroxydes d'iode en période nocturne en comparant les schémas réactionnels obtenus pour les deux tests WNM-I<sub>2</sub> et SNM-I<sub>2</sub> (figures III-48 et III-49). On remarque que les schémas réactionnels sont très proches. On remarque également sur les deux cycles que IONO<sub>2</sub> est formé pendant la nuit via des réactions avec NO<sub>3</sub> mais n'est pas consommé donc s'accumule. Les réactions A2-R41, A2-R37 et A2-R78 sont celles qui participent principalement à la formation de IONO<sub>2</sub>.



On remarque que quelle que soit la saison d'injection, la quantité de nitroxyde d'iode formée la nuit est la même. En revanche, on observe également une consommation plus importante l'été que l'hiver de ces nitroxydes d'iode la journée qui suit. Au bout de 24 heures, il y aura une quantité moins importante de nitroxydes d'iode en été (22%) par rapport à celle en hiver (96%). La photolyse des nitroxydes d'iode aura également une forte influence sur la formation des oxydes d'iode (paragraphe IV.2.4.3) et sur celle des espèces organiques (paragraphe IV.5.2.3 et IV.6.2.3) et sera discuté par la suite.

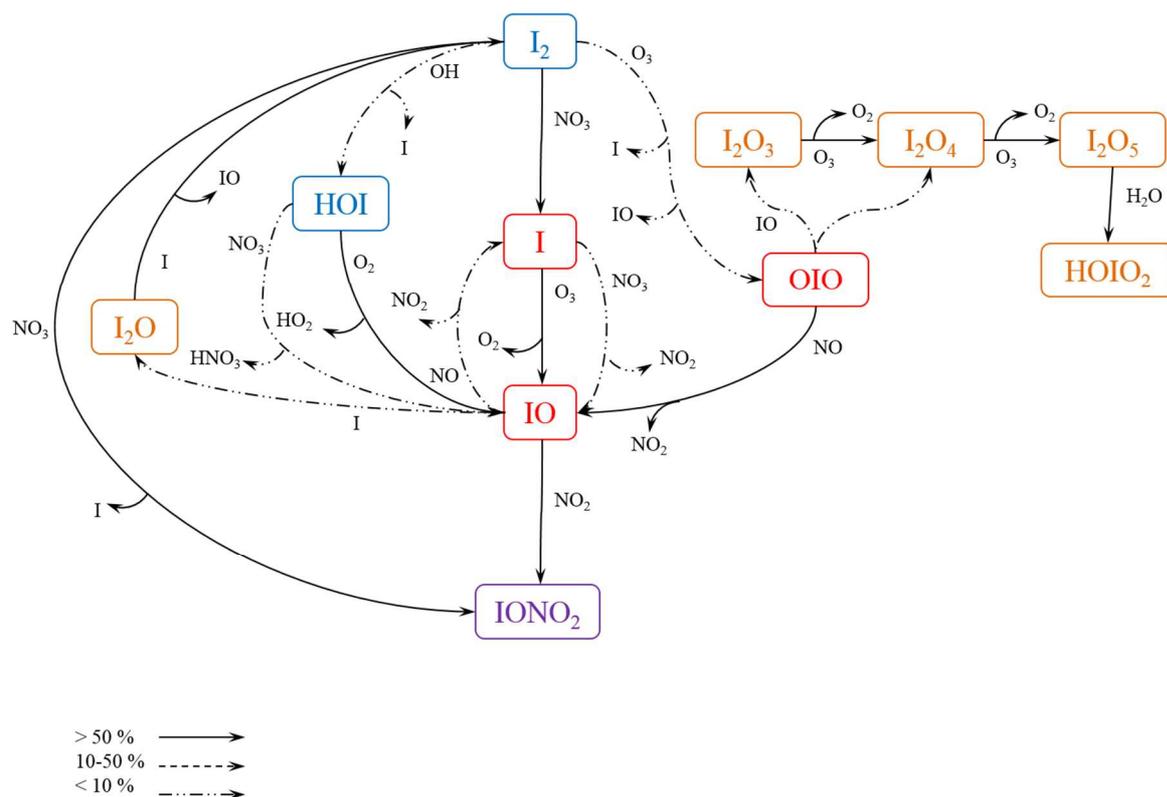


Figure III-48 : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel de l'iode suite à une injection de 98 ppt de I<sub>2</sub> à 18h le 1er janvier 2013 (Test WNM-I<sub>2</sub>).

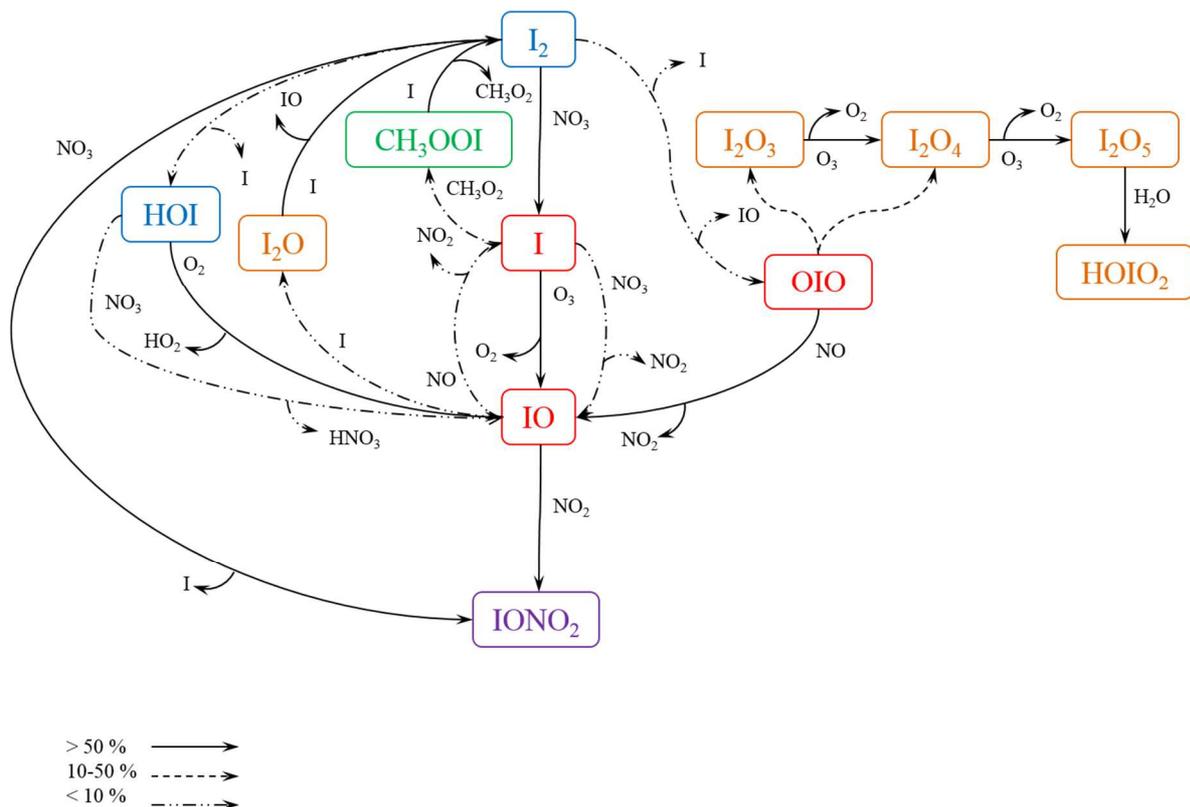


Figure III-49 : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel de l'iode suite à une injection de 98 ppt de  $I_2$  à 21h le 8 août 2013 (Test SNM- $I_2$ ).

### V.3.4. Conclusion

Les nitroxydes d'iode sont les espèces majoritairement formées avec une injection faible ou modérée de  $I_2$  et  $CH_3I$  en hiver. De nombreux paramètres ont une influence sur la proportion de nitroxydes d'iode formée comme la nature de l'espèce injectée, la quantité injectée et la saison d'injection. La production des nitroxydes d'iode est favorisée pour une injection de  $I_2$  par rapport à une injection de  $CH_3I$ . Ils seront en effet formés en quantité plus importante et plus rapidement pour une injection de  $I_2$ . Ce phénomène peut s'expliquer par le mécanisme. En effet, il faut plus d'étapes réactionnelles pour obtenir des nitroxydes d'iode à partir de  $CH_3I$  qu'à partir de  $I_2$  et la photolyse de  $I_2$  est plus forte que celle de  $CH_3I$ . Cette production est également favorisée en proportion pour des injections faibles et moyennes, du fait que la concentration des  $NO_x$  est plus importante que les espèces iodées. Une forte injection favorise la formation des oxydes d'iode. La saison a également un fort impact sur la formation des nitroxydes d'iode. Ceux-ci se photolysent aisément, c'est pourquoi on observe pour des injections faibles et moyennes, une formation rapide puis une destruction partielle des  $INO_x$ . Cette destruction partielle est plus rapide et plus importante en été qu'en hiver. La spéciation diurne de ces nitroxydes d'iode est aussi dépendante de ces paramètres. La nuit, seul  $IONO_2$  est formé. Le jour,  $IONO_2$  reste le nitroxyde d'iode majoritairement formé dans les cas d'injection faibles et moyennes et  $INO_2$  est majoritairement formé pour les cas d'injections fortes. Pour tous les tests, on observe la formation de  $INO_2$  en période diurne. Au plus, l'injection est forte, au plus la quantité de  $INO_2$  formée est importante si bien que pour les injections de 9800 ppt de  $I_2$  ou 19600 ppt de  $CH_3I$ , il devient le nitroxyde d'iode

majoritaire, car  $I_2$  se photolyse rapidement pour former des atomes d'iode, ces atomes d'iode réagissent rapidement avec le  $NO_2$  présent dans l'atmosphère pour former  $INO_2$ . La nature de l'espèce injectée a aussi de l'influence sur la répartition  $INO_2/IONO_2$  le jour. En effet, on observe que  $INO_2$  se forme plus pour une injection de  $I_2$  que pour une injection de  $CH_3I$ . Il semblerait en revanche que la saison d'injection n'a pas d'influence sur la répartition  $INO_2/IONO_2$ .

### V.4. Formation et spéciation des oxydes d'iode

Les oxydes d'iodes étudiés dans ce paragraphe sont  $I_2O$ ,  $I_2O_2$ ,  $I_2O_3$ ,  $I_2O_4$ ,  $I_2O_5$ ,  $I_3O_5$ ,  $I_3O_6$ ,  $I_3O_7$ ,  $I_4O_6$ ,  $I_4O_7$ ,  $I_4O_8$ ,  $I_4O_9$ ,  $I_4O_{10}$  et  $HOIO_2$  (forme hydratée de  $I_2O_5$ ). Les espèces dont les quantités sont inférieures à 0,01% ne sont pas représentées sur les graphiques. Nous étudierons dans ce paragraphe la nature de l'injection, la quantité injectée, l'influence de la saison d'injection et de l'heure d'injection.

#### V.4.1. Impact de la nature de l'injection

On a pu remarquer pour une grande partie de nos tests qu'il y avait plus d'oxydes d'iode formés pour une injection de  $I_2$  que pour une injection de  $CH_3I$ . Les figures III-50 et III-51 illustrent bien ce fait.

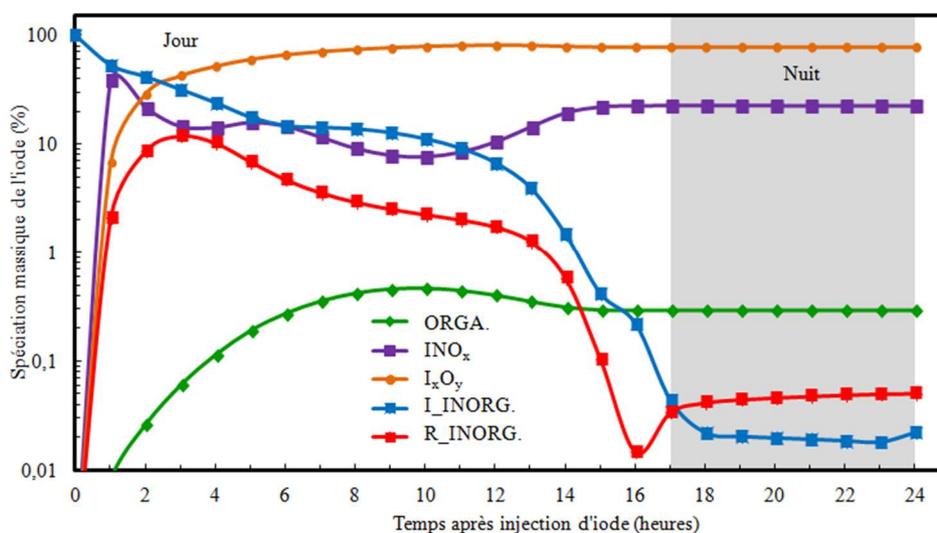


Figure III-50 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 98 ppt de  $I_2$  à 4h le 8 août 2013 (Test SDM- $I_2$ ).

Nous avons choisi de présenter les tests en été car la formation de  $I_xO_y$  est plus importante que sur les tests en hiver car la concentration d'ozone est plus importante en été. A midi, soit 8 heures après l'injection, la quantité de  $I_xO_y$  formée est de 74% pour une injection de  $I_2$  (figure III-50) contre 3% pour  $CH_3I$  (figure III-51). On remarque également que les oxydes d'iode commencent à se former plus tard pour  $CH_3I$ , la quantité formée est supérieure à 0,01% après 2 heures contre une demi-heure lorsque  $I_2$  est injecté et qu'ils se forment moins rapidement, on passe de 0,01 à 1% en 6 heures lorsque  $CH_3I$  est injecté contre quelques minutes lorsque  $I_2$  est injecté.



## Chapitre III - Modélisation 0D

Pour une injection de I<sub>2</sub> (figure III-52), on observe que la formation des différents oxydes d'iode passe par plusieurs étapes réactionnelles présentées ci-dessous :

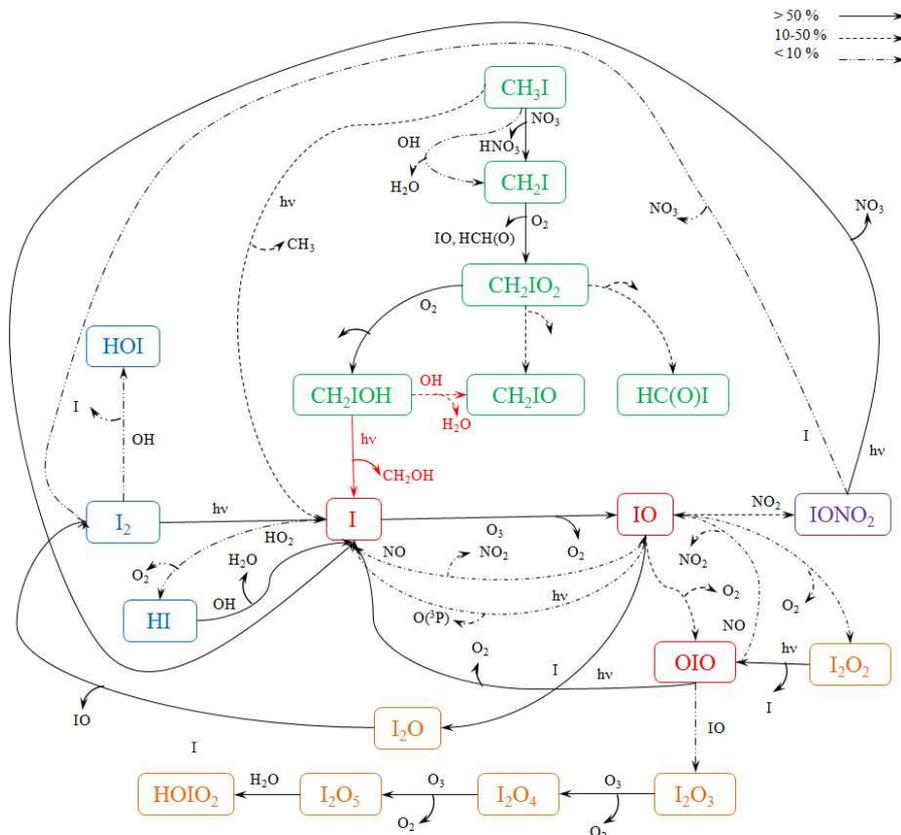
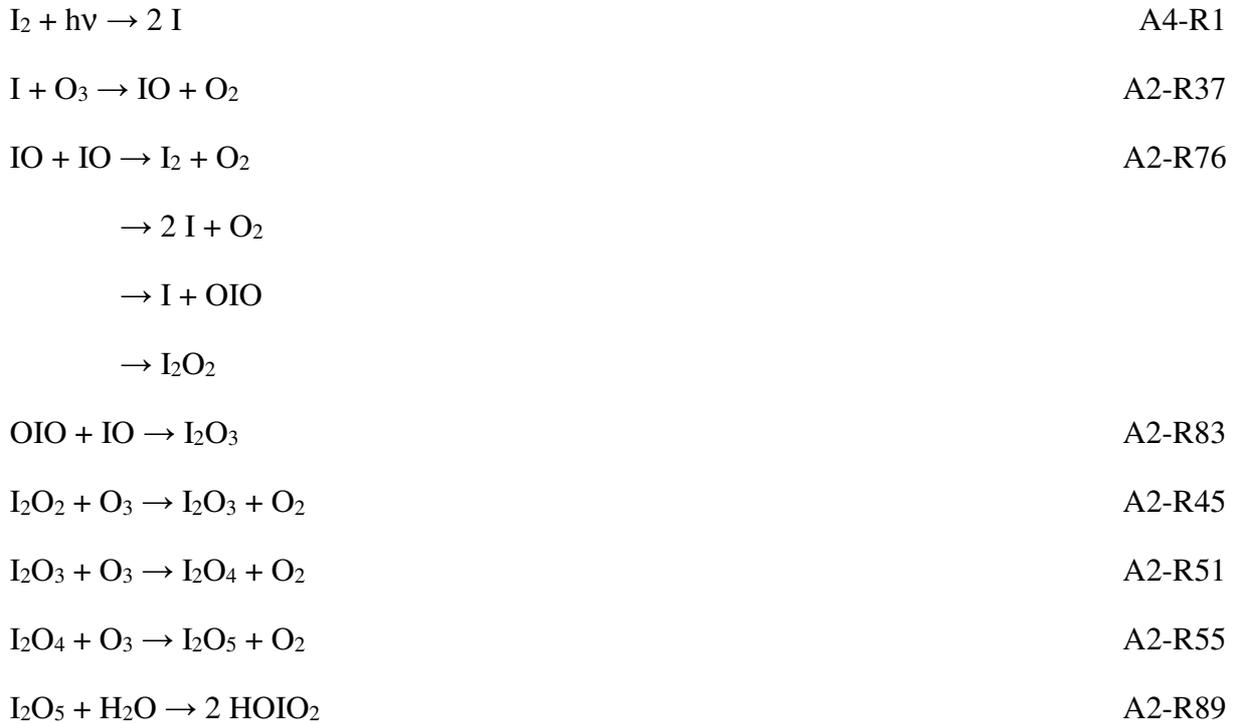


Figure III-53 : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel de l'iode suite à une injection de 196 ppt de CH<sub>3</sub>I à 4h le 8 août 2013 (Test SDM-CH<sub>3</sub>I).

Pour une injection de CH<sub>3</sub>I (figure III-53), on peut mettre en évidence plusieurs mécanismes réactionnels :

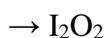
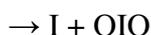
Chemin réactionnel 1 :



Chemin réactionnel 2 (chemin principal la nuit):



puis les réactions communes mettant en jeu l'oxydation par l'ozone pour former les oxydes d'iode :



C'est un argument de plus pour expliquer que la vitesse de formation des oxydes d'iode à partir de I<sub>2</sub> est plus rapide qu'à partir de CH<sub>3</sub>I. Les deux autres arguments sont les mêmes que pour la formation des nitroxydes d'iode à savoir que la photolyse de I<sub>2</sub> est beaucoup plus rapide que la photolyse de CH<sub>3</sub>I, et que le chemin réactionnel à partir de CH<sub>3</sub>I possède beaucoup plus d'étapes réactionnelles que le chemin réactionnel à partir de I<sub>2</sub>. OIO et I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont des espèces clés pour la formation des oxydes d'iode. Ces deux espèces peuvent se décomposer rapidement. Leur formation et leur stabilité cautionne la création des oxydes d'iode plus lourds, on retrouve les mêmes constatations dans les travaux de (Sommariva et al., 2012). On peut également voir que les cycles de formation des oxydes d'iode paraissent un peu plus complexes que ceux des INO<sub>x</sub>.

## Chapitre III - Modélisation 0D

Dans la suite du paragraphe, on discutera de la spéciation des oxydes d'iode obtenue pour ces deux tests : SDM-I<sub>2</sub> et SDM-CH<sub>3</sub>I, les résultats sont présentés sur les figures III-54 et III-55.

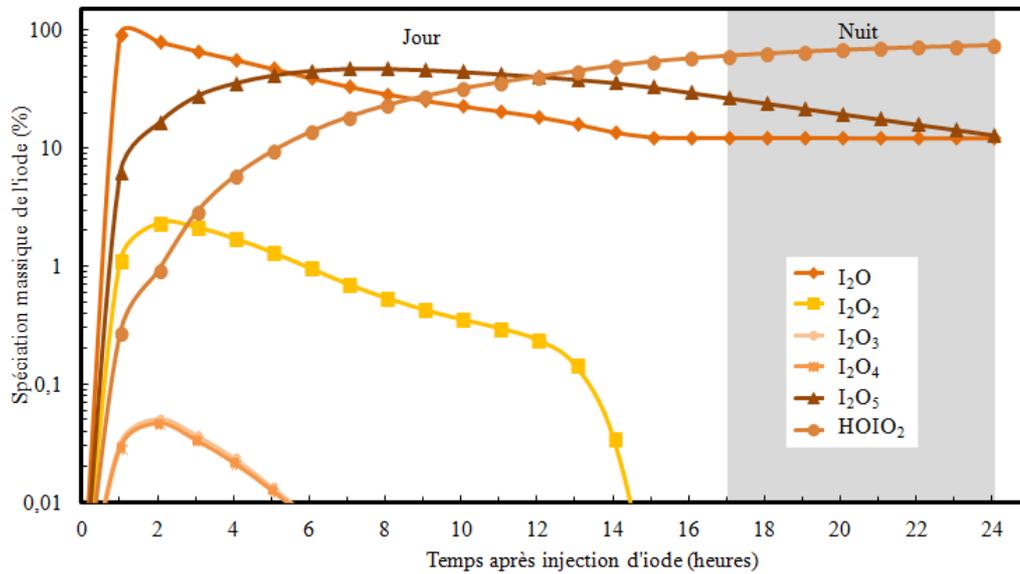


Figure III-54 : Evolution de la spéciation massique des espèces I<sub>2</sub>O, I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, I<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et HOIO<sub>2</sub> normalisée par rapport à la concentration totale des I<sub>x</sub>O<sub>y</sub> en fonction du temps suite à une injection de 98 ppt de I<sub>2</sub> à 4h le 8 août 2013 (Test SDM-I<sub>2</sub>).

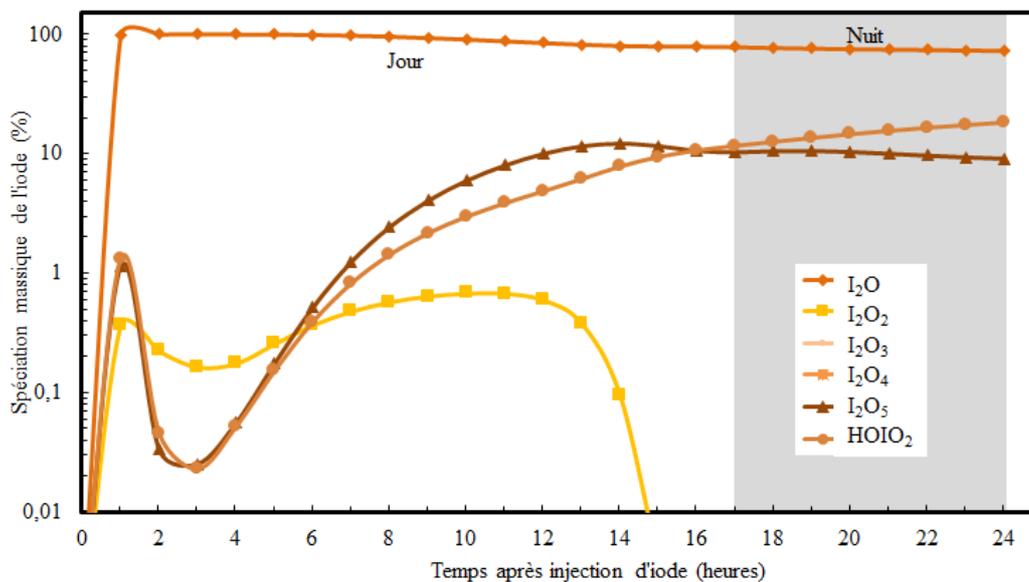


Figure III-55 : Evolution de la spéciation massique des espèces I<sub>2</sub>O, I<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, I<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et HOIO<sub>2</sub> normalisés par rapport à la concentration totale des I<sub>x</sub>O<sub>y</sub> en fonction du temps suite à une injection de 196 ppt de CH<sub>3</sub>I à 4h le 8 août 2013 (Test SDM-CH<sub>3</sub>I).

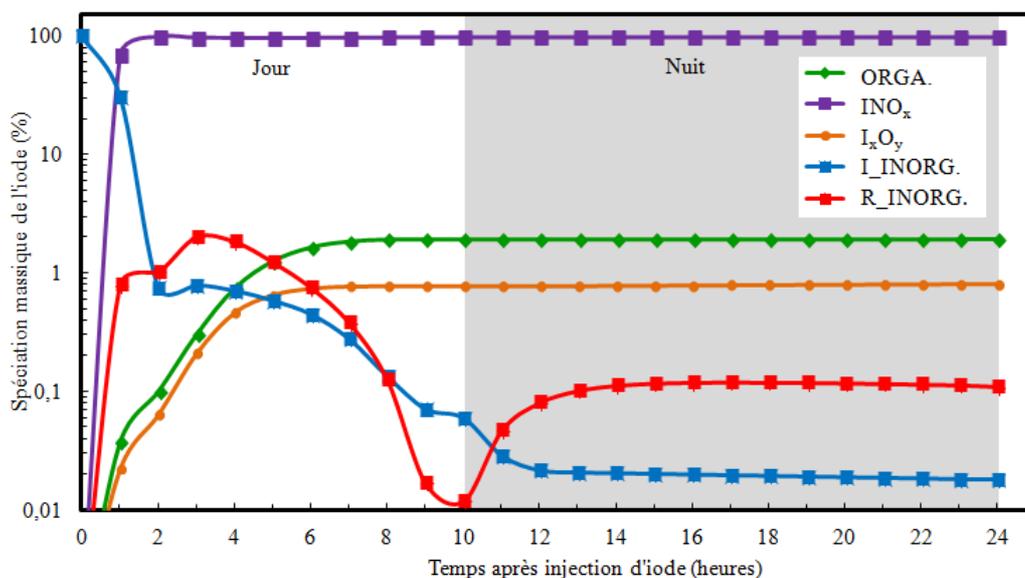
Quelle que soit l'espèce injectée, les trois espèces formées sont principalement  $I_2O$ ,  $I_2O_5$  et  $HOIO_2$ . On remarque également la présence en très faible quantité de  $I_2O_2$ ,  $I_2O_3$  et  $I_2O_4$ . Ces trois dernières espèces peuvent être considérées comme des espèces intermédiaires réactionnelles qui mènent assez rapidement à la formation de  $I_2O_5$  puis  $HOIO_2$  comme on peut le voir sur la [figure III-52](#). Ces constatations sont valables pour l'ensemble des tests SDL- $I_2$ , SDL- $CH_3I$ , SDH- $I_2$ , SDH- $CH_3I$ , SNL- $I_2$ , SNL- $CH_3I$ , SNM- $I_2$ , SNM- $CH_3I$ , SNH- $I_2$ , SNH- $CH_3I$ , WDL- $I_2$ , WDL- $CH_3I$ , WDM- $I_2$ , WDM- $CH_3I$ , WDH- $I_2$ , WDH- $CH_3I$ , WNL- $I_2$ , WNL- $CH_3I$ , WNM- $I_2$ , WNM- $CH_3I$ , WNH- $I_2$ , WNH- $CH_3I$ .

On ne peut cependant pas conclure sur la répartition des trois oxydes d'iode majoritaires ( $I_2O_5$ ,  $HOIO_2$  et  $I_2O$ ), car on n'observe pas de tendances générales. On peut cependant remarquer sur la [figure III-52](#) que  $I_2O_5$  et  $HOIO_2$  sont sur la même boucle réactive, ils auront des profils proches comme l'un se forme après l'autre alors que  $I_2O$  est sur une boucle différente, ce qui explique qu'on obtienne un profil distinct.

### V.4.2. Impact de la quantité injectée

Dans cette étude, nous avons obtenu des tendances différentes pour les  $I_xO_y$  dans le cas des scénarios d'hiver et d'été. Nous étudierons donc les impacts de la quantité injectée sur la formation des oxydes d'iode pour les tests où l'injection de  $I_2$  a eu lieu en début de journée, c'est-à-dire WDL- $I_2$ /WDM- $I_2$ /WDH- $I_2$  et SDL- $I_2$ /SDM- $I_2$  et SDH- $I_2$ .

Les [figures III-56](#), [III-57](#) et [III-58](#) représentent la spéciation par famille pour les tests WDL- $I_2$ , WDM- $I_2$  et WDH- $I_2$  respectivement. On peut mettre en évidence que la formation d'oxydes d'iode est légèrement favorisée en hiver pour des injections moyennes et fortes. En effet, à minuit, soit 17 heures après l'injection, la proportion de  $I_xO_y$  dans le système est respectivement de 0,8, 9 et 13% pour des injections faibles, moyennes et fortes. On retrouve ces tendances pour l'ensemble des scénarios d'hiver.



**Figure III-56** : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 0,98 ppt de  $I_2$  à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDL- $I_2$ ).

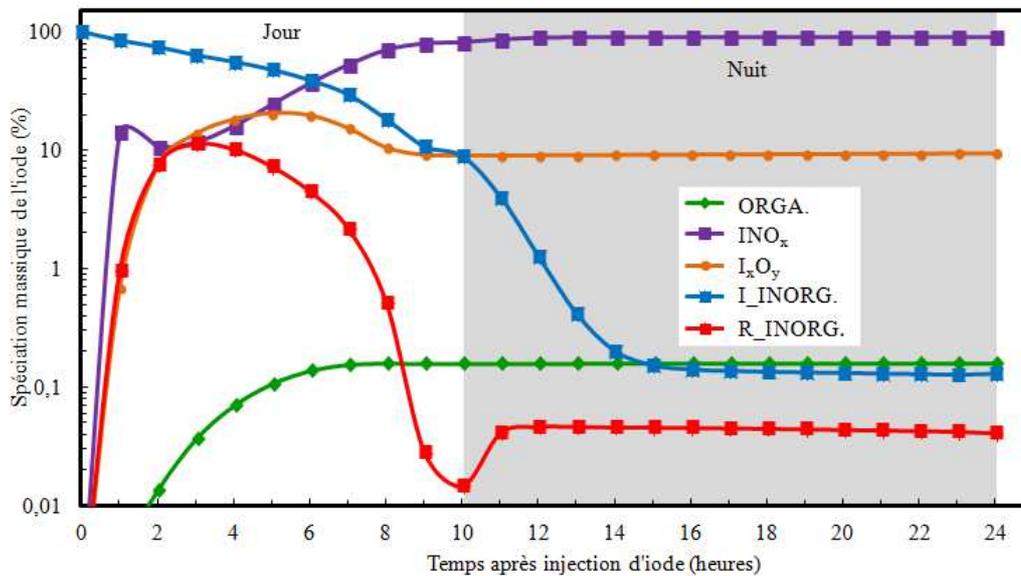


Figure III-57 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 98 ppt de  $I_2$  à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDM- $I_2$ ).

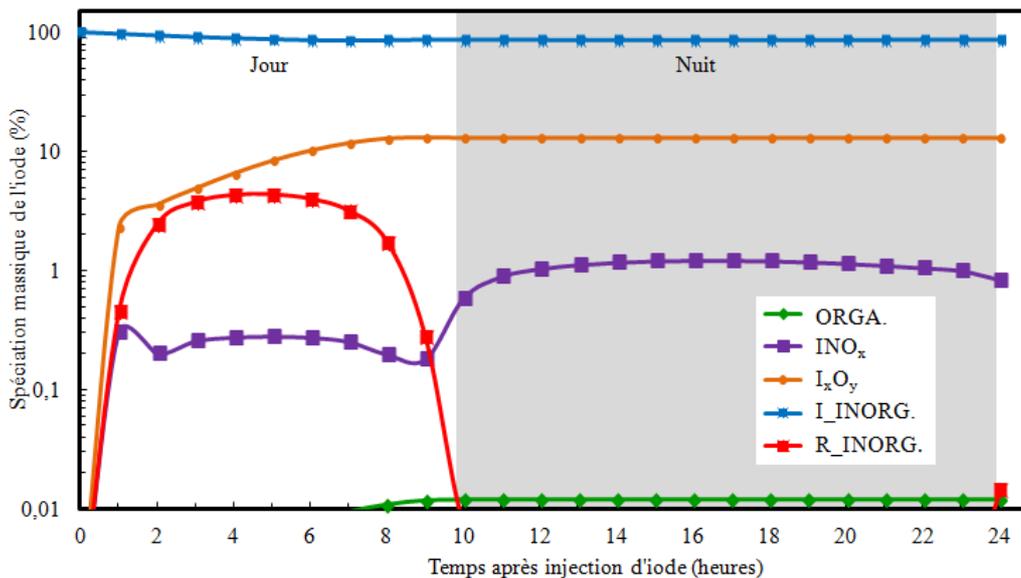


Figure III-58 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 9800 ppt de  $I_2$  à 7 h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDH- $I_2$ ).

On obtient des tendances différentes pour les scénarios d'injection en été. Ceux-ci sont présentés ci-après. Les figures III-59, III-60 et III-61 présentent les résultats obtenus pour les tests SDL- $I_2$ , SDM- $I_2$  et SDH- $I_2$  respectivement. On remarque que la proportion d'oxydes d'iode formée pour une injection moyenne est supérieure à celle formée pour une injection faible, comme précédemment. Ces constatations sont valables pour tous les scénarios d'injection en été, c'est-à-dire en comparant les tests SNL- $I_2$ /SNM- $I_2$ , SDL- $CH_3I$ /SDM- $CH_3I$ , SNL- $CH_3I$ /SNM- $CH_3I$ .

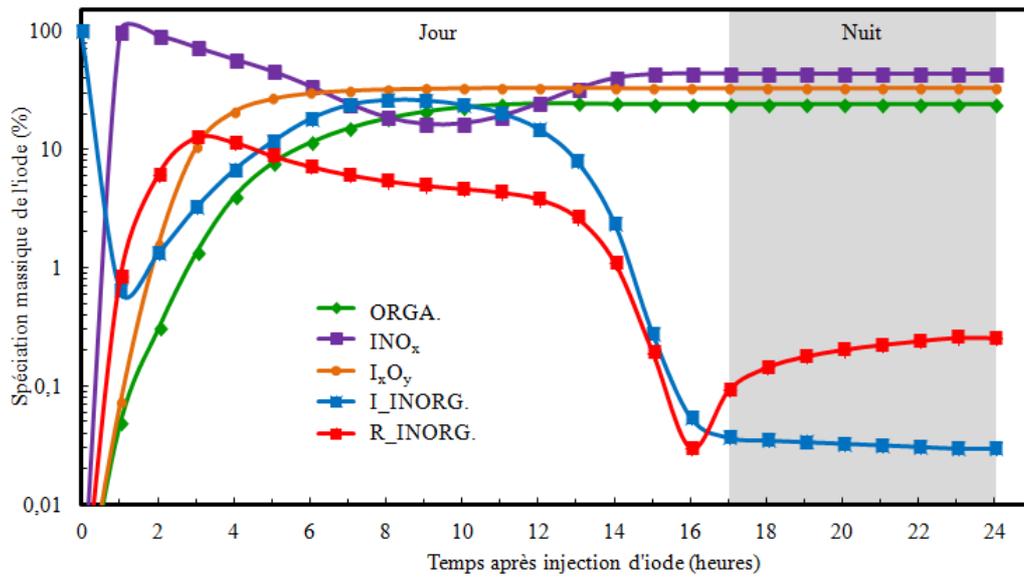


Figure III-59 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 0,98 ppt de I<sub>2</sub> à 4h le 8 août 2013 (Test SDL-I<sub>2</sub>).

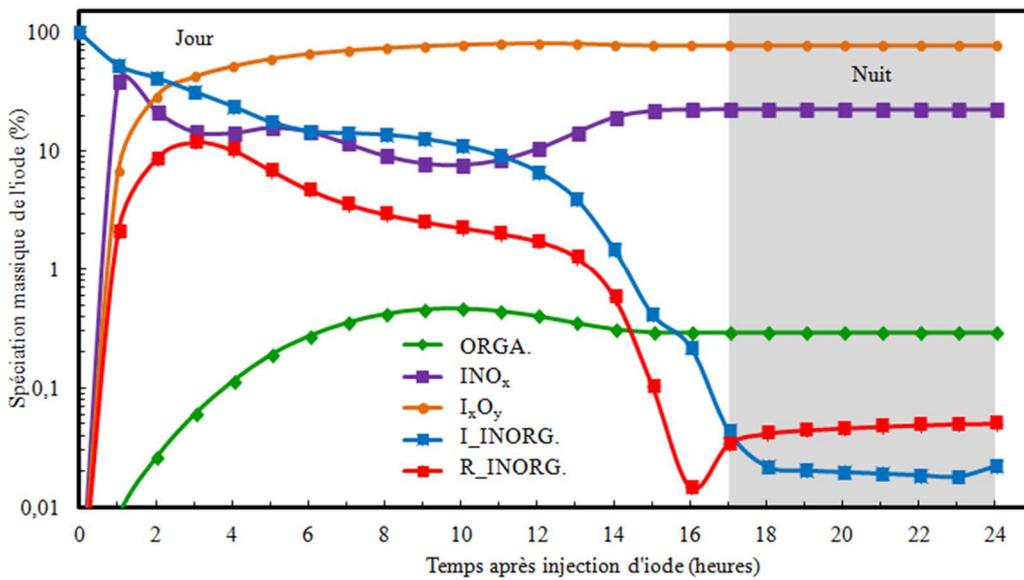


Figure III-60 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 98 ppt de I<sub>2</sub> à 4h le 8 août 2013 (Test SDM-I<sub>2</sub>).

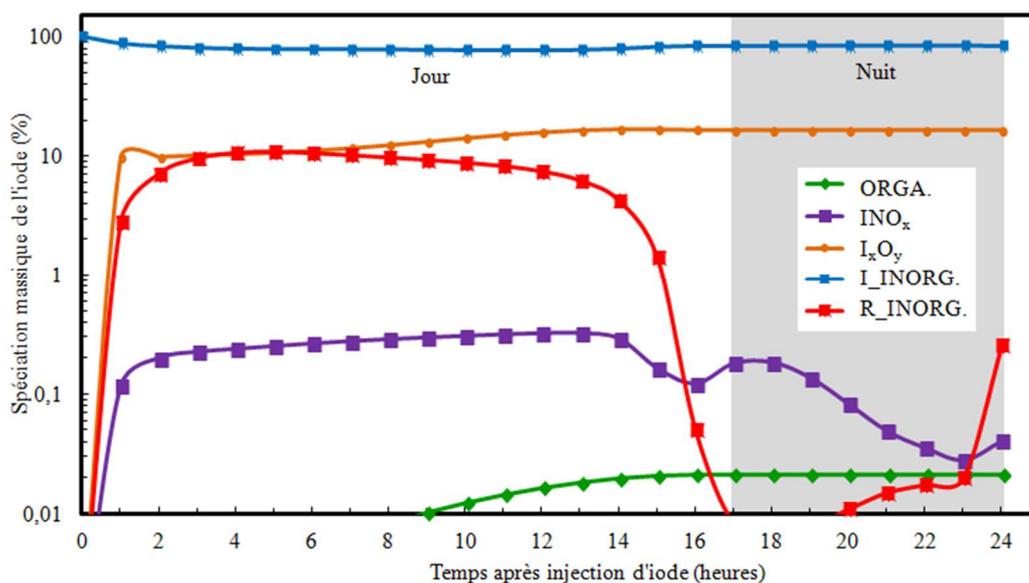


Figure III-61 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 9800 ppt de I<sub>2</sub> à 4h le 8 août 2013 (Test SDH-I<sub>2</sub>).

Cependant la proportion d'oxydes d'iode formée pour une injection forte est plus faible. On est probablement limité par la concentration en O<sub>3</sub> dans le modèle. Si on est en excès, les oxydes d'iode intermédiaires consomment tout l'ozone et on limite ainsi la production de I<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Il est donc impossible de considérer ce résultat comme indicateur de tendance sauf à la source d'injection. Ces constatations sont valables pour les tests SNH-I<sub>2</sub>, SDH-CH<sub>3</sub>I et SNH-CH<sub>3</sub>I.

Concernant la spéciation des oxydes d'iode, on obtient pour tous les tests les espèces I<sub>2</sub>O, I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et HOIO<sub>2</sub>. On ne retrouve cependant pas de corrélation entre la quantité injectée et leur répartition. Les figures III-62, III-63 et III-64 présentent les schémas réactionnels pour les tests SDL-I<sub>2</sub>, SDM-I<sub>2</sub> et SDH-I<sub>2</sub>.

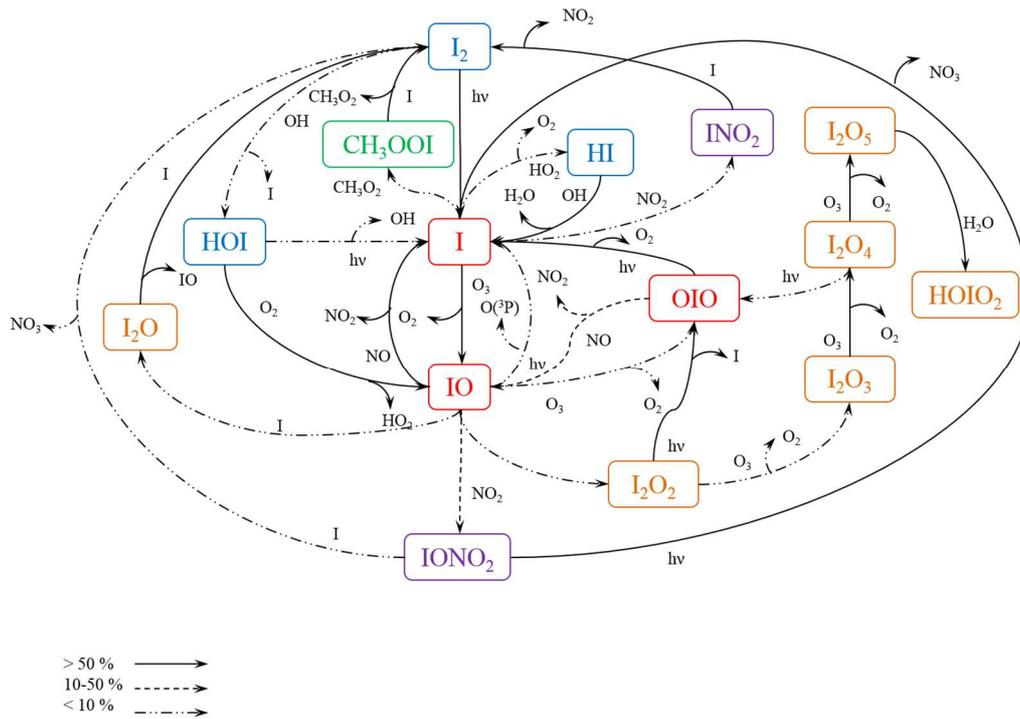


Figure III-62 : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel de l'iode suite à une injection de 0,98 ppt de  $I_2$  à 4h le 8 août 2013 (Test SDL- $I_2$ ).

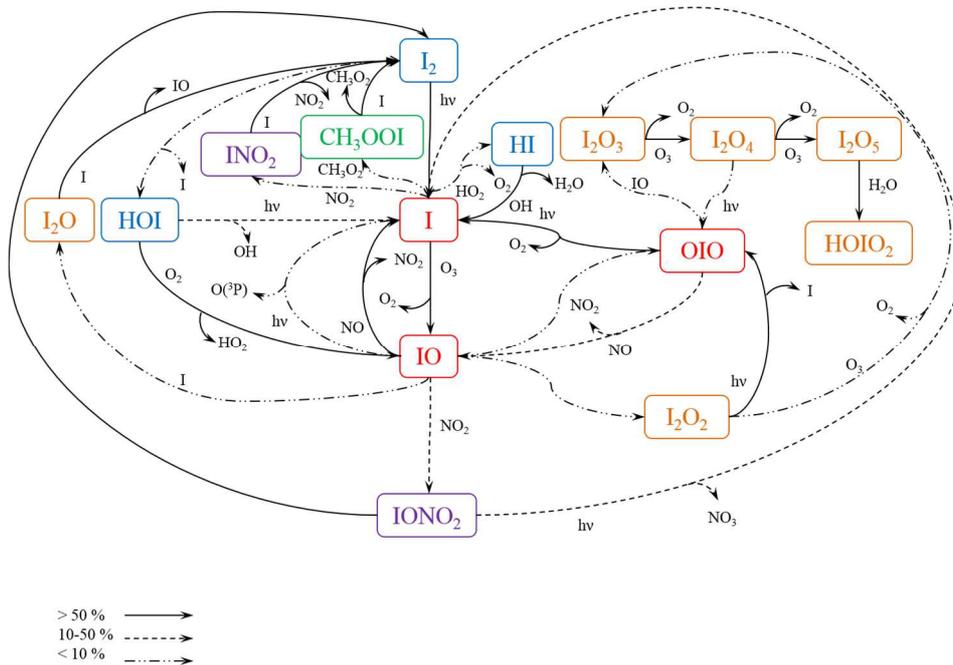


Figure III-63 : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel de l'iode suite à une injection de 98 ppt de  $I_2$  à 4h le 8 août 2013 (Test SDM- $I_2$ ).

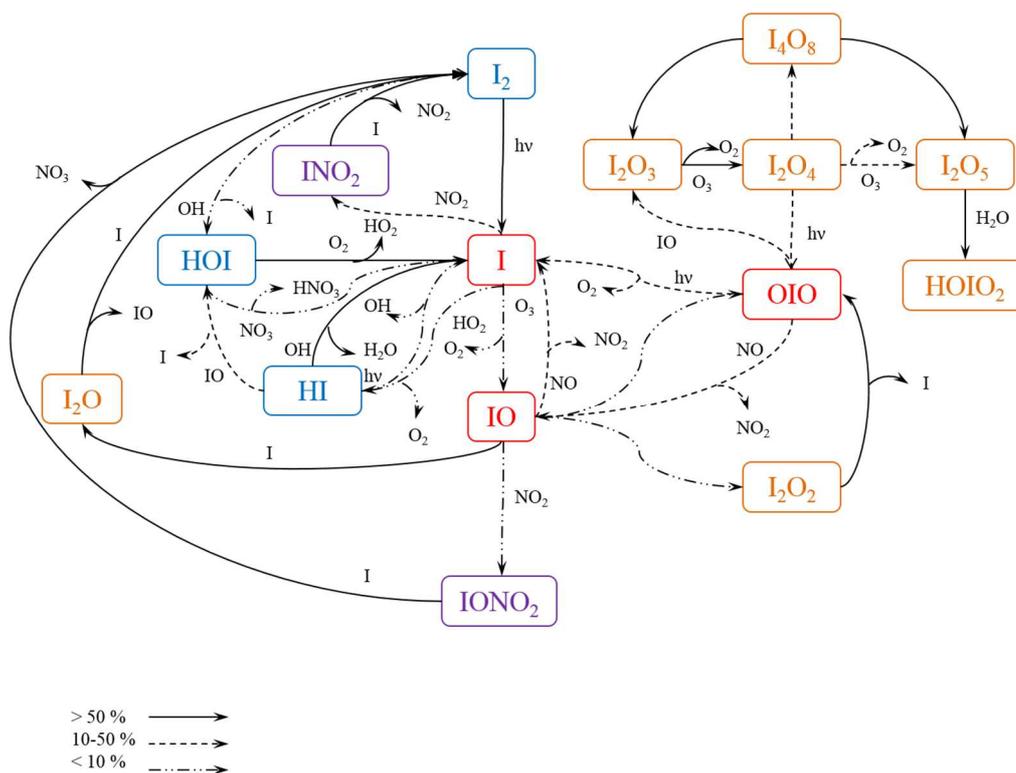


Figure III-64 : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel de l'iode suite à une injection de 9800 ppt de I<sub>2</sub> à 4h le 8 août 2013 (Test SDH-I<sub>2</sub>).

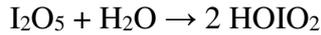
On constate tout d'abord que la voie réactionnelle qui conduit à la formation de I<sub>2</sub>O par la réaction entre I et IO est plus probable pour une forte injection que pour une injection faible ou moyenne. On observe également que les oxydes d'iodes I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et HOIO<sub>2</sub> peuvent être produits par deux voies différentes, soit en passant par OIO (voie 1) soit par I<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (voie 2) :

Voie 1 :



Voie 2 :





A2-R89

Dans les deux cas, ces réactions ont des probabilités assez faibles de se produire. Cependant, comme  $I_2O_5/HOIO_2$  ne possèdent pas de voies de destruction connues en phase gazeuse, ils vont donc s'accumuler dans le système. On suppose que ces espèces vont produire des aérosols iodés par nucléation ou capture sur des aérosols présents dans l'air (Sommariva et al., 2012).

On constate que  $O_3$  est un réactif nécessaire à la formation des oxydes d'iode  $I_2O_5/HOIO_2$ . Or lors d'une forte injection, tout l'ozone présent dans le système est consommé. Son absence limite donc la formation d'oxydes d'iode pour une forte injection. D'autre part, nous verrons dans le paragraphe 3.4.3, que la formation d'oxydes d'iode est favorisée en été par rapport à l'hiver. C'est pour ces raisons que la proportion massique d'oxydes d'iode formée est plus faible pour une injection forte que pour une injection moyenne en été.

### V.4.3. Impact du mois d'injection

D'après les figures III-65 et III-66 issues des tests WDM-I<sub>2</sub> et SDM-I<sub>2</sub>, on remarque que la formation des oxydes d'iode est favorisée en août.

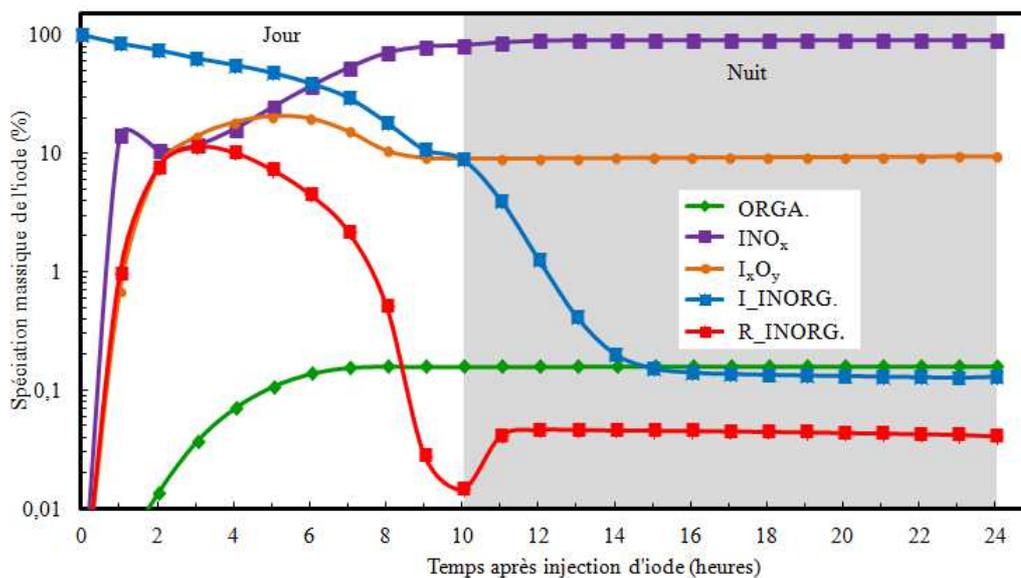


Figure III-65 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 98 ppt de I<sub>2</sub> à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDM-I<sub>2</sub>).

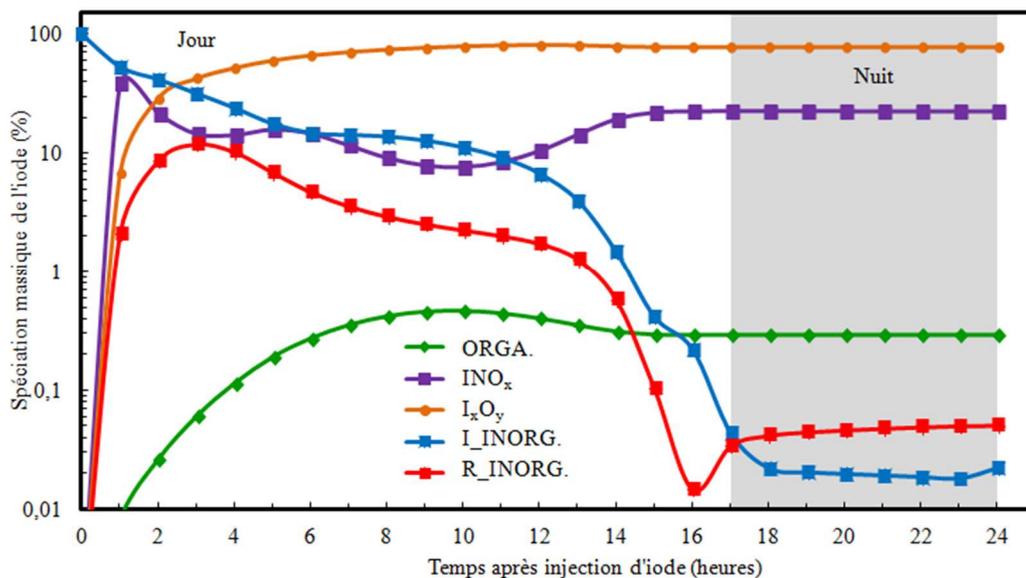


Figure III-66 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 98 ppt de I<sub>2</sub> à 4h le 8 août 2013 (Test SDM-I<sub>2</sub>).

A midi, soit 5 heures après l'injection, 20 et 60% du I<sub>2</sub> injecté sont sous forme d'oxydes d'iode en janvier et août respectivement. Comme abordé dans le paragraphe 3.4.1, O<sub>3</sub> est un réactif nécessaire à la formation des oxydes d'iode. Or, il est moins abondant en janvier qu'en août. A midi, soit 5 heures après l'injection, la quantité d'ozone présente est de 17,25 µg.m<sup>-3</sup> en janvier contre 25,48 µg.m<sup>-3</sup> en août. On retrouve le même résultat pour l'ensemble des tests.

On remarque également que le mois d'injection n'a pas d'influence sur la spéciation des oxydes d'iode. On retrouve dans tous les cas, les espèces I<sub>2</sub>O, I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et HOIO<sub>2</sub>. Il n'y a pas de tendances particulières quant à leur répartition.

#### V.4.4. Conclusion

Les oxydes d'iode sont les espèces majoritairement formées pour toutes les injections fortes et les injections moyennes en été. La formation des oxydes d'iode dépend tout comme pour les INO<sub>x</sub> de la nature de l'espèce injectée, de la quantité injectée et de la saison d'injection.

Tout comme pour les nitroxydes d'iode, la formation des oxydes d'iode est plus lente pour une injection de CH<sub>3</sub>I que pour une injection de I<sub>2</sub>. Deux phénomènes peuvent expliquer cette constatation. D'une part, il y a plus d'étapes réactionnelles pour former les oxydes d'iode à partir de CH<sub>3</sub>I qu'à partir de I<sub>2</sub> et la photolyse de I<sub>2</sub> est plus forte que celle de CH<sub>3</sub>I. Deux réactions conduisent à la formation des oxydes d'iode pour le mécanisme où I<sub>2</sub> est injecté contre une seule pour CH<sub>3</sub>I. L'ozone a un impact très important, sa concentration plus importante en période ensoleillée va favoriser la formation des I<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. De plus, nous avons vu précédemment que la destruction des nitroxydes d'iode est plus importante en été qu'en hiver,

ce qui permet un recyclage de l'iode permettant une formation plus importante des autres produits comme les oxydes d'iode.

Concernant la spéciation, on obtient dans tous les cas principalement les produits suivants  $I_2O$  et  $I_2O_5/HOIO_2$  (les profils de  $I_2O_5$  et  $HOIO_2$  sont proches), mais on ne peut pas conclure sur leur répartition. Il ne semble qu'aucun des paramètres étudiés a une influence sur cette répartition.

### V.5. Formation et spéciation des espèces iodées organiques

La formation d'espèces iodocarbonées à partir des  $CH_3I$  ou par interaction des COV atmosphériques avec les espèces iodées est peu étudiée car il y a peu de données thermocinétiques dans la littérature. Nous avons donc développé un mécanisme à partir des données existantes de la littérature afin d'étudier leur importance dans la chimie atmosphérique de l'iode. Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons à la formation des espèces iodées organiques. Comme précédemment, nous allons faire une étude d'impact sur la quantité injectée et la saison d'injection mais en distinguant les injections de  $I_2$  et  $CH_3I$ . La liste des espèces organiques ainsi que leur conversion IRACM considérées sont présentées dans le [tableau III-9](#) :

**Tableau III-9** : Liste des espèces organiques et conversion IRACM.

Classes IRACM	Espèces
I_ALD	$CH_3C(O)I$
I_CH4	$CH_3I$
I_CSL	iodobenzène
I_DIEN	iodocyclopentadiène
I_ETE	$CH_2=CHI$
I_ETH	$CH_3CH_2I$
I_ETHR	$CH_2CH_2I, CH_3CHI$
I_HC3	$CH_3CHICH_2CH_3, CH_2ICH_2CH_3, t-C_4H_9I,$ $s-C_4H_9I, n-C_3H_7I, i-C_3H_7I, t-C_3H_7I,$ $CH_3CHICH_3, \text{iodométhylcyclopropane},$ $CH_2IOH$
I_HC3R	$CH_2CH_2CH_2I, CH_3CH_2CHI, CH_3CHCH_2I,$ $CH_2CHICH_3, CH_3CICH_3, CH_2IO$
I_HC5	iodocyclopentane
I_HCHO	$HC(O)I$
I_MO2	$CH_2IO_2$
I_MR	$CH_2I$
I_OLI	iodocyclopentène
I_OLT	$CH_2=CHCH_2I$
I_OP1	$CH_3OOI$
I_TOL	iodométhylbenzene
PROD	Products
I2_CH4	$CH_2I_2$
I2_ETE	$CHI=CHI$
I2_ETH	$CH_2ICH_2I, CH_3CHI_2$

I2_HC3	ICH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> I
I2_MR	CHI <sub>2</sub>
I3_CH4	CHI <sub>3</sub>

### V.5.1 Injection de I<sub>2</sub>

Dans un premier temps, nous nous intéresserons uniquement aux tests pour lesquels I<sub>2</sub> est injecté pour isoler et étudier les interactions entre I<sub>2</sub> et les COV atmosphériques.

#### V.5.1.1. Impact de la quantité injectée sur la formation et la spéciation des espèces organiques

Les figures III-67, III-68 et III-69 présentent les spéciations massiques obtenues respectivement pour les tests WDL-I<sub>2</sub>, WDM-I<sub>2</sub> et WDH-I<sub>2</sub>.

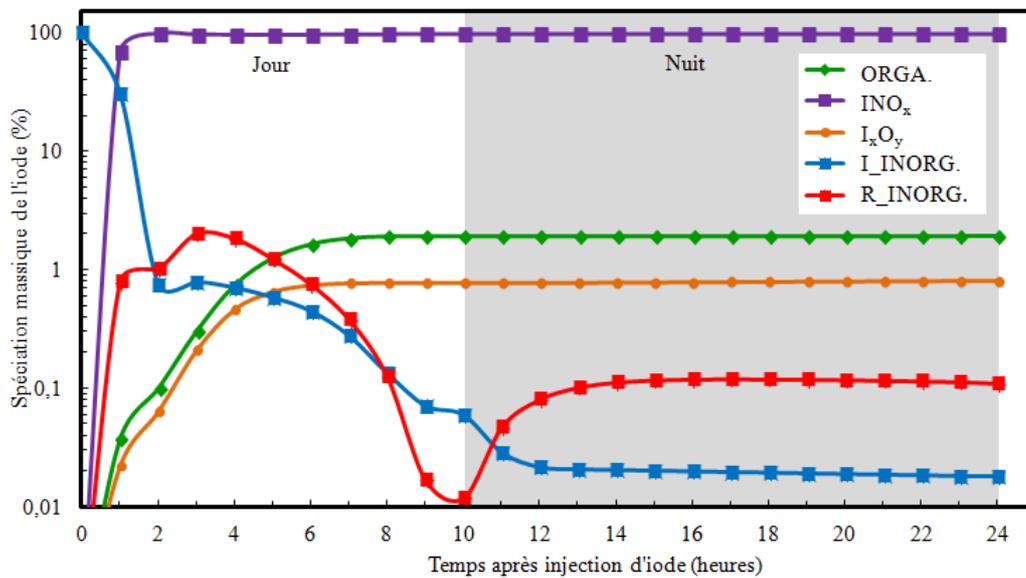


Figure III-67 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 0,98 ppt de I<sub>2</sub> à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDL-I<sub>2</sub>).

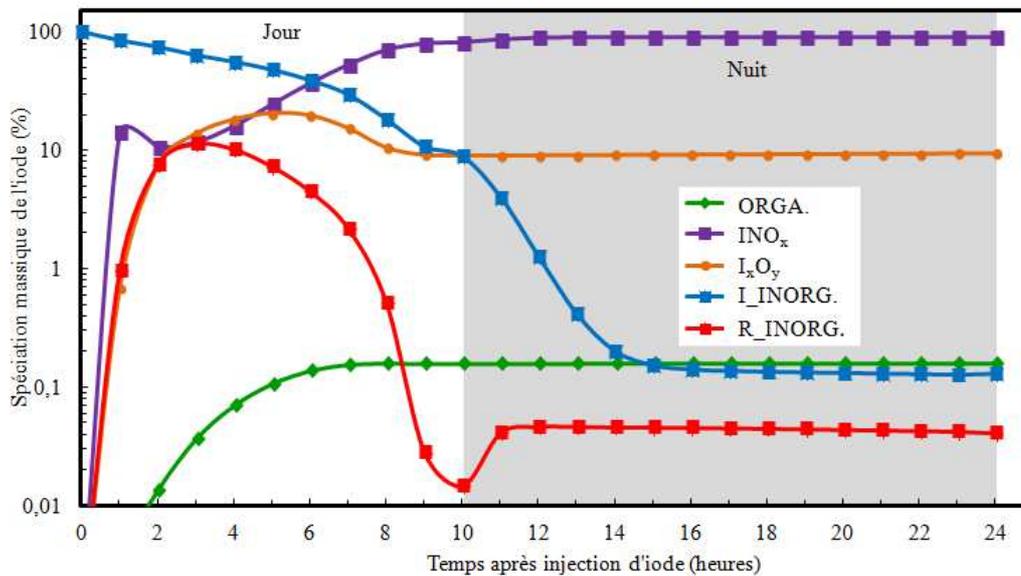


Figure III-68 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 98 ppt de I<sub>2</sub> à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDM-I<sub>2</sub>).

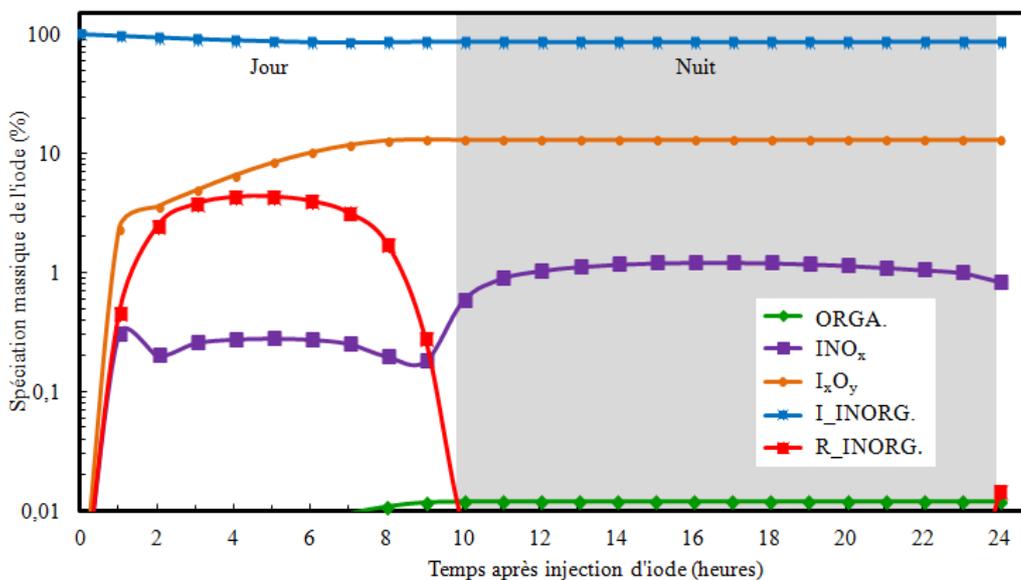


Figure III-69 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 9800 ppt de I<sub>2</sub> à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDH-I<sub>2</sub>).

On constate que la quantité d'espèces organiques formée est très faible, voire nulle pour les fortes injections. Cependant, plus la quantité injectée est faible (courbe verte, 1,9%, 12 heures après l'injection), plus la proportion d'espèces organiques dans le système augmente.

Les spéciations obtenues pour les tests WDL-I<sub>2</sub> et WDM-I<sub>2</sub> sont présentées sur les figures III-70 et III-71.

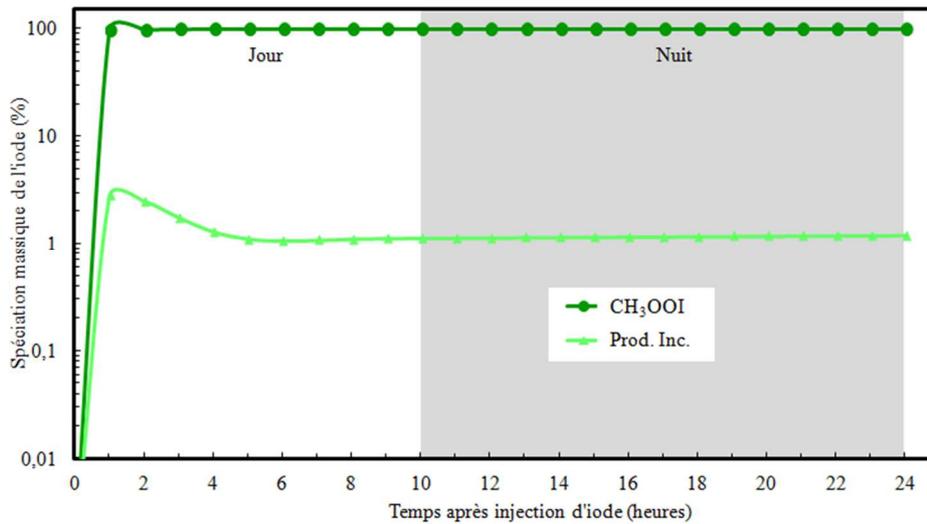


Figure III-70 : Evolution de la spéciation massique des espèces CH<sub>3</sub>OOI et des produits iodés non identifiés normalisés par rapport à la concentration totale des espèces organiques en fonction du temps suite à une injection de 0,98 ppt de I<sub>2</sub> à 7h le 7 janvier 2013 (Test WDL-I<sub>2</sub>)

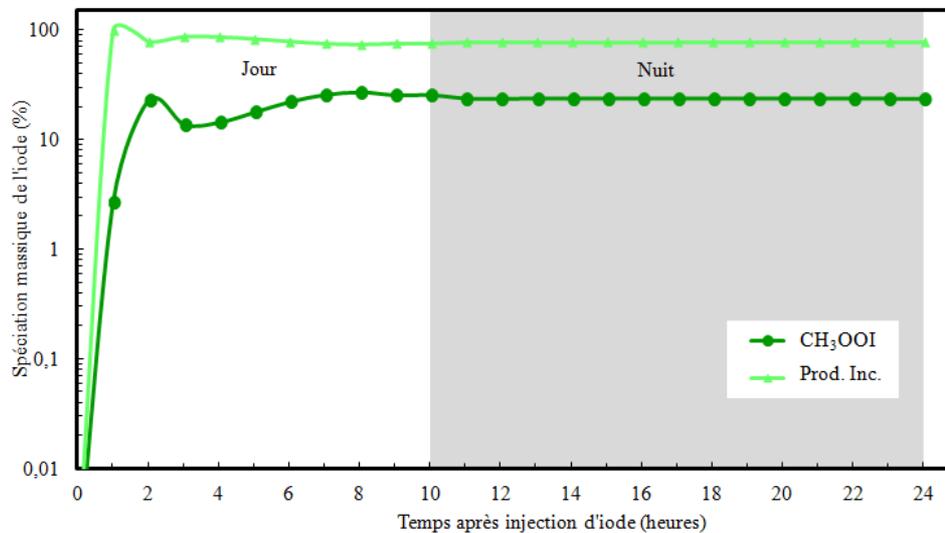
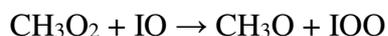
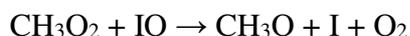
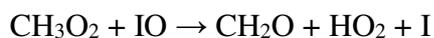


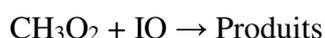
Figure III-71 : Evolution de la spéciation massique des espèces CH<sub>3</sub>OOI et des produits iodés non identifiés normalisés par rapport à la concentration totale des espèces organiques en fonction du temps suite à une injection de 98 ppt de I<sub>2</sub> à 7h le 7 janvier 2013 (Test WDM-I<sub>2</sub>).

On peut voir que CH<sub>3</sub>OOI est le produit organique majoritairement formé pour une injection faible (98,9% à l'interface jour/nuite). On observe également pour les injections faibles et moyennes une formation non négligeable de produits iodés non identifiés (1,1% pour une injection faible et 74,8% pour une injection moyenne). Ces produits non identifiés s'accumulent dans le système. La figure III-72 présente le mécanisme réactionnel obtenu pour le test WDL-I<sub>2</sub>.





Les paramètres d'Arrhenius pour la réaction globale ont été déterminés expérimentalement par (Enami et al., 2006) et la constante de vitesse globale a été également mesurée à 298 K par (Dillon et al., 2006) et (Bale et al., 2005). La surface d'énergie potentielle de la réaction biradicalaire a également fait l'objet d'une étude théorique (Drougas and Kosmas, 2007). Cependant, ils n'ont pas pu mettre en valeur une voie favorisée ou déterminer les rapports de branchement. Cette réaction a été implémentée dans le mécanisme avec les paramètres d'Arrhenius déterminés par (Enami et al., 2006) et la formation d'un produit iodé inconnu :



Les espèces organiques inconnues sont des espèces provenant de réactions qui ont été observées expérimentalement sans que les produits aient pu être déterminés (par exemple la réaction entre  $\text{CH}_3\text{O}_2$  et  $\text{IO}$ ). Ces espèces s'accumulent donc dans le système. En effet, il reste encore beaucoup d'inconnues sur le mécanisme iodé organique.

### V.5.1.2. Impact de la saison d'injection

Les résultats pour des injections de  $\text{I}_2$  sont présentés en hiver et en été pour des faibles quantités injectées. Les figures III-73 et III-74 présentent les résultats obtenus pour les tests WDL- $\text{I}_2$  et SDL- $\text{I}_2$ .

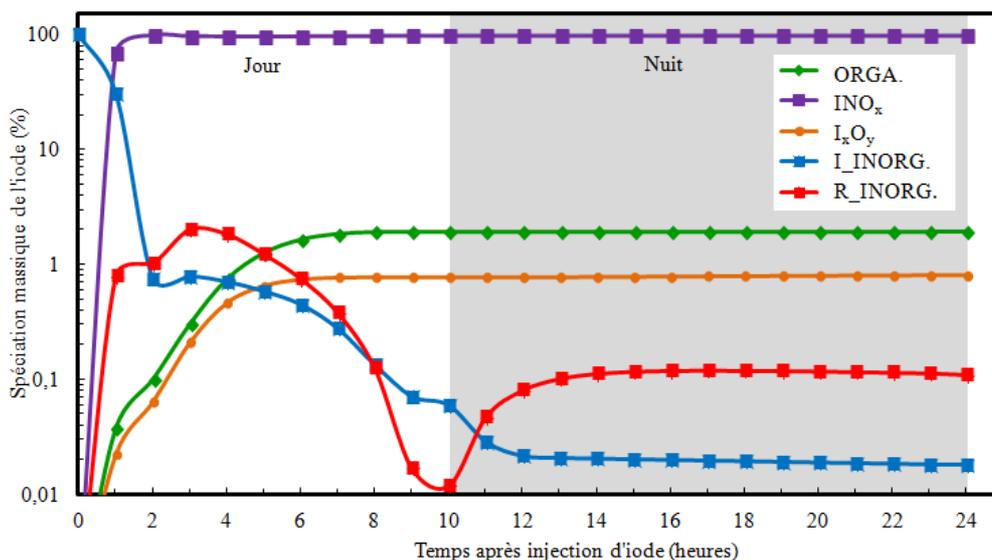


Figure III-73 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 0,98 ppt de I<sub>2</sub> à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDL-I<sub>2</sub>).

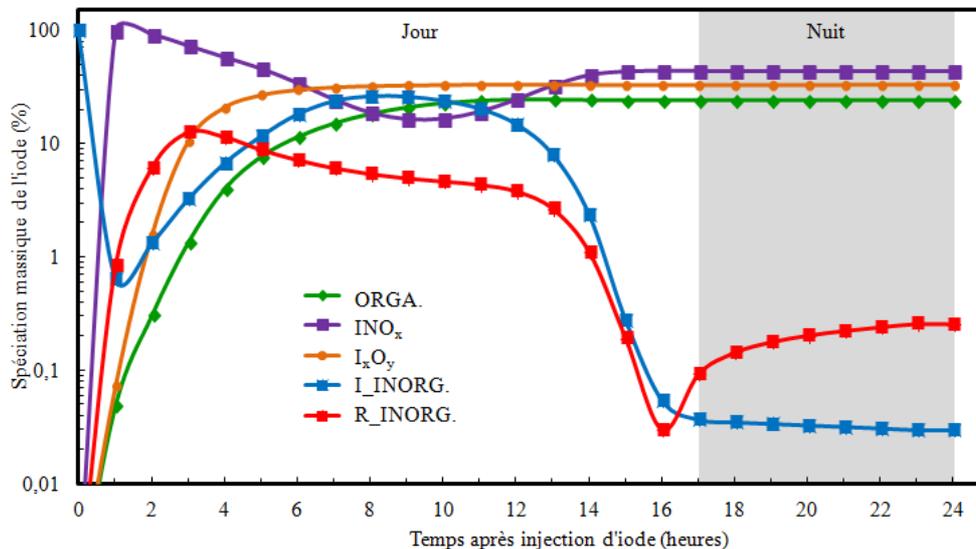


Figure III-74 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 0,98 ppt de I<sub>2</sub> à 4h le 8 août 2013 (Test SDL-I<sub>2</sub>).

On a une production d'espèces organiques dans les deux cas. On constate que cette production est plus importante en août qu'en janvier. On retrouve le même résultat en comparant les tests avec injection nocturne WNL-I<sub>2</sub> et SNL-I<sub>2</sub>. On obtient des produits iodocarbonés inconnus (1,1% en hiver et 0,6% en été, 12 heures après l'injection) et l'espèce CH<sub>3</sub>OOI (98,9% en hiver et 99,4% en été, 12 h après l'injection) résultant comme vu précédemment dans ce paragraphe de la réaction du radical I avec CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, provenant de l'oxydation des COV présents dans l'atmosphère.

### V.5.1.3. Conclusion

Pour une injection de I<sub>2</sub>, la quantité d'espèces organiques formées est très faible. La quantité injectée et la saison d'injection sont des paramètres influant cette spéciation. En effet, plus la quantité injectée est faible, plus la production d'espèces organiques est favorisée. Cette production est aussi favorisée en été par rapport à l'hiver. L'espèce majoritairement obtenue est CH<sub>3</sub>OOI, celui-ci est obtenu par réaction du radical I avec CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, COV oxydé présent dans l'atmosphère. On observe aussi qu'il y a une méconnaissance importante du mécanisme organique de l'iode, car il y a aussi production de nombreux produits inconnus.

## V.5.2. Injection de CH<sub>3</sub>I

### V.5.2.1. Impact de la quantité injectée

Les figures III-75, III-76 et III-77 présentent les spéciations massiques des espèces organiques obtenues pour les tests WDL-CH<sub>3</sub>I, WDM-CH<sub>3</sub>I et WDH-CH<sub>3</sub>I.

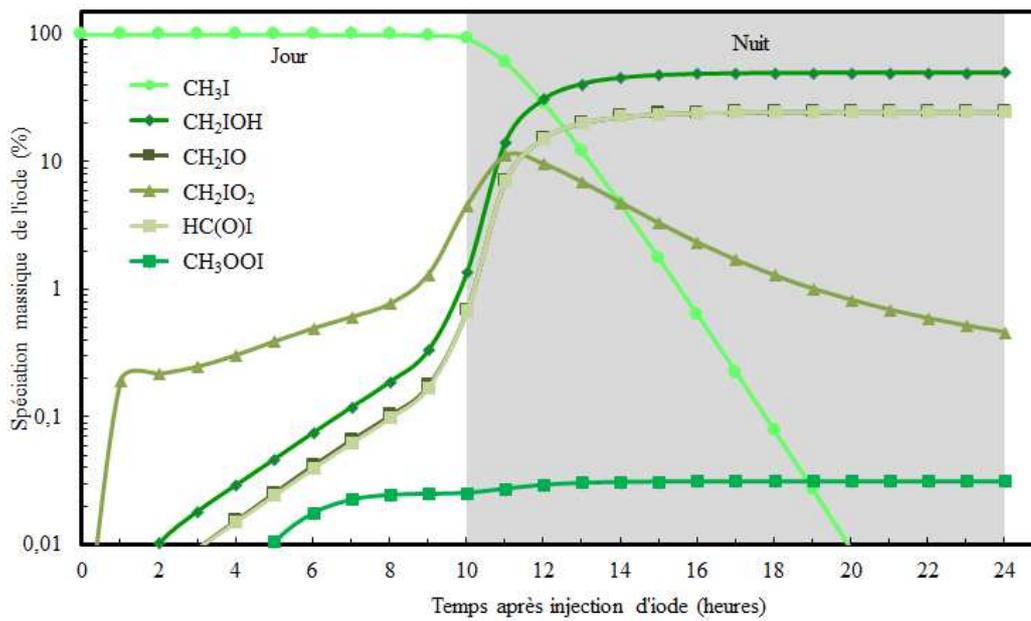


Figure III-75 : Evolution de la spéciation massique des espèces CH<sub>3</sub>I, CH<sub>2</sub>IOH, CH<sub>2</sub>IOO et CH<sub>3</sub>OOI normalisées par rapport à la concentration totale des espèces organiques iodées en fonction du temps suite à une injection de 1,96 ppt de CH<sub>3</sub>I à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDL-CH<sub>3</sub>I).

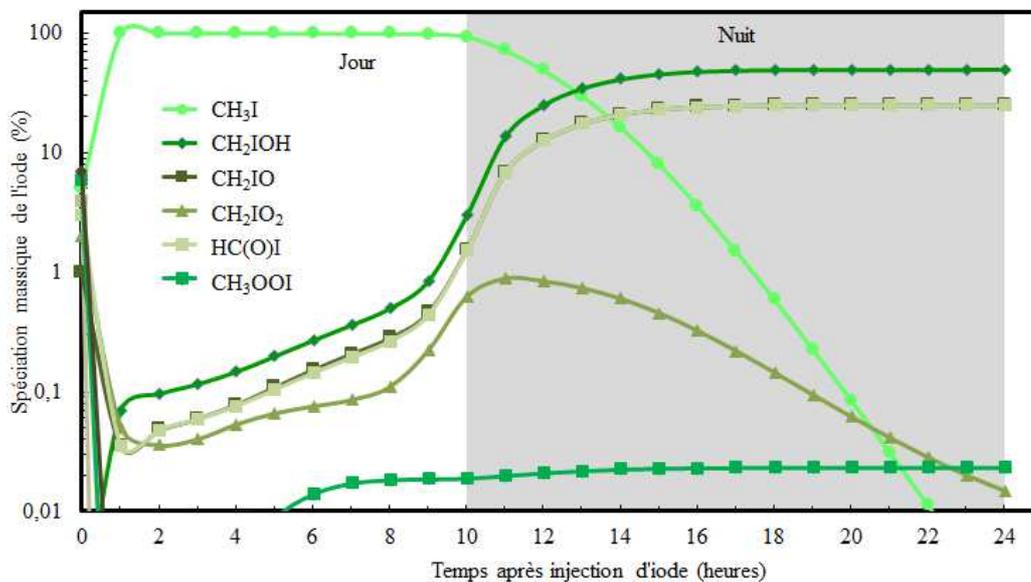


Figure III-76 : Evolution de la spéciation massique des espèces CH<sub>3</sub>I, CH<sub>2</sub>IOH, CH<sub>2</sub>IOO et CH<sub>3</sub>OOI normalisées par rapport à la concentration totale des espèces organiques iodées en fonction du temps suite à une injection de 196 ppt de CH<sub>3</sub>I à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDM-CH<sub>3</sub>I).

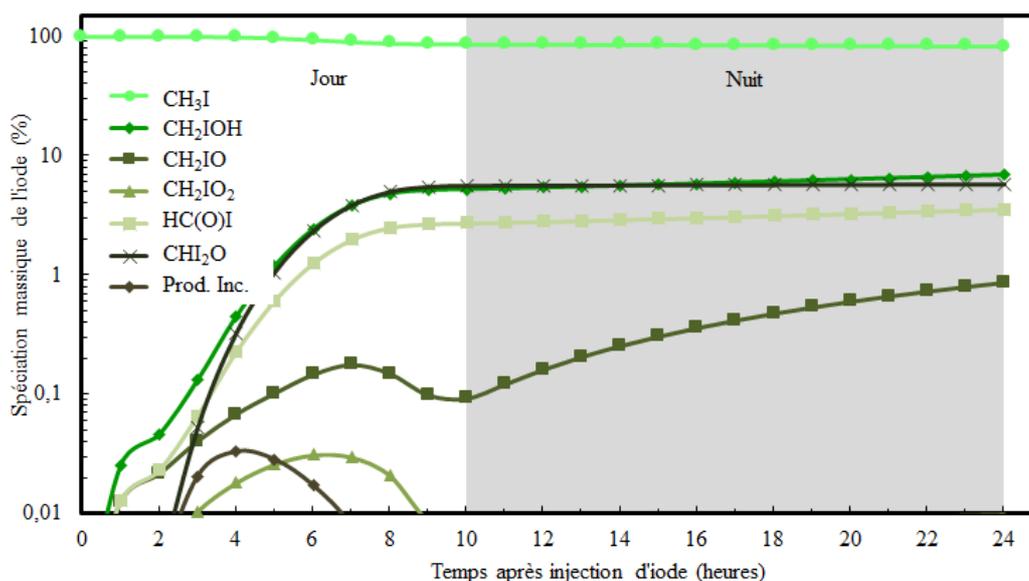


Figure III-77 : Evolution de la spéciation massique des espèces  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_2\text{IOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{IOO}$ ,  $\text{HC(O)I}$  et  $\text{CH}_2\text{IO}$  normalisées par rapport à la concentration totale des espèces organiques iodées en fonction du temps suite à une injection de 19600 ppt de  $\text{CH}_3\text{I}$  à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDH- $\text{CH}_3\text{I}$ ).

On constate dans les trois cas une décroissance de la proportion de  $\text{CH}_3\text{I}$ , ce qui confirme qu'il est réactif dans l'atmosphère. On observe que cette décroissance est d'autant plus rapide que la quantité d'iode injectée est faible. L'espèce  $\text{CH}_3\text{I}$  ne représente plus que 10% des espèces organiques iodées au bout de 14 heures pour une injection faible (figure III-75) et 15 heures pour une injection modérée (figure III-76) alors que pour une injection forte (figure III-77), l'espèce  $\text{CH}_3\text{I}$  représente 84% de l'iode organique observé au bout de 19 heures.

On observe la formation de trois autres espèces organiques  $\text{CH}_2\text{IOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{IOO}$  et  $\text{CH}_3\text{OOI}$ . Comme on peut le voir sur les figures III-75, III-76 et III-77, la quantité d'iode injectée a de l'influence sur leur répartition. Au plus l'injection est forte au plus la formation de  $\text{CH}_2\text{IOH}$  est favorisée au détriment de  $\text{CH}_2\text{IOO}$  et  $\text{CH}_3\text{OOI}$ . En effet, 18 heures après l'injection, on peut trouver respectivement 98, 97 et 12% de l'alcool dans le système pour une injection de 1,96, 196 et 19600 ppt de  $\text{CH}_3\text{I}$ . On retrouve les mêmes tendances pour les tests effectués en août (SDL- $\text{CH}_3\text{I}$ , SDM- $\text{CH}_3\text{I}$  et SDH- $\text{CH}_3\text{I}$ ). On retrouve également des profils similaires pour les injections ayant lieu la nuit (WNL- $\text{CH}_3\text{I}$ , WNM- $\text{CH}_3\text{I}$ , WNH- $\text{CH}_3\text{I}$  et SNL- $\text{CH}_3\text{I}$ , SNM- $\text{CH}_3\text{I}$ , SNH- $\text{CH}_3\text{I}$ ).

La figure III-78 présente le mécanisme réactionnel du test WDL- $\text{CH}_3\text{I}$ . On remarque que le mécanisme passe par plusieurs étapes produisant et consommant des espèces organiques iodées avant d'aboutir à un mécanisme inorganique. Certaines espèces peuvent s'accumuler dans le système car leurs voies de destruction sont lentes ce qui explique la présence des espèces  $\text{CH}_2\text{IOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{IOO}$ ,  $\text{CH}_2\text{IO}$  et  $\text{HC(O)I}$ . Les voies de destruction de  $\text{CH}_2\text{IO}$  et  $\text{HC(O)I}$  sont à ce jour inconnues. Ces composés s'accumulent donc dans notre système.

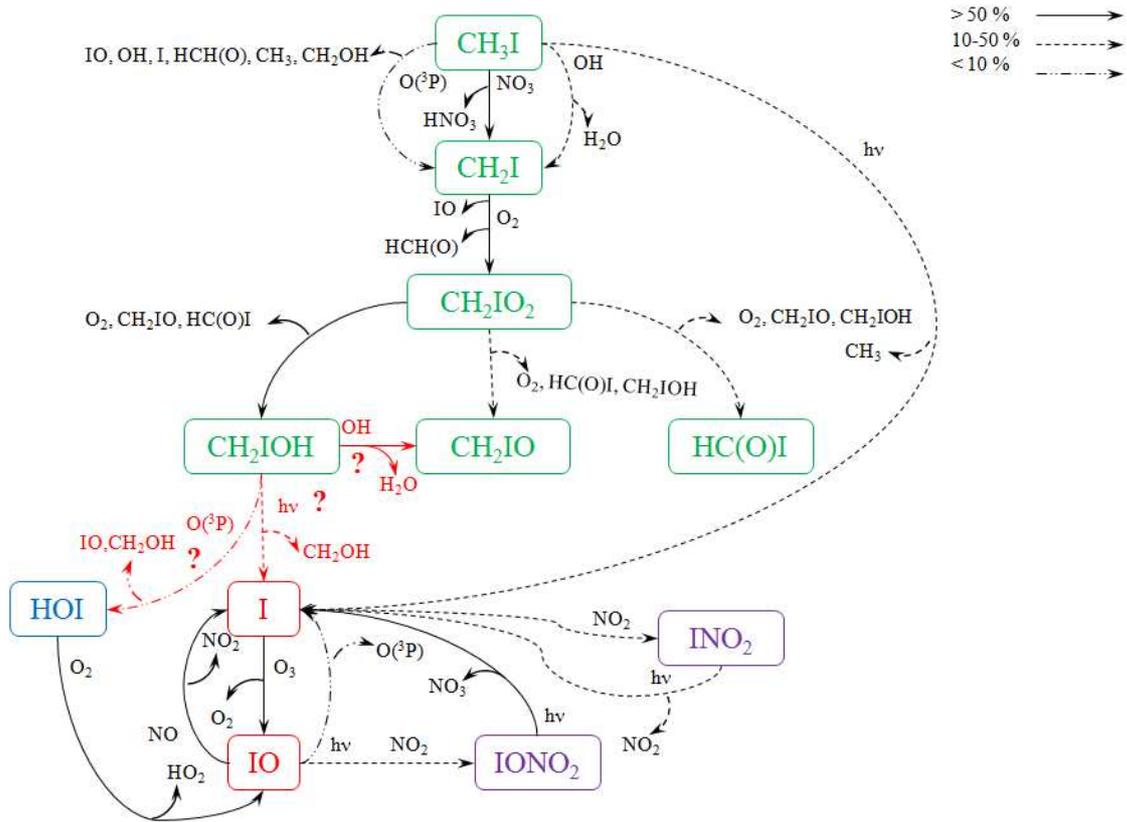


Figure III-78 : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel de l'iode suite à une injection de 1,96 ppt de  $\text{CH}_3\text{I}$  à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDL- $\text{CH}_3\text{I}$ ).

### V.5.2.2. Impact de la saison

Les spéciations des espèces organiques obtenues pour les tests WDM- $\text{CH}_3\text{I}$  et SDM- $\text{CH}_3\text{I}$  sont présentées sur les figures III-79 et III-80.

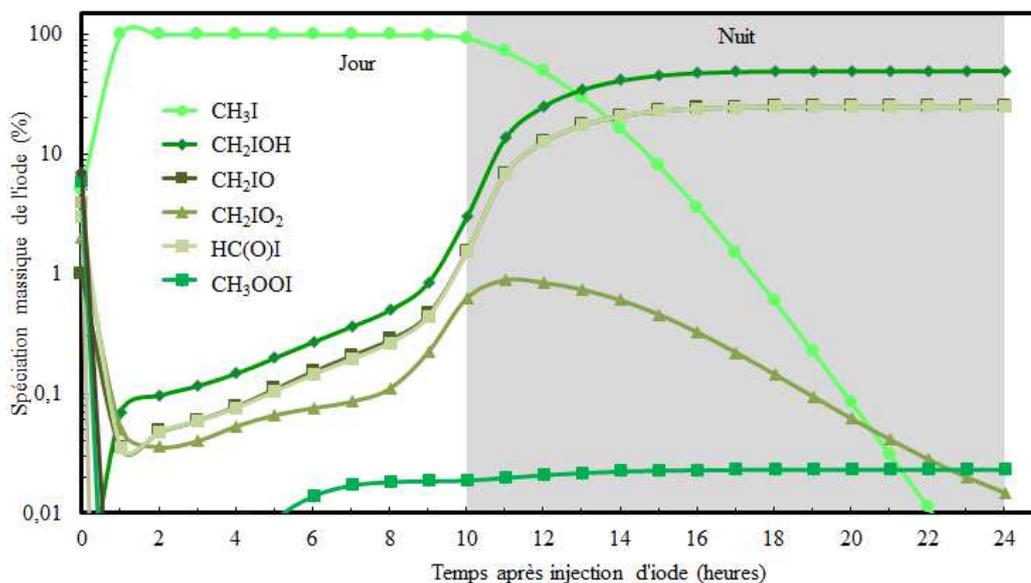


Figure III-79 : Evolution de la spéciation massique des espèces  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_2\text{IOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{IOO}$  et  $\text{CH}_3\text{OOI}$  normalisées par rapport à la concentration totale des espèces organiques iodées en fonction du temps suite à une injection de 1,96 ppt de  $\text{CH}_3\text{I}$  à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDM- $\text{CH}_3\text{I}$ ).

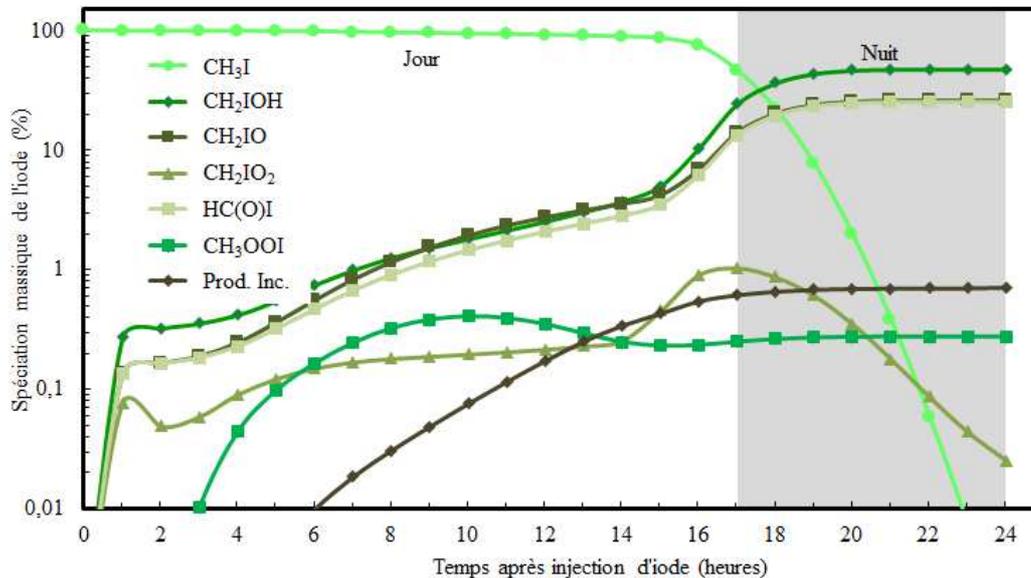


Figure III-80 : Evolution de la spéciation massique des espèces  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_2\text{IOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{IOO}$  et  $\text{CH}_3\text{OOI}$  normalisées par rapport à la concentration totale des espèces organiques iodées en fonction du temps suite à une injection de 1,96 ppt de  $\text{CH}_3\text{I}$  à 7h le 8 août 2013 (Test SDM- $\text{CH}_3\text{I}$ ).

On observe des spéciations proches dans les deux cas. La saison n'a donc pas d'influence sur la formation des espèces  $\text{CH}_2\text{IOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{IOO}$ ,  $\text{CH}_2\text{IO}$  et  $\text{HC(O)I}$ . En revanche, on observe que la formation de  $\text{CH}_3\text{OOI}$  est plus importante en été qu'en hiver. En effet, à l'interface jour-nuit, on observe que 0,02% des espèces organiques sont sous la forme de  $\text{CH}_3\text{OOI}$  en hiver contre 0,30 % en été.

### V.5.2.3. Conclusion

On obtient dans tous les cas un mélange de différents produits  $\text{CH}_2\text{IOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{IOO}$ ,  $\text{CH}_2\text{IO}$ ,  $\text{HC(O)I}$  et  $\text{CH}_3\text{OOI}$ . La saison a un impact sur la formation de  $\text{CH}_3\text{OOI}$ , cette formation est plus importante en été qu'en hiver mais toutefois assez faible.

## V.6. Formation et spéciation des espèces iodées $\text{I}_2/\text{HI}/\text{HOI}$ lors d'une injection de $\text{CH}_3\text{I}$

Pour étudier la formation des espèces iodées stables inorganiques, nous ne considérons que les injections de  $\text{CH}_3\text{I}$  car la formation de  $\text{HI}$  et  $\text{HOI}$  est très fluctuante pour une injection de  $\text{I}_2$ .

### V.6.1. Impact de la quantité injectée

On obtient des profils et des tendances différentes pour les tests où l'injection a lieu en août et en janvier. En janvier, il n'y a pas d'espèces inorganiques formés alors qu'on peut en

observer en août. Les figures III-81, III-82 et III-83 présentent les résultats obtenus pour les tests SDL-CH<sub>3</sub>I, SDM-CH<sub>3</sub>I et SDH-CH<sub>3</sub>I. Dans ce cas, on observe que la proportion d'iode inorganique formé est la même pour les injections moyennes et fortes. Elle est cependant plus importante pour l'injection forte. On retrouve le même résultat lorsqu'on injecte au crépuscule c'est-à-dire en comparant les tests SNL-CH<sub>3</sub>I, SNM-CH<sub>3</sub>I et SNH-CH<sub>3</sub>I.

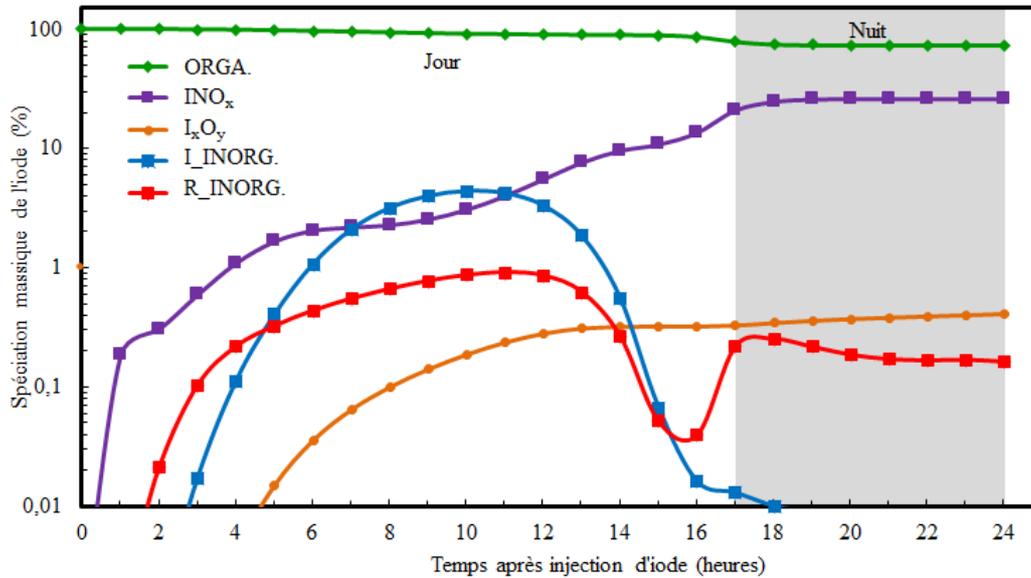


Figure III-81 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 1,96 ppt de CH<sub>3</sub>I à 7h le 8 août 2013 (Test SDL-CH<sub>3</sub>I).

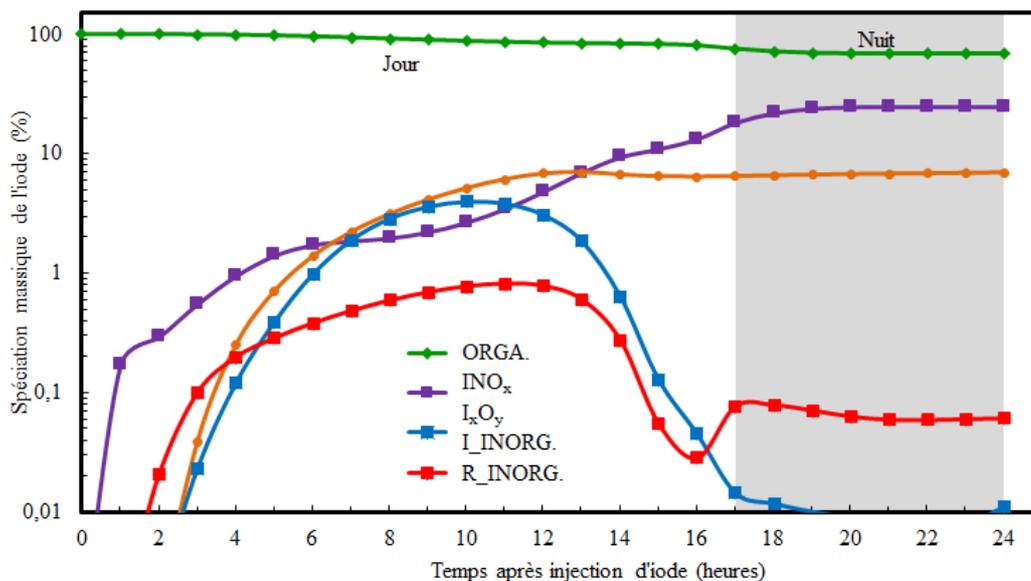


Figure III-82 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 196 ppt de CH<sub>3</sub>I à 7h le 8 août 2013 (Test SDM-CH<sub>3</sub>I).

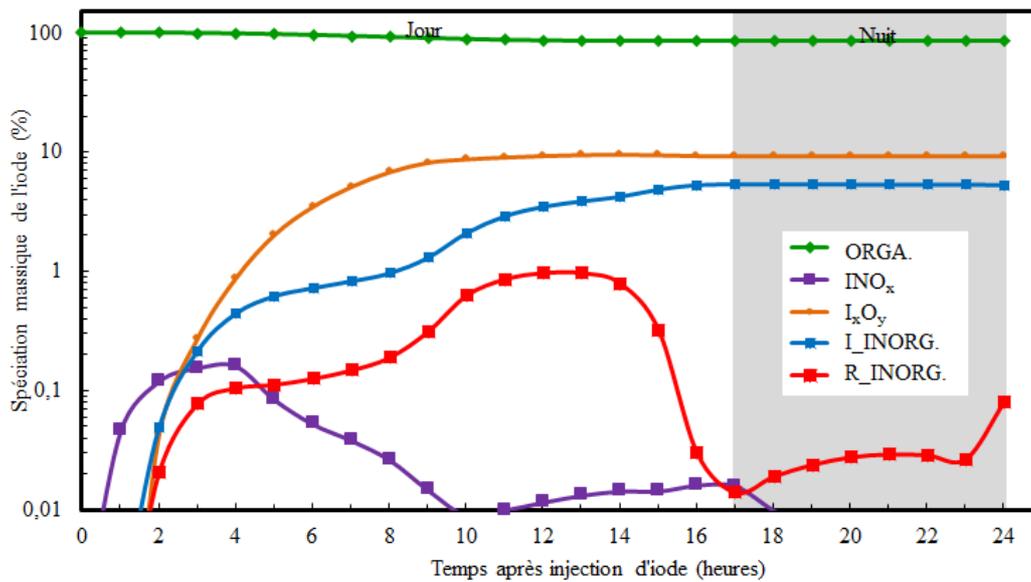


Figure III-83 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 19600 ppt de  $\text{CH}_3\text{I}$  à 7h le 8 août 2013 (Test SDH- $\text{CH}_3\text{I}$ ).

Concernant la spéciation de l'iode inorganique, on obtient un mélange des espèces  $\text{I}_2$ , HI, HOI. Les proportions et l'espèce majoritaire varient d'un test à l'autre.

### V.6.2. Impact de la saison d'injection

Les figures III-84 et III-85 présentent les résultats obtenus pour les tests WDM- $\text{CH}_3\text{I}$  et SDM- $\text{CH}_3\text{I}$ . On constate que la proportion d'iode inorganique formée est plus importante en août qu'en janvier pour l'ensemble des injections de  $\text{CH}_3\text{I}$ , c'est-à-dire en comparant les tests WDL- $\text{CH}_3\text{I}$  /SDL- $\text{CH}_3\text{I}$ , WDH- $\text{CH}_3\text{I}$ /SDH- $\text{CH}_3\text{I}$ , WNL- $\text{CH}_3\text{I}$ /SNL- $\text{CH}_3\text{I}$ , WNM- $\text{CH}_3\text{I}$ /SNM- $\text{CH}_3\text{I}$ , WNH- $\text{CH}_3\text{I}$ /SNH- $\text{CH}_3\text{I}$ .

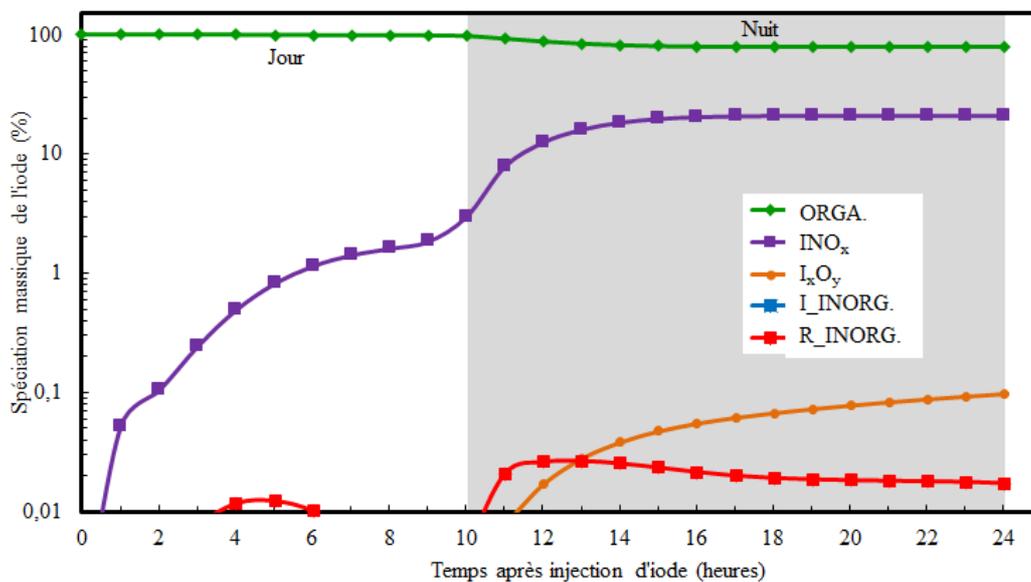


Figure III-84 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 196 ppt de  $\text{CH}_3\text{I}$  à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDM- $\text{CH}_3\text{I}$ ).

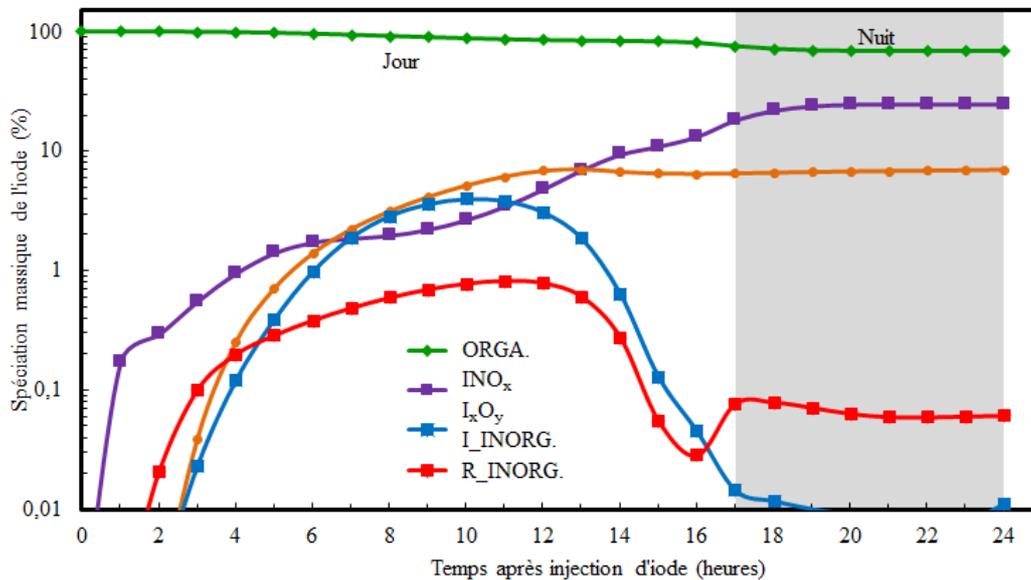


Figure III-85 : Evolution de la spéciation massique de l'iode en fonction du temps suite à une injection de 196 ppt de  $\text{CH}_3\text{I}$  à 4h le 8 août 2013 (Test SDM- $\text{CH}_3\text{I}$ ).

Les mécanismes réactionnels des tests WDM- $\text{CH}_3\text{I}$  et SDM- $\text{CH}_3\text{I}$  sont présentés sur les figures III-86 et III-87.

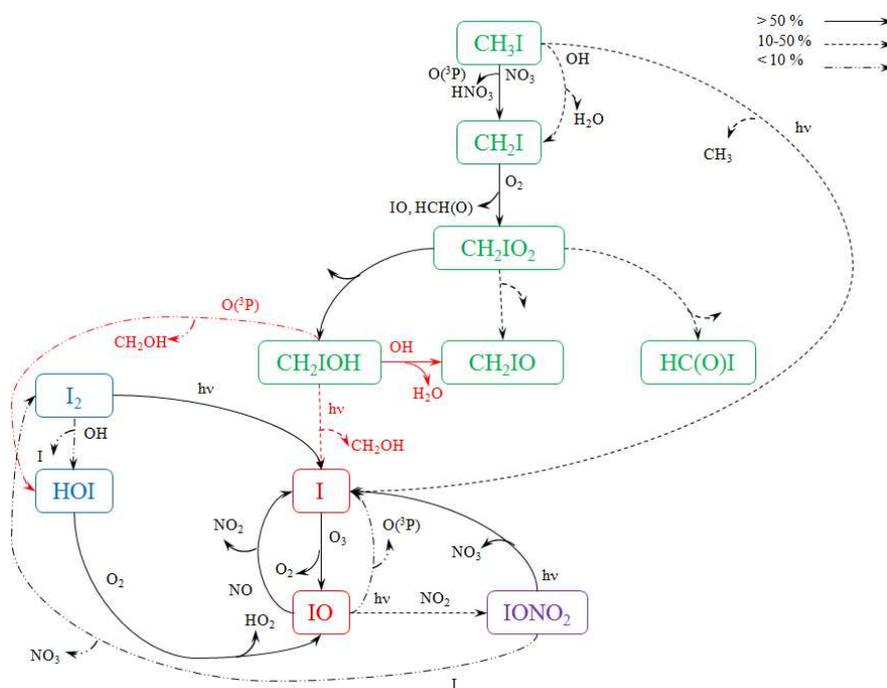


Figure III-86 : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel de l'iode suite à une injection de 196 ppt de  $\text{CH}_3\text{I}$  à 7h le 1<sup>er</sup> janvier 2013 (Test WDM- $\text{CH}_3\text{I}$ ).

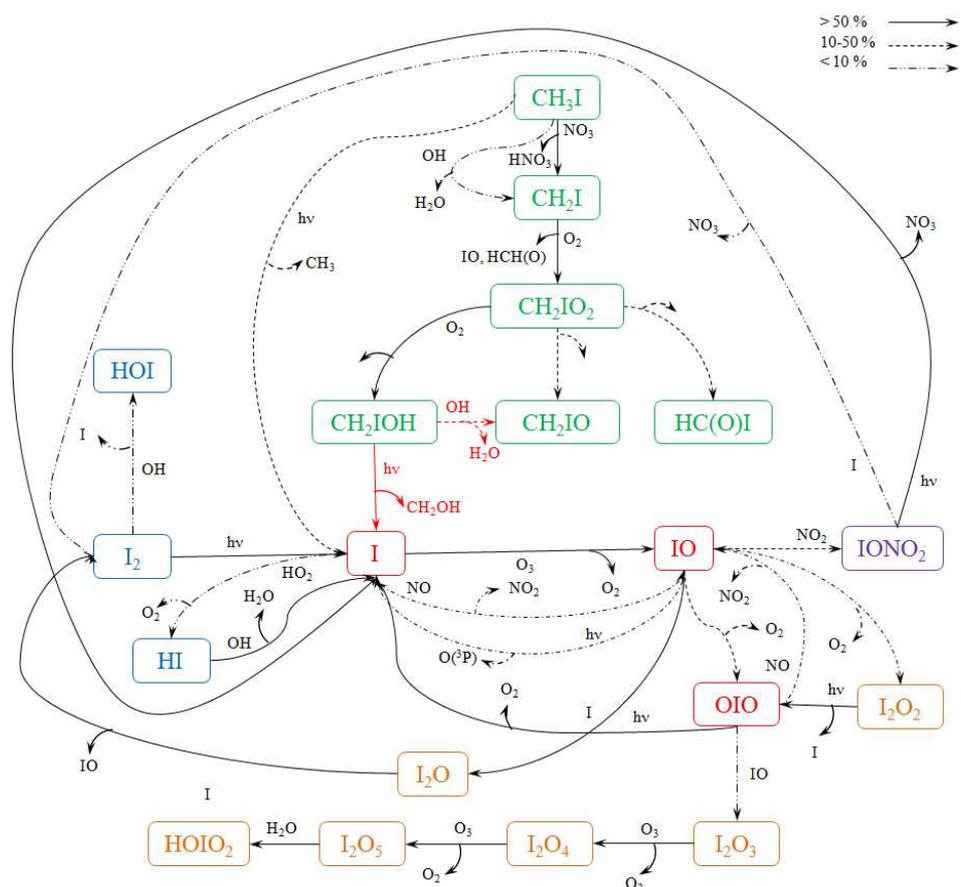


Figure III-87 : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel de l'iode suite à une injection de 196 ppt de  $\text{CH}_3\text{I}$  à 4h le 8 août 2013 (Test SDM- $\text{CH}_3\text{I}$ ).

On constate que les voies qui mènent à  $\text{I}_2$  sont plus nombreuses et plus réactives sur le schéma réactionnel du mois d'août que celles sur le mois de janvier ce qui explique la formation plus importante d'espèces inorganiques en août par rapport au mois de janvier. On observe le même constat pour l'ensemble des tests effectués avec une injection de  $\text{CH}_3\text{I}$ . On observe des profils similaires concernant la spéciation de l'iode inorganique pour les deux mois. On obtient les trois espèces  $\text{I}_2$ , HI et HOI. Les proportions et les espèces majoritaires varient d'un test à l'autre. On ne peut donc pas en tirer une corrélation.

### V.6.3. Conclusion

Pour une injection de  $\text{CH}_3\text{I}$ , on observe la formation d'iode inorganique. Plus l'injection est forte, plus la production de cet iode inorganique sera importante en hiver. On observe que la saison a également de l'influence sur leur production, celle-ci sera plus importante en été qu'en hiver. Les espèces formées sont  $\text{I}_2$ , HI et HOI. La saison et la quantité d'injection n'ont pas d'influence nette sur leur répartition.

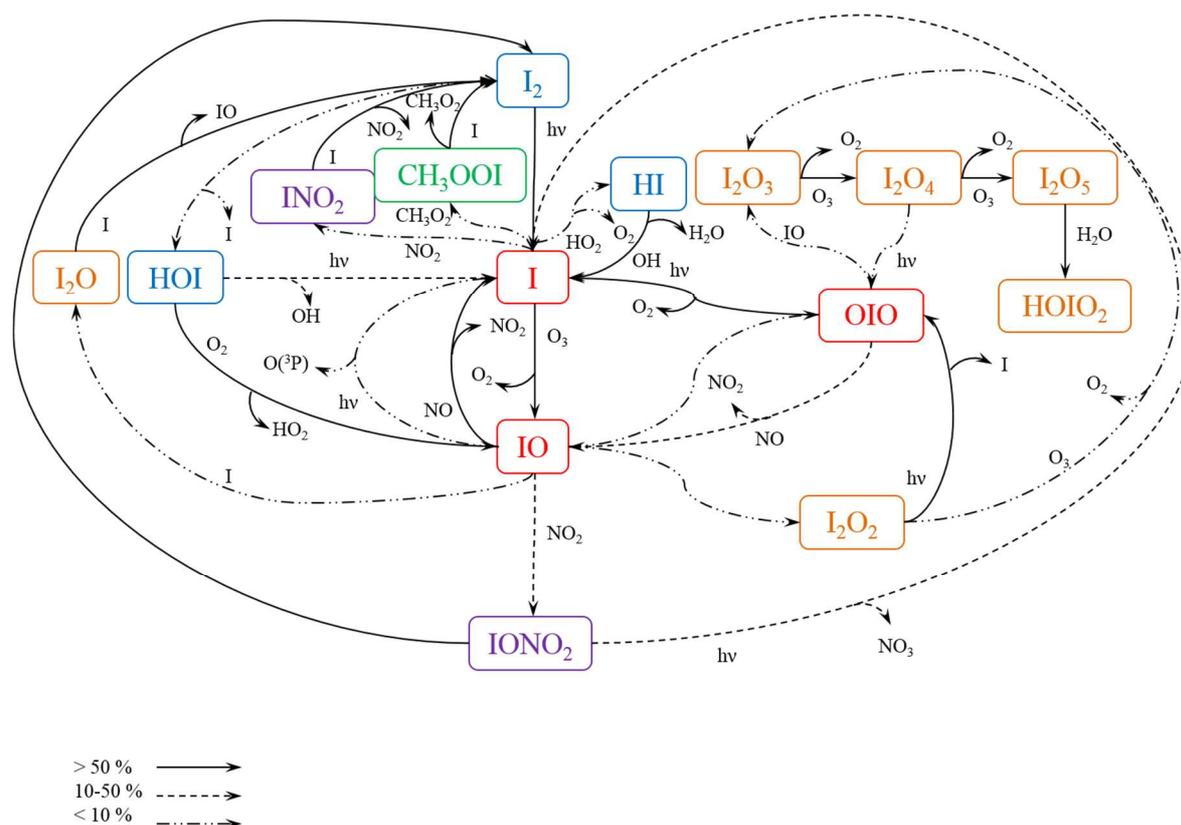
### V.7. Impact du cycle jour/nuit sur la spéciation d'iode

Dans les parties précédentes, nous avons vu que l'iode avait un schéma réactionnel très différent la nuit et le jour. Cette partie est une synthèse de ces différences de réactivité entre le jour et la nuit.

La [figure III-88](#) présente le schéma réactionnel obtenu pour le test SDM-I<sub>2</sub>. On constate que la journée, la réaction motrice pour la destruction de I<sub>2</sub> est la réaction de photolyse. En effet, lors de l'injection, I<sub>2</sub> est principalement détruit par photolyse pour former l'atome d'iode qui est une espèce clef de la chimie de l'iode. La photolyse joue également un rôle important dans la destruction du IONO<sub>2</sub> (équation A4-R6) qui se forme rapidement après l'injection par la série de réactions suivantes (équations A4-R1, A2-R37 et A2-R78) :

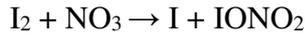


La photolyse importante de IONO<sub>2</sub> permet ensuite à d'autres produits comme les espèces organiques (principalement CH<sub>3</sub>OOI) et les oxydes d'iode (principalement I<sub>2</sub>O, I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HOIO<sub>2</sub>) de se former lentement et de s'accumuler.



**Figure III-88** : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel de l'iode suite à une injection de 98 ppt de I<sub>2</sub> à 4h le 8 août 2013 (Test SDM-I<sub>2</sub>).

La [figure III-89](#) présente le schéma réactionnel obtenu de nuit pour le test de nuit SNM-I<sub>2</sub>. On constate que la nuit, les réactions motrices sont les réactions avec le radical NO<sub>3</sub>. Cette chimie est encore peu connue. On constate que la réaction prépondérante est toutefois la réaction entre I<sub>2</sub> et NO<sub>3</sub> :



A2-R41

Cette réactivité s'inverse la journée pour détruire IONO<sub>2</sub> par la réaction de photolyse :



A4-R6

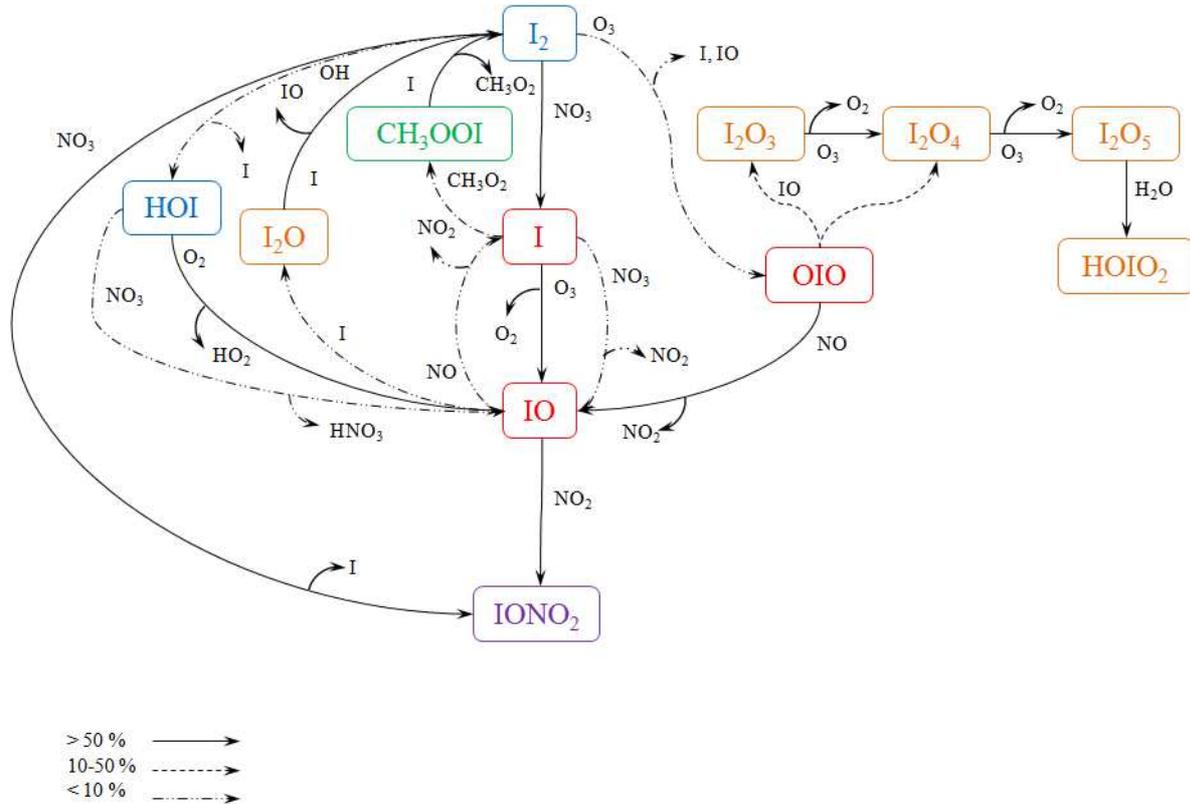
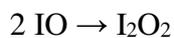


Figure III-89 : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel de l'iode suite à une injection de 98 ppt de I<sub>2</sub> à 21h le 8 août 2013 (Test SNM-I<sub>2</sub>).

On constate que la formation des I<sub>x</sub>O<sub>y</sub> peut se produire par diverses réactions : la journée par les équations A2-R76 et A2-R45 (puis par les équations A2-R51, A2-R55 et A2-R89) et la nuit par les équations A2-R83 et A2-R87 (puis par les équations A2-R51, A2-R55 et A2-R89).



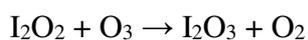
A2-R76



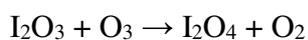
A2-R83



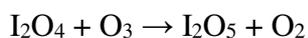
A2-R87



A2-R45



A2-R51



A2-R55



A2-R89

### VI. Conclusion

A partir des travaux de thèse de Julien Trincal, en faisant une mise à jour des réactions et un complément important pour la partie organique, un mécanisme à 248 réactions a été établi avec chaque réaction référencée. Pour l'établissement de ce mécanisme, les analogies entre halogène (chlore/brome/iode) couramment utilisées dans d'autres travaux, ont été exclues car il a été montré qu'elles ne pouvaient pas fonctionner pour l'iode.

Le mécanisme a ensuite été utilisé dans le code ASTEC/SOPHAEROS en 0D pour étudier de manière analytique les paramètres influant la spéciation de l'iode. Les conditions ont été choisies pour se rapprocher des concentrations réalistes des polluants de l'atmosphère et des concentrations d'iode rejetées en situation d'accident nucléaire sur une centrale française.

Plusieurs calculs ont été effectués en faisant varier les concentrations et la nature des espèces rejetées (organique, inorganique) ainsi que le moment de rejet (jour, nuit) et la saison (hiver, été).

Les calculs ont montré que l'iode rejeté sous forme moléculaire ou organique réagit avec les polluants présents dans l'atmosphère comme l'ozone, les NO<sub>x</sub> ou les COV pour former des oxydes d'iode, des nitroxydes d'iode et d'autres composés organiques et inorganiques. L'hypothèse communément exploitée en situation de crise nucléaire comme lors de l'accident de Fukushima, d'un iode inerte en atmosphère, n'est clairement pas valide.

Les calculs ont également montré une plus forte réactivité de l'iode moléculaire comparé à l'iode organique, particulièrement en été.

Les nitroxydes d'iode sont surtout formés de nuit en hiver pour de faible et moyenne concentrations. Les oxydes d'iode sont favorisés en été à partir de rejets d'iode moléculaire. Ceci s'explique par la relation forte entre ozone et formation d'oxyde d'iode. Les oxydes d'iode majoritaires sont I<sub>2</sub>O, I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, et HOIO<sub>2</sub>. Il manque dans le système réactionnel les mécanismes puits de ces espèces, notamment les interactions possibles avec les particules.

La formation d'iode organique à partir d'un relâchement d'iode moléculaire peut être calculée pour de faible concentration. L'espèce principale est CH<sub>3</sub>OOI. En cas de rejet d'iode organique, avant de produire le radical I, le mécanisme conduit à la formation et la destruction d'autres composés organiques comme CH<sub>2</sub>IOH et CH<sub>2</sub>IOO.

Enfin, les calculs avec de forte concentration ont montré la limite de cette approche 0D qui ne permet pas de prendre en compte les effets de dilution lors du transport. La réactivité de l'iode dans ces situations est très rapide mais limitée par la consommation totale des polluants de l'atmosphère comme l'ozone. Afin d'étudier de manière plus réaliste ces situations, une approche 3D est nécessaire.

### VII. Bibliographie

- Acker, K., Kezele, N., Klasinc, L., Möller, D., Pehnc, G., Šorgo, G., Wieprecht, W., Žužul, S., 2008. Atmospheric H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> measurement and modeling campaign during summer 2004 in Zagreb, Croatia. *Atmos. Environ.* 42, 2530-2542.
- Bale, C.S.E., Canosa-Mas, C.E., Shallcross, D.E., Wayne, R.P., 2005. A discharge–flow study of the kinetics of the reactions of IO with CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> and CF<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 2164-2172.
- Cantrel, L., Cousin, F., Bosland, L., Chevalier-Jabet, K., Marchetto, C., 2014. ASTEC V2 severe accident integral code: Fission product modelling and validation. *Nucl. Eng. Des.* 272, 195-206.
- Chang, J.S., Brost, R.A., Isaksen, I.S.A., Madronich, S., Middleton, P., Stockwell, W.R., Walcek, C.J., 1987. A three-dimensional Eulerian acid deposition model: Physical concepts and formulation. *J. Geophys. Res.: Atm.* 92, 14681-14700.
- Chatelard, P., Reinke, N., Arndt, S., Belon, S., Cantrel, L., Carenini, L., Chevalier-Jabet, K., Cousin, F., Eckel, J., Jacq, F., Marchetto, C., Mun, C., Piar, L., 2014. ASTEC V2 severe accident integral code main features, current V2.0 modelling status, perspectives. *Nucl. Eng. Des.* 272, 119-135.
- Chevalier-Jabet, K., Cousin, F., Cantrel, L., Séropian, C., 2014. Source term assessment with ASTEC and associated uncertainty analysis using SUNSET tool. *Nucl. Eng. Des.* 272, 207-218.
- Dillon, T.J., Tucceri, M.E., Crowley, J.N., 2006. Laser induced fluorescence studies of iodine oxide chemistry Part II. The reactions of IO with CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 5185-5198.
- Drougas, E., Kosmas, A.M., 2007. Ab Initio Characterization of (CH<sub>3</sub>IO<sub>3</sub>) Isomers and the CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + IO Reaction Pathways. *J. Phys. Chem. A* 111, 3402-3408.
- Edwards, P., Evans, M.J., Commane, R., Ingham, T., Stone, D., Mahajan, A.S., Oetjen, H., Dorsey, J.R., Hopkins, J.R., Lee, J.D., Moller, S.J., Leigh, R., Plane, J.M.C., Carpenter, L.J., Heard, D.E., 2011. Hydrogen oxide photochemistry in the northern Canadian spring time boundary layer. *J. Geophys. Res.: Atm.* 116.
- Enami, S., Yamanaka, T., Hashimoto, S., Kawasaki, M., Nakano, Y., Ishiwata, T., 2006. Kinetic Study of IO Radical with RO<sub>2</sub> (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, and CF<sub>3</sub>) Using Cavity Ring-Down Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* 110, 9861-9866.
- Fortin, C., Khanniche, S., Khiri, D., Fèvre-Nollet, V., Lebègue, P., Cousin, F., Černušák, I., Louis, F., 2018. Reactivity of Hydrogen Peroxide with Br and I Atoms. *J. Phys. Chem. A* 122, 1053-1063.
- Furieux, K.L., Whalley, L.K., Heard, D.E., Atkinson, H.M., Bloss, W.J., Flynn, M.J., Gallagher, M.W., Ingham, T., Kramer, L., Lee, J.D., Leigh, R., McFiggans, G.B., Mahajan, A.S., Monks, P.S., Oetjen, H., Plane, J.M.C., Whitehead, J.D., 2010. Measurements of iodine monoxide at a semi polluted coastal location. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 3645-3663.
- Girault, N., Bosland, L., Dickinson, S., Funke, F., Güntay, S., Herranz, L.E., Powers, D., 2012. LWR severe accident simulation: Iodine behaviour in FPT2 experiment and advances on containment iodine chemistry. *Nucl. Eng. Des.* 243, 371-392.
- Hammaeher, C., Canneaux, S., Louis, F., Cantrel, L., 2011. A Theoretical Study of the H-Abstraction Reactions from HOI by Moist Air Radiolytic Products (H, OH, and O (<sup>3</sup>P)) and Iodine Atoms (<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>). *J. Phys. Chem. A* 115, 6664-6674.
- Hoffmann, T., O'Dowd, C.D., Seinfeld, J.H., 2001. Iodine oxide homogeneous nucleation: An explanation for coastal new particle production. *Geophys. Res. Lett.* 28, 1949-1952.

- IAEA, 2006. International Atomic Energy Agency, Environmental Consequences of the Chernobyl Accident and their Remediation: Twenty Years of Experience, Radiological Assessment Reports Series N° 8, Vienna.
- Katata, G., Chino, M., Kobayashi, T., Terada, H., Ota, M., Nagai, H., Kajino, M., Draxler, R., Hort, M.C., Malo, A., Torii, T., Sanada, Y., 2015. Detailed source term estimation of the atmospheric release for the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station accident by coupling simulations of an atmospheric dispersion model with an improved deposition scheme and oceanic dispersion model. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 1029-1070.
- Kuhn, M., Builtjes, P.J.H., Poppe, D., Simpson, D., Stockwell, W.R., Andersson-Skoold, Y., Baart, A., Das, M., Fiedler, F., Hov, Ø., Kirchner, F., Makar, P.A., Milford, J.B., Roemer, M.G.M., Ruhnke, R., Strand, A., Vogel, B., Vogel, H., 1998. Intercomparison of the gas-phase chemistry in several chemistry and transport models. *Atmos. Environ.* 32, 693-709.
- Lebel, L.S., Dickson, R.S., Glowa, G.A., 2016. Radioiodine in the atmosphere after the Fukushima Daiichi nuclear accident. *J. Environ. Radioact.* 151, 82-93.
- Lu, K.D., Rohrer, F., Holland, F., Fuchs, H., Bohn, B., Brauers, T., Chang, C.C., Häsel, R., Hu, M., Kita, K., Kondo, Y., Li, X., Lou, S.R., Nehr, S., Shao, M., Zeng, L.M., Wahner, A., Zhang, Y.H., Hofzumahaus, A., 2012. Observation and modelling of OH and HO<sub>2</sub> concentrations in the Pearl River Delta 2006: a missing OH source in a VOC rich atmosphere. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 1541-1569.
- Mahajan, A.S., Oetjen, H., Saiz-Lopez, A., Lee, J.D., McFiggans, G.B., Plane, J.M.C., 2009. Reactive iodine species in a semi-polluted environment. *Geophys. Res. Lett.* 36, L16803.
- McFiggans, G., Bale, C.S.E., Ball, S.M., Beames, J.M., Bloss, W.J., Carpenter, L.J., Dorsey, J., Dunk, R., Flynn, M.J., Furneaux, K.L., Gallagher, M.W., Heard, D.E., Hollingsworth, A.M., Hornsby, K., Ingham, T., Jones, C.E., Jones, R.L., Kramer, L.J., Langridge, J.M., Leblanc, C., LeCrane, J.P., Lee, J.D., Leigh, R.J., Longley, I., Mahajan, A.S., Monks, P.S., Oetjen, H., Orr-Ewing, A.J., Plane, J.M.C., Potin, P., Shillings, A.J.L., Thomas, F., von Glasow, R., Wada, R., Whalley, L.K., Whitehead, J.D., 2010. Iodine-mediated coastal particle formation: an overview of the Reactive Halogens in the Marine Boundary Layer (RHAMBLE) Roscoff coastal study. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 2975-2999.
- McFiggans, G., Plane John, M.C., Allan Beverley, J., Carpenter Lucy, J., Coe, H., O'Dowd, C., 2000. A modeling study of iodine chemistry in the marine boundary layer. *J. Geophys. Res.: Atm.* 105, 14371-14385.
- Menut, L., Goussebaile, A., Bessagnet, B., Khvorostiyannov, D., Ung, A., 2012. Impact of realistic hourly emissions profiles on air pollutants concentrations modelled with CHIMERE. *Atmos. Environ.* 49, 233-244.
- Mössinger, J.C., Rowley, D.M., Cox, R.A., 2002. The UV-visible absorption cross-sections of IONO<sub>2</sub>. *Atmos. Chem. Phys.* 2, 227-234.
- NCAR, 2019, National Center for Atmospheric Research, Quick TUV Calculator, [http://cprm.acom.ucar.edu/Models/TUV/Interactive\\_TUV/](http://cprm.acom.ucar.edu/Models/TUV/Interactive_TUV/)
- Ordóñez, C., Lamarque, J.F., Tilmes, S., Kinnison, D.E., Atlas, E.L., Blake, D.R., Sousa Santos, G., Brasseur, G., Saiz-Lopez, A., 2012. Bromine and iodine chemistry in a global chemistry-climate model: description and evaluation of very short-lived oceanic sources. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 1423-1447.
- Pechtl, S., Lovejoy, E.R., Burkholder, J.B., von Glasow, R., 2006. Modeling the possible role of iodine oxides in atmospheric new particle formation. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 505-523.

- Saiz-Lopez, A., Plane, J.M.C., Cuevas, C.A., Mahajan, A.S., Lamarque, J.F., Kinnison, D.E., 2016. Nighttime atmospheric chemistry of iodine. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 15593-15604.
- Saiz-Lopez, A., Plane, J.M.C., Mahajan, A.S., Anderson, P.S., Bauguitte, S.J.B., Jones, A.E., Roscoe, H.K., Salmon, R.A., Bloss, W.J., Lee, J.D., Heard, D.E., 2008. On the vertical distribution of boundary layer halogens over coastal Antarctica: implications for O<sub>3</sub>, HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and the Hg lifetime. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 887-900.
- Saunders, R.W., Plane, J.M.C., 2006. Fractal growth modelling of I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles. *J. Aerosol Sci.* 37, 1737-1749.
- Saunier, O., Mathieu, A., Didier, D., Tombette, M., Quélo, D., Winiarek, V., Bocquet, M., 2013. An inverse modeling method to assess the source term of the Fukushima Nuclear Power Plant accident using gamma dose rate observations. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 11403-11421.
- Sherwen, T., Evans, M.J., Carpenter, L.J., Andrews, S.J., Lidster, R.T., Dix, B., Koenig, T.K., Sinreich, R., Ortega, I., Volkamer, R., Saiz-Lopez, A., Prados-Roman, C., Mahajan, A.S., Ordóñez, C., 2016a. Iodine's impact on tropospheric oxidants: a global model study in GEOS-Chem. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 1161-1186.
- Sherwen, T., Schmidt, J.A., Evans, M.J., Carpenter, L.J., Großmann, K., Eastham, S.D., Jacob, D.J., Dix, B., Koenig, T.K., Sinreich, R., Ortega, I., Volkamer, R., Saiz-Lopez, A., Prados-Roman, C., Mahajan, A.S., Ordóñez, C., 2016b. Global impacts of tropospheric halogens (Cl, Br, I) on oxidants and composition in GEOS-Chem. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 12239-12271.
- Sommariva, R., Bloss, W.J., von Glasow, R., 2012. Uncertainties in gas-phase atmospheric iodine chemistry. *Atmos. Environ.* 57, 219-232.
- Stockwell, W.R., Kirchner, F., Kuhn, M., Seefeld, S., 1997. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *J. Geophys. Res.: Atm.* 102, 25847-25879.
- Stone, D., Whalley, L.K., Heard, D.E., 2012. Tropospheric OH and HO<sub>2</sub> radicals: field measurements and model comparisons. *Chemical Society Reviews* 41, 6348-6404.
- Trincal, J., 2015, Modélisation du comportement de l'iode dans l'atmosphère, Ph-D., Université Lille1 Sciences et Technologies

### I. Etude de la réaction $X + H_2O_2$ ( $X=Br, I$ )

Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) est une espèce clef dans l'atmosphère car sa photolyse conduit notamment à la formation de radicaux hydroxyles. Plusieurs études rapportent sa valeur dans la troposphère : 0,3 - 3 ppb pour un site rural à proximité de Boulder aux USA (Kelly et al., 1979) ; 0,2 - 1 ppb à Westwood en Californie (Sakugawa and Kaplan, 1989) ; 0,05 - 6,2 à Zagreb en Croatie (Acker et al., 2008) ; 0,01 - 3,5 ppb pour un site rural au Japon (Watanabe et al., 2018).

De nombreuses études expérimentales concernant la réaction entre Cl et  $H_2O_2$  ont été conduites dans la littérature (Watson et al., 1976), (Leu and Demore, 1976), (Michael et al., 1977), (Poulet et al., 1978), (Keyser, 1980). Une étude théorique a également été réalisée par (Marouani et al., 2009). On trouve également quelques études expérimentales sur la réaction entre les atomes de brome et  $H_2O_2$  (Leu, 1980), (Posey et al., 1981), (Heneghan and Benson, 1983). On a cependant observé des désaccords entre les différentes valeurs expérimentales mesurées (pour plus de détails, voir paragraphe I.9) et il n'y a à ce jour aucune étude théorique concernant la réaction  $Br + H_2O_2$ . A ma connaissance, aucune étude expérimentale ni théorique n'ont été effectuée sur la réaction  $I + H_2O_2$ .

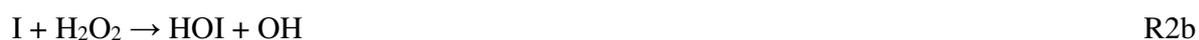
Il est courant lors de l'élaboration de mécanisme de chimie-transport d'utiliser les produits et les paramètres cinétiques obtenus pour un autre halogène comme cela a été utilisé dans d'autres études (Sommariva et al., 2012) (Ordóñez et al., 2012). Nous voulions connaître la pertinence de ce type d'analogie pour l'appliquer à d'autres réactions connues pour le chlore ou le brome mais inconnues pour l'iode. De ce fait, nous étudierons dans ce paragraphe, les réactions  $X + H_2O_2$  avec  $X = Br$  et  $I$ .

Les deux voies a priori possibles sont l'abstraction de l'hydrogène et l'abstraction du groupement OH de  $H_2O_2$ .

#### Réaction $Br + H_2O_2$ :



#### Réaction $I + H_2O_2$ :

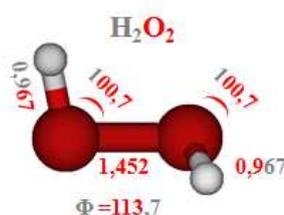


Les profils énergétiques ont été déterminés au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(T,Q)//B3LYP/aug-cc-pVTZ. Les constantes de vitesses ont été calculées entre 250 et 2500 K avec la méthode CVT/SCT.

### I.1. Structures des réactifs et des produits

#### I.1.1. Structure de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La [figure IV-1](#) présente la structure optimisée sur la surface d'énergie potentielle singulet de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ.



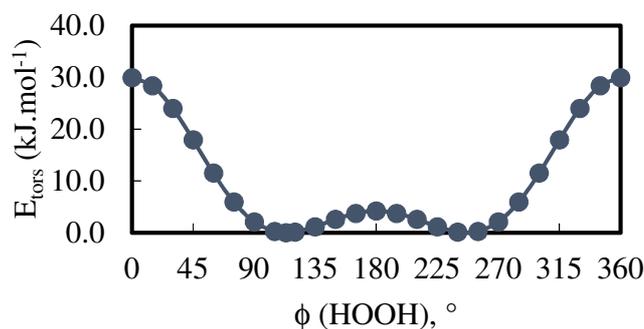
**Figure IV-1 :** Représentation schématique de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> optimisé au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ. Les distances sont en Angströms ; les angles et les angles dièdres sont en degrés.

Le [tableau IV-1](#) présente les paramètres géométriques de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> optimisés au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ ainsi que la comparaison avec la littérature.

**Tableau IV-1 :** Paramètres géométriques de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> optimisés au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ. Comparaison avec la littérature.

r(O-O), Å	r(O-H), Å	θ(HOO), °	Méthode	Référence
1,452	0,967	100,7	B3LYP/aug-cc-pVTZ	Ce travail
1,475	0,950	94,8	Spectroscopie Infrarouge	(Redington et al., 1962)

Les résultats calculés sont en accord avec les valeurs expérimentales obtenues par spectroscopie infrarouge par (Redington et al., 1962). La [figure IV-2](#) présente la variation de l'énergie potentielle  $E_{\text{tors}}$  lors de la torsion de l'angle dièdre HOOH.



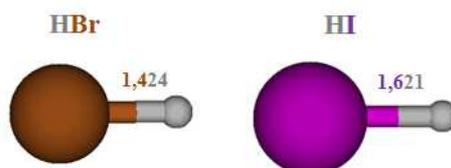
**Figure IV-2 :** Variation de l'énergie potentielle  $E_{\text{tors}}$  en fonction de l'angle dièdre HOOH au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ.

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

L'examen de la [figure IV-2](#) met en évidence la présence de deux conformères de même énergie potentielle avec des valeurs de  $\phi(\text{HOOH})$  égales à  $113,4$  et  $246,6^\circ$  respectivement. On constate l'existence de deux barrières rotationnelles entre les deux conformères : l'une relativement basse ( $4,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et la seconde relativement haute ( $31,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

### I.1.2. Structures de HX (X = Br, I)

La [figure IV-3](#) présente les structures optimisées sur la surface d'énergie potentielle singlet de HBr et HI au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ.

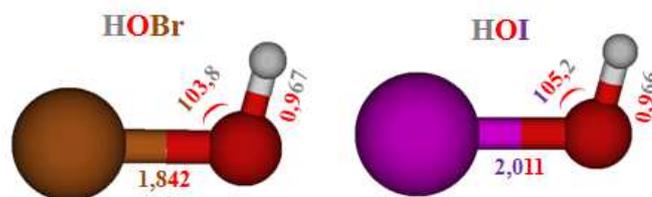


[Figure IV-3](#) : Représentation schématique de HBr et HI optimisés au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ. Les distances H-X sont en Angströms.

Les valeurs de  $r(\text{H-X})$  déterminées dans ce travail ( $1,424$  et  $1,621 \text{ \AA}$  pour HBr et HI respectivement) sont en excellent accord avec celles de la littérature tirées de la base de données spectrales de composés diatomiques (Lovas et al., 2005) ( $1,414$  et  $1,609 \text{ \AA}$ ).

### I.1.3. Structure de HOX (X = Br, I)

La [figure IV-4](#) présente les structures optimisées sur la surface d'énergie potentielle singlet de HOBr et HOI au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ.



[Figure IV-4](#) : Représentation schématique de HOBr et HOI optimisés au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ. Les distances sont en Angströms et les angles de valence en degrés.

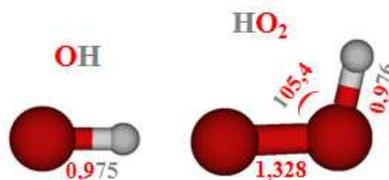
Les valeurs des paramètres géométriques de HOBr ( $r(\text{Br-O}) = 1,842 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{O-H}) = 0,967 \text{ \AA}$  et  $\theta(\text{HOBr}) = 103,8^\circ$ ) sont en très bon accord avec celles déterminées par spectroscopie infrarouge par (Koga et al., 1989) ( $r(\text{Br-O}) = 1,834 \text{ \AA}$ ;  $r(\text{O-H}) = 0,961 \text{ \AA}$  et  $\theta(\text{HOBr}) = 102,3^\circ$ ).

### I.1.4. Structures de HO<sub>x</sub> (x = 1, 2)

La [figure IV-5](#) présente les structures optimisées sur la surface d'énergie potentielle doublet des radicaux hydroxyles (OH) et hydroperoxyles (HO<sub>2</sub>) au niveau de théorie

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

B3LYP/aug-cc-pVTZ tandis que le [tableau IV-2](#) regroupe les valeurs expérimentales recommandées de leurs paramètres géométriques.



**Figure IV-5** : Représentations schématiques de OH et HO<sub>2</sub> optimisés au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ. Les distances sont en Angströms et les angles de valence en degrés.

**Tableau IV-2** : Paramètres géométriques de HO<sub>x</sub>. Comparaison avec la littérature.

Espèce	r(O-O), Å	r(O-H), Å	$\theta(\text{HOO})$ , °	Méthode	Référence
OH		0,975			<i>Ce travail</i>
		0,970		Evaluation	(Huber and Herzberg, 1979)
HO <sub>2</sub>	1,328	0,976	105,4		<i>Ce travail</i>
	1,333	0,971	104,3	Spectroscopie diode laser	(Lubic et al., 1984)

On constate que les valeurs calculées pour OH et HO<sub>2</sub> sont également en très bon accord avec celles recommandées dans la littérature.

### I.2. Fréquences vibrationnelles des réactifs et produits

Le [tableau IV-3](#) regroupe le nombre de symétrie, l'état électronique, les constantes rotationnelles, les fréquences vibrationnelles ajustées d'un facteur 0,968 (Johnson III, 2018) et les énergies du point zéro (ZPE) des réactifs et des produits de la réaction entre X (X=Br, I) et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> calculés au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Un très bon accord est observé entre les valeurs des fréquences vibrationnelles calculées pour H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HBr, HI, HOBr, OH et HO<sub>2</sub> et celles de la littérature si on prend en compte le facteur d'ajustement proposé pour le niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ. En effet, les écarts sont inférieurs à 5%.

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

**Tableau IV-3** : Fréquences vibrationnelles ajustées, constantes rotationnelles et énergies du point zéro (ZPE) pour les réactifs et les produits participant à la réaction  $X + H_2O_2$  ( $X=Br, I$ ) calculées au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ. Comparaison avec la littérature.

Espèces	Nombre de symétrie	Etat électronique	Constantes rotationnelles (GHz)	Fréquences vibrationnelles ( $cm^{-1}$ )	ZPE ( $kJ.mol^{-1}$ )
$H_2O_2$	2	$C_2 - ^1A$	25,55 ; 26,40 ; 303,46	362, 919, 1280, 1389, 3635, 3636 <i>371<sup>a</sup>, 877<sup>a</sup>, 1266<sup>b</sup>, 1402<sup>a</sup>, 3599<sup>a</sup>, 3608<sup>a</sup></i>	67,10
$HO_2$	1	$C_s - ^2A''$	31,97 ; 33,71 ; 620,54	1121, 1386, 3473 <i>1098<sup>c</sup>, 1392<sup>c</sup>, 3436<sup>c</sup></i>	35,76
$HBr$	1	$C_\infty V - ^1\Sigma$	250,34	2538 <i>2649<sup>d</sup></i>	15,18
$HI$	1	$C_\infty V - ^1\Sigma$	192,32	2219 <i>2309<sup>d</sup></i>	13,27
$HOBr$	1	$C_s - ^1A'$	10,30 ; 10,47 ; 615,24	619 ; 1147 ; 3655 <i>620<sup>d</sup>, 1163<sup>d</sup>, 3615<sup>d</sup></i>	32,42
$HOI$	1	$C_s - ^1A'$	8,09 ; 8,20 ; 624,59	562 ; 1057 ; 3668	31,62
$OH$	1	$C_\infty V - ^2\Pi$	560,39	3575 <i>3738<sup>b</sup></i>	21,38

<sup>a</sup> (Shimanouchi, 1972); <sup>b</sup> (Huber and Herzberg, 1979); <sup>c</sup> (Jacox, 1994).

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

### I.3. Entropies molaires standard à 298 K des réactifs et produits

Le [tableau IV-4](#) regroupe les entropies molaires standard à 298 K ( $S^{\circ}_{298K}$ ) pour les réactifs et produits impliqués dans les réactions entre les atomes de brome et d'iode avec le peroxyde d'hydrogène.

[Tableau IV-4](#) : Entropies molaires standard à 298 K déterminées au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ des réactifs et produits impliqués dans les réactions entre X (X = Br, I) et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Comparaison avec la littérature.

Espèces	$S^{\circ}_{298K}$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Référence
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	233,22	Ce travail
	234,52	(Gurvich et al., 1989)
Br	174,86	Ce travail
	175,02	(Cox et al., 1989)
I	180,79	Ce travail
	180,79	(Cox et al., 1989)
HBr	198,31	Ce travail
	198,70	(Chase, 1998)
HI	206,35	Ce travail
	206,59	(Chase, 1998)
HOBr	247,58	Ce travail
	248,0	(McGrath and Rowland, 1994)
HOI	255,11	Ce travail
	255,1	(Hassanzadeh and Irikura, 1997)
OH	183,46	Ce travail
	183,74	(Gurvich et al., 1989)
HO <sub>2</sub>	228,95	Ce travail
	229,1	(Gurvich et al., 1989)

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

Les valeurs calculées ici prennent en compte les corrections dues à la levée de dégénérescence de l'état fondamental de Br ( $^2P$ ), I ( $^2P$ ), OH ( $^2\Pi$ ). Pour les atomes d'halogène, les écarts énergétiques entre les états  $^2P_{3/2}$  et  $^2P_{1/2}$  sont de 3685 et 7603  $\text{cm}^{-1}$  pour le brome et l'iode respectivement (Moore, 1971). Pour les radicaux hydroxyles, l'écart énergétique entre les états  $^2\Pi_{3/2}$  et  $^2\Pi_{1/2}$  est de 139,2  $\text{cm}^{-1}$  (Moore, 1971). Pour le peroxyde d'hydrogène, la valeur inclut la correction de la rotation interne autour de la liaison O-O par la méthode du rotateur empêché. Les valeurs de  $S^{\circ}_{298K}$  calculées sont en très bon accord avec les valeurs de la littérature.

### I.4. Corrections dues au couplage spin-orbite des réactifs et des produits

Le [tableau IV-5](#) regroupe les valeurs des corrections dues au couplage spin-orbite (SOC) des réactifs et des produits participant à la réaction  $X + H_2O_2$  ( $X = Br, I$ ) calculés au niveau de théorie MRCI/aug-cc-pVTZ en prenant la fonction d'onde CASSCF comme référence.

**Tableau IV-5** : Corrections dues au couplage spin-orbite (SOC) des réactifs et produits calculées au niveau de théorie MRCI/aug-cc-pVTZ.

Espèces	SOC ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Espace actif (nombre d'électrons, nombre d'orbitales)	Description des orbitales
OH	-0,83	(7, 9)	H : 1s; O : 2s2p (et 3s3p) <sup>a</sup>
Br	-14,00	(7, 9)	Br: 4s4p4d
I	-30,54	(7, 9)	I : 5s5p5d
HBr	-0,61	(8, 10)	H : 1s; Br : 4s4p4d
HI	-2,20	(8, 6)	H : 1s; I : 5s5p (et 6s) <sup>a</sup>
HOBr	-0,92	(14, 9)	H : 1s; O : 2s2p; Br : 4s4p
HOI	-5,51	(14, 10)	H : 1s; O : 2s2p; I : 5s5p (et 6s) <sup>a</sup>

<sup>a</sup> orbitale(s) virtuelle(s).

Le spin-orbite splitting déterminé dans ce travail pour l'atome de brome est de 3549  $\text{cm}^{-1}$ . Ceci est en bon accord avec la valeur expérimentale reportée par (Moore, 1971) (3685  $\text{cm}^{-1}$ ) et la valeur théorique obtenue par (Nicklass et al., 2000) calculé au niveau de théorie CISD/cc-pCV5Z avec un espace actif (7,4). Pour l'atome d'iode, notre calcul mène à un splitting entre les états  $^2P_{3/2}$  et  $^2P_{1/2}$  de 7730  $\text{cm}^{-1}$ . Ce résultat est en très bon accord avec la valeur expérimentale de 7603  $\text{cm}^{-1}$  (Moore, 1971).

La valeur de la correction due au couplage spin-orbite de l'atome de brome (-14,00  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est approximativement deux fois plus faible que celle de l'atome d'iode (-30,54  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). La valeur calculée du SOC pour HI avec un espace actif (8,6) (-2,20  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

proche des valeurs théoriques précédemment déterminées par (Mečiarová et al., 2011) (-2,30 kJ.mol<sup>-1</sup>) avec la méthode CASPT2/RASSI et par (Feller et al., 2003) avec la méthode CCSD(T)/CBS (-2,30

kJ.mol<sup>-1</sup>). Pour HBr, la valeur de la correction due au couplage spin-orbite avec un espace actif (8,10) est relativement proche de celle obtenue par (Feller et al., 2003) (-0,49 kJ.mol<sup>-1</sup>). Pour l'acide HOI, le SOC calculé avec un espace actif (14,9) est en excellent accord avec la valeur théorique calculée (-5,94 kJ.mol<sup>-1</sup>) par (Šulková et al., 2013) avec la méthode CASPT2/RASSI et un espace actif (10,7). Cette valeur est beaucoup plus grande que celle obtenue par (Stevens et al., 1998) (-1,69 kJ.mol<sup>-1</sup>) avec un espace actif (6,5).

### I.5. Etude de l'abstraction d'hydrogène

Les espèces intermédiaires (état de transition et complexes moléculaires) localisées sur la surface d'énergie potentielle doublet pour les réactions d'abstraction de l'hydrogène de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par l'atome d'halogène sont présentées sur la [figure IV-6](#) (Br + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et sur la [figure IV-7](#) (I + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

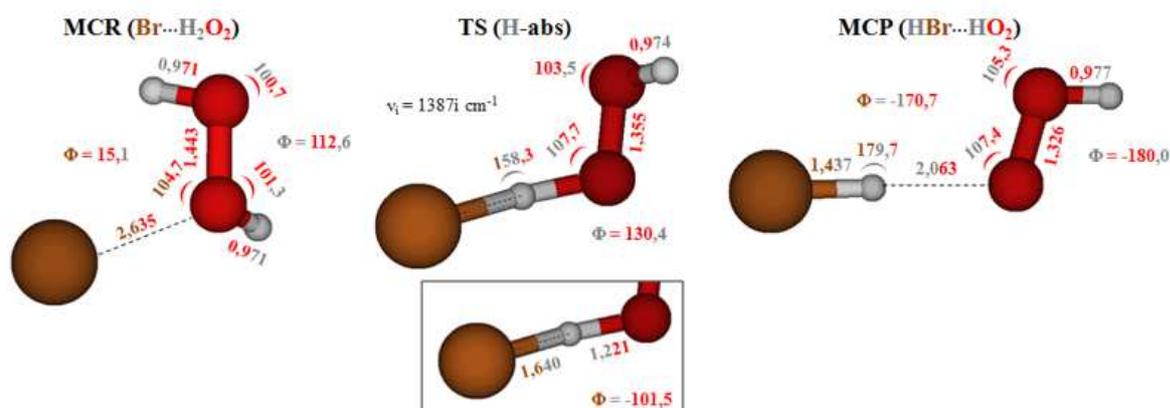
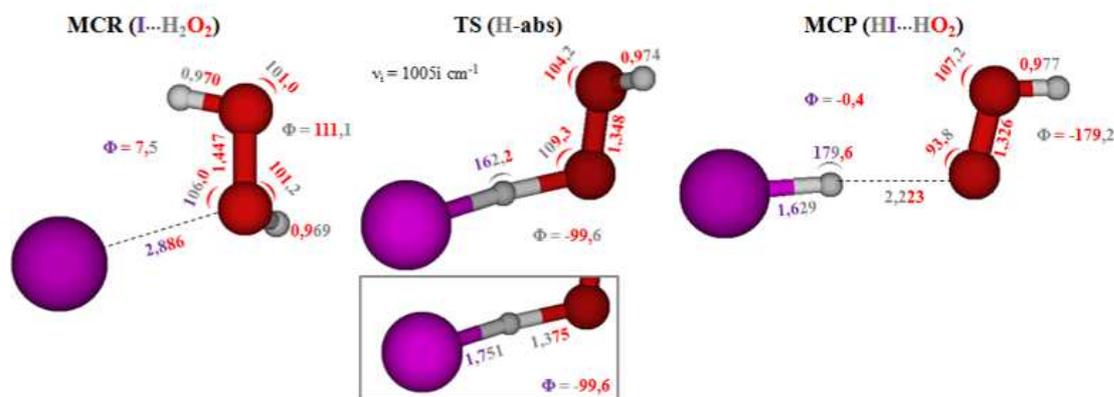


Figure IV-6 : Représentation schématique des structures des espèces intermédiaires de la voie d'abstraction de l'hydrogène de la réaction entre Br et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> optimisées au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ. Les distances sont en Angströms ; les angles de valences et les angles dièdres sont en degrés.



**Figure IV-7** : Représentation schématique des structures des espèces intermédiaires de la voie d'abstraction de l'hydrogène de la réaction entre I et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> optimisées au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ. Les distances sont en Angströms ; les angles de valences et les angles dièdres sont en degrés.

L'abstraction de l'hydrogène de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par l'atome d'halogène (Br ou I) se produit par un état de transition. Le transfert se produit avec une fréquence imaginaire de 1387i cm<sup>-1</sup> (Br) et 1006i cm<sup>-1</sup> (I). On observe une élongation de la liaison H-X (1,640 Å pour X = Br et 1,751 Å pour X = I) par rapport à HBr (1,424 Å) et HI isolé (1,621 Å) et une élongation de la liaison O-H (1,221 Å pour X = Br et 1,375 Å pour X = I) par rapport à H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> isolé (0,967 Å). On peut également noter que, pour les deux réactions, l'abstraction de l'atome d'hydrogène se produit avec un angle de valence  $\theta(\text{XHO})$  voisin de 160°.

L'état de transition est relié au réactif par un complexe moléculaire. Ce complexe moléculaire réactif (MCR) est stabilisé par une liaison intermoléculaire de type Van der Waals entre l'atome d'halogène et un des atomes d'oxygène de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2,635 et 2,886 Å pour Br et I respectivement).

L'état de transition est également relié au produit par un complexe moléculaire. Ce complexe moléculaire produit (MCP) est stabilisé par une liaison intermoléculaire de Van der Waals entre l'atome d'hydrogène de HX et un des atomes d'oxygène de HO<sub>2</sub> (2,063 Å pour X = Br et 2,223 Å pour X = I).

### I.6. Etude de l'abstraction de OH

Les différentes espèces intermédiaires localisées sur la surface d'énergie potentielle doublet correspondant à l'abstraction de OH de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont présentés sur les [figures IV-8](#) (Br) et [IV-9](#) (I).

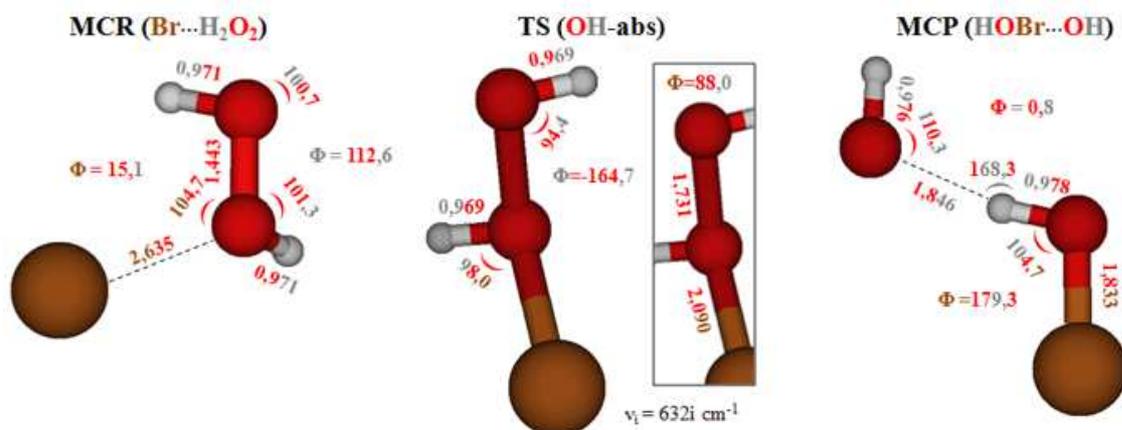


Figure IV-8 : Représentation schématique des structures des espèces intermédiaires de la voie d'abstraction de OH de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par l'atome de brome optimisées au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ. Les distances sont en Angströms ; les angles de valences et les angles dièdres sont en degrés.

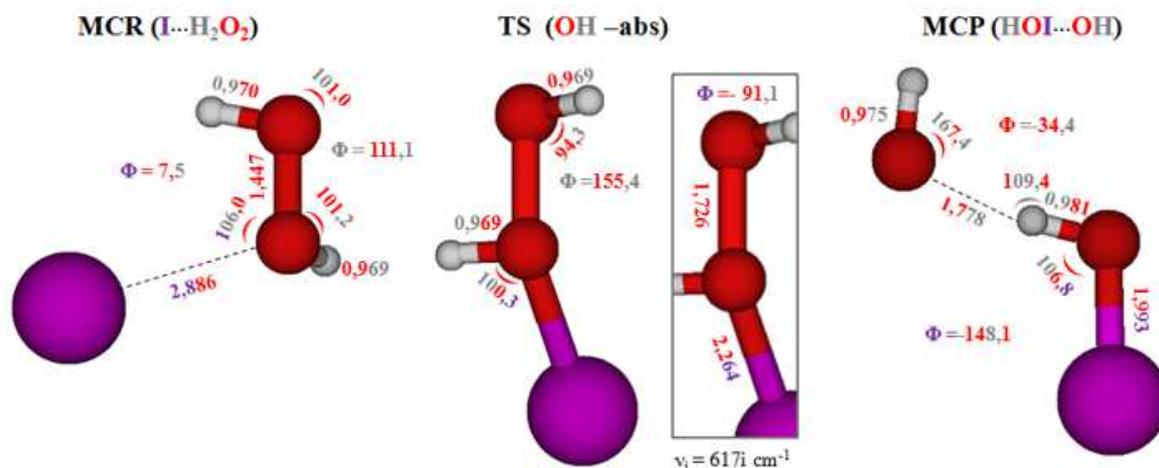


Figure IV-9 : Représentation schématique des structures des espèces intermédiaires de la voie d'abstraction de OH de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par l'atome d'iode optimisées au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ. Les distances sont en Angströms ; les angles de valences et les angles dièdres sont en degrés.

L'abstraction d'un groupement OH du peroxyde d'hydrogène par un atome d'halogène X peut se produire suivant un état de transition ayant une fréquence imaginaire de  $632i \text{ cm}^{-1}$  (Br) et  $617i \text{ cm}^{-1}$  (I). On observe une élongation de la liaison X-O (2,090 Å pour X = Br et 2,264 Å pour X = I) par rapport à HOX isolé (1,842 Å pour X = Br et 2,011 Å pour X = I) et

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

---

une élongation de la liaison O-O (1,731 Å pour X = Br et 1,726 Å pour X = I) par rapport à H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> isolé (1,452 Å).

Comme pour l'abstraction de l'hydrogène, chaque état de transition est relié à deux complexes moléculaires (MCR et MCP). Du côté des réactifs, le calcul du chemin minimum d'énergie conduit au même complexe moléculaire réactif (MCR). Pour ce qui concerne le côté produits, les deux complexes moléculaires produits sont caractérisés par une liaison intermoléculaire de type Van der Waals entre l'atome d'hydrogène de HOX et l'oxygène de OH (1,846 Å pour X = Br et 1,778 Å pour X = I)

### I.7. Fréquences vibrationnelles, énergies du point zéro et entropies molaires standard à 298 K des espèces intermédiaires

Le [tableau IV-6](#) regroupe le nombre de symétrie, l'état électronique, les constantes rotationnelles, les fréquences vibrationnelles ajustées, les énergies du point zéro et les entropies molaires standard à 298 K des espèces intermédiaires de la réaction entre X + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (X = Br, I) calculés au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ. Les valeurs des corrections dues au couplage spin-orbite calculées au niveau de théorie MRCI/aug-cc-pVTZ sont également données dans le [tableau IV-6](#). L'espace actif prend en compte 21 électrons répartis dans 14 orbitales. Les électrons actifs correspondent à (i) 1 électron de l'orbitale 1s de chaque hydrogène, (ii) 6 électrons des orbitales 2s et 2p de chaque oxygène et (iii) 7 électrons soit des orbitales 4s et 4p du brome soit des orbitales 5s et 5p de l'iode.

### I.8. Etude énergétique

#### I.8.1. Enthalpies standard de formation de HOX

Le [tableau IV-7](#) regroupe l'ensemble des valeurs des enthalpies standard de formation à 0 et 298 K tirées de la littérature pour les différentes espèces impliquées dans le calcul des enthalpies standard de formation de HOBr et HOI.

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

**Tableau 6 :** Constantes rotationnelles, fréquences vibrationnelles ajustées, énergies du point zéro (ZPE), corrections dues au couplage spin-orbite (SOC) et entropies molaires standard à 298 K calculées pour les espèces intermédiaires intervenant dans la réaction  $X + H_2O_2$  ( $X=Br,I$ ) au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ.

Espèces	Nombre de symétrie	Etat électronique	Constantes rotationnelles (GHz)	Fréquences vibrationnelles ( $cm^{-1}$ )	ZPE ( $kJ.mol^{-1}$ )	SOC <sup>a</sup> ( $kJ.mol^{-1}$ )	$S^{\circ}_{298K}$ ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ )
Br + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → produits							
MCR	1	$C_1 - ^2A$	2,33 ; 2,49 ; 32,11	90, 174, 207, 406, 913, 1282, 1396, 3575, 3590	69,59	-4,43	316,63
TS(H-abs)	1	$C_1 - ^2A$	2,07 ; 2,16 ; 43,89	<b>1387i</b> , 144, 299, 356, 844, 1050, 1072, 1393, 3538	52,01	-0,94	301,43
MCP(H-abs)	1	$C_1 - ^2A$	1,44 ; 1,49 ; 45,22	46, 105, 147, 367, 377, 1132, 1391, 2397, 3478	56,46	-0,01	336,19
TS(OH-abs)	1	$C_1 - ^2A$	2,31 ; 2,34 ; 83,16	<b>632i</b> , 165, 230, 356, 446, 962, 1110, 3636, 3641	63,07	-1,55	301,52
MCP(OH-abs)	1	$C_1 - ^2A$	2,05 ; 2,24 ; 25,27	59, 103, 138, 266, 323, 626, 1249, 3404, 3565	58,21	-0,88	338,92
I + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → produits							
MCR	1	$C_1 - ^2A$	1,78 ; 1,87 ; 31,75	75, 131, 207, 390, 915, 1288, 1391, 3576, 3603	69,24	-18,78	333,89
TS(H-abs)	1	$C_1 - ^2A$	1,58 ; 1,63 ; 43,39	<b>1005i</b> , 126, 301, 317, 712, 811, 1093, 1382, 3521	49,42	-3,08	310,99
MCP(H-abs)	1	$C_1 - ^2A$	1,09 ; 1,12 ; 44,19	35, 81, 113, 276, 279, 1129, 1388, 2142, 3477	53,35	-2,23	353,75
TS(OH-abs)	1	$C_1 - ^2A$	1,86 ; 1,88 ; 82,11	<b>617i</b> , 142, 204, 312, 403, 962, 1096, 3642, 3645	62,24	-8,50	311,36
MCP(OH-abs)	1	$C_1 - ^2A$	1,77 ; 1,91 ; 23,85	34, 79, 138, 216, 341, 582, 1189, 3287,3576	56,47	-4,82	353,14

<sup>a</sup> calculées au niveau de théorie MRCI/aug-cc-pVTZ.

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

**Tableau IV-7** : Enthalpies standard de formation à 0 et 298 K des espèces H, H<sub>2</sub>, OH, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Br, Br<sub>2</sub>, BrO, HBr, I, I<sub>2</sub>, IO et HI.

Espèce	$\Delta_f H^\circ_{0K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Référence
Espèces non halogénées			
H	216,034 ± 0,0001	217,997 ± 0,001	(Cox et al., 1989)
H <sub>2</sub>	0,00	0,00	(Cox et al., 1989)
OH	37,253 ± 0,026	37,492 ± 0,026	(Ruscic et al., 2006)
H <sub>2</sub> O	-238,928 ± 0,026	-241,831 ± 0,026	(Ruscic, 2013)
Espèces bromées			
Br	117,93 ± 0,12	111,87 ± 0,12	(Cox et al., 1989)
Br <sub>2</sub>	45,71 ± 0,11	30,91 ± 0,11	(Cox et al., 1989)
BrO	131,0 ± 0,4	123,4 ± 0,4	(Kim et al., 2006)
HBr	-28,44 ± 0,16	-36,29 ± 0,16	(Cox et al., 1989)
Espèces iodées			
I	107,161 ± 0,04	106,76 ± 0,04	(Cox et al., 1989)
I <sub>2</sub>	65,50 ± 0,08	62,42 ± 0,08	(Gurvich et al., 1989)
IO	124,3 ± 1,3	122,2 ± 1,3	(Dooley et al., 2008)
HI	28,676 ± 0,1	26,5 ± 0,1	(Cox et al., 1989)

Pour calculer l'enthalpie standard de formation à 0 et 298 K de l'acide hypobromeux HOBr, nous avons choisi d'utiliser les cinq réactions isogyriques suivantes :



## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

Le tableau IV-8 regroupe l'enthalpie standard de formation de HOBr à 0 et 298 K calculée pour chacune des cinq réactions isogyriques choisies. La valeur finale recommandée est obtenue par une moyenne pondérée prenant en compte les incertitudes des différentes espèces impliquées (voir chapitre méthodes computationnelles).

Tableau IV-8 : Enthalpies standard de formation de HOBr calculées à 0 et 298 K au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(T,Q)//B3LYP/aug-cc-pVTZ. Comparaison avec la littérature.

Réactions isogyriques	$\Delta_f H^\circ_{0K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
HOBr + HBr = Br <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	-50,14	-60,64
HOBr + Br = BrO + HBr	-59,46	-69,92
HOBr + Br = Br <sub>2</sub> + OH	-50,98	-61,92
HOBr + H = BrO + H <sub>2</sub>	-59,44	-70,07
HOBr + OH = BrO + H <sub>2</sub> O	-58,62	-68,63
<b>Ce travail</b>	<b>-52,48 ± 0,31</b>	<b>-63,16 ± 0,31</b>
(Lock et al., 1996)	-49,5 ± 4	-60,0 ± 4
(Hassanzadeh and Irikura, 1997)	-50,0 ± 1,1	-60,5 ± 1,1
(Joens, 2001)	-47,7 ± 1,8	
(Denis, 2006)		-61,92 ± 4,18
(Fortin et al., 2018)		-66,2 ± 4,6

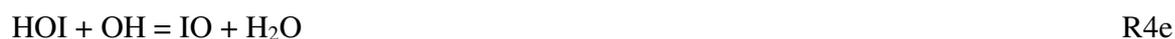
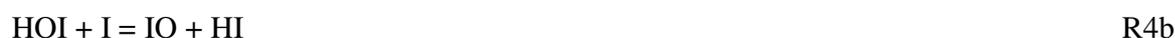
L'enthalpie standard de formation à 0 K de HOBr ( $\Delta_f H^\circ_{0K}$ ) que nous avons calculée est en excellent accord avec la valeur expérimentale obtenue par photodissociation par (Lock et al., 1996). Un écart modéré inférieur à 3 kJ.mol<sup>-1</sup> est observé entre notre valeur et celle obtenue par (Hassanzadeh and Irikura, 1997) au niveau de théorie CCSD(T)/6-311+G(3df,2p) et celle estimée par (Joens, 2001).

La valeur calculée de l'enthalpie standard de formation à 298 K de HOBr est en bon accord avec la valeur expérimentale déterminée par (Lock et al., 1996) et avec la valeur théorique de (Denis, 2006) obtenue au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(Q,5) en utilisant l'atomisation de HOBr et les réactions suivantes HCl + HOBr → HOCl + HBr et ClO + HOBr → BrO + HOCl. On observe également un écart modéré entre notre valeur recommandée et celle précédemment calculée par (Hassanzadeh and Irikura, 1997) est d'environ 3 kJ.mol<sup>-1</sup>.

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

La valeur reportée dans notre publication (Fortin et al., 2018) a été calculée différemment, à savoir en utilisant la moyenne arithmétique et non la moyenne pondérée des incertitudes de chaque espèce participant aux différentes réactions. Ceci conduit à une nette réduction des incertitudes sur notre valeur et à une réévaluation de la valeur de  $\Delta_f H^\circ_{298K}$  :  $(-63,16 \pm 0,31)$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  au lieu de  $(-66,2 \pm 4,6)$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La pondération donne un poids plus important aux réactions R3a et R3c, car les incertitudes des espèces intervenant dans ces deux réactions sont plus faibles que celle des espèces intervenant dans les trois autres réactions choisies.

Par analogie à HOBr, les valeurs des enthalpies standard de formation à 0 et 298 K de l'acide hypoiodéux HOI, les cinq réactions isogyriques suivantes ont été utilisées :



Le [tableau IV-9](#) regroupe l'enthalpie standard de formation de HOI calculée pour les cinq réactions isogyriques choisies ainsi que la valeur finale recommandée.

Un bon accord est observé entre nos valeurs calculées à 0 et 298 K et celles déterminées théoriquement par (Hassanzadeh and Irikura, 1997) au niveau de théorie CCSD(T)/6-311+G(3df,2p). (Berry et al., 1998) ont estimé l'enthalpie standard de formation de HOI en utilisant les résultats expérimentaux de leur étude cinétique de la réaction entre les radicaux OH et le trifluoroiodométhane  $\text{CF}_3\text{I}$ . Un écart conséquent est noté entre nos résultats et leur estimation (environ 7  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Récemment, notre équipe a déjà calculé l'enthalpie standard de formation à 298 K de HOI (Šulková et al., 2013) et avaient obtenu une valeur de  $(-69,0 \pm 3,7)$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  en utilisant le niveau de théorie CR-CCSD(T)/ANO-RCC-large. Dans cette étude, la valeur de la correction due au couplage spin-orbite de IO a été prise égale à  $-8,34$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En prenant en compte la valeur correcte du SOC de IO ( $-13,50$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), nous obtenons  $\Delta_f H^\circ_{298K}(\text{HOI}) = (-66,28 \pm 3,7)$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  en utilisant une moyenne arithmétique et les valeurs des enthalpies standard de formation des espèces reportées par (Šulková et al., 2013). Les valeurs de  $\Delta_f H^\circ_{298K}(\text{OH})$  et  $\Delta_f H^\circ_{298K}(\text{IO})$  sont différentes de celles reportées dans le [Tableau IV-7](#) ( $\Delta_f H^\circ_{298K}(\text{OH}) = 38,987 \pm 1,21$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_f H^\circ_{298K}(\text{IO}) = 125,1 \pm 2,5$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). En prenant donc en compte les valeurs des enthalpies standard de formation données dans le [Tableau 7](#) et les SOC déterminés dans ce travail (voir [Tableau 6](#) et  $\text{SOC}(\text{I}_2) = -8,30$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), on obtient  $\Delta_f H^\circ_{298K}(\text{HOI}) = (-69,47 \pm 0,21)$   $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  en utilisant une moyenne pondérée. Cette valeur

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

diffère d'environ 7 kJ.mol<sup>-1</sup> par rapport à celle déterminée dans ce travail avec la même approche. La différence observée peut donc être attribuée à l'utilisation de méthodes théoriques différentes.

**Tableau IV-9** : Enthalpies standard de formation de HOI calculées à 0 et 298 K au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(T,Q)//B3LYP/aug-cc-pVTZ. Comparaison avec la littérature.

Réactions isogyriques choisies	$\Delta_f H^\circ_{0K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
HOI + HI = I <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	-56,38	-61,09
HOI + I = IO + HI	-65,58	-70,49
HOI + I = I <sub>2</sub> + OH	-57,13	-62,27
HOI + H = IO + H <sub>2</sub>	-65,56	-70,66
HOI + OH = IO + H <sub>2</sub> O	-64,83	-69,31
<b>Ce travail</b>	<b>-56,97 ± 0,21</b>	<b>-61,96 ± 0,21</b>
(Hassanzadeh and Irikura, 1997)	-55,2 ± 6,9	-59,9 ± 6,9
(Berry et al., 1998)	-64,9 ± 5,4	-69,6 ± 5,4
(Šulková et al., 2013)		-69,0 ± 3,7
(Fortin et al., 2018)		-66,8 ± 4,7

Comme pour l'acide hypobromeux, l'utilisation de la pondération conduit à une nette diminution de notre valeur (-61,96 ± 0,21 kJ.mol<sup>-1</sup>) par rapport à la valeur que nous avons publiée en 2018 (-66,8 ± 4,7 kJ.mol<sup>-1</sup>) (Fortin et al., 2018). La pondération est plus importante sur les réactions HOI + HI = I<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O et HOI + I = I<sub>2</sub> + OH, car les incertitudes sur les espèces intervenant dans la réaction sont plus faibles que celles intervenant dans les trois autres réactions.

### I.8.2. Enthalpies standard de réaction et enthalpies libres standard de réaction

Le [tableau IV-10](#) regroupe l'enthalpie relative à 0 K ( $\Delta H_{0K}$ ) des espèces intermédiaires de la série de réactions X + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (X = Br, I) ainsi que les différentes contributions à l'énergie potentielle totale (pour plus de détails, voir le chapitre méthode computationnelles). Celle-ci est définie par rapport aux réactifs X + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

L'examen du [tableau IV-10](#) montre que les contributions à l'enthalpie relative à 0 K les plus importantes sont  $\Delta E_{CBS}$ ,  $\Delta E_{ZPE}$  et  $\Delta E_{SO}$ . La prise en compte des deux autres contributions

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

( $\Delta E_{CV}$  et  $\Delta E_{SR}$ ) ne peut pas être négligée car leurs valeurs peuvent aller jusqu'à environ 4  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Tableau IV-10** : Contributions (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) à l'enthalpie relative à 0 K des espèces intermédiaires par rapport aux réactifs  $X + \text{H}_2\text{O}_2$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ).

Espèces	$\Delta E_{\text{CBS(T,Q)}}$	$\Delta E_{\text{ZPE}}$	$\Delta E_{\text{CV}}$	$\Delta E_{\text{SR}}$	$\Delta E_{\text{SO}}$	$\Delta H_{0\text{K}}$
Br + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = produits						
MCR	-15,0	2,5	-0,8	-0,3	9,6	-4,0
TS(H-abs)	45,5	-15,1	2,0	1,4	13,1	42,9
MCP(H-abs)	-12,7	-10,6	-2,1	2,2	14,0	-9,2
TS(OH-abs)	50,8	-4,0	0,0	-0,6	12,5	58,6
MCP(OH-abs)	-25,2	-8,9	-0,8	2,3	13,1	-19,5
I + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = produits						
MCR	-13,2	2,1	-0,9	0,0	11,8	-0,2
TS(H-abs)	86,8	-17,7	-3,8	-0,6	27,5	92,2
MCP(H-abs)	50,0	-13,8	-3,8	-0,5	28,3	60,3
TS(OH-abs)	50,1	-4,9	-0,3	-0,7	22,0	66,4
MCP(OH-abs)	-25,0	-10,6	-0,5	0,0	25,7	-10,4

Le [tableau IV-11](#) regroupe les enthalpies standard de réaction à 0 et 298 K et l'enthalpie libre standard de réaction à 298 K pour l'ensemble des chemins réactionnels envisagés.

Les deux chemins réactionnels envisagés pour la réaction entre l'atome de brome et le peroxyde d'hydrogène sont (i) exothermiques à 298 K car les valeurs de  $\Delta_r H^\circ_{298\text{K}} < 0$ ; (ii) spontanés dans les conditions standard à 298 K car les valeurs de  $\Delta_r G^\circ_{298\text{K}} < 0$ .

Concernant la réaction entre l'atome d'iode et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, les deux processus sont endothermiques à 298 K et seule la voie d'abstraction d'un groupement OH est spontanée dans les conditions standard à 298 K ( $\Delta_r G^\circ_{298\text{K}} = -2,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). On remarque donc que les résultats obtenus dépendent de la nature de l'halogène (Br ou I) et aucune analogie ne peut être faite sur les tendances de réactivité.

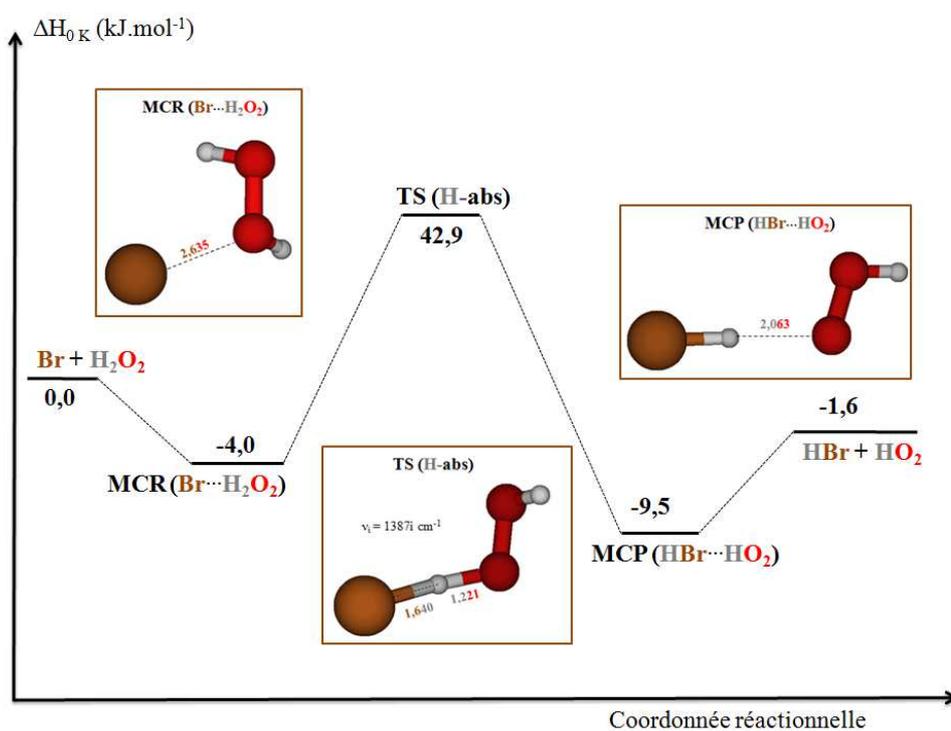
## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

**Tableau 11** : Enthalpies standard de réaction à 0 et 298 K ( $\Delta_r H^\circ_{0K}$  et  $\Delta_r H^\circ_{298K}$ ) et enthalpie libre standard de réaction à 298K ( $\Delta_r G^\circ_{298K}$ ) calculées en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(T,Q)//B3LYP/aug-cc-pVTZ.

	$\Delta_r H^\circ_{0K}$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta_r H^\circ_{298K}$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\Delta_r G^\circ_{298K}$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
Br + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → produits			
Br + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → HBr + HO <sub>2</sub>	-1,6	-0,2	-6,0
Br + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → HOBr + OH	-5,6	-3,2	-10,1
I + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → produits			
I + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → HI + HO <sub>2</sub>	66,2	67,7	61,2
I + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → HOI + OH	2,0	4,5	-2,9

### I.8.3. Diagrammes énergétiques

La [figure IV-10](#) présente le profil réactionnel de la voie d'abstraction de l'hydrogène de la réaction Br + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(T,Q)//B3LYP/aug-cc-pVTZ



**Figure IV-10** : Profil énergétique de la voie d'abstraction de l'hydrogène pour la réaction Br + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> calculé au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(T,Q)//B3LYP/aug-cc-pVTZ.

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

On constate tout d'abord la formation d'un complexe moléculaire réactif (MCR) qui est situé  $4,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$  en dessous des réactifs. Les réactifs ont à franchir à 0 K une barrière de  $42,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour que la réaction se produise. On observe ensuite la formation d'un complexe moléculaire produit (MCP). Celui-ci se situe  $7,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$  en dessous des produits HBr et  $\text{HO}_2$ .

La figure IV-11 présente le profil réactionnel de la voie d'abstraction de OH de la réaction  $\text{Br} + \text{H}_2\text{O}_2$  au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(T,Q)//B3LYP/aug-cc-pVTZ.

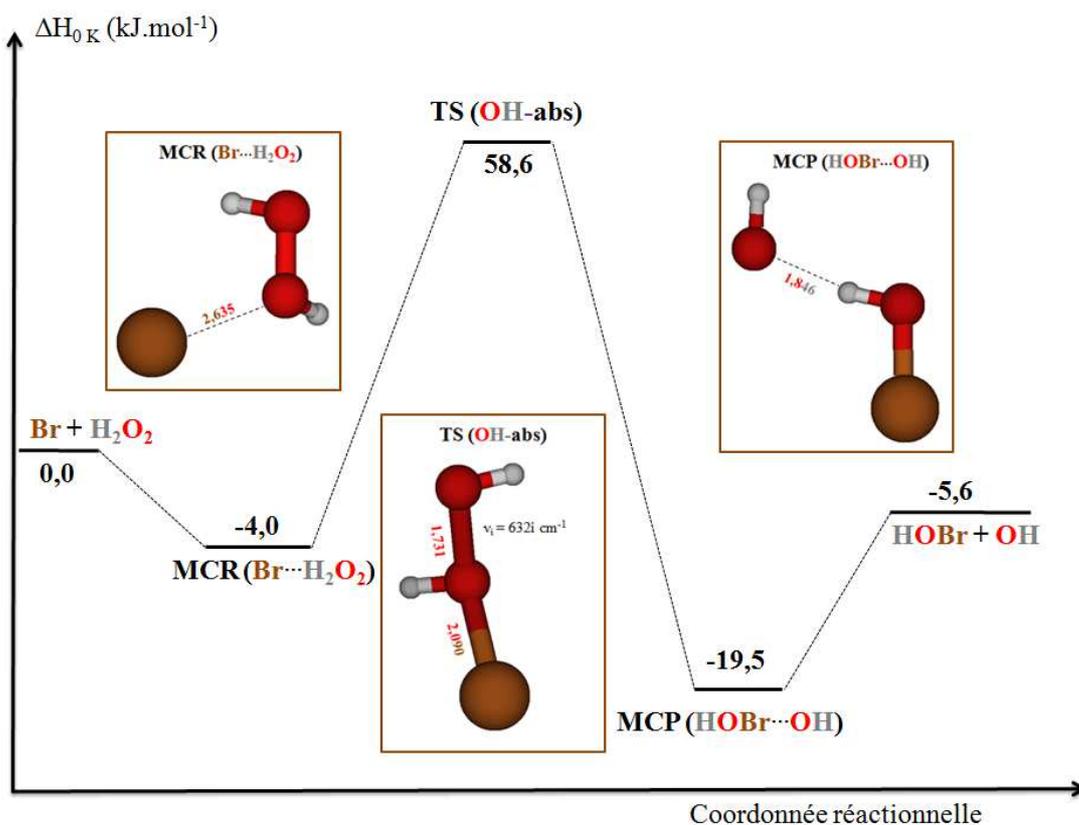
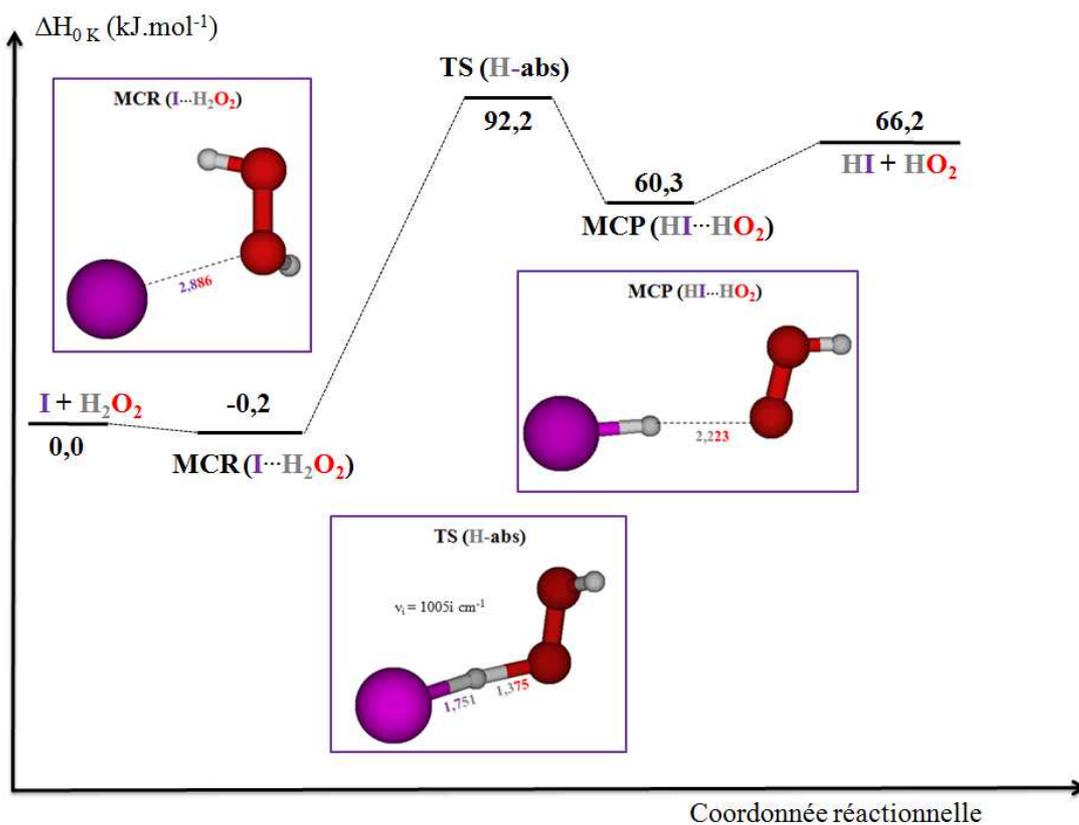


Figure IV-11 : Profil énergétique de la voie d'abstraction de OH pour la réaction  $\text{Br} + \text{H}_2\text{O}_2$  calculé au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(T,Q)//B3LYP/aug-cc-pVTZ.

On constate tout d'abord la formation du même complexe moléculaire réactif que pour l'abstraction de l'hydrogène. Ensuite, les réactifs doivent franchir à 0 K une barrière de  $58,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour réagir. Cette barrière est supérieure à la barrière obtenue pour l'abstraction de l'hydrogène ( $42,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). On observe ensuite la formation d'un complexe moléculaire produit situé  $13,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$  en dessous des produits HBr et  $\text{HO}_2$ .

La figure IV-12 présente le profil réactionnel de la voie d'abstraction de l'hydrogène de la réaction  $\text{I} + \text{H}_2\text{O}_2$  au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(T,Q)//B3LYP/aug-cc-pVTZ.



**Figure IV-12** : Profil énergétique de la voie d'abstraction de l'hydrogène pour la réaction  $I + H_2O_2$  calculé au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(T,Q)//B3LYP/aug-cc-pVTZ.

On observe tout d'abord la formation d'un complexe moléculaire réactif. Ce complexe moléculaire est situé  $0,2$  kJ.mol<sup>-1</sup> en dessous des réactifs. Les réactifs doivent franchir une barrière très élevée de  $92,2$  kJ.mol<sup>-1</sup>. Le complexe moléculaire produit issu de cette réaction est localisé à  $5,9$  kJ.mol<sup>-1</sup> au-dessous des produits HI et HO<sub>2</sub>.

La **figure IV-13** présente le profil réactionnel de la voie d'abstraction de l'hydrogène de la réaction  $I + H_2O_2$  au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(T,Q)//B3LYP/aug-cc-pVTZ.

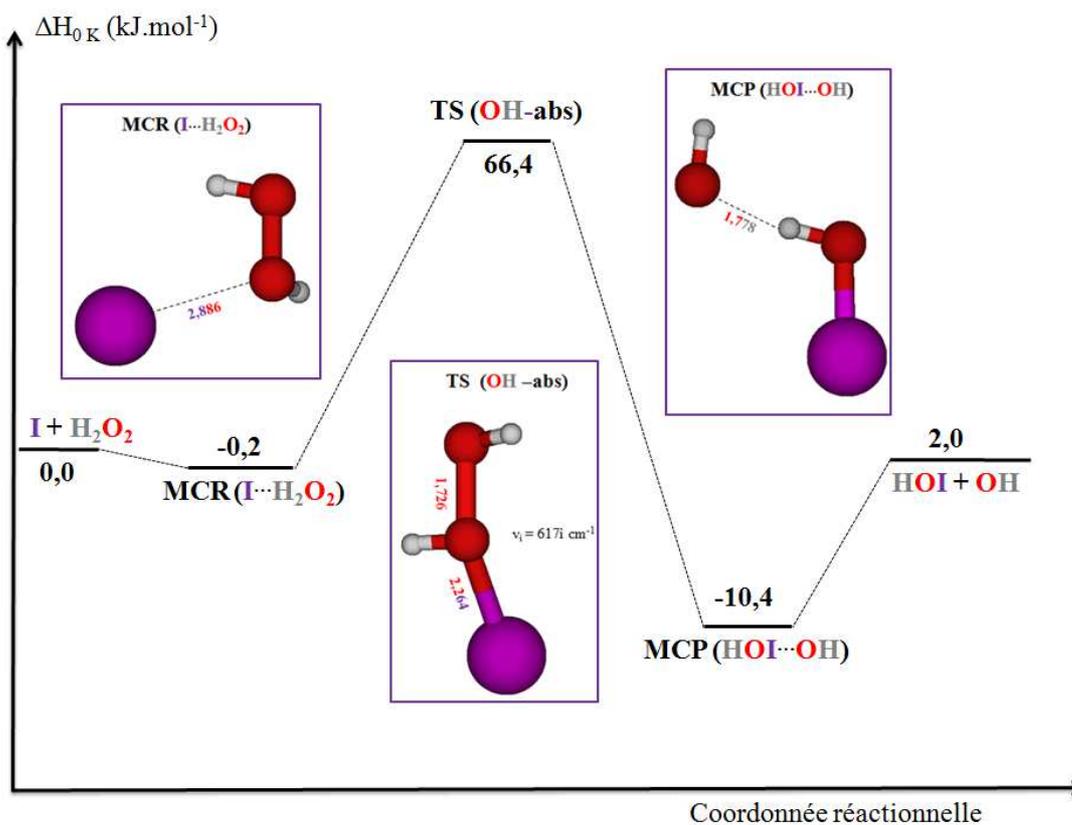


Figure IV-13 : Profil énergétique de la voie d'abstraction de OH pour la réaction  $I + H_2O_2$  calculé au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(T,Q)//B3LYP/aug-cc-pVTZ.

On observe la formation du même complexe moléculaire réactif que celui obtenu pour l'abstraction de l'hydrogène. La barrière énergétique à 0 K à franchir pour que la réaction se produise est relativement élevée ( $66,4$  kJ.mol<sup>-1</sup>). Cette barrière est plus basse que celle obtenue pour l'abstraction de l'hydrogène ( $92,2$  kJ.mol<sup>-1</sup>). On observe également la formation d'un complexe moléculaire produit situé  $12,4$  kJ.mol<sup>-1</sup> en dessous des produits HOI et OH.

L'évolution des paramètres  $V_{MEP}$ ,  $V_a^G$  et ZPE en fonction de la coordonnée réactionnelle pour la série de réactions  $X + H_2O_2$  est décrite dans les figures IV-14 et IV-15.

La différence entre  $V_{MEP}$  et  $V_a^G$  est due à la correction ZPE qui peut changer les valeurs des barrières énergétiques mais pas la forme du potentiel. La position du maximum du  $V_{MEP}$  correspond à la géométrie optimisée de l'état de transition déterminée au niveau de théorie B3LYP/aug-cc-pVTZ.

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

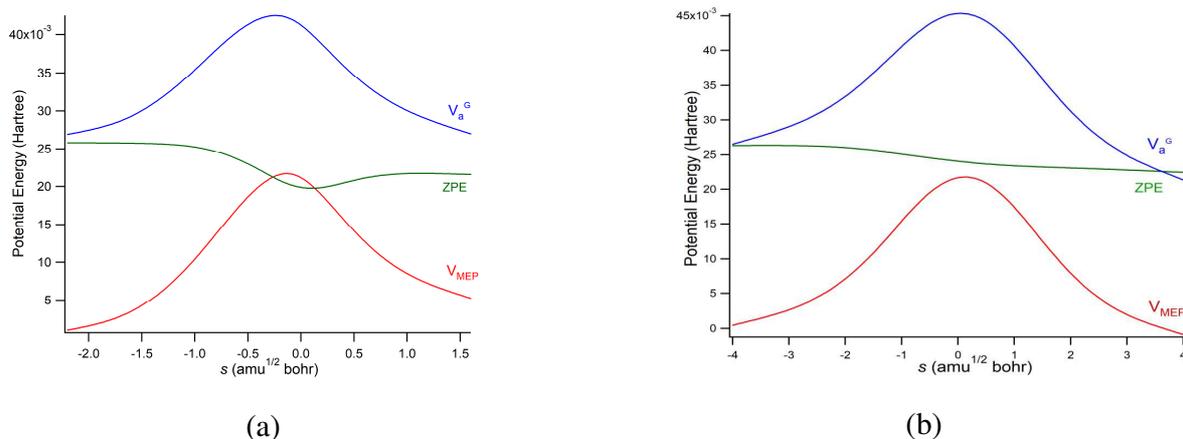


Figure IV-14 : Evolution des paramètres  $V_{MEP}$ ,  $V_a^G$  et ZPE en fonction de la coordonnée réactionnelle  $s$  pour la réaction  $\text{Br} + \text{H}_2\text{O}_2$  déterminée au niveau de théorie  $\text{CCSD(T)/CBS(T,Q)//B3LYP/aug-cc-pVTZ}$ . (a) abstraction de H. (b) abstraction de OH.

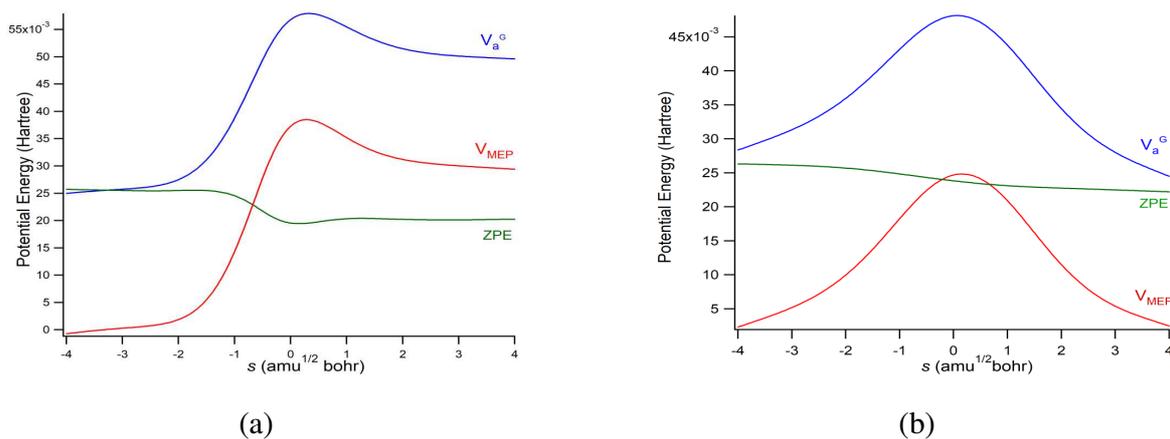


Figure IV-15 : Evolution des paramètres  $V_{MEP}$ ,  $V_a^G$  et ZPE en fonction de la coordonnée réactionnelle  $s$  pour la réaction  $\text{I} + \text{H}_2\text{O}_2$  déterminée au niveau de théorie  $\text{CCSD(T)/CBS(T,Q)//B3LYP/aug-cc-pVTZ}$ . (a) abstraction de H. (b) abstraction de OH.

### I.9. Paramètres cinétiques

Le [tableau IV-12](#) rassemble les valeurs des paramètres cinétiques disponibles dans la littérature pour la série de réactions  $\text{X} + \text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Les données concernant la réaction avec les atomes de chlore sont présentées ici afin de présenter l'état des connaissances et discuter d'éventuelles tendances de réactivité en fonction de la nature de l'halogène. A ce jour, il n'y a pas de données concernant la réaction entre les atomes d'iode et le peroxyde d'hydrogène.

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

**Tableau IV-12** : Revue des paramètres cinétiques disponibles dans la littérature pour la série de réactions  $X + H_2O_2$  ( $X = Cl, Br$ ).

Réactifs	A ( $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ )	$E_a$ ( $kJ.mol^{-1}$ )	k ( $cm^3.molécule^{-1}.s^{-1}$ )	T (K)	Méthode	Référence
Cl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			$(5,8 \pm 2,0) \times 10^{-13}$	300	Expérience <sup>a</sup>	(Watson et al., 1976)
			$(6,2 \pm 1,5) \times 10^{-13}$	295	Expérience <sup>b</sup>	(Leu and Demore, 1976)
			$(3,14 \pm 0,56) \times 10^{-13}$	298	Expérience <sup>c</sup>	(Michael et al., 1977)
	$(1,24 \pm 0,74) \times 10^{-12}$	3,19		265-400		
			$(4,0 \pm 0,4) \times 10^{-13}$	298	Expérience <sup>b</sup>	(Poulet et al., 1978)
			$(4,1 \pm 0,2) \times 10^{-13}$	298	Expérience <sup>d</sup>	(Keyser, 1980)
	$(1,05 \pm 0,31) \times 10^{-11}$	8,16		298-424		
			$3,16 \times 10^{-14}$	298	Théorie <sup>e</sup>	(Marouani et al., 2009)
			$2,87 \times 10^{-11}$	1500		
Br + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			$< 1,5 \times 10^{-15}$	298	Expérience <sup>b</sup>	(Leu, 1980)
			$< 3,0 \times 10^{-15}$	417		
			$< 2 \times 10^{-15}$	298	Expérience <sup>b</sup>	(Posey et al., 1981)
			$(1,3 \pm 0,45) \times 10^{-14}$	300	Expérience <sup>f</sup>	(Heneghan and Benson, 1983)
			$(3,75 \pm 1,1) \times 10^{-14}$	350		

<sup>a</sup> Thermique/fluorescence de résonance. <sup>b</sup>Faisceau électronique/spectrométrie de masse. <sup>c</sup>Photolyse éclair/fluorescence de résonance. <sup>d</sup>Faisceau électronique/fluorescence de résonance. <sup>e</sup>Calculs avec la méthode CQDPT2//CASSCF et la base d'orbitales atomiques aug-cc-pVTZ. <sup>f</sup>Thermique/spectrométrie de masse.

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

---

La réaction entre le chlore et  $\text{H}_2\text{O}_2$  a été étudiée expérimentalement à plusieurs reprises dans la littérature. (Watson et al., 1976) et (Michael et al., 1977) ont utilisé la technique de résonance de fluorescence pour déterminer la constante de vitesse à 300 K et pour des températures variant de 265 à 400 K. (Leu, 1980) et (Poulet et al., 1978) ont étudié la cinétique de la réaction en utilisant la technique du réacteur à écoulement couplé à la spectrométrie de masse à température ambiante. (Keyser, 1980) a déterminé les paramètres cinétiques dans la gamme de température 298 - 424 K en employant la résonance de fluorescence. Cette réaction a été également étudiée par chimie théorique par (Marouani et al., 2009) en utilisant la méthode post Hartree-Fock MCQDPT2//CASSCF et la base d'orbitales atomiques aug-cc-pVTZ. (Marouani et al., 2009) ont déterminé les paramètres cinétiques des réactions  $\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{HO}_2$  et  $\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HOCl} + \text{OH}$  en utilisant la théorie de l'état de transition et ont montré que l'abstraction d'un atome d'hydrogène était le chemin réactionnel majoritaire pour des températures inférieures à 1500 K.

La réaction entre le brome et  $\text{H}_2\text{O}_2$  a également été étudiée sur des domaines de température restreints et on observe des écarts importants entre les différents résultats publiés dans la littérature. (Leu, 1980) et (Posey et al., 1981) ont proposé une valeur limite supérieure pour la constante de vitesse à deux températures (298 et 417 K). (Heneghan and Benson, 1983) ont utilisé un réacteur à basse pression pour étudier la cinétique et les produits formés par cette réaction. Ils ont trouvé :  $k(300 \text{ K}) = (1,3 \pm 0,45) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $k(350 \text{ K}) = (3,75 \pm 1,1) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ces valeurs sont beaucoup plus élevées que les valeurs limites supérieures proposées par (Leu, 1980) et (Posey et al., 1981). Ils en ont donc conclu que de nouvelles études devaient être conduites sur cette réaction.

Comme décrit dans le chapitre méthodes computationnelles, les constantes de vitesse ont été calculées en utilisant les théories cinétiques TST, CVT et CVT/SCT afin de prendre en compte les effets tunnels et variationnels. Le niveau de théorie CCSD(T)/CBS(T,Q) incluant toutes les corrections (CV, SR et SO) a été utilisé pour déterminer les constantes de vitesse associées aux chemins réactionnels de l'abstraction d'un atome d'hydrogène et du groupement OH du peroxyde d'hydrogène par l'atome d'halogène considéré (brome ou iode).

Les figures IV-16 et IV-17 montrent l'évolution des constantes de vitesse calculées  $k_{\text{TST}}$ ,  $k_{\text{CVT}}$  et  $k_{\text{CVT/SCT}}$  en fonction de  $1000/T$  dans la gamme de températures 250 - 2500 K pour la série de réactions  $\text{X} + \text{H}_2\text{O}_2$ .

Le tableau IV-13 présente les valeurs des constantes de vitesse calculées  $k_{\text{TST}}$ ,  $k_{\text{CVT}}$  et  $k_{\text{CVT/SCT}}$  au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(T,Q) à six températures (250, 300, 500, 1000, 1500 et 2500 K) pour les réactions  $\text{X} + \text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ).

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

**Tableau IV-13** : Constantes de vitesse (en  $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) déterminées à six températures au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(T,Q)//B3LYP/aug-cc-pVTZ.

$T$ (K)	$k_{\text{TST}}$	$k_{\text{CVT}}$	$k_{\text{CVT/SCT}}$	$k_{\text{TST}}$	$k_{\text{CVT}}$	$k_{\text{CVT/TST}}$
<b>Br + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>						
	H-abstraction			OH-abstraction		
250	$5,13 \times 10^{-21}$	$1,78 \times 10^{-21}$	$9,32 \times 10^{-17}$	$9,10 \times 10^{-25}$	$6,41 \times 10^{-25}$	$2,29 \times 10^{-24}$
300	$1,76 \times 10^{-19}$	$6,47 \times 10^{-20}$	$2,58 \times 10^{-16}$	$1,17 \times 10^{-22}$	$9,34 \times 10^{-23}$	$2,06 \times 10^{-22}$
500	$2,67 \times 10^{-16}$	$1,14 \times 10^{-16}$	$5,55 \times 10^{-15}$	$2,56 \times 10^{-18}$	$2,38 \times 10^{-18}$	$2,74 \times 10^{-18}$
1000	$1,27 \times 10^{-13}$	$6,46 \times 10^{-14}$	$2,41 \times 10^{-13}$	$8,65 \times 10^{-15}$	$8,36 \times 10^{-15}$	$8,15 \times 10^{-15}$
1500	$1,48 \times 10^{-12}$	$8,11 \times 10^{-13}$	$1,56 \times 10^{-12}$	$1,84 \times 10^{-13}$	$1,79 \times 10^{-13}$	$1,73 \times 10^{-13}$
2500	$1,52 \times 10^{-11}$	$8,93 \times 10^{-12}$	$1,15 \times 10^{-11}$	$2,92 \times 10^{-12}$	$2,86 \times 10^{-12}$	$2,78 \times 10^{-12}$
<b>I + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>						
	H-abstraction			OH-abstraction		
250	$5,35 \times 10^{-31}$	$2,86 \times 10^{-32}$	$6,41 \times 10^{-31}$	$2,56 \times 10^{-26}$	$8,88 \times 10^{-28}$	$4,72 \times 10^{-27}$
300	$1,00 \times 10^{-27}$	$4,94 \times 10^{-29}$	$4,02 \times 10^{-28}$	$6,35 \times 10^{-24}$	$2,30 \times 10^{-25}$	$7,42 \times 10^{-25}$
500	$4,68 \times 10^{-21}$	$2,03 \times 10^{-22}$	$3,34 \times 10^{-22}$	$5,29 \times 10^{-19}$	$2,15 \times 10^{-20}$	$3,32 \times 10^{-20}$
1000	$9,03 \times 10^{-16}$	$3,72 \times 10^{-17}$	$3,35 \times 10^{-17}$	$4,98 \times 10^{-15}$	$2,34 \times 10^{-16}$	$2,60 \times 10^{-16}$
1500	$7,54 \times 10^{-14}$	$3,14 \times 10^{-15}$	$2,70 \times 10^{-15}$	$1,51 \times 10^{-13}$	$7,63 \times 10^{-15}$	$7,99 \times 10^{-15}$
2500	$3,73 \times 10^{-12}$	$1,62 \times 10^{-13}$	$1,42 \times 10^{-13}$	$3,25 \times 10^{-12}$	$1,81 \times 10^{-13}$	$1,84 \times 10^{-13}$

A température élevée, les valeurs des constantes de vitesse calculées par les trois théories cinétiques différentes sont très proches les unes des autres. Sur l'ensemble de la gamme de température étudiée, des résultats similaires sont obtenus à partir des théories cinétiques TST et CVT. Pour la réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène par le brome, les rapports  $k_{\text{CVT}}/k_{\text{TST}}$  sont égaux à 0,35 ; 0,37 ; 0,43 ; 0,51 ; 0,55 et 0,59 à 250, 300, 500, 1000, 1500 et 2500 K indiquant que les effets variationnels sont faibles.

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

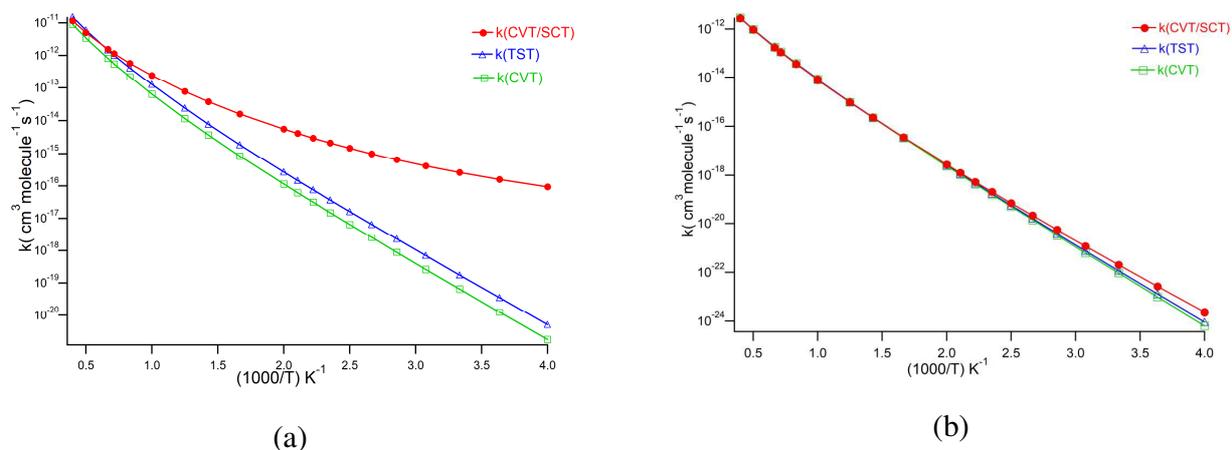


Figure IV-16 : Evolution des constantes de vitesse  $k_{\text{TST}}$ ,  $k_{\text{CVT}}$  et  $k_{\text{CVT/SCT}}$  pour la réaction  $\text{Br} + \text{H}_2\text{O}_2$  en fonction de  $1000/T$ . (a) abstraction de H. (b) abstraction de OH.

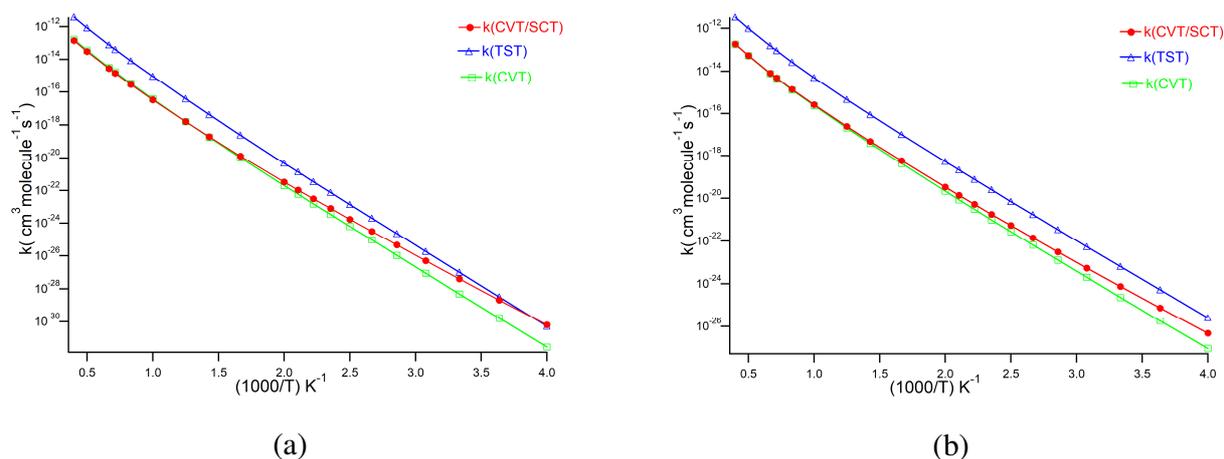


Figure IV-17 : Evolution des constantes de vitesse  $k_{\text{TST}}$ ,  $k_{\text{CVT}}$  et  $k_{\text{CVT/SCT}}$  pour la réaction  $\text{I} + \text{H}_2\text{O}_2$  en fonction de  $1000/T$ . (a) abstraction de H. (b) abstraction de OH.

Les corrections dues à l'effet tunnel sont beaucoup plus importantes à température d'intérêt atmosphérique surtout pour les voies d'abstraction de H dans la série de réactions  $\text{X} + \text{H}_2\text{O}_2$ . En effet, les coefficients de transmission calculés par la méthode SCT sont de 4838,00 ; 54,75 ; 3,92 et 1,30 à 300, 500, 1000 et 2500 K pour la réaction avec l'atome de brome et de 38,68 ; 4,22 ; 1,44 et 1,06 pour la réaction avec l'atome d'iode.

En ce qui concerne les voies d'abstraction de OH, les corrections dues à l'effet tunnel sont plus modérées. A titre d'exemple, à 300 K, les coefficients de transmission sont de 2,34 et 3,36 pour les réactions  $\text{Br} + \text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{I} + \text{H}_2\text{O}_2$  respectivement.

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

L'évolution des constantes de vitesse  $k_{\text{CVT/SCT}}$  pour chaque chemin réactionnel et pour la réaction globale en fonction de l'inverse de la température est donnée dans les figures IV-18 et IV-19 pour la série de réactions  $X + \text{H}_2\text{O}_2$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) tandis que le tableau IV-14 rassemble leurs valeurs à six températures différentes (250, 300, 500, 1000, 1500 et 2500 K).

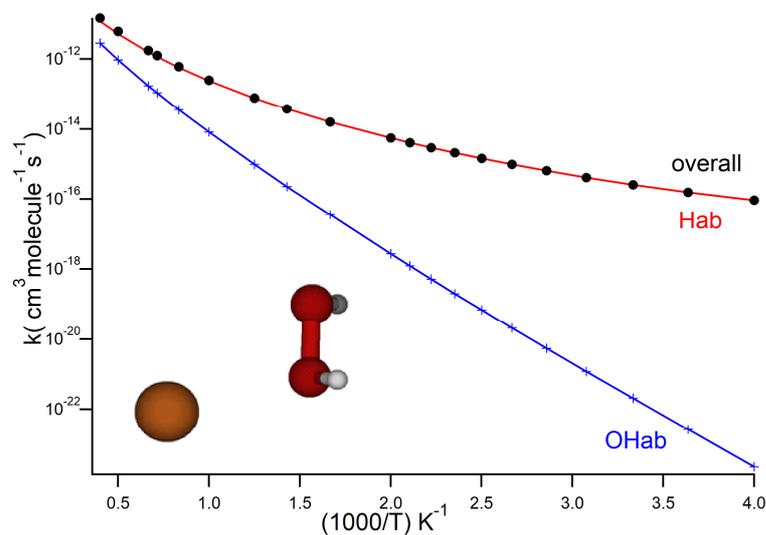


Figure IV-18 : Evolution des constantes de vitesse  $k_{\text{CVT/SCT}}$  pour la réaction  $\text{Br} + \text{H}_2\text{O}_2$  en fonction de  $1000/T$ .

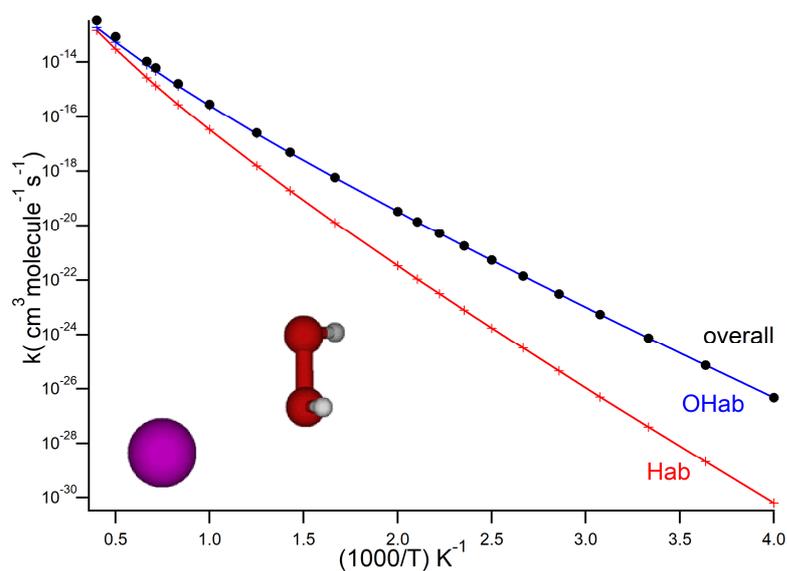


Figure IV-19 : Evolution des constantes de vitesse  $k_{\text{CVT/SCT}}$  pour la réaction  $\text{I} + \text{H}_2\text{O}_2$  en fonction de  $1000/T$ .

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

**Tableau IV-14** : Constantes de vitesse  $k_{CVT/SCT}$  (en  $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) déterminées à six températures au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(T,Q)//B3LYP/aug-cc-pVTZ pour la série de réactions  $X + \text{H}_2\text{O}_2$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ).

T(K)	250	300	500	1000	1500	2500
<b>Br + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>						
H-abstraction	$9,32 \times 10^{-17}$	$2,58 \times 10^{-16}$	$5,55 \times 10^{-15}$	$2,41 \times 10^{-13}$	$1,56 \times 10^{-12}$	$1,15 \times 10^{-11}$
OH-abstraction	$2,29 \times 10^{-24}$	$2,06 \times 10^{-22}$	$2,74 \times 10^{-18}$	$8,15 \times 10^{-15}$	$1,73 \times 10^{-13}$	$2,78 \times 10^{-12}$
réaction globale	$9,32 \times 10^{-17}$	$2,58 \times 10^{-16}$	$5,55 \times 10^{-15}$	$2,49 \times 10^{-13}$	$1,73 \times 10^{-12}$	$1,43 \times 10^{-11}$
<b>I + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>						
H-abstraction	$6,41 \times 10^{-31}$	$4,02 \times 10^{-28}$	$3,34 \times 10^{-22}$	$3,35 \times 10^{-17}$	$2,70 \times 10^{-15}$	$1,42 \times 10^{-13}$
OH-abstraction	$4,72 \times 10^{-27}$	$7,42 \times 10^{-25}$	$3,32 \times 10^{-20}$	$2,60 \times 10^{-16}$	$7,99 \times 10^{-15}$	$1,84 \times 10^{-13}$
réaction globale	$4,72 \times 10^{-27}$	$7,42 \times 10^{-25}$	$3,35 \times 10^{-20}$	$2,94 \times 10^{-16}$	$1,07 \times 10^{-14}$	$3,26 \times 10^{-13}$

Les constantes de vitesse globales pour la réaction entre Br et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 300 et 350 K sont égales à  $2,58 \times 10^{-16}$  et  $6,45 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Ces valeurs sont inférieures de 2 ordres de grandeur par rapport à celles obtenues expérimentalement par (Heneghan and Benson, 1983) ( $(1,3 \pm 0,45) \times 10^{-14}$  et  $(3,75 \pm 1,1) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Nos valeurs sont cependant en accord avec les limites supérieures des constantes de vitesse proposées par (Leu, 1980) et (Posey et al., 1981) (de l'ordre de  $10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Pour la réaction  $\text{Br} + \text{H}_2\text{O}_2$ , l'abstraction d'hydrogène est le chemin réactionnel prépondérant sur l'ensemble de l'intervalle de température 250 - 2500 K. A 2500 K, la constante de vitesse d'abstraction de OH contribue seulement à 19% de la constante de vitesse globale.

Pour la réaction  $\text{I} + \text{H}_2\text{O}_2$ , l'abstraction de OH est le chemin réactionnel majoritaire. A 2500 K, la contribution de la constante de vitesse de la voie d'abstraction de H à la constante de vitesse globale est de 44%.

Les valeurs des paramètres d'Arrhenius obtenues pour les réactions  $\text{Br} + \text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{I} + \text{H}_2\text{O}_2$  sont reportées dans le [tableau IV-15](#). Les expressions d'Arrhenius obtenues pour les constantes de vitesse globales en  $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le domaine de température 250-2500 K sont les suivantes :

$$k_{\text{Br}+\text{H}_2\text{O}_2}(T) = 4,80 \times 10^{-26} \times T^{4,31} \times \exp(-5,51(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})/RT) \quad \text{Eq. IV-1}$$

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

$$k_{I+H_2O_2}(T) = 3,41 \times 10^{-23} \times T^{3,29} \times \exp(-56,32(\text{kJ.mol}^{-1})/RT) \quad \text{Eq. IV-2}$$

**Tableau IV-15** : Paramètres d'Arrhenius pour les réactions  $\text{Br} + \text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{I} + \text{H}_2\text{O}_2$  calculés sur le domaine de température 250 - 2500 K.

	A ( $\text{cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	n	E <sub>a</sub> ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )
<b>Br + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>			
H-abstraction	$2,20 \times 10^{-25}$	4,10	6,25
OH-abstraction	$1,28 \times 10^{-19}$	2,48	51,46
réaction globale	$4,80 \times 10^{-26}$	4,31	5,51
<b>I + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>			
H-abstraction	$3,57 \times 10^{-24}$	3,59	73,83
OH-abstraction	$1,51 \times 10^{-21}$	2,74	58,09
réaction globale	$3,41 \times 10^{-23}$	3,29	56,32

Les résultats obtenus montrent que l'énergie d'activation pour la réaction  $\text{I} + \text{H}_2\text{O}_2$  est élevée ( $56,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) par rapport à celle de  $\text{Br} + \text{H}_2\text{O}_2$  ( $5,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

### I.10. Conclusions sur la réaction $\text{X} + \text{H}_2\text{O}_2$

On constate donc que sur l'intervalle de température 250 - 2500 K, l'abstraction de H sera favorisée pour les réactions  $\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2$  (Marouani et al., 2009) et  $\text{Br} + \text{H}_2\text{O}_2$  alors que l'abstraction de OH sera favorisée pour la réaction  $\text{I} + \text{H}_2\text{O}_2$ . La [figure IV-20](#) présente la variation de la constante de vitesse pour les réactions  $\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2$  (Michael et al., 1977) et (Keyser, 1980),  $\text{Br} + \text{H}_2\text{O}_2$  (ce travail) et  $\text{I} + \text{H}_2\text{O}_2$  (ce travail) en fonction de  $1000/T$  afin d'étudier l'influence de la nature de l'halogène sur la constante de vitesse.

On constate qu'à température ambiante, les constantes de vitesse des réactions (en  $\text{cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) sont de l'ordre de  $10^{-13}$  pour  $\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}_2$ ,  $10^{-16}$  pour  $\text{Br} + \text{H}_2\text{O}_2$  et  $10^{-25}$  pour  $\text{I} + \text{H}_2\text{O}_2$  ce qui représente 12 ordres de grandeur de différence entre l'atome de chlore et l'atome d'iode.

A la lumière des résultats obtenus dans cette étude, on constate que faire l'analogie d'une réactivité similaire pour tous les halogènes (Cl, Br et I) n'est pas pertinente.

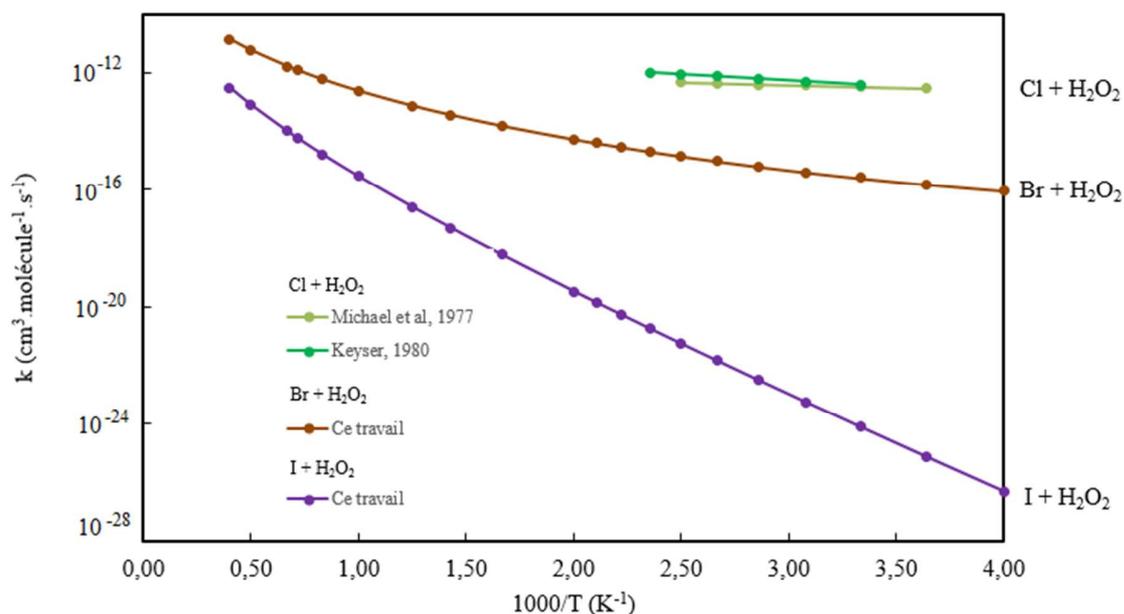


Figure IV-20 : Comparaison des constantes de vitesse globale selon l'halogène de la réaction  $X + \text{H}_2\text{O}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

## II. Etude de la réaction $\text{CH}_2\text{IOH} + \text{OH}$

L'iodométhanol est une espèce chimique pouvant être formée dans les processus de dégradation atmosphérique de  $\text{CH}_3\text{I}$  comme le montre la [figure IV-21](#).

Plusieurs travaux ont été réalisés dans la littérature sur les méthanols halogénés. Les paramètres structuraux de  $\text{CH}_2\text{ClOH}$  ont été déterminés par (Mühlhäuser et al., 2002) au niveau de théorie B3LYP/6-31G(d). La décomposition unimoléculaire de  $\text{CH}_2\text{ClOH}$  a été étudiée par (Wang et al., 2001). Une barrière énergétique d'environ  $163 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  a été estimée au niveau de théorie G3(MP2). En ce qui concerne  $\text{CH}_2\text{BrOH}$ , seule l'étude théorique de sa photo-fragmentation a été réalisée au niveau de théorie B3LYP/6-311G(d,p) par (Lesar et al., 2002).

Les données structurales (géométrie et fréquences vibrationnelles) de l'iodométhanol ont été calculées au niveau de théorie MP2(Full)/6-31G(d) par (Misra et al., 1997) dans l'étude de la réaction entre  $\text{CH}_3\text{I}$  et l'atome d'oxygène dans son état fondamental ( $^3\text{P}$ ).



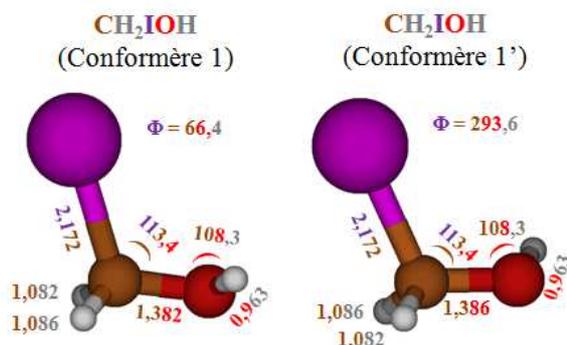


Figure IV-22 : Représentation schématique des structures des deux conformères de  $\text{CH}_2\text{IOH}$  optimisées avec la méthode MP2/cc-pVTZ. Les distances sont en Angströms. Les angles de valence et les angles dièdres sont en degrés.

La figure IV-23 présente la variation de l'énergie potentielle  $E_{\text{tors}}$  lors de la torsion de l'angle dièdre ICOH.

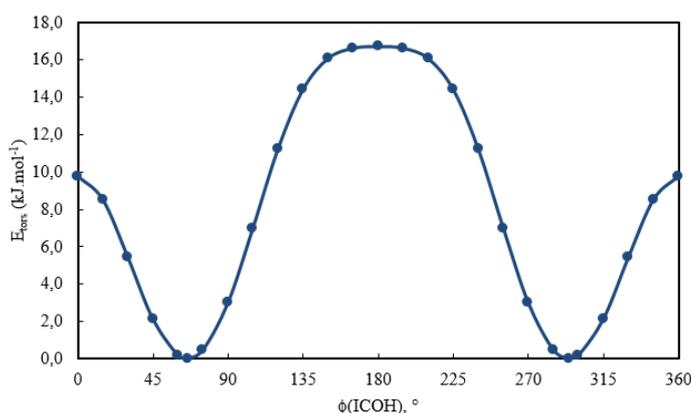


Figure IV-23 : Variation de l'énergie potentielle  $E_{\text{tors}}$  en fonction de l'angle dièdre ICOH de  $\text{CH}_2\text{IOH}$  au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ.

Comme le montre la figure IV-23, deux conformères (1 et 1') de même énergie potentielle sont localisés sur la surface d'énergie potentielle avec des valeurs de  $\phi(\text{ICOH})$  égales à 66,4 et 293,6° respectivement. Il y a deux barrières rotationnelles entre 1 et 1' (11,39 et 18,44  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ). Comme ces deux conformères sont énergétiquement équivalents, seules les réactions du conformère où le groupement -OH est en avant du plan (conformère 1) seront considérées dans la suite de ce chapitre.

### II.1.2. Structures de OH, H<sub>2</sub>O, HI et HOI

La figure IV-24 présente les structures optimisées sur la surface d'énergie potentielle des espèces diatomiques et triatomiques au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ. Les valeurs obtenues sont comparées avec celles tirées de la littérature dans le tableau IV-16.

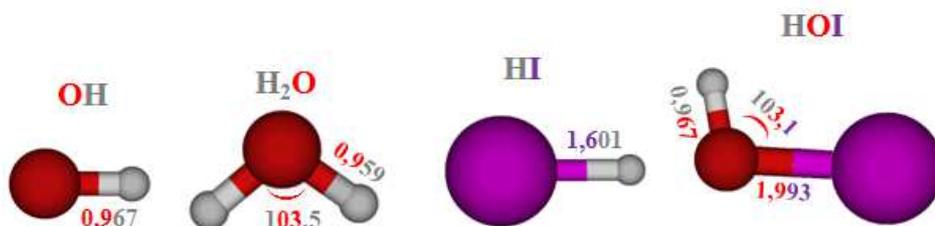


Figure IV-24 : Représentation schématique des espèces diatomiques et triatomiques optimisées au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ. Les distances sont en Angströms et l'angle de valence est en degré.

Tableau IV-16 : Paramètres géométriques des espèces diatomiques et triatomiques tirés de la littérature.

Espèce	r, Å	$\theta$ , °	Méthode	Référence
OH	0,970		Evaluation	(Huber and Herzberg, 1979)
H <sub>2</sub> O	0,958	104,5	Evaluation	(Gurvich et al., 1989)
HI	1,609		Evaluation	(Lovas et al., 2005)

On observe que les valeurs calculées pour OH, H<sub>2</sub>O et HI sont en bon accord avec celles recommandées dans la littérature.

### II.1.3. Structure de CHIOH

L'exploration de la surface d'énergie potentielle doublet de CHIOH au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ a permis de mettre en évidence quatre conformères : deux conformères où le groupement -OH est en avant du plan (notés conformère 1 et conformère 2) et deux conformères où le groupement -OH est en arrière du plan (notés conformère 1' et conformère 2'). Comme les conformères 1 et 1' (respectivement 2 et 2') ont la même énergie potentielle, nous considérerons dans la suite du chapitre que les conformères où le groupement -OH est en avant du plan (conformères 1 et 2). Ces quatre conformères sont présentés avec leurs principaux paramètres géométriques sur la [figure IV-25](#).

La [figure IV-26](#) présente la variation de l'énergie potentielle lors de la torsion de l'angle dièdre ICOH dans le cas où la liaison C-H est en arrière du plan. On observe sur [la figure IV-26](#) la présence de deux minima d'énergie potentielle différente. Le minimum le plus bas correspond au conformère 1 et le minimum le plus haut au conformère 2'. La différence d'énergie potentielle entre ces deux conformères est de 13,69 kJ.mol<sup>-1</sup>. On observe également la présence de deux barrières rotationnelles de même hauteur (23,97 kJ.mol<sup>-1</sup>). Ces barrières rotationnelles sont plus élevées que pour CH<sub>2</sub>IOH.

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

On obtient un graphique similaire si on étudie la torsion de l'angle dièdre ICOH du CHIOH où la liaison C-H est en avant du plan.

Nous avons calculé à 0 et 298 K la répartition de Boltzmann à l'équilibre pour ces deux conformères. Le radical CHIOH a une probabilité de 99,24 et 99,07% d'être sous la forme conformère 1 à 0 et 298 K respectivement.

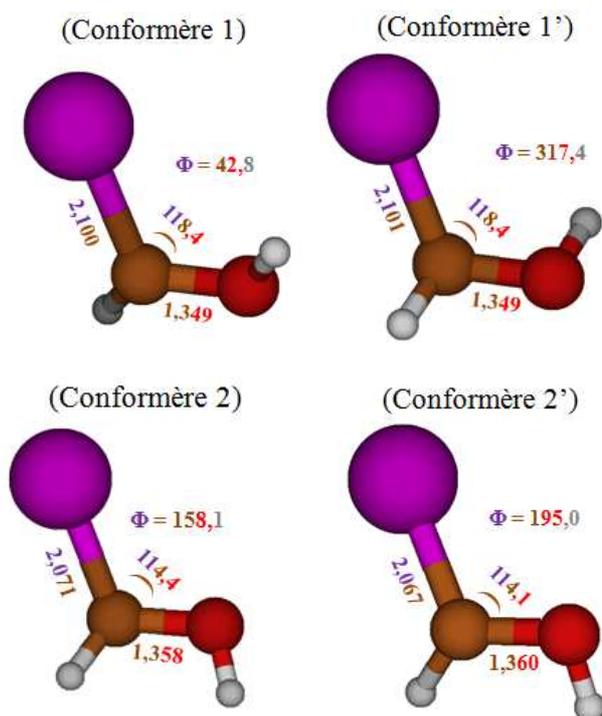


Figure IV-25 : Représentation schématique des différents conformères de CHIOH optimisés au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ. Les distances sont en Angströms. Les angles de valence et angles dièdres sont en degrés.

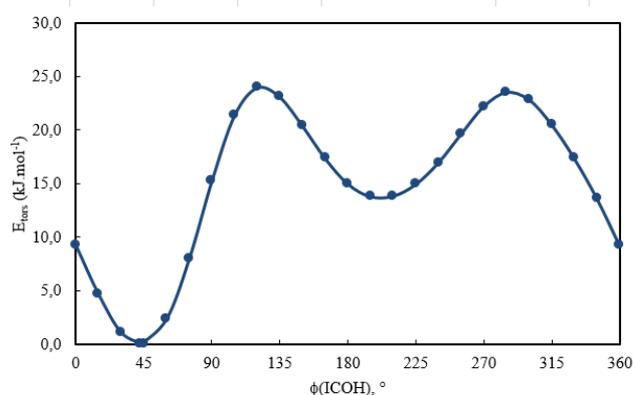
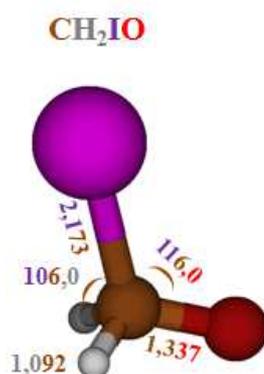


Figure IV-26 : Variation de l'énergie potentielle  $E_{\text{tors}}$  en fonction de l'angle dièdre ICOH de CHIOH (le H porté par le carbone est en arrière du plan) au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ.

### II.1.4. Structure de CH<sub>2</sub>IO

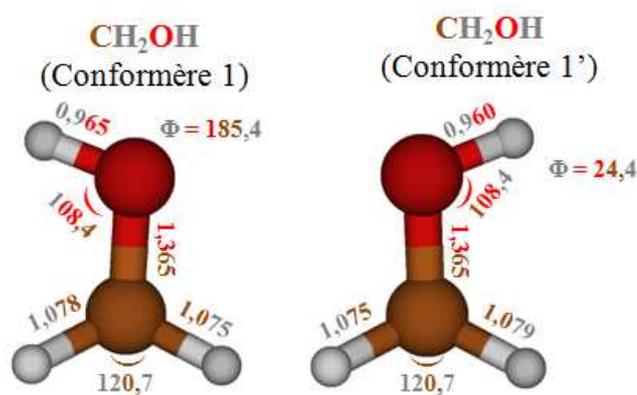
La structure optimisée sur la surface d'énergie potentielle doublet au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ de CH<sub>2</sub>IO est présentée sur la [figure IV-27](#) ainsi que ces principaux paramètres géométriques. La symétrie obtenue est C<sub>1</sub> tandis que la symétrie C<sub>s</sub> conduit à la dissociation de la liaison I-CH<sub>2</sub>O.



[Figure IV-27](#) : Représentation schématique de CH<sub>2</sub>IO optimisé au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ. Les distances sont en Angströms. Les angles de valence sont en degrés.

### II.1.5. Structure de CH<sub>2</sub>OH

La [figure IV-28](#) présente la structure optimisée du radical hydroxyméthyl CH<sub>2</sub>OH au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ ainsi que ses principaux paramètres géométriques.



[Figure IV-28](#) : Représentation schématique de CH<sub>2</sub>OH optimisé au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ. Les distances sont en Angströms. Les angles de valence et les angles dièdres sont en degrés.

La [figure IV-29](#) présente la variation de l'énergie potentielle  $E_{\text{tors}}$  lors de la torsion de l'angle HCOH de CH<sub>2</sub>OH.

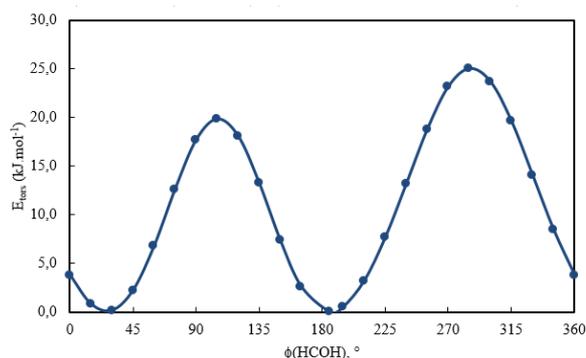


Figure IV-29 : Variation de l'énergie potentielle  $E_{\text{tors}}$  en fonction de l'angle dièdre HCOH de  $\text{CH}_2\text{OH}$  au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ.

On remarque sur la [figure IV-29](#) la présence de deux minima énergétiquement équivalents notés 1 et 1'. Les valeurs des angles dièdres  $\phi(\text{HCOH})$  sont respectivement de 24,4 et 185,4° pour les conformères 1' et 1. On observe l'existence de deux barrières rotationnelles hautes en énergie potentielle (19,81 et 25,00 kJ.mol<sup>-1</sup>) obtenues pour des angles dièdres  $\phi(\text{HCOH})$  voisins de 105 et de 285°.

En fait, la surface d'énergie potentielle de  $\text{CH}_2\text{OH}$  a deux minima équivalent de symétrie  $C_1$  interconnectés par la structure de symétrie  $C_s$ . Le mouvement correspondant à la barrière entre ces minima a été considéré comme une vibration de longue amplitude centrée autour d'une structure  $C_s$  qui connecte 2 minima  $C_1$  dont les structures sont des images dans un miroir. Les données répertoriées dans l'évaluation faite par (Ruscic et al., 2005) correspondent donc à une reconstruction analytique de la surface d'énergie potentielle pour la détermination des paramètres structuraux de  $\text{CH}_2\text{OH}$  dans la symétrie  $C_s$ .

### II.1.6. Structure de $\text{CH}_2\text{O}$

La [figure IV-30](#) présente la structure optimisée sur la surface d'énergie potentielle singulet du formaldéhyde  $\text{CH}_2\text{O}$  au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ. Les paramètres géométriques obtenus sont comparés avec les valeurs issues de la littérature dans le [tableau IV-17](#).

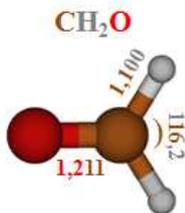


Figure IV-30 : Représentation schématique de  $\text{CH}_2\text{O}$  optimisé au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ. Les distances sont en Angströms et l'angle de valence en degré.

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

Les valeurs obtenues sont en très bon accord avec les valeurs de la littérature (Gurvich et al., 1989).

**Tableau IV-17** : Paramètres géométriques de CH<sub>2</sub>O optimisés au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ. Comparaison avec la littérature.

r(C–O), Å	r(C–H), Å	θ(HCH), °	θ(OCH), °	Référence
1,211	1,100	116,2	121,9	Ce travail
1,205	1,111	116,1	121,9	(Gurvich et al., 1989)

### II.2. Fréquences vibrationnelles des réactifs et des produits

Le **tableau IV-18** regroupe le nombre de symétrie, l'état électronique, les constantes rotationnelles, les fréquences vibrationnelles ajustées d'un facteur 0,950 (Johnson III, 2018) et les énergies du point zéro des réactifs et des produits de la réaction entre CH<sub>2</sub>IOH et OH calculés au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ. Les valeurs des fréquences vibrationnelles sont comparées à celles disponibles dans la littérature à notre connaissance.

Un très bon accord est observé entre les valeurs des fréquences vibrationnelles calculées pour OH, H<sub>2</sub>O, HI et CH<sub>2</sub>O et celles de la littérature avec des écarts inférieurs à 4%. Ce n'est pas le cas des deux modes de vibration du radical hydroxyméthyl pour lesquels les valeurs recommandées par (Johnson III and Hudgens, 1996) et (Jacox, 1981) (234 et 420 cm<sup>-1</sup>) sont très différentes de celles calculées au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ (418 et 615 cm<sup>-1</sup>). Ceci est dû au fait que le radical CH<sub>2</sub>OH est déterminé au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ dans une symétrie C<sub>1</sub> alors qu'expérimentalement il correspond à une symétrie C<sub>s</sub>. Au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ, l'optimisation en symétrie C<sub>s</sub> conduit à un état de transition avec une fréquence imaginaire de 478i cm<sup>-1</sup>. Seule une reconstruction analytique de la surface d'énergie potentielle permet d'obtenir une structure de CH<sub>2</sub>OH dans une symétrie C<sub>s</sub> et des fréquences vibrationnelles calculées en accord avec les mesures expérimentales (par exemple: 238 et 418 cm<sup>-1</sup> (Johnson III and Hudgens, 1996); 227 et 435 cm<sup>-1</sup> (Marenich and Boggs, 2003)). Nos valeurs calculées sont cependant en accord avec toutes celles calculées en symétrie C<sub>1</sub> comme cela est reporté dans la base de données NIST CCCBDB (Johnson III, 2018).

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

**Tableau IV-18** : Fréquences vibrationnelles ajustées, constantes rotationnelles et énergies du point zéro (ZPE) pour les réactifs et les produits participant à la réaction  $\text{CH}_2\text{IOH} + \text{OH}$  calculées au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ. Comparaison avec la littérature.

Espèces	Nombre de symétrie	Etat électronique	Constantes rotationnelles (GHz)	Fréquences vibrationnelles ( $\text{cm}^{-1}$ )	ZPE ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\text{CH}_2\text{IOH}$	1	$\text{C}_1 - ^1\text{A}$	2,77; 2,92; 36,82	254, 386, 533, 826, 1054, 1121, 1227, 1334, 1437, 2968, 3064, 3646	106,76
OH	1	$\text{C}_{\infty\text{V}} - ^2\Pi$	569,70	3631 3738 <sup>a</sup>	21,72
$\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{C}_{2\text{V}} - ^1\text{A}_1$	284,80; 441,93; 801,02	1570, 3663, 3777 1595 <sup>b</sup> , 3657 <sup>b</sup> , 3756 <sup>a</sup>	53,57
HI	1	$\text{C}_{\infty\text{V}} - ^1\Sigma_{\text{g}}$	197,27	2297 2309 <sup>a</sup>	13,74
HOI	1	$\text{C}_s - ^1\text{A}'$	8,25; 8,36; 609,83	574, 1059, 3611	31,37
CHIOH (conf. 1)	1	$\text{C}_1 - ^2\text{A}$	2,90; 3,06; 49,59	276, 444, 535, 768, 1110, 1201, 1315, 3061, 3617	73,73
CHIOH (conf. 2)	1	$\text{C}_1 - ^2\text{A}$	2,95; 3,12; 52,10	223, 305, 561, 712, 1135, 1149, 1316, 3020, 3636	72,11
$\text{CH}_2\text{IO}$	1	$\text{C}_1 - ^2\text{A}$	2,86; 3,00; 44,67	274, 298, 539, 932, 1051, 1174, 1307, 2898, 2960	68,39
$\text{CH}_2\text{OH}$	1	$\text{C}_1 - ^2\text{A}$	26,27; 30,02; 193,33	418, 615, 1021, 1163, 1312, 1441, 3031, 3174, 3686	94,87
		$\text{C}_s - ^2\text{A}''$		234 <sup>c</sup> , 420 <sup>d</sup> , 1048 <sup>d</sup> , 1183 <sup>d</sup> , 1334 <sup>d</sup> , 1459 <sup>d</sup> , 3650 <sup>d</sup>	
$\text{CH}_2\text{O}$	2	$\text{C}_{2\text{V}} - ^1\text{A}_1$	34,02; 38,59; 287,34	1148, 1216, 1476, 1684, 2822, 2891 1167, 1249, 1500, 1746, 2782, 2843 <sup>e</sup>	67,21

<sup>a</sup> (Huber and Herzberg, 1979). <sup>b</sup> (Shimanouchi, 1972). <sup>c</sup> (Johnson III and Hudgens, 1996). <sup>d</sup> (Jacox, 1981). <sup>e</sup> (Nakanaga et al., 1982).

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

### II.3. Entropies molaires standard à 298 K des réactifs et produits

Le [tableau IV-19](#) regroupe les entropies molaires standard à 298 K ( $S^{\circ}_{298K}$ ) pour les réactifs et produits participant à la réaction entre l'iodométhanol  $\text{CH}_2\text{IOH}$  et les radicaux hydroxyles.

**Tableau IV-19** : Entropies molaires standard à 298 K déterminées au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ des réactifs et produits participant à la réaction entre  $\text{CH}_2\text{IOH}$  et OH. Comparaison avec la littérature.

Espèces	$S^{\circ}_{298K}$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Référence
$\text{CH}_2\text{IOH}$	289,92	Ce travail
OH	183,46	Ce travail
	183,74	(Gurvich et al., 1989)
HI	206,36	Ce travail
	206,59	(Chase, 1998)
HOI	255,11	Ce travail
	255,1	(Hassanzadeh and Irikura, 1997)
CHIOH (conf. 1)	292,37	Ce travail
CHIOH (conf. 2)	296,05	Ce travail
$\text{CH}_2\text{IO}$	295,14	Ce travail
$\text{CH}_2\text{OH}$	240,28	Ce travail
	244,17 <sup>a</sup>	(Ruscic et al., 2005)
	244,18 <sup>b</sup>	(Bross et al., 2019)
$\text{CH}_2\text{O}$	218,75	Ce travail
	218,76	(Gurvich et al., 1989)

<sup>a</sup> Valeur recommandée pour une structure de symétrie  $C_s$ , <sup>b</sup> Valeur recommandée avec modèle dépendant de la température de l'approximation du rotateur non rigide - oscillateur harmonique.

On constate que nos résultats pour OH, HI et HOI sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales de la littérature. En revanche, un écart d'environ 4 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> est observé pour  $\text{CH}_2\text{OH}$  entre notre valeur calculée au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ et celles recommandées par (Ruscic et al., 2005) et (Bross et al., 2019). Cet écart peut s'expliquer par le fait que notre structure est dans une symétrie  $C_1$  alors qu'en réalité la structure doit être dans un plan (symétrie  $C_s$ ) et le traitement des différents modes de vibration.

### II.4. Corrections dues au couplage spin-orbite des réactifs et des produits

Le [tableau IV-20](#) regroupe les valeurs des corrections dues au couplage spin-orbite (SOC) des réactifs et des produits participant au système réactionnel  $\text{CH}_2\text{IOH} + \text{OH}$  calculés au niveau de théorie CASPT2/RASSI/ANO-RCC-VTZP. Les valeurs de SOC du radical hydroxyméthyle  $\text{CH}_2\text{OH}$  et du formaldéhyde sont égales à  $0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Tableau IV-20 :** Corrections dues au couplage spin-orbite (SOC) pour les réactifs et les produits participant à la réaction  $\text{CH}_2\text{IOH} + \text{OH}$  calculées au niveau de théorie CASPT2/RASSI/ANO-RCC-VTZP.

Espèces	SOC ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Espace actif (nombre d'électrons; nombre d'orbitales)
$\text{CH}_2\text{IOH}$	-2,16	(14, 12)
OH	-0,79	(7, 9)
HI	-2,02	(6, 6)
HOI	-5,34	(12, 10)
CHIOH (conf. 1)	-2,14	(13, 11)
CHIOH (conf. 2)	-2,17	(13, 11)
$\text{CH}_2\text{IO}$	-2,00	(13, 11)

Les valeurs calculées avec l'approche CASPT2/RASSI/ANO-RCC-VTZP et le logiciel Molcas du SOC de OH, HI et HOI sont en excellent accord avec celles calculées par la méthode MRCI/aug-cc-pVTZ et le logiciel Molpro dans l'étude du système réactionnel  $\text{X} + \text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ). Nous avons dû adapter notre méthodologie à la taille du système électronique étudié afin de pouvoir effectuer les calculs et prendre en compte ces corrections.

### II.5. Etude de l'abstraction d'hydrogène

#### II.5.1. Abstraction de l'hydrogène situé en avant du plan

Les espèces intermédiaires correspondant à l'abstraction de l'hydrogène situé en avant du plan de  $\text{CH}_2\text{IOH}$  sont présentées sur [la figure IV-31](#).

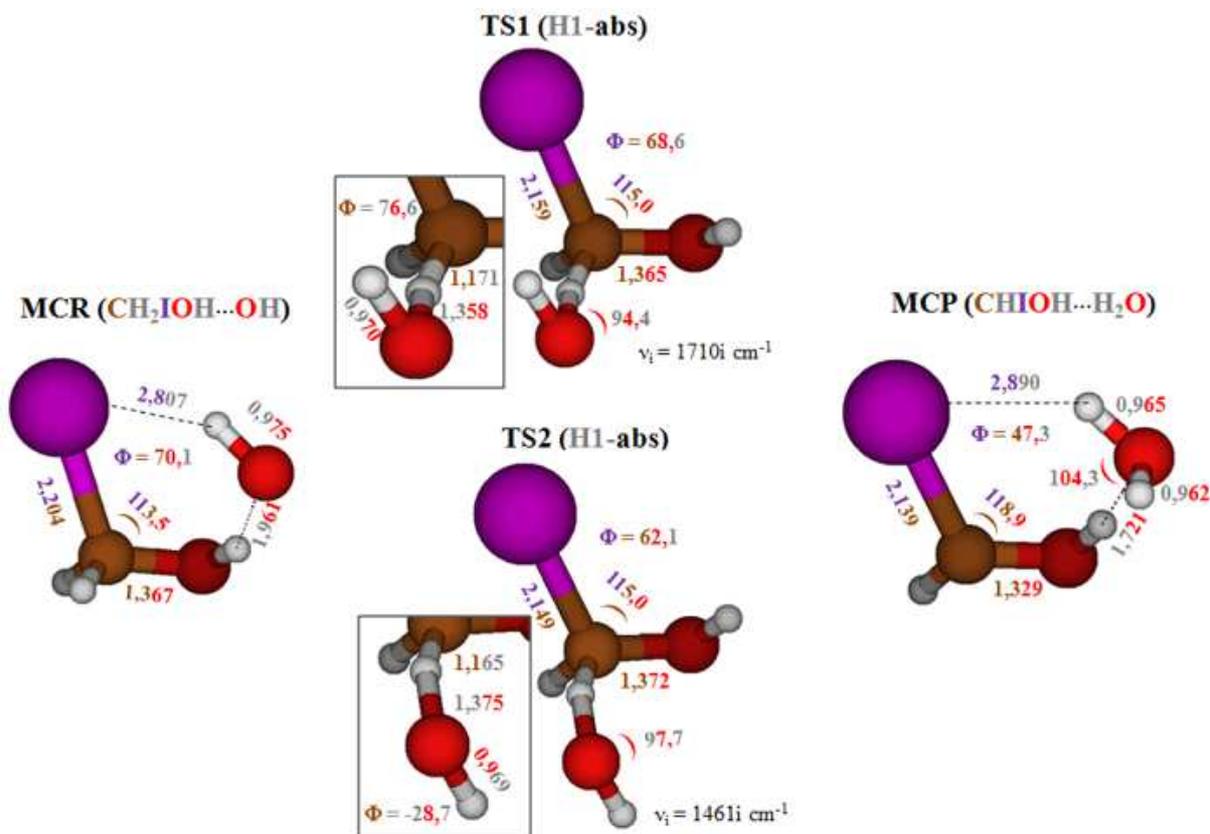


Figure IV-31 : Structures des espèces intermédiaires de la voie d'abstraction de l'hydrogène situé en avant du plan de  $\text{CH}_2\text{IOH}$  par  $\text{OH}$  optimisées au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ. Les distances sont en Angströms ; les angles de valence et les angles dièdres sont en degrés.

L'abstraction de l'hydrogène situé en avant du plan peut se produire par deux états de transition différents (notés respectivement TS1 et TS2). Le transfert de cet hydrogène vers le radical  $\text{OH}$  se produit avec une fréquence imaginaire de  $1710i$  et  $1461i \text{ cm}^{-1}$  pour TS1 et TS2. On observe une élongation de la liaison C-H du  $\text{CH}_2\text{IOH}$  ( $1,171$  et  $1,165 \text{ \AA}$  pour TS1 et TS2) par rapport au réactif  $\text{CH}_2\text{IOH}$  isolé ( $1,086 \text{ \AA}$ ) et une élongation de la liaison O-H ( $1,358$  et  $1,375 \text{ \AA}$  pour TS1 et TS2) par rapport au produit  $\text{H}_2\text{O}$  isolé ( $0,959 \text{ \AA}$ ). Dans la suite de ce chapitre, ces deux états de transition seront notés respectivement TS1(H1-abs) et TS2(H1-abs).

Les deux états de transitions sont reliés aux réactifs par le même complexe moléculaire. Ce complexe moléculaire réactif noté MCR (conf. 1) est stabilisé par deux liaisons de type Van der Waals : une liaison entre l'iode de  $\text{CH}_2\text{IOH}$  et l'hydrogène de  $\text{OH}$  ( $2,807 \text{ \AA}$ ) et la seconde entre l'hydrogène de la fonction alcool de  $\text{CH}_2\text{IOH}$  et l'oxygène de  $\text{OH}$  ( $1,961 \text{ \AA}$ ).

Les deux états de transitions sont reliés aux produits par un même complexe moléculaire. Ce complexe moléculaire produit noté MCP (H1-abs) est aussi stabilisé par deux liaisons de

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

type Van der Waals : une liaison entre l'iode de  $\text{CH}_2\text{IOH}$  et un des hydrogènes de la molécule d'eau ( $2,890 \text{ \AA}$ ) et la seconde entre l'hydrogène de la fonction alcool de  $\text{CH}_2\text{IOH}$  et l'oxygène de la molécule d'eau ( $1,721 \text{ \AA}$ ).

### II.5.2. Abstraction de l'hydrogène situé en arrière du plan

Les espèces intermédiaires correspondant à l'abstraction de l'hydrogène situé en arrière du plan de  $\text{CH}_2\text{IOH}$  sont présentées sur la figure IV-32.

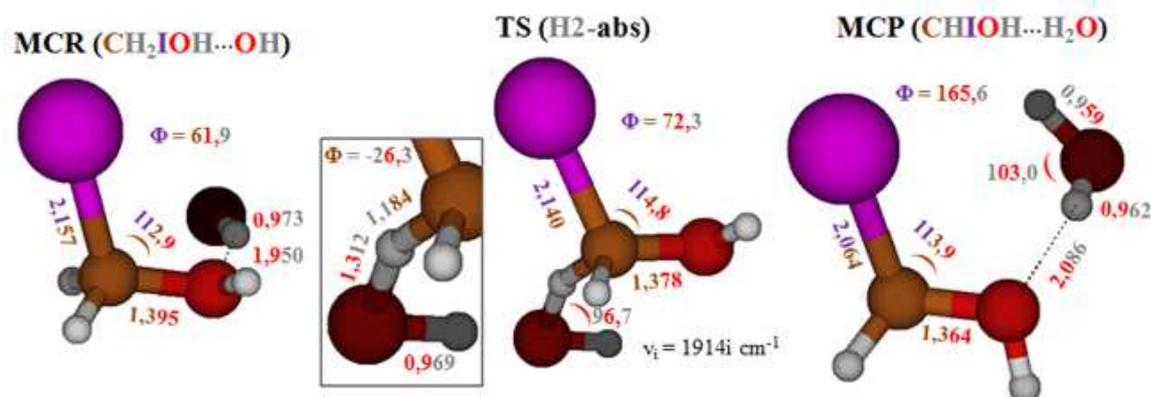


Figure IV-32 : Structures des espèces intermédiaires de la voie d'abstraction de l'hydrogène situé en arrière du plan de  $\text{CH}_2\text{IOH}$  par  $\text{OH}$  optimisées au niveau de théorie  $\text{MP2/cc-pVTZ}$ . Les distances sont en Angströms ; les angles de valence et les angles dièdres sont en degrés.

L'abstraction de l'hydrogène situé en arrière du plan peut se produire par un unique état de transition noté  $\text{TS}(\text{H}_2\text{-abs})$ . Le transfert de cet hydrogène vers la molécule  $\text{OH}$  se produit avec une fréquence imaginaire de  $1914i \text{ cm}^{-1}$ . On observe une élongation de la liaison C-H du  $\text{CH}_2\text{IOH}$  ( $1,184 \text{ \AA}$ ) par rapport au  $\text{CH}_2\text{IOH}$  isolé ( $1,082 \text{ \AA}$ ) et une élongation de la liaison O-H ( $1,312 \text{ \AA}$ ) par rapport à l'eau isolée ( $0,959 \text{ \AA}$ ).

L'état de transition est relié au réactif par un complexe moléculaire réactif. Ce complexe moléculaire noté  $\text{MCR}$  (conf. 2) est stabilisé par une liaison hydrogène entre l'oxygène de  $\text{CH}_2\text{IOH}$  et l'hydrogène de  $\text{OH}$  ( $1,950 \text{ \AA}$ ).

L'état de transition est relié au produit par un complexe moléculaire produit. Ce complexe moléculaire noté  $\text{MCP}(\text{H}_2\text{-abs})$  est stabilisé par une liaison hydrogène entre l'oxygène de  $\text{CHIOH}$  et un des hydrogènes de la molécule d'eau ( $2,086 \text{ \AA}$ ).

### II.5.3. Abstraction de l'hydrogène de la fonction alcool

Les espèces intermédiaires correspondant à l'abstraction de l'hydrogène de la fonction alcool de  $\text{CH}_2\text{IOH}$  sont présentées sur la figure IV-33.

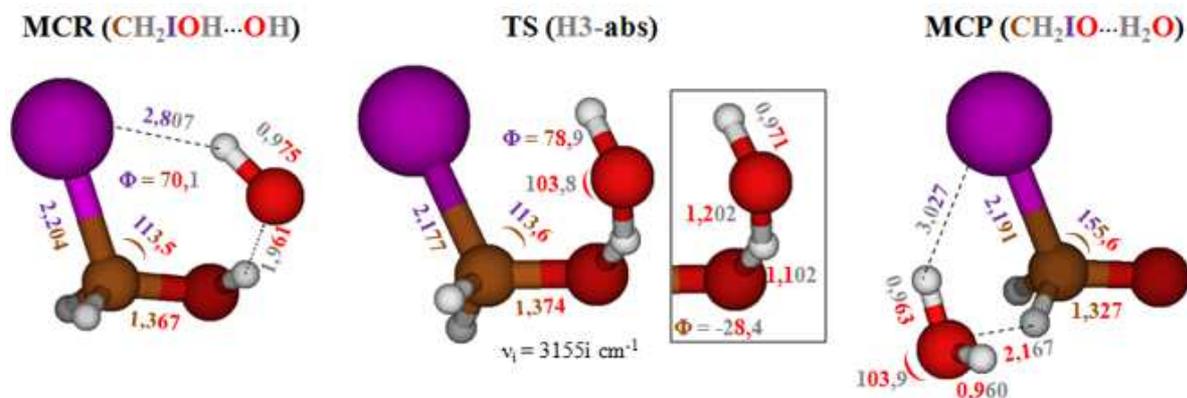


Figure IV-33 : Structures des espèces intermédiaires de la voie d'abstraction de l'hydrogène de la fonction alcool de  $\text{CH}_2\text{IOH}$  de la réaction  $\text{CH}_2\text{IOH} + \text{OH}$  optimisées au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ. Les distances sont en Angströms ; les angles de valence et les angles dièdres sont en degrés.

L'abstraction de l'hydrogène situé sur la fonction alcool de  $\text{CH}_2\text{IOH}$  peut se produire par un unique état de transition noté TS(H3-abs). Le transfert de cet hydrogène vers la molécule de OH se produit avec une fréquence imaginaire de  $3155i \text{ cm}^{-1}$ . On observe également une élongation de la liaison O-H ( $1,102 \text{ \AA}$ ) par rapport au  $\text{CH}_2\text{IOH}$  isolé ( $0,963 \text{ \AA}$ ) et une élongation O-H ( $1,202 \text{ \AA}$ ) par rapport à la molécule d'eau isolée ( $0,959 \text{ \AA}$ ).

Cet état de transition est relié au réactif par le même complexe moléculaire réactif que celui obtenu pour l'abstraction de l'hydrogène situé en avant du plan (MCR(conf. 1)). Les paramètres géométriques de ce complexe ont été discutés dans le paragraphe II.5.1.

L'état de transition est relié aux produits par un complexe moléculaire produit noté MCP(H3-abs). Ce complexe moléculaire est stabilisé par deux liaisons de type Van der Waals : une entre un des hydrogènes portés par le carbone de  $\text{CH}_2\text{IO}$  et l'oxygène de la molécule d'eau ( $2,167 \text{ \AA}$ ) et la seconde entre l'iode de  $\text{CH}_2\text{IO}$  et l'un des deux hydrogènes de la molécule d'eau ( $3,027 \text{ \AA}$ ).

## II.6. Etude de l'abstraction d'iode

Les espèces intermédiaires correspondant à l'abstraction de l'iode de  $\text{CH}_2\text{IOH}$  sont présentées sur la figure IV-34.

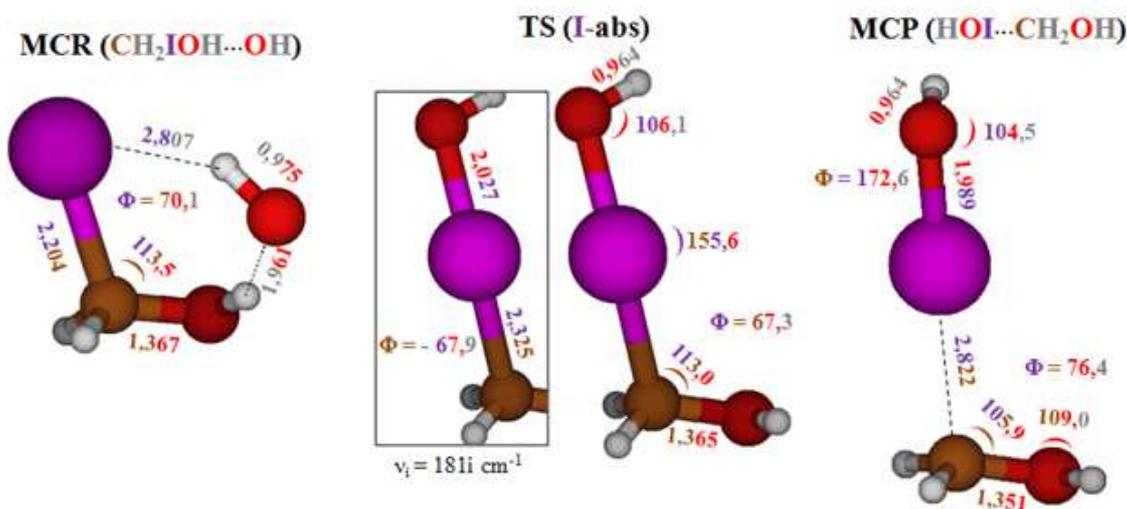


Figure IV-34 : Structures des espèces intermédiaires de la voie d'abstraction d'iode de la réaction  $\text{CH}_2\text{IOH} + \text{OH}$  optimisées au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ. Les distances sont en Angströms ; les angles de valence et les angles dièdres sont en degrés.

L'abstraction de l'iode de  $\text{CH}_2\text{IOH}$  par  $\text{OH}$  peut se produire suivant un état de transition notés TS(I-abs). Le transfert de l'iode de  $\text{CH}_2\text{IOH}$  vers  $\text{OH}$  se produit avec une fréquence imaginaire de  $181i \text{ cm}^{-1}$ . On observe également une élongation de la liaison C-I (2,325 Å) par rapport à la molécule de  $\text{CH}_2\text{IOH}$  isolée (2,172 Å) et une élongation de la liaison I-O (2,027 Å) par rapport à la molécule de  $\text{HOI}$  isolée (1,993 Å).

Cet état de transition est relié aux réactifs par le même complexe moléculaire réactif que celui obtenu pour l'abstraction de l'hydrogène situé en avant du plan (MCR (conf. 1)). Les paramètres géométriques de ce complexe ont été discutés dans le paragraphe II.5.1.

Cet état de transition est relié aux produits par un complexe moléculaire produit. Ce complexe moléculaire noté MCP(I-abs) est stabilisé par une liaison de type Van der Waals entre l'atome de carbone du radical hydroxyméthyle  $\text{CH}_2\text{OH}$  et l'atome d'iode de l'acide hypoiodieux  $\text{HOI}$  (2,822 Å).

## II.7. Etude de la destruction thermique de $\text{CH}_2\text{IOH}$

Les espèces intermédiaires correspondant la destruction thermique de  $\text{CH}_2\text{IOH}$  sont présentées sur la figure IV-35.

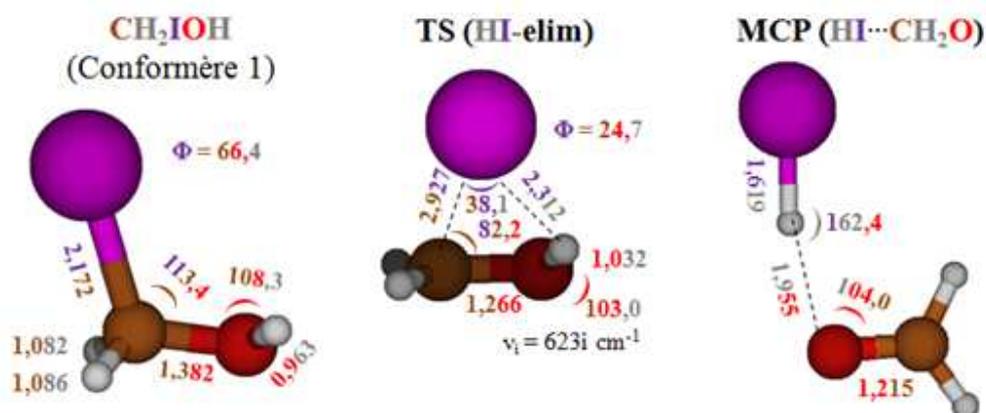


Figure IV-35 : Structures des espèces intermédiaires de la décomposition unimoléculaire de CH<sub>2</sub>IOH optimisées au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ. Les distances sont en Angströms ; les angles de valence et les angles dièdres sont en degrés.

La décomposition unimoléculaire de l'iodométhanol peut se produire selon un état de transition noté TS(HI-elim) qui conduit à l'élimination de HI avec une fréquence imaginaire de 623i cm<sup>-1</sup>. On observe une augmentation de la distance C-I de CH<sub>2</sub>IOH (2,927 Å) par rapport à la molécule CH<sub>2</sub>IOH isolée (2,172 Å).

Cet état de transition est relié aux produits par un complexe moléculaire produit noté MCP(HI-elim) qui est stabilisé par une liaison hydrogène entre le H de la molécule HI et l'oxygène du formaldéhyde (1,955 Å).

## II.8. Fréquences vibrationnelles, énergies du point zéro et entropies molaires standard à 298 K des espèces intermédiaires

Le [tableau IV-21](#) regroupe le nombre de symétrie, l'état électronique, les constantes rotationnelles, les fréquences vibrationnelles ajustées, les énergies du point zéro et les entropies molaires standard à 298 K des espèces intermédiaires de la réaction entre CH<sub>2</sub>IOH et OH calculés au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ. Les valeurs des corrections dues au couplage spin-orbite calculées au niveau de théorie CASPT2/RASSI/ANO-RCC-VTZP.

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

**Tableau IV-21** : Constantes rotationnelles, fréquences vibrationnelles ajustées, énergie du point zéro (ZPE), corrections dues au couplage spin-orbite (SOC) et entropies molaires standard à 298 K calculées pour les espèces intermédiaires intervenant dans la réaction  $\text{CH}_2\text{IOH} + \text{OH}$  au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ

Espèces	Nombre de symétrie	Etat électronique	Constantes rotationnelles (GHz)	Fréquences vibrationnelles ( $\text{cm}^{-1}$ )	ZPE ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	SOC <sup>a</sup> ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	S <sup>o</sup> <sub>298K</sub> ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
MCR (conf. 1)	1	C <sub>1</sub> - <sup>2</sup> A	1,46; 1,95; 5,00	87, 96, 163, 228, 267, 413, 506, 626, 833, 1084, 1143, 1221, 1381, 1438, 2966, 3065, 3490, 3525	134,76	-1,78	359,55
MCR (conf. 2)	1	C <sub>1</sub> - <sup>2</sup> A	1,24; 1,43, 6,49	21, 89, 186, 270, 359, 407, 557, 583, 873, 1088, 1179, 1297, 1397, 1508, 3134, 3232, 3718, 3864	134,84	-1,79	371,23
TS1(H1-abs)	1	C <sub>1</sub> - <sup>2</sup> A	1,48; 1,90; 5,39	<b>1710i</b> , 62, 92, 194, 264, 407, 533, 667, 834, 930, 1082, 1142, 1292, 1304, 1358, 3032, 3597, 3622	122,11	-1,73	353,34
TS2(H1-abs)	1	C <sub>1</sub> - <sup>2</sup> A	1,37; 1,67; 6,20	<b>1461i</b> , 76, 109, 137, 266, 424, 468, 657, 860, 906, 1078, 1138, 1294, 1349, 1443, 3037, 3613, 3624	122,47	-1,87	353,66
TS(H2-abs)	1	C <sub>1</sub> - <sup>2</sup> A	1,37; 1,65; 6,73	<b>1914i</b> , 83, 128, 188, 238, 303, 463, 643, 797, 895, 1062, 1177, 1237, 1302, 1498, 2987, 3610, 3628	121,07	-1,71	352,15
TS(H3-abs)	1	C <sub>1</sub> - <sup>2</sup> A	1,52; 1,79; 7,55	<b>3155i</b> , 94, 193, 234, 275, 474, 540, 782, 849, 925, 1055, 1194, 1219, 1398, 1444, 2964, 3046, 3575	121,19	-1,42	339,47
TS(I-abs)	1	C <sub>1</sub> - <sup>2</sup> A	1,72; 1,79; 19,98	<b>181i</b> , 41, 163, 204, 290, 404, 601, 731, 923, 1023, 1076, 1139, 1324, 1424, 2935, 3093, 3641, 3645	135,53	-3,29	343,88
TS(HI-elim)	1	C <sub>1</sub> - <sup>2</sup> A	2,25; 2,40; 31,99	<b>623i</b> , 216, 463, 877, 961, 1106, 1334, 1367, 1514, 2503, 3015, 3155	98,76	-1,02	289,83
MCP(H1-abs)	1	C <sub>1</sub> - <sup>2</sup> A	1,45; 1,92; 5,43	90, 122, 140, 210, 290, 320, 422, 513, 786, 899, 1180, 1241, 1390, 1565, 3037, 3220, 3596, 3721	136,03	-1,85	362,19
MCP(H2-abs)	1	C <sub>1</sub> - <sup>2</sup> A	1,31; 1,68; 5,17	36, 55, 96, 134, 197, 298, 309, 364, 567, 706, 1134; 1135, 1306, 1589, 3031, 3625, 3639, 3750	131,41	-1,85	393,55
MCP(H3-abs)	1	C <sub>1</sub> - <sup>2</sup> A	1,37; 2,14; 3,42	46, 72, 106, 141, 224, 263, 301, 527, 604, 1007, 1066, 1165, 1321, 1568, 2836, 2956, 3627, 3745	129,04	-1,84	385,54
MCP(I-abs)	1	C <sub>1</sub> - <sup>2</sup> A	1,40; 1,45; 26,20	54, 68, 89, 95, 164, 247, 542, 738, 805, 1033, 1044, 1186, 1319, 1443, 3016, 3158, 3638, 3654	133,34	-4,69	379,27
MCP(HI-elim)	1	C <sub>1</sub> - <sup>2</sup> A	1,49; 1,55; 40,16	72, 137, 187, 396, 434, 1153, 1216, 1468, 1664, 2114, 2845, 2929	87,42	-1,28	325,87

<sup>a</sup> calculées au niveau de théorie CASPT2/RASSI/ANO-RR-VTZP.

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

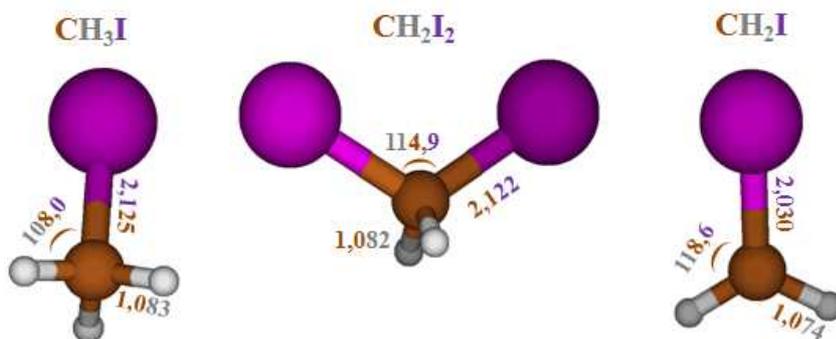
L'espace actif prend en compte 11 électrons dans 12 orbitales pour toutes les espèces intermédiaires à l'exception de celles impliquées dans l'élimination de HI (décomposition unimoléculaire de  $\text{CH}_2\text{IOH}$ ) pour lesquelles on a 10 électrons dans 10 orbitales.

### II.9. Etude énergétique

#### II.9.1. Enthalpies standard de formation de $\text{CH}_3\text{I}$ , $\text{CH}_2\text{I}_2$ et $\text{CH}_2\text{I}$

Afin de pouvoir déterminer les enthalpies standard de formation des espèces présentes dans le système réactionnel  $\text{CH}_2\text{IOH} + \text{OH}$ , il est nécessaire de valider la méthodologie par rapport à des composés pour lesquels des valeurs sont disponibles dans la littérature. Pour ce faire, nous avons choisi 3 espèces : le iodométhane  $\text{CH}_3\text{I}$ , le diiodométhane  $\text{CH}_2\text{I}_2$  et le radical iodométhyle  $\text{CH}_2\text{I}$ .

La [figure IV-36](#) présente les structures géométriques optimisées au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ de  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$  et  $\text{CH}_2\text{I}$  ainsi que leurs principaux paramètres géométriques. Pour  $\text{CH}_3\text{I}$ , les paramètres géométriques obtenus sont en très bon accord avec ceux déterminés par (Kuchitsu, 1998) : ( $r(\text{C-H}) = 1,084 \text{ \AA}$ ;  $\theta(\text{HCI}) = 107,47^\circ$ ).



**Figure IV-36** : Représentations schématiques de  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_2\text{I}$  et  $\text{CH}_2\text{I}_2$  optimisées au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ. Les distances sont en Angströms, les angles de valence sont en degrés.

Le [tableau IV-22](#) regroupe le nombre de symétrie, l'état électronique, les constantes rotationnelles, les fréquences vibrationnelles ajustées, les énergies du point zéro et les entropies molaires standard à 298 K de  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$  et  $\text{CH}_2\text{I}$  calculés au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ. Si on compare avec les données disponibles dans la littérature, on peut observer un très bon accord que ce soit pour les fréquences vibrationnelles de  $\text{CH}_3\text{I}$  ou les entropies molaires standard à 298 K de  $\text{CH}_3\text{I}$  et  $\text{CH}_2\text{I}_2$ .

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

**Tableau IV-22** : Constantes rotationnelles, fréquences vibrationnelles ajustées, énergies du point zéro (ZPE), corrections dues au couplage spin-orbite (SOC) et entropies molaires standard à 298 K pour CH<sub>3</sub>I, CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub>I calculées au niveau de théorie MP2/cc-pVTZ. Comparaison avec la littérature.

Espèces	Nombre de symétrie	État électronique	Constantes rotationnelles (GHz)	Fréquences vibrationnelles (cm <sup>-1</sup> )	ZPE (kJ.mol <sup>-1</sup> )	SOC <sup>a</sup> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	S <sup>°</sup> <sub>298K</sub> (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> I	3	C <sub>3v</sub> - <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	7,61 ; 7,61 ; 157,58	551, 865, 865, 1236, 1411, 1411, 2964, 3079, 3079	92,48	-2,55	253,68
				533, 882, 882, 1252, 1436, 1436, 2933, 3060, 3060 <sup>b</sup>			253,70 <sup>c</sup>
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	2	C <sub>2v</sub> - <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	0,61 ; 0,62 ; 22,63	116, 492, 606, 701, 1022, 1095, 1353, 2999, 3082	68,58	-5,26	310,00
							309,39 <sup>d</sup>
CH <sub>2</sub> I	2	C <sub>2v</sub> - <sup>2</sup> B <sub>1</sub>	8,70 ; 8,97 ; 281,84	62, 632, 833, 1329, 3067, 3214	54,65	-2,11	276,03

<sup>a</sup> Valeurs calculées au niveau de théorie CASPT2/RASSI/ANO-RCC-VTZP. <sup>b</sup> (Shimanouchi, 1972). <sup>c</sup> (Kudchadker and Kudchadker, 1975). <sup>d</sup> (Kudchadker and Kudchadker, 1976).

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

Le [tableau IV-23](#) regroupe les enthalpies standard de formation ainsi que leurs incertitudes associées des espèces utilisées comme références pour le calcul des enthalpies standard de formation de CH<sub>3</sub>I, CH<sub>2</sub>I et CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>IOH, CHIOH et CH<sub>2</sub>IO.

**Tableau IV-23** : Enthalpies standard de formation issues de la littérature des espèces H<sub>2</sub>, H, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>, I<sub>2</sub>, I, HI.

Espèces	$\Delta_f H^\circ_{0K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Référence
H <sub>2</sub>	0,00	0,00	(Cox et al., 1989)
H	216,034 ± 0,0001	217,997 ± 0,001	(Ruscic et al., 2014)
CH <sub>4</sub>	-66,580 ± 0,060	-74,549 ± 0,060	(Ruscic et al., 2014)
CH <sub>3</sub>	150,0 ± 0,3	146,7 ± 0,30	(Ruscic et al., 2014)
I <sub>2</sub>	65,50 ± 0,08	62,42 ± 0,08	(Gurvich et al., 1989)
I	107,161 ± 0,04	106,760 ± 0,04	(Cox et al., 1989)
HI	28,676 ± 0,10	26,50 ± 0,10	(Cox et al., 1989)

Pour calculer l'enthalpie de formation de CH<sub>3</sub>I, nous avons choisi d'utiliser les quatre réactions isogyriques suivantes :



Le [tableau IV-24](#) rassemble les enthalpies standard de formation de CH<sub>3</sub>I calculées pour chacune des quatre réactions isogyriques ainsi que la valeur finale recommandée de l'enthalpie standard de formation obtenue par une moyenne pondérée prenant en compte les incertitudes des différentes espèces impliquées (voir chapitre méthodes computationnelles).

On constate un excellent accord entre notre valeur recommandée et celle déterminée expérimentalement par (Song et al., 2001) à l'aide de la technique de photo-ionisation avec un écart inférieur à 1 kJ.mol<sup>-1</sup>.

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

**Tableau IV-24** : Enthalpies standard de formation de CH<sub>3</sub>I calculées à 0 et 298 K au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(D,T,Q)//MP2/cc-pVTZ. Comparaison avec la littérature.

Réactions isogyriques	$\Delta_f H^\circ_{0K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> I + H = CH <sub>4</sub> + I	23,73	14,17
CH <sub>3</sub> I + H <sub>2</sub> = CH <sub>4</sub> + HI	24,04	14,67
CH <sub>3</sub> I + HI = CH <sub>4</sub> + I <sub>2</sub>	22,12	12,64
CH <sub>3</sub> I + H = CH <sub>3</sub> + HI	24,11	14,37
<b>Ce travail</b>	<b>23,56 ± 0,18</b>	<b>14,05 ± 0,18</b>
(Song et al., 2001)	22,76 ± 0,5	13,22 ± 0,5

Pour calculer l'enthalpie standard de formation de CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, nous avons choisi d'utiliser les quatre réactions isogyriques suivantes :



Le [tableau IV-25](#) regroupe les enthalpies standard de formation calculées de CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> pour toutes les réactions isogyriques sélectionnées ainsi que la valeur finale recommandée de l'enthalpie standard de formation obtenue par une moyenne pondérée prenant en compte les incertitudes des différentes espèces impliquées (voir chapitre méthodes computationnelles).

Dans les réactions R8c et R8d, on prend maintenant en compte les valeurs de  $\Delta_f H^\circ$  pour CH<sub>3</sub>I déterminées dans ce travail. Les enthalpies standard de formation de CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> sont tirées de l'évaluation (Burkholder et al., 2015) dans laquelle les valeurs de l'enthalpie sont prises de l'étude expérimentale de (Lago et al., 2005). Pour ce faire, ils ont utilisé de la technique de photo-ionisation dissociative en se basant sur la valeur expérimentale de l'enthalpie standard de formation de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Pour tenir compte des changements dans la valeur de  $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ , la valeur reportée par (Burkholder et al., 2015) a donc été ajustée de +0,4 kJ.mol<sup>-1</sup> par rapport la valeur proposée par (Lago et al., 2005).

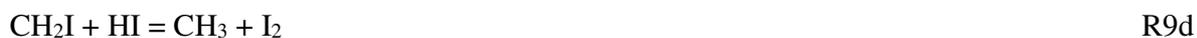
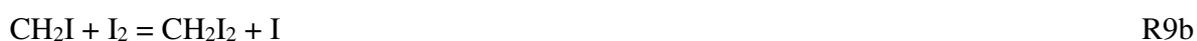
On constate un excellent accord entre notre valeur recommandée et celle recommandée par (Burkholder et al., 2015) avec un écart inférieur à 1 kJ.mol<sup>-1</sup>.

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

**Tableau IV-25** : Enthalpies standard de formation de CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> calculées à 0 et 298 K au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(D,T,Q)//MP2/cc-pVTZ. Comparaison avec la littérature.

Réactions isogyriques	$\Delta_f H^\circ_{0K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> + H = CH <sub>3</sub> + I <sub>2</sub>	116,80	107,22
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> = CH <sub>4</sub> + I <sub>2</sub>	116,73	107,52
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> I + HI	118,17	108,92
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> + HI = CH <sub>3</sub> I + I <sub>2</sub>	116,25	106,89
<b>Ce travail</b>	<b>116,89 ± 0,27</b>	<b>107,63 ± 0,27</b>
(Burkholder et al., 2015)	117,4 ± 4,5	107,9 ± 4,5

Pour calculer l'enthalpie standard de formation du radical CH<sub>2</sub>I calculée, nous avons choisi d'utiliser les cinq réactions isogyriques suivantes :



Le [tableau IV-26](#) regroupe les enthalpies standard de formation calculées du radical CH<sub>2</sub>I pour les cinq réactions isogyriques ainsi que la valeur finale recommandée de l'enthalpie standard de formation obtenue par une moyenne pondérée prenant en compte les incertitudes des différentes espèces impliquées (voir chapitre méthodes computationnelles).

La valeur recommandée de  $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_2\text{I})$  par (Burkholder et al., 2015) se base sur la valeur calculée par (Marshall et al., 2005) au niveau de théorie QCISD(T)/6-311+G(3df,2p) et la différence entre 0 et 298 K a été obtenue en se basant sur les résultats théoriques de l'étude de la réactivité des radicaux OH avec CH<sub>3</sub>I (Louis et al., 2011). Une autre étude théorique menée par l'équipe sur la réaction de OH avec CH<sub>2</sub>IBr (Šulka et al., 2013) a permis d'obtenir les valeurs de  $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_2\text{I})$  à 0 et 298 K.

Un bon accord est noté entre nos valeurs à 0 et 298 K et la recommandation de (Burkholder et al., 2015) avec un écart d'environ 3 kJ.mol<sup>-1</sup>.

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

**Tableau IV-26** : Enthalpies standard de formation de CH<sub>2</sub>I calculées à 0 et 298 K au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(D,T,Q)//MP2/cc-pVTZ. Comparaison avec la littérature.

Réactions isogyriques	$\Delta_f H^\circ_{0K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
CH <sub>2</sub> I + HI = CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> + H	222,73	219,47
CH <sub>2</sub> I + I <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> + I	224,33	221,00
CH <sub>2</sub> I + HI = CH <sub>3</sub> I + I	223,81	220,37
CH <sub>2</sub> I + HI = CH <sub>3</sub> + I <sub>2</sub>	222,76	219,17
CH <sub>2</sub> I + H <sub>2</sub> = CH <sub>4</sub> + I	224,29	220,99
<b>Ce travail</b>	<b>224,11 ± 0,18</b>	<b>220,79 ± 0,18</b>
(Marshall et al., 2005)		217,2
(Louis et al., 2011)	220,2	215,9
(Šulka et al., 2013)	223,3	218,4
(Burkholder et al., 2015)	221,6 ± 3	217,2 ± 3

Pour calculer les enthalpies standard de formation de CH<sub>2</sub>IOH, CHIOH et CH<sub>2</sub>IO nous utiliserons nos valeurs réévaluées pour les enthalpies standard de formation de CH<sub>3</sub>I, CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> et CH<sub>2</sub>I.

### II.9.2. Enthalpies standard de formation de CH<sub>2</sub>IOH, CHIOH et CH<sub>2</sub>IO

Il s'agit à notre connaissance de la première détermination des enthalpies standard de formation de ces trois espèces.

Pour calculer l'enthalpie standard de formation à 0 et 298 K du iodométhanol CH<sub>2</sub>IOH, nous avons choisi d'utiliser les quatre réactions isogyriques suivantes :



## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

Le [tableau IV-27](#) regroupe l'enthalpie standard de formation de CH<sub>2</sub>IOH à 0 et 298 K calculée pour les quatre réactions isogyriques choisies et la valeur recommandée prenant en compte la répartition à l'équilibre entre les deux conformères.

[Tableau IV-27](#) : Enthalpies standard de formation de CH<sub>2</sub>IOH calculées à 0 et 298 K au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(D,T,Q)//MP2/cc-pVTZ.

Réactions isogyriques	$\Delta_f H^\circ_{0K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
CH <sub>2</sub> IOH + H <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> I + H <sub>2</sub> O	-120,96	-132,48
CH <sub>2</sub> IOH + H <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> OH + HI	-121,21	-132,66
CH <sub>2</sub> IOH + HI = CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	-122,24	-133,77
CH <sub>2</sub> IOH + H = CH <sub>2</sub> I + H <sub>2</sub> O	-120,98	-132,56
<b>Ce travail</b>	<b>-121,19 ± 0,37</b>	<b>-132,73 ± 0,37</b>

Pour calculer les enthalpies standard de formation à 0 et 298 K de CHIOH, nous avons utilisé les quatre réactions isogyriques suivantes pour chacun des deux conformères :

CHIOH + H <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> I + H <sub>2</sub> O	R11a
CHIOH + H <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> I + OH	R11b
CHIOH + HI = CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> + OH	R11c
CHIOH + H = CH <sub>2</sub> I + OH	R11d

Le [tableau IV-28](#) regroupe les enthalpies standard de formation de CHIOH calculées pour les quatre réactions isogyriques choisies ainsi que les valeurs recommandées à 0 et 298 K prenant en compte l'évolution de la population de chaque conformère en fonction de la température.

[Tableau IV-28](#) : Enthalpies standard de formation du radical CHIOH calculées au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(D,T,Q)//MP2/cc-pVTZ.

Réactions isogyriques	$\Delta_f H^\circ_{0K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )		$\Delta_f H^\circ_{298K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	
	conf. 1	conf. 2	conf. 1	conf. 2
CHIOH + H <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> I + H <sub>2</sub> O	58,36	68,96	50,95	62,15
CHIOH + H <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> I + OH	57,21	67,81	49,26	60,45
CHIOH + HI = CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> + OH	55,93	66,53	47,96	59,15

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

CHIOH + H = CH <sub>2</sub> I + OH	57,19	67,79	49,17	60,37
<b>Ce travail</b>	57,39 ± 0,31	67,99 ± 0,31	49,58 ± 0,31	60,77 ± 0,31
	<b>57,47 ± 0,31</b>		<b>49,68 ± 0,31</b>	

Pour calculer les enthalpies standard de formation du radical CH<sub>2</sub>IO, nous avons choisi les quatre réactions isogyriques suivantes :



Le [tableau IV-29](#) regroupe les enthalpies standard de formation de CH<sub>2</sub>IO calculées pour les quatre réactions isogyriques choisies ainsi que la valeur recommandée de l'enthalpie standard de formation.

**Tableau IV-29 :** Enthalpies standard de formation de CH<sub>2</sub>IO au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(D,T,Q)//MP2/cc-pVTZ.

Réactions isogyriques	$\Delta_f H^\circ_{0K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H^\circ_{298K}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
CH <sub>2</sub> IO + H <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub> I + H <sub>2</sub> O	102,65	95,57
CH <sub>2</sub> IO + H <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub> I + OH	101,50	93,87
CH <sub>2</sub> IO + HI = CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> + OH	100,23	92,58
CH <sub>2</sub> IO + H = CH <sub>2</sub> I + OH	101,49	93,79
<b>Ce travail</b>	<b>101,66 ± 0,31</b>	<b>94,17 ± 0,31</b>

### II.9.3. Enthalpies standard de réaction et enthalpies libres standard de réaction

Le [tableau IV-30](#) rassemble l'enthalpie relative à 0 K ( $\Delta H_{0K}$ ) des espèces intermédiaires par rapport aux réactifs CH<sub>2</sub>IOH et OH. Les différentes contributions à  $\Delta H_{0K}$  ( $\Delta E_{\text{CBS}}$ ,  $\Delta E_{\text{ZPE}}$ ,  $\Delta E_{\text{CV}}$ ,  $\Delta E_{\text{SR}}$ ,  $\Delta E_{\text{SO}}$ ) y sont détaillées.

Tout comme dans l'étude de la réaction X + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (X = Br, I), les contributions à l'enthalpie relative à 0 K les plus importantes sont  $\Delta E_{\text{CBS}}$  et  $\Delta E_{\text{ZPE}}$ . Le système réactionnel ne mettant pas en jeu d'atome d'iode, la contribution  $\Delta E_{\text{SO}}$  est beaucoup moins significative que précédemment. Cependant tout comme  $\Delta E_{\text{CV}}$  et  $\Delta E_{\text{SR}}$ , elle ne peut pas être négligée.

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

**Tableau IV-30** : Contributions (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) à l'enthalpie relative à 0 K des espèces intermédiaires par rapport aux réactifs  $\text{CH}_2\text{IOH} + \text{OH}$ .

Espèces	$\Delta E_{\text{CBS}}$	$\Delta E_{\text{ZPE}}$	$\Delta E_{\text{CV}}$	$\Delta E_{\text{SR}}$	$\Delta E_{\text{SO}}$	$\Delta H_{0\text{K}}$
Complexes moléculaires du côté réactif						
MCR (conf. 1)	-27,9	6,3	-0,6	0,4	1,2	-20,6
MCR (conf. 2)	-19,5	6,4	-0,4	0,4	1,2	-11,9
Etats de transition						
TS1-H1abs	4,8	-6,4	-0,3	0,0	1,2	-0,7
TS2-H1abs	5,3	-6,0	-0,1	0,0	1,1	0,3
TS-H2abs	15,8	-7,4	-0,2	0,0	1,2	9,4
TS-H3abs	23,8	-7,3	-0,2	0,3	1,5	18,1
TS-Iabs	-7,2	7,1	1,2	0,3	-0,3	1,1
TS-HIelim	147,2	-8,0	1,4	-0,3	1,1	141,4
Complexes moléculaires du côté produit						
MCP-H1abs	-136,6	7,6	-0,3	0,7	1,1	-127,5
MCP-H2abs	-101,5	2,9	-0,3	0,7	1,1	-97,1
MCP-H3abs	-70,1	0,6	-0,7	0,3	1,1	-68,8
MCP-Iabs	-12,4	4,9	2,4	0,4	-1,7	-6,4
MCP-HIelim	55,2	-19,3	0,9	-0,5	0,9	37,2
Produits						
CHIOH (conf. 1) + $\text{H}_2\text{O}$	-98,8	-0,9	0,3	0,6	0,8	-98,0
CHIOH (conf. 2) + $\text{H}_2\text{O}$	-86,6	-2,5	0,2	0,6	0,8	-87,5
$\text{CH}_2\text{IO} + \text{H}_2\text{O}$	-48,9	-6,2	-0,1	0,5	1,0	-53,7
$\text{CH}_2\text{OH} + \text{HOI}$	18,9	-2,2	4,0	0,4	-2,4	18,7
$\text{CH}_2\text{O} + \text{HI}$	70,5	-25,8	2,0	-0,5	0,1	46,3

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

Le [tableau IV-31](#) rassemble les enthalpies standard de réaction à 0 et 298 K ainsi que les enthalpies libres standard de réaction pour tous les chemins réactionnels envisagés.

**Tableau IV-31 :** Enthalpies standard de réaction à 0 et 298 K ( $\Delta_r H^\circ_{0K}$  et  $\Delta_r H^\circ_{298K}$ ) et enthalpie libre standard de réaction ( $\Delta_r G^\circ_{298K}$ ) calculées en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(D,T,Q)//MP2/cc-pVTZ.

Voies réactionnelles		$\Delta_r H^\circ_{0K}$	$\Delta_r H^\circ_{298K}$	$\Delta_r G^\circ_{298K}$
H1-abs	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{IOH} \rightarrow \text{CHIOH (conf. 1)} + \text{H}_2\text{O}$	-98,0	-97,6	-99,9
H2-abs	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{IOH} \rightarrow \text{CHIOH (conf. 2)} + \text{H}_2\text{O}$	-87,4	-86,4	-89,8
H3-abs	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{IOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{IO} + \text{H}_2\text{O}$	-53,7	-53,0	-56,1
I-abs	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{IOH} \rightarrow \text{HOI} + \text{CH}_2\text{OH}$	18,6	18,1	11,6
HI-elim	$\text{CH}_2\text{IOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HI}$	46,3	52,1	11,8

L'ensemble des chemins réactionnels correspondant à l'abstraction d'un atome d'hydrogène sont exothermiques quelle que soit la température tandis que la voie d'abstraction de l'atome d'iode par OH ou la décomposition thermique de  $\text{CH}_2\text{IOH}$  sont des processus endothermiques. Les mêmes tendances sont observées du point de vue enthalpie libre standard de réaction. En effet, seules les réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène sont spontanées à 298 K dans les conditions standard.

### II.9.4. Diagrammes énergétiques

Pour les différents chemins réactionnels envisagés (H1-abs (TS1 et TS2), H2-abs, H3-abs, I-abs et HI-elim), les profils énergétiques présentés ci-après ([figures IV-37 à IV-42](#)) ont été calculés au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(D,T,Q)//MP2/cc-pVTZ. L'ensemble des corrections à  $\Delta H_{0K}$  ont été prises en compte ( $\Delta E_{\text{CBS}}$ ,  $\Delta E_{\text{ZPE}}$ ,  $\Delta E_{\text{CV}}$ ,  $\Delta E_{\text{SR}}$ ,  $\Delta E_{\text{SO}}$ ).

Si on examine les deux profils réactionnels concernant la voie H1-abs ([figures IV-37 et IV-38](#)), on constate tout d'abord la formation d'un même complexe moléculaire pré-réactif (MCR) qui est stabilisé de  $20,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  par rapport au réactifs  $\text{CH}_2\text{IOH}$  et OH. La barrière énergétique à 0 K que doit franchir les réactifs est très faible pour cette voie réactionnelle ( $-0,7$  et  $0,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour TS1 et TS2 respectivement). On constate également la formation d'un même complexe réactif produit qui est situé  $29,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  au-dessous des produits.

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

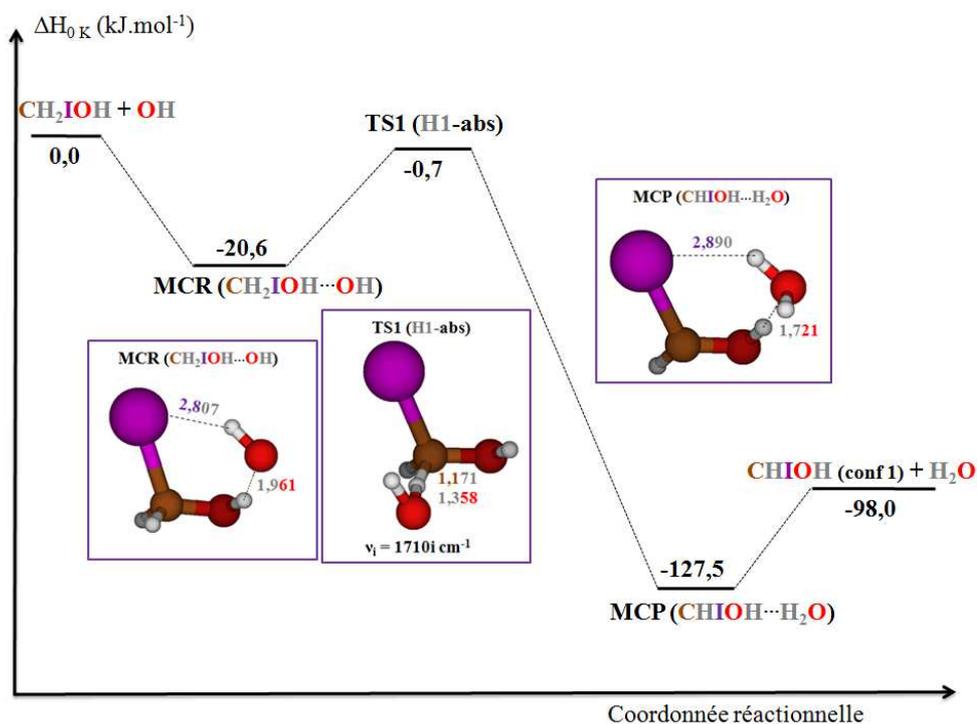


Figure IV-37 : Profil énergétique de la voie d'abstraction de l'hydrogène situé en avant du plan via le TS1 de la réaction  $\text{CH}_2\text{IOH} + \text{OH}$  calculé au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(D,T,Q)//MP2/cc-pVTZ.

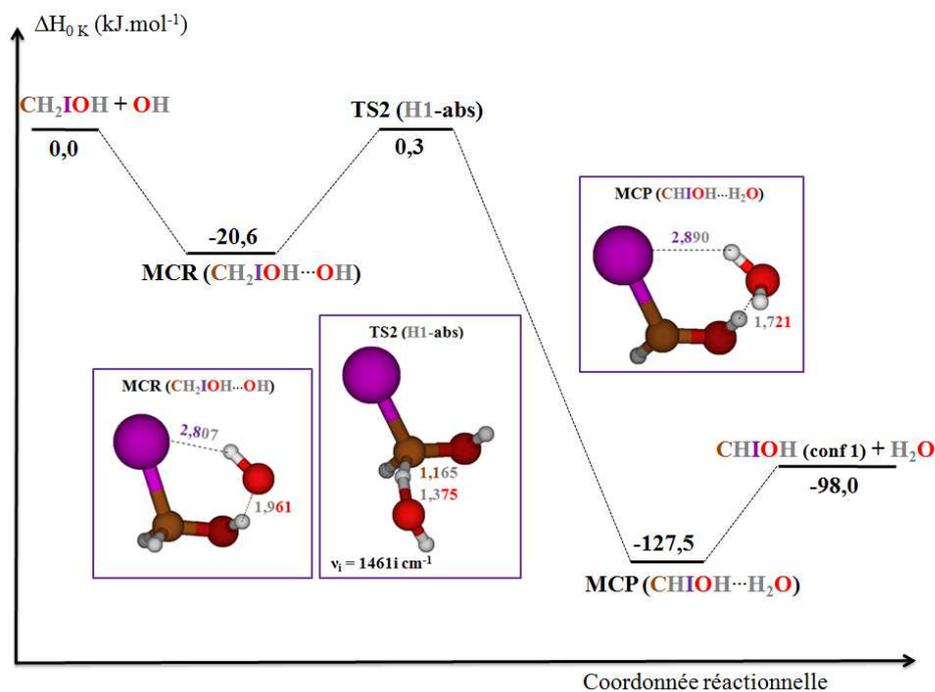


Figure IV-38 : Profil énergétique de l'abstraction de l'hydrogène situé en avant du plan via le TS2 de la réaction  $\text{CH}_2\text{IOH} + \text{OH}$  calculé au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(D,T,Q)//MP2/cc-pVTZ.

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

---

Si on examine le profil réactionnel concernant la voie d'abstraction H2-abs (figure IV-39), on constate la formation d'un complexe moléculaire pré-réactif qui est stabilisé de  $11,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$  par rapport aux réactifs. L'écart énergétique entre les deux complexes moléculaires des voies H1-abs et H2-abs est de  $8,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . La barrière énergétique à 0 K est de  $9,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Cette barrière est plus élevée que celle calculée pour l'abstraction de l'hydrogène situé en avant du plan H1-abs ( $-0,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). On constate également la formation d'un complexe moléculaire produit. Celui-ci est situé environ  $10 \text{ kJ.mol}^{-1}$  en dessous des produits.

Si on examine le profil réactionnel de l'abstraction d'un atome d'hydrogène de la fonction alcool de  $\text{CH}_2\text{IOH}$  (figure IV-40), on constate la formation du même complexe pré-réactif que celui obtenu pour l'abstraction de l'hydrogène situé en avant du plan (H1-abs). Pour former les produits, les réactifs doivent franchir une barrière énergétique à 0 K plus élevée ( $18,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) que pour les autres chemins réactionnels H1-abs et H2-abs. On constate également la formation d'un complexe moléculaire produit localisé environ  $15 \text{ kJ.mol}^{-1}$  en dessous des produits.

En ce qui concerne la voie d'abstraction d'un atome d'iode du iodométhanol par les radicaux hydroxyles (figure IV-41), le même complexe moléculaire réactif est identifié sur la surface d'énergie potentielle doublet. La barrière énergétique à 0 K est relativement faible et sa valeur est voisine de celle de la voie H1-abs. Le complexe moléculaire produit formé est situé environ  $25 \text{ kJ.mol}^{-1}$  en dessous des produits  $\text{CH}_2\text{OH}$  et  $\text{HOI}$ .

En examinant le profil énergétique de la décomposition thermique de  $\text{CH}_2\text{IOH}$  (figure IV-41), on constate que la barrière énergétique à 0 K est très élevée ( $141,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). On remarque aussi la formation d'un complexe moléculaire produit situé environ  $9 \text{ kJ.mol}^{-1}$  plus bas que les produits  $\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{HI}$ .

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

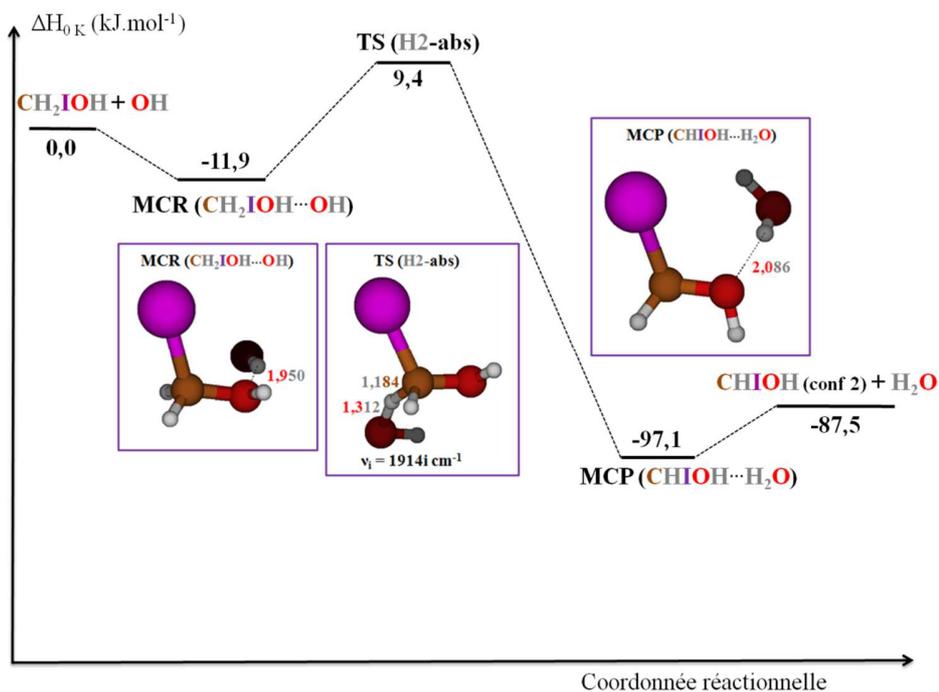


Figure IV-39 : Profil énergétique de l'abstraction de l'hydrogène situé en arrière du plan de la réaction  $\text{CH}_2\text{IOH} + \text{OH}$  calculé au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(D,T,Q)//MP2/cc-pVTZ.

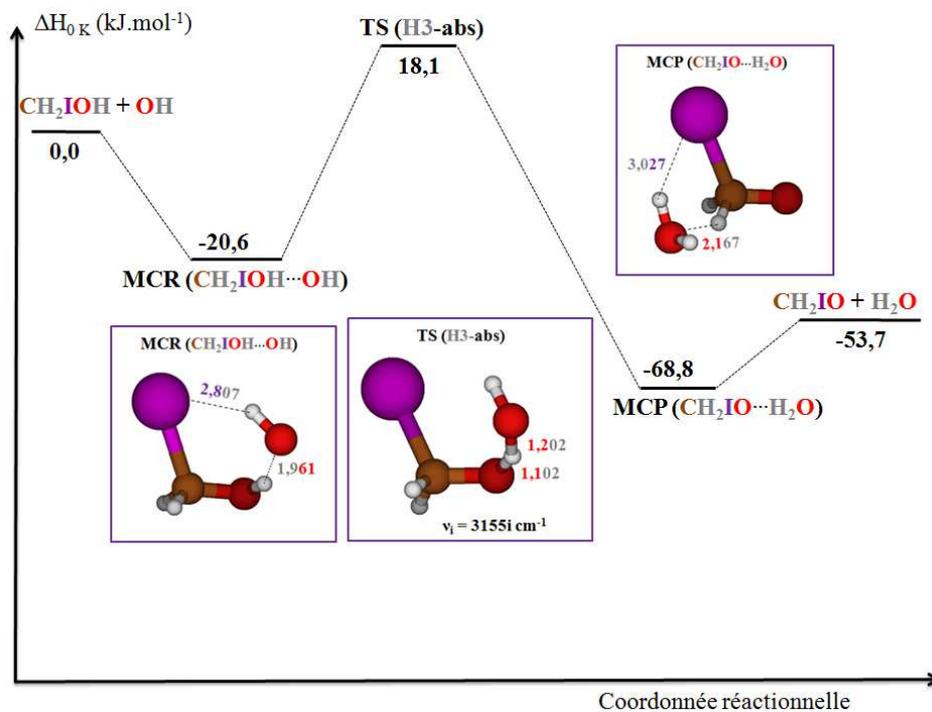


Figure IV-40 : Profil énergétique de l'abstraction de l'hydrogène de la fonction alcool de la réaction  $\text{CH}_2\text{IOH} + \text{OH}$  calculé au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(D,T,Q)//MP2/cc-pVTZ.

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

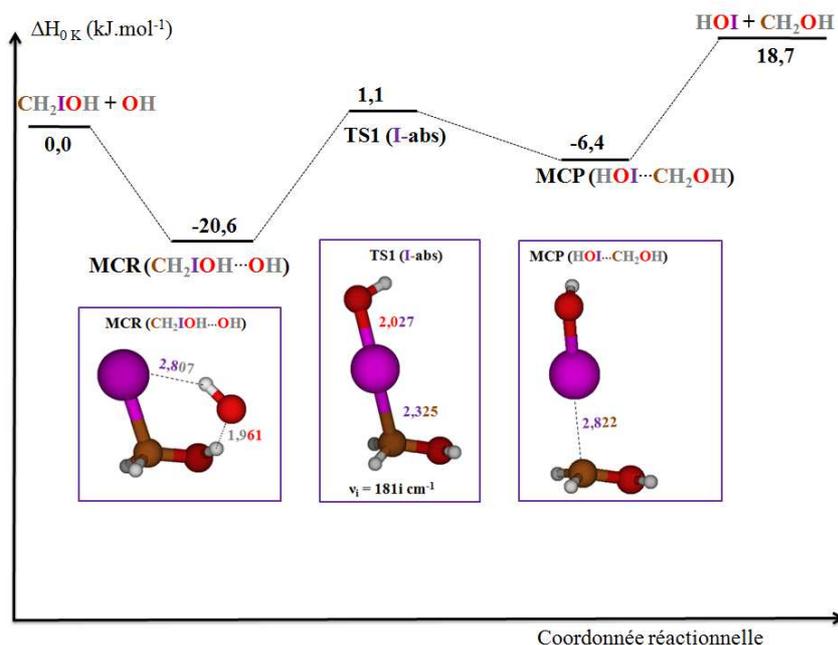


Figure IV-41 : Profil énergétique de l'abstraction d'iode de la réaction  $\text{CH}_2\text{IOH} + \text{OH}$  calculé au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(D,T,Q)//MP2/cc-pVTZ.

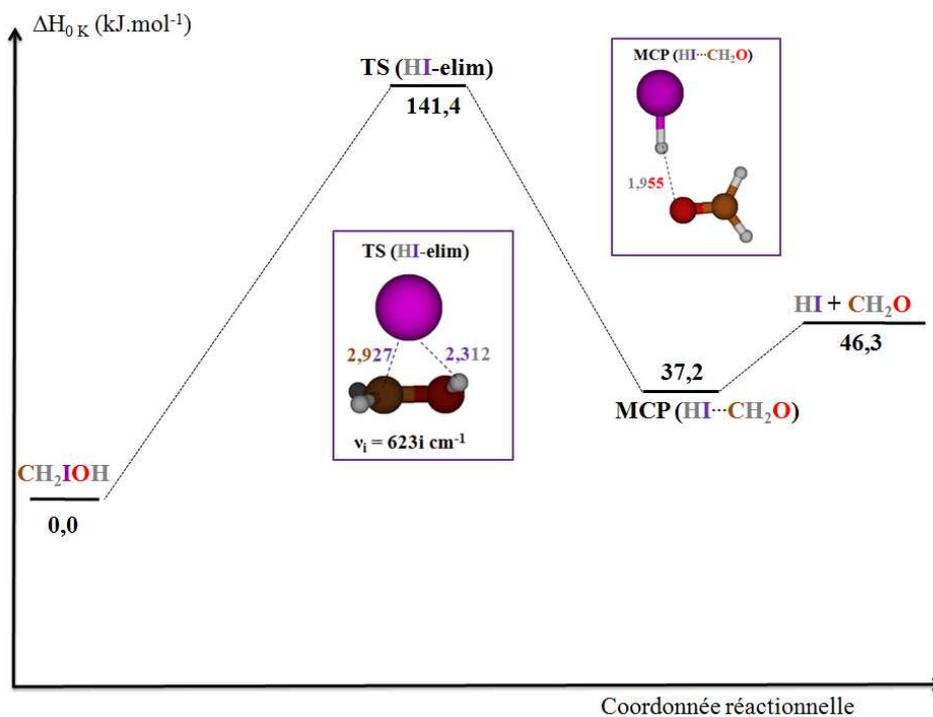


Figure IV-42 : Profil énergétique de la décomposition thermique de  $\text{CH}_2\text{IOH}$  calculé au niveau de théorie CCSD(T)/CBS(D,T,Q)//MP2/cc-pVTZ.

### II.10. Conclusions sur la réaction OH + CH<sub>2</sub>IOH

On constate tout d'abord que la décomposition thermique de CH<sub>2</sub>IOH a une barrière très élevée d'environ 140 kJ.mol<sup>-1</sup> rendant ce processus énergétiquement défavorable à température ambiante. Quelle que soit la voie réactionnelle envisagée, la réaction du iodométhanol avec le radical hydroxyle a des barrières énergétiques relativement faibles. Les voies d'abstraction de l'hydrogène porté par le carbone et situé en avant du plan (H1) et la voie d'abstraction de l'iode ont les barrières énergétiques les plus faibles (-0,7 et 1,1 kJ.mol<sup>-1</sup> respectivement). Les voies d'abstraction de l'hydrogène porté par le carbone et situé en arrière du plan (H2) et la voie d'abstraction de l'hydrogène porté par l'oxygène (H3) ont des barrières un peu plus élevées (respectivement 9,4 et 18,1 kJ.mol<sup>-1</sup>).

Par la suite, il sera nécessaire de prendre en compte les rotations internes pour les calculs d'entropies molaires standard à 298 K et des constantes de vitesse. Il est également prévu de calculer la constante de vitesse avec la méthode CVT/SCT sur l'intervalle 250-2500 K pour les voies d'abstraction de l'hydrogène et la voie d'abstraction d'iode pour obtenir la constante de vitesse globale et les rapports de branchement en fonction de la température. Il sera aussi nécessaire d'implémenter cette réaction dans le mécanisme développé pour les modèles atmosphériques 0D et 3D.

### III. Conclusion

Ce travail a permis de déterminer les paramètres thermocinétiques de la réaction des atomes d'halogène X (X = Br, I) avec le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, les propriétés thermochimiques des espèces impliquées dans le système moléculaire CH<sub>2</sub>IOH + OH (réactifs, produits, états de transition et intermédiaires réactionnels) ainsi que celles issues de la décomposition unimoléculaire de l'iodométhanol.

Ceci a permis de combler certaines lacunes réactionnelles rencontrées lors de l'élaboration du mécanisme utilisé pour étudier la réactivité de l'iode grâce aux modèles atmosphériques 0D et 3D et d'améliorer la connaissance de cette chimie.

### IV. Bibliographie

- Acker, K., Kezele, N., Klasinc, L., Möller, D., Pehneck, G., Šorgo, G., Wieprecht, W., Žužul, S., 2008. Atmospheric H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> measurement and modeling campaign during summer 2004 in Zagreb, Croatia. *Atmos. Environ.* 42, 2530-2542.
- Berry, R.J., Yuan, J., Misra, A., Marshall, P., 1998. Experimental and Computational Investigations of the Reaction of OH with CF<sub>3</sub>I and the Enthalpy of Formation of HOI. *J. Phys. Chem. A* 102, 5182-5188.
- Bross, D.H., Yu, H.-G., Harding, L.B., Ruscic, B., 2019. Active Thermochemical Tables: The Partition Function of Hydroxymethyl (CH<sub>2</sub>OH) Revisited. *J. Phys. Chem. A*.
- Burkholder, J.B., Sander, R., Abbatt, J.P.D., Barker, J.R., Huie, R.E., Kolb, C.E., Kurylo, M.J., Orkin, V.L., Wilmouth, D.M., Wine, P.H., 2015. *Chemical Kinetics and*

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

---

- Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. JPL Publication 15-10, Pasadena.
- Chase, M.W., Jr., 1998. NIST-JANAF thermochemical tables. J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph No. 9.
- Cox, J.D., Wagman, D.D., Medvedev, V.A., 1989. CODATA Key Values for Thermodynamics. Hemisphere Publishing Corp., New York.
- Denis, P.A., 2006. Thermochemistry of the Hypobromous and Hypochlorous Acids, HOBr and HOCl. J. Phys. Chem. A 110, 5887-5892.
- Dooley, K.S., Geidosch, J.N., North, S.W., 2008. Ion imaging study of IO radical photodissociation: Accurate bond dissociation energy determination. Chem. Phys. Lett. 457, 303-306.
- Feller, D., Peterson, K.A., Jong, W.A.d., Dixon, D.A., 2003. Performance of coupled cluster theory in thermochemical calculations of small halogenated compounds. J. Chem. Phys. 118, 3510-3522.
- Fortin, C., Khanniche, S., Khiri, D., Fèvre-Nollet, V., Lebègue, P., Cousin, F., Černušák, I., Louis, F., 2018. Reactivity of Hydrogen Peroxide with Br and I Atoms. J. Phys. Chem. A 122, 1053-1063.
- Gurvich, L.V., Veyts, I.V., Alcock, C.B., 1989. Thermodynamic Properties of Individual Substances, 4th ed. Hemisphere, New York.
- Hassanzadeh, P., Irikura, K.K., 1997. Nearly ab Initio Thermochemistry: The Use of Reaction Schemes. Application to IO and HOI. J. Phys. Chem. A 101, 1580-1587.
- Heneghan, S.P., Benson, S., W., 1983. Kinetic study of the reactions of Cl and Br with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Int. J. Chem. Kinet. 15, 1311-1319.
- Huber, K.P., Herzberg, G., 1979. Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules. Van Nostrand Co., New York.
- Jacox, M.E., 1981. The reaction of excited argon atoms and of F atoms with Methanol. Vibrational spectrum of CH<sub>2</sub>OH isolated in solid argon. Chem. Phys. 59, 213-230.
- Jacox, M.E., 1994. Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules. J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph 3, 461 pp.
- Joens, J.A., 2001. The Dissociation Energy of OH(X <sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>) and the Enthalpy of Formation of OH(X <sup>2</sup>Π<sub>3/2</sub>), ClOH, and BrOH from Thermochemical Cycles. J. Phys. Chem. A 105, 11041-11044.
- Johnson III, R.D., (Ed.), 2018, NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, <http://cccbdb.nist.gov/>
- Johnson III, R.D., Hudgens, J.W., 1996. Structural and Thermochemical Properties of Hydroxymethyl (CH<sub>2</sub>OH) Radicals and Cations Derived from Observations of  $\tilde{B}^2A'(3p) \leftarrow \tilde{X}^2A''$  Electronic Spectra and from ab Initio Calculations. J. Phys. Chem. 100, 19874-19890.
- Kelly, T.J., Stedman, D.H., Kok, G.L., 1979. Measurements of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub> in rural air. Geophys. Res. Lett. 6, 375-378.
- Keyser, L.F., 1980. Absolute rate constant of the reaction between chlorine (<sup>2</sup>P) atoms and hydrogen peroxide from 298 to 424 K. J. Phys. Chem. 84, 11-14.
- Kim, H., Dooley, K.S., Johnson, E.R., North, S.W., 2006. Photodissociation of the BrO radical using velocity map ion imaging: Excited state dynamics and accurate D<sup>00</sup>(BrO) evaluation. J. Chem. Phys. 124, 134304.

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

---

- Koga, Y., Takeo, H., Kondo, S., Sugie, M., Matsumura, C., McRae, G.A., Cohen, E.A., 1989. The rotational spectra, molecular structure, dipole moment, and hyperfine constants of HOBr and DOBr. *J. Mol. Spectrosc.* 138, 467-481.
- Kuchitsu, K., 1998. Structure of free polyatomic molecules - basic data. Springer, Berlin.
- Kudchadker, S.A., Kudchadker, A.P., 1975. Ideal gas thermodynamic properties of the eight bromo- and iodomethanes. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 4, 457-470.
- Kudchadker, S.A., Kudchadker, A.P., 1976. Erratum: Ideal gas thermodynamic properties of eight Bromo- and Iodomethanes. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 5, 529-530.
- Lago, A.F., Kercher, J.P., Bödi, A., Sztáray, B., Miller, B., Wurzelmann, D., Baer, T., 2005. Dissociative Photoionization and Thermochemistry of Dihalomethane Compounds Studied by Threshold Photoelectron Photoion Coincidence Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* 109, 1802-1809.
- Lesar, A., Schnell, M., Mühlhäuser, M., Peyerimhoff, S.D., 2002. Ab initio investigation of the photofragmentation of bromomethanol. *Chem. Phys. Lett.* 366, 350-356.
- Leu, M.-T., 1980. Upper limits for the rate constant for the reaction  $\text{Br} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{HO}_2$ . *Chem. Phys. Lett.* 69, 37-39.
- Leu, M.-T., Demore, W.B., 1976. Rate constants at 295 K for the reactions of atomic chlorine with  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_4$  and  $\text{HNO}_3$ . *Chem. Phys. Lett.* 41, 121-124.
- Lock, M., Barnes, R.J., Sinha, A., 1996. Near-Threshold Photodissociation Dynamics of HOBr: Determination of Product State Distribution, Vector Correlation, and Heat of Formation. *J. Phys. Chem.* 100, 7972-7980.
- Louis, F., Černušák, I., Canneaux, S., Mečiarová, K., 2011. Atmospheric reactivity of  $\text{CH}_3\text{I}$  and  $\text{CH}_2\text{I}_2$  with OH radicals: A comparative study of the H- versus I-abstraction. *Comput. Theoret. Chem.* 965, 275-284.
- Lovas, F.J., Tiemann, E., Coursey, J.S., Kotochigova, S.A., Chang, J., Olsen, K., Dragoset, R.A., 2005. Diatomic Spectral Database, NIST Standard Reference Database 114, [www.physics.nist.gov/PhysRefData/MolSpec/Diatomic/index.html](http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/MolSpec/Diatomic/index.html)
- Lubic, K.G., Amano, T., Uehara, H., Kawaguchi, K., Hirota, E., 1984. The  $\nu_1$  band of the  $\text{DO}_2$  radical by difference frequency laser and diode laser spectroscopy: The equilibrium structure of the hydroperoxyl radical. *J. Chem. Phys.* 81, 4826-4831.
- Marenich, A.V., Boggs, J.E., 2003. Structural and thermochemical properties of the hydroxymethyl ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ) radical: A high precision ab initio study. *J. Chem. Phys.* 119, 10105-10114.
- Marouani, S., Koussa, H., Bahri, M., Hochlaf, M., Batis, H., 2009. Ab initio calculation on the rate constants of the reaction  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cl}$ . *J. Mol. Struct: THEOCHEM* 905, 70-75.
- Marshall, P., Srinivas, G.N., Schwartz, M., 2005. A Computational Study of the Thermochemistry of Bromine- and Iodine-Containing Methanes and Methyl Radicals. *J. Phys. Chem. A* 109, 6371-6379.
- McGrath, M.P., Rowland, F.S., 1994. Ideal Gas Thermodynamic Properties of HOBr. *J. Phys. Chem.* 98, 4773-4775.
- Mečiarová, K., Šulka, M., Canneaux, S., Louis, F., Černušák, I., 2011. A theoretical study of the kinetics of the forward and reverse reactions  $\text{HI} + \text{CH}_3 = \text{I} + \text{CH}_4$ . *Chem. Phys. Lett.* 517, 149-154.
- Michael, J.V., Whytock, D.A., Lee, J.H., Payne, W.A., Stief, L.J., 1977. Absolute rate constant for the reaction of atomic chlorine with hydrogen peroxide vapor over the temperature range 265–400 K. *J. Chem. Phys.* 67, 3533-3536.

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

---

- Misra, A., Berry, R.J., Marshall, P., 1997. Potential Energy Surfaces for the Reaction of O Atoms with CH<sub>3</sub>I: Implications for Thermochemistry and Kinetics. *J. Phys. Chem. A* 101, 7420-7425.
- Moore, C.E., 1971. Atomic Energy Levels, USGPO, Vols II and III, Atomic Energy Levels, USGPO, Vols II and III. NSRDS-NBS 35, Washington, DC.
- Mühlhäuser, M.A.X., Schnell, M., Peyerimhoff, S.D., 2002. The electronic spectrum of chloromethanol ClCH<sub>2</sub>OH in comparison with isomeric methylhypochlorite CH<sub>3</sub>OCl. *Mol. Phys.* 100, 509-515.
- Nakanaga, T., Kondo, S., Saeki, S., 1982. Infrared band intensities of formaldehyde and formaldehyde-d<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.* 76, 3860-3865.
- Nicklass, A., Peterson, K.A., Berning, A., Werner, H.-J., Knowles, P.J., 2000. Convergence of Breit–Pauli spin–orbit matrix elements with basis set size and configuration interaction space: The halogen atoms F, Cl, and Br. *J. Chem. Phys.* 112, 5624-5632.
- Ordóñez, C., Lamarque, J.F., Tilmes, S., Kinnison, D.E., Atlas, E.L., Blake, D.R., Sousa Santos, G., Brasseur, G., Saiz-Lopez, A., 2012. Bromine and iodine chemistry in a global chemistry-climate model: description and evaluation of very short-lived oceanic sources. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 1423-1447.
- Posey, J., Sherwell, J., Kaufman, M., 1981. Kinetics of the reactions of atomic bromine with HO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chem. Phys. Lett.* 77, 476-479.
- Poulet, G., Le Bras, G., Combourieu, J., 1978. Kinetic study of the reactions of Cl atoms with HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and HO<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.* 69, 767-773.
- Redington, R.L., Olson, W.B., Cross, P.C., 1962. Studies of Hydrogen Peroxide: The Infrared Spectrum and the Internal Rotation Problem. *J. Chem. Phys.* 36, 1311-1326.
- Ruscic, B., 2013. Active Thermochemical Tables: Water and Water Dimer. *J. Phys. Chem. A* 117, 11940-11953.
- Ruscic, B., Boggs, J.E., Burcat, A., Császár, A.G., Demaison, J., Janoschek, R., Martin, J.M.L., Morton, M.L., Rossi, M.J., Stanton, J.F., Szalay, P.G., Westmoreland, P.R., Zabel, F., Bérces, T., 2005. IUPAC Critical Evaluation of Thermochemical Properties of Selected Radicals. Part I. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 34, 573-656.
- Ruscic, B., Feller, D., Peterson, K.A., 2014. Active Thermochemical Tables: dissociation energies of several homonuclear first-row diatomics and related thermochemical values. *Theor. Chem. Acc.* 133, 1415.
- Ruscic, B., Pinzon, R.E., Morton, M.L., Srinivasan, N.K., Su, M.-C., Sutherland, J.W., Michael, J.V., 2006. Active Thermochemical Tables: Accurate Enthalpy of Formation of Hydroperoxyl Radical, HO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. A* 110, 6592-6601.
- Sakugawa, H., Kaplan, I.R., 1989. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> in the atmosphere of Los Angeles and its vicinity: Factors controlling their formation and their role as oxidants of SO<sub>2</sub>. *J. Geophys. Res.: Atm.* 94, 12957-12973.
- Shimanouchi, T., 1972. Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I. National Bureau of Standards.
- Sommariva, R., Bloss, W.J., von Glasow, R., 2012. Uncertainties in gas-phase atmospheric iodine chemistry. *Atmos. Environ.* 57, 219-232.
- Song, Y., Qian, X.-M., Lau, K.-C., Ng, C.Y., Liu, J., Chen, W., 2001. High-resolution energy-selected study of the reaction CH<sub>3</sub>X<sup>+</sup>→CH<sub>3</sub><sup>+</sup> + X: Accurate thermochemistry for the CH<sub>3</sub>X/CH<sub>3</sub>X<sup>+</sup> (X = Br, I) system. *J. Chem. Phys.* 115, 4095-4104.

## Chapitre IV - Modélisation à l'échelle moléculaire

---

- Stevens, J.E., Cui, Q., Morokuma, K., 1998. An ab initio investigation of spin-allowed and spin-forbidden pathways of the gas phase reactions of  $O(^3P) + C_2H_5I$ . *J. Chem. Phys.* 108, 1544-1551.
- Šulka, M., Šulková, K., Louis, F., Neogrady, P., Černušák, I., 2013. A Theoretical Study of the X-Abstraction Reactions (X=H, Br, or I) from  $CH_2IBr$  by OH Radicals: Implications for Atmospheric Chemistry. *Z. Phys. Chem.* 227, 1337-1359.
- Šulková, K., Federič, J., Louis, F., Cantrel, L., Demovič, L., Černušák, I., 2013. Thermochemistry of small iodine species. *Phys. Scr.* 88, 058304.
- Wang, S.-K., Zhang, Q.-Z., Hou, H., Wang, B., Liu, F.-X., Gu, Y.-S., 2001. Theoretical Study of the Unimolecular Decomposition Mechanism of Chloromethanol. *Chin. J. Chem.* 19, 729-732.
- Watanabe, K., Yachi, C., Song, X.J., Kakuyama, S., Nishibe, M., Michigami, S., 2018. Measurements of atmospheric hydroperoxides at a rural site in central Japan. *J. Atmos. Chem.* 75, 71-84.
- Watson, R., Machado, G., Fischer, S., Davis, D.D., 1976. A temperature dependence kinetics study of the reactions of Cl ( $^2P_{3/2}$ ) with  $O_3$ ,  $CH_4$ , and  $H_2O_2$ . *J. Chem. Phys.* 65, 2126-2138.

### I. Introduction

Comme nous avons plus le voir au chapitre III, l'étude de la réactivité de l'iode dans une modélisation en 0D présente des limites. Afin d'avoir une estimation du comportement de l'iode dans une situation plus réaliste, une étude préliminaire en 3D a été effectuée. Pour cadre de cette étude, nous avons choisi la situation de Fukushima Daiichi. L'objectif est de mesurer l'impact de la dilution et d'une météorologie réaliste sur la chimie de l'iode après le rejet.

L'accident de Fukushima Daiichi a démarré le 11 mars 2011 à 14h46, heure locale. Trois unités ont été accidentées et des rejets d'iode importants ont été observés. Afin d'évaluer ce terme source, différentes méthodes ont pu être mise en œuvre. Des évaluations par méthode inverse en prenant en compte les mesures dans l'environnement et la météorologie ont fourni assez rapidement un terme source rejeté depuis la centrale (Katata et al., 2015; Saunier et al., 2013; Terada et al., 2012) (Terada et al, 2012) (Saunier et al, 2013) (Katata et al.,2015). En 2012, le programme OCDE intitulé BSAF (Benchmark of Severe Accident code on Fukushima Daiichi accident) (Pellegrini et al., 2016; Pellegrini et al., 2015) a été lancé pour mieux comprendre avec les codes modélisant les accidents graves de centrale nucléaire ce qui a pu se passer lors de l'accident. En 2015, la phase 2 du programme a permis d'évaluer de manière directe avec ces codes, le terme source issu des trois unités.

Ce terme source présente une variabilité temporelle très complexe qui dépend du déroulement de l'accident dans les 3 unités (Mathieu et al., 2018). Dans ce chapitre, nous chercherons pour l'instant, à évaluer le comportement de l'iode en atmosphère en 3D pour des relâchements fixés arbitrairement pour simplifier l'étude.

La plateforme Polyphemus et le code Polair3D a été utilisé pour effectuer la simulation en 3D. Nous présenterons dans un premier temps, le travail effectué pour mettre en œuvre cette simulation. Les résultats seront présentés dans un second temps.

### II. Domaine d'étude

Le domaine d'étude est donc centré sur la centrale nucléaire de Fukushima au Japon dans le but final de modéliser l'accident survenu le 11 mars 2011. Le domaine choisi et les paramètres associés sont présentés sur la [figure V-1](#) et dans le [tableau V-1](#). Pour la modélisation, les calculs sont effectués sur des grilles spatiales de  $0,1^\circ \times 0,1^\circ$  en xy et sur 5 niveaux en altitude (10, 50, 200, 500 et 1200 m).

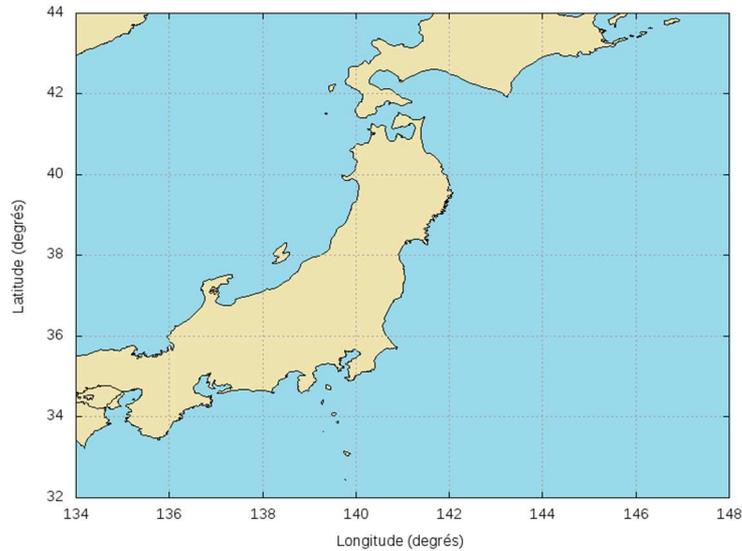


Figure V-1 : Représentation en mode plan du domaine choisi

Tableau V-1 : Paramètres du domaine choisi.

x	Longitude (°E)	134 ° à 148 °
dx	$\Delta$ longitude (°)	0,1 °
y	Latitude (°N)	32 ° à 44 °
dy	$\Delta$ latitude (°)	0,1 °
z	Niveaux verticaux (m)	0-10-50-200-500-1200

Nous avons choisi de faire une modélisation sur 4 jours pour l'instant. La modélisation commence le 11 mars 2011 à 0 h 00 (UTC) et se finit le 14 mars 2011 à 0 h 00 (UTC). En heure locale japonaise, il y a un décalage horaire de 9 h par rapport à l'UTC donc la modélisation commence le 11 mars 2011 à 9 h 00 locale (UTC + 9) et elle finit le 14 mars 2011 à 9 h 00 locale. L'ensemble des bases de données utilisées en entrée du modèle sont en heures UTC. Les données d'entrée sont sur un pas de temps de 1 h et pour les données de sortie nous avons choisi un pas de temps de 10 min.

### III. Méthodologie

La figure V-2 rappelle le fonctionnement d'un modèle 3D également (voir également le chapitre « méthodes computationnelles » pour plus de détails). Cette modélisation est découpée en trois parties : prétraitements de données globales (météorologie, émissions, ...), phase de calcul que nous appelons « traitement » et l'extraction et analyse des résultats ou post-traitement. Nous allons présenter dans les paragraphes qui suivent les prétraitements, traitements et post-traitements utilisés pour la réalisation de notre simulation Polyphémus.

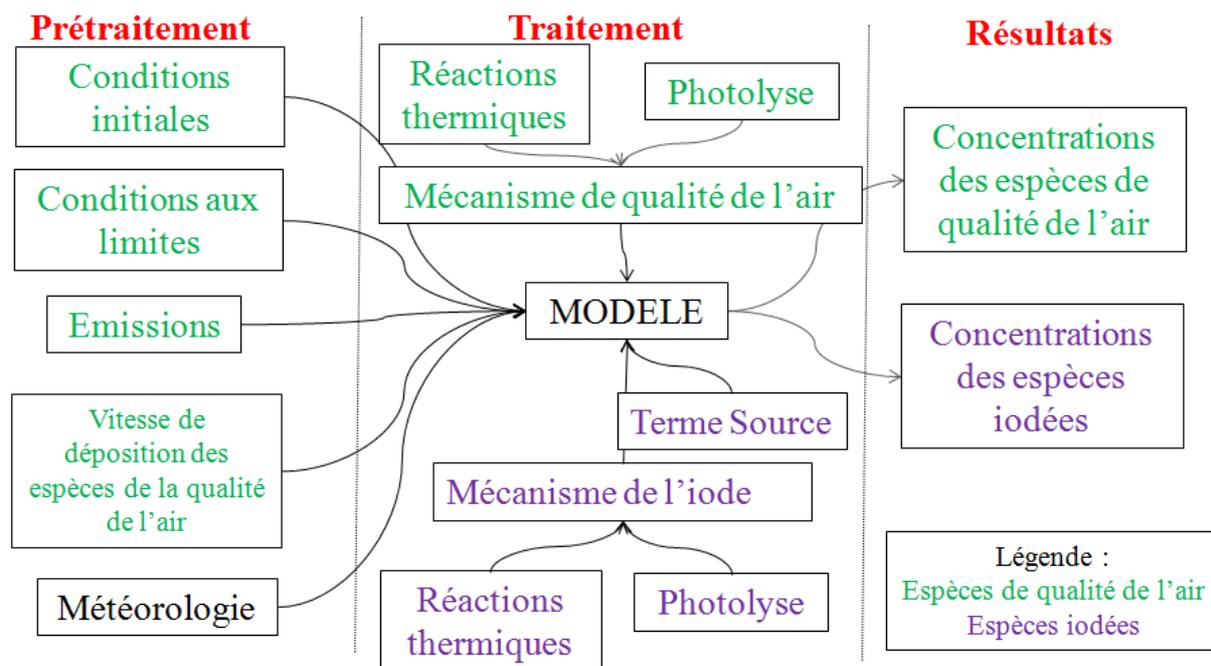


Figure V-2 : Schéma représentatif d'un modèle 3D.

### III.1. Prétraitements

#### III.1.1. Emissions de polluants primaires

Le modèle Polair3D a été développé pour fonctionner principalement sur l'Europe. Le programme de calcul d'émission est basé sur le format EMEP (European Monitoring and Evaluation Program). Comme nous simulons l'accident de Fukushima, il n'est pas possible d'utiliser le cadastre EMEP car il ne couvre pas l'Asie. Nous avons donc utilisé le cadastre asiatique REAS (Regional Emission inventory in ASia) (Ohara et al., 2007). La base de données REAS nous donne une quantité de  $\text{NO}_x$  et de COV totaux par secteur d'émission sur une partie de l'Asie (au choix de l'utilisateur) avec une résolution de maille de  $0,25^\circ \times 0,25^\circ$  en  $\text{tonnes.an}^{-1}.\text{maille}^{-1}$ .

Nous avons développé dans l'équipe un programme « Reas to Polair » pour adapter cette base de données au format d'émission spatial et temporel utilisé par Polair3D et au mécanisme chimique associé. Ce paragraphe explique le fonctionnement de « Reas to Polair ».

Le format REAS représente la quantité de  $\text{NO}_x$  et de COV totaux par secteur d'émission de la base de données REAS. Le format RACM représente la quantité d'espèces rangées en familles chimiques RACM injectées dans Polair3D. « Reas to Polair » est un programme qui fonctionne en plusieurs étapes différentes (figure V-3). Tout d'abord, il faut convertir les données brutes de REAS par secteur d'émission en espèces spécifiées adaptées au mécanisme chimique utilisé dans le modèle (RACM) et il est nécessaire d'adapter la grille d'émission REAS qui a une résolution de  $0,25^\circ \times 0,25^\circ$  à la résolution de la grille de notre domaine Polair3D ( $0,1^\circ \times 0,1^\circ$ ).

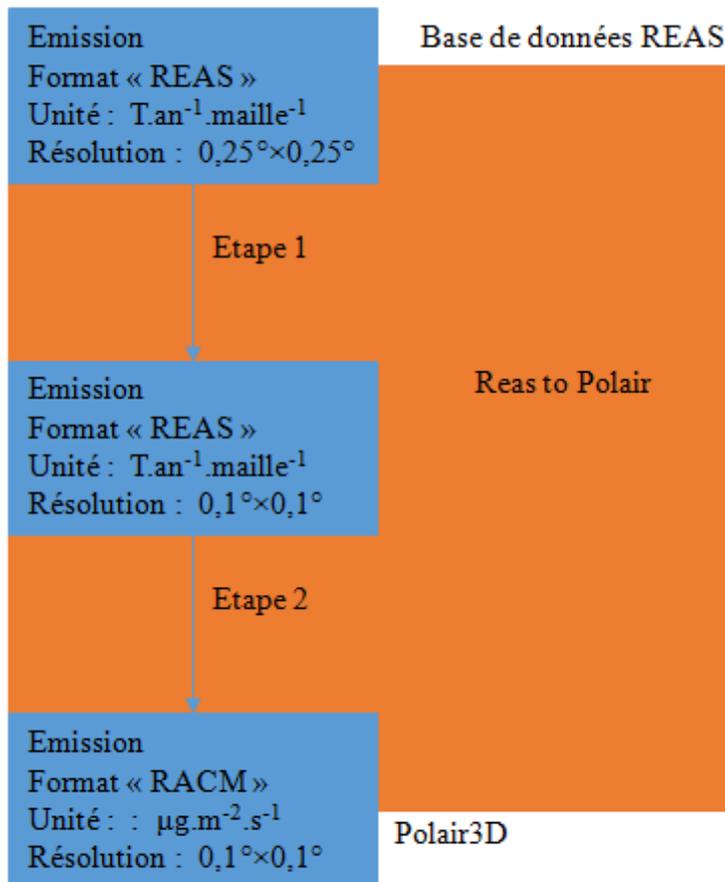


Figure V-3 : Principe de fonctionnement du programme « Reas to Polair »

### Etape 1

Il faut d'abord formater la grille de  $0,25^{\circ} \times 0,25^{\circ}$  en format lisible par Polyphémus (grille de  $0,1^{\circ} \times 0,1^{\circ}$ ). Pour ce faire, on découpe le domaine REAS en grilles plus fines de  $0,01^{\circ} \times 0,01^{\circ}$  qui vont nous permettre par la suite de sélectionner aisément les données d'émission du domaine défini pour la modélisation. Les mailles du domaine REAS forment un quadrangle. Leur surface peut être calculée par la formule suivante :

$$S_i = R_{Terre}^2 \times (\Delta longitude) \times \Delta \sin(latitude) \quad \text{Eq. V-1}$$

où  $R_{Terre}$  est le rayon de la terre (m),  $\Delta longitude$  correspond à la différence entre les longitudes des deux bords de la maille (radian) et  $\Delta \sin(latitude)$  est la différence entre les sinus des latitudes des deux bords de la maille (radian).

On peut en déduire la quantité  $Q_i$  sur la maille  $0,01^{\circ} \times 0,01^{\circ}$  (tonnes.maille<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup>) à partir de :

$$Q_i = \frac{Q_{REAS}}{S_{REAS}} \times S_i \text{Eq.} \quad \text{V-2}$$

avec  $Q_{REAS}$  la quantité sur une maille REAS (tonnes.maille<sup>-1</sup>.an<sup>-1</sup>) et  $S_{REAS}$  la surface d'une maille REAS.

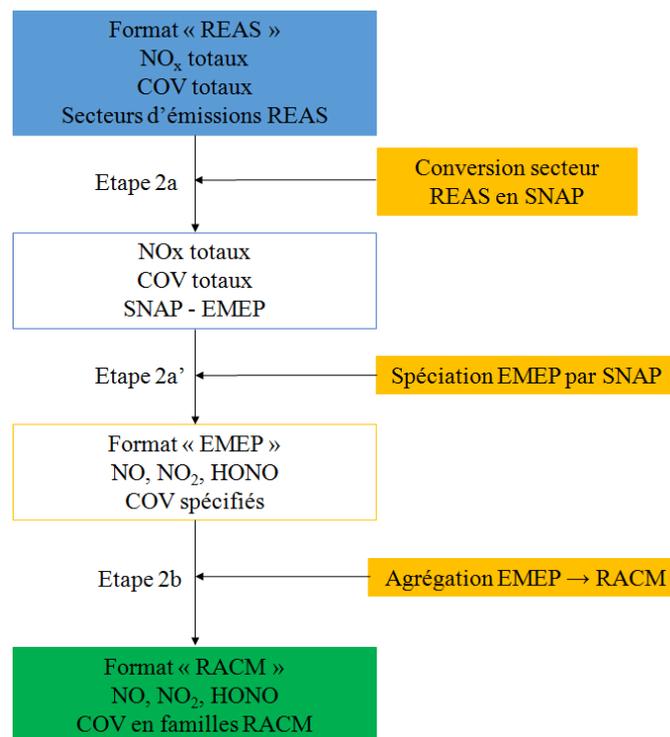
### Etape 2

Cette étape a pour objectif de convertir les données brutes de REAS pour les NO<sub>x</sub> en NO, NO<sub>2</sub> et HONO et pour les COV en familles hydrocarbonées du mécanisme RACM. Comme la base de données REAS donne seulement une quantité de NO<sub>x</sub> totale et une quantité de COV totale par secteur d'émission sur l'ensemble du domaine sélectionné, nous avons choisi d'utiliser la spéciation de l'EMEP par SNAP (étape 2a') et d'utiliser l'agrégation de l'EMEP vers le mécanisme RACM (étape 2b). Cette étape se découpe donc en plusieurs sous-étapes.

La [figure V-4](#) représente une représentation schématique des étapes nécessaires pour convertir le format « REAS » en format « RACM ».

### Etape 2a

L'étape 2a consiste à convertir les secteurs d'émissions REAS en secteurs d'émissions utilisés par EMEP. Le programme EMEP utilise un classement par SNAP. Le [tableau V-3](#) présente les différents secteurs d'émissions de la base de données REAS et le [tableau V-4](#) les différents secteurs d'émissions EMEP.



**Figure V-4 :** Schéma représentatif des différentes étapes nécessaires à la conversion des données brutes de REAS en NO, NO<sub>2</sub>, HONO et en familles hydrocarbonées du mécanisme RACM.

## Chapitre V - Modélisation 3D

Tableau V-3 : Secteurs d'émission REAS.

Secteurs REAS	Catégories émettrices
AVIATION	Domestic and international aviation
POWER_PLANTS_NON-POINT	Power and heat plants as non-point sources except for Japan
DOMESTIC	Residential, commerce and public services, agricultural equipment, fishing, and others.
POWER_PLANTS_NON-POINT_JPN	Power and heat plants as non-point sources for Japan
EXTRACTION	Extraction and handling of fossil fuels (For VOC)
POWER_PLANTS_POINT	Power and heat plants as point sources
INDUSTRY	Industry (emissions both from fuel combustion and industrial processes)
ROAD_TRANSPORT	Road transport (cars, buses, trucks, motor cycles, and other on-road vehicles)
INTNNV	International navigation
SOLVENTS	Solvent use (including paint use)
OTHER_TRANSPORT	Domestic navigation, railway, and other off-road transports
WASTE	Waste treatment (both solid and water waste)

Tableau V-4 : Secteurs d'émission européens EMEP.

SNAP	Catégories émettrices
S1	Combustion dans les industries de l'énergie et de la transformation d'énergie
S2	Combustion hors industrie
S3	Combustion dans l'industrie manufacturière
S4	Procédés de production
S5	Extraction et distribution de combustibles fossiles
S6	Utilisation de solvants
S7	Transport routier
S8	Autres sources mobiles et machineries
S9	Traitement et élimination des déchets
S10	Agriculture et sylviculture
S11	Autres sources et puits (sources biogéniques)

Le [tableau V-5](#) regroupe la conversion des secteurs REAS en secteurs EMEP lisibles par Polair3D.

Tableau V-5 : Conversion des secteurs REAS en secteurs EMEP.

Secteurs REAS	SNAP
AVIATION	S8
POWER_PLANTS_NON-POINT	S1
DOMESTIC	S2
POWER_PLANTS_NON-POINT_JPN	S1
EXTRACTION	S5
POWER_PLANTS_POINT	S1
INDUSTRY	S3 – S4
ROAD_TRANSPORT	S7
INTNNV	S8
SOLVENTS	S6
OTHER_TRANSPORT	S8
WASTE	S9

Par exemple, la catégorie « AVIATION » a été converti en SNAP S8 qui contient les autres sources mobiles et machineries. Le secteur d'émission asiatique « INDUSTRY » a été réparti sur deux SNAP du secteur EMEP. Les NO<sub>x</sub> ont été répartis pour 90% sur la SNAP S3 et 10% sur la SNAP S4. Quant aux COV, ils ont été répartis pour 22% sur la SNAP S3 et 78 % sur la SNAP S4. Dans le système asiatique, les émissions dues à l'agriculture, sylviculture (S10) et les sources biogéniques (S11) ne sont pas référencées et donc ne figureront pas dans le modèle.

### Etape 2a'

On utilise la spéciation EMEP (COV totaux → COV spécifiés) pour répartir les émissions de NO<sub>x</sub> et de COV en fonction des différents SNAP. On l'applique à nos valeurs d'émissions au sein de chaque maille.

### Etape 2b

Cette étape consiste à agréger les espèces hydrocarbonées isolées de EMEP en espèces RACM. Cette agrégation est incluse dans le modèle Polair3D. On l'applique sur nos émissions asiatiques au sein de chaque maille.

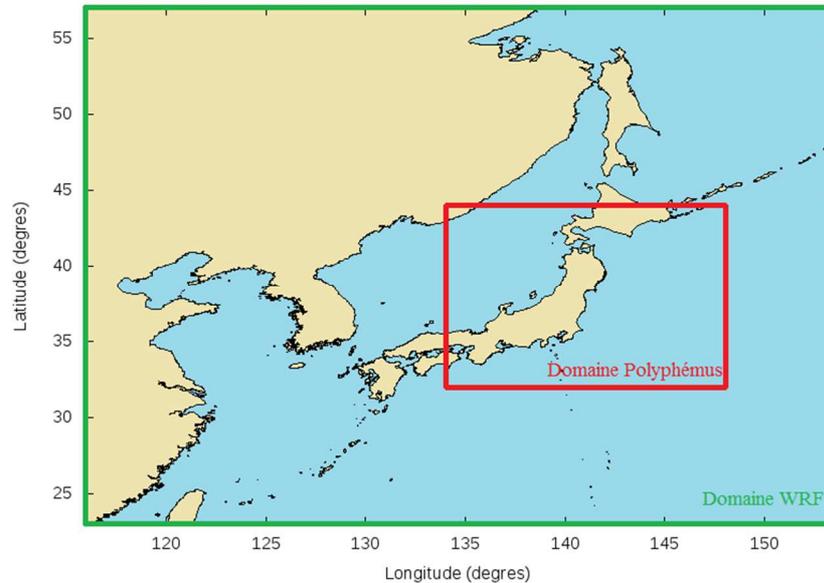
### **III.1.2. Météorologie**

Les variables météorologiques nécessaires au modèle sont pré-calculées. Les données météorologiques globales que l'on utilise pour ce prétraitement proviennent du NCEP (National Center for Environmental Prediction). Ce prétraitement est découpé en deux grandes étapes :

(i) calcul de la météorologie grâce au modèle WRF-Chem 3.4 couplé au modèle ARW (Advanced Research WRF) (Fast et al., 2006),

(ii) prétraitement Polyphémus pour adapter la grille WRF à la grille Polair3D.

Nous avons effectué les calculs météorologiques pour le domaine présenté sur la [figure V-5](#) et dans le [tableau V-6](#).



**Figure V-5** : Représentation en mode plan du domaine WRF (en vert) et du domaine Polyphémus choisi (en rouge).

**Tableau V-6** : Domaine choisi pour les calculs WRF.

Longitude zéro (°E)	116
Nombre de mailles en x	125
$\Delta$ longitude (°)	0,3
Latitude zéro (°N)	23
Nombre de mailles en y	113
$\Delta$ latitude (°)	0,3

### III.1.3. Paramètres de sol

La couverture du sol choisie pour cette étude est celle décrite par le mappage utilisé par USGS (United State Geological Survey). Le prétraitement se décompose alors en plusieurs étapes :

(i) adaptation de la couverture du sol au modèle Polair3D,

(ii) calcul de la rugosité du sol,

(iii) transformation des 24 catégories USGS en 14 catégories de Zhang (Zhang et al., 2003).

### III.1.4. Conditions initiales et conditions aux limites

Les conditions initiales sont les concentrations des espèces de qualité de l'air présentes dans le modèle au début de la simulation (une seule valeur pour chaque espèce à  $t = 0$ ). Les conditions aux limites sont les concentrations qui sont aux limites sur un pas de temps d'une heure pour la durée totale de la modélisation. Les concentrations initiales et aux limites du modèle sont issues des concentrations qui proviennent des données calculées pour un an par le modèle de chimie-transport global MOZART (Model for OZone And Related chemical Tracers) développé par le National Center for Atmospheric Research à Boulder (USA). Un programme de prétraitement inclus dans la plateforme Polyphemus permet de rendre ces données lisibles par Polair3D pour le domaine choisi.

### III.1.5. Paramètres de dépôt des espèces de qualité de l'air

Ce prétraitement permet de calculer la vitesse de déposition (Zhang et al., 2003) des espèces de qualité de l'air (en utilisant plusieurs constantes dont la diffusivité) en fonction de la couverture du sol (catégories Zhang) et des champs météorologiques. Ce prétraitement doit donc être lancé après les prétraitements de sol et de météorologie.

## III.2. Traitement

### III.2.1. Intégration du mécanisme chimique dans Polyphémus

Le mécanisme RACM est d'ores et déjà inclus dans le modèle mais il a fallu intégrer toute la partie concernant le mécanisme iodé. Pour introduire le mécanisme de l'iode que nous avons développé, nous avons utilisé le programme SPACK (Simplified Preprocessor for Atmospheric Chemical Kinetics) (Kim, 2011) qui convertit l'ensemble des réactions chimiques et leurs paramètres cinétiques sous forme de données lisibles par Polyphémus. Pour le faire fonctionner, on a besoin de détailler à la fois les espèces chimiques, les réactions et les données thermocinétiques. SPACK va écrire un programme FORTRAN d'intégration cinétique pour notre nouveau mécanisme ainsi que l'exécutable nécessaire au calcul.

#### III.2.1.1. Espèces chimiques

Pour chaque espèce intervenant dans le mécanisme la masse molaire de l'espèce est spécifiée. Le [tableau V-7](#) présente les espèces inorganiques iodées du mécanisme avec leur masse molaire. Nous avons construit le mécanisme iodé organique en se basant sur les classes RACM (Stockwell et al., 1997). La masse molaire des espèces IRACM est donc calculée en enlevant le nombre d'hydrogène et en ajoutant le nombre d'iode correspondant par rapport à la classe RACM de référence. La formule suivante est alors utilisée :

$$M_{\text{IRACM}} = M_{\text{RACM}} - x M_{\text{H}} + y M_{\text{I}} \quad \text{Eq. V-3}$$

avec  $M_{\text{IRACM}}$  la masse molaire de la classe IRACM,  $M_{\text{H}}$  la masse molaire de l'hydrogène (1  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $M_{\text{I}}$  la masse molaire de l'iode (127  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et  $M_{\text{RACM}}$  la masse molaire de la classe RACM de référence définie dans le [tableau V-8](#) ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).  $x$ ,  $y$  sont des constantes propres à chaque classe IRACM,  $x$  représente le nombre d'atomes de H à enlever et  $y$  le nombre d'atomes de I ajouté.

## Chapitre V - Modélisation 3D

Tableau V-7 : Masse molaire des espèces iodées inorganiques.

Espèce	Masse Molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Espèce	Masse Molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Espèce	Masse Molaire (g.mol <sup>-1</sup> )
I <sub>2</sub>	254	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	334	INO	157
HI	128	HOIO <sub>2</sub>	176	INO <sub>2</sub>	173
HOI	144	I <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	461	IONO <sub>2</sub>	189
I	127	I <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	477		
IO	143	I <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	493		
OIO	159	I <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	604		
I <sub>2</sub> O	270	I <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	620		
I <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	286	I <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	637		
I <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	302	I <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	652		
I <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	318	I <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	668		

La définition des espèces IRACM avec leur masse molaire est présentée dans le [tableau V-8](#). Pour les produits iodés non connus, leur masse molaire est calculée à partir de la masse molaire des deux réactifs (réels) qui le produise. Elles sont données dans le [tableau V-9](#).

## Chapitre V - Modélisation 3D

Tableau V-8 : Masse molaire des espèces organiques.

Classe IRACM	Classe RACM de référence	$M_{\text{RACM}} \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$	x	y	$M_{\text{IRACM}} \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$
I_CH4	CH4	16	1	1	142
I_MR	CH4	16	2	1	141
I2_CH4	CH4	16	2	2	268
I2_MR	CH4	16	3	2	267
I3_CH4	CH4	16	3	3	394
I_ALD	ALD	44	1	1	170
I_CSL	CSL	108	1	1	234
I_DIEN	DIEN	54	1	1	180
I_ETE	ETE	28	1	1	154
I2_ETE	ETE	28	2	2	280
I_ETH	ETH	30	1	1	156
I_ETHR	ETH	30	2	1	155
I2_ETH	ETH	30	2	2	282
I_HCHO	HCHO	30	1	1	156
I_HC3	HC3	44	1	1	170
I_HC3R	HC3	44	2	1	169
I2_HC3	HC3	44	2	2	296
I_HC5	HC5	72	1	1	198
I_MO2	MO2	47	1	1	173
I_OLI	OLI	68	1	1	195
I_OLT	OLT	42	1	1	168
I_OP1	OP1	48	1	1	174
I_TOL	TOL	92	1	1	218

## Chapitre V - Modélisation 3D

Tableau V-9 : Masse molaire des produits iodés inconnus.

Numéro de la réaction	Réaction	Masse molaire du produit (g.mol <sup>-1</sup> )
A1-R31	IO + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> → Produits	171
A1-R32	IO + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> → Produits	204
A1-R33	IO + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> → Produits	190
A1-R34	IO + CH <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub> → Produits	185
A1-R44	Iodobenzène + OH → Produits	251
A1-R49	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I + O( <sup>3</sup> P) → Produits	172
A1-R63	CH <sub>2</sub> I + NO <sub>2</sub> → Produits	187
A1-R66	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> I + OH → Produits	185
A1-R67	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> I + NO <sub>3</sub> → Produits	230
A1-R68	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> I + O <sub>3</sub> → Produits	216
A1-R71	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub> → Produits	330
A1-R72	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> + O( <sup>3</sup> P) → Produits	284
A1-R76	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I + NO <sub>3</sub> → Produits	218
A1-R77	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> + OH → Produits	285
A1-R94	I + CHI=CHI → Produits	407
A1-R137	Iodobenzene + Phényl → Produits	342
A3-R4	CH <sub>3</sub> CHI <sub>2</sub> + hv → Produits	282

### III.2.1.2. Mécanisme iodé thermique

Pour coder une réaction thermique, on doit s'adapter au mot-clef reconnu par SPACK en fonction de l'expression de la constante de vitesse de la réaction (Arrhenius, Troe, ...) et écrire les valeurs des constantes associées. L'ensemble des lois cinétiques utilisées sont détaillées dans le chapitre II.

### III.2.1.3. Mécanisme iodé photolytique

Les taux de photolyse sont calculés par le programme FastJX en utilisant les sections efficaces, rendements quantiques trouvés dans la littérature (Annexes A.3 et A.4) et les flux actiniques calculés par le logiciel TUV.

### III.2.2. Terme source

Différents modèles d'injection sont disponibles dans le modèle Polair3D :

- mode continu : injection en continu d'un flux fixe sur toute la durée (ou une partie) de la modélisation.
- mode bouffée : injection instantanée de l'intégralité de la quantité injectée.
- mode temporel : injection en continu d'un flux variable en fonction du temps (facteurs horaires).

Cette étude a été effectuée en mode bouffée pour se rapprocher de la méthode utilisée lors de l'étude de la réactivité de l'iode par modélisation 0D. La quantité totale d'iode rejetée lors de l'accident de Fukushima Daiichi est estimée entre 1 à 2 kg. Comme expliqué précédemment, pour rester dans une configuration plus simple que l'accident réel, nous avons choisi de fixer le relâchement et d'injecter un kilogramme d'iode en début de photolyse, c'est-à-dire à 6 h en heure locale (UTC + 9). Les résultats seront présentés par la suite en heure locale (UTC + 9).

### III.3. Post-traitement

Grâce à Polair3D, nous obtenons pour chaque espèce déclarée dans le modèle (espèce de la qualité de l'air et espèces iodées), un fichier binaire. Nous avons développé un logiciel nommé Postpoly afin dans un premier temps de transformer les fichiers binaires en fichiers textes et dans un second temps de tracer les cartes, ou de tracer le profil de concentration d'une espèce en un point donné, ou de cumuler la concentration d'une espèce sur un niveau vertical grâce au logiciel Gnuplot version 4.6.

## IV. Analyse des résultats

Pour analyser les résultats en modélisation 3D, nous avons choisi d'appliquer une méthodologie de calcul qui s'approche au maximum de celle suivie en modélisation 0D, c'est-à-dire de calculer la spéciation par famille et par espèces au sein des familles iodées présentées dans le chapitre III. La démarche de calcul est semblable. Les étapes qui diffèrent de la méthodologie 0D seront précisées ultérieurement. Les objectifs et résultats des deux modélisations restent très différents. La modélisation 0D permet de déterminer des tendances de réactivité par rapport à des paramètres fixes tandis que la modélisation 3D vise à représenter un événement dans les conditions les plus proches de la réalité. Nous comparerons dans la suite du chapitre les tendances prédites par le 0D aux résultats du 3D.

### IV.1. Etude de la dispersion de l'iode

Nous avons choisi d'injecter 1 kg d'iode à Fukushima le 12 mars 2011 à 6 heures (UTC + 9). La dispersion de l'iode obtenue est présentée sur [la figure V-6](#). On remarque que l'iode se disperse petit à petit selon la vitesse et direction du vent.

Nous avons ensuite cherché les coordonnées de la cellule où la concentration de l'iode est la plus forte toutes les heures, de manière à suivre le déplacement du centre du panache et d'y calculer la spéciation. Nous appellerons par la suite ce point « centre de la bouffée ». Sur [la figure V-7](#), nous avons représenté le déplacement du centre de la bouffée en fonction du temps. On remarque que la bouffée se déplace dans un premier temps au sud-est puis prend la direction nord-est 15 heures après l'injection. On peut remarquer qu'initialement la bouffée se déplace rapidement vers la mer (100 km parcourus en 3 heures) puis stagne et change de direction selon les champs de vent de la météo. On peut supposer dans ce cas que l'iode se déposera plus fortement à certains endroits qu'à d'autres.

## Chapitre V - Modélisation 3D

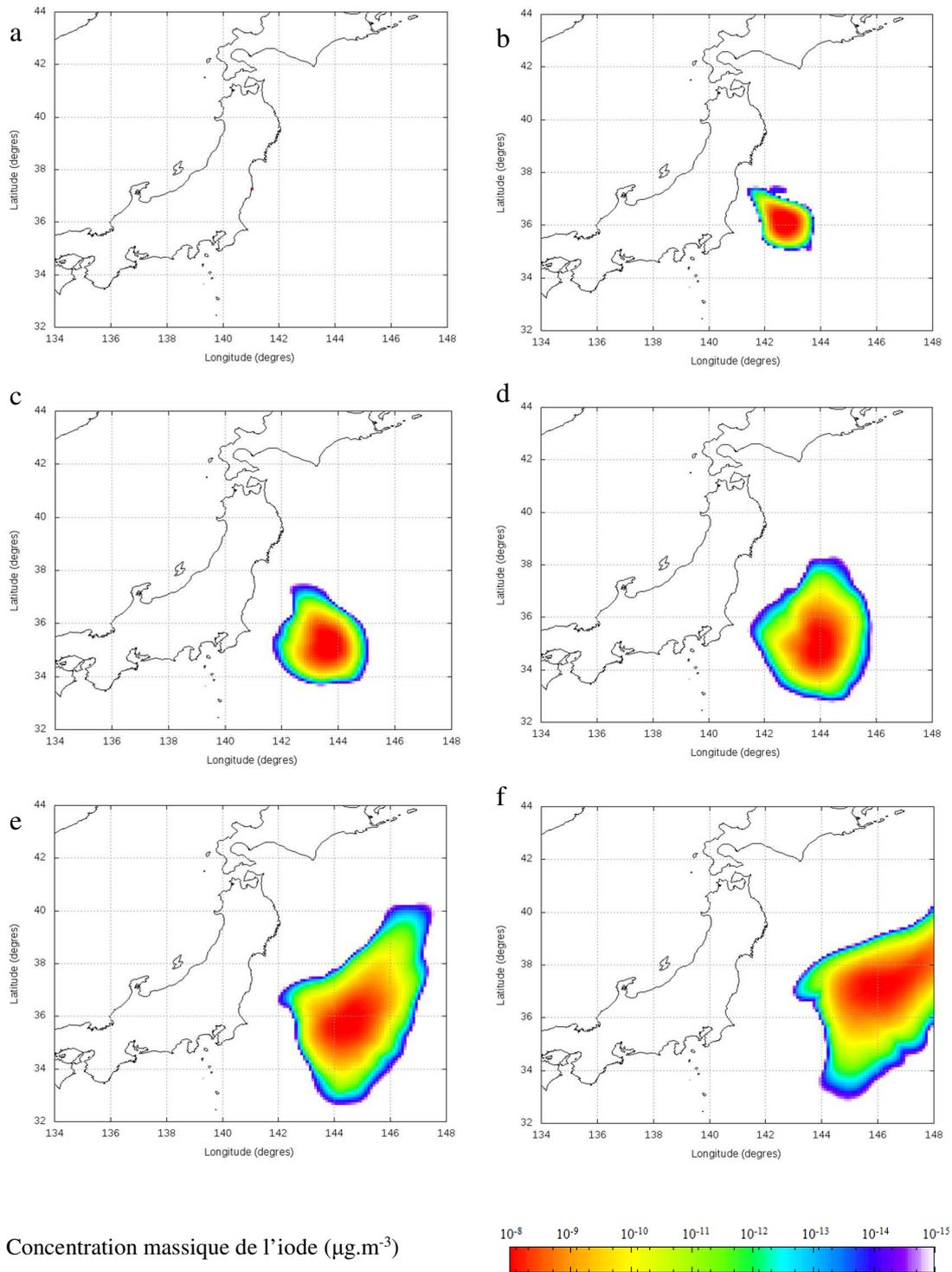


Figure V-6 : Dispersion d'un rejet d'iode à Fukushima le 12 mars 2011 avec une injection à 6 heures locales à différents instants (a) à l'injection (b) 6 h après injection (c) 12 h après injection (d) 24 h après injection (e) 30 h après injection (f) 36 h après injection.

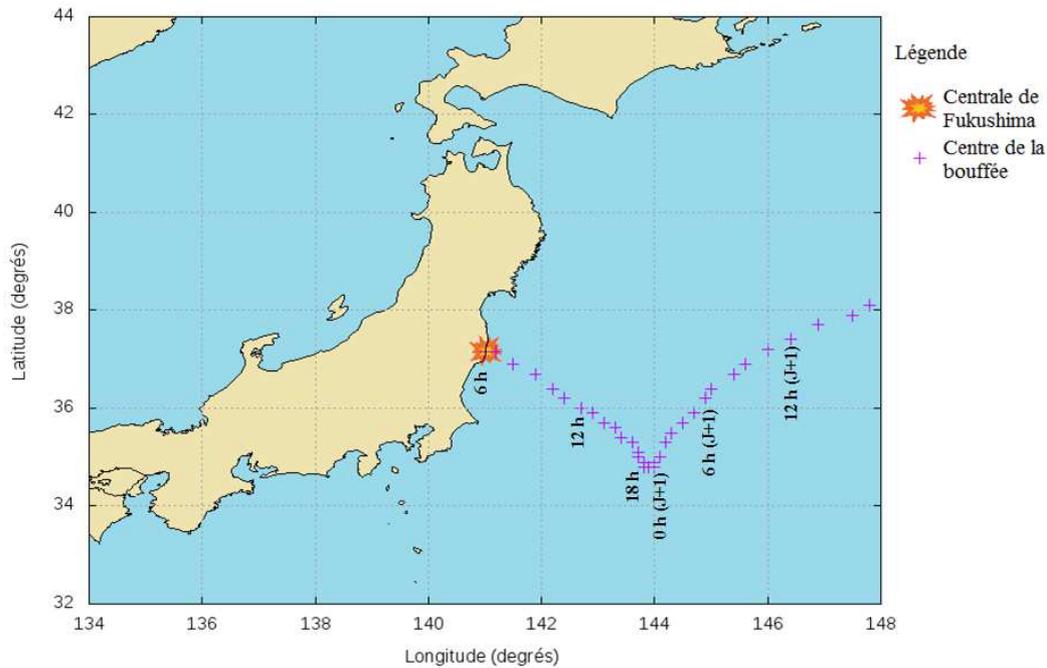


Figure V-7 : Figure représentative du déplacement du centre de la bouffée en fonction du temps suite à une injection de  $I_2$  à Fukushima le 12 mars 2011 à 6 h locale.

La quantité d'iode totale au centre de la bouffée est tracée en fonction du temps sur la figure V-8. Cette quantité décroît rapidement en fonction du temps du fait de la dilution. On constate qu'à proximité de la source, la concentration d'iode est faible comparativement à ce qui a pu être utilisée en 0D ( $2,0 \cdot 10^{-4} \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ). Au bout de deux heures, il n'y a plus que  $4,6 \cdot 10^{-8} \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  au centre de la bouffée. Cette forte dilution s'explique par la taille des mailles utilisées pour effectuer cette simulation. Nous nous retrouvons donc quasi instantanément dans une configuration de faible concentration.

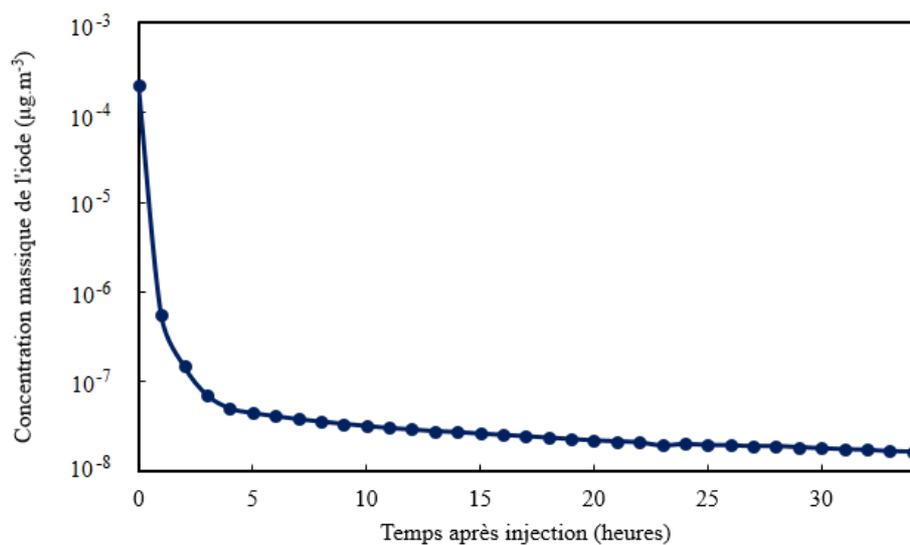


Figure V-8: Concentration massique de l'iode total en fonction du temps au centre de la bouffée suite à une injection de 1 kg de  $I_2$  à Fukushima le 12 mars 2011 à 6 h locale.

## IV.2. Etude de la spéciation de l'iode au centre de la bouffée

Comme nous avons dans le modèle 73 espèces iodées, nous ne pouvons pas étudier la dispersion de ces 73 espèces iodées séparément. Nous avons donc regroupé les espèces par famille pour étudier la spéciation au centre de la bouffée. Nous avons essayé de nous rapprocher au plus près de la méthodologie développée dans le cadre du chapitre III.

La quantité d'iode totale est normalisée à chaque pas de temps. La figure V-9 représente l'évolution de la spéciation par familles iodées en fonction du temps. On constate tout d'abord que  $I_2$  réagit très rapidement (consommation complète en 5 heures). On observe la formation très rapide de  $INO_x$  (99,5% de l'iode massique, 5 heures après l'injection) puis leur destruction progressive 24 heures après l'injection au profit de la formation d'espèces organiques (95% de l'iode injecté 29 heures après l'injection). On observe également la formation de  $I_xO_y$  sous forme de traces.

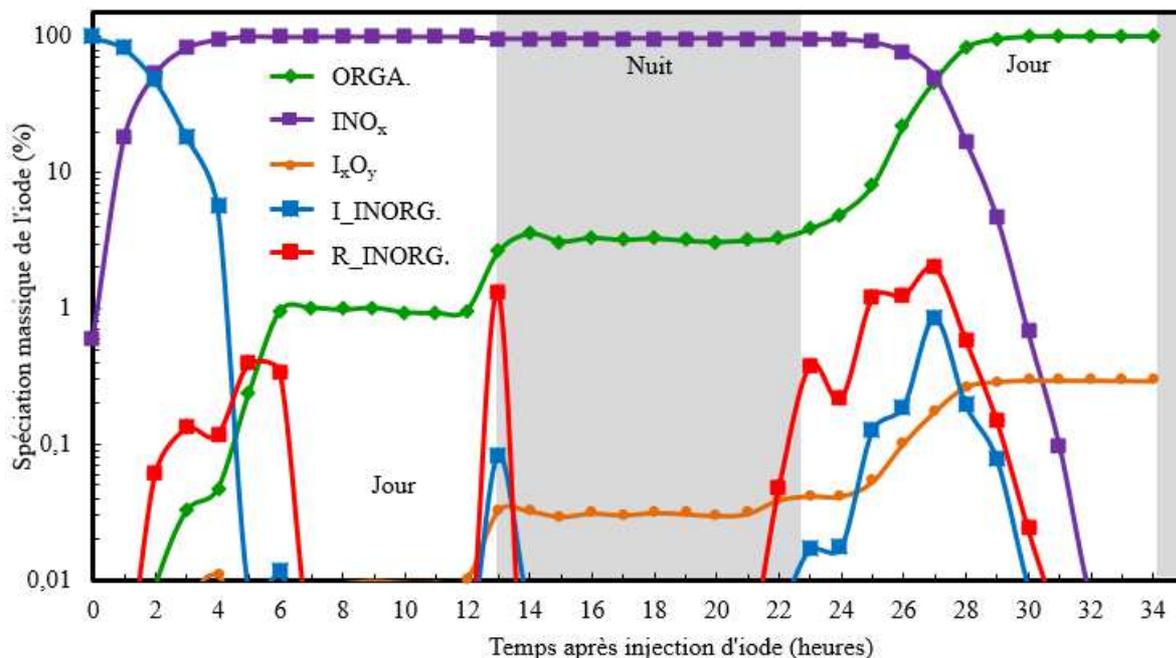


Figure V-9 : Evolution de la spéciation massique de l'iode normalisée en fonction de la concentration massique totale d'iode en fonction du temps au centre de la bouffée suite à une injection de 1 kg de  $I_2$  à Fukushima le 12 mars 2011 à 6 h locale.

Nous nous intéresserons dans la suite du paragraphe à la spéciation de chaque espèce au sein des familles. La figure V-10 présente l'évolution de la spéciation massique des espèces  $I_2$ , HI, HOI. On constate que les pics présents sur la figure V-9 (en bleu) correspondent principalement à des pics de HI. Ces pics sont probablement dus à l'humidité de l'air.

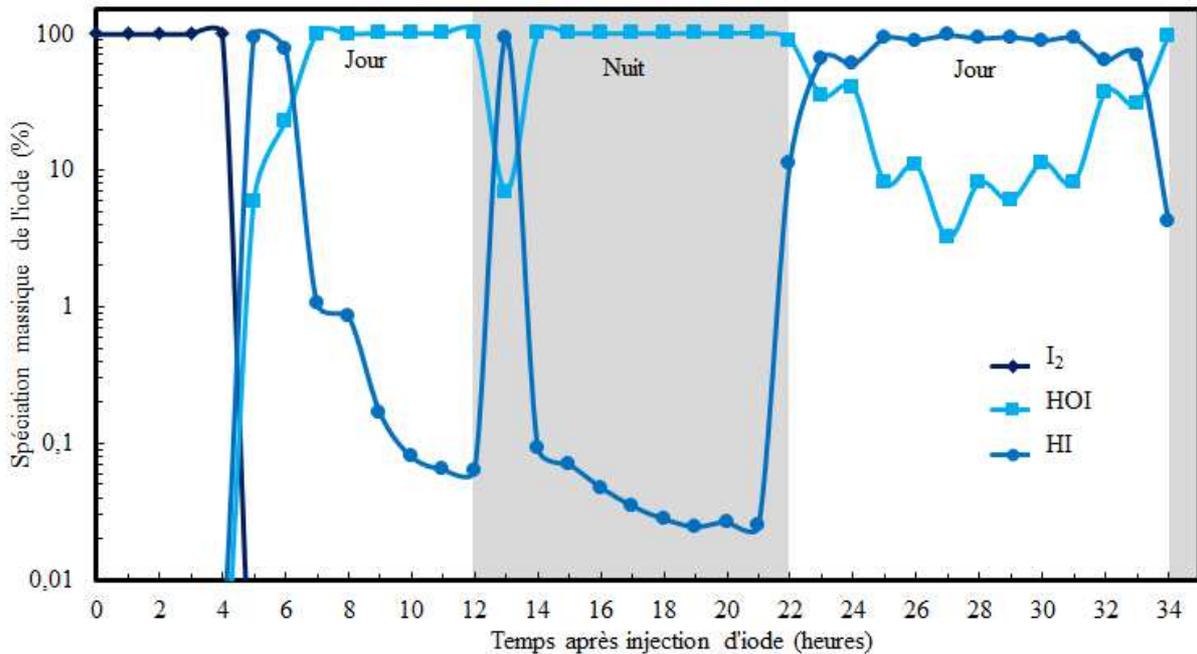


Figure V-10 : Evolution de la spéciation massique des espèces I<sub>2</sub>, HI et HOI normalisée par rapport à la concentration totale d'espèces iodées inorganiques stables en fonction du temps suite à une injection de 1 kg de I<sub>2</sub> à Fukushima le 12 mars 2011 à 6 h locale.

La figure V-11 présente l'évolution de la spéciation massique de INO, INO<sub>2</sub> et IONO<sub>2</sub>. On observe que IONO<sub>2</sub> est le nitroxyde d'iode très majoritairement formé pratiquement constant. On observe la formation sous forme de traces (0,1 % maximum) d'INO et INO<sub>2</sub> la journée.

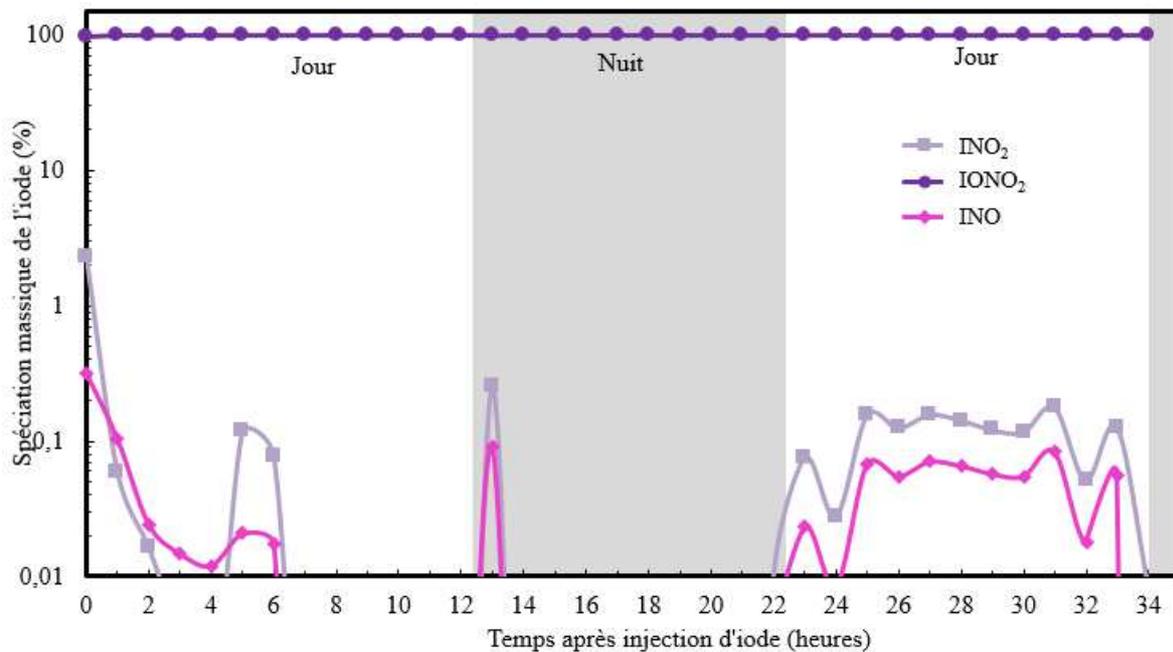


Figure V-11 : Evolution de la spéciation massique des espèces INO, INO<sub>2</sub>, IONO<sub>2</sub> normalisée par rapport à la concentration totale d'INO<sub>x</sub> en fonction du temps suite à une injection de 1 kg de I<sub>2</sub> à Fukushima le 12 mars 2011 à 6 h (UTC + 9).

La figure V-12 présente l'évolution de la spéciation massique des produits organiques  $\text{CH}_3\text{OOI}$  et des produits organiques inconnus. On confirme la tendance de l'iode à réagir avec les COV de l'atmosphère. La présence de ces produits iodés inconnus qui se cumulent entraîne un écart dans notre interprétation. Ces espèces sont des espèces réservoir pour l'iode et permettront donc son transport sur de plus longues distances. Il sera nécessaire pour la suite d'étudier ces interactions.

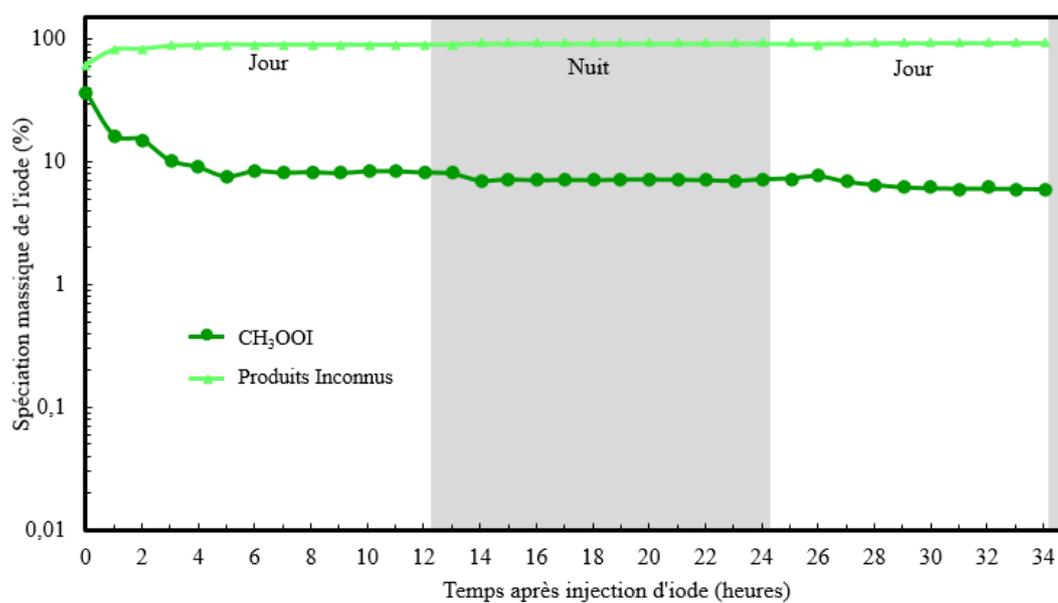


Figure V-12 : Evolution de la spéciation massique des espèces  $\text{CH}_3\text{OOI}$  et des produits iodocarbonés non identifiés normalisée par rapport à la concentration totale d'espèces organiques en fonction du temps suite à une injection de 1 kg de  $\text{I}_2$  à Fukushima le 12 mars 2011 à 6 h (UTC + 9).

## V. Conclusion

Le mécanisme réactionnel de l'iode a été mis en œuvre pour simuler de manière préliminaire l'accident de Fukushima Daiichi. La configuration japonaise n'étant pas usuelle avec la plateforme Polyphemus et le code Polair3D, un travail important de prétraitement a dû être effectué pour adapter les émissions de polluants et la météorologie dans le contexte du Japon. Comme le rejet lors de l'accident présente une variabilité complexe, afin de simplifier l'étude, un rejet unitaire a été adopté pour étudier la spéciation de l'iode au centre de la bouffée.

On constate une dilution très rapide avec des conditions de chimie qui se rapproche des configurations en faible concentration étudiées en 0D. Cette dilution peut s'expliquer par la taille des mailles utilisées. La réactivité rapide de  $\text{I}_2$  est confirmée avec une formation de  $\text{INO}_x$ . A moyen terme, des iodures organiques se forment et subsistent dans l'atmosphère, confirmant la stabilité de ces espèces dans le mécanisme actuel.

Ce travail est une première étape avant d'étudier complètement la chimie de l'iode lors de l'accident de Fukushima Daiichi. Un raffinement du maillage en 3D est probablement à

prévoir pour mieux prendre en compte les effets de dilution. Il faudra par la suite appliquer la cinétique de rejet qui a pu être évaluées sur toute la durée de l'accident. Nous nous sommes limités à 4 jours mais des rejets ont pu être estimés plus de 2 semaines après le début de l'accident.

### VI. Références

- Fast, J.D., Gustafson Jr., W.I., Easter, R.C., Zaveri, R.A., Barnard, J.C., Chapman, E.G., Grell, G.A., Peckham, S.E., 2006. Evolution of ozone, particulates, and aerosol direct radiative forcing in the vicinity of Houston using a fully coupled meteorology-chemistry-aerosol model. *J. Geophys. Res.: Atm.* 111.
- Katata, G., Chino, M., Kobayashi, T., Terada, H., Ota, M., Nagai, H., Kajino, M., Draxler, R., Hort, M.C., Malo, A., Torii, T., Sanada, Y., 2015. Detailed source term estimation of the atmospheric release for the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station accident by coupling simulations of an atmospheric dispersion model with an improved deposition scheme and oceanic dispersion model. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 1029-1070.
- Kim, Y., 2011, Modélisation de la qualité de l'air : évaluation des paramétrisations chimiques et météorologiques, Ph-D thesis, Université Paris-Est
- Mathieu, A., Kajino, M., Korsakissok, I., Pérrillat, R., Quélo, D., Quérel, A., Saunier, O., Sekiyama, T.T., Igarashi, Y., Didier, D., 2018. Fukushima Daiichi-derived radionuclides in the atmosphere, transport and deposition in Japan: A review. *Appl. Geochem.* 91, 122-139.
- Ohara, T., Akimoto, H., Kurokawa, J., Horii, N., Yamaji, K., Yan, X., Hayasaka, T., 2007. An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980-2020. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 4419-4444.
- Pellegrini, M., Dolganov, K., Herranz, L.E., Bonneville, H., Luxat, D., Sonnenkalb, M., Ishikawa, J., Song, J.H., Gauntt, R.O., Moguel, L.F., Payot, F., Nishi, Y., 2016. Benchmark Study of the Accident at the Fukushima Daiichi NPS: Best-Estimate Case Comparison. *Nucl. Technol.* 196, 198-210.
- Pellegrini, M., Shirai, H., Takahashi, A., Morita, Y., Tominaga, N., Dolganov, K., Herranz, L.E., López, C., Fontanet, J., Fernández, E., Aleza, S., Bonneville, H., Sonnenkalb, M., Band, S., Nagase, F., Ishikawa, J., Song, J.H., Park, J.H., Kim, T.W., Kim, S., Gauntt, R.O., Kalinich, D.A., Cardoni, J., Esmaili, H., Lee, R., Peko, D., Luxat, D., Fernandez Moguel, L., Birchley, J., Payot, F., Hoshi, H., Kojo, R., Nakamura, K., Ui, A., Nishi, Y., 2015. Benchmark Study of the Accident at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant (BSAF Project), phase I : Final report. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD).
- Saunier, O., Mathieu, A., Didier, D., Tombette, M., Quélo, D., Winiarek, V., Bocquet, M., 2013. An inverse modeling method to assess the source term of the Fukushima Nuclear Power Plant accident using gamma dose rate observations. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 11403-11421.
- Stockwell, W.R., Kirchner, F., Kuhn, M., Seefeld, S., 1997. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *J. Geophys. Res.: Atm.* 102, 25847-25879.
- Terada, H., Katata, G., Chino, M., Nagai, H., 2012. Atmospheric discharge and dispersion of radionuclides during the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. Part II: verification of the source term and analysis of regional-scale atmospheric dispersion. *J. Environ. Radioact.* 112, 141-154.
- Zhang, L., Brook, J.R., Vet, R., 2003. A revised parameterization for gaseous dry deposition in air-quality models. *Atmos. Chem. Phys.* 3, 2067-2082.

## Conclusion générale

---

L'accident de Fukushima Daiichi survenu le 11 mars 2011 a mis en lumière les avantages et les manques des outils de crise utilisés en situation d'accident nucléaire. Si les comparaisons avec les radionucléides sous forme particulaire comme le césium ( $^{137}\text{Cs}$ ) ont confirmé la pertinence des modèles, la modélisation de l'iode ( $^{131}\text{I}$ ) a montré des écarts importants avec la réalité. Ces écarts peuvent s'expliquer par plusieurs raisons : le rejet initial depuis la centrale mal évalué, les champs météorologiques complexes à reproduire de par l'horographie du Japon ou l'incertitude sur les vitesses de dépôt des radionucléides suivant leur nature physique et chimique. Ce dernier point rejoint une quatrième raison qui est la réactivité de l'iode dans l'atmosphère qui va impacter sa forme physico-chimique. Cette réactivité n'est pas prise en compte dans les outils de crise.

Face à ce constat, un premier travail de recherche dans le cadre de la thèse de Julien Trincal a été entrepris dès 2012. Il a abouti à un mécanisme réactionnel de l'iode en phase gazeuse avec la mise à jour des réactions de l'iode inorganique et une première ébauche pour les réactions de l'iode organique. Ce premier mécanisme présentait des lacunes avec de nombreux produits inconnus.

Notre travail de thèse a permis tout d'abord de remettre complètement à jour ce mécanisme et de réduire drastiquement le nombre de produit inconnu. Nous aboutissons un schéma réactionnel à 248 réactions toute référencée avec une méthodologie clairement explicitée.

Dans ce type de mécanisme, compte tenu du nombre de réactions et du manque de données dans la littérature, il est souvent tentant d'effectuer des analogies entre élément d'une même famille. Certaines publications utilisent donc régulièrement l'analogie entre halogène pour compléter les mécanismes réactionnels pour l'iode lorsque les données manquent. Nous avons montré que cette analogie ne peut pas être appliquée à l'iode par la détermination des paramètres thermocinétiques de la réaction  $\text{X} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{produits}$  avec  $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ . De même, le mécanisme réactionnel a montré pour la partie organique, des espèces pour lesquelles les propriétés thermochimiques et paramètres cinétiques sont manquants. Les méthodes de chimie computationnelle mises en œuvre au cours de la thèse ont permis de palier à ces lacunes pour les espèces impliquées dans la réaction de l'iodométhanol ( $\text{CH}_2\text{IOH}$ ) avec le radical OH et sa décomposition unimoléculaire.

La mise en œuvre du mécanisme en 0D a permis de confirmer la forte réactivité de l'iode dans l'atmosphère. Le mécanisme fait clairement apparaître un cycle jour/nuit et l'influence forte de la saison et des polluants atmosphériques sur les différentes formes de l'iode (inorganique, organique, oxyde d'iode, nitroxyde d'iode).

Suivant les conditions, il peut apparaître une forme d'iode organique suffisamment stable pour pouvoir être transporté sur de longue distance.

Le mécanisme a ensuite été utilisé pour simuler un rejet depuis la centrale nucléaire de Fukushima Daiichi. Cette application 3D plus réaliste a confirmé les tendances observées en 0D. La dilution du rejet est très importante et le comportement de l'iode se rapproche davantage de ce qui a pu être observé en 0D à faible concentration. Ce comportement global

## Conclusion générale

---

sera à confirmer en utilisant une cinétique de rejet plus réaliste pour l'accident et un maillage plus fin.

Ce travail ouvre la voie à plusieurs pistes d'amélioration. Tout d'abord, la simulation de l'accident de Fukushima Daiichi reste à effectuer. Si nous avons étudié un rejet arbitraire, il serait intéressant d'utiliser les évaluations de rejets lors de l'accident publié dans la littérature pour évaluer le comportement de l'iode lors de l'accident avec notre mécanisme mis à jour. Cette étude permettrait de donner des indications sur les différentes formes possibles d'iode qui ont pu se déposer lors de l'accident et donner des pistes pour expliquer les écarts mentionnés entre modèle de crise et mesures.

Par ailleurs, le mécanisme en phase gazeuse pourra être complété par l'apport de données thermocinétiques relatives aux espèces iodées en poursuivant les calculs de chimie théorique sur des réactions clés où des produits inconnus s'accumulent. A la lumière des simulations numériques réalisées dans ce travail, cela concerne principalement les composés organiques iodés oxygénés issus de la dégradation de  $\text{CH}_3\text{I}$ .

Ce mécanisme ne concerne que la phase gazeuse. Les interactions avec les particules n'ont pas été prises en compte. Les oxydes d'iode sont par exemple connus pour avoir une faible volatilité. Ils peuvent être transférés sous forme particulaire ou interagir avec les aérosols atmosphériques. De même, nous connaissons peu de chose sur les interactions des différentes espèces d'iode organique mises en évidence par le mécanisme avec la phase particulaire. Des études sont en cours au Laboratoire Chimie de l'Environnement de l'Université d'Aix-Marseille (thèse d'Alexandre Figueiredo) et l'Institut des Sciences Moléculaires de l'Université de Bordeaux (thèse d'Hanaa Houjeij) pour apporter des éléments de réponse. En fonction des résultats, une mise à jour du mécanisme sera à prévoir.

Dans la continuité, une application plus complète sur l'accident de Fukushima Daiichi sera à faire pour évaluer de manière complète cette fois-ci le comportement de l'iode en tenant compte de la réactivité en phase gazeuse et des interactions avec les aérosols.

Enfin, l'étape ultime sera une mise en œuvre de cette réactivité de manière simplifiée dans les outils de crise utilisés à l'IRSN ou par d'autres organismes de sûreté nucléaire.

L'ensemble des travaux de recherche menés dans la thèse a conduit à la publication de deux articles dans des journaux internationaux à comité de lecture (Fortin et al., 2018, *J. Phys. Chem. A*, 122, 1053 et Fortin et al., 2019, *Atm. Env.*, 214, 116838), 7 communications orales dans des congrès nationaux et internationaux avec actes, 2 communications orales dans des congrès nationaux sans actes et 8 communications par affiche.

## Annexe A.1 - Mécanisme de l'iode gazeux organique

#	Réaction	Constante de vitesse (s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>3</sup> molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>6</sup> molécule <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Référence bibliographique	Réaction IRACM
1	HI + CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I	5.50 × 10 <sup>-16</sup> exp(-14560/T)	(Benson and Bose, 1962)	HI + ETE → I_ETH
2	HI + CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> CHICH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.02 × 10 <sup>-15</sup> exp(-10605/T)	(Nangia and Benson, 1964)	HI + OLI → I_HC3
3	HI + cyclopentène → iodocyclopentane	4.17 × 10 <sup>-13</sup> exp(-13477/T)	(Furuyama et al., 1970a)	HI + OLI → I_HC5
4	HI + CH <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> ICH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.29 × 10 <sup>-13</sup> exp(-11805/T)	(Bose and Benson, 1962)	HI + OLT → I_HC3
5	HI + i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> → t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	5.25 × 10 <sup>-15</sup> exp(-9061/T)	(Bose and Benson, 1963)	HI + OLT → I_HC3
6	I + benzaldéhyde → HI + benzoyl	1.99 × 10 <sup>-11</sup> exp(-8399/T)	(Solly and Benson, 1971)	I + ALD → HI + ALDR
7	I + CH <sub>2</sub> CHCH(O) → HI + CH <sub>2</sub> CHCO	2.09 × 10 <sup>-11</sup> exp(-8459/T)	(Alfassi and Golden, 1973b)	I + ALD → HI + ALDR
8	I + CH <sub>4</sub> → HI + CH <sub>3</sub>	3.82 × 10 <sup>-11</sup> exp(-16365/T)	(Mečiarová et al., 2011)	I + CH <sub>4</sub> → HI + MR
9	I + benzène → HI + phényle	1.10 × 10 <sup>-8</sup> exp(-21540/T)	(Rodgers et al., 1967)	I + CSL → HI + CSLR
10	I + phényle → HI + cyclopentadiényle	4.78 × 10 <sup>-13</sup> exp(-5373/T)	(Furuyama et al., 1971)	I + DIEN → HI + DIENR
11	I + CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> → HI + CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	2.21 × 10 <sup>-10</sup> exp(-13237/T)	(Knox and Musgrave, 1967)	I + ETH → HI + ETHR
12	I + CH <sub>3</sub> C≡CH → HI + CH <sub>3</sub> C≡C	3.24 × 10 <sup>-10</sup> exp(-12154/T)	(Walsh, 1971)	I + HC3 → HI + HC3R
13	I + CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> → HI + CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	5.25 × 10 <sup>-10</sup> exp(-11706/T)	(Cruickshank and Benson, 1969b)	I + HC3 → HI + HC3R
14	I + CH <sub>3</sub> OH → HI + CH <sub>2</sub> OH	5.25 × 10 <sup>-10</sup> exp(-13116/T)	(Cruickshank and Benson, 1969a)	I + HC3 → HI + HC3R
15	I + cyclobutane → HI + cyclobutyle	7.59 × 10 <sup>-10</sup> exp(-13477/T)	(McMillen et al., 1972)	I + HC3 → HI + HC3R
16	I + i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> → HI + t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3.32 × 10 <sup>-10</sup> exp(-11305/T)	(Knox and Musgrave, 1967)	I + HC3 → HI + HC3R
17	I + CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> → HI + i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1.83 × 10 <sup>-10</sup> exp(-12006/T)	(Knox and Musgrave, 1967)	I + HC3 → HI + HC3R
18	I + CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> → HI + n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1.26 × 10 <sup>-9</sup> exp(-14921/T)	(Knox and Musgrave, 1967)	I + HC3 → HI + HC3R
19	I + cyclopropane → CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> I	1.22 × 10 <sup>-11</sup> exp(-8705/T)	(Ogg and Priest, 1939)	I + HC3 → I_HC3R

## Annexe A.1 - Mécanisme de l'iode gazeux organique

#	Réaction	Constante de vitesse (s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>3</sup> molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>6</sup> molécule <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Référence bibliographique	Réaction IRACM
20	I + cyclopentane → HI + cyclopentyle	$1.48 \times 10^{-9} \exp(-12515/T)$	(Furuyama et al., 1970b)	I + HC5 → HI + HC5R
21	I + i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH → HI + CH <sub>3</sub> CHOCH <sub>3</sub>	$1.94 \times 10^{-13} \exp(-10305/T)$	(Walsh and Benson, 1966b)	I + HC5 → HI + HC3R
22	I + tetrahydrofurane → HI + tetrahydrofuranyle	$7.77 \times 10^{-10} \exp(-10814/T)$	(Cruickshank and Benson, 1969c)	I + HC8 → HI + HC8R
23	I + HC(O)H → HI + HC(O)	$1.38 \times 10^{-10} \exp(-8774/T)$	(Walsh and Benson, 1966a)	I + HCHO → HI + HCHOR
24	I + CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C(O)CH <sub>3</sub> → HI + CH <sub>3</sub> CHC(O)CH <sub>3</sub>	$9.47 \times 10^{-11} \exp(-11066/T)$	(Solly et al., 1970a)	I + KET → HI + KETR
25	I + CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>3</sub> → HI + CH <sub>2</sub> C(O)CH <sub>3</sub>	$2.62 \times 10^{-10} \exp(-13959/T)$	(Solly et al., 1970b)	I + KET → HI + KETR
26	I + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> OOI	$2.00 \times 10^{-11}$	(Dillon et al., 2006)	I + MO2 → I_OP1
27	I + cyclopentène → HI + cyclopentyle	$2.96 \times 10^{-11} \exp(-6161/T)$	(Furuyama et al., 1970a)	I + OLI → HI + OLIR
28	I + CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> OH → HI + CH <sub>2</sub> =CHCHOH	$5.25 \times 10^{-12} \exp(-5691/T)$	(Alfassi and Golden, 1973a)	I + OLT → HI + OLTR
29	I + CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub> → HI + CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	$2.96 \times 10^{-11} \exp(-9085/T)$	(Golden et al., 1966)	I + OLT → HI + OLTR
30	I + toluène → HI + benzyle	$4.47 \times 10^{-13} \exp(-72539/T)$	(Walsh et al., 1966)	I + TOL → HI + TOLR
31	IO + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> → produits	$2.00 \times 10^{-16}$	(Maguin et al., 1991)	IO + ETE → PROD
32	IO + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> → produits	$1.40 \times 10^{-10}$	(Enami et al., 2006)	IO + ETHP → PROD
33	IO + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> → produits	$1.30 \times 10^{-10} \exp(-168/T)$	(Enami et al., 2006)	IO + MO2 → PROD
34	IO + CH <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub> → produits	$2.00 \times 10^{-16}$	(Maguin et al., 1991)	IO + OLT → PROD
35	IO + HCOOH → HOI + HCOO	$2.91 \times 10^{-15}$	(Buben et al., 1995)	IO + ORA1 → HOI + ORA1R
36	I <sub>2</sub> + cyclopentane → 2 HI + cyclopentyle	$1.48 \times 10^{-9} \exp(-12515/T)$	(Furuyama et al., 1970b)	I2 + HC5 → 2 HI + HC5R
37	CH <sub>3</sub> C(O)I → I + CH <sub>3</sub> C(O)	$1.00 \times 10^{13} \exp(-25511/T)$	(Butler and Polanyi, 1943)	I_ALD → I + ALDR
38	CH <sub>3</sub> I + H → HI + CH <sub>3</sub>	$6.30 \times 10^{-11} \exp(-602/T)$	(Yuan et al., 1997)	I_CH4 + H → HI + MR

## Annexe A.1 - Mécanisme de l'iode gazeux organique

#	Réaction	Constante de vitesse (s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>3</sup> molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>6</sup> molécule <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Référence bibliographique	Réaction IRACM
39	CH <sub>3</sub> I + OH → CH <sub>2</sub> I + H <sub>2</sub> O	4.10 × 10 <sup>-12</sup> exp(-1239/T)	(Zhang et al., 2011b)	I_CH4 + H → I_MR + H2O
40	CH <sub>3</sub> I + NO <sub>3</sub> → CH <sub>2</sub> I + HNO <sub>3</sub>	9.10 × 10 <sup>-11</sup> exp(-1564/T)	(Nakano et al., 2008)	I_CH4 + NO3 → I_MR + HNO3
	CH <sub>3</sub> I + O( <sup>3</sup> P) → IO + CH <sub>3</sub>	1.00 × 10 <sup>-11</sup> exp(160/T) × 0.59		I_CH4 + O3P → IO + MR
	→ CH <sub>2</sub> I + HO	1.00 × 10 <sup>-11</sup> exp(160/T) × 0.21		→ I_MR + HO
41	→ H + I + HC(O)H	1.00 × 10 <sup>-11</sup> exp(160/T) × 0.09	(Gilles et al., 1996)	→ H + I + HCHO
	→ I + CH <sub>3</sub> O	1.00 × 10 <sup>-11</sup> exp(160/T) × 0.04		→ I + HC3R
	→ HI + HC(O)H	1.00 × 10 <sup>-11</sup> exp(160/T) × 0.07		→ HI + HCHO
42	CH <sub>3</sub> I → I + CH <sub>3</sub>	5.62 × 10 <sup>13</sup> exp(-27797/T)	(Skorobogatov et al., 1994)	I_CH4 → I + MR
43	iodobenzène + H → HI + phenyle	1.45 × 10 <sup>-18</sup> T <sup>2.5</sup> exp(73/T)	(Gao et al., 2008)	I_CSL + H → HI + CSLR
44	iodobenzène + OH → produits	1.32 × 10 <sup>-12</sup>	(Wallington et al., 1987)	I_CSL + HO → PROD
45	Iodobenzène → produits	1.98 × 10 <sup>11</sup> exp(-23104/T)	(Kumaran et al., 1997)	I_CSL → PROD
46	CH <sub>2</sub> =CHI → I + CH <sub>2</sub> =CH	4.00 × 10 <sup>15</sup> exp(-33574/T)	(Shilov and Sabirova, 1964)	I_ETE → I + ETER
47	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I + H → CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> + HI	1.10 × 10 <sup>-10</sup> exp(-708/T)	(Yuan et al., 1997)	I_ETH + H → ETHR + HI
48	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I + OH → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> I + H <sub>2</sub> O	5.55 × 10 <sup>-12</sup> exp(-830/T)	(Zhang et al., 2012)	I_ETH + HO → I_ETHR + H2O
49	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I + O( <sup>3</sup> P) → produits	1.58 × 10 <sup>-11</sup> exp(239/T)	(Teruel et al., 2004)	I_ETH + O3P → PROD
50	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I → CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> + I	6.34 × 10 <sup>9</sup> exp(-15884/T)	(Kumaran et al., 1996)	I_ETH → ETHR + I
51	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I + H → n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + HI	1.00 × 10 <sup>-13</sup>	(Rebbert et al., 1973)	I_HC3 + H → HC3R + HI
52	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I + H → i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + HI	1.40 × 10 <sup>-11</sup>	(Yuan et al., 1997)	I_HC3 + H → HC3R + HI
53	t-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I + H → t-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + HI	2.00 × 10 <sup>-11</sup>	(Yuan et al., 1997)	I_HC3 + H → HC3R + HI

## Annexe A.1 - Mécanisme de l'iode gazeux organique

#	Réaction	Constante de vitesse (s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>3</sup> molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>6</sup> molécule <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Référence bibliographique	Réaction IRACM
	CH <sub>2</sub> I-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> + OH → CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -I + H <sub>2</sub> O	1.65 × 10 <sup>-11</sup> exp(-781/T) × 0.09 <sup>a</sup>		I_HC3 + HO → I_HC3R + H2O
54	→ CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CHI + H <sub>2</sub> O	1.65 × 10 <sup>-11</sup> exp(-781/T) × 0.37 <sup>a</sup>	(Zhang et al., 2012)	→ I_HC3R + H2O
	→ CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -I + H <sub>2</sub> O	1.65 × 10 <sup>-11</sup> exp(-781/T) × 0.54 <sup>a</sup>		→ I_HC3R + H2O
	CH <sub>3</sub> -CH-ICH <sub>3</sub> + OH → CH <sub>2</sub> -CH-ICH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	7.58 × 10 <sup>-12</sup> exp(-531/T) × 0.22 <sup>a</sup>		I_HC3 + HO → I_HC3R + H2O
55	→ CH <sub>3</sub> -C-ICH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	7.58 × 10 <sup>-12</sup> exp(-531/T) × 0.78 <sup>a</sup>	(Zhang et al., 2012)	→ I_HC3R + H2O
	CH <sub>2</sub> I-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> + O( <sup>3</sup> P) → HOI + CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub>	1.10 × 10 <sup>-11</sup> exp(367/T) × 0.79		I_HC3 + O3P → HIO + OLT
56	→ IO + CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	1.10 × 10 <sup>-11</sup> exp(367/T) × 0.21	(Teruel et al., 2004)	→ IO + HC3R
	CH <sub>3</sub> -CH-ICH <sub>3</sub> + O( <sup>3</sup> P) → HOI + CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub>	1.84 × 10 <sup>-11</sup> exp(296/T) × 0.79		I_HC3 + O3P → HIO + OLT
57	→ IO + CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>3</sub>	1.84 × 10 <sup>-11</sup> exp(296/T) × 0.21	(Teruel et al., 2004)	→ IO + HC3R
58	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I → HI + CH <sub>3</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>	1.58 × 10 <sup>15</sup> exp(-24067/T)	(Holmes and Maccoll, 1963)	I_HC3 → HI + OLT
59	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I → HI + CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>3</sub>	4.68 × 10 <sup>13</sup> exp(-22623/T)	(Tsang, 1964)	I_HC3 → HI + OLT
60	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I → HI + i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	7.94 × 10 <sup>13</sup> exp(-19735/T)	(Hippler et al., 1991)	I_HC3 → HI + OLT
61	ICH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> → I + cyclopropane	3.31 × 10 <sup>-11</sup> exp(-8104/T)	(Benson, 1961)	I_HC3R → I + I_HC3
62	iodocyclopentane → HI + cyclopentène	2.00 × 10 <sup>13</sup>	(Furuyama et al., 1970b)	I_HC5 → HI + OLI
63	CH <sub>2</sub> I + NO <sub>2</sub> → produits	8.51 × 10 <sup>-8</sup> T <sup>-1.45</sup>	(Eskola et al., 2006)	I_MR + NO2 → PROD
64	CH <sub>2</sub> I + O <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> IO <sub>2</sub>	1.82 × 10 <sup>-12</sup>	(Sheps, 2013)	I_MR + O2 → I_MO2
65	CH <sub>2</sub> I + O <sub>2</sub> → HC(O)H + IO	4.00 × 10 <sup>-13</sup>	(Enami et al., 2004)	I_MR + O2 → HCHO + IO
66	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -I + OH → produits	6.00 × 10 <sup>-11</sup>	(Albaladejo et al., 2003)	I_OLT + HO → PROD
67	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -I + NO <sub>3</sub> → produits	3.91 × 10 <sup>-14</sup>	(Martinez et al., 1996)	I_OLT + NO3 → PROD

## Annexe A.1 - Mécanisme de l'iode gazeux organique

#	Réaction	Constante de vitesse (s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>3</sup> molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>6</sup> molécule <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Référence bibliographique	Réaction IRACM
68	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> I + O <sub>3</sub> → produits	8.17 × 10 <sup>-14</sup> exp(-2992/T)	(Gai et al., 2009)	I_OLT + O3 → PROD
69	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> I → I + CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub>	1.00 × 10 <sup>13</sup> exp(-19614/T)	(Butler and Polanyi, 1943)	I_OLT → I + OLTR
70	iodomethylbenzène → I + benzyle	6.03 × 10 <sup>14</sup>	(Mueller-Markgraf and Troe, 1988)	I_TOL → I + TOLR
71	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub> → produits	4.00 × 10 <sup>-13</sup>	(Nakano et al., 2006)	I2_CH4 + NO3 → PROD
72	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> + O( <sup>3</sup> P) → produits	7.36 × 10 <sup>-11</sup>	(Teruel et al., 2004)	I2_CH4 + O3P → PROD
73	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> → I + CH <sub>2</sub> I	2.51 × 10 <sup>15</sup> exp(-21299/T)	(Saito et al., 1980)	I2_CH4 → I + I_MR
74	CHI=CHI → I <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3.11 × 10 <sup>12</sup> exp(-23104/T)	(Furuyama et al., 1969c)	I2_ETE → I2 + HC3
75	CHI <sub>3</sub> → I + CHI <sub>2</sub>	1.00 × 10 <sup>13</sup> exp(-18652/T)	(Butler et al., 1945)	I3_CH4 → I + I2_MR
76	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I + NO <sub>3</sub> → produits	9.48 × 10 <sup>-27</sup> exp(-654/T)	(Bai et al., 2015)	I_ETH + NO3 → PROD
77	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> + OH → produits	4.20 × 10 <sup>-11</sup> exp(-670/T)	(Zhang et al., 2011a)	I2_CH4 + HO → PROD
78	CH <sub>3</sub> CHI + O <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> CHO <sub>2</sub> + I	8.00 × 10 <sup>-12</sup>	(Sheps et al., 2014)	I_ETHR + O2 → ETHP + I
79	HI + CH <sub>2</sub> I → I + CH <sub>3</sub> I	1.69 × 10 <sup>-12</sup> exp(192/T)	(Seetula and Gutman, 1991)	HI + I_MR → I + I_CH4
80	I + CH <sub>3</sub> C(O)I → I <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> C(O)	1.32 × 10 <sup>-10</sup> exp(-7353/T)	(O'Neal and Benson, 1962b)	I + I_ALD → I2 + ALDR
81	I + CH <sub>3</sub> I → I <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub>	4.17 × 10 <sup>-10</sup> exp(-1030/T)	(Flowers and Benson, 1963)	I + I_CH4 → I2 + MR
82	I + iodobenzène → I <sub>2</sub> + phényle	3.80 × 10 <sup>-10</sup> exp(-14320/T)	(Rodgers et al., 1967)	I + I_CSL → I2 + CSLR
83	I + iodocyclopentadiène → I <sub>2</sub> + cyclopentadiényle	2.09 × 10 <sup>-12</sup> exp(-204/T)	(Furuyama et al., 1971)	I + I_DIEN → I2 + DIENR
84	I + CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I → I <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	1.69 × 10 <sup>-10</sup> exp(-8604/T)	(Hartley and Benson, 1963)	I + I_ETH → I2 + ETHR
85	I + s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I → HI + I + CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	4.90 × 10 <sup>-12</sup> exp(-9014/T)	(Nangia and Benson, 1964)	I + I_HC3 → HI + I + OLI
86	I + iodométhylcyclopropane → I <sub>2</sub> + méthylcyclopropyle	4.17 × 10 <sup>-10</sup> exp(-8454/T)	(McMillen et al., 1971)	I + I_HC3 → I2 + HC3R

## Annexe A.1 - Mécanisme de l'iode gazeux organique

#	Réaction	Constante de vitesse (s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>3</sup> molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>6</sup> molécule <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Référence bibliographique	Réaction IRACM
87	I + n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I → I <sub>2</sub> + n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	3.25 × 10 <sup>-10</sup> exp(-9315/T)	(Benson and O'Neal, 1961)	I + I_HC3 → I2 + HC3R
88	I + t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I → I <sub>2</sub> + t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	8.32 × 10 <sup>-11</sup> exp(-6543/T)	(Teranishi and Benson, 1963)	I + I_HC3 → I2 + HC3R
89	I + iodocyclopentane → I <sub>2</sub> + cyclopentyle	8.32 × 10 <sup>-10</sup> exp(-8564/T)	(Furuyama et al., 1970b)	I + I_HC5 → I2 + HC5R
90	I + CH <sub>2</sub> I → CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	1.33 × 10 <sup>-10</sup>	(Hunter and Kristjansson, 1982)	I + I_MR → I2_CH4
91	CH <sub>3</sub> OOI + I → I <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1.50 × 10 <sup>-10</sup>	(Dillon et al., 2006)	I + I_OP1 → I2 + MO2
92	I + iodométhylbenzène → I <sub>2</sub> + benzyle	9.33 × 10 <sup>-13</sup> exp(-1760/T)	(Walsh et al., 1966)	I + I_TOL → I2 + TOLR
93	I + CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> → I <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> I	4.68 × 10 <sup>-10</sup> exp(-7604/T)	(Furuyama et al., 1969a)	I + I2_CH4 → I2 + I_MR
94	I + CHI=CHI → produits	1.18 × 10 <sup>-12</sup> exp(-5542/T)	(Golden et al., 1969)	I + I2_ETE → PROD
95	I + ICH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> I → I <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> I	1.66 × 10 <sup>-10</sup> exp(-9814/T)	(Benson, 1961)	I + I2_HC3 → I2 + I_HC3R
96	I + CHI <sub>3</sub> → I <sub>2</sub> + CHI <sub>2</sub>	9.33 × 10 <sup>-10</sup> exp(-4853/T)	(Furuyama et al., 1969b)	I + I3_CH4 → I2 + I2_MR
97	I <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> I → I + ICH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> I	5.25 × 10 <sup>-12</sup> exp(-251/T)	(Benson, 1961)	I2 + I_HC3R → I + I2_HC3
98	I <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> I → I + CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	3.32 × 10 <sup>-10</sup>	(Hunter and Kristjansson, 1982)	I2 + I_MR → I + I2_CH4
99	CH <sub>3</sub> I + IO → HOI + CH <sub>2</sub> I	6.69 × 10 <sup>-20</sup> T <sup>2.09</sup> exp(-26835/T)	(Cours et al., 2013)	IO + I_CH4 → HIO + I_MR
100	CH <sub>2</sub> IO <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> IO <sub>2</sub> → 0.5 CH <sub>2</sub> IOH + 0.5 HC(O)I + CH <sub>2</sub> IO + O <sub>2</sub>	9.00 × 10 <sup>-11</sup>	(Sehested et al., 1994)	I_MO2 + I_MO2 → 0.5 I_HC3 + 0.5 I_HCHO + I_HC3R + O2
101	HI + CH <sub>3</sub> C(O) → I + CH <sub>3</sub> CH(O)	2.25 × 10 <sup>-12</sup> exp(-754/T)	(O'Neal and Benson, 1962a)	HI + ALDR → I + ALD
102	HI + phényle → I + benzène	2.89 × 10 <sup>-12</sup> exp(-200/T)	(Rodgers et al., 1967)	HI + CSLR → I + CSL
103	HI + cyclopentadiényle → I + cyclopentadiène	5.25 × 10 <sup>-14</sup> exp(-503/T)	(Furuyama et al., 1971)	HI + DIENR → I + DIEN
104	HI + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → I + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7.26 × 10 <sup>-12</sup> exp(383/T)	(Seetula, 1991)	HI + ETER → I + ETE
105	HI + CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> → I + CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	1.12 × 10 <sup>-20</sup> T <sup>2.92</sup> exp(-429/T)	(Leplat et al., 2015)	HI + ETHR → I + ETH

## Annexe A.1 - Mécanisme de l'iode gazeux organique

#	Réaction	Constante de vitesse (s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>3</sup> molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>6</sup> molécule <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Référence bibliographique	Réaction IRACM
106	HI + CH <sub>2</sub> OH → I + CH <sub>3</sub> OH	$2.71 \times 10^{-12} \exp(-577/T)$	(Seetula and Gutman, 1992)	HI + HC3R → I + HC3
107	HI + i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> → I + CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$1.94 \times 10^{-11} \exp(-744/T)$	(Leplat and Rossi, 2014a)	HI + HC3R → I + HC3
108	HI + n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> → I + CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	$6.49 \times 10^{-11} \exp(-1333/T)$	(Leplat and Rossi, 2014a)	HI + HC3R → I + HC3
109	HI + s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> → I + n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$3.20 \times 10^{-12} \exp(708/T)$	(Seetula et al., 1990)	HI + HC3R → I + HC3
110	HI + t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> → I + i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$2.00 \times 10^{-11} \exp(-1020/T)$	(Leplat and Rossi, 2014b)	HI + HC3R → I + HC3
111	HI + cyclopentyle → I + cyclopentane	$6.61 \times 10^{-12} \exp(-503/T)$	(Furuyama et al., 1970b)	HI + HC5R → I + HC5
112	HI + HC(O) → I + HC(O)H	$3.09 \times 10^{-12} \exp(-98/T)$	(Becerra et al., 1997)	HI + HCHOR → I + HCHO
113	HI + CH <sub>3</sub> → I + CH <sub>4</sub>	$4.50 \times 10^{-12} \exp(144/T)$	(Seetula et al., 1990)	HI + MR → I + CH <sub>4</sub>
114	HI + cyclopentènyle → I + cyclopentène	$1.66 \times 10^{-12} \exp(-503/T)$	(Furuyama et al., 1970a)	HI + OLIR → I + OLI
115	HI + CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> → I + CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub>	$1.69 \times 10^{-11} \exp(-2466/T)$	(Rossi and Golden, 1979)	HI + OLTR → I + OLT
116	HI + benzyle → I + toluène	$2.96 \times 10^{-14} \exp(-754/T)$	(Walsh et al., 1966)	HI + TOLR → I + TOL
117	I + phényle → iodobenzène	$2.49 \times 10^{-11}$	(Robaugh and Tsang, 1986)	I + CSLR → I_CSL
118	I + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> → CH <sub>2</sub> =CHI	$7.31 \times 10^{-12} \exp(-503/T)$	(Lifshitz et al., 2008)	I + ETER → I_ETE
119	I + CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	$1.16 \times 10^{-11}$	(Hunter and Kristjansson, 1982)	I + ETHR → I_ETH
120	I + CH <sub>3</sub> O → HI + HC(O)H	$8.50 \times 10^{-11}$	(Shah et al., 2001)	I + HC3R → HI + HCHO
121	I + CH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> I	$9.96 \times 10^{-12}$	(Hunter and Kristjansson, 1982)	I + MR → I_CH <sub>4</sub>
122	I + CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> I	$1.60 \times 10^{-10}$	(Jenkin et al., 1993)	I + OLTR → I_OLT
123	I + benzyle → iodométhylbenzène	$8.32 \times 10^{-11}$	(Mueller-Markgraf and Troe, 1988)	I + TOLR → I_TOL
124	I <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> C(O) → I + CH <sub>3</sub> C(O)I	$6.61 \times 10^{-12}$	(O'Neal and Benson, 1962a)	I <sub>2</sub> + ALDR → I + I_ALD

## Annexe A.1 - Mécanisme de l'iode gazeux organique

#	Réaction	Constante de vitesse (s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>3</sup> molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>6</sup> molécule <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Référence bibliographique	Réaction IRACM
125	I <sub>2</sub> + phényle → I + iodobenzène	9.13 × 10 <sup>-12</sup>	(Rodgers et al., 1967)	I <sub>2</sub> + CSLR → I + I_CSL
126	I <sub>2</sub> + cyclopentadiényle → I + iodocyclopentadiène	2.09 × 10 <sup>-13</sup>	(Furuyama et al., 1971)	I <sub>2</sub> + DIENR → I + I_DIEN
127	I <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> → I + CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I	5.00 × 10 <sup>-11</sup>	(Hayes and Strong, 1986)	I <sub>2</sub> + ETHR → I + I_ETH
128	I <sub>2</sub> + i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> → I + i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	3.30 × 10 <sup>-11</sup>	(Christie and Frost, 1965)	I <sub>2</sub> + HC3R → I + I_HC3
129	I <sub>2</sub> + n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I → I + n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I	5.00 × 10 <sup>-11</sup>	(Hayes and Strong, 1986)	I <sub>2</sub> + HC3R → I + I_HC3
130	I <sub>2</sub> + cyclopentyle → I + iodocyclopentane	2.09 × 10 <sup>-11</sup>	(Furuyama et al., 1970b)	I <sub>2</sub> + HC5R → I + I_HC5
131	I <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> → I + CH <sub>3</sub> I	5.81 × 10 <sup>-12</sup>	(Hunter and Kristjansson, 1982)	I <sub>2</sub> + MR → I + I_CH43
132	I <sub>2</sub> + cyclopentényle → I + iodocyclopentène	5.25 × 10 <sup>-12</sup>	(Furuyama et al., 1970a)	I <sub>2</sub> + OLIR → I + I_OLI
133	I <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> → I + CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> I	1.20 × 10 <sup>-11</sup>	(Jenkin et al., 1993)	I <sub>2</sub> + OLTR → I + I_OLT
134	I <sub>2</sub> + benzyle → I + iodométhylbenzène	9.33 × 10 <sup>-14</sup>	(Walsh et al., 1966)	I <sub>2</sub> + TOLR → I + I_TOL
135	IO + CH <sub>3</sub> O → HOI + HC(O)H	4.00 × 10 <sup>-11</sup>	(Shah et al., 2001)	IO + HC3R → HIO + HCHO
136	CH <sub>3</sub> I + CH <sub>3</sub> → CH <sub>2</sub> I + CH <sub>4</sub>	1.05 × 10 <sup>-12</sup> exp(-6/T)	(Saito et al., 1980)	I_CH4 + MR → I_MR + CH4
137	iodobenzène + phényle → produits	2.00 × 10 <sup>-11</sup>	(Alecú et al., 2007)	I_CSL + CSLR → PROD
138	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I + CH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> I + CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	1.32 × 10 <sup>-12</sup> exp(-3/T)	(Sidebottom and Treacy, 1984)	I_ETH + MR → I_CH4 + ETHR
139	CH <sub>2</sub> I + CH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I	5.23 × 10 <sup>-11</sup>	(Saito et al., 1980)	I_MR + MR → I_ETH

<sup>a</sup> Rapport de branchement (Cotter et al., 2003).

## Annexe A.1 - Mécanisme de l'iode gazeux organique

---

### Références

- Albaladejo, J., Ballesteros, B., Jiménez, E., Díaz de Mera, Y., Martínez, E., 2003. Gas-phase OH radical-initiated oxidation of the 3-halopropenes studied by PLP-LIF in the temperature range 228–388 K. *Atmos. Environ.* 37, 2919-2926.
- Alecu, I.M., Gao, Y., Hsieh, P.C., Sand, J.P., Ors, A., McLeod, A., Marshall, P., 2007. Studies of the Kinetics and Thermochemistry of the Forward and Reverse Reaction  $\text{Cl} + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5$ . *J. Phys. Chem. A* 111, 3970-3976.
- Alfassi, Z.B., Golden, D.M., 1973a. Kinetics of the gas-phase reaction of allyl alcohol with iodine. The heat of formation and stabilization energy of the hydroxyallyl radical. *Int. J. Chem. Kinet.* 5, 295-303.
- Alfassi, Z.B., Golden, D.M., 1973b. Kinetics of the reaction of iodine with acrolein. Bond dissociation energy of the carbonyl carbon-hydrogen bond. *J. Am. Chem. Soc.* 95, 319-323.
- Bai, F.-Y., Wang, X., Sun, Y.-Q., Pan, X.-M., 2015. Atmospheric chemistry of alkyl iodides: theoretical studies on the mechanisms and kinetics of  $\text{CH}_3\text{I}/\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{NO}_3$  reactions. *RSC Adv.* 5, 88087-88095.
- Becerra, R., Carpenter, I.W., Walsh, R., 1997. Time-Resolved Studies of the Kinetics of the Reactions of CHO with HI and HBr: Thermochemistry of the CHO Radical and the C–H Bond Strengths in  $\text{CH}_2\text{O}$  and CHO. *J. Phys. Chem. A* 101, 4185-4190.
- Benson, S.W., 1961. Reaction of Cyclopropane with Iodine and Some Observations on the Isomerization of Cyclopropane. *J. Chem. Phys.* 34, 521-526.
- Benson, S.W., Bose, A.N., 1962. Kinetics of the Gas-Phase Addition of HI to  $\text{C}_2\text{H}_4$  and the Pyrolysis of Ethyl Iodide. *J. Chem. Phys.* 37, 2935-2940.
- Benson, S.W., O'Neal, E., 1961. Kinetics of the Reactions of Alkyl Iodides with HI. *J. Chem. Phys.* 34, 514-520.
- Bose, A.N., Benson, S.W., 1962. Kinetics of the Reaction of HI with Propylene. *J. Chem. Phys.* 37, 1081-1084.
- Bose, A.N., Benson, S.W., 1963. Kinetics of Addition of HI to Isobutene and Vinyl Chloride. *J. Chem. Phys.* 38, 878-881.
- Buben, S.N., Larin, I.K., Trofimova, E.M., 1995. Kinetics of the reactions of IO radicals with  $\text{CHCl}_2\text{-CF}_2\text{Cl}$  and  $\text{HCOOH}$ . *Kinet. Catal.* 36, 745-750.
- Butler, E.T., Mandel, E., Polanyi, M., 1945. Rates of pyrolysis and bond energies of substituted organic iodides. Part II. *Trans. Faraday Soc.* 41, 298-306.

## Annexe A.1 - Mécanisme de l'iode gazeux organique

---

- Butler, E.T., Polanyi, M., 1943. Rates of pyrolysis and bond energies of substituted organic iodides (Part I). *Trans. Faraday Soc.* 39, 19-36.
- Christie, M.I., Frost, J.S., 1965. Association reactions of alkyl radicals with oxygen and with nitric oxide. *Trans. Faraday Soc.* 61, 468-473.
- Cotter, E.S.N., Canosa-Mas, C.E., Manners, C.R., Wayne, R.P., Shallcross, D.E., 2003. Kinetic study of the reactions of OH with the simple alkyl iodides: CH<sub>3</sub>I, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I, 1-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I and 2-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>I. *Atmos. Environ.* 37, 1125-1133.
- Cours, T., Canneaux, S., Hammaeher, C., Ribaucour, M., 2013. A theoretical study of H- and I-abstraction reactions from CH<sub>3</sub>I molecule by I (<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) atom and IO radical. *Comp. Theor. Chem.* 1012, 72-83.
- Cruickshank, F.R., Benson, S.W., 1969a. Carbon-hydrogen bond dissociation energy in methanol. *J. Phys. Chem.* 73, 733-737.
- Cruickshank, F.R., Benson, S.W., 1969b. The carbon-hydrogen bond strength in dimethyl ether and some properties of iodomethyl methyl ether. *Int. J. Chem. Kinet.* 1, 381-390.
- Cruickshank, F.R., Benson, S.W., 1969c. Kinetics and mechanism of the reaction of iodine with tetrahydrofuran. Carbon-hydrogen bond dissociation energy in tetrahydrofuran. *J. Am. Chem. Soc.* 91, 1289-1292.
- Dillon, T.J., Tucceri, M.E., Crowley, J.N., 2006. Laser induced fluorescence studies of iodine oxide chemistry Part II. The reactions of IO with CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 5185-5198.
- Enami, S., Ueda, J., Goto, M., Nakano, Y., Aloisio, S., Hashimoto, S., Kawasaki, M., 2004. Formation of Iodine Monoxide Radical from the Reaction of CH<sub>2</sub>I with O<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. A* 108, 6347-6350.
- Enami, S., Yamanaka, T., Hashimoto, S., Kawasaki, M., Nakano, Y., Ishiwata, T., 2006. Kinetic Study of IO Radical with RO<sub>2</sub> (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, and CF<sub>3</sub>) Using Cavity Ring-Down Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* 110, 9861-9866.
- Eskola, A.J., Wojcik-Pastuszka, D., Ratajczak, E., Timonen, R.S., 2006. Kinetics of the Reactions of CH<sub>2</sub>I, CH<sub>2</sub>Br, and CHBrCl Radicals with NO<sub>2</sub> in the Temperature Range 220–360 K. *J. Phys. Chem. A* 110, 12177-12183.
- Flowers, M.C., Benson, S.W., 1963. Kinetics of the Gas-Phase Reaction of CH<sub>3</sub>I with HI. *J. Chem. Phys.* 38, 882-889.
- Furuyama, S., Golden, D.M., Benson, S.W., 1969a. Kinetic studies of the reactions CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> + HI = CH<sub>3</sub>I + I<sub>2</sub> and 2 CH<sub>3</sub>I = CH<sub>4</sub> + CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> the heat of formation of the iodomethyl radical. *Int. J. Chem. Kinet.* 1, 283-296.

## Annexe A.1 - Mécanisme de l'iode gazeux organique

---

- Furuyama, S., Golden, D.M., Benson, S.W., 1969b. Kinetic Study of the Reaction  $\text{CHI}_3 + \text{HI} = \text{CH}_2\text{I}_2 + \text{I}_2$ . A Summary of Thermochemical Properties of Halomethanes and Halomethyl Radicals. *J. Am. Chem. Soc.* 91, 7564-7569.
- Furuyama, S., Golden, D.M., Benson, S.W., 1969c. Kinetics of the pyrolysis of 1,2-diiodoethylene. *Int. J. Chem. Kinet.* 1, 147-156.
- Furuyama, S., Golden, D.M., Benson, S.W., 1970a. Kinetic study of the gas-phase reaction  $\text{c-C}_5\text{H}_8 + \text{I}_2 = \text{c-C}_5\text{H}_6 + 2 \text{HI}$ . The heat of formation and the stabilization energy of the cyclopentyl radical. *Int. J. Chem. Kinet.* 2, 93-99.
- Furuyama, S., Golden, D.M., Benson, S.W., 1970b. Kinetic study of the gas-phase reaction  $\text{c-C}_5\text{H}_{10} + \text{I}_2 = \text{c-C}_5\text{H}_8 + 2 \text{HI}$  the heat of formation of cyclopentyl radical. *Int. J. Chem. Kinet.* 2, 83-92.
- Furuyama, S., Golden, D.M., Benson, S.W., 1971. The kinetics and thermochemistry of the gas phase reaction of cyclopentadiene and iodine. Relevance to the heat of formation of cyclopentadienyl iodide and cyclopentadienyl radical. *Int. J. Chem. Kinet.* 3, 237-248.
- Gai, Y., Ge, M., Wang, W., 2009. Kinetic studies of  $\text{O}_3$  reactions with 3-bromopropene and 3-iodopropene in the temperature range 288–328 K. *Atmos. Environ.* 43, 3467-3471.
- Gao, Y., Fessel, K., McLeod, C., Marshall, P., 2008. A kinetic study of the reaction of atomic hydrogen with iodobenzene. *Chem. Phys. Lett.* 451, 8-13.
- Gilles, M.K., Turnipseed, A.A., Talukdar, R.K., Rudich, Y., Villalta, P.W., Huey, L.G., Burkholder, J.B., Ravishankara, A.R., 1996. Reactions of  $\text{O}(^3\text{P})$  with Alkyl Iodides: Rate Coefficients and Reaction Products. *J. Phys. Chem.* 100, 14005-14015.
- Golden, D.M., Furuyama, S., Benson, S.W., 1969. Kinetics of the iodine atom catalyzed gas phase geometrical isomerization of diiodoethylene. Rotation about a single bond. *Int. J. Chem. Kinet.* 1, 57-67.
- Golden, D.M., Rodgers, A.S., Benson, S.W., 1966. The Kinetics and Mechanism of the Reaction  $\text{I}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_3\text{H}_5\text{I} + \text{HI}$  and the Heat of Formation of the Allyl Radical. *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3196-3198.
- Hartley, D.B., Benson, S.W., 1963. Kinetics of the Reaction of HI with Ethyl Iodide and the Heat of Formation of the Ethyl Radical. *J. Chem. Phys.* 39, 132-137.
- Hayes, D.M., Strong, R.L., 1986. Secondary reactions following flash photodissociation of iodoethane and 1-iodopropane. *J. Phys. Chem.* 90, 6305-6309.
- Hippler, H., Riedl, A., Troe, J., Willner, J., 1991. Thermal Decomposition of t-Butyl Bromide and t-Butyl Iodide in Shock Waves. *Z. Phys. Chem.* 171, 161.

## Annexe A.1 - Mécanisme de l'iode gazeux organique

---

- Holmes, J.L., Maccoll, A., 1963. 1127. Gas-phase eliminations. Part IV. The pyrolyses of isopropyl and s-butyl iodide. *J. Chem. Soc.*, 5919-5929.
- Hunter, T.F., Kristjansson, K.S., 1982. Optoacoustic method of measuring reaction rates of the radicals  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CD}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  and  $\text{CH}_2\text{I}$  with I and  $\text{I}_2$ . *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2: Molecular and Chemical Physics* 78, 2067-2076.
- Jenkin, M.E., Murrells, T.P., Shalliker, S.J., Hayman, G.D., 1993. Kinetics and product study of the self-reactions of allyl and allyl peroxy radicals at 296 K. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89, 433-446.
- Knox, J.H., Musgrave, R.G., 1967. Iodination of alkanes : ethane, propane and isobutane. *Trans. Faraday Soc.* 63, 2201-2216.
- Kumaran, S.S., Su, M.C., Lim, K.P., Michael, J.V., 1996. The thermal decomposition of  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ . *Symp. (Int.) Comb.* 26, 605-611.
- Kumaran, S.S., Su, M.C., Michael, J.V., 1997. Thermal decomposition of iodobenzene using I-atom absorption. *Chem. Phys. Lett.* 269, 99-106.
- Leplat, N., Federič, J., Šulková, K., Sudolská, M., Louis, F., Černušák, I., Rossi, M.J., 2015. The Kinetics of the Reaction  $\text{C}_2\text{H}_5\bullet + \text{HI} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{I}\bullet$  over an Extended Temperature Range (213–623 K): Experiment and Modeling. *Z. Phys. Chem.* 229, 1475.
- Leplat, N., Rossi, M.J., 2014a. The Measurement of the Rate Parameters for the Reactions  $i\text{-C}_3\text{H}_7$  and  $n\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{HI} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{I}\bullet$  over the Temperature Range 293–623 K: Implications for the Standard Heat of Formation of the Propyl Radicals. *Int. J. Chem. Kinet.* 46, 305-320.
- Leplat, N., Rossi, M.J., 2014b. The Reinvestigation of the Kinetics of the Metathesis Reactions  $t\text{-C}_4\text{H}_9\bullet + \text{HBr (HI)} \rightarrow i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{Br}\bullet (\text{I}\bullet)$  and of the  $t\text{-C}_4\text{H}_9\bullet$  Free Radical Thermochemistry. *J. Phys. Chem. A* 118, 5135-5148.
- Lifshitz, A., Tamburu, C., Dubnikova, F., 2008. Reactions of 1-naphthyl radicals with ethylene. Single pulse shock tube experiments, quantum chemical, transition state theory, and multiwell calculations. *J. Phys. Chem. A* 112, 925-933.
- Maguin, F., Mellouki, A., Laverdet, G., Poulet, G., Le Bras, G., 1991. Kinetics of the reactions of the IO radical with dimethyl sulfide, methanethiol, ethylene, and propylene. *Int. J. Chem. Kinet.* 23, 237-245.
- Martinez, E., Cabañas, B., Aranda, A., Martin, P., Wayne, R.P., 1996. Kinetic study of the reactions of  $\text{NO}_3$  with 3-chloropropene, 3-bromopropene and 3-iodopropene using LIF detection. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92, 4385-4389.

## Annexe A.1 - Mécanisme de l'iode gazeux organique

---

- McMillen, D.F., Golden, D.M., Benson, S.W., 1971. Kinetics of the gas-phase reaction of cyclopropylcarbinyl iodide and hydrogen iodide. Heat of formation and stabilization energy of the cyclopropylcarbinyl radical. *Int. J. Chem. Kinet.* 3, 359-374.
- McMillen, D.F., Golden, D.M., Benson, S.W., 1972. The rate of the gas phase iodination of cyclobutane. The heat of formation of the cyclobutyl radical. *Int. J. Chem. Kinet.* 4, 487-495.
- Mečiarová, K., Šulka, M., Canneaux, S., Louis, F., Černušák, I., 2011. A theoretical study of the kinetics of the forward and reverse reactions  $\text{HI} + \text{CH}_3 = \text{I} + \text{CH}_4$ . *Chem. Phys. Lett.* 517, 149-154.
- Mueller-Markgraf, W., Troe, J., 1988. Thermal decomposition of benzyl iodide and of benzyl radicals in shock waves. *J. Phys. Chem.* 92, 4899-4905.
- Nakano, Y., Ukeguchi, H., Ishiwata, T., 2006. Rate constant of the reaction of  $\text{NO}_3$  with  $\text{CH}_2\text{I}_2$  measured with use of cavity ring-down spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* 430, 235-239.
- Nakano, Y., Ukeguchi, H., Ishiwata, T., Kanaya, Y., Tachikawa, H., Ikeda, A., Sakaki, S., Kawasaki, M., 2008. Study of the temperature dependence of the reaction of  $\text{NO}_3$  with  $\text{CH}_3\text{I}$  and the estimation of its impact on atmospheric iodine chemistry. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 81, 938-946.
- Nangia, P.S., Benson, S.W., 1964. Kinetics of the Gas-Phase Addition of HI to Butene-2. *J. Chem. Phys.* 41, 530-537.
- O'Neal, E., Benson, S.W., 1962a. Photolysis of Acetone in the Presence of HI and the Decomposition of the Acetyl Radical. *J. Chem. Phys.* 36, 2196-2203.
- O'Neal, H.E., Benson, S.W., 1962b. Kinetics of the Reaction between Acetyl Iodide and HI and the Heat of Formation of the Acetyl Radical. *J. Chem. Phys.* 37, 540-543.
- Ogg, R.A., Priest, W.J., 1939. Kinetics of the Vapor Phase Reaction of Cyclopropane with Iodine. *J. Chem. Phys.* 7, 736-748.
- Rebbert, R.E., Lias, S.G., Ausloos, P., 1973. Photolysis of alkyl iodides at 147.0 nm. The reaction  $\text{H} + \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{I} \rightarrow \text{HI} + \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ . *Int. J. Chem. Kinet.* 5, 893-908.
- Robaugh, D., Tsang, W., 1986. Thermal decomposition of phenyl iodide and o-iodotoluene. *J. Phys. Chem.* 90, 5363-5367.
- Rodgers, A.S., Golden, D.M., Benson, S.W., 1967. Kinetics of the reaction of iodobenzene and hydrogen iodide. Heat of formation of the phenyl radical and its implications on the reactivity of benzene. *J. Am. Chem. Soc.* 89, 4578-4583.

## Annexe A.1 - Mécanisme de l'iode gazeux organique

---

- Rossi, M., Golden, D.M., 1979. Absolute rate constants for metathesis reactions of allyl and benzyl radicals with hydriodic acid (hydriodic acid-d). Heat of formation of allyl and benzyl radicals. *J. Am. Chem. Soc.* 101, 1230-1235.
- Saito, K., Tahara, H., Kondo, O., Yokubo, T., Thigashihara, T., Murakami, I., 1980. The Thermal Gas-phase Decomposition of Methyl Iodide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53, 1335-1339.
- Seetula, J.A., 1991. Kinetics, thermochemistry and reactivity of reactions of some polyatomic free radicals with HI, HBr, Cl<sub>2</sub> and Br<sub>2</sub>, in *Annales Academiae Scientiarum Fennicae, Series A2 Chemica*, ed. Pub. Academia Scientiarum Fennica, Yliopistopaino, Helsinki (Finland), pp. 1-45.
- Seetula, J.A., Gutman, D., 1991. Kinetics of reactions of halogenated methyl radicals with hydrogen iodide. *J. Phys. Chem.* 95, 3626-3630.
- Seetula, J.A., Gutman, D., 1992. Kinetics of the hydroxymethyl + hydrogen bromide and hydroxymethyl + hydrogen iodide reactions and determination of the heat of formation of hydroxymethyl. *J. Phys. Chem.* 96, 5401-5405.
- Seetula, J.A., Russell, J.J., Gutman, D., 1990. Kinetics and thermochemistry of the reactions of alkyl radicals (methyl, ethyl, isopropyl, sec-butyl, tert-butyl) with hydrogen iodide: a reconciliation of the alkyl radical heats of formation. *J. Am. Chem. Soc.* 112, 1347-1353.
- Sehested, J., Ellermann, T., Nielsen Ole, J., 1994. A spectrokinetic study of CH<sub>2</sub>I and CH<sub>2</sub>IO<sub>2</sub> radicals. *Int. J. Chem. Kinet.* 26, 259-272.
- Shah, D., Canosa-Mas, C.E., Hendy, N.J., Scott, M.J., Vipond, A., Wayne, R.P., 2001. Discharge-flow studies of the kinetics of the reactions of CH<sub>3</sub>O with Cl, Br, I, ClO, BrO and IO using laser-induced fluorescence and resonance-fluorescence detection. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 4932-4938.
- Sheps, L., 2013. Absolute Ultraviolet Absorption Spectrum of a Criegee Intermediate CH<sub>2</sub>OO. *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 4201-4205.
- Sheps, L., Scully, A.M., Au, K., 2014. UV absorption probing of the conformer-dependent reactivity of a Criegee intermediate CH<sub>3</sub>CHOO. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 26701-26706.
- Shilov, A.E., Sabirova, R.D., 1964. The mechanism of the thermal decomposition of ethyl and vinyl iodides and the simultaneous occurrence of two types of primary decomposition of alkyl halides. *Kinet. Catal.* 5, 32-39.

## Annexe A.1 - Mécanisme de l'iode gazeux organique

---

- Sidebottom, H., Treacy, J., 1984. Reaction of methyl radicals with haloalkanes. *Int. J. Chem. Kinet.* 16, 579-590.
- Skorobogatov, G.A., Dymov, B.P., Nedozrelova, I.V., 1994. Equilibrium constants and rate constants of  $CX_3I = CX_3 + I$ ,  $CX_3I_2 = I_2 + CX_3$ , where (X=H,D) reactions in 300-800 K temperature range. *Zh. Org. Khim.* 64, 956-965.
- Solly, R.K., Benson, S.W., 1971. Kinetics of the gas-phase reaction of benzaldehyde with iodine. Heat of formation and stabilization energy of the benzoyl radical. *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1592-1595.
- Solly, R.K., Golden, D.M., Benson, S., W., 1970a. Kinetics and thermochemistry of the gas phase reaction of methyl ethyl ketone with iodine. I. The resonance energy of the methylacetylonyl radical. *Int. J. Chem. Kinet.* 2, 381-391.
- Solly, R.K., Golden, D.M., Benson, S., W., 1970b. Kinetics of the gas-phase reaction of acetone with iodine: Heat of formation and stabilization energy of the acetylonyl radical. *Int. J. Chem. Kinet.* 2, 11-21.
- Teranishi, H., Benson, S.W., 1963. The Kinetics of Dehydrogenation of Isobutane by Iodine and the Heat of Formation of the t-Butyl Radical. *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2887-2890.
- Teruel, M.A., Dillon, T.J., Horowitz, A., Crowley, J.N., 2004. Reaction of  $O(^3P)$  with the alkyl iodides:  $CF_3I$ ,  $CH_3I$ ,  $CH_2I_2$ ,  $C_2H_5I$ ,  $1-C_3H_7I$  and  $2-C_3H_7I$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 2172-2178.
- Tsang, W., 1964. Thermal Decomposition of Some Alkyl Halides by a Shock-Tube Method. *J. Chem. Phys.* 41, 2487-2494.
- Wallington, T., J., Neuman, D., M., Kurylo, M., J., 1987. Kinetics of the gas phase reaction of hydroxyl radicals with ethane, benzene, and a series of halogenated benzenes over the temperature range 234–438 K. *Int. J. Chem. Kinet.* 19, 725-739.
- Walsh, R., 1971. Kinetics of the gas-phase iodine-catalyzed isomerization of methyl acetylene and the propargyl stabilization energy. *Trans. Faraday Soc.* 67, 2085-2095.
- Walsh, R., Benson, S.W., 1966a. Kinetics and Mechanism of the Gas Phase Reaction between Iodine and Formaldehyde and the Carbon-Hydrogen Bond Strength in Formaldehyde. *J. Am. Chem. Soc.* 88, 4570-4575.
- Walsh, R., Benson, S.W., 1966b. Kinetics and Mechanism of the Gas Phase Reaction between Iodine and Isopropyl Alcohol and the Tertiary Carbon-Hydrogen Bond Strength in Isopropyl Alcohol. *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3480-3485.

## Annexe A.1 - Mécanisme de l'iode gazeux organique

---

- Walsh, R., Golden, D.M., Benson, S.W., 1966. The Thermochemistry of the Gas Phase Equilibrium  $I_2 + C_6H_5CH_3 = C_6H_5CH_2I + HI$  and the Heat of Formation of the Benzyl Radical. *J. Am. Chem. Soc.* 88, 650-656.
- Yuan, J., Wells, L., Marshall, P., 1997. Kinetic Studies of the Reactions of Atomic Hydrogen with Iodoalkanes. *J. Phys. Chem. A* 101, 3542-3546.
- Zhang, S., Strekowski, R., Bosland, L., Monod, A., Zetzsch, C., 2011a. Kinetic study of the reaction of OH with  $CH_2I_2$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 11671-11677.
- Zhang, S., Strekowski Rafal, S., Bosland, L., Monod, A., Zetzsch, C., 2011b. Kinetic study of the reaction of OH with  $CH_3I$  revisited. *Int. J. Chem. Kinet.* 43, 547-556.
- Zhang, S., Strekowski, R.S., Monod, A., Bosland, L., Zetzsch, C., 2012. Temperature-Dependent Kinetics Study of the Reactions of OH with  $C_2H_5I$ ,  $n-C_3H_7I$ , and  $iso-C_3H_7I$ . *J. Phys. Chem. A* 116, 9497-9506.

## Annexe A.2 - Mécanisme de l'iode gazeux inorganique

#	Réaction	Constante de vitesse (s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>3</sup> molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>6</sup> molécule <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Référence bibliographique
1	HI + H → I + H <sub>2</sub>	$6.08 \times 10^{-11} \exp(-361/T)$	(Umemoto et al., 1988)
2	HI + HI → I <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	$4.25 \times 10^{-11} \exp(-22021/T)$	(Baulch et al., 1981)
3	HI + OH → HOI + H	$1.49 \times 10^{-18} T^{2.28} \exp(-12394/T)$	(Xerri et al., 2012)
4	HI + OH → I + H <sub>2</sub> O	$1.60 \times 10^{-11} \exp(440/T)$	(Atkinson et al., 2007)
5	HI + I → I <sub>2</sub> + H	$9.70 \times 10^{-16} T^{1.72} \exp(-17930/T)$	(Canneaux et al., 2010)
6	HI + IO → HOI + I	$3.01 \times 10^{-19} T^{2.36} \exp(-673/T)$	(Hammaecher et al., 2011)
7	HI + NO <sub>2</sub> → I + HONO	$3.60 \times 10^{-14} \exp(-3249/T)$	(Diao and Chu, 2001)
8	HI + NO <sub>3</sub> → I + HNO <sub>3</sub>	$1.30 \times 10^{-12} \exp(-1829/T)$	(Lancar et al., 1991)
9	HI + O( <sup>3</sup> P) → OH + I	$6.68 \times 10^{-11} \exp(-999/T)$	(Singleton and Cvetanović, 1978)
10	HI + O <sub>2</sub> → I + HO <sub>2</sub>	$3.30 \times 10^{-12} \exp(-11131/T)$	(Shum and Benson, 1983)
11	HOI + H → HI + OH	$1.89 \times 10^{-15} T^{1.49} \exp(1155/T)$	(Xerri et al., 2012)
12	HOI + H → I + H <sub>2</sub> O	$9.96 \times 10^{-16} T^{1.55} \exp(-1576/T)$	(Xerri et al., 2012)
13	HOI + H → IO + H <sub>2</sub>	$1.40 \times 10^{-23} T^{3.66} \exp(-2166/T)$	(Hammaecher et al., 2011)
14	HOI + HNO <sub>2</sub> → INO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	$8.30 \times 10^{-16}$	(Vickis, 1989)
15	HOI + OH → IO + H <sub>2</sub> O	$3.60 \times 10^{-27} T^{4.41} \exp(2395/T)$	(Hammaecher et al., 2011)
16	HOI + I → HI + IO	$3.80 \times 10^{-18} T^{2.29} \exp(-13237/T)$	(Hammaecher et al., 2011)
17	HOI + I → I <sub>2</sub> + OH	$2.61 \times 10^{-16} T^{1.72} \exp(-5283/T)$	(Xerri et al., 2012)
18	HOI + O( <sup>3</sup> P) → IO + OH	$2.81 \times 10^{-27} T^{4.65} \exp(-300/T)$	(Hammaecher et al., 2011)

## Annexe A.2 - Mécanisme de l'iode gazeux inorganique

#	Réaction	Constante de vitesse (s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>3</sup> molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>6</sup> molécule <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Référence bibliographique
19	HOI + O <sub>2</sub> → IO + HO <sub>2</sub>	0.06	(Jenkin et al., 1991)
20	I + H (+M) → HI (+M)	$1.3 \times 10^{-31} (T/298)^{1.87}$	(Lifshitz et al., 2008)
21	I + H <sub>2</sub> → HI + H	$4.52 \times 10^{-10} \exp(-17087/T)$	(Michael et al., 2000)
22	I + H <sub>2</sub> O → HI + OH	$5.20 \times 10^{-17} T^{2.26} \exp(-21780/T)$	(Canneaux et al., 2010)
23	I + H <sub>2</sub> O → HOI + H	$4.20 \times 10^{-18} T^{2.48} \exp(-36462/T)$	(Xerri et al., 2012)
24	I + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → HOI + OH	$3.11 \times 10^{-20} T^{2.95} \exp(-7244/T)$	(Fortin et al., 2018)
25	I + OH → HI + O( <sup>3</sup> P)	$4.70 \times 10^{-20} T^{1.70} \exp(-14922/T)$	(Canneaux et al., 2010)
26	I + OH → IO + H	$2.51 \times 10^{-10} \exp(-32250/T)$	(Garrett and Truhlar, 1979)
27	I + HO <sub>2</sub> → HI + O <sub>2</sub>	$1.47 \times 10^{-11} \exp(-1155/T)$	(Jenkin et al., 1990)
28	I + I (+M) → I <sub>2</sub> (+M)	$k_0 = 1.20 \times 10^{-32}, k_\infty = 2.99 \times 10^{-11}, F_c = 1$	(Hippler et al., 1973)
29	I + I <sub>2</sub> O → I <sub>2</sub> + IO	$3.82 \times 10^{-11}$	(Hippler et al., 1973)
30	I + INO → I <sub>2</sub> + NO	$1.66 \times 10^{-10}$	(Basco and Hunt, 1978)
31	I + INO <sub>2</sub> → I <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	$8.32 \times 10^{-11}$	(van den Bergh and Troe, 1976)
32	I + IO → I <sub>2</sub> O	$1.69 \times 10^{-10}$	(Bloss et al., 2001)
33	I + IONO <sub>2</sub> → I <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub>	$9.10 \times 10^{-11} \exp(-145/T)$	(Kaltsoyannis and Plane, 2008)
34	I + NO (+M) → INO (+M)	$k_0 = 1.80 \times 10^{-32} (T/300)^{-1}, k_\infty = 1.70 \times 10^{-11}, F_c = 0.6$	(van den Bergh and Troe, 1976)
35	I + NO <sub>2</sub> (+M) → INO <sub>2</sub> (+M)	$k_0 = 3.20 \times 10^{-31}, k_\infty = 1.10 \times 10^{-10}, F_c = 0.48$	(Tucceri et al., 2005)
36	I + NO <sub>3</sub> → IO + NO <sub>2</sub>	$1.00 \times 10^{-10}$	(Dillon et al., 2008)
37	I + O <sub>3</sub> → IO + O <sub>2</sub>	$2.10 \times 10^{-11} \exp(-830/T)$	(Atkinson et al., 2007)

## Annexe A.2 - Mécanisme de l'iode gazeux inorganique

#	Réaction	Constante de vitesse (s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>3</sup> molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>6</sup> molécule <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Référence bibliographique
38	I <sub>2</sub> + H → HI + I	$6.59 \times 10^{-10} \exp(-20/T)$	(Lorenz et al., 1979)
39	I <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> → HI + HI	$1.73 \times 10^{-10} \exp(-20457/T)$	(Sullivan, 1959)
40	I <sub>2</sub> + OH → HOI + I	$1.97 \times 10^{-10} \exp(-20/T)$	(IUPAC, 2007)
41	I <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub> → I + IONO <sub>2</sub>	$1.50 \times 10^{-12}$	(Chambers et al., 1992)
42	I <sub>2</sub> + O → I + IO	$1.20 \times 10^{-10}$	(Tucceri et al., 2005)
43	I <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> → IO + OIO → I + IO + O <sub>2</sub>	$7.74 \times 10^{-14} \exp(-2888/T) \times 0.5^b$ $7.74 \times 10^{-14} \exp(-2888/T) \times 0.5^b$	(Vikis and MacFarlane, 1985)
44	I <sub>2</sub> → I + I	$3.32 \times 10^{-11} \exp(-7906/T)$	(O'Neal and Benson, 1962)
45	I <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> → I <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>	$5.0 \times 10^{-16}$	(Gómez Martin et al., 2013)
46	I <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → I + OIO	$1.2 \times 10^{-3}$	(Gómez Martin et al., 2013)
47	I <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → IO + IO	$4.0 \times 10^{-2}$	(Sommariva et al., 2012)
48	I <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + I <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → I <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	$1.40 \times 10^{-12}$	(Gómez Martin et al., 2013)
49	I <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + I <sub>2</sub> O <sub>4</sub> → I <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	$2.70 \times 10^{-11}$	(Gómez Martin et al., 2013)
50	I <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> → I <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	$1.90 \times 10^{-11}$	(Gómez Martin et al., 2013)
51	I <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + O <sub>3</sub> → I <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + O <sub>2</sub>	$1.00 \times 10^{-12}$	(Sommariva et al., 2012)
52	I <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + I <sub>2</sub> O <sub>4</sub> → I <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	$2.7 \times 10^{-10}$	(Gómez Martin et al., 2013)
53	I <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> → I <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	$1.2 \times 10^{-11}$	(Gómez Martin et al., 2013)
54	I <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + IO → I <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	$1.5 \times 10^{-11}$	(Gómez Martin et al., 2013)
55	I <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + O <sub>3</sub> → I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + O <sub>2</sub>	$1.0 \times 10^{-12}$	(Sommariva et al., 2012)

## Annexe A.2 - Mécanisme de l'iode gazeux inorganique

#	Réaction	Constante de vitesse (s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>3</sup> molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>6</sup> molécule <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Référence bibliographique
56	I <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + OIO → I <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	1.5 × 10 <sup>-10</sup>	(Gómez Martin et al., 2013)
57	I <sub>2</sub> O <sub>4</sub> → OIO + OIO	1.20 × 10 <sup>-2</sup>	(Gómez Martin et al., 2013)
58	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> → I <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	7.0 × 10 <sup>-11</sup>	(Gómez Martin et al., 2013)
59	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + OIO → I <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	1.0 × 10 <sup>-13</sup>	(Gómez Martin et al., 2013)
60	I <sub>3</sub> O <sub>5</sub> → I <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + IO	6.2 × 10 <sup>4</sup>	(Gómez Martin et al., 2013)
61	I <sub>3</sub> O <sub>6</sub> → I <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + OIO	3.5 × 10 <sup>4</sup>	(Gómez Martin et al., 2013)
62	I <sub>3</sub> O <sub>7</sub> → I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + OIO	3.7 × 10 <sup>7</sup>	(Gómez Martin et al., 2013)
63	I <sub>4</sub> O <sub>10</sub> → I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.9 × 10 <sup>3</sup>	(Gómez Martin et al., 2013)
64	I <sub>4</sub> O <sub>6</sub> → I <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + I <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.5 × 10 <sup>5</sup>	(Gómez Martin et al., 2013)
65	I <sub>4</sub> O <sub>7</sub> → I <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + I <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.6 × 10 <sup>4</sup>	(Gómez Martin et al., 2013)
66	I <sub>4</sub> O <sub>9</sub> → I <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.8 × 10 <sup>3</sup>	(Gómez Martin et al., 2013)
67	I <sub>4</sub> O <sub>9</sub> → I <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8.7	(Gómez Martin et al., 2013)
68	INO + INO → I <sub>2</sub> + 2 NO	2.9 × 10 <sup>-12</sup> exp(-1323/T)	(Basco and Hunt, 1978)
69	INO (+ M) → I + NO	5.83 × 10 <sup>-13</sup>	(Basco and Hunt, 1978)
70	INO <sub>2</sub> + INO <sub>2</sub> → I <sub>2</sub> + 2 NO <sub>2</sub>	4.70 × 10 <sup>-13</sup> exp(-1672/T)	(Gawler et al., 2003)
71	INO <sub>2</sub> → I + NO <sub>2</sub>	9.93 × 10 <sup>17</sup> exp(-11865/T)	(McFiggans et al., 2010)
72	IO + H <sub>2</sub> → HOI + H	1.1 × 10 <sup>-24</sup> T <sup>4.00</sup> exp(-5270/T)	(Hammaecher et al., 2011)
73	IO + H <sub>2</sub> O → HOI + OH	3.2 × 10 <sup>-27</sup> T <sup>4.54</sup> exp(-7870/T)	(Hammaecher et al., 2011)
74	IO + OH → HO <sub>2</sub> + I	1.0 × 10 <sup>-10</sup>	(Bösch et al., 2003)

## Annexe A.2 - Mécanisme de l'iode gazeux inorganique

#	Réaction	Constante de vitesse (s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>3</sup> molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>6</sup> molécule <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Référence bibliographique
75	IO + HO <sub>2</sub> → HOI + O <sub>2</sub>	$1.40 \times 10^{-11} \exp(540/T)$	(Atkinson et al., 2007)
	IO + IO → I <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	$5.40 \times 10^{-11} \exp(180/T) \times 0.05^c$	
	→ 2 I + O <sub>2</sub>	$5.40 \times 10^{-11} \exp(180/T) \times 0.09^c$	
76	→ I + OIO	$5.40 \times 10^{-11} \exp(180/T) \times 0.45^c$	(Atkinson et al., 2007)
	→ I <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$5.40 \times 10^{-11} \exp(180/T) \times 0.44^c$	
77	IO + NO → I + NO <sub>2</sub>	$7.15 \times 10^{-12} \exp(299/T)$	(Atkinson et al., 2007)
78	IO + NO <sub>2</sub> (+ M) → IONO <sub>2</sub> (+ M)	$k_0 = 7.70 \times 10^{-31} (T/300)^{-5}, k_\infty = 1.50 \times 10^{-11}, F_c = 0.4$	(Daykin and Wine, 1990)
79	IO + NO <sub>3</sub> → OIO + NO <sub>2</sub>	$6.10 \times 10^{-12}$	(Dillon et al., 2008)
80	IO + O( <sup>3</sup> P) → I + O <sub>2</sub>	$1.35 \times 10^{-10}$	(Canosa-Mas et al., 1999)
81	IO + O <sub>3</sub> → OIO + O <sub>2</sub>	$3.60 \times 10^{-16}$	(Dillon et al., 2006)
82	IO + O <sub>3</sub> → I + 2 O <sub>2</sub>	$1.20 \times 10^{-15}$	(Larin et al., 1999)
83	IO + OIO → I <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$1.15 \times 10^{-10}$	(Galvez et al., 2013)
84	IONO <sub>2</sub> → IO + NO	$2.10 \times 10^{15} \exp(-13718/T)$	(Kaltsoyannis and Plane, 2008)
85	OIO + OH (+ M) → HOIO <sub>2</sub> (+ M)	$k_0 = 1.50 \times 10^{-27} (T/300)^{-3.93}, k_\infty = 5.5 \times 10^{-10} \exp(46/T), F_c = 0.3$	(Plane et al., 2006)
86	OIO + NO → IO + NO <sub>2</sub>	$7.60 \times 10^{-13} \exp(606/T)$	(Plane et al., 2006)
87	OIO + OIO → I <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$4.20 \times 10^{-11}$	(Galvez et al., 2013)
88	IO + CO → I + CO <sub>2</sub>	$1.49 \times 10^{-17} T^{1.77} \exp(-5703/T)$	(Khanniche et al., 2016b)
89	I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O → 2 HOIO <sub>2</sub>	$3.61 \times 10^{-22} T^{2.05} \exp(-3886/T)$	(Khanniche et al., 2016a)
90	HOI + NO <sub>3</sub> → IO + HNO <sub>3</sub>	$2.70 \times 10^{-12} (300/T)^{2.66}$	(Saiz-Lopez et al., 2016)

## Annexe A.2 - Mécanisme de l'iode gazeux inorganique

#	Réaction	Constante de vitesse (s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>3</sup> molécule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) ou (cm <sup>6</sup> molécule <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	Référence bibliographique
91	2 HOIO <sub>2</sub> → I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O	$6.73 \times 10^{-27} T^{2.90} \exp(-2948/T)$	(Khanniche et al., 2016a)
92	HOIO <sub>2</sub> + OH → OIO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	$1.76 \times 10^{-22} T^{2.39} \exp(-421/T)$	(Khanniche et al., 2017)

<sup>a</sup> Paramètres cinétiques utilisés dans l'équation de Troe. <sup>b</sup> Rapport de branchement estimé. <sup>c</sup> Rapport de branchement (Gómez Martin et al., 2013).

## Annexe A.2 - Mécanisme de l'iode gazeux inorganique

---

### Références

- Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Rossi, M.J., Troe, J., 2007. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume III—gas phase reactions of inorganic halogens. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 981-1191.
- Basco, N., Hunt, J.E., 1978. The recombination of iodine atoms in the presence of nitric oxide. *Int. J. Chem. Kinet.* 10, 733-743.
- Baulch, D.L., Duxbury, J., Grant, S.J., Montague, D.C., 1981. Evaluated kinetic data for high temperature reactions. Volume 4. Homogeneous gas phase reactions of halogen- and cyanide- containing species. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 10, Suppl. 1.
- Bloss, W.J., Rowley, D.M., Cox, R.A., Jones, R.L., 2001. Kinetics and Products of the IO Self-Reaction. *J. Phys. Chem. A* 105, 7840-7854.
- Bösch, H., Camy-Peyret, C., Chipperfield, M.P., Fitzenberger, R., Harder, H., Platt, U., Pfeilsticker, K., 2003. Upper limits of stratospheric IO and OIO inferred from center-to-limb-darkening-corrected balloon-borne solar occultation visible spectra: Implications for total gaseous iodine and stratospheric ozone. *J. Geophys. Res.* 108, 4455-4473.
- Canneaux, S., Xerri, B., Louis, F., Cantrel, L., 2010. Theoretical Study of the Gas-Phase Reactions of Iodine Atoms ( $^2P_{3/2}$ ) with  $H_2$ ,  $H_2O$ , HI, and OH. *J. Phys. Chem. A* 114, 9270-9288.
- Canosa-Mas, C.E., Flugge, M.L., Shah, D., Vipond, A., Wayne, R.P., 1999. Kinetics of the Reactions of IO with  $HO_2$  and  $O(^3P)$ . *J. Atmos. Chem.* 34, 153-162.
- Chambers, R.M., Heard, A.C., Wayne, R.P., 1992. Inorganic gas-phase reactions of the nitrate radical: iodine + nitrate radical and iodine atom + nitrate radical. *J. Phys. Chem.* 96, 3321-3331.
- Daykin, E.P., Wine, P.H., 1990. Kinetics of the reactions of iodine monoxide radicals with nitric oxide and nitrogen dioxide. *J. Phys. Chem.* 94, 4528-4535.
- Diao, G., Chu, L.T., 2001. A kinetic study of the reaction of  $NO_2$  with HI over the temperature range 278 to 333 K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 1622-1630.
- Dillon, T.J., Tucceri, M.E., Crowley, J.N., 2006. Laser induced fluorescence studies of iodine oxide chemistry Part II. The reactions of IO with  $CH_3O_2$ ,  $CF_3O_2$  and  $O_3$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 5185-5198.
- Dillon, T.J., Tucceri, M.E., Sander, R., Crowley, J.N., 2008. LIF studies of iodine oxide chemistry Part 3. Reactions  $IO + NO_3 \rightarrow OIO + NO_2$ ,  $I + NO_3 \rightarrow IO + NO_2$ , and  $CH_2I$

## Annexe A.2 - Mécanisme de l'iode gazeux inorganique

---

- + O<sub>2</sub> → (products): implications for the chemistry of the marine atmosphere at night. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 1540-1554.
- Fortin, C., Khanniche, S., Khiri, D., Fèvre-Nollet, V., Lebègue, P., Cousin, F., Černušák, I., Louis, F., 2018. Reactivity of Hydrogen Peroxide with Br and I Atoms. *J. Phys. Chem. A* 122, 1053-1063.
- Galvez, O., Gómez Martin, J.C., Gomez, P.C., Saiz-Lopez, A., Pacios, L.F., 2013. A theoretical study on the formation of iodine oxide aggregates and monohydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 15572-15583.
- Garrett, B.C., Truhlar, D.G., 1979. Generalized transition state theory. Classical mechanical theory and applications to collinear reactions of hydrogen molecules. *J. Phys. Chem.* 83, 1052-1079.
- Gawler, K.S., Boakes, G., Rowley, D.M., 2003. Kinetic studies of the gas phase IONO<sub>2</sub> self-reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 3632-3637.
- Gómez Martin, J.C., Galvez, O., Baeza-Romero, M.T., Ingham, T., Plane, J.M.C., Blitz, M.A., 2013. On the mechanism of iodine oxide particle formation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 15612-15622.
- Hammaecher, C., Canneaux, S., Louis, F., Cantrel, L., 2011. A Theoretical Study of the H-Abstraction Reactions from HOI by Moist Air Radiolytic Products (H, OH, and O (<sup>3</sup>P)) and Iodine Atoms (<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>). *J. Phys. Chem. A* 115, 6664-6674.
- Hippler, H., Luther, K., Troe, J., 1973. Untersuchung der Rekombination von Jodatomen in stark komprimierten Gasen und in Flüssigkeiten. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 77, 1104-1114.
- IUPAC, 2007, Task Group on Atmospheric Chemical Kinetic Data Evaluation, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>
- Jenkin, M.E., Cox, R.A., Hayman, G.D., 1991. Kinetics of the reaction of IO radicals with HO<sub>2</sub> radicals at 298 K. *Chem. Phys. Lett.* 177, 272-278.
- Jenkin, M.E., Cox, R.A., Mellouki, A., Le Bras, G., Poulet, G., 1990. Kinetics of the reaction of iodine atoms with hydroperoxy radicals. *J. Phys. Chem.* 94, 2927-2934.
- Kaltsoyannis, N., Plane, J.M.C., 2008. Quantum chemical calculations on a selection of iodine-containing species (IO, OIO, IONO<sub>2</sub>, (IO)<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, I<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and I<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) of importance in the atmosphere. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10, 1723-1733.
- Khanniche, S., Louis, F., Cantrel, L., Černušák, I., 2016a. Computational study of the I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O = 2 HOIO<sub>2</sub> gas-phase reaction. *Chem. Phys. Lett.* 662, 114-119.

## Annexe A.2 - Mécanisme de l'iode gazeux inorganique

---

- Khanniche, S., Louis, F., Cantrel, L., Černušák, I., 2016b. A Density Functional Theory and ab Initio Investigation of the Oxidation Reaction of CO by IO Radicals. *J. Phys. Chem. A* 120, 1737-1749.
- Khanniche, S., Louis, F., Cantrel, L., Černušák, I., 2017. Investigation of the Reaction Mechanism and Kinetics of Iodic Acid with OH Radical Using Quantum Chemistry. *ACS Earth Space Chem.* 1, 227-235.
- Lancar, I.T., Mellouki, A., Poulet, G., 1991. Kinetics of the reactions of hydrogen iodide with hydroxyl and nitrate radicals. *Chem. Phys. Lett.* 177, 554-558.
- Larin, I.K., Nevovhai, D.V., Spasskii, A.I., Trofimova, E.F.M., Turkin, L.E., 1999. *Kinet. Catal.* 40, 487.
- Lifshitz, A., Tamburu, C., Dubnikova, F., 2008. Reactions of 1-naphthyl radicals with ethylene. Single pulse shock tube experiments, quantum chemical, transition state theory, and multiwell calculations. *J. Phys. Chem. A* 112, 925-933.
- Lorenz, K., Wagner, H.G., Zellner, R., 1979. Rate measurements for the reactions  $H + I_2 \rightarrow HI + I$  and  $H + HI \rightarrow H_2 + I$  by Lyman- $\alpha$ -fluorescence. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83, 556-560.
- McFiggans, G., Bale, C.S.E., Ball, S.M., Beames, J.M., Bloss, W.J., Carpenter, L.J., Dorsey, J., Dunk, R., Flynn, M.J., Furneaux, K.L., Gallagher, M.W., Heard, D.E., Hollingsworth, A.M., Hornsby, K., Ingham, T., Jones, C.E., Jones, R.L., Kramer, L.J., Langridge, J.M., Leblanc, C., LeCrane, J.P., Lee, J.D., Leigh, R.J., Longley, I., Mahajan, A.S., Monks, P.S., Oetjen, H., Orr-Ewing, A.J., Plane, J.M.C., Potin, P., Shillings, A.J.L., Thomas, F., von Glasow, R., Wada, R., Whalley, L.K., Whitehead, J.D., 2010. Iodine-mediated coastal particle formation: an overview of the Reactive Halogens in the Marine Boundary Layer (RHAMBLE) Roscoff coastal study. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 2975-2999.
- Michael, J.V., Kumaran, S.S., Su, M.C., Lim, K.P., 2000. Thermal rate constants over thirty orders of magnitude for the  $I+H_2$  reaction. *Chem. Phys. Lett.* 319, 99-106.
- O'Neal, H.E., Benson, S.W., 1962. Kinetics of the Reaction between Acetyl Iodide and HI and the Heat of Formation of the Acetyl Radical. *J. Chem. Phys.* 37, 540-543.
- Plane, J.M.C., Joseph, D.M., Allan, B.J., Ashworth, S.H., Francisco, J.S., 2006. An Experimental and Theoretical Study of the Reactions  $OIO + NO$  and  $OIO + OH$ . *J. Phys. Chem. A* 110, 93-100.

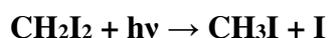
## Annexe A.2 - Mécanisme de l'iode gazeux inorganique

---

- Saiz-Lopez, A., Plane, J.M.C., Cuevas, C.A., Mahajan, A.S., Lamarque, J.F., Kinnison, D.E., 2016. Nighttime atmospheric chemistry of iodine. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 15593-15604.
- Shum, L.G.S., Benson, S.W., 1983. The oxidation of HI at low temperatures and the heat of formation of HO<sub>2</sub>. *Int. J. Chem. Kinet.* 15, 323-339.
- Singleton, D.L., Cvetanović, R.J., 1978. Temperature dependence of rate constants for the reactions of oxygen atoms, O(<sup>3</sup>P), with HBr and HI. *Can. J. Chem.* 56, 2934-2939.
- Sommariva, R., Bloss, W.J., von Glasow, R., 2012. Uncertainties in gas-phase atmospheric iodine chemistry. *Atmos. Environ.* 57, 219-232.
- Sullivan, J.H., 1959. Rates of Reaction of Hydrogen with Iodine. *J. Chem. Phys.* 30, 1292-1300.
- Tucceri, M.E., Dillon, T.J., Crowley, J.N., 2005. A laser photolysis-resonance fluorescence study of the reactions:  $I + O_3 \rightarrow IO + O_2$ ,  $O + I_2 \rightarrow IO + I$ , and  $I + NO_2 + M \rightarrow INO_2 + M$  at 298 K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 1657-1663.
- Umamoto, H., Nakagawa, S., Tsunashima, S., Sato, S., 1988. The reaction of H+HI and its isotopic variants. *Chem. Phys.* 124, 259-263.
- van den Bergh, H., Troe, J., 1976. Kinetic and thermodynamic properties of INO and INO<sub>2</sub> intermediate complexes in iodine recombination. *J. Chem. Phys.* 64, 736-742.
- Vickis, A.C., 1989. Proceedings of the OECD/NEA sponsored Second CSNI Workshop on Iodine Chemistry in Reactor Safety, 1988, Available as Atomic Energy of Canada Limited Report AECL-9923 or CSNI-149, Toronto, Canada, pp. 1-329.
- Vikis, A.C., MacFarlane, R., 1985. Reaction of iodine with ozone in the gas phase. *J. Phys. Chem.* 89, 812-815.
- Xerri, B., Canneaux, S., Louis, F., Trincal, J., Cousin, F., Badawi, M., Cantrel, L., 2012. Ab initio calculations and iodine kinetic modeling in the reactor coolant system of a pressurized water reactor in case of severe nuclear accident. *Comp. Theor. Chem.* 990, 194-208.

## Annexe A.3 - Sections efficaces et rendements quantiques des réactions de photolyse des composés organiques iodés

Les constantes de photolyse présentées dans cette annexe ont été calculées au zénith par ciel clair, début Août pour une latitude de 51°N.

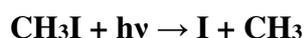


$$J = 7,29.10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

**R1**

$\lambda$ (nm)	$\sigma$ (cm <sup>2</sup> )	$\phi$	$\lambda$ (nm)	$\sigma$ (cm <sup>2</sup> )	$\phi$
290	3,81.10 <sup>-18</sup>	0,31	340	8,33.10 <sup>-19</sup>	1,00
295	3,72.10 <sup>-18</sup>	0,30	345	5,37.10 <sup>-19</sup>	1,00
300	3,57.10 <sup>-18</sup>	0,28	350	3,26.10 <sup>-19</sup>	1,00
305	3,39.10 <sup>-18</sup>	0,26	355	1,92.10 <sup>-19</sup>	1,00
310	3,14.10 <sup>-18</sup>	0,24	360	1,09.10 <sup>-19</sup>	1,00
315	2,80.10 <sup>-17</sup>	1,00	365	6,05.10 <sup>-20</sup>	1,00
320	2,44.10 <sup>-18</sup>	1,00	370	3,45.10 <sup>-20</sup>	1,00
325	2,03.10 <sup>-18</sup>	1,00	375	1,93.10 <sup>-20</sup>	1,00
330	1,62.10 <sup>-18</sup>	1,00	380	1,17.10 <sup>-20</sup>	1,00
335	1,21.10 <sup>-18</sup>	1,00	385	7,69.10 <sup>-21</sup>	1,00

Valeurs recommandées par (Burkholder et al., 2015). Sections efficaces (Roehl et al., 1997) entre 205 nm et 215 nm, moyenne des sections efficaces de (Roehl et al., 1997) et (Mössinger et al., 1998) entre 220 nm et 380 nm, section efficaces de (Mössinger et al., 1998) à 285 nm. Rendements quantiques (Pence et al., 1981).



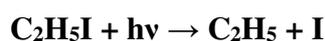
$$J = 5,80.10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

**R2**

$\lambda$ (nm)	$\sigma$ (cm <sup>2</sup> )	$\phi$	$\lambda$ (nm)	$\sigma$ (cm <sup>2</sup> )	$\phi$
290	8,04.10 <sup>-20</sup>	1,00	330	6,84.10 <sup>-22</sup>	1,00
295	4,00.10 <sup>-20</sup>	1,00	335	3,88.10 <sup>-22</sup>	1,00
300	2,06.10 <sup>-20</sup>	1,00	340	2,12.10 <sup>-22</sup>	1,00
305	1,10.10 <sup>-20</sup>	1,00	345	1,14.10 <sup>-22</sup>	1,00
310	6,21.10 <sup>-21</sup>	1,00	350	6,09.10 <sup>-23</sup>	1,00
315	3,59.10 <sup>-21</sup>	1,00	355	3,20.10 <sup>-23</sup>	1,00
320	2,21.10 <sup>-21</sup>	1,00	360	1,90.10 <sup>-23</sup>	1,00
325	1,26.10 <sup>-21</sup>	1,00	365	9,00.10 <sup>-24</sup>	1,00

Valeurs recommandées par (Burkholder et al., 2015). Moyenne des sections efficaces de (Jenkin et al., 1993), (Fahr et al., 1995), et (Roehl et al., 1997) entre 210 nm et 230 nm, moyenne des sections efficaces de (Jenkin et al., 1993), (Fahr et al., 1995), (Roehl et al., 1997), et (Rattigan et al., 1997) entre 235 nm et 330 nm, moyenne des sections efficaces de (Fahr et al., 1995), (Rattigan et al., 1997) et (Roehl et al., 1997) entre 335 nm et 350 nm, sections efficaces de (Rattigan et al., 1997) entre 355 nm et 365 nm.

## Annexe A.3 - Sections efficaces et rendements quantiques des réactions de photolyse des composés organiques iodés



$$J = 6,62 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

**R3**

$\lambda$ (nm)	$\sigma$ (cm <sup>2</sup> )	$\phi$	$\lambda$ (nm)	$\sigma$ (cm <sup>2</sup> )	$\phi$
290	$1,03 \cdot 10^{-19}$	1,00	325	$1,27 \cdot 10^{-21}$	1,00
295	$5,38 \cdot 10^{-20}$	1,00	330	$7,43 \cdot 10^{-22}$	1,00
300	$2,78 \cdot 10^{-20}$	1,00	335	$4,03 \cdot 10^{-22}$	1,00
305	$1,44 \cdot 10^{-20}$	1,00	340	$2,46 \cdot 10^{-22}$	1,00
310	$7,77 \cdot 10^{-21}$	1,00	345	$1,33 \cdot 10^{-22}$	1,00
315	$4,16 \cdot 10^{-21}$	1,00	350	$8,40 \cdot 10^{-23}$	1,00
320	$2,27 \cdot 10^{-21}$	1,00	355	$4,88 \cdot 10^{-23}$	1,00

Valeurs recommandées par (Burkholder et al., 2015). Sections efficaces de (Roehl et al., 1997) entre 205 et 230 nm, moyenne des sections efficaces de (Roehl et al., 1997) et (Rattigan et al., 1997) entre 235 et 355 nm.

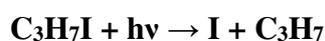


$$J = 2,66 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

**R4**

$\lambda$ (nm)	$\sigma$ (cm <sup>2</sup> )	$\phi$	$\lambda$ (nm)	$\sigma$ (cm <sup>2</sup> )	$\phi$
220	$3,04 \cdot 10^{-18}$	1,00	285	$3,52 \cdot 10^{-18}$	1,00
225	$2,40 \cdot 10^{-18}$	1,00	290	$3,74 \cdot 10^{-18}$	1,00
230	$1,81 \cdot 10^{-18}$	1,00	295	$3,66 \cdot 10^{-18}$	1,00
235	$1,44 \cdot 10^{-18}$	1,00	300	$3,39 \cdot 10^{-18}$	1,00
240	$1,38 \cdot 10^{-18}$	1,00	305	$3,05 \cdot 10^{-18}$	1,00
245	$1,51 \cdot 10^{-18}$	1,00	310	$2,73 \cdot 10^{-18}$	1,00
250	$1,57 \cdot 10^{-18}$	1,00	315	$2,47 \cdot 10^{-18}$	1,00
255	$1,43 \cdot 10^{-18}$	1,00	320	$2,22 \cdot 10^{-18}$	1,00
260	$1,33 \cdot 10^{-18}$	1,00	325	$2,01 \cdot 10^{-18}$	1,00
265	$1,45 \cdot 10^{-18}$	1,00	330	$1,75 \cdot 10^{-18}$	1,00
270	$1,83 \cdot 10^{-18}$	1,00	335	$1,38 \cdot 10^{-18}$	1,00
275	$2,43 \cdot 10^{-18}$	1,00	340	$1,07 \cdot 10^{-18}$	1,00
280	$3,04 \cdot 10^{-18}$	1,00			

Valeurs recommandées par (Burkholder et al., 2015). Sections efficaces de (Schmitt and Comes, 1980).



$$J = 2,61 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

**R5**

$\lambda$ (nm)	$\sigma$ (cm <sup>2</sup> )	$\phi$	$\lambda$ (nm)	$\sigma$ (cm <sup>2</sup> )	$\phi$
290	$3,26 \cdot 10^{-19}$	1,00	340	$6,88 \cdot 10^{-22}$	1,00
295	$1,82 \cdot 10^{-19}$	1,00	345	$4,02 \cdot 10^{-22}$	1,00
300	$9,20 \cdot 10^{-19}$	1,00	350	$2,53 \cdot 10^{-22}$	1,00
305	$5,36 \cdot 10^{-20}$	1,00	355	$1,50 \cdot 10^{-22}$	1,00
310	$2,99 \cdot 10^{-20}$	1,00	360	$1,05 \cdot 10^{-22}$	1,00
315	$1,62 \cdot 10^{-20}$	1,00	365	$6,66 \cdot 10^{-23}$	1,00
320	$9,28 \cdot 10^{-21}$	1,00	370	$4,79 \cdot 10^{-23}$	1,00
325	$5,25 \cdot 10^{-21}$	1,00	375	$5,35 \cdot 10^{-23}$	1,00
330	$3,12 \cdot 10^{-21}$	1,00	380	$5,30 \cdot 10^{-23}$	1,00
335	$1,78 \cdot 10^{-21}$	1,00			

Valeurs recommandées par (Burkholder et al., 2015). Somme des paramètres photolytiques de  $\text{CH}_2\text{ICH}_2\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_3\text{CHICH}_3$ . Sections efficaces de (Roehl et al., 1997)

## Annexe A.3 - Sections efficaces et rendements quantiques des réactions de photolyse des composés organiques iodés



$$J = 1,88 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

**R6**

λ (nm)	σ (cm <sup>2</sup> )	φ	λ (nm)	σ (cm <sup>2</sup> )	φ
235	2,85.10 <sup>-19</sup>	1,00	275	1,86.10 <sup>-18</sup>	1,00
240	4,25.10 <sup>-19</sup>	1,00	280	1,50.10 <sup>-18</sup>	1,00
245	6,48.10 <sup>-19</sup>	1,00	285	1,16.10 <sup>-18</sup>	1,00
250	9,80.10 <sup>-19</sup>	1,00	290	8,30.10 <sup>-19</sup>	1,00
255	1,40.10 <sup>-18</sup>	1,00	295	5,40.10 <sup>-19</sup>	1,00
260	1,80.10 <sup>-18</sup>	1,00	300	3,40.10 <sup>-19</sup>	1,00
265	2,09.10 <sup>-18</sup>	1,00	305	2,15.10 <sup>-19</sup>	1,00
270	2,11.10 <sup>-18</sup>	1,00	310	1,40.10 <sup>-19</sup>	1,00

Valeurs recommandées par (Burkholder et al., 2015). Valeur efficace de (Phillips et al., 1992), rendement quantique de (Kim et al., 1997).

### Références

- Burkholder, J.B., Sander, R., Abbatt, J.P.D., Barker, J.R., Huie, R.E., Kolb, C.E., Kurylo, M.J., Orkin, V.L., Wilmouth, D.M., Wine, P.H., 2015. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. JPL Publication 15-10, Pasadena.
- Fahr, A., Nayak, A.K., Kurylo, M.J., 1995. The ultraviolet absorption cross sections of CH<sub>3</sub>I temperature dependent gas and liquid phase measurements. Chem. Phys. 197, 195-203.
- Kim, Y.S., Kang, W.K., Kim, D.-C., Jung, K.-H., 1997. Photodissociation of tert-Butyl Iodide at 277 and 304 nm: Evidence for Direct and Indirect Dissociation in A-Band Photolysis of Alkyl Iodide. J. Phys. Chem. A 101, 7576-7581.
- Mössinger, J.C., Shallcross, D.E., Cox, R.A., 1998. UV-VIS absorption cross-sections and atmospheric lifetimes of CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> and CH<sub>2</sub>BrI. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 94, 1391-1396.
- Pence, W.H., Baughcum, S.L., Leone, S.R., 1981. Laser UV photofragmentation of halogenated molecules. Selective bond dissociation and wavelength-specific quantum yields for excited iodine (<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) and bromine (<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) atoms. J. Phys. Chem. 85, 3844-3851.
- Phillips, D.L., Myers, A.B., Valentini, J.J., 1992. Investigation of solvation effects on short-time photodissociation dynamics of alkyl iodides. J. Phys. Chem. 96, 2039-2044.
- Rattigan, O.V., Shallcross, D.E., Cox, R.A., 1997. UV absorption cross-sections and atmospheric photolysis rates of CF<sub>3</sub>I, CH<sub>3</sub>I, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I and CH<sub>2</sub>ICl. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93, 2839-2846.
- Roehl, C.M., Burkholder, J.B., Moortgat, G.K., Ravishankara, A.R., Crutzen, P.J., 1997. Temperature dependence of UV absorption cross sections and atmospheric implications of several alkyl iodides. J. Geophys. Res. 102, 12819-12829.
- Schmitt, G., Comes, F.J., 1980. Photolysis of CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> and 1,1-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>I<sub>2</sub> at 300 nm. Journal of Photochemistry 14, 107-123.

## Annexe A.4 - Sections efficaces et rendements quantiques des réactions de photolyse des composés inorganiques iodés

Les constantes de photolyse présentées dans cette annexe ont été calculées au zénith par ciel clair, début Août pour une latitude de 51°N.

<b>I<sub>2</sub> + hv → I + I</b>			<b>J = 6,24.10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup></b>			<b>R1</b>
λ (nm)	σ (cm <sup>2</sup> )	φ	λ (nm)	σ (cm <sup>2</sup> )	φ	
185	1,85.10 <sup>-17</sup>	1	395	1,11.10 <sup>-20</sup>	1	
190	2,01.10 <sup>-17</sup>	1	400	2,93.10 <sup>-20</sup>	1	
195	1,23.10 <sup>-17</sup>	1	405	3,89.10 <sup>-20</sup>	1	
200	7,32.10 <sup>-18</sup>	1	410	4,43.10 <sup>-20</sup>	1	
205	5,19.10 <sup>-18</sup>	1	415	5,44.10 <sup>-20</sup>	1	
210	4,18.10 <sup>-18</sup>	1	420	5,96.10 <sup>-20</sup>	1	
215	3,52.10 <sup>-18</sup>	1	425	8,32.10 <sup>-20</sup>	1	
220	3,02.10 <sup>-18</sup>	1	430	1,35.10 <sup>-19</sup>	1	
225	2,60.10 <sup>-18</sup>	1	435	1,57.10 <sup>-19</sup>	1	
230	2,25.10 <sup>-18</sup>	1	440	2,03.10 <sup>-19</sup>	1	
235	1,97.10 <sup>-18</sup>	1	445	2,58.10 <sup>-19</sup>	1	
240	1,69.10 <sup>-18</sup>	1	450	3,33.10 <sup>-19</sup>	1	
245	1,47.10 <sup>-18</sup>	1	455	4,40.10 <sup>-19</sup>	1	
250	1,28.10 <sup>-18</sup>	1	460	5,71.10 <sup>-19</sup>	1	
255	1,10.10 <sup>-18</sup>	1	465	7,22.10 <sup>-19</sup>	1	
260	9,71.10 <sup>-19</sup>	1	470	8,97.10 <sup>-19</sup>	1	
265	8,42.10 <sup>-19</sup>	1	475	1,09.10 <sup>-18</sup>	1	
270	7,29.10 <sup>-19</sup>	1	480	1,31.10 <sup>-18</sup>	1	
275	6,31.10 <sup>-19</sup>	1	485	1,55.10 <sup>-18</sup>	1	
280	5,44.10 <sup>-19</sup>	1	490	1,79.10 <sup>-18</sup>	1	
285	4,59.10 <sup>-19</sup>	1	495	2,04.10 <sup>-18</sup>	1	
290	3,89.10 <sup>-19</sup>	1	500	2,28.10 <sup>-18</sup>	0,93	
295	3,24.10 <sup>-19</sup>	1	505	2,54.10 <sup>-18</sup>	0,82	
300	2,74.10 <sup>-19</sup>	1	510	2,77.10 <sup>-18</sup>	0,7	
305	2,31.10 <sup>-19</sup>	1	515	2,97.10 <sup>-18</sup>	0,62	
310	1,81.10 <sup>-19</sup>	1	520	3,09.10 <sup>-18</sup>	0,64	
315	1,51.10 <sup>-19</sup>	1	525	3,19.10 <sup>-18</sup>	0,66	
320	1,22.10 <sup>-19</sup>	1	530	3,26.10 <sup>-18</sup>	0,68	
325	1,05.10 <sup>-19</sup>	1	535	3,20.10 <sup>-18</sup>	0,69	
330	7,79.10 <sup>-20</sup>	1	540	3,06.10 <sup>-18</sup>	0,71	
335	6,18.10 <sup>-20</sup>	1	545	2,81.10 <sup>-18</sup>	0,72	
340	4,71.10 <sup>-20</sup>	1	550	2,65.10 <sup>-18</sup>	0,7	
345	4,08.10 <sup>-20</sup>	1	555	2,37.10 <sup>-18</sup>	0,69	
350	2,58.10 <sup>-20</sup>	1	560	1,91.10 <sup>-18</sup>	0,67	
355	1,94.10 <sup>-20</sup>	1	565	1,55.10 <sup>-18</sup>	0,63	
360	1,24.10 <sup>-20</sup>	1	570	1,30.10 <sup>-18</sup>	0,59	
365	1,02.10 <sup>-20</sup>	1	575	9,66.10 <sup>-19</sup>	0,53	
370	6,59.10 <sup>-21</sup>	1	580	9,27.10 <sup>-19</sup>	0,46	
375	8,23.10 <sup>-21</sup>	1	585	7,41.10 <sup>-19</sup>	0,4	
380	1,14.10 <sup>-20</sup>	1	590	6,58.10 <sup>-19</sup>	0,33	
385	1,01.10 <sup>-20</sup>	1	595	5,94.10 <sup>-19</sup>	0,35	
390	9,25.10 <sup>-21</sup>	1	600	4,74.10 <sup>-19</sup>	0,54	

Valeurs recommandées par (Burkholder et al., 2015). Sections efficaces de (Saiz-Lopez et al., 2004). Rendements quantique de (Brewer and Tellinghuisen, 1972).

## Annexe A.4 - Sections efficaces et rendements quantiques des réactions de photolyse des composés inorganiques iodés

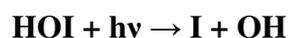


**J = 8,20.10<sup>-6</sup> s<sup>-1</sup>**

**R2**

$\lambda$ (nm)	$\sigma$ (cm <sup>2</sup> )	$\phi$	$\lambda$ (nm)	$\sigma$ (cm <sup>2</sup> )	$\phi$
300	2,30.10 <sup>-20</sup>	1	321	3,00.10 <sup>-21</sup>	1
301	2,09.10 <sup>-20</sup>	1	322	2,72.10 <sup>-21</sup>	1
302	1,90.10 <sup>-20</sup>	1	323	2,47.10 <sup>-21</sup>	1
303	1,72.10 <sup>-20</sup>	1	324	2,24.10 <sup>-21</sup>	1
304	1,56.10 <sup>-20</sup>	1	325	2,04.10 <sup>-21</sup>	1
305	1,42.10 <sup>-20</sup>	1	326	1,85.10 <sup>-21</sup>	1
306	1,29.10 <sup>-20</sup>	1	327	1,68.10 <sup>-21</sup>	1
307	1,17.10 <sup>-20</sup>	1	328	1,52.10 <sup>-21</sup>	1
308	1,06.10 <sup>-20</sup>	1	329	1,38.10 <sup>-21</sup>	1
309	9,61.10 <sup>-21</sup>	1	330	1,25.10 <sup>-21</sup>	1
310	8,72.10 <sup>-21</sup>	1	331	1,14.10 <sup>-21</sup>	1
311	7,92.10 <sup>-21</sup>	1	332	1,03.10 <sup>-21</sup>	1
312	7,19.10 <sup>-21</sup>	1	333	9,37.10 <sup>-22</sup>	1
313	6,52.10 <sup>-21</sup>	1	334	8,51.10 <sup>-22</sup>	1
314	5,92.10 <sup>-21</sup>	1	335	7,72.10 <sup>-22</sup>	1
315	5,37.10 <sup>-21</sup>	1	336	7,01.10 <sup>-22</sup>	1
316	4,88.10 <sup>-21</sup>	1	337	6,36.10 <sup>-22</sup>	1
317	4,42.10 <sup>-21</sup>	1	338	5,77.10 <sup>-22</sup>	1
318	4,02.10 <sup>-21</sup>	1	339	5,24.10 <sup>-22</sup>	1
319	3,64.10 <sup>-21</sup>	1	340	4,75.10 <sup>-22</sup>	1
320	3,31.10 <sup>-21</sup>	1			

Valeurs recommandées par (Burkholder et al., 2015). Sections efficaces de (Campuzano-Jost and Crowley, 1999). Rendements quantique de (Martin and Willard, 1964).



**J = 3,29.10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>**

**R3**

$\lambda$ (nm)	$\sigma$ (cm <sup>2</sup> )	$\phi$	$\lambda$ (nm)	$\sigma$ (cm <sup>2</sup> )	$\phi$
280	7,70.10 <sup>-22</sup>	1	382	1,97.10 <sup>-19</sup>	1
282	1,21.10 <sup>-21</sup>	1	384	2,08.10 <sup>-19</sup>	1
284	1,86.10 <sup>-21</sup>	1	386	2,21.10 <sup>-19</sup>	1
286	2,81.10 <sup>-21</sup>	1	388	2,34.10 <sup>-19</sup>	1
288	4,17.10 <sup>-21</sup>	1	390	2,48.10 <sup>-19</sup>	1
290	6,08.10 <sup>-21</sup>	1	392	2,61.10 <sup>-19</sup>	1
292	8,67.10 <sup>-21</sup>	1	394	2,73.10 <sup>-19</sup>	1
294	1,22.10 <sup>-20</sup>	1	396	2,84.10 <sup>-19</sup>	1
296	1,68.10 <sup>-20</sup>	1	398	2,94.10 <sup>-19</sup>	1
298	2,27.10 <sup>-20</sup>	1	400	3,01.10 <sup>-19</sup>	1
300	3,02.10 <sup>-20</sup>	1	402	3,06.10 <sup>-19</sup>	1
302	3,95.10 <sup>-20</sup>	1	404	3,09.10 <sup>-19</sup>	1
304	5,09.10 <sup>-20</sup>	1	406	3,09.10 <sup>-19</sup>	1
306	6,44.10 <sup>-20</sup>	1	408	3,07.10 <sup>-19</sup>	1
308	8,03.10 <sup>-20</sup>	1	410	3,02.10 <sup>-19</sup>	1
310	9,85.10 <sup>-20</sup>	1	412	2,95.10 <sup>-19</sup>	1
312	1,19.10 <sup>-19</sup>	1	414	2,85.10 <sup>-19</sup>	1
314	1,42.10 <sup>-19</sup>	1	416	2,74.10 <sup>-19</sup>	1
316	1,66.10 <sup>-19</sup>	1	418	2,61.10 <sup>-19</sup>	1

## Annexe A.4 - Sections efficaces et rendements quantiques des réactions de photolyse des composés inorganiques iodés

318	$1,92 \cdot 10^{-19}$	1	420	$2,47 \cdot 10^{-19}$	1
320	$2,19 \cdot 10^{-19}$	1	422	$2,31 \cdot 10^{-19}$	1
322	$2,46 \cdot 10^{-19}$	1	424	$2,15 \cdot 10^{-19}$	1
324	$2,73 \cdot 10^{-19}$	1	426	$1,99 \cdot 10^{-19}$	1
326	$2,99 \cdot 10^{-19}$	1	428	$1,82 \cdot 10^{-19}$	1
328	$3,22 \cdot 10^{-19}$	1	430	$1,66 \cdot 10^{-19}$	1
330	$3,43 \cdot 10^{-19}$	1	432	$1,50 \cdot 10^{-19}$	1
332	$3,61 \cdot 10^{-19}$	1	434	$1,34 \cdot 10^{-19}$	1
334	$3,76 \cdot 10^{-19}$	1	436	$1,19 \cdot 10^{-19}$	1
336	$3,85 \cdot 10^{-19}$	1	438	$1,06 \cdot 10^{-19}$	1
338	$3,91 \cdot 10^{-19}$	1	440	$9,3 \cdot 10^{-20}$	1
340	$3,92 \cdot 10^{-19}$	1	442	$8,1 \cdot 10^{-20}$	1
342	$3,89 \cdot 10^{-19}$	1	444	$7,03 \cdot 10^{-20}$	1
344	$3,82 \cdot 10^{-19}$	1	446	$6,05 \cdot 10^{-20}$	1
346	$3,71 \cdot 10^{-19}$	1	448	$5,17 \cdot 10^{-20}$	1
348	$3,56 \cdot 10^{-19}$	1	450	$4,40 \cdot 10^{-20}$	1
350	$3,39 \cdot 10^{-19}$	1	452	$3,72 \cdot 10^{-20}$	1
352	$3,2 \cdot 10^{-19}$	1	454	$3,13 \cdot 10^{-20}$	1
354	$3,01 \cdot 10^{-19}$	1	456	$2,61 \cdot 10^{-20}$	1
356	$2,8 \cdot 10^{-19}$	1	458	$2,17 \cdot 10^{-20}$	1
358	$2,6 \cdot 10^{-19}$	1	460	$1,79 \cdot 10^{-20}$	1
360	$2,41 \cdot 10^{-19}$	1	462	$1,47 \cdot 10^{-20}$	1
362	$2,24 \cdot 10^{-19}$	1	464	$1,20 \cdot 10^{-20}$	1
364	$2,08 \cdot 10^{-19}$	1	466	$9,73 \cdot 10^{-21}$	1
366	$1,95 \cdot 10^{-19}$	1	468	$7,85 \cdot 10^{-21}$	1
368	$1,85 \cdot 10^{-19}$	1	470	$6,32 \cdot 10^{-21}$	1
370	$1,78 \cdot 10^{-19}$	1	472	$5,05 \cdot 10^{-21}$	1
372	$1,74 \cdot 10^{-19}$	1	474	$4,02 \cdot 10^{-21}$	1
374	$1,73 \cdot 10^{-19}$	1	476	$3,18 \cdot 10^{-21}$	1
376	$1,75 \cdot 10^{-19}$	1	478	$2,50 \cdot 10^{-21}$	1
378	$1,80 \cdot 10^{-19}$	1	480	$1,96 \cdot 10^{-21}$	1
380	$1,88 \cdot 10^{-19}$	1			

Valeurs recommandées par (Burkholder et al., 2015). Moyenne des sections efficaces de (Bauer et al., 1998) et de (Rowley et al., 1999). Rendements quantique de (Bauer et al., 1998).

## Annexe A.4 - Sections efficaces et rendements quantiques des réactions de photolyse des composés inorganiques iodés



**J = 2,76.10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>**

**R4**

λ (nm)	σ (cm <sup>2</sup> )	φ	λ (nm)	σ (cm <sup>2</sup> )	φ
223	2,25.10 <sup>-18</sup>	1	360	4,50.10 <sup>-19</sup>	1
230	1,69.10 <sup>-17</sup>	1	370	5,90.10 <sup>-19</sup>	1
235	5,64.10 <sup>-17</sup>	1	380	6,50.10 <sup>-19</sup>	1
238	6,85.10 <sup>-17</sup>	1	390	7,80.10 <sup>-19</sup>	1
245	6,00.10 <sup>-17</sup>	1	400	9,20.10 <sup>-19</sup>	1
251	4,88.10 <sup>-17</sup>	1	410	1,10.10 <sup>-18</sup>	1
260	2,27.10 <sup>-17</sup>	1	420	1,00.10 <sup>-18</sup>	1
270	1,04.10 <sup>-17</sup>	1	430	9,40.10 <sup>-19</sup>	1
280	5,00.10 <sup>-17</sup>	1	440	8,00.10 <sup>-19</sup>	1
290	1,87.10 <sup>-18</sup>	1	450	6,00.10 <sup>-19</sup>	1
300	9,20.10 <sup>-19</sup>	1	460	4,00.10 <sup>-19</sup>	1
310	4,10.10 <sup>-19</sup>	1			

Valeurs recommandées par (Burkholder et al., 2015). Moyenne des sections efficaces de (Basco and Hunt, 1978) et (Forte et al., 1981) entre 223 et 290 nm, sections efficaces de (Basco and Hunt, 1978) à 300, 310, 360 nm et entre 370 et 400 nm, moyenne des sections efficaces de (van den Bergh and Troe, 1976), (Basco and Hunt, 1978), et (Forte et al., 1981) pour les longueurs d'ondes supérieures à 400 nm.



**J = 1,20.10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>**

**R5**

λ (nm)	σ (cm <sup>2</sup> )	φ	λ (nm)	σ (cm <sup>2</sup> )	φ
210	2,36.10 <sup>-18</sup>	1	300	3,73.10 <sup>-19</sup>	1
215	1,87.10 <sup>-18</sup>	1	305	3,08.10 <sup>-19</sup>	1
220	1,96.10 <sup>-18</sup>	1	310	2,47.10 <sup>-19</sup>	1
225	2,79.10 <sup>-18</sup>	1	315	2,51.10 <sup>-19</sup>	1
230	3,47.10 <sup>-18</sup>	1	320	2,75.10 <sup>-19</sup>	1
235	3,99.10 <sup>-18</sup>	1	325	3,25.10 <sup>-19</sup>	1
240	4,22.10 <sup>-18</sup>	1	330	3,12.10 <sup>-19</sup>	1
245	4,00.10 <sup>-18</sup>	1	335	3,49.10 <sup>-19</sup>	1
250	3,30.10 <sup>-18</sup>	1	340	3,73.10 <sup>-19</sup>	1
255	2,34.10 <sup>-18</sup>	1	345	3,73.10 <sup>-19</sup>	1
260	1,62.10 <sup>-18</sup>	1	350	2,98.10 <sup>-19</sup>	1
265	9,96.10 <sup>-19</sup>	1	355	2,95.10 <sup>-19</sup>	1
270	8,71.10 <sup>-19</sup>	1	360	2,71.10 <sup>-19</sup>	1
275	8,98.10 <sup>-19</sup>	1	365	2,07.10 <sup>-19</sup>	1
280	9,96.10 <sup>-19</sup>	1	370	1,49.10 <sup>-19</sup>	1
285	9,22.10 <sup>-19</sup>	1	375	7,40.10 <sup>-20</sup>	1
290	8,10.10 <sup>-19</sup>	1	380	2,40.10 <sup>-20</sup>	1
295	6,20.10 <sup>-19</sup>	1			

Valeurs recommandées par (Burkholder et al., 2015). Sections efficaces de (Bröske, 2000).

## Annexe A.4 - Sections efficaces et rendements quantiques des réactions de photolyse des composés inorganiques iodés

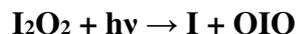


$$J = 9,63 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

**R6**

$\lambda$ (nm)	$\sigma$ (cm <sup>2</sup> )	$\phi$	$\lambda$ (nm)	$\sigma$ (cm <sup>2</sup> )	$\phi$
245	1,21.10 <sup>-17</sup>	0,21	335	3,74.10 <sup>-18</sup>	0,21
250	1,17.10 <sup>-17</sup>	0,21	340	3,60.10 <sup>-18</sup>	0,21
255	1,06.10 <sup>-17</sup>	0,21	345	3,48.10 <sup>-18</sup>	0,21
260	9,46.10 <sup>-18</sup>	0,21	350	3,34.10 <sup>-18</sup>	0,21
265	8,80.10 <sup>-18</sup>	0,21	355	3,16.10 <sup>-18</sup>	0,21
270	7,97.10 <sup>-18</sup>	0,21	360	2,94.10 <sup>-18</sup>	0,21
275	7,72.10 <sup>-18</sup>	0,21	365	2,70.10 <sup>-18</sup>	0,21
280	7,41.10 <sup>-18</sup>	0,21	370	2,42.10 <sup>-18</sup>	0,21
285	6,91.10 <sup>-18</sup>	0,21	375	2,13.10 <sup>-18</sup>	0,21
290	6,31.10 <sup>-18</sup>	0,21	380	1,84.10 <sup>-18</sup>	0,21
295	5,77.10 <sup>-18</sup>	0,21	385	1,53.10 <sup>-18</sup>	0,21
300	5,25.10 <sup>-18</sup>	0,21	390	1,30.10 <sup>-18</sup>	0,21
305	4,95.10 <sup>-18</sup>	0,21	395	1,03.10 <sup>-18</sup>	0,21
310	4,62.10 <sup>-18</sup>	0,21	400	7,80.10 <sup>-19</sup>	0,21
315	4,41.10 <sup>-18</sup>	0,21	405	6,05.10 <sup>-19</sup>	0,21
320	4,04.10 <sup>-18</sup>	0,21	410	4,96.10 <sup>-19</sup>	0,21
325	3,96.10 <sup>-18</sup>	0,21	415	4,16.10 <sup>-19</sup>	0,21
330	3,80.10 <sup>-18</sup>	0,21			

Valeurs recommandées par (Burkholder et al., 2015). Sections efficaces de (Mössinger et al., 2002). Rendements quantiques de (Joseph et al., 2007).



$$J = 1,92 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

**R7**

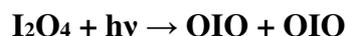
Section efficaces estimées égales à celles de IONO<sub>2</sub> avec un rendement quantique égal à 1 (Sherwen et al., 2016).



$$J = 1,92 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

**R8**

Section efficaces estimées égales à celles de IONO<sub>2</sub> avec un rendement quantique égal à 1 (Sherwen et al., 2016).



$$J = 1,92 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

**R9**

Section efficaces estimées égales à celles de IONO<sub>2</sub> avec un rendement quantique égal à 1 (Sherwen et al., 2016).



$$J = 3,21 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

**R10**

## Annexe A.4 - Sections efficaces et rendements quantiques des réactions de photolyse des composés inorganiques iodés

$\lambda$ (nm)	$\sigma$ (cm <sup>2</sup> )	$\phi$	$\lambda$ (nm)	$\sigma$ (cm <sup>2</sup> )	$\phi$
339	8,12.10 <sup>-19</sup>	0,91	406	6,67.10 <sup>-18</sup>	0,91
340	1,18.10 <sup>-18</sup>	0,91	407	6,06.10 <sup>-18</sup>	0,91
341	1,00.10 <sup>-18</sup>	0,91	408	5,78.10 <sup>-18</sup>	0,91
342	1,07.10 <sup>-18</sup>	0,91	409	6,43.10 <sup>-18</sup>	0,91
343	8,90.10 <sup>-19</sup>	0,91	410	8,13.10 <sup>-18</sup>	0,91
344	9,62.10 <sup>-19</sup>	0,91	411	1,01.10 <sup>-17</sup>	0,91
345	8,62.10 <sup>-19</sup>	0,91	412	9,76.10 <sup>-18</sup>	0,91
346	1,26.10 <sup>-18</sup>	0,91	413	7,86.10 <sup>-18</sup>	0,91
347	1,12.10 <sup>-18</sup>	0,91	414	5,89.10 <sup>-18</sup>	0,91
348	1,08.10 <sup>-18</sup>	0,91	415	5,68.10 <sup>-18</sup>	0,91
349	1,42.10 <sup>-18</sup>	0,91	416	4,14.10 <sup>-18</sup>	0,91
350	1,60.10 <sup>-18</sup>	0,91	417	4,60.10 <sup>-18</sup>	0,91
351	1,54.10 <sup>-18</sup>	0,91	418	7,34.10 <sup>-18</sup>	0,91
352	1,65.10 <sup>-18</sup>	0,91	419	1,38.10 <sup>-17</sup>	0,91
353	1,63.10 <sup>-18</sup>	0,91	420	1,20.10 <sup>-17</sup>	0,91
354	1,81.10 <sup>-18</sup>	0,91	421	6,81.10 <sup>-18</sup>	0,91
355	1,85.10 <sup>-18</sup>	0,91	422	3,65.10 <sup>-18</sup>	0,91
356	1,94.10 <sup>-18</sup>	0,91	423	2,53.10 <sup>-18</sup>	0,91
357	2,07.10 <sup>-18</sup>	0,91	424	2,04.10 <sup>-18</sup>	0,91
358	2,23.10 <sup>-18</sup>	0,91	425	2,05.10 <sup>-18</sup>	0,91
359	2,30.10 <sup>-18</sup>	0,91	426	3,02.10 <sup>-18</sup>	0,91
360	2,42.10 <sup>-18</sup>	0,91	427	2,05.10 <sup>-17</sup>	0,91
361	2,47.10 <sup>-18</sup>	0,91	428	1,37.10 <sup>-17</sup>	0,91
362	2,42.10 <sup>-18</sup>	0,91	429	5,43.10 <sup>-18</sup>	0,91
363	2,41.10 <sup>-18</sup>	0,91	430	3,09.10 <sup>-18</sup>	0,91
364	2,68.10 <sup>-18</sup>	0,91	431	2,08.10 <sup>-18</sup>	0,91
365	2,73.10 <sup>-18</sup>	0,91	432	1,73.10 <sup>-18</sup>	0,91
366	2,91.10 <sup>-18</sup>	0,91	433	1,66.10 <sup>-18</sup>	0,91
367	3,13.10 <sup>-18</sup>	0,91	434	1,77.10 <sup>-18</sup>	0,91
368	3,26.10 <sup>-18</sup>	0,91	435	6,53.10 <sup>-18</sup>	0,91
369	3,43.10 <sup>-18</sup>	0,91	436	1,88.10 <sup>-17</sup>	0,91
370	3,46.10 <sup>-18</sup>	0,91	437	8,07.10 <sup>-18</sup>	0,91
371	3,39.10 <sup>-18</sup>	0,91	438	3,81.10 <sup>-18</sup>	0,91
372	3,60.10 <sup>-18</sup>	0,91	439	2,49.10 <sup>-18</sup>	0,91
373	3,73.10 <sup>-18</sup>	0,91	440	2,56.10 <sup>-18</sup>	0,91
374	4,13.10 <sup>-18</sup>	0,91	441	2,19.10 <sup>-18</sup>	0,91
375	4,22.10 <sup>-18</sup>	0,91	442	1,68.10 <sup>-18</sup>	0,91
376	4,02.10 <sup>-18</sup>	0,91	443	1,83.10 <sup>-18</sup>	0,91
377	4,13.10 <sup>-18</sup>	0,91	444	1,95.10 <sup>-18</sup>	0,91
378	4,35.10 <sup>-18</sup>	0,91	445	9,57.10 <sup>-18</sup>	0,91
379	4,63.10 <sup>-18</sup>	0,91	446	8,05.10 <sup>-18</sup>	0,91
380	5,04.10 <sup>-18</sup>	0,91	447	3,92.10 <sup>-18</sup>	0,91
381	5,48.10 <sup>-18</sup>	0,91	448	2,14.10 <sup>-18</sup>	0,91
382	4,72.10 <sup>-18</sup>	0,91	449	2,69.10 <sup>-18</sup>	0,91
383	4,35.10 <sup>-18</sup>	0,91	450	1,56.10 <sup>-18</sup>	0,91
384	5,23.10 <sup>-18</sup>	0,91	451	9,69.10 <sup>-19</sup>	0,91
385	5,60.10 <sup>-18</sup>	0,91	452	1,02.10 <sup>-18</sup>	0,91
386	5,91.10 <sup>-18</sup>	0,91	453	8,73.10 <sup>-19</sup>	0,91
387	6,03.10 <sup>-18</sup>	0,91	454	1,00.10 <sup>-18</sup>	0,91
388	5,80.10 <sup>-18</sup>	0,91	455	4,57.10 <sup>-18</sup>	0,91
389	5,98.10 <sup>-18</sup>	0,91	456	4,41.10 <sup>-18</sup>	0,91

## Annexe A.4 - Sections efficaces et rendements quantiques des réactions de photolyse des composés inorganiques iodés

390	$6,22 \cdot 10^{-18}$	0,91	457	$2,13 \cdot 10^{-18}$	0,91
391	$6,20 \cdot 10^{-18}$	0,91	458	$1,32 \cdot 10^{-18}$	0,91
392	$6,17 \cdot 10^{-18}$	0,91	459	$1,83 \cdot 10^{-18}$	0,91
393	$6,42 \cdot 10^{-18}$	0,91	460	$1,23 \cdot 10^{-18}$	0,91
394	$6,84 \cdot 10^{-18}$	0,91	461	$8,23 \cdot 10^{-19}$	0,91
395	$6,94 \cdot 10^{-18}$	0,91	462	$5,19 \cdot 10^{-19}$	0,91
396	$7,09 \cdot 10^{-18}$	0,91	463	$5,36 \cdot 10^{-19}$	0,91
397	$7,01 \cdot 10^{-18}$	0,91	464	$3,82 \cdot 10^{-19}$	0,91
398	$6,54 \cdot 10^{-18}$	0,91	465	$4,34 \cdot 10^{-19}$	0,91
399	$6,71 \cdot 10^{-18}$	0,91	466	$1,18 \cdot 10^{-18}$	0,91
400	$6,71 \cdot 10^{-18}$	0,91	467	$1,34 \cdot 10^{-18}$	0,91
401	$7,00 \cdot 10^{-18}$	0,91	468	$6,72 \cdot 10^{-19}$	0,91
402	$7,65 \cdot 10^{-18}$	0,91	469	$2,42 \cdot 10^{-19}$	0,91
403	$8,59 \cdot 10^{-18}$	0,91	470	$1,25 \cdot 10^{-18}$	0,91
404	$8,64 \cdot 10^{-18}$	0,91	471	$7,64 \cdot 10^{-19}$	0,91
405	$7,87 \cdot 10^{-18}$	0,91			

Valeurs recommandées par (Burkholder et al., 2015). Moyenne des sections efficaces de (Harwood et al., 1997) et de (Bloss et al., 2001). Rendements quantiques de (Ingham et al., 2000).

## Annexe A.4 - Sections efficaces et rendements quantiques des réactions de photolyse des composés inorganiques iodés

<b>OIO + hv → I + O<sub>2</sub></b>			<b>J = 2,55.10<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></b>	<b>R11</b>		
λ (nm)	σ (cm <sup>2</sup> )	φ	λ (nm)	σ (cm <sup>2</sup> )	φ	
516	8,33.10 <sup>-18</sup>	1	545	6,76.10 <sup>-18</sup>	1	
517	6,96.10 <sup>-18</sup>	1	546	5,82.10 <sup>-18</sup>	1	
518	5,65.10 <sup>-18</sup>	1	547	5,13.10 <sup>-18</sup>	1	
519	5,99.10 <sup>-18</sup>	1	548	6,65.10 <sup>-18</sup>	1	
520	7,19.10 <sup>-18</sup>	1	549	1,03.10 <sup>-17</sup>	1	
521	6,26.10 <sup>-18</sup>	1	550	8,42.10 <sup>-18</sup>	1	
522	5,73.10 <sup>-18</sup>	1	551	5,75.10 <sup>-18</sup>	1	
523	5,17.10 <sup>-18</sup>	1	552	4,29.10 <sup>-18</sup>	1	
524	4,96.10 <sup>-18</sup>	1	553	3,77.10 <sup>-18</sup>	1	
525	5,34.10 <sup>-18</sup>	1	554	6,09.10 <sup>-18</sup>	1	
526	7,54.10 <sup>-18</sup>	1	555	6,61.10 <sup>-18</sup>	1	
527	8,40.10 <sup>-18</sup>	1	556	6,04.10 <sup>-18</sup>	1	
528	6,97.10 <sup>-18</sup>	1	557	4,74.10 <sup>-18</sup>	1	
529	6,26.10 <sup>-18</sup>	1	558	3,93.10 <sup>-18</sup>	1	
530	6,51.10 <sup>-18</sup>	1	559	3,73.10 <sup>-18</sup>	1	
531	9,89.10 <sup>-18</sup>	1	560	3,50.10 <sup>-18</sup>	1	
532	1,01.10 <sup>-17</sup>	1	561	4,76.10 <sup>-18</sup>	1	
533	7,79.10 <sup>-18</sup>	1	562	7,69.10 <sup>-18</sup>	1	
534	6,36.10 <sup>-18</sup>	1	563	7,09.10 <sup>-18</sup>	1	
535	5,19.10 <sup>-18</sup>	1	564	5,24.10 <sup>-18</sup>	1	
536	6,43.10 <sup>-18</sup>	1	565	4,42.10 <sup>-18</sup>	1	
537	7,09.10 <sup>-18</sup>	1	566	3,84.10 <sup>-18</sup>	1	
538	6,40.10 <sup>-18</sup>	1	567	6,13.10 <sup>-18</sup>	1	
539	5,48.10 <sup>-18</sup>	1	568	9,37.10 <sup>-18</sup>	1	
540	4,70.10 <sup>-18</sup>	1	569	6,99.10 <sup>-18</sup>	1	
541	4,51.10 <sup>-18</sup>	1	570	4,75.10 <sup>-18</sup>	1	
542	4,94.10 <sup>-18</sup>	1	571	3,22.10 <sup>-18</sup>	1	
543	7,15.10 <sup>-18</sup>	1	572	2,24.10 <sup>-18</sup>	1	
544	8,17.10 <sup>-18</sup>	1				

Valeurs recommandées par (Burkholder et al., 2015). Sections efficaces de (Bloss et al., 2001).

### Références :

- Basco, N., Hunt, J.E., 1978. The recombination of iodine atoms in the presence of nitric oxide. *Int. J. Chem. Kinet.* 10, 733-743.
- Bauer, D., Ingham, T., Carl, S.A., Moortgat, G.K., Crowley, J.N., 1998. Ultraviolet-Visible Absorption Cross Sections of Gaseous HOI and Its Photolysis at 355 nm. *J. Phys. Chem. A* 102, 2857-2864.
- Bloss, W.J., Rowley, D.M., Cox, R.A., Jones, R.L., 2001. Kinetics and Products of the IO Self-Reaction. *J. Phys. Chem. A* 105, 7840-7854.
- Bröske, R., 2000, Kinetische und spektroskopische Untersuchungen von Nitrylhalogeniden, Halogennitriten und Halogennitrat, Ph-D, Bergische Universität Wuppertal
- Campuzano-Jost, P., Crowley, J.N., 1999. Kinetics of the Reaction of OH with HI between 246 and 353 K. *J. Phys. Chem. A* 103, 2712-2719.
- Forte, E., Hippler, H., Van Den Bergh, H., 1981. IO thermodynamic properties and ultraviolet spectrum. *Int. J. Chem. Kinet.* 13, 1227-1233.

## Annexe A.4 - Sections efficaces et rendements quantiques des réactions de photolyse des composés inorganiques iodés

---

- Harwood, M.H., Burkholder, J.B., Hunter, M., Fox, R.W., Ravishankara, A.R., 1997. Absorption Cross Sections and Self-Reaction Kinetics of the IO Radical. *J. Phys. Chem. A* 101, 853-863.
- Ingham, T., Cameron, M., Crowley, J.N., 2000. Photodissociation of IO (355 nm) and OIO (532 nm): Quantum Yields for O(<sup>3</sup>P) and I(<sup>2</sup>P<sub>J</sub>) Production. *J. Phys. Chem. A* 104, 8001-8010.
- Joseph, D.M., Ashworth, S.H., Plane, J.M.C., 2007. On the photochemistry of IONO<sub>2</sub>: absorption cross section (240–370 nm) and photolysis product yields at 248 nm. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, 5599-5607.
- Martin, R.M., Willard, J.E., 1964. Reactions of Photochemically Produced Hot Hydrogen Atoms. I. Photolysis of HI at 1849 Å. *J. Chem. Phys.* 40, 2999-3007.
- Mössinger, J.C., Rowley, D.M., Cox, R.A., 2002. The UV-visible absorption cross-sections of IONO<sub>2</sub>. *Atmos. Chem. Phys.* 2, 227-234.
- Rowley, D.M., Mössinger, J.C., Cox, R.A., Jones, R.L., 1999. The UV-Visible Absorption Cross-Sections and Atmospheric Photolysis Rate of HOI. *J. Atmos. Chem.* 34, 137-151.
- Saiz-Lopez, A., Saunders, R.W., Joseph, D.M., Ashworth, S.H., Plane, J.M.C., 2004. Absolute absorption cross-section and photolysis rate of I<sub>2</sub>. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 1443-1450.
- Sherwen, T., Evans, M.J., Carpenter, L.J., Andrews, S.J., Lidster, R.T., Dix, B., Koenig, T.K., Sinreich, R., Ortega, I., Volkamer, R., Saiz-Lopez, A., Prados-Roman, C., Mahajan, A.S., Ordóñez, C., 2016. Iodine's impact on tropospheric oxidants: a global model study in GEOS-Chem. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 1161-1186.
- van den Bergh, H., Troe, J., 1976. Kinetic and thermodynamic properties of INO and INO<sub>2</sub> intermediate complexes in iodine recombination. *J. Chem. Phys.* 64, 736-742.

## **Résumé :**

Suite à l'accident nucléaire de Fukushima Daiichi, des écarts significatifs entre mesures et estimations ont été observés pour les dépôts d'iode radioactif. Ces derniers pourraient s'expliquer par la non prise en compte de la chimie dans les codes de dispersion de l'IRSN. Afin d'y remédier un mécanisme de la chimie atmosphérique de l'iode a été élaboré. En parallèle, des données thermocinétiques manquantes ont été déterminées par simulations à l'échelle moléculaire pour les réactions  $X + H_2O_2$  ( $X = Br, I$ ) et  $OH + CH_2IOH$ . Des simulations 0D et 3D ont été réalisées à l'aide des outils de calcul ASTEC et Polair3D après une injection de  $I_2$  et  $CH_3I$ . L'influence de plusieurs paramètres (qualité air, quantité et la nature d'iode relâchée) a été évaluée. Pour l'ensemble des simulations, l'iode se retrouve rapidement sous forme d'oxydes et nitroxydes d'iode ou de composés iodocarbonés gazeux qui peuvent être à l'origine de la formation d'aérosols d'iode radioactif.

## **Mots clés :**

Iode, Modélisation 0D, Modélisation 3D, Chimie théorique, Chimie atmosphérique

## **Abstract:**

Following the Fukushima Daiichi accident, significant differences between measurements and simulations were observed for iodine deposition. It could notably be explained by the absence of any iodine chemistry in the IRSN dispersion codes. To address this, a mechanism of atmospheric iodine chemistry was developed. In parallel, missing thermokinetic data were determined by molecular-scale simulations for the  $X + H_2O_2$  ( $X = Br, I$ ) and  $OH + CH_2IOH$  reactions. 0D and 3D simulations were performed using ASTEC and Polair3D after an injection of either  $I_2$  or  $CH_3I$ . The results showed a partial and rapid transformation of these iodinated gaseous compounds. The influence of several parameters (air quality, quantity and nature of iodine released) was evaluated. For all simulations, iodine is quickly found in the form of iodine oxides and nitroxides or gaseous iodocarbon compounds. The latter may be the cause of iodinated aerosols formation and deposition.

## **Keywords:**

Iodine, 0D Modeling, 3D Modeling, Theoretical Chemistry, Atmospheric Chemistry