

---

# Cours VET

## « Environnement atmosphérique et qualité de l'air »

### Pollution photochimique : Les particules

Christian Seigneur  
Cerea

# Le « smog » photochimique



« **Smog** » : Smoke + fog

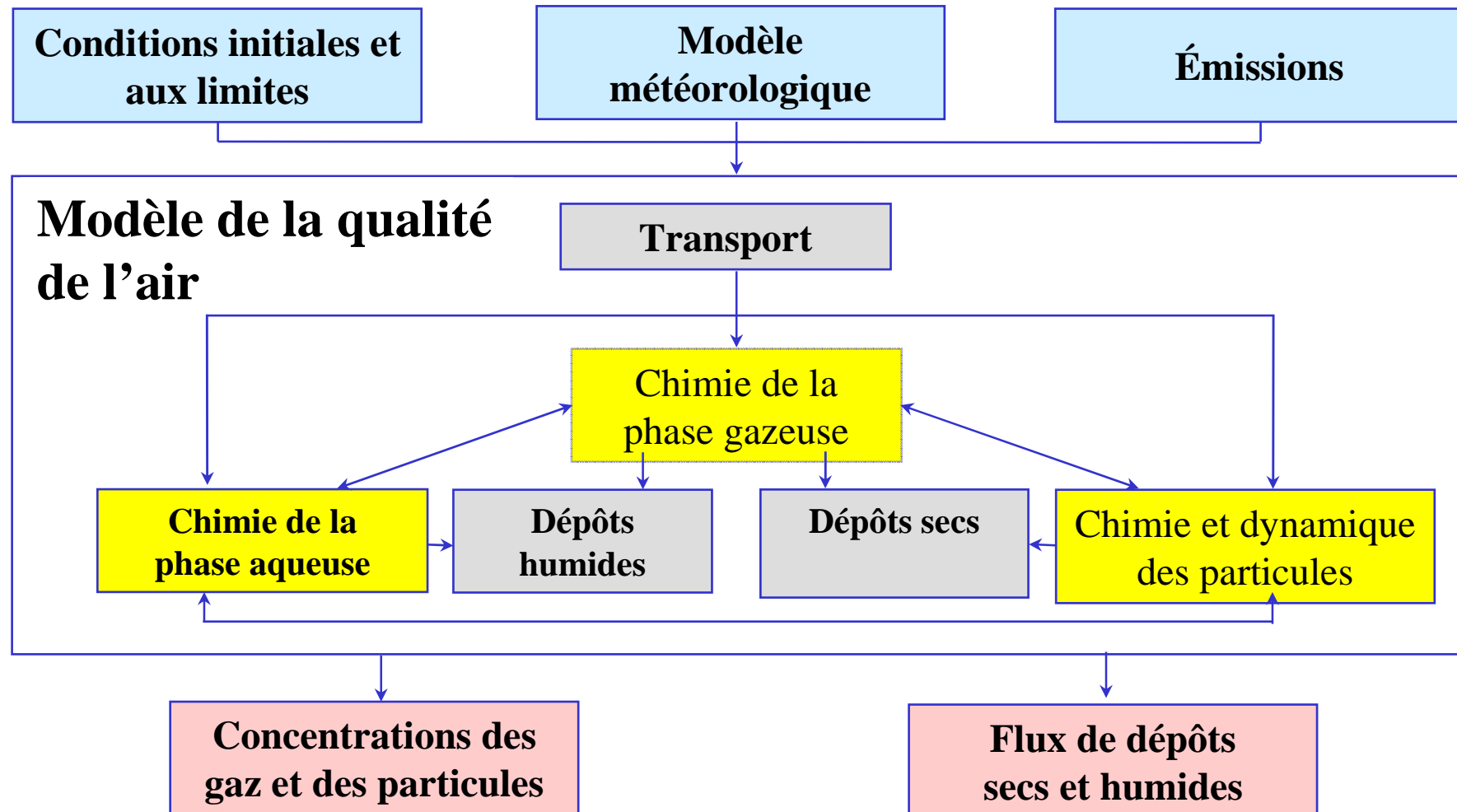
Polluants + rayonnement solaire => pollution **photochimique**



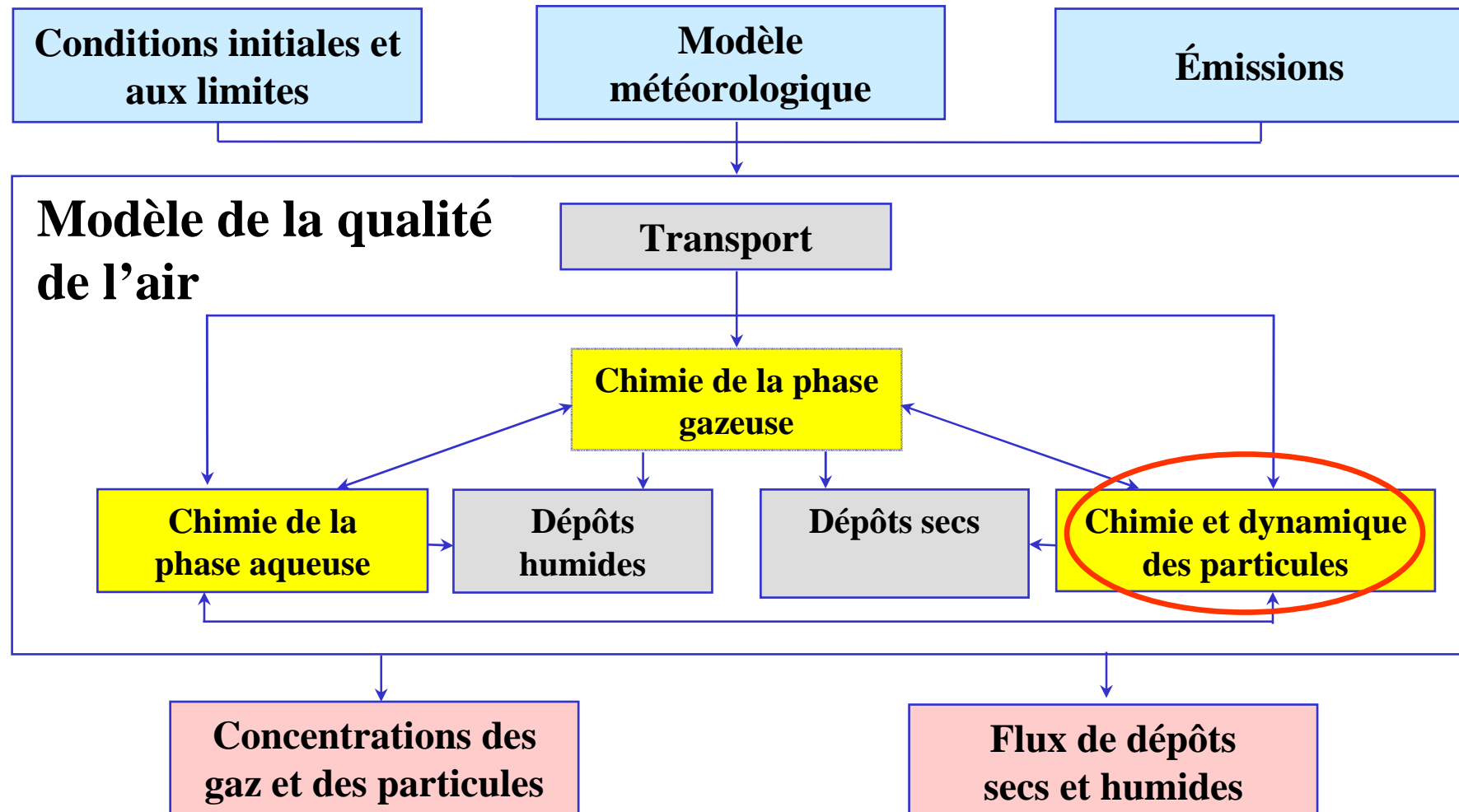
Smog photochimique :

- des polluants gazeux (ozone, acroléine, formaldéhyde...)
- **des particules**

# Représentation schématique d'un modèle de pollution atmosphérique



# Représentation schématique d'un modèle de pollution atmosphérique



# Plan

---

- Les particules atmosphériques
- Granulométrie des particules : processus physiques (équation dynamique générale)
- Composition chimique des particules : formation des espèces semi-volatiles et thermodynamique gaz/particules
- Relations émissions / particules atmosphériques

# Les particules atmosphériques

---

- Les particules atmosphériques sont des particules solides ou liquides (ou une combinaison d'un noyau solide avec une enveloppe liquide) en suspension dans l'air
- Les particules et la phase gazeuse environnante sont des aérosols
- Un ensemble de particules atmosphériques est généralement appelé PM, d'après la dénomination américaine « Particulate Matter » (matière particulaire)
- Les particules varient en taille, composition chimique et forme

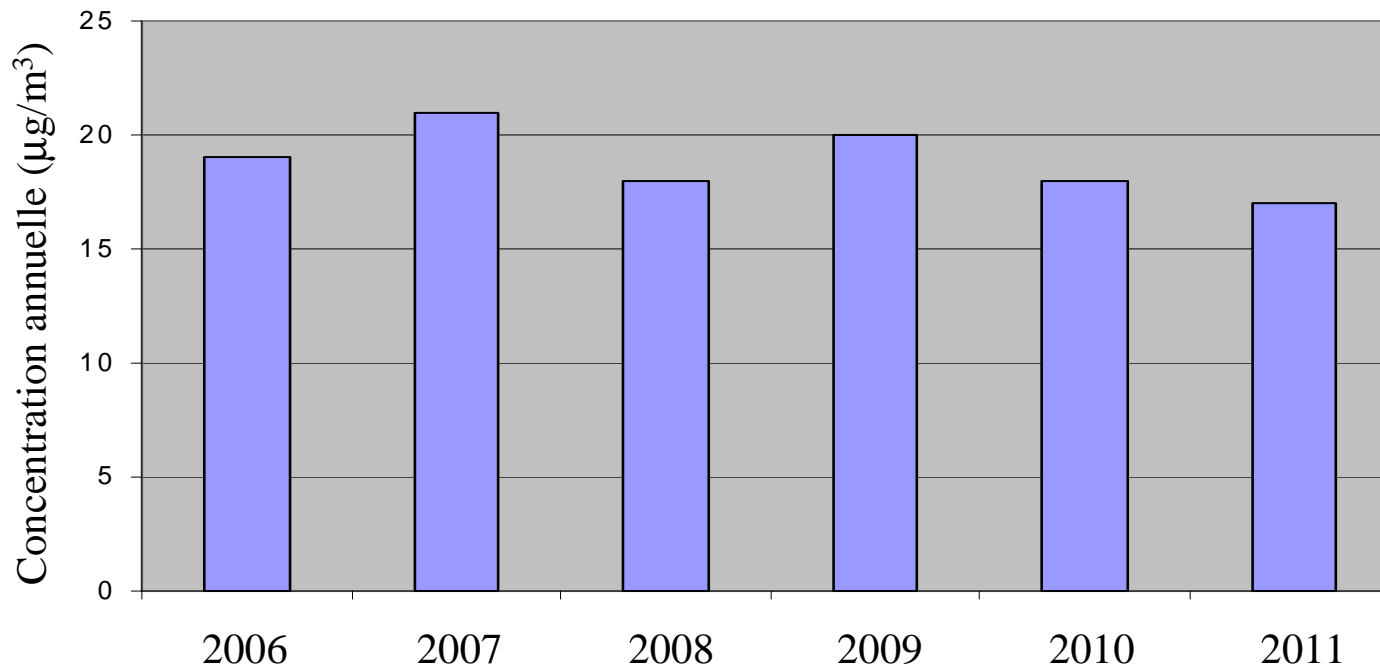
# Les particules atmosphériques

---

- Certaines particules sont émises directement dans l'atmosphère en tant que particules (suies, poussières telluriques, sels marins, pollen...) : ce sont les **particules primaires**
- Certaines particules sont formées par réactions chimiques dans l'atmosphère à partir de gaz (sulfate, nitrate, ammonium, composés organiques...) ; ces réactions peuvent avoir lieu en phase gazeuse ou en phase aqueuse : ce sont les **particules secondaires**

# Les particules fines en Île-de-France

---



Réglementations : 10 µg/m<sup>3</sup> pour l'OMS, 15 µg/m<sup>3</sup> pour les États-Unis et 20 µg/m<sup>3</sup> pour l'Europe



# Les particules atmosphériques

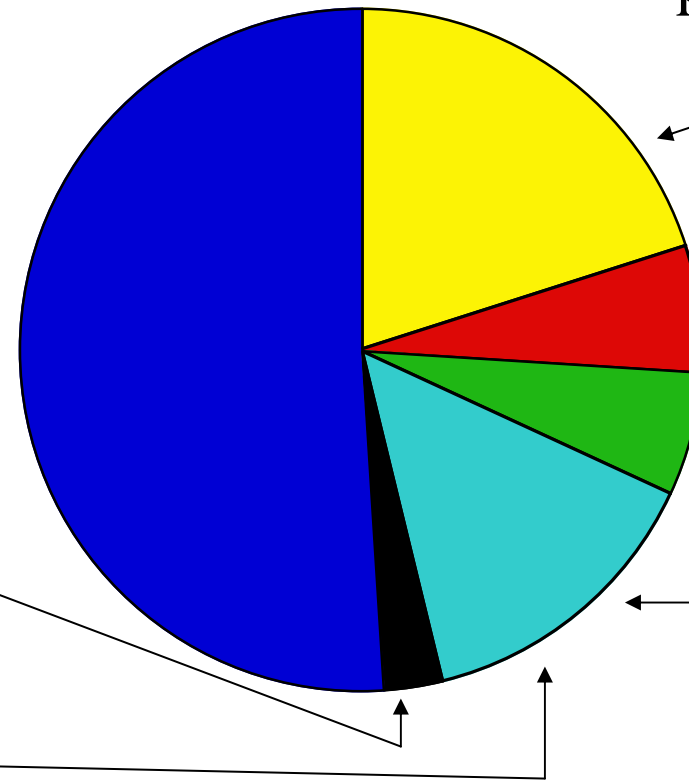
Composés primaires :  
émis dans l'atmosphère  
comme particules

Composés secondaires :  
formés dans l'atmosphère  
par réactions chimiques

Autres composés  
(métaux, sels  
marins, poussières  
telluriques) →

Suie

Composés  
organiques  
primaires



Sulfate

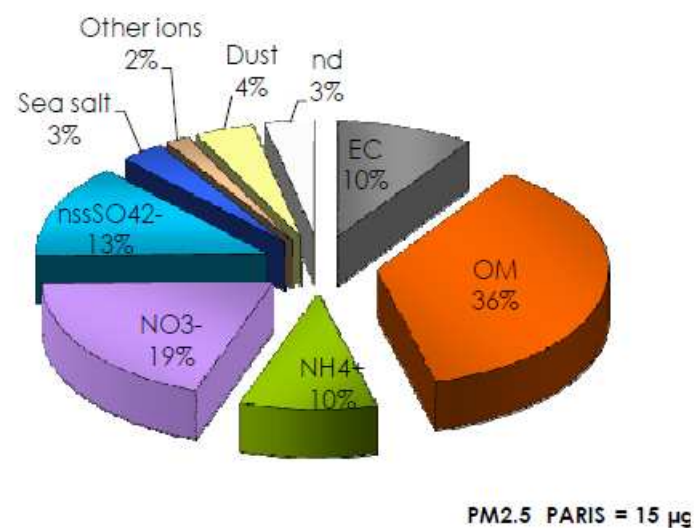
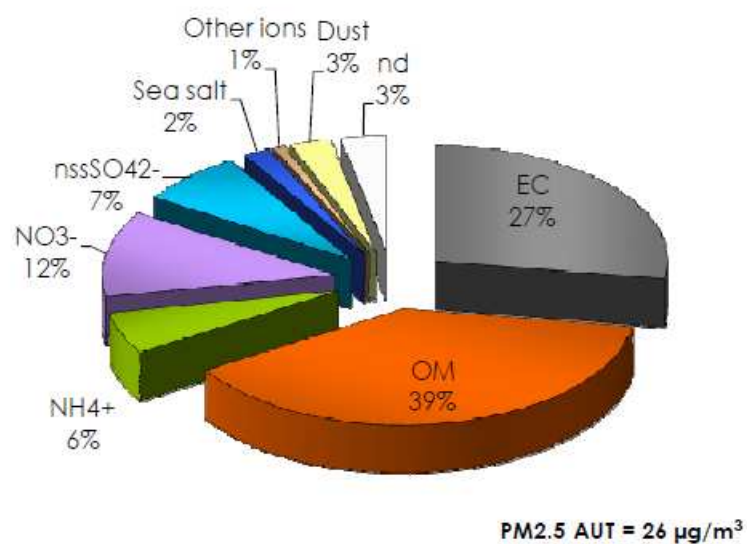
Nitrate

Ammonium

Nombreux composés  
organiques secondaires

Source : Saclay, juillet 2000 *in* Hodzic et al., *ACP*, **6**, 3257, 2006

# Les particules atmosphériques à Paris

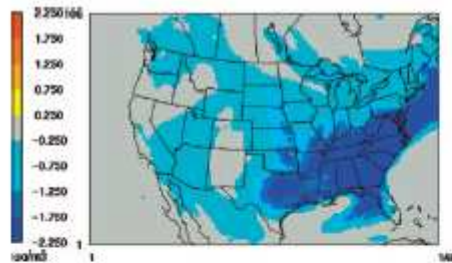


Source : Source apportionment of airborne particles in the Île-de-France region, AIRPARIF, 2011.

# Effet des émissions de $\text{SO}_2$ sur le sulfate $\text{PM}_{2.5}$

Changement des  
concentrations de  
sulfate

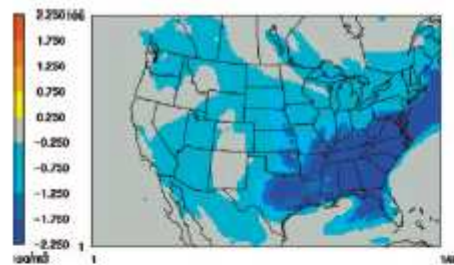
Diminution de 50% des émissions de  
 $\text{SO}_2$



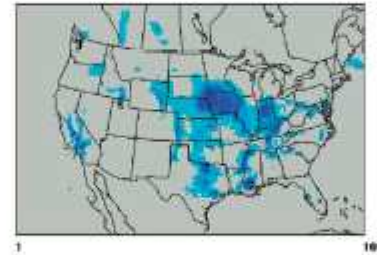
# Effet des émissions de $\text{NO}_x$ sur le nitrate $\text{PM}_{2.5}$

Changement des  
concentrations de

sulfate

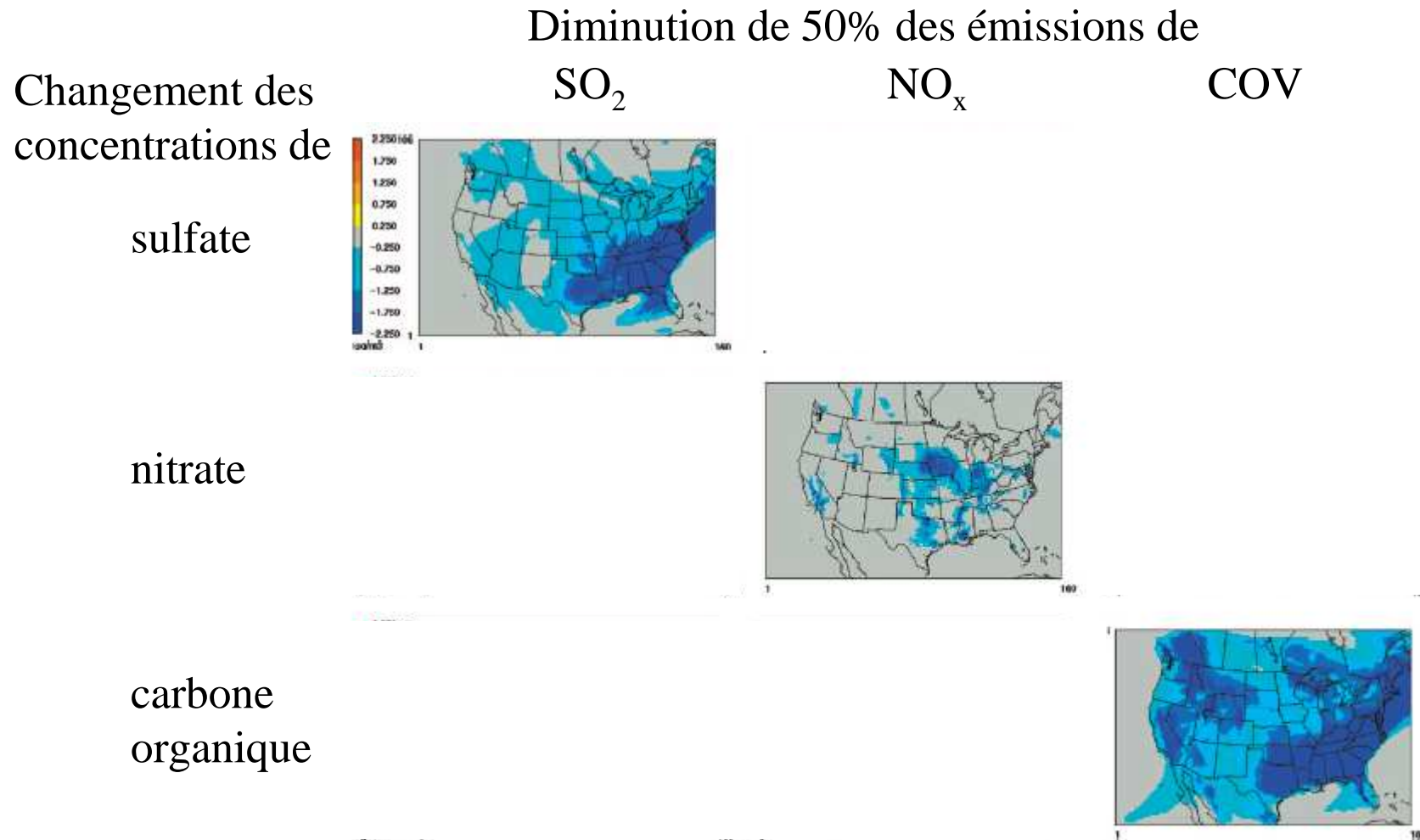


nitrate



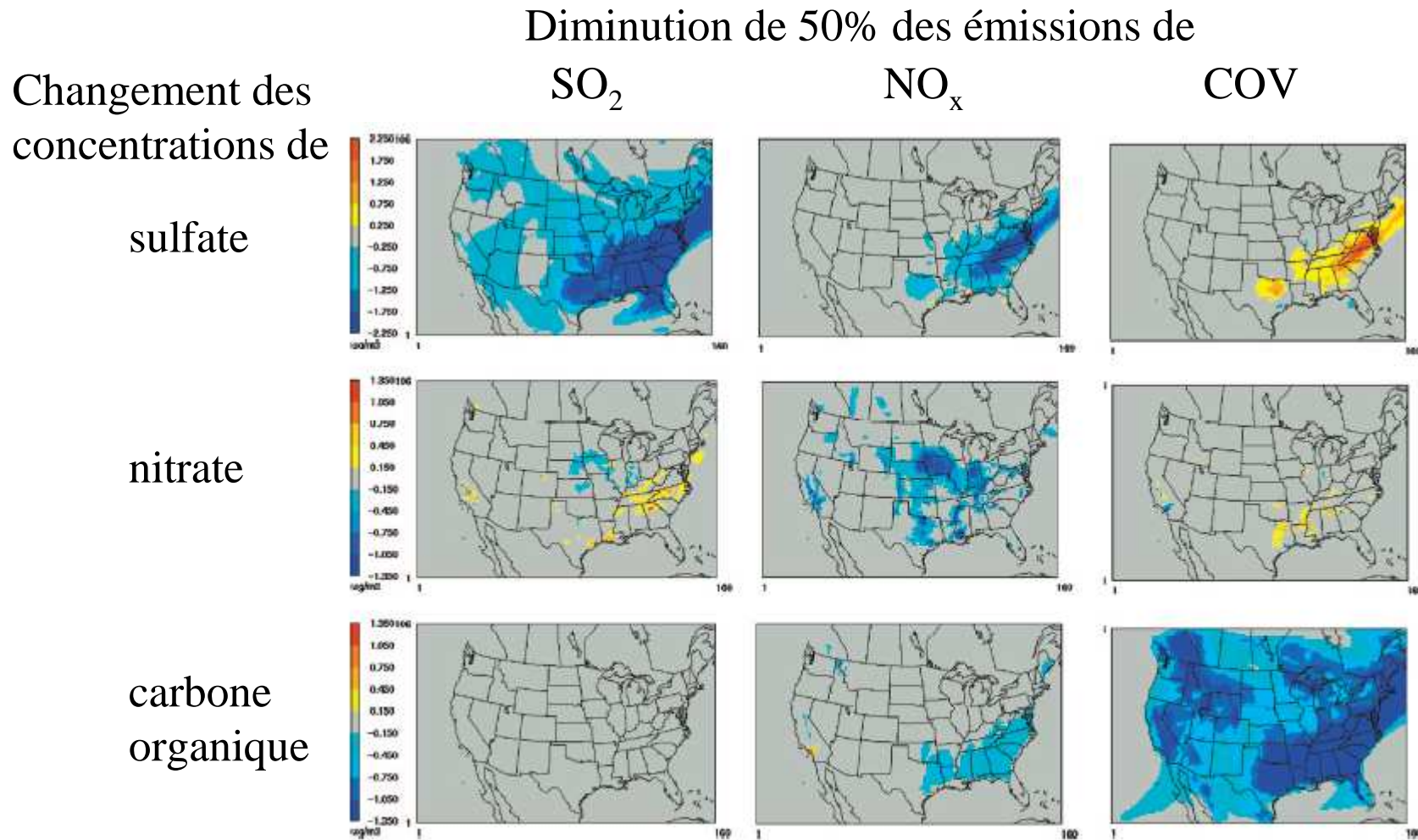
Diminution de 50% des émissions de  
 $\text{SO}_2$                        $\text{NO}_x$

# Effet des émissions de COV sur les PM<sub>2.5</sub> organiques



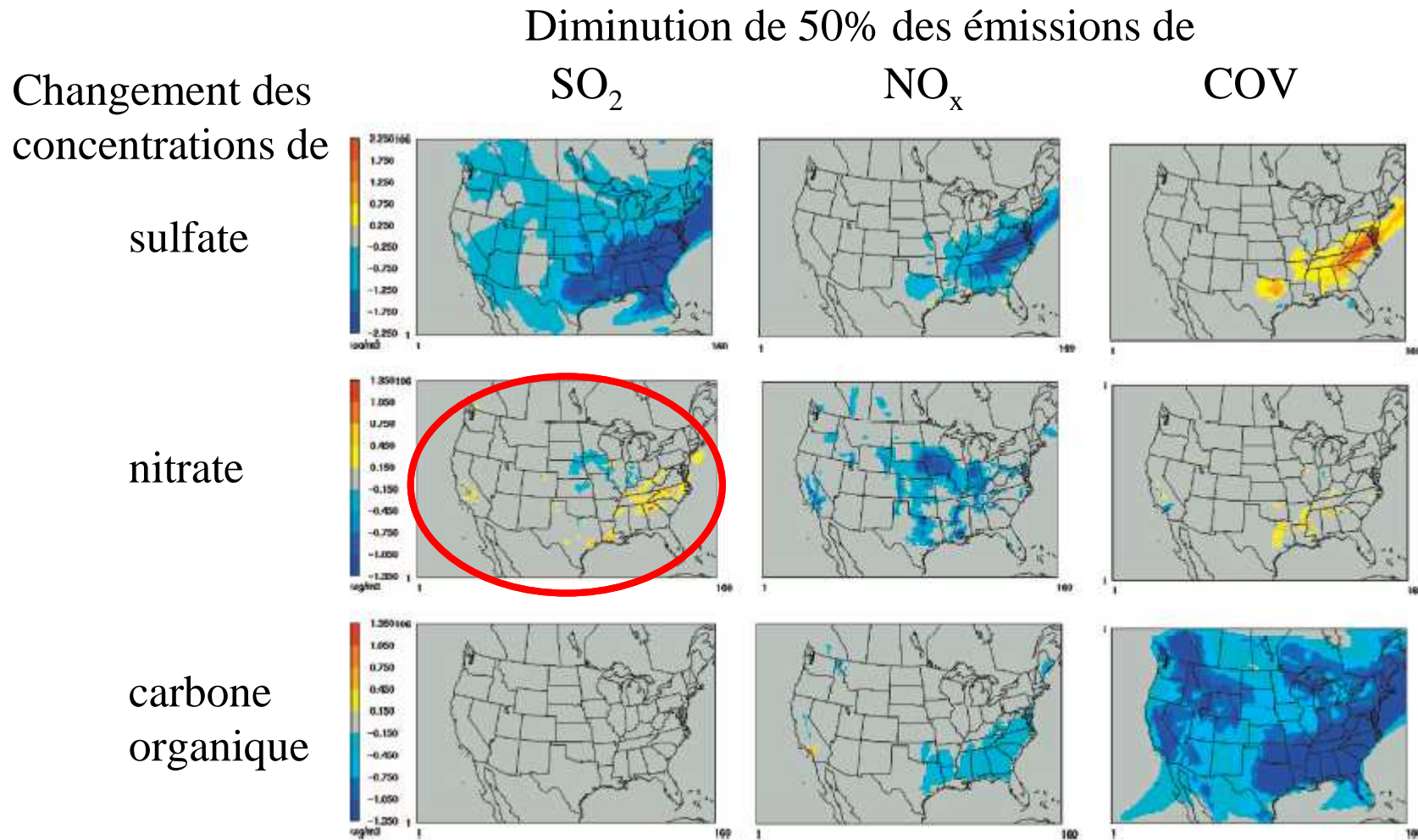
# Systeme non-lineaire :

## Effet des emissions de gaz precurseurs sur les PM<sub>2.5</sub>

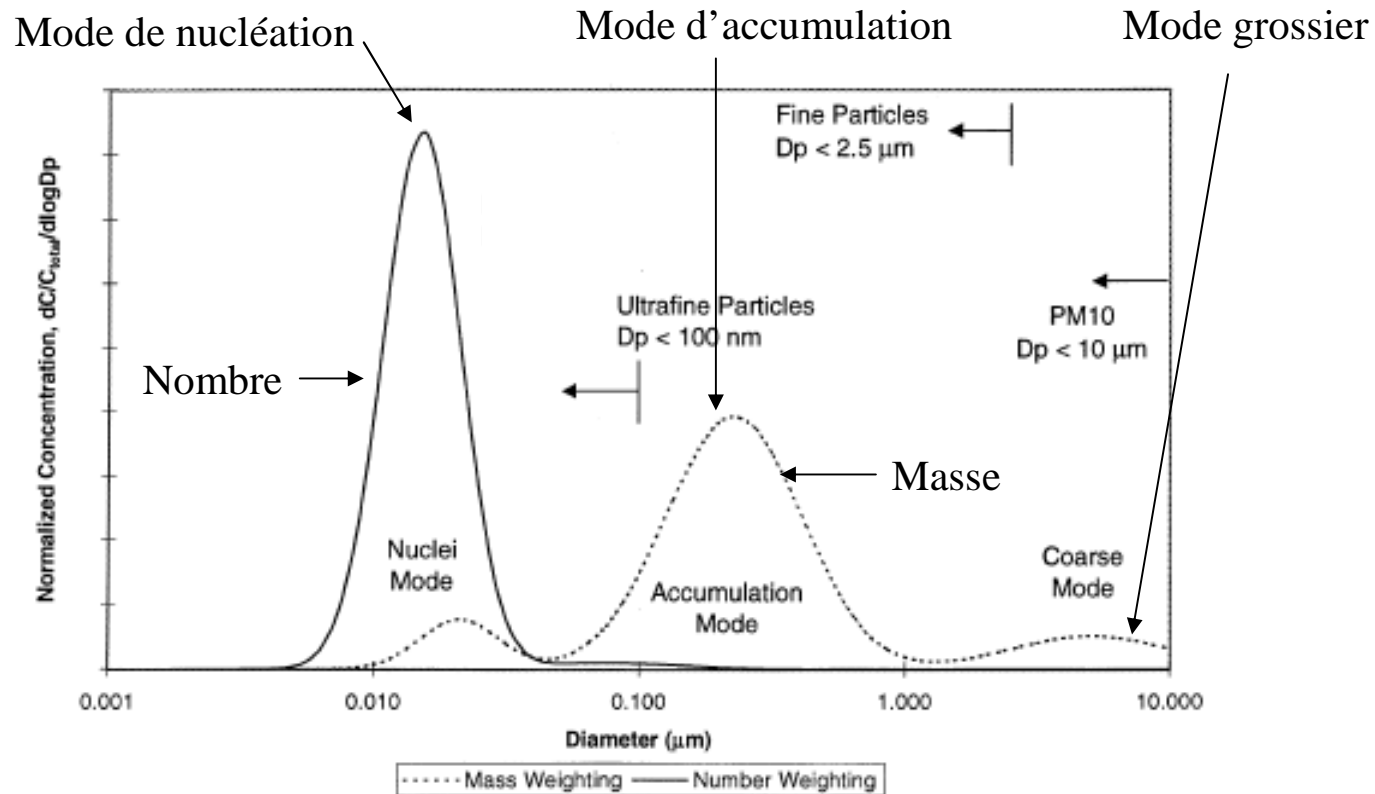


# Systeme non-lineaire :

## Effet des emissions de gaz precurseurs sur les PM<sub>2.5</sub>



# Définition des modes des particules

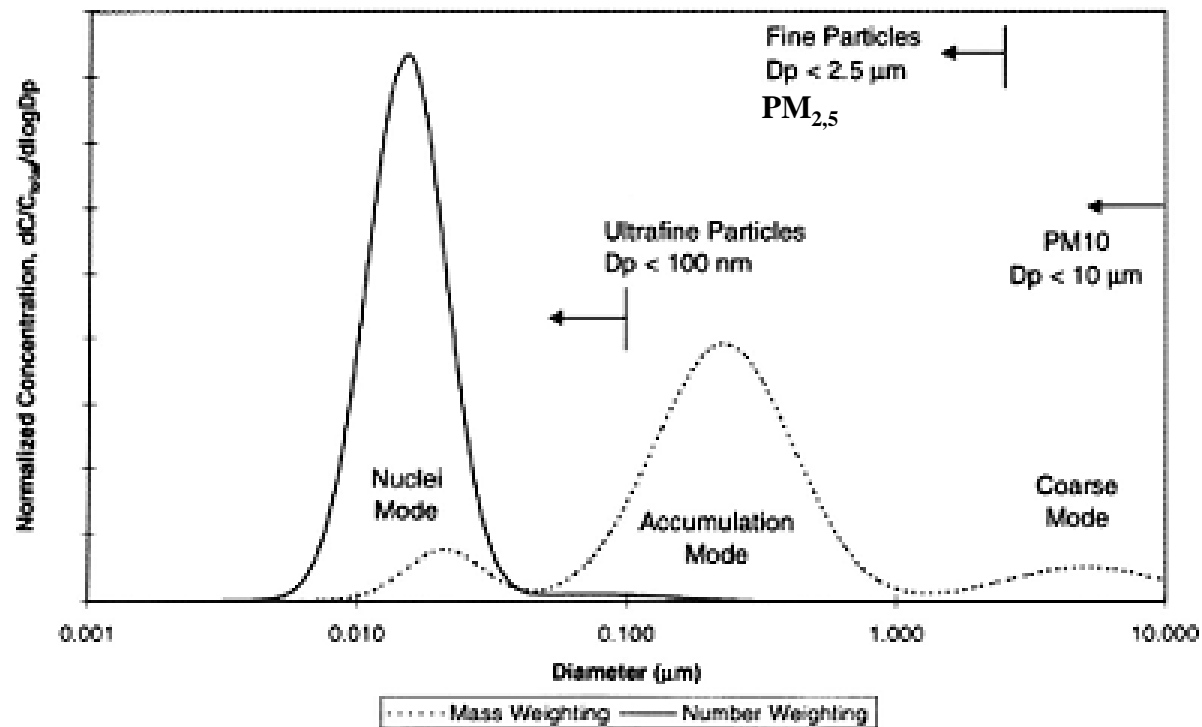


Source : adapté de Kittelson, *JAS*, **29**, 575, 1998



# Granulométrie des particules atmosphériques

Distribution du volume (ou de la masse) et du nombre des particules en fonction de leur diamètre



# ***Modélisation des aérosols***

## ***L'équation dynamique générale***

---

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{adv} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{diff} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{coag} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{cond} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{nucl} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{emi} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{dépôt}$$

# L'équation dynamique générale

---

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \underbrace{\left( \frac{\partial n}{\partial t} \right)_{adv} + \left( \frac{\partial n}{\partial t} \right)_{diff}}_{\text{Transport et dispersion}} + \left( \frac{\partial n}{\partial t} \right)_{coag} + \left( \frac{\partial n}{\partial t} \right)_{cond} + \left( \frac{\partial n}{\partial t} \right)_{nucl} + \left( \frac{\partial n}{\partial t} \right)_{emi} + \left( \frac{\partial n}{\partial t} \right)_{dépôt}$$

Transport et dispersion

# L'équation dynamique générale

---

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \underbrace{\left( \frac{\partial n}{\partial t} \right)_{adv} + \left( \frac{\partial n}{\partial t} \right)_{diff} + \left( \frac{\partial n}{\partial t} \right)_{coag} + \left( \frac{\partial n}{\partial t} \right)_{cond} + \left( \frac{\partial n}{\partial t} \right)_{nucl}}_{\text{Transport et dispersion}} + \underbrace{\left( \frac{\partial n}{\partial t} \right)_{emi} + \left( \frac{\partial n}{\partial t} \right)_{dépôt}}_{\text{Emissions de particules}}$$

Transport et dispersion

Emissions  
de particules

# L'équation dynamique générale

---

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \underbrace{\left( \frac{\partial n}{\partial t} \right)_{adv} + \left( \frac{\partial n}{\partial t} \right)_{diff} + \left( \frac{\partial n}{\partial t} \right)_{coag} + \left( \frac{\partial n}{\partial t} \right)_{cond} + \left( \frac{\partial n}{\partial t} \right)_{nucl}}_{\text{Transport et dispersion}} + \underbrace{\left( \frac{\partial n}{\partial t} \right)_{emi}}_{\text{Emissions de particules}} + \underbrace{\left( \frac{\partial n}{\partial t} \right)_{dépôt}}_{\text{Dépôts de particules}}$$

# L'équation dynamique générale

---

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \underbrace{\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{adv} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{diff}}_{\text{Transport et dispersion}} + \underbrace{\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{coag} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{cond} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{nucl}}_{\text{Dynamique des aérosols}} + \underbrace{\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{emi}}_{\text{Emissions de particules}} + \underbrace{\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{dépôt}}_{\text{Dépôts de particules}}$$

# L'équation dynamique générale

---

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{adv} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{diff} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{coag} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{cond} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{nucl} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{emi} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{dépôt}$$

Coagulation :

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{coag} = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(v', v - v') n(v') n(v - v') dv' - \int_0^\infty \beta(v, v') n(v) n(v') dv'$$

# L'équation dynamique générale

---

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{adv} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{diff} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{coag} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{cond} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{nucl} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{emi} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{dépôt}$$

Coagulation :

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{coag} = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(v', v - v') n(v') n(v - v') dv' - \int_0^\infty \beta(v, v') n(v) n(v') dv'$$

Condensation :

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{cond} = -\frac{\partial(I_v n)}{\partial v}$$



# L'équation dynamique générale

---

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{adv} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{diff} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{coag} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{cond} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{nucl} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{emi} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{dépôt}$$

Coagulation :

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{coag} = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(v', v - v') n(v') n(v - v') dv' - \int_0^\infty \beta(v, v') n(v) n(v') dv'$$

Condensation :

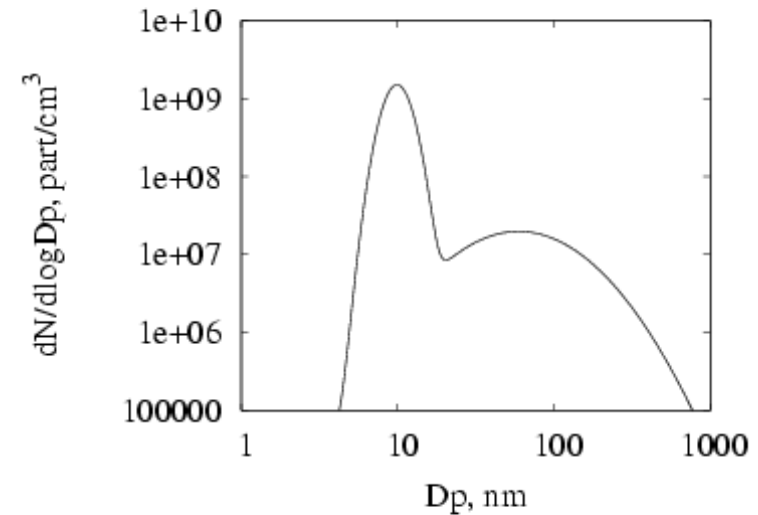
$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{cond} = -\frac{\partial(I_v n)}{\partial v}$$

Nucléation :

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{nucl} = Z \cdot \rho(1, 2) \cdot \exp \left[ \frac{-(W^* - W(1, 2))}{kT} \right]$$

# Représentation de la distribution en taille

$$n(d, t) = \frac{N_n(t)}{(2\pi)^{1/2} \log[\sigma_n]} \times \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\log[d/d_{N_n}(t)]}{\log[\sigma_n]} \right)^2 \right] + \frac{N_a(t)}{(2\pi)^{1/2} \log[\sigma_a]} \times \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\log[d/d_{N_a}(t)]}{\log[\sigma_a]} \right)^2 \right]$$



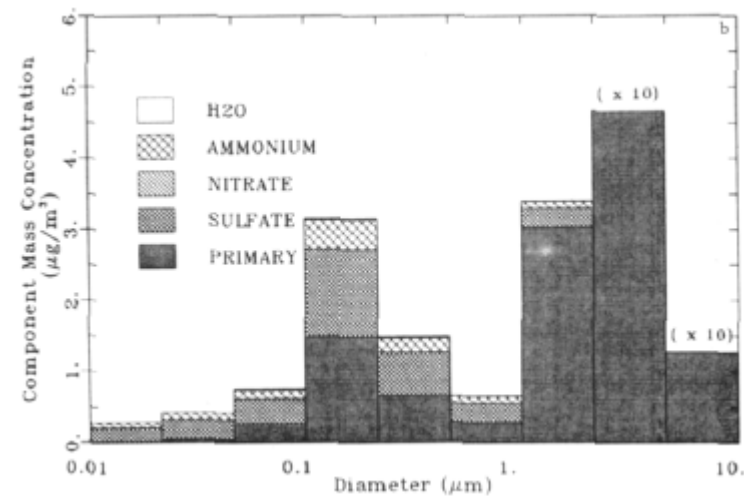
Représentation log-normale

# Représentation de la distribution en taille

Deux méthodes :

Mélange interne : toutes les particules dans une même fourchette de taille ont la même composition chimique

Mélange externe : les particules dans une même fourchette de taille peuvent avoir des compositions chimiques différentes



Représentation de type histogramme  
(« sectional »)

# Coagulation

---

$$\beta(v_i, v_j) = 4\pi(D_i + D_j)(r_i + r_j) \times \left[ \frac{r_i + r_j}{r_i + r_j + g_{ij}} + \frac{4(D_i + D_j)}{(\bar{C}_i^2 + \bar{C}_j^2)^{1/2}(r_i + r_j)} \right]^{-1}$$

Le coefficient de coagulation entre deux particules est donné par l'équation de Fuchs

$v_i$  : volume de la particule i

$D_i$  : coefficient de diffusion de la particule i dans l'air

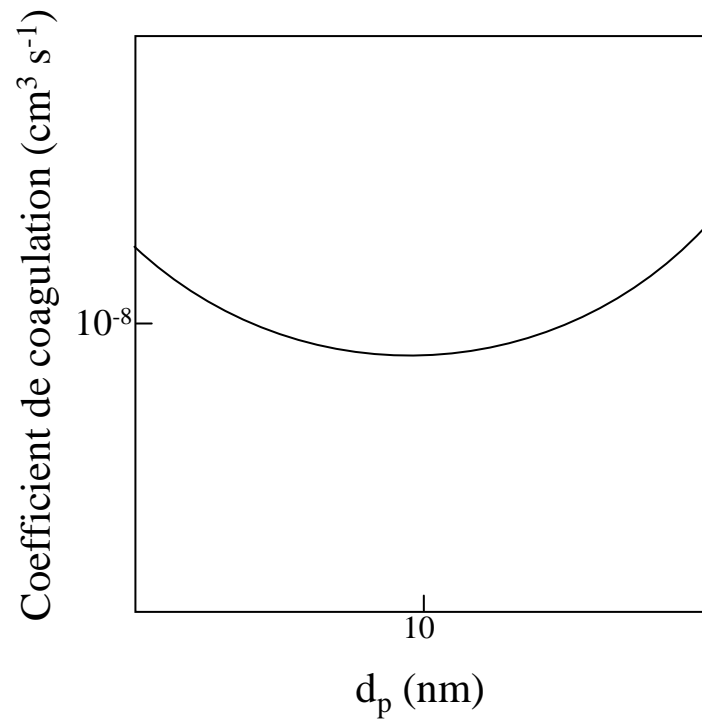
$r_i$  : rayon de la particule i

$g_{ij}$  : coefficient fonction du rayon des particules i et j et du libre parcours moyen des particules dans l'air

$C_i$  : vitesse thermique moyenne de la particule i

# Coagulation

---



Le taux de coagulation brownienne est minimal avec une particule de même taille  $d_p$

Les particules ultrafines vont donc coaguler principalement avec les particules plus grosses

# ***Coagulation***

---

La coagulation réduit le nombre de particules

La coagulation conserve la masse totale de particules

# Condensation / évaporation

---

$$\frac{dv}{dt} = \frac{4\pi rD}{1 + \left( \frac{1.333Kn + 0.71}{1 + Kn} \right) Kn} \times v_m \left[ P - P_s \exp\left( \frac{2\sigma v_m}{rkT} \right) \right]$$

v : volume de la particule

t : temps

D : coefficient de diffusion de la molécule dans l'air

P : pression partielle du gaz se condensant

P<sub>s</sub> : pression de vapeur saturante du gaz se condensant

σ : tension superficielle

v<sub>m</sub> : volume d'une molécule

k : constante de Boltzman

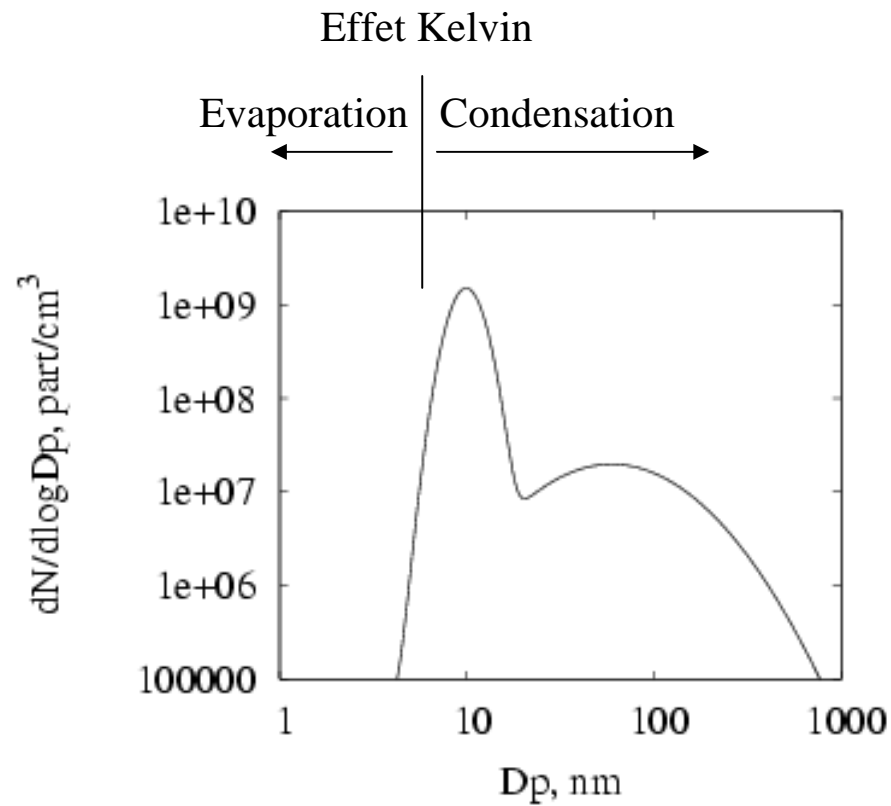
T : température

La croissance du volume d'une particule par condensation de molécules gazeuses est donnée par l'équation de Fuchs-Sutugin

$$Kn = \lambda / r$$

Kn est le nombre de Knudsen, λ est le libre parcours moyen d'une molécule dans l'air et r est le rayon de la particule

# Condensation / évaporation



L'effet Kelvin est important pour les particules ultrafines



# ***Condensation / évaporation***

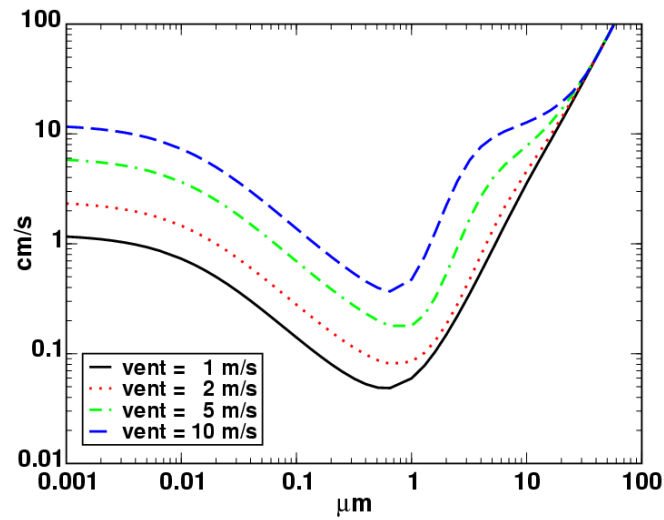
---

La condensation (et l'évaporation) conserve le nombre de particules

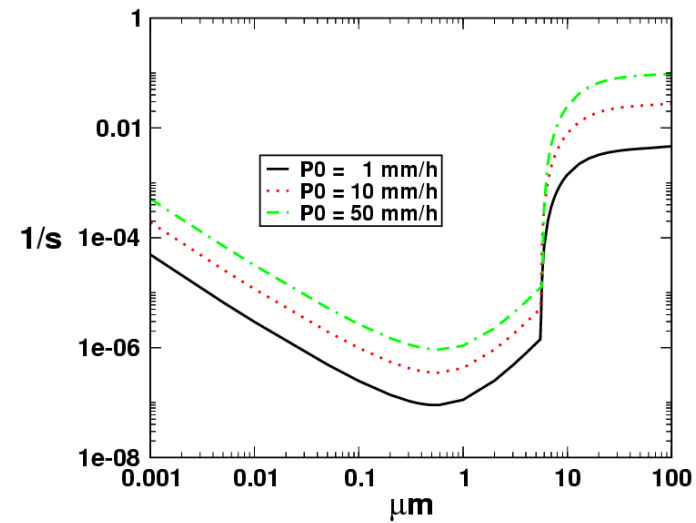
La condensation augmente la masse totale des particules

L'évaporation diminue la masse totale des particules

# Dépôts des particules



Dépôts secs



Dépôts humides

Les particules grossières se déposent plus facilement que les particules fines

Les particules ultrafines se déposent plus facilement que les particules fines

# ***Sources et dépôts des particules***

---

Les sources d'émission augmentent le nombre et la masse des particules dans l'atmosphère

La nucléation augmente le nombre et la masse des particules dans l'atmosphère

Les dépôts diminuent le nombre et la masse des particules

# Rappels de thermodynamique

---

Loi des gaz parfaits :  $P V = n R T$

R : constante des gaz parfaits ( 8,314 J/mol/K)

Pression de vapeur saturante :

$P_i^{\text{sat}} ; P_i > P_i^{\text{sat}} \Rightarrow$  nucléation

Loi de Henry :  $\gamma_i c_i = H_i P_i$

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

# Particules minérales

---

- Particules primaires (principalement grossières) :
  - Sels marins (NaCl...)
  - Particules telluriques, dont particules calcaires (CaCO<sub>3</sub>...)
- Particules secondaires (principalement fines)
  - Sulfate
  - Nitrate
  - Ammonium

# Sulfate

---

- Formé à partir d'acide sulfurique gazeux ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  a une pression de vapeur saturante très faible ; donc  $\text{H}_2\text{SO}_4$  passe rapidement en phase particulaire
  - Nucléation
  - Condensation sur des particules existantes
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  peut être neutralisé par l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ )
  - Bisulfate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$
  - Sulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
  - Letovicite  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

# Nitrate

---

- Formé à partir d'acide nitrique gazeux ( $\text{HNO}_3$ )
- $\text{HNO}_3$  a une pression de vapeur saturante élevée ; donc  $\text{HNO}_3$  a tendance à rester en phase gazeuse
- $\text{HNO}_3$  peut passer en phase particulaire
  - Par dissolution dans une particule aqueuse (très faible quantité)
  - Par réaction avec un autre composé, soit gazeux ( $\text{NH}_3$ ), soit particulaire (sels marins, particule calcaire)

# Nitrate d'ammonium

---

- Formé à partir d'acide nitrique gazeux ( $\text{HNO}_3$ ) et d'ammoniac gazeux ( $\text{NH}_3$ )

$$K_{\text{eq}} = [\text{HNO}_3]_{\text{g}} [\text{NH}_3]_{\text{g}} / [\text{NH}_4\text{NO}_3]_{\text{p}}$$

- En l'absence d'autres particules,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  est formé quand  $K_{\text{eq}}$  excède une valeur seuil  $K_{\text{eq,sat}}$



# Nitrate d'ammonium

---

- Dans le cas d'une particule solide

$$K_{\text{eq}} = [\text{HNO}_3]_{\text{g}} [\text{NH}_3]_{\text{g}} = 3,35 \times 10^{-16} \text{ atm}^2 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

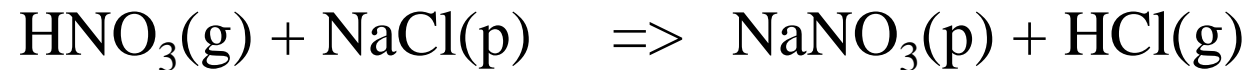
- Dans le cas d'une particule liquide

$$K_{\text{eq}} = [\text{HNO}_3]_{\text{g}} [\text{NH}_3]_{\text{g}} / (\gamma_{\text{NH}_4^+} [\text{NH}_4^+]_{\text{aq}} \gamma_{\text{NO}_3^-} [\text{NO}_3^-]_{\text{aq}})$$

# Autres nitrates particuliers

---

- Réaction avec des sels marins



- Réaction avec des particules calcaires



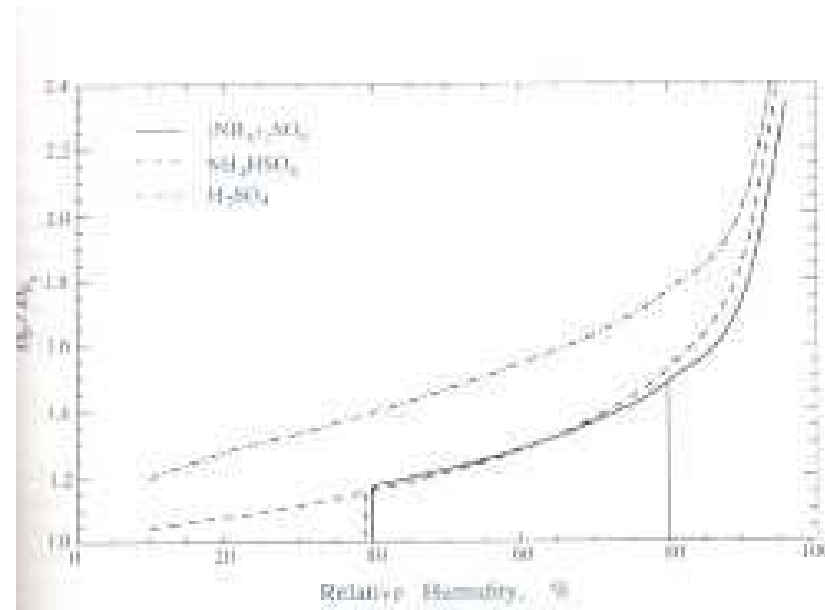
# Déliquescence

L'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) est toujours en phase liquide à température ambiante

L'humidité relative de déliquescence est l'humidité à laquelle le sel passe de la phase solide à la phase liquide :

- 40% pour  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$
- 80% pour  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- 62% pour  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

Quand l'humidité décroît, le sel redevient solide (cristallisation) à une humidité plus faible que l'humidité de déliquescence ; c'est le phénomène d'hystérésis



La taille d'une particule minérale croît avec l'humidité car le composé (sulfate, nitrate) absorbe de l'eau.

# Particules minérales

---

- La composition chimique des particules minérales est déterminée par les concentrations particulaires et gazeuses car le système chimique tend vers l'équilibre entre les différentes phases (solide, aqueuse et gazeuse)
- À l'équilibre, l'énergie de Gibbs est minimisée

# Modélisation des particules minérales

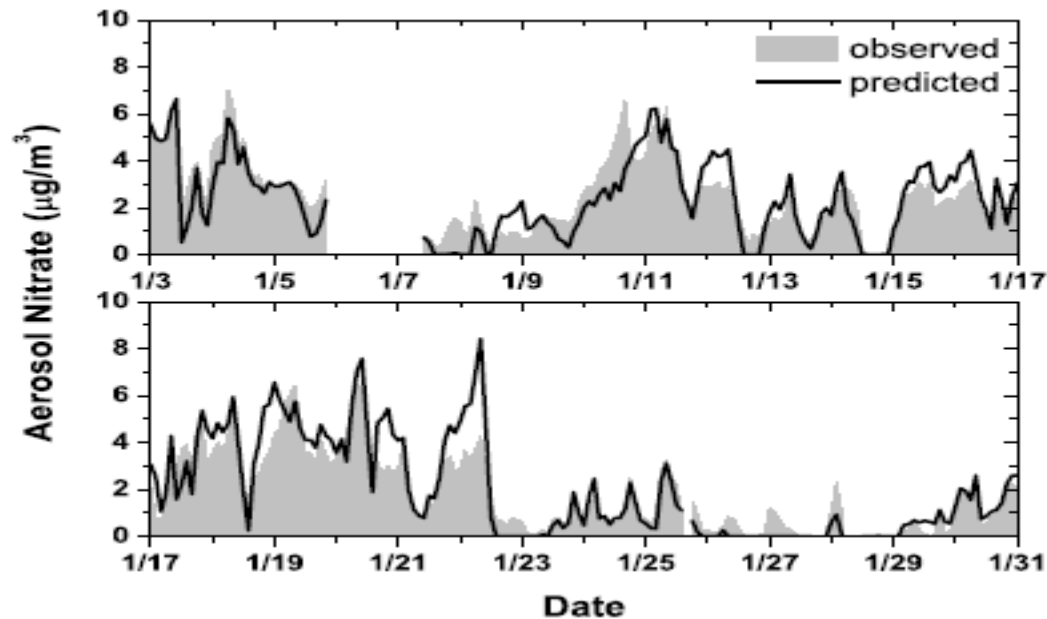
---

- Les différents équilibres (ou réactions) entre les espèces chimiques (par exemple sulfate, nitrate, ammonium et eau) sont pris en compte et l'énergie de Gibbs est minimisée.
  - AIMS...
- Une méthode de calcul plus simple consiste à faire des hypothèses sur les composés présents en phase particulaire ; par exemple, s'il y a peu d'ammoniac, il y aura seulement formation de sulfate mais pas de nitrate, ceci permet un calcul plus rapide (mais moins précis).
  - EQUISOLV, ISORROPIA, MARS...

# Thermodynamique à l'équilibre

## Exemple du nitrate d'ammonium

- La concentration de nitrate en phase particulaire est calculée à partir des concentrations totales de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ , et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , de la température et de l'humidité ambiante. Les valeurs calculées sont comparées aux mesures.



# Principaux régimes chimiques

---

- Oxydants ( $O_3$  &  $H_2O_2$ )
  - Limité en  $NO_x$  ou COV
- Sulfate
  - Limité en  $SO_2$  ou en  $H_2O_2$
- Nitrate d'ammonium
  - Limité en  $NH_3$  ou  $HNO_3$

# Exemple d'« indicateur »:

## Sensibilité du nitrate d'ammonium à $\text{NH}_3$ & $\text{HNO}_3$

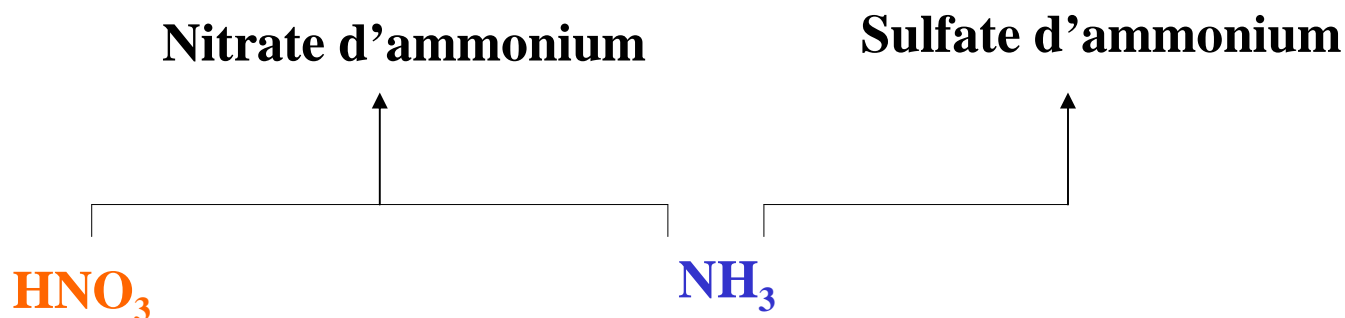
---

- Excès de  $\text{NH}_3$  comme indicateur



Valeurs élevées :  
Sensibilité à  $\text{HNO}_3$

Valeurs basses :  
Sensibilité à  $\text{NH}_3$





# Non-linéarité des aérosols minéraux

---

- Particule contenant du sulfate, du nitrate et de l'ammonium :
  - Sulfate =  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$
  - Nitrate =  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$
  - Ammonium = ? (on suppose que sulfate et nitrate sont complètement neutralisés par l'ammonium)
  - Acide nitrique = 4 ppb
  - Ammonia = ? (on suppose qu'il n'y a pas d'eau dans les particules ; humidité relative très faible et  $K_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 2 \text{ ppb}^2$  à  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ )

# Non-linéarité des aérosols minéraux

---

- On réduit les émissions de  $\text{SO}_2$  de 50% et on suppose que la réduction en sulfate est proportionnelle ; donc
  - Sulfate =  $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$
  - Ammonium = ?
  - Nitrate = ?

# Réduction du nitrate d'ammonium

---

- Est-il préférable de réduire l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) ou l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) pour réduire la concentration de nitrate d'ammonium particulaire ?
- On peut définir « l'excès d'ammoniac » :

$$[\text{NH}_3]_e = [\text{NH}_3]_{\text{total}} - 2 [\text{Sulfate}] - [\text{Nitrate}]_{\text{total}}$$

Si  $[\text{NH}_3] < 0$  ; il est plus efficace de réduire les émissions d'ammoniac que les concentrations de  $\text{HNO}_3$  (et réciproquement).

# Réduction du nitrate d'ammonium

---

- On peut aussi définir « l'ammoniac disponible » :

$$[\text{NH}_3]_d = [\text{NH}_3]_{\text{total}} - 2 [\text{Sulfate}]$$

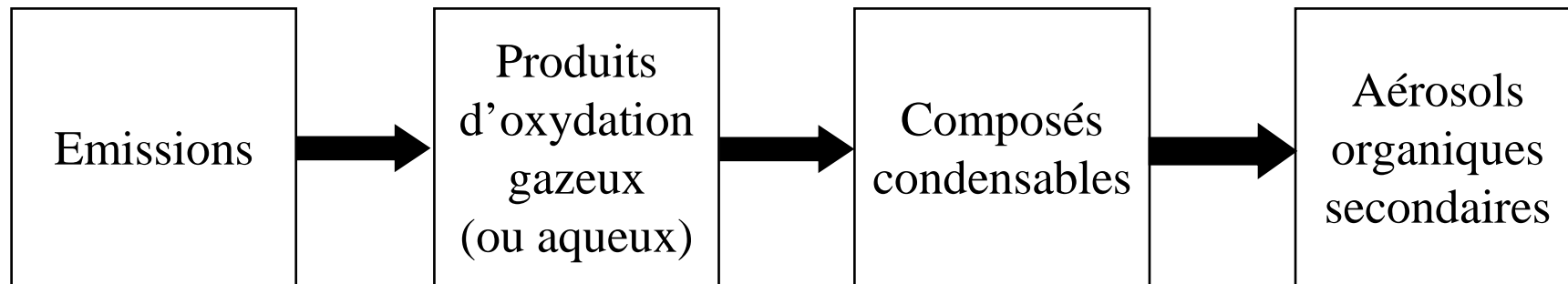
et le rapport des gaz précurseurs :  $\text{GR} = [\text{NH}_3]_d / [\text{Nitrate}]_{\text{total}}$

Si  $\text{GR} < 1$  ; il est plus efficace de réduire les émissions d'ammoniac que les concentrations de  $\text{HNO}_3$  (et réciproquement).

Note : ces critères sont approximatifs et il faut effectuer le calcul pour confirmer quel doit être le précurseur ( $\text{NH}_3$  ou  $\text{HNO}_3$ ) qui doit être réduit préférentiellement

# Aérosols organiques secondaires

---



- Précurseurs
  - Anthropiques : aromatiques, alcènes, alcanes, aldéhydes
  - Biogéniques : isoprène, monoterpènes, terpénoïdes, sesquiterpènes
- Oxydants: OH, NO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub> (pour les alcènes)
- Composés condensables : acides, alcools, aldéhydes, cétones, éthers, nitrates, peroxydes, etc.

# Absorption en phase organique

---

Loi de Raoult

$$K_i = \frac{760RT}{10^6 MW_{OM} \gamma_i P_i^{sat}}$$

$K_i$  : coefficient de partage de l'espèce  $i$  (g/m<sup>3</sup>)

$R$  : constante des gaz parfaits (8,2 x 10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup> atm/mol/K)

$T$  : température (K)

$MW_{OM}$  : masse molaire moyenne de la phase particulaire (g/mol)

$\gamma_i$  : coefficient d'activité

$P_i^{sat}$  : pression de vapeur saturante (torr)

Formulation de Pankow (*AE*, **28**, 185, 1994)

# Absorption en phase organique

---

Représentation empirique à partir de données expérimentales  
(« smog chamber », chambre de simulation) :

$$Y = \frac{\Delta M_0}{\Delta COV} = M_0 \sum_i \frac{\alpha_i K_{om,i}}{1 + K_{om,i} M_0}$$

$\alpha_i$  : coefficient stœchiométrique massique de l'AOS  $i$

$\Delta M_0$  : masse d'AOS particulaire formé

$\Delta COV$  : masse de précurseur qui a réagi

$K_{om,i}$  : coefficient de partage particule/gaz de l'AOS  $i$

# Volatilité des composés organiques

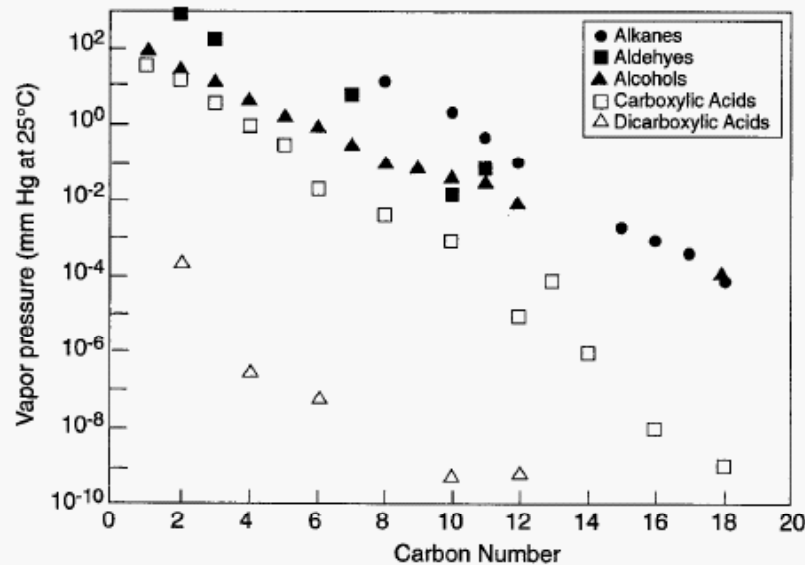


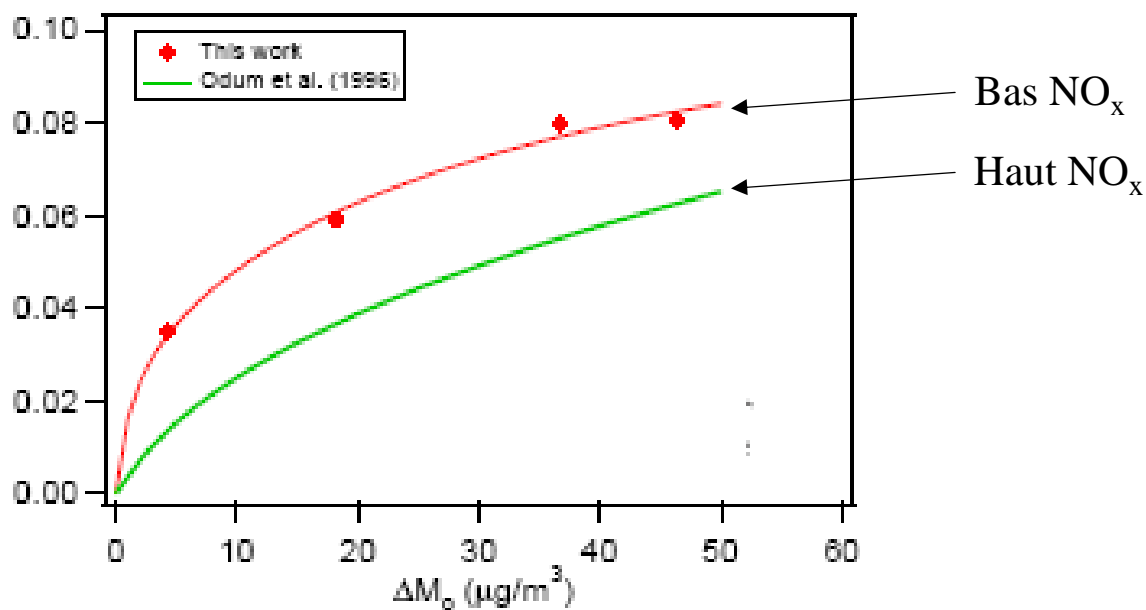
Figure 1. Vapor pressures of organic compounds as a function of carbon number and functionality. Data from Grosjean [1978].

La volatilité des composés organiques décroît avec le nombre de carbones et avec le nombre de groupes fonctionnels

Grosjean, D., Secondary organic aerosol: Identification and mechanisms of formation, paper presented at the Carbonaceous Particles in the Atmosphere Conference, Natl. Sci. Found., Berkeley, Calif., March 20–22, 1978.



# Taux de formation des AOS par absorption dans une particule organique



Exemple de résultats obtenus en chambre de simulation avec l'oxydation du m-xylène ; on note que le taux de formation d'AOS est plus élevé quand les concentrations de NO<sub>x</sub> sont faibles (*formation de peroxydes organiques*) que quand les concentrations de NO<sub>x</sub> sont élevées (*formation d'organo nitrates*)

# Absorption en phase aqueuse

---

Loi de Henry

$$H = \gamma_i [X_i] / P_i$$

$X_i$  : concentration du composé i en phase aqueuse (moles/litre)

$\gamma_i$  : coefficient d'activité

$P_i$  : pression partielle du composé i (atm)

# Absorption en phases organique et aqueuse

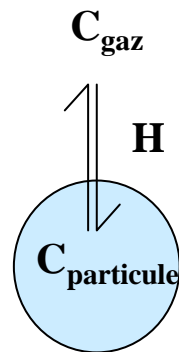
---

Produits d'oxydation des COV condensables

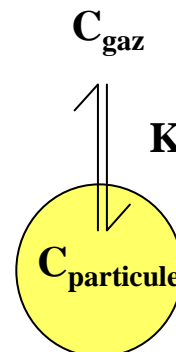
Hydrophiles

Hydrophobes

Loi de Henry pour  
la phase aqueuse



Loi de Raoult pour  
la phase organique



# Interactions entre espèces organiques et minérales en phase aqueuse

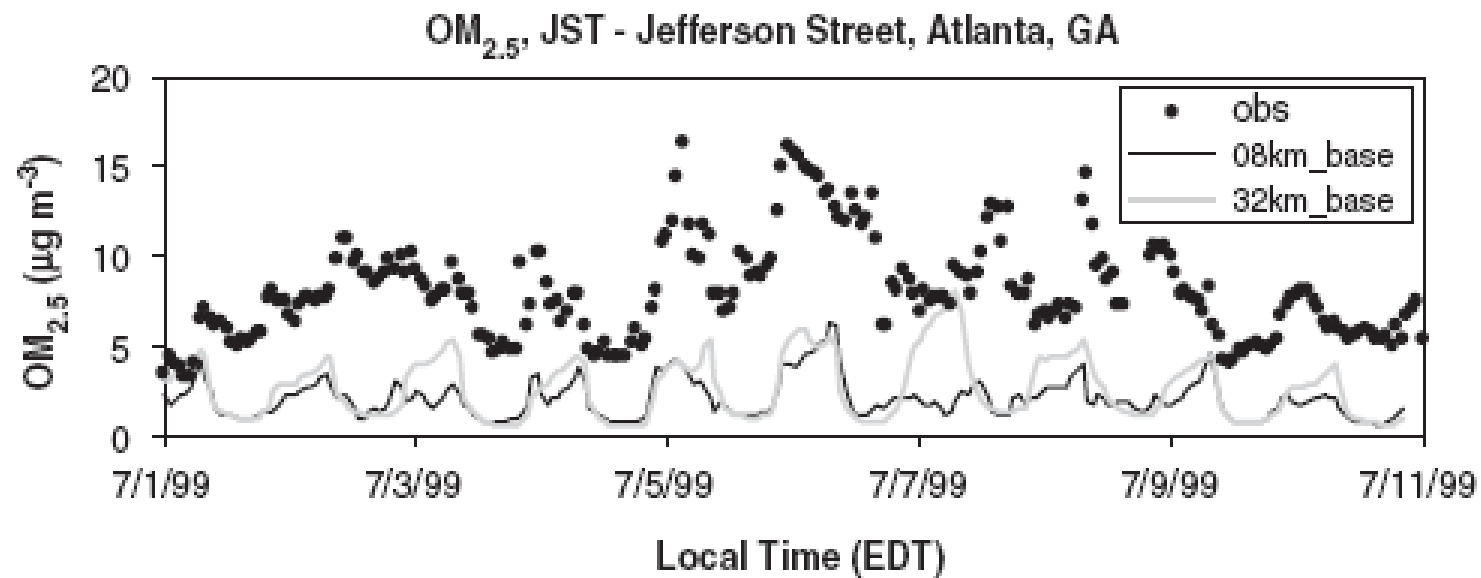
---

Les interactions entre les espèces organiques et les espèces minérales se font

- par formation de composés (esters)
- par l'effet du pH
- par l'intermédiaire du contenu en eau liquide

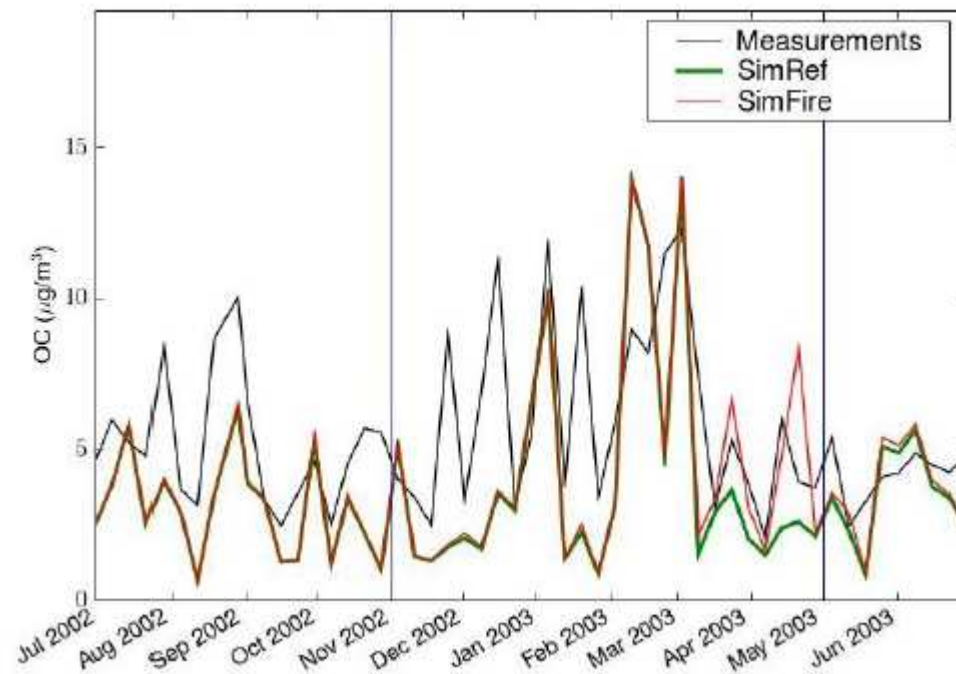
# Comparaison aux mesures

*Simulation du 1-10 juillet 1999 à Atlanta, Georgie*

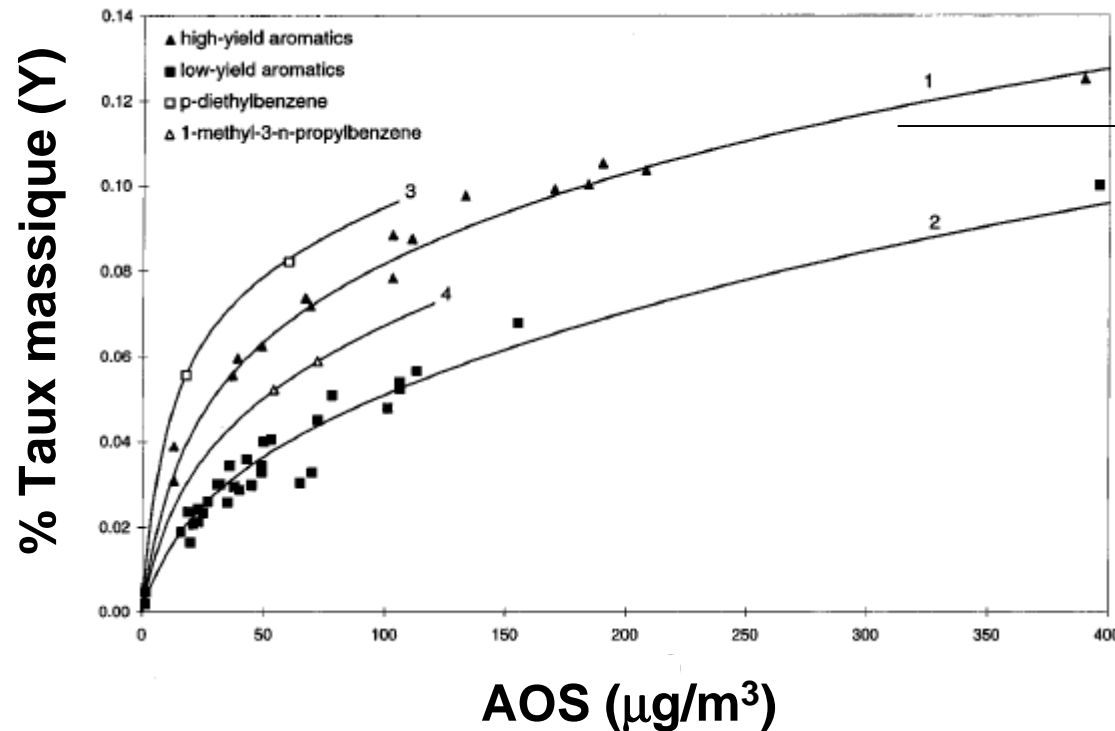


# Comparaison aux mesures

*Simulation de juillet 2002 à juin 2003 à un site en Autriche*



# Taux de formation des AOS par absorption

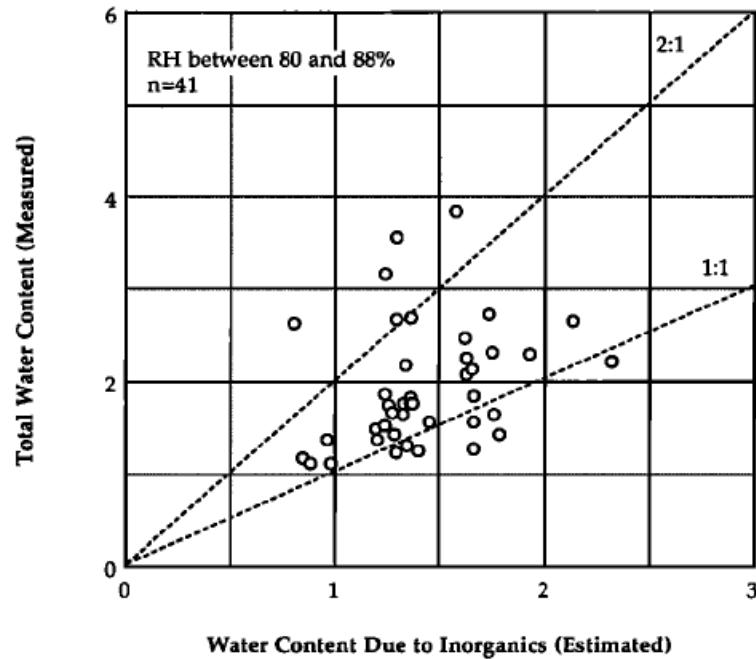


$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 = 0.038 \\ K_1 = 0.042 \text{ m}^3/\mu\text{g} \\ \alpha_2 = 0.167 \\ K_2 = 0.0014 \text{ m}^3/\mu\text{g} \end{array} \right.$$

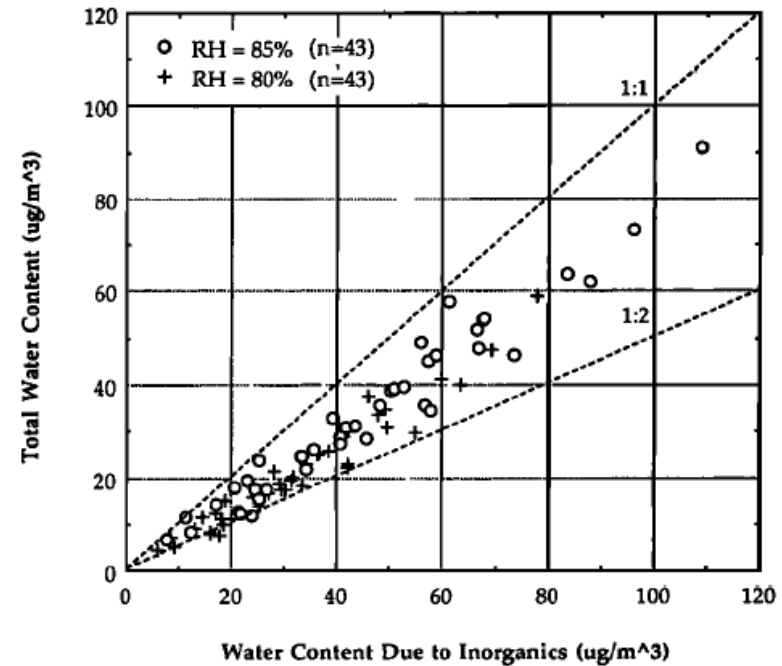
Composés aromatiques  
(Odum et al., *ES&T*, **31**, 1890,  
1997)

*Cette méthodologie est utilisée aujourd'hui dans la plupart des modèles de qualité de l'air, mais ne l'est plus dans les modèles français (CHIMERE et Polyphemus)*

# Effet de l'humidité sur les aérosols organiques



Caractère hydrophile des composés organiques en milieu rural (Grand Canyon, Arizona)



Caractère hydrophobe des composés organiques en milieu urbain (Los Angeles, Californie)



# Absorption en phases organique et minérale

---

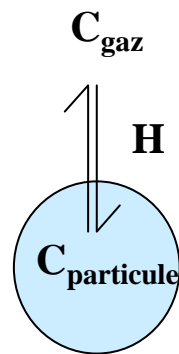
Formulation de Pun et al. (*JGR*, **107**, 4333, 2002) :

Produits d'oxydation des COV condensables

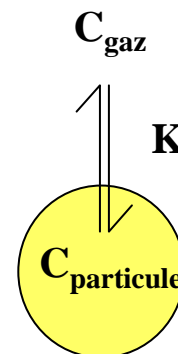
Hydrophiles

Hydrophobes

Loi de Henry pour  
la phase aqueuse



Loi de Raoult pour  
la phase organique



# ***Représentation optimale des AOS***

---

- Le très grand nombre de composés organiques condensables ne permet pas de représentation détaillée de ces composés moléculaires dans les modèles, même si ces composés sont identifiés ; une représentation fondée sur un nombre limité de composés suppléants est donc souhaitable

## **Méthodologies pour la représentation des espèces d'aérosols organiques secondaires**

- Deux composés suppléants empiriques par réaction (Caltech)
- Composés suppléants empiriques caractérisés par leur pression de vapeur saturante (Carnegie-Mellon)
- Composés suppléants moléculaires caractérisés par leurs propriétés thermodynamiques (AER)

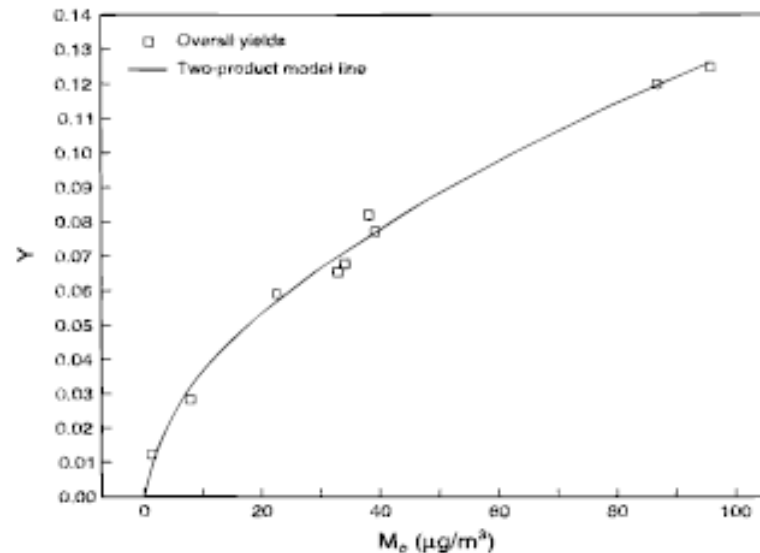
# Exemple de composés suppléants

## La méthode empirique

---

Les composés suppléants sont choisis par régression des données expérimentales obtenues dans la chambre de simulation :

- ils sont définis par leur coefficient d'équilibre gaz/particule
- ils ne représentent pas d'espèce moléculaire particulière



**Sélection de un ou deux composés suppléants par réaction**

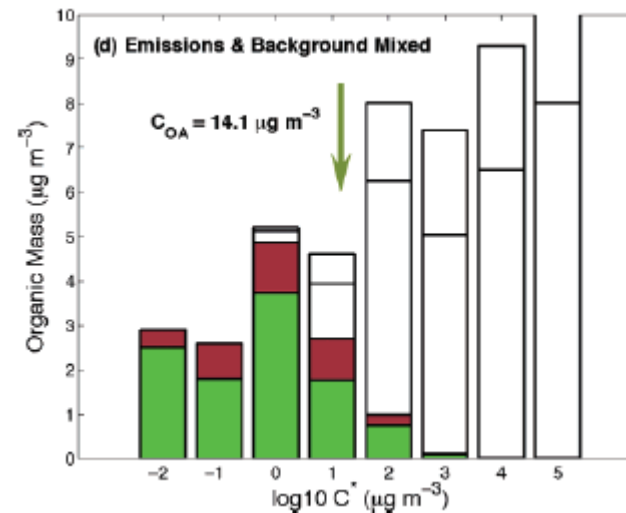
(Odum et al., *ES&T*, **30**, 2580, 1996)

# Exemple de composés suppléants

## La méthode de « base » de $P^{sat}$

Les composés suppléants sont choisis seulement d'après leur pression de vapeur saturante :

- Leur caractère hydrophobe/hydrophile n'est pas pris en compte
- Les interactions entre composés (par leur coefficient d'activité) ne sont pas prises en compte
- Les interactions entre composés organiques et minéraux ne sont pas traitées



**Formulation du modèle « basis set »**

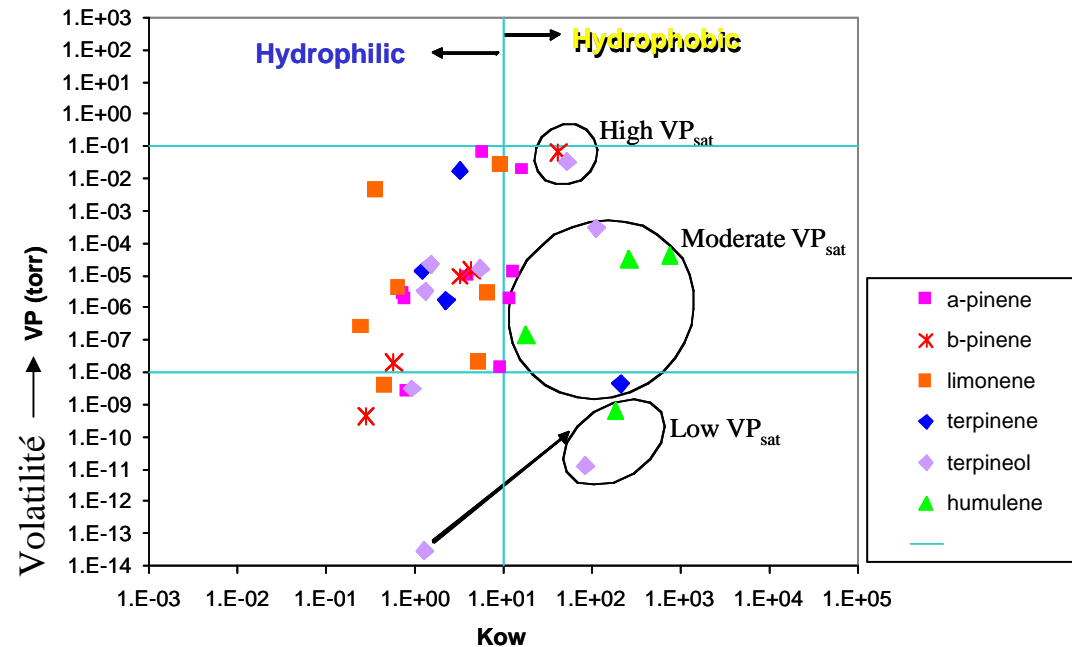
(Donahue et al., *ES&T*, **40**, 2635, 2006)

# Exemple de composés suppléants

## Le modèle organique/minéral

Les composés suppléants peuvent être choisis selon des critères pertinents pour la représentation thermodynamique des particules organiques :

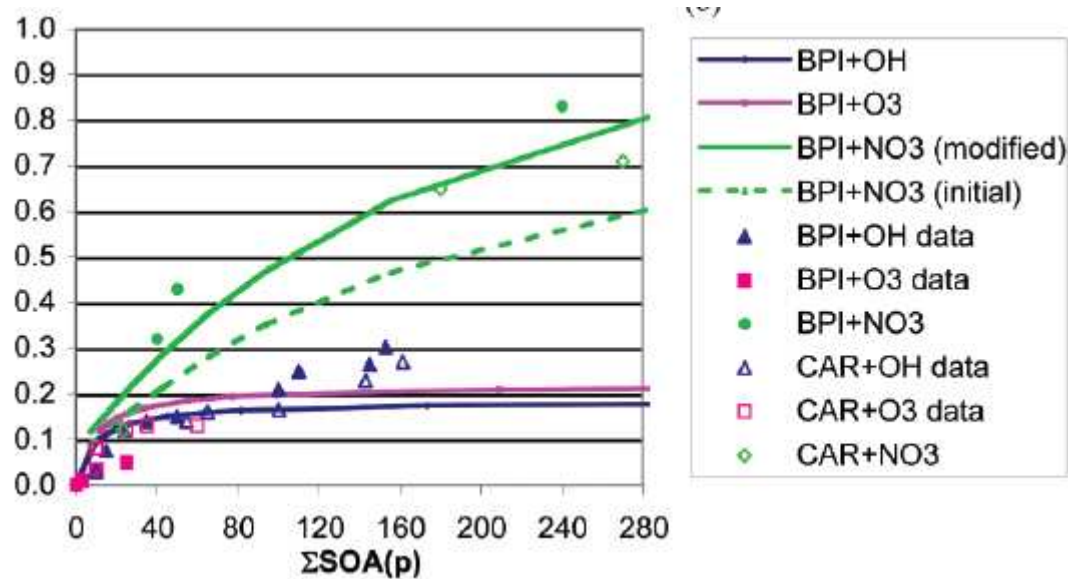
- solubilité dans l'eau
- pression de vapeur saturante
- dissociation ionique en milieu aqueux



**Sélection de composés suppléants  
pour les AOS biogéniques**

(Pun et al., *ES&T*, **40**, 4722, 2006)

# Evaluation du modèle hydrophobe/hydrophile



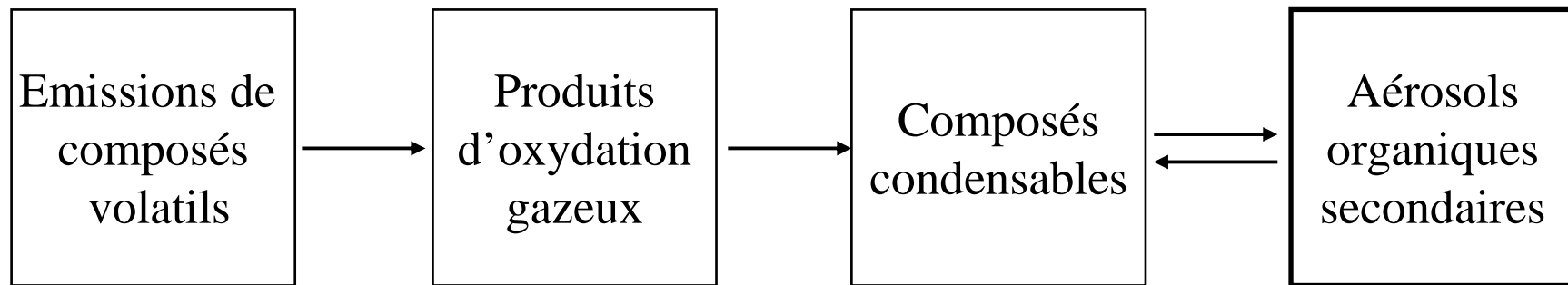
Formation d'AOS à partir du  $\beta$ -pinène et du  $\Delta$ -carène

Simulation d'AOS biogéniques (Pun et al., *ES&T*, **40**, 4722, 2006)

# ***Aérosols organiques secondaires***

## ***Formulation initiale***

---



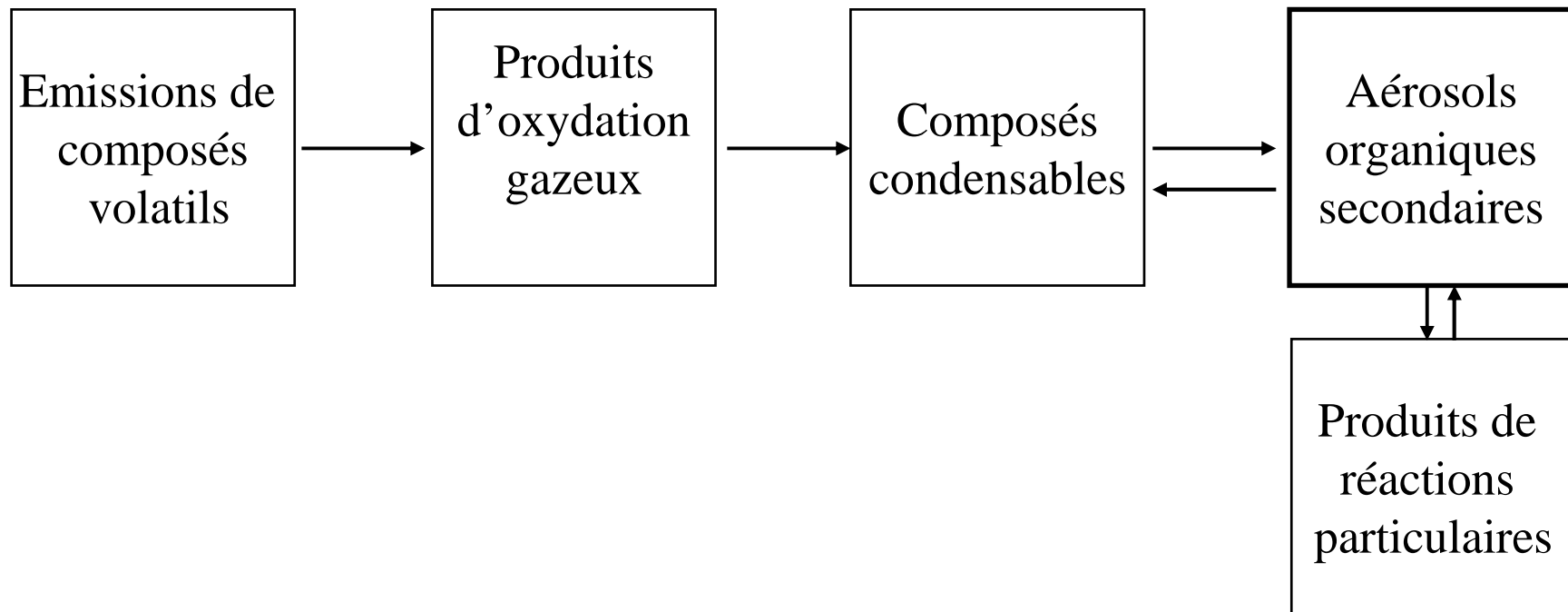
***Une telle formulation est incomplète car elle ne traite pas***

- Les réactions en phase particulaire***
- Les émissions de composés semi-volatils***
- Les différentes étapes d'oxydation***
- La chimie aqueuse***

# ***Aérosols organiques secondaires***

## ***Réactions particulières***

---



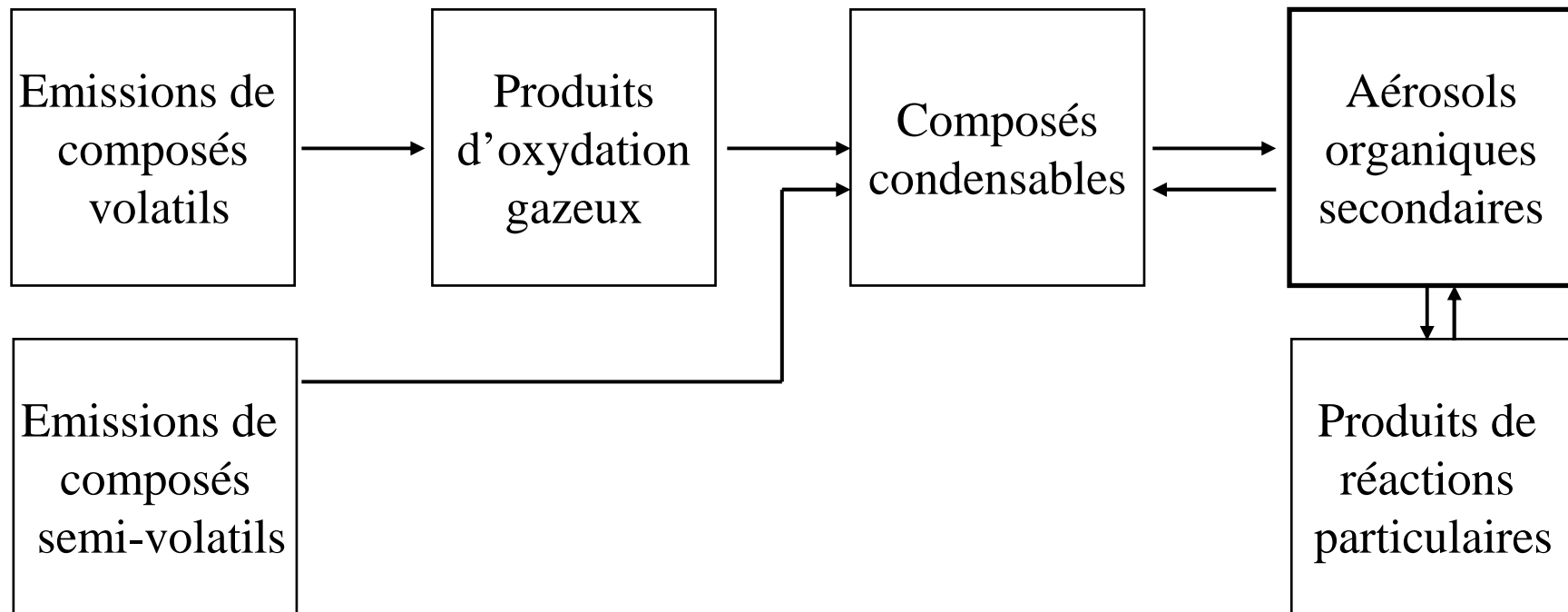
*Addition de paramétrisations pour l'oligomérisation en phase particulaire*



# ***Aérosols organiques secondaires***

## ***Addition des composés semi-volatils***

---

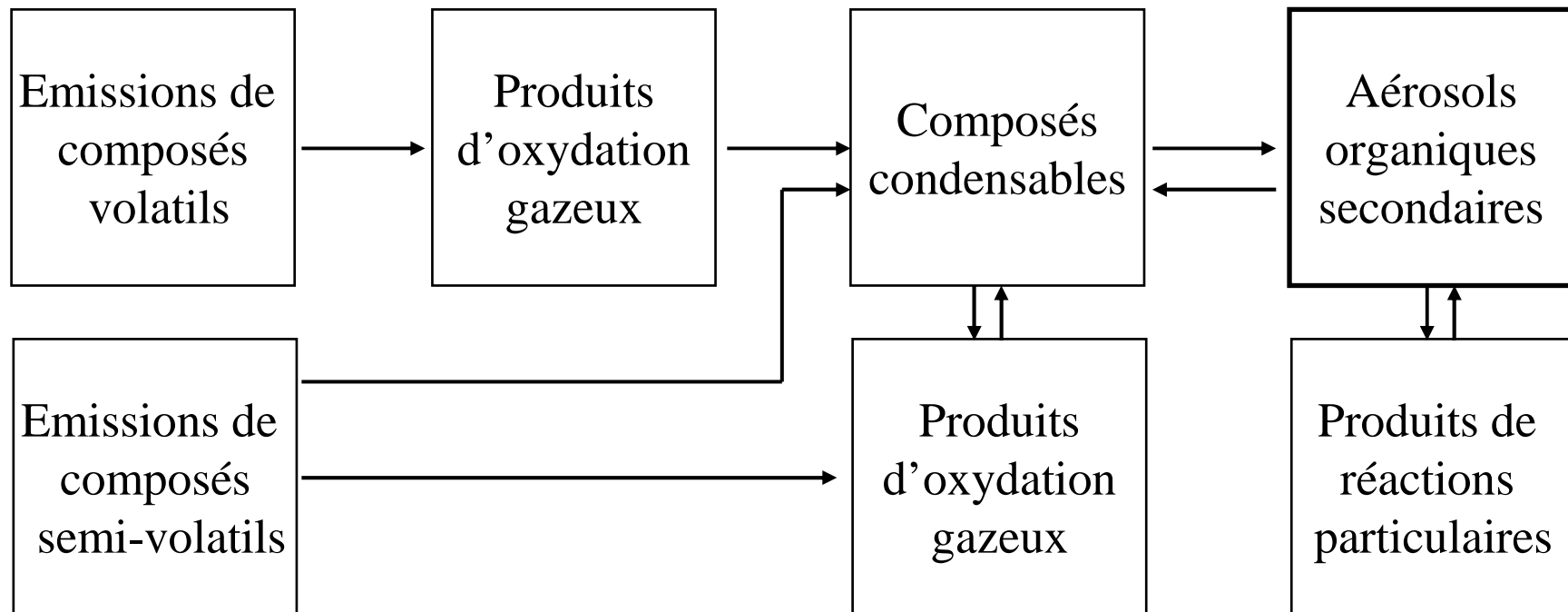


***Précurseurs d'AOS émis directement en tant que composés condensables des procédés de combustion (trafic : par exemple, huiles, carburants, produits de combustion)***

# ***Aérosols organiques secondaires***

## ***Addition de plusieurs étapes d'oxydation***

---

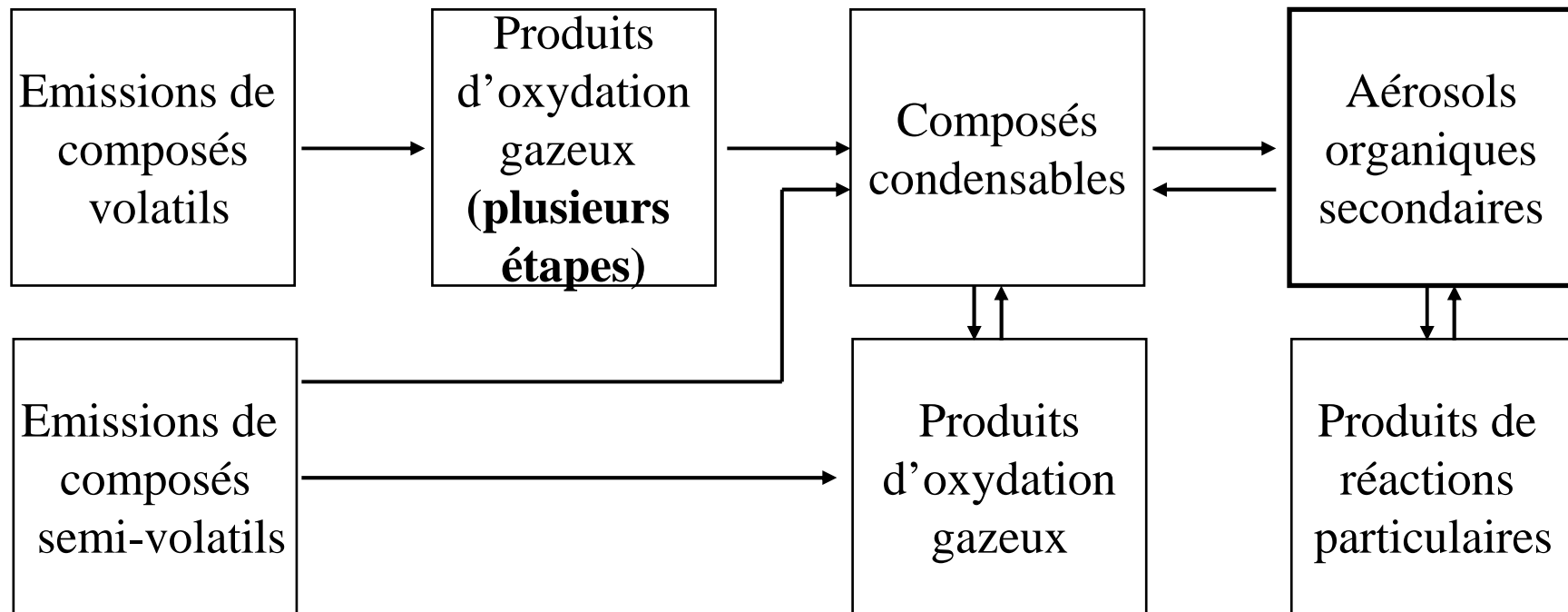


***Les composés condensables (émis ou formés dans l'atmosphère) peuvent continuer à être oxydés***

# ***Aérosols organiques secondaires***

## ***Addition de plusieurs étapes d'oxydation***

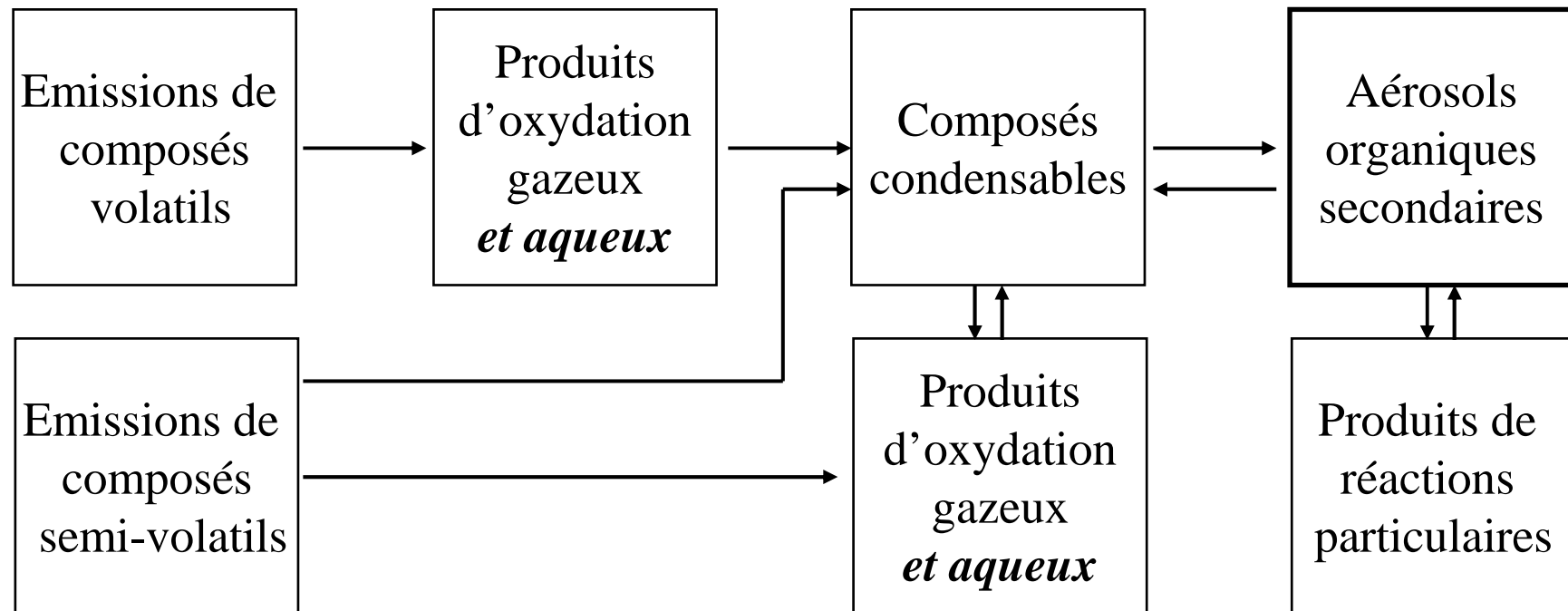
---



*La formation de composés condensables peut avoir lieu après plusieurs étapes d'oxydation et selon différents chemins réactifs*

# Aérosols organiques secondaires

## Addition de la chimie aqueuse



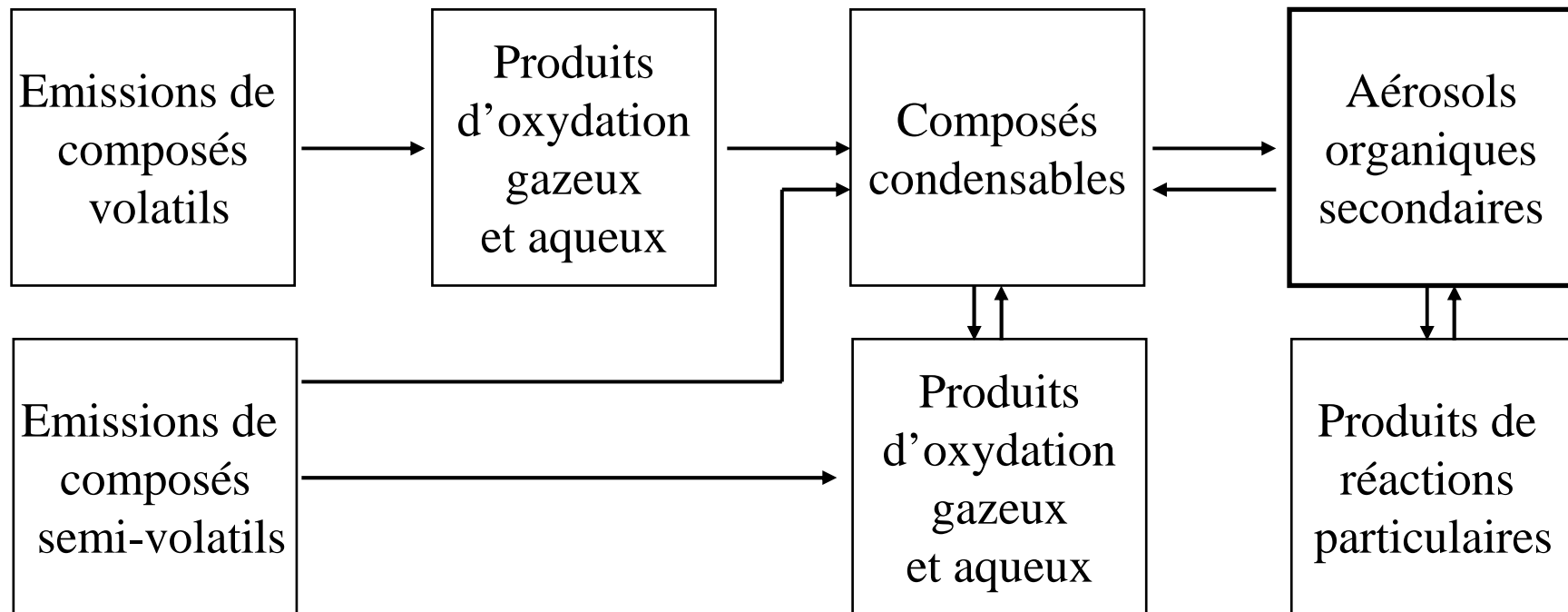
***La chimie aqueuse est une source de composés organiques condensables :***

Les composés organiques réagissent avec les mêmes oxydants en phase gazeuse qu'en phase aqueuse (OH, NO<sub>3</sub>) ; cependant, les cinétiques et produits sont différents

# ***Aérosols organiques secondaires***

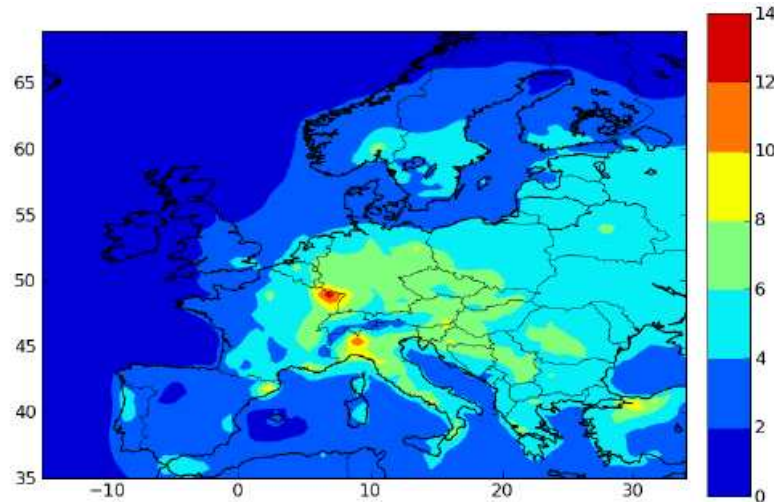
## ***Formulation souhaitable***

---

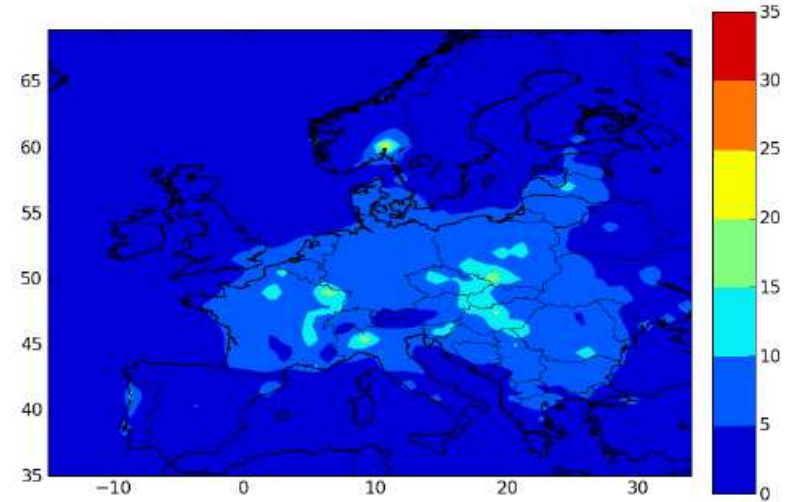


# Simulation des aérosols organiques sur l'Europe

Août 2002



Février 2003

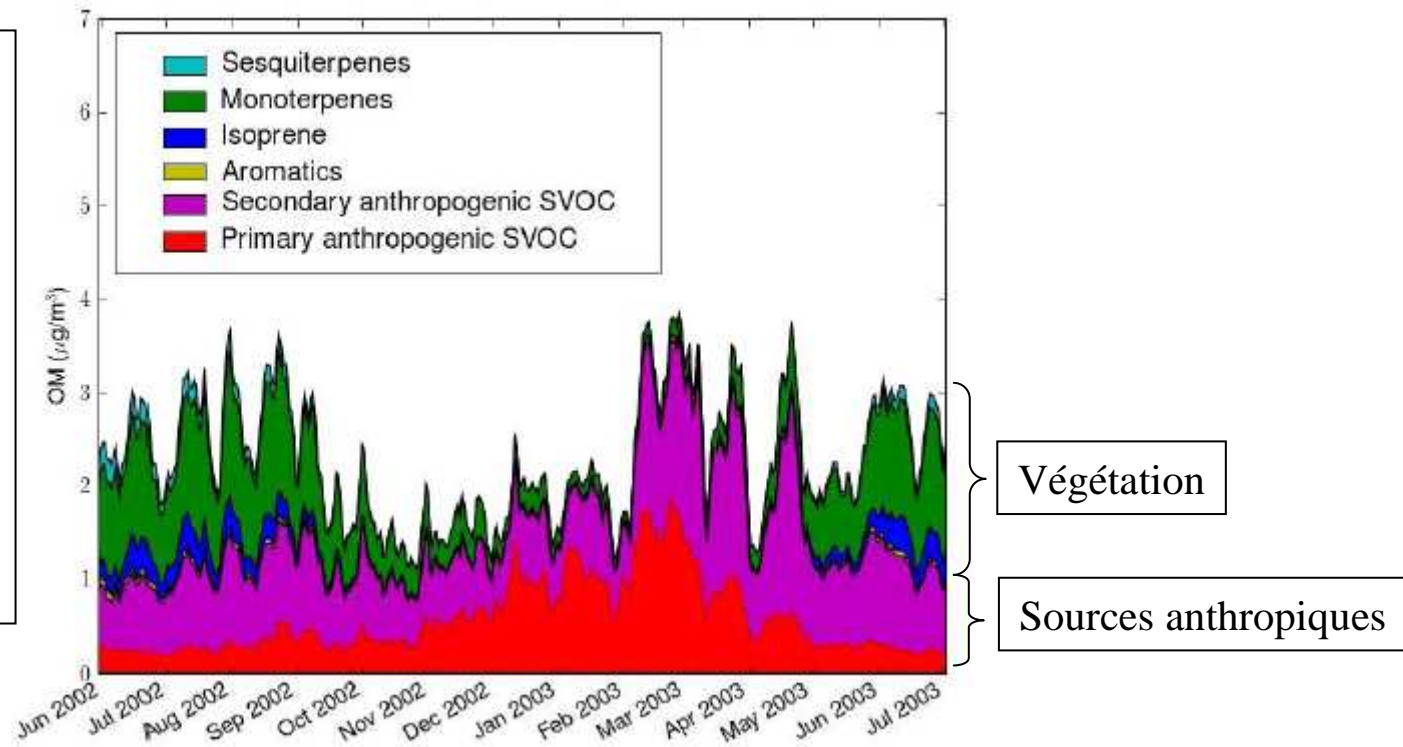


Concentration de particules organiques ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) simulées avec Polyphemus

# Simulation des aérosols organiques sur l'Europe

La simulation permet d'identifier les contributions de différentes origines des aérosols :

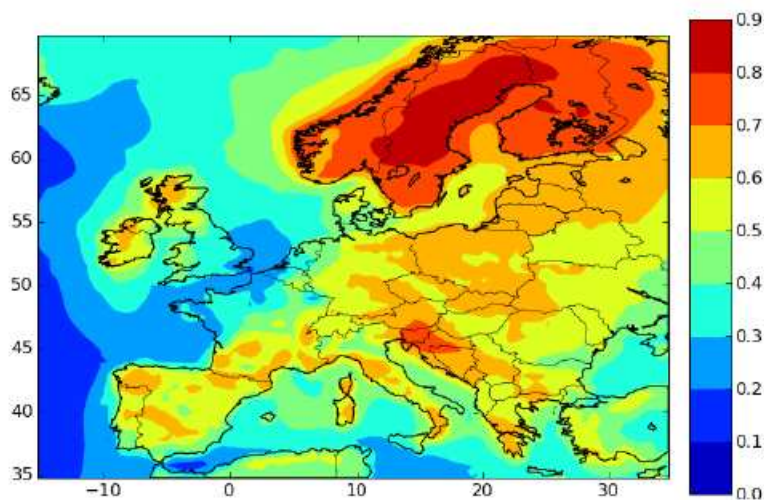
- anthropiques et biogéniques
- primaires et secondaires



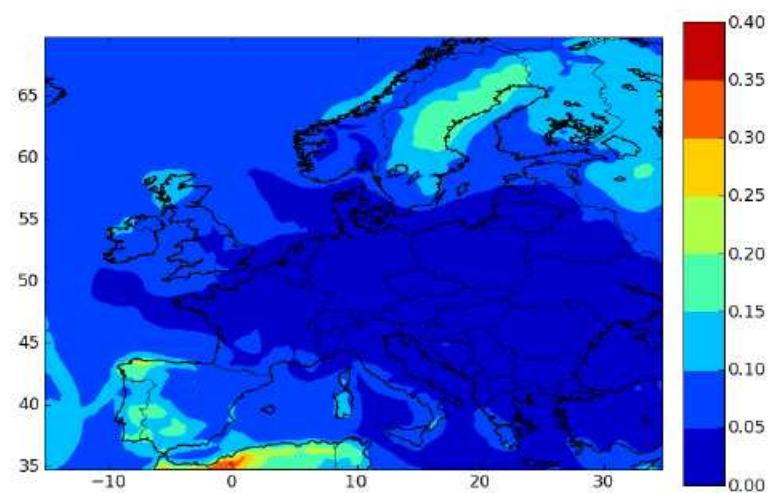
Contributions des précurseurs aux particules organiques ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) simulées avec Polyphemus

# Simulation des aérosols organiques sur l'Europe

Août 2002



Février 2003



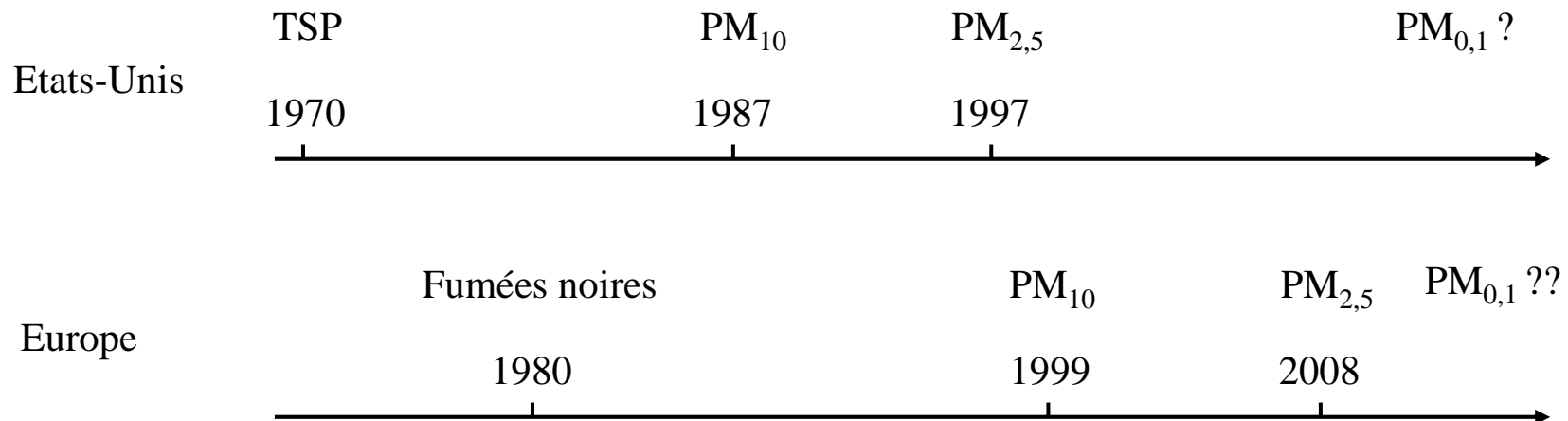
Contributions de la végétation aux particules organiques ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) simulées avec Polyphemus



# Réglementations des particules atmosphériques

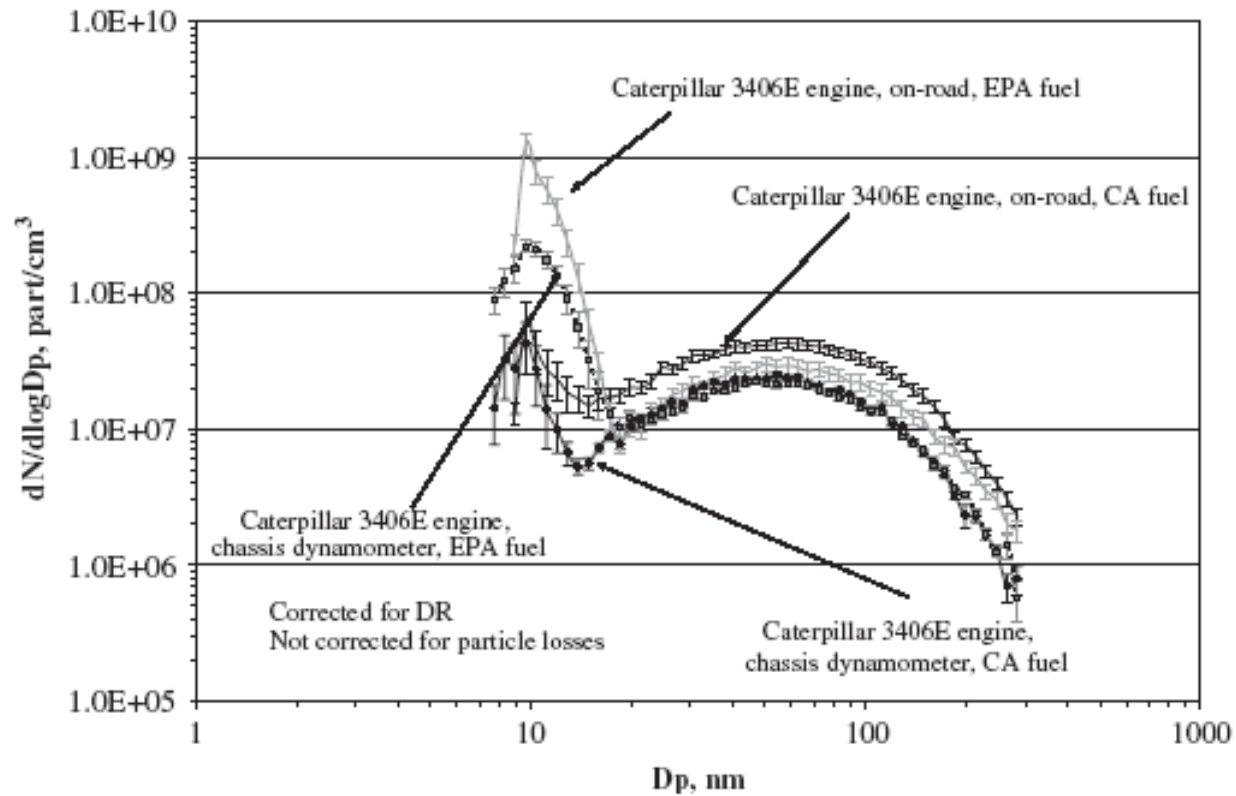
---

---



# Moteurs diesel

## Nombre de particules



Source : Kittelson, *JAS*, **37**, 913, 2006

# ***Moteurs diesel***

## ***Composition chimique***

---

- Hydrocarbures non-brûlés des huiles de lubrification (alcane  $C_{24}$  à  $C_{32}$ ) : >95%
- Hydrocarbures non-brûlés du carburant (alcane  $C_{15}$  à  $C_{23}$ ) : ~1%
- Composés organiques produits de combustion (par exemple composés polycycliques) : <1%
- Sulfate : quelques %
- Métaux : traces

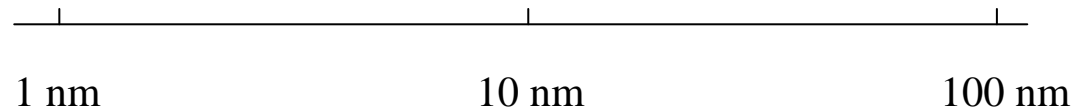
# ***Schéma conceptuel de la formation des particules ultrafines Moteur diesel sans filtre à particules***

---

Nucléation d'une particule  
d'acide sulfurique  
 $\text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{H}_2\text{O})_n$

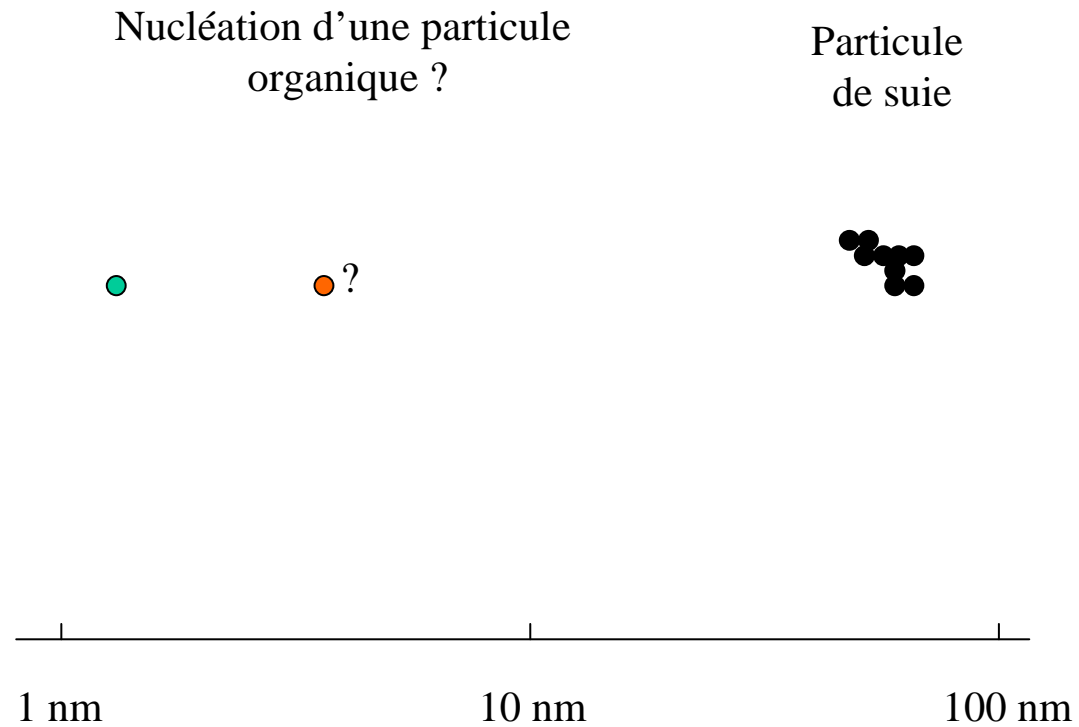


Particule  
de suie



# ***Schéma conceptuel de la formation des particules ultrafines Moteur diesel sans filtre à particules***

---



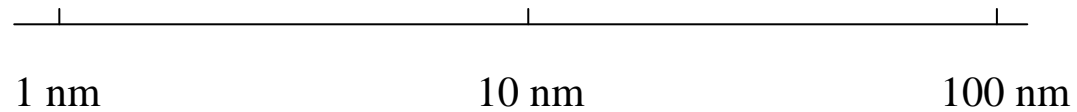
# ***Schéma conceptuel de la formation des particules ultrafines Moteur diesel sans filtre à particules***

---

Nucléation d'une particule  
organo-sulfate ?

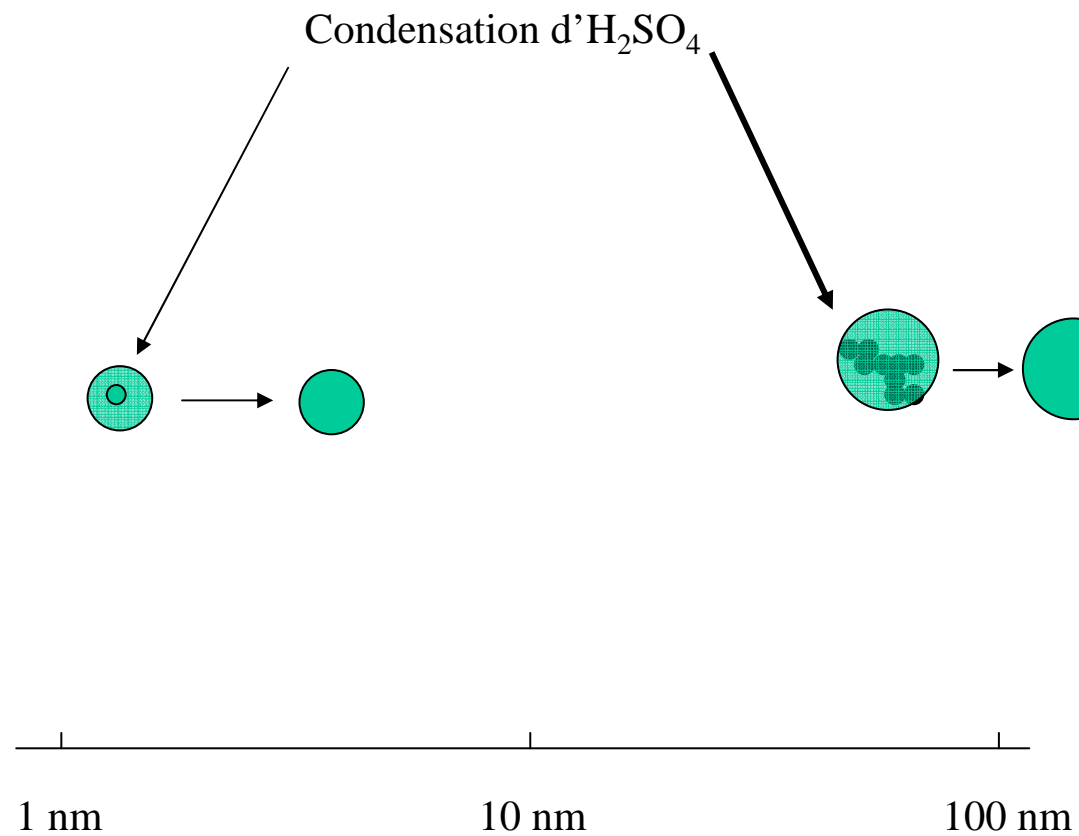


Particule  
de suie



# ***Schéma conceptuel de la formation des particules ultrafines Moteur diesel sans filtre à particules***

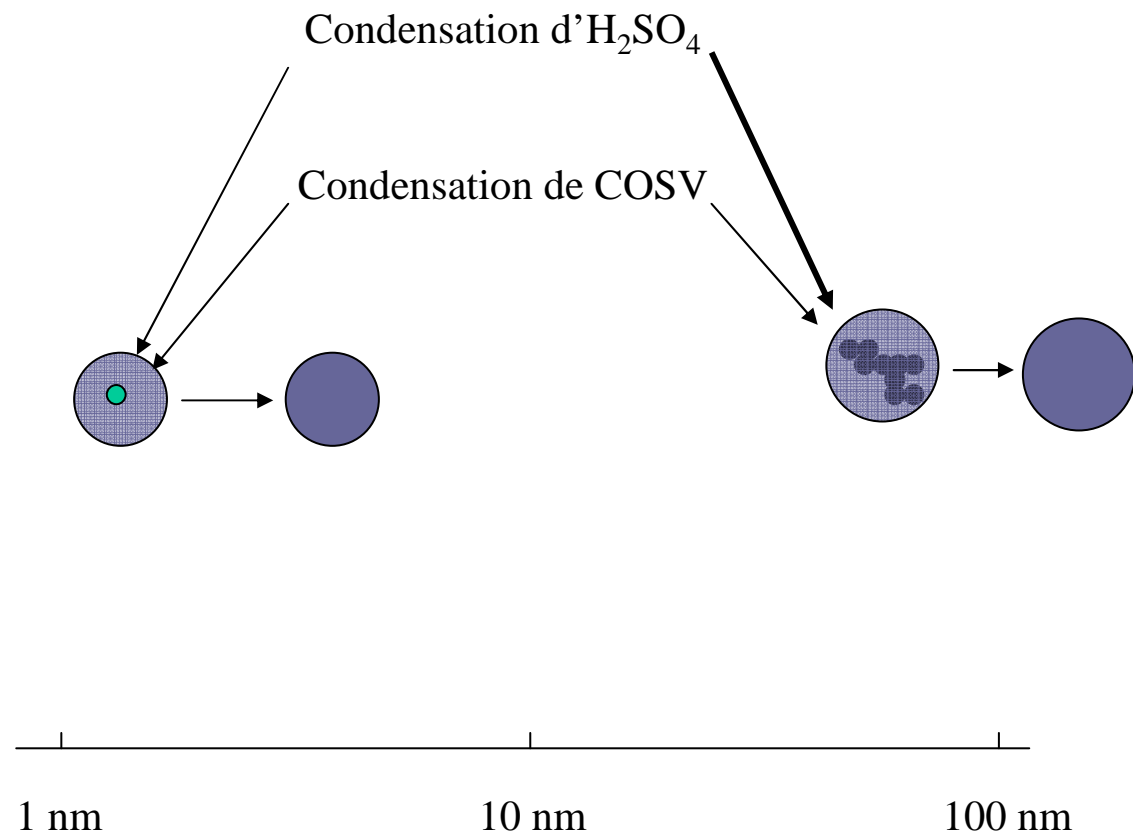
---



# ***Schéma conceptuel de la formation des particules ultrafines***

## ***Moteur diesel sans filtre à particules***

---

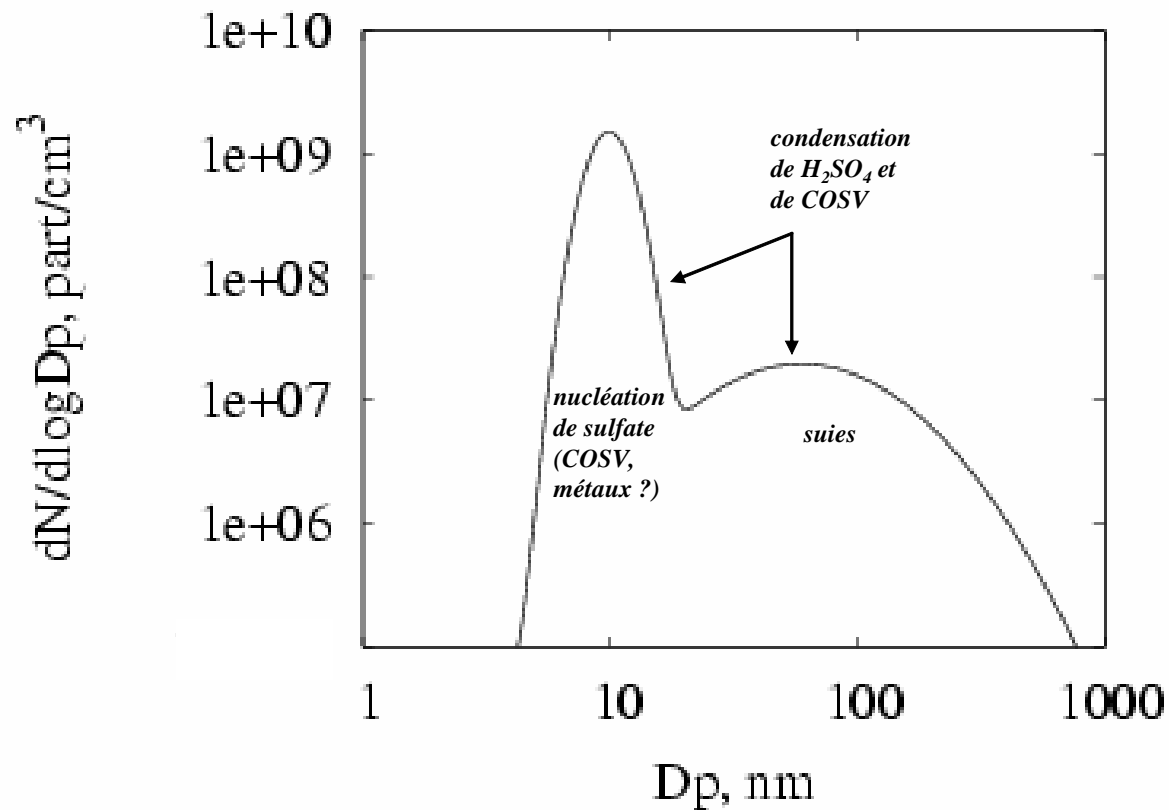




# ***Schéma conceptuel de la formation des particules ultrafines***

## ***Moteur diesel sans filtre à particules***

---



# ***Moteurs diesel avec filtre à particules***

## ***Composition chimique***

---

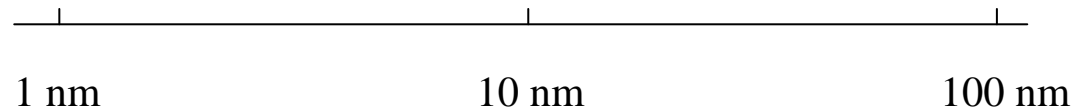
- Sulfate et ammonium
- Les particules de suie sont collectées par le filtre ou brûlées par oxydation
- Composés organiques sont négligeables s'il y a oxydation

# ***Schéma conceptuel de la formation des particules ultrafines Moteur diesel avec filtre à particules***

---

Nucléation d'une particule  
d'acide sulfurique  
 $\text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{H}_2\text{O})_n$

Pas de suie

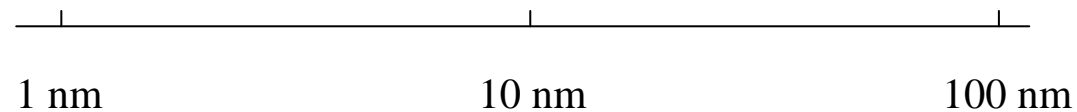


# ***Schéma conceptuel de la formation des particules ultrafines Moteur diesel avec filtre à particules***

---

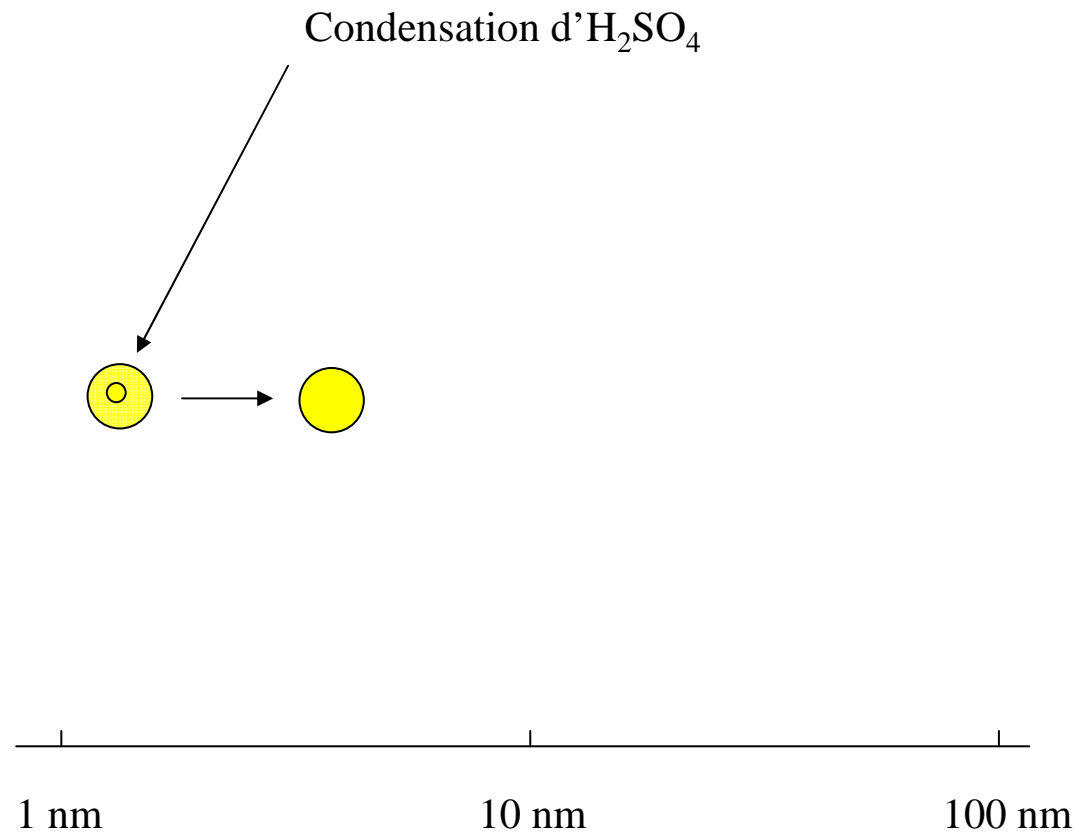
Nucléation d'une particule  
d'acide sulfurique  
 $\text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{H}_2\text{O})_n$   
ou de sulfate d'ammonium

Pas de suie



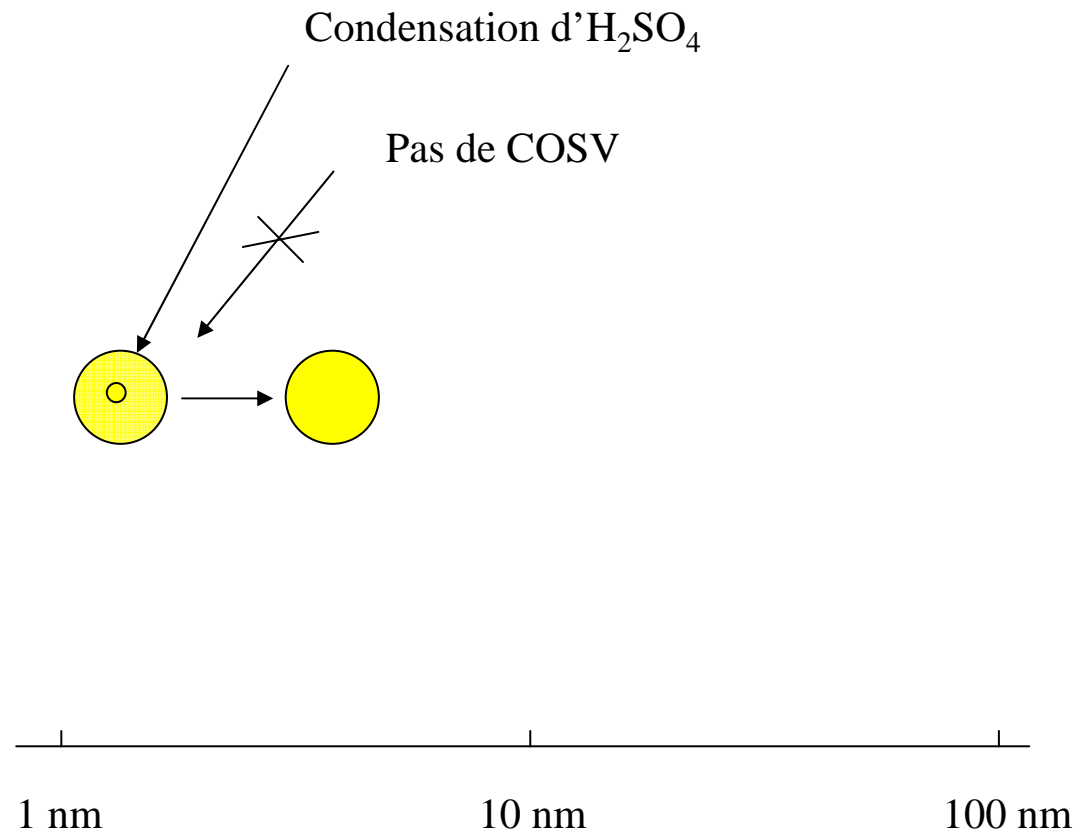
# ***Schéma conceptuel de la formation des particules ultrafines Moteur diesel avec filtre à particules***

---



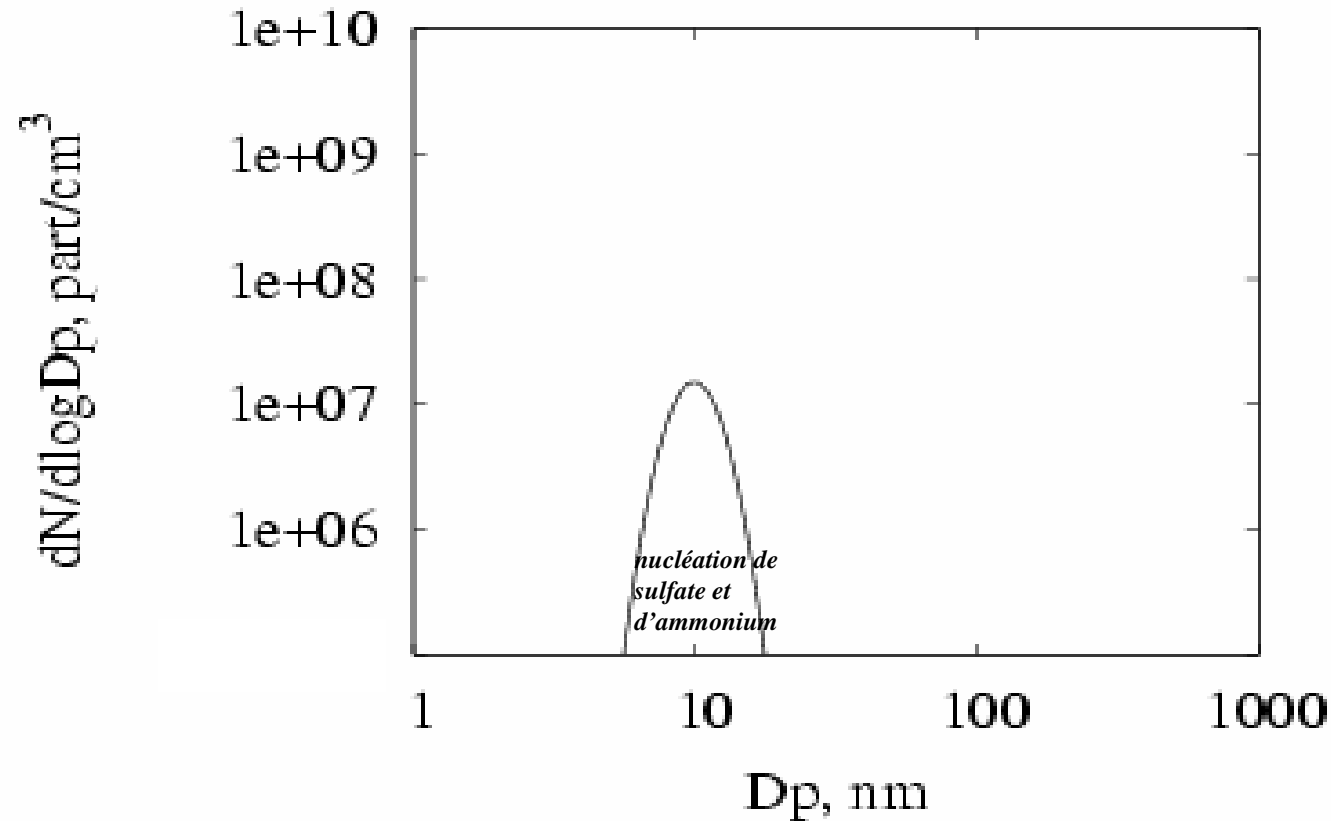
# ***Schéma conceptuel de la formation des particules ultrafines Moteur diesel avec filtre à particules***

---



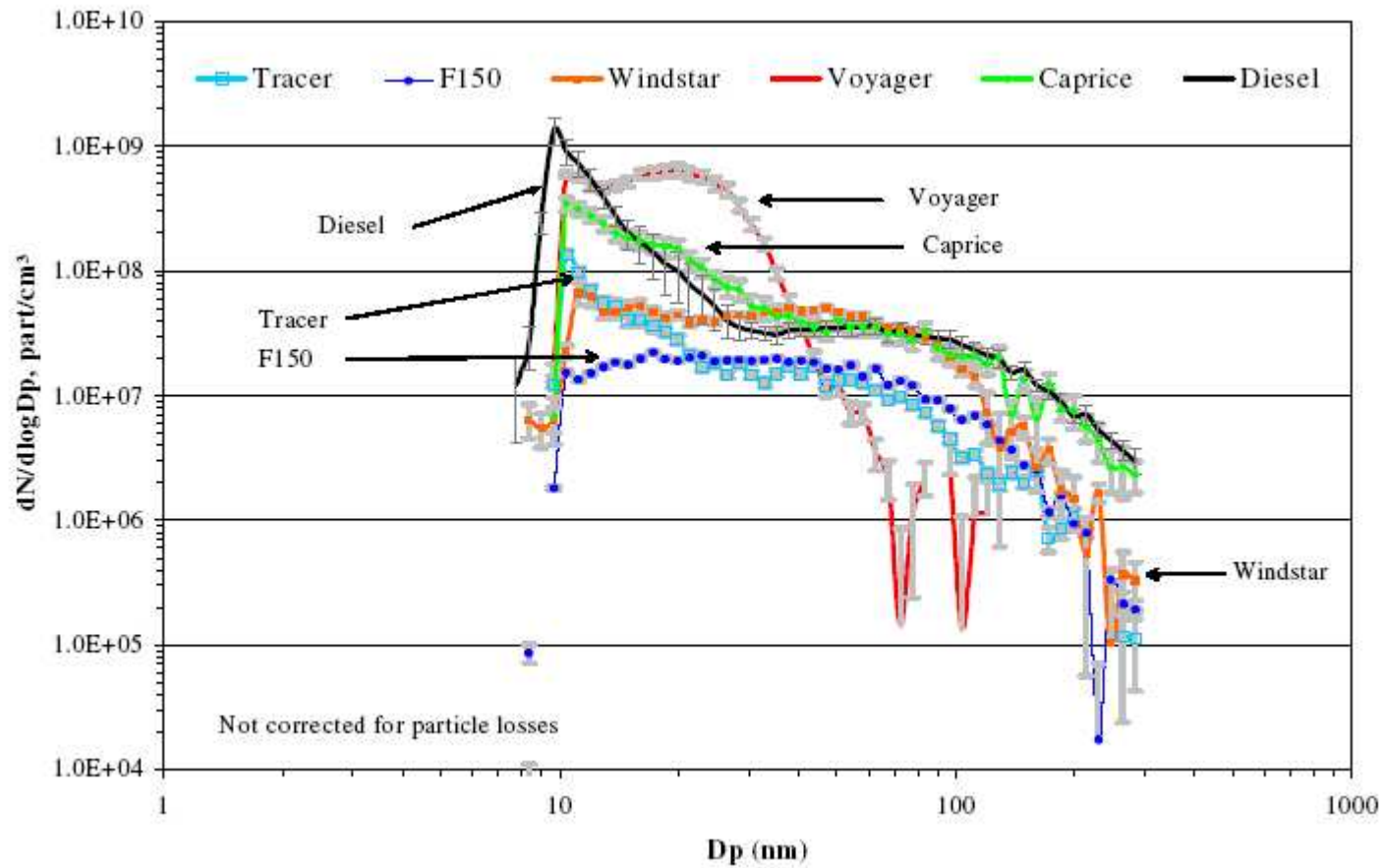
# ***Schéma conceptuel de la formation des particules ultrafines Moteur diesel avec filtre à particules***

---



# Moteurs à essence

## Nombre de particules



Source : Kittelson, *JAS*, **37**, 931, 2006



# ***Moteurs à essence***

## ***Composition chimique***

---

- Composés organiques
- Pas de particules de suie
- Sulfate
- Métaux : traces

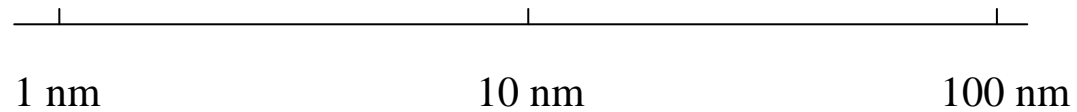
# ***Schéma conceptuel de la formation des particules ultrafines Moteur à essence***

---

Nucléation d'une particule  
d'acide sulfurique  
 $\text{H}_2\text{SO}_4 - (\text{H}_2\text{O})_n$



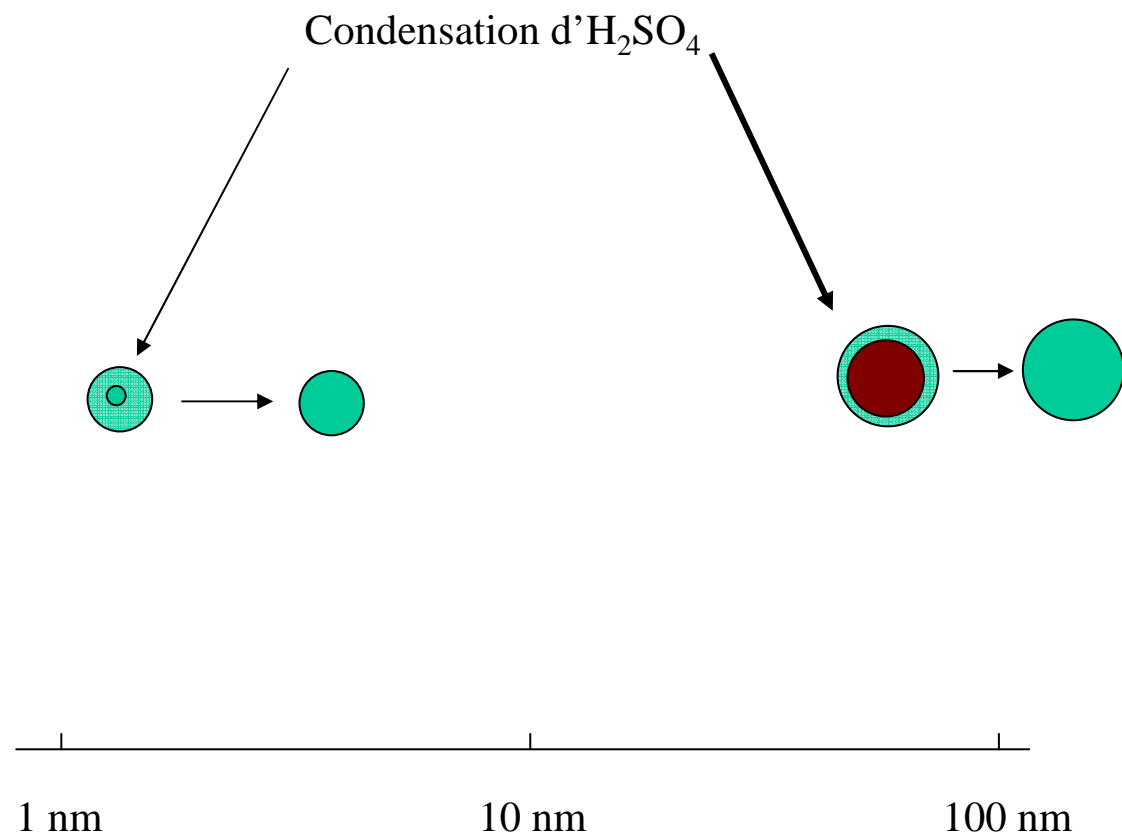
Particule  
de carbone organique



# ***Schéma conceptuel de la formation des particules ultrafines***

## ***Moteur à essence***

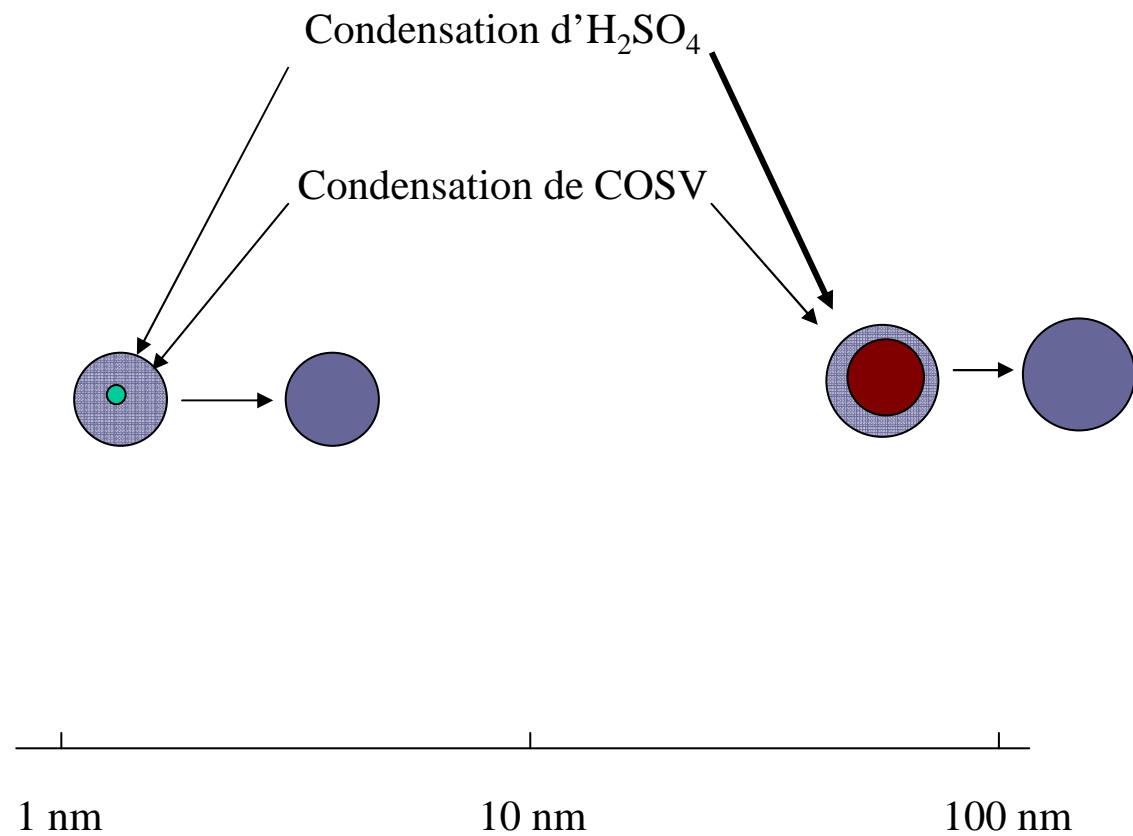
---



# Schéma conceptuel de la formation des particules ultrafines

## Moteur à essence

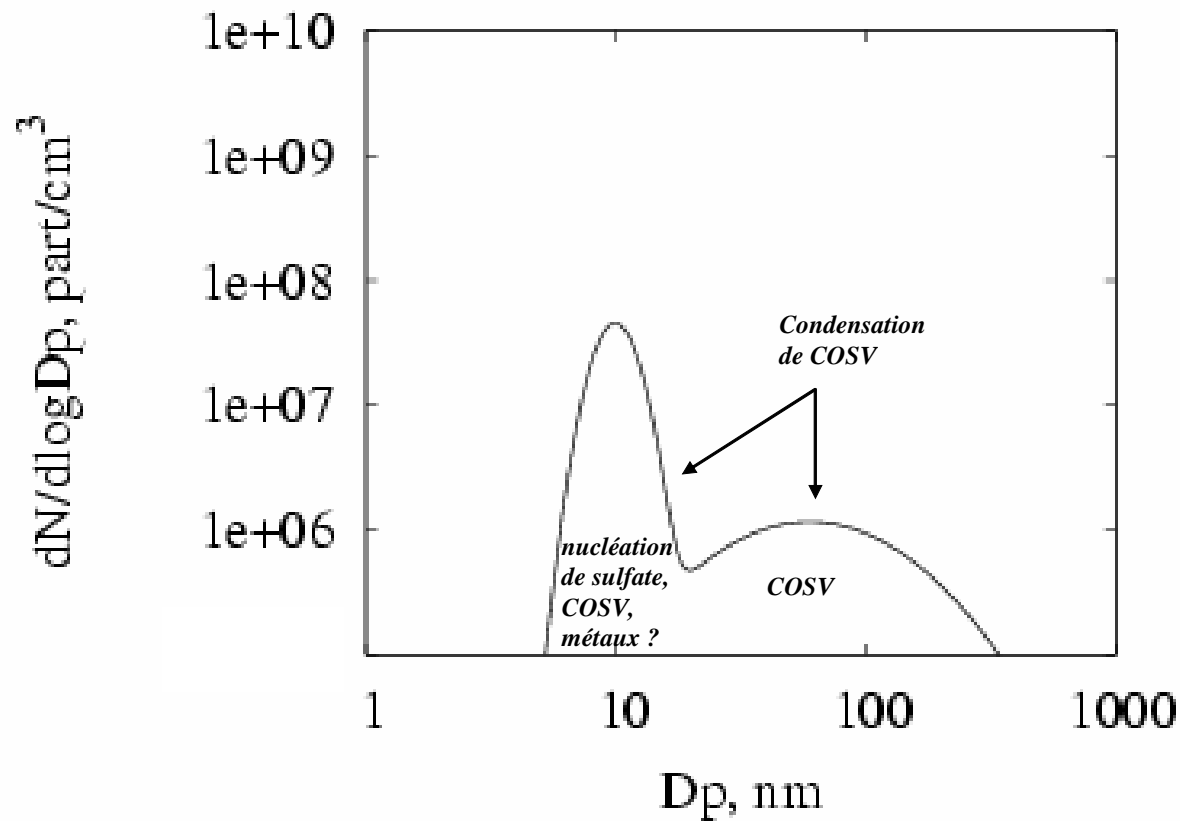
---



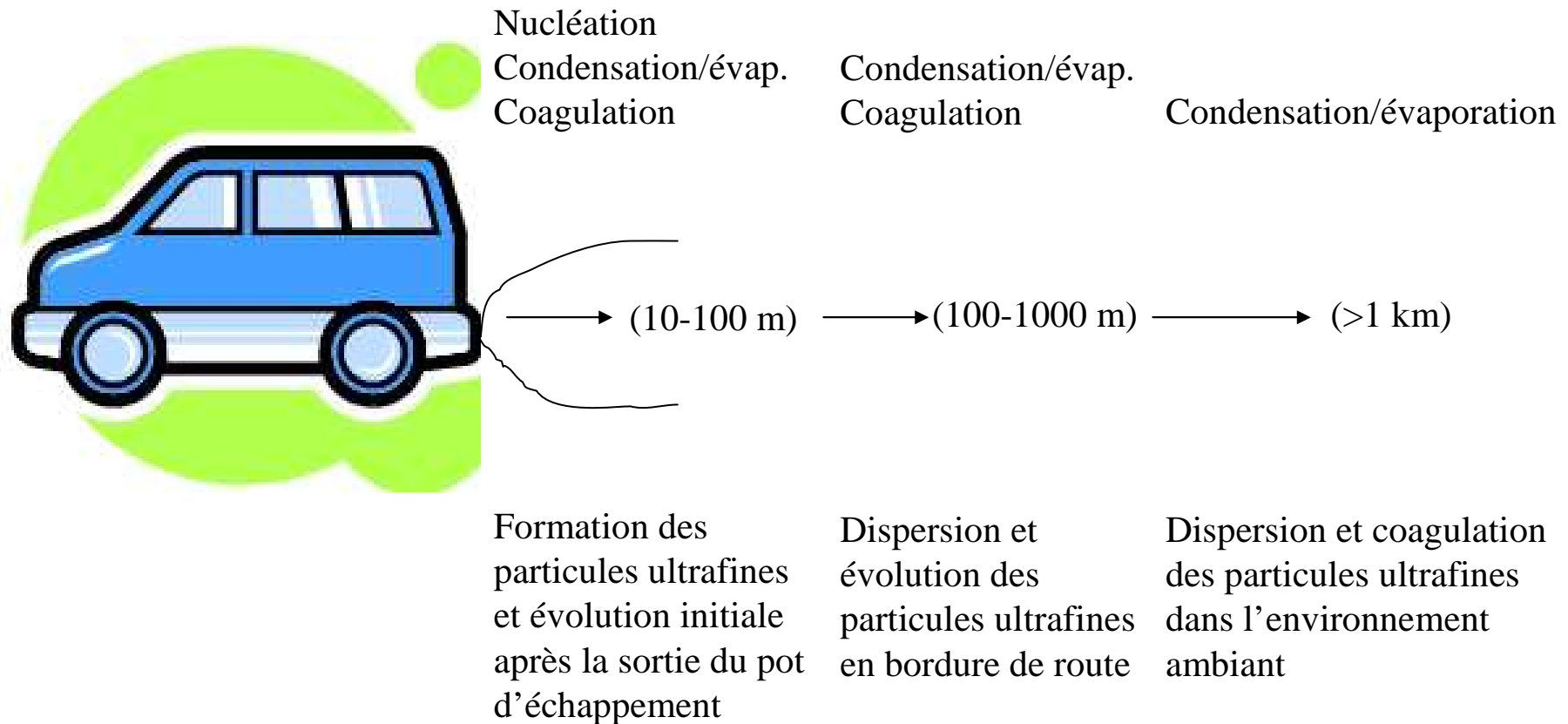
# Schéma conceptuel de la formation des particules ultrafines

## Moteur à essence

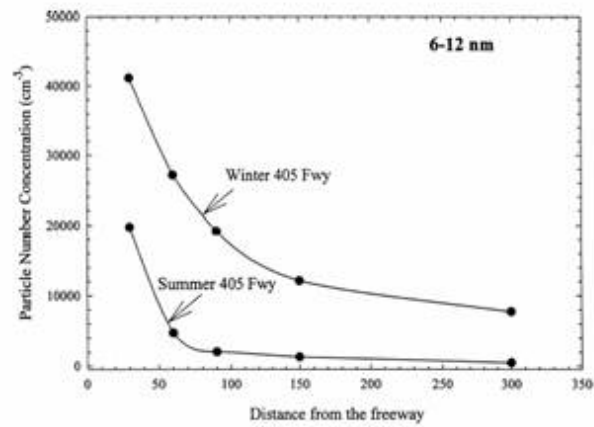
---



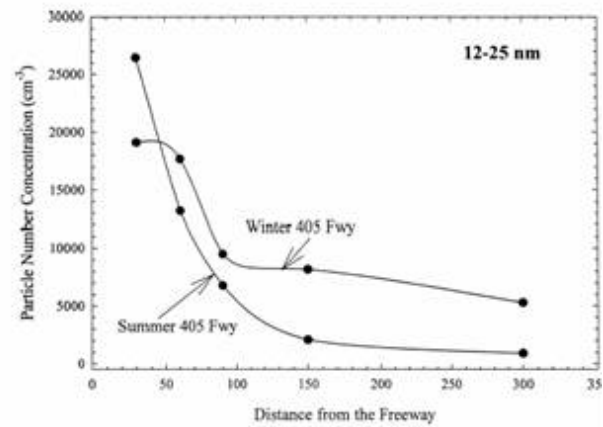
# Modélisation de la formation et de l'évolution des particules ultrafines



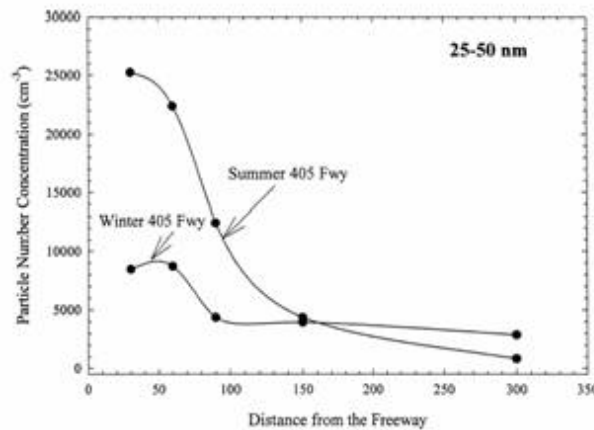
# Nombre de particules en fonction de la distance de l'autoroute



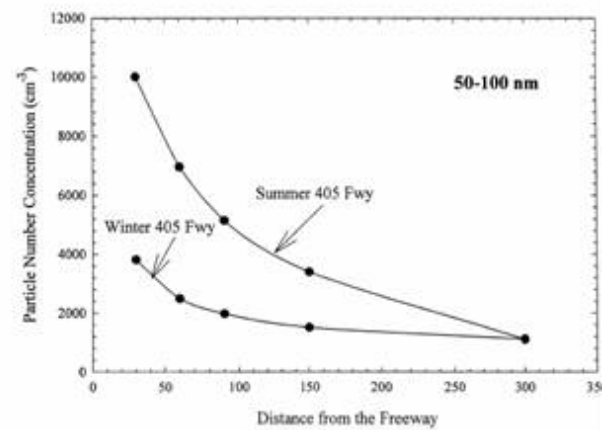
(a)



(b)



(c)



(d)