

La pollution photochimique : les polluants gazeux

Christian Seigneur

Cerea

Laboratoire commun École des Ponts ParisTech / EDF R&D

Ce chapitre présente les processus menant à la formation des polluants gazeux de la pollution photochimique. Le prochain chapitre traitera la formation des particules atmosphériques lors de la pollution photochimique.

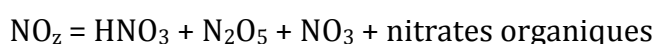
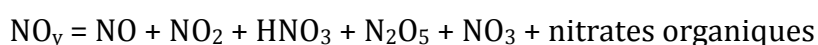
1. Introduction

La pollution photochimique est parfois appelée « smog » photochimique ; le terme « smog » résultant de l'association de « smoke » (fumée) et « fog » (brouillard) car son apparence peut se situer entre ces deux phénomènes atmosphériques. La pollution photochimique a été identifiée d'abord dans le bassin de Los Angeles dans les années 50. En raison de nombreuses sources d'émissions de polluants anthropiques telles que le trafic automobile, les centrales électriques au charbon et au fuel, les raffineries et autres industries et d'une météorologie propice à cette pollution (fort ensoleillement et faible dispersion atmosphérique), une forte pollution dominait ce bassin de la Californie du sud. C'est le professeur de biochimie Haagen-Schmit de Caltech qui a identifié le premier les mécanismes menant à la formation de cette pollution dont le principal polluant avait été identifié comme étant l'ozone (O_3). Il démontra que cette pollution photochimique résulte de réactions chimiques dans l'atmosphère à partir de polluants primaires (précurseurs de cette pollution) qui sont les oxydes d'azote (NO_x) et les composés organiques volatils (COV) en présence de rayonnement solaire (d'où le terme « photochimique » car cette pollution est initiée par des réactions photochimiques, c'est-à-dire de photolyse de molécules par le rayonnement solaire).

Les oxydes d'azote

Le terme NO_x inclut par définition le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO_2). Si ces deux composés représentent en termes de concentration la majorité des oxydes d'azote présents dans l'atmosphère, il existe d'autres oxydes d'azote tels que le protoxyde d'azote (N_2O) qui est un gaz à effet de serre, l'acide nitrique (HNO_3), le diazote pentoxyde (N_2O_5), le radical nitrate (NO_3) et de nombreux nitrates organiques. On appelle par convention NO_y l'ensemble de tous les oxydes d'azote à l'exception de N_2O et NO_z la différence entre NO_y et NO_x .

Donc, en résumé :



Les composés organiques volatils

Les COV incluent principalement des alcanes (hydrocarbures avec seulement des liaisons simples carbone-carbone), des alcènes (des hydrocarbures avec une ou

plusieurs liaisons doubles carbone-carbone), des composés aromatiques (contenant un noyau phényle) et des aldéhydes (contenant un groupe carbonyle, HC=O). Les alcools (contenant un groupe C-OH), les alcynes (hydrocarbures avec une ou plusieurs liaisons triples carbone-carbone), les cétones (contenant un group oxo, C=O), les éthers (contenant un groupe C-O-C) et autres composés organiques sont généralement moins présents dans les émissions anthropiques et biogéniques que les quatre groupes de COV cités précédemment (les alcools deviennent cependant plus importants avec l'introduction des biocarburants contenant par exemple de l'éthanol).

Par ailleurs, le monoxyde de carbone (CO) contribue avec les COV à la formation de la pollution photochimique, mais de manière moins significative en raison de sa faible réactivité comparée à la plupart des COV. CO est un composé carboné inorganique car il ne contient pas d'hydrogène.

Parmi les alcanes, le méthane n'est pas très réactif (durée de vie de l'ordre d'un an) et n'est donc pas inclus dans les précurseurs de la pollution photochimique. On parle donc de COV non-méthanique quand on fait référence aux COV précurseurs de la pollution photochimique.

À noter que le terme hydrocarbure fait référence aux composés organiques qui ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène (donc les alcanes, alcènes, alcynes et certains composés aromatiques). On utilisera donc dans la suite le terme COV afin d'inclure des composés tels que les aldéhydes et les alcools.

Pouvoir oxydant de l'atmosphère

L'atmosphère est un milieu oxydant en raison de la présence de 21% d'oxygène. Ce n'est cependant pas l'oxygène qui agit comme l'oxydant d'espèces chimiques comme NO_x et COV, mais d'autres espèces contenant de l'oxygène et produites par réactions photochimiques dans l'atmosphère. Les principaux oxydants sont :

- le radical hydroxyle, OH
- le radical nitrate, NO₃
- l'ozone, O₃

Leur formation est décrite ci-dessous.

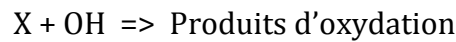
Réactivité chimique

L'oxydation de composés chimiques tels que les COV peut avoir lieu plus ou moins rapidement selon les concentrations d'oxydants présentes et la réactivité d'un COV vis-à-vis de ces oxydants. Pour une réaction chimique donnée, on définit deux termes pour caractériser cette réactivité :

- le temps de demi-réaction
- la durée de vie chimique (aussi appelée temps de séjour)

Dans le cas d'une réaction où la concentration de l'oxydant est constante, le temps de demi-réaction correspond à la médiane et la durée de vie correspond à la moyenne des temps de réaction de toutes les molécules du composé présentes initialement.

Le temps de demi-réaction, $t_{1/2}$, est le temps nécessaire pour que la moitié du composé présent initialement ait réagi. Soit $[X]_0$ la concentration initiale du composé X que l'on prendra ici pour exemple comme étant oxydé par OH (de concentration constante).



L'évolution de la concentration de X est donnée par l'équation suivante (voir le chapitre précédent sur la cinétique chimique) :

$$d[X]/dt = -k [X] [OH]$$

où k est la constante de cinétique de la réaction. Intégrant cette équation donne la solution suivante :

$$[X] = [X]_0 \exp(-k [OH] t)$$

Donc, quand $[X] = [X]_0 / 2$; $\exp(-k [OH] t_{1/2}) = 1/2$

Par conséquent, le temps de demi-réaction est :

$$t_{1/2} = \ln(2) / (k [OH])$$

où ln est le logarithme népérien. Soit,

$$t_{1/2} = 0,7 / (k [OH])$$

La durée de vie est le temps caractéristique du processus chimique et est donc simplement définie par analyse dimensionnelle comme étant :

$$t_v = 1 / (k [OH])$$

On peut démontrer que t_v correspond au temps de vie moyen de toutes les molécules de X présentes initialement. Soit $E(t)$ la distribution normalisée des temps de réaction individuels de toutes les molécules X (certaines réagiront immédiatement ou presque, alors que d'autres réagiront à des temps plus longs, voire extrêmement longs). Par définition, cette distribution est proportionnelle à la concentration des molécules de X. En effet, puisque toutes les molécules ont la même probabilité de réagir avec l'oxydant, le nombre de molécules qui réagira sera proportionnel aux nombres des molécules présentes (donc, celles qui n'ont pas encore réagi). Par conséquent :

$$E(t) = A [X]_0 \exp(-k [OH] t)$$

Cette distribution est normalisée et son intégrale du temps initial à l'infini doit être égale à 1. Le facteur pré-exponentiel est donc calculé comme étant égal à $k [OH]$. Par conséquent :

$$E(t) = k [OH] \exp(-k [OH] t)$$

Le temps moyen de réaction de toutes les molécules X est alors obtenu en intégrant le temps de réaction pondéré par la distribution de ces temps de réaction :

$$t_{\text{moyen}} = \int_0^{\infty} t E(t) dt = \int_0^{\infty} k [OH] t \exp(-k [OH] t) dt$$

En intégrant par parties, on obtient :

$$t_{\text{moyen}} = 1 / (k [\text{OH}])$$

Par conséquent,

$$t_v = t_{\text{moyen}} = 1 / (k [\text{OH}])$$

Le temps de demi-réaction est donc relié à la durée de vie (ou temps moyen) comme suit :

$$t_{1/2} = 0,7 t_v$$

Si l'espèce X est soumise à plusieurs réactions d'oxydation, son temps de demi-réaction total et sa durée de vie totale peuvent être calculés en considérant l'ensemble de ces réactions. Par exemple, si X est oxydé par OH, NO₃ et O₃ :

$$d[X]/dt = - k_{\text{OH}} [X] [\text{OH}] - k_{\text{NO}_3} [X] [\text{NO}_3] - k_{\text{O}_3} [X] [\text{O}_3]$$

où k_{OH}, k_{NO₃} et k_{O₃} sont les constantes de cinétique des différentes réactions d'oxydation. Intégrant cette équation donne la solution suivante :

$$[X] = [X]_0 \exp(- (k_{\text{OH}} [\text{OH}] + k_{\text{NO}_3} [\text{NO}_3] + k_{\text{O}_3} [\text{O}_3]) t)$$

On en déduit donc le temps de demi-réaction et la durée de vie :

$$t_{1/2} = \ln(2) / (k_{\text{OH}} [\text{OH}] + k_{\text{NO}_3} [\text{NO}_3] + k_{\text{O}_3} [\text{O}_3])$$

$$t_v = 1 / (k_{\text{OH}} [\text{OH}] + k_{\text{NO}_3} [\text{NO}_3] + k_{\text{O}_3} [\text{O}_3])$$

Soit, en fonction des temps de demi-réaction ou des durées de vie des réactions individuelles :

$$t_{1/2} = 1 / ((1 / t_{1/2,\text{OH}}) + (1 / t_{1/2,\text{NO}_3}) + (1 / t_{1/2,\text{O}_3}))$$

$$t_v = 1 / ((1 / t_{v,\text{OH}}) + (1 / t_{v,\text{NO}_3}) + (1 / t_{v,\text{O}_3}))$$

Les durées de vie (et les temps de demi-réaction) des principaux polluants atmosphériques varient considérablement allant de quelques heures pour des espèces telles que les oxydes d'azote (NO_x) et le propane (C₃H₈) à environ un an pour le méthane. En ce qui concerne les COV, leur réactivité chimique est liée à leur potentiel de formation d'ozone (voir ci-dessous).

2. Chimie gazeuse de la pollution photochimique

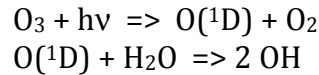
Les oxydants

Les trois espèces oxydantes de la pollution photochimique sont :

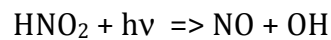
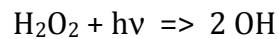
- OH
- NO₃

- O₃

Comme on l'a vu pour la chimie de la stratosphère, les radicaux hydroxyles peuvent être formés suite à la photolyse de l'ozone.

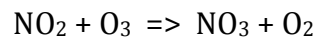


Il y a dans la troposphère, en plus de ce chemin de formation des radicaux OH, deux autres réactions principales de formation de ces radicaux : la photolyse du peroxyde d'hydrogène (l'eau oxygénée, H₂O₂) et celle de l'acide nitreux (HNO₂).

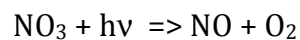
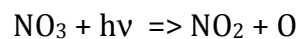


Par conséquent, le radical OH est formé par des réactions de photolyse et est donc présent principalement le jour (il y a un mécanisme mineur de formation de OH qui ne requiert pas de photolyse, que l'on ignorera dans ce chapitre). Les concentrations de OH sont négligeables la nuit.

Le radical nitrate (à ne pas confondre avec l'ion nitrate, NO₃⁻, présent en solution aqueuse, voir chapitre suivant sur la formation des acides atmosphériques) est formé à partir du dioxyde d'azote réagissant avec l'ozone.

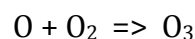
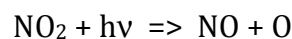


Ce radical est rapidement photolysé :



Sa formation ne requiert pas de réaction photochimique, par conséquent, il peut être formé aussi bien la nuit que le jour. En revanche, sa photolyse réduit considérablement sa concentration le jour. Cet oxydant joue donc son rôle principalement la nuit.

L'ozone est formé dans la stratosphère par photolyse de l'oxygène (voir le chapitre précédent sur la chimie de la stratosphère). Le rayonnement qui mène à la photolyse de l'oxygène a été filtré dans la stratosphère et est insuffisant dans la troposphère pour y mener à la formation d'ozone. En revanche, la photolyse du dioxyde d'azote qui a lieu dans le visible et l'ultra violet (UV) proche a lieu dans la troposphère :



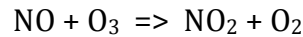
La formation de l'ozone a donc lieu en présence de rayonnement solaire, c'est-à-dire le jour. Cependant, la durée de vie de l'ozone est de plusieurs heures, voire jours, et son action oxydante peut aussi avoir lieu la nuit.

En résumé, les oxydants atmosphériques gazeux sont :

- le jour : OH et O₃
- la nuit : NO₃ et O₃

L'état photostationnaire

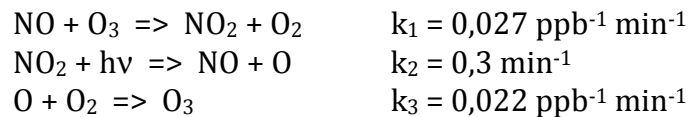
La formation d'ozone est contrebalancée par sa destruction par le monoxyde d'azote :



Cette réaction est très rapide et est souvent appelée réaction de titration, c'est-à-dire qu'elle s'arrête quand l'un des deux réactifs (NO ou O₃) est épuisé. Dans l'atmosphère en présence de rayonnement solaire, l'ozone peut être continuellement régénéré par la photolyse de NO₂. Il s'ensuit un système de trois réactions qui se met à l'équilibre, c'est-à-dire que les vitesses de ces trois réactions sont alors identiques.

Exercice : Calculer la concentration d'ozone produite par des concentrations initiales de [NO]₀ = 100 ppb, [NO₂]₀ = 5 ppb et [O₃]₀ = 0 ppb .

On écrit le système des trois réactions de l'état photostationnaire :



On écrit qu'à l'état stationnaire, les taux de réactions sont égaux :

$$k_1 [\text{NO}] [\text{O}_3] = k_2 [\text{NO}_2] = k_3 [\text{O}] [\text{O}_2]$$

La première égalité donne :

$$[\text{O}_3] = (k_2 [\text{NO}_2]) / (k_1 [\text{NO}])$$

Par ailleurs, la somme des oxydes d'azote doit rester constante :

$$[\text{NO}] + [\text{NO}_2] = [\text{NO}]_0 + [\text{NO}_2]_0$$

où l'indice 0 dénote la concentration initiale. Par ailleurs, puisque chaque molécule d'ozone consommée donne une molécule de NO₂ et que chaque molécule de NO₂ photolysée donne une molécule d'ozone, la somme de O₃ et NO₂ reste constante :

$$[\text{O}_3] + [\text{NO}_2] = [\text{O}_3]_0 + [\text{NO}_2]_0$$

On en déduit les concentrations des oxydes d'azote en fonction des concentrations initiales et de la concentration d'ozone :

$$\begin{array}{l} [\text{NO}_2] = [\text{O}_3]_0 + [\text{NO}_2]_0 - [\text{O}_3] \\ [\text{NO}] = [\text{NO}]_0 + [\text{NO}_2]_0 - [\text{NO}_2] = [\text{NO}]_0 + [\text{NO}_2]_0 - [\text{O}_3]_0 - [\text{NO}_2]_0 + [\text{O}_3] \\ [\text{NO}] = [\text{NO}]_0 - [\text{O}_3]_0 + [\text{O}_3] \end{array}$$

Remplaçant [NO₂] et [NO] dans l'équation donnant la concentration d'ozone :

$$[\text{O}_3] = (k_2 ([\text{O}_3]_0 + [\text{NO}_2]_0 - [\text{O}_3])) / (k_1 ([\text{NO}]_0 - [\text{O}_3]_0 + [\text{O}_3]))$$

On obtient une équation du second degré pour la concentration d'ozone :

$$k_1 ([NO]_0 - [O_3]_0 + [O_3]) [O_3] = k_2 ([O_3]_0 + [NO_2]_0 - [O_3])$$

$$k_1 [O_3]^2 + (k_1 ([NO]_0 - [O_3]_0) + k_2) [O_3] - k_2 ([O_3]_0 + [NO_2]_0) = 0$$

La solution pour $[O_3]$ est :

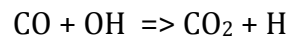
$$[O_3] = \frac{-\{(k_1([NO]_0 - [O_3]_0) + k_2) \pm \sqrt{(k_1([NO]_0 - [O_3]_0) + k_2)^2 + 4k_1k_2([O_3]_0 + [NO_2]_0)}\}}{2k_1}$$

Soit : $[O_3] = 0,5$ ppb

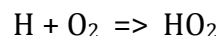
La concentration d'ozone produite en présence seulement d'oxydes d'azote est donc faible.

Oxydation du monoxyde de carbone (CO)

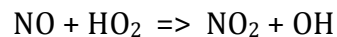
Le monoxyde de carbone est un polluant gazeux qui est réglementé car il se combine à l'hémoglobine du sang à la place de l'oxygène et mène à une anoxie (manque d'oxygène) quand le sang ne peut plus transporter suffisamment d'oxygène. Ses concentrations sont maintenant faibles car ses émissions en Europe et en Amérique du Nord ont été significativement réduites (par exemple avec l'installation de pots catalytiques sur les véhicules qui le convertissent en dioxyde de carbone, CO_2). Sa chimie est simple et permet d'expliquer la formation d'ozone quand des espèces carbonées volatiles (CO ou COV) sont présentes. CO est oxydé par les radicaux OH.



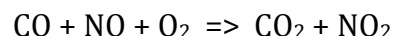
Les atomes d'hydrogène sont instables et se recombinent rapidement avec l'oxygène de l'air pour former des radicaux hydroperoxydes (HO_2) :



Ces radicaux réagissent alors rapidement pour oxyder NO en NO_2 :



Le radical oxydant OH a donc été régénéré et le bilan total de ces trois réactions est le suivant :



L'oxydation de CO en CO_2 a donc mené à la conversion de NO en NO_2 . NO_2 peut être photolysé pour former NO et O_3 . Puisque, contrairement au mécanisme de l'état photostationnaire NO a été converti en NO_2 sans consommation de O_3 , il y a formation d'une molécule de O_3 pour chaque molécule de CO oxydée.

La présence d'une espèce carbonée (ici CO, mais les COV jouent le même rôle) perturbe donc l'équilibre photostationnaire en permettant la formation de NO_2 sans consommation de O_3 et mène donc à la formation d'ozone. Ces réactions sont la le mécanisme principal gouvernant la pollution photochimique.

Exercice : Calculer la concentration d'ozone formée par oxydation de 1 ppm de CO au cours d'une période de 8 heures. On fait l'hypothèse d'une concentration de radicaux OH constante de 10^6 cm^{-3} .

La constante cinétique pour l'oxydation de CO par OH est $0,35 \text{ ppb}^{-1} \text{ min}^{-1}$ à 25°C et 1 atm. La concentration de OH en ppb est : $10^6 / (2,46 \times 10^{10}) = 4 \times 10^{-5} \text{ ppb}$. Par conséquent, la production de radicaux HO₂ sur 8 heures est :

$$[\text{HO}_2] = [\text{CO}]_0 \times (1 - \exp(-k [\text{OH}] t))$$

$$[\text{HO}_2] = 1000 \times (1 - \exp(-0,35 \times 4 \times 10^{-5} \times 8 \times 60))$$

$$[\text{HO}_2] = 6,7 \text{ ppb}$$

Chaque radical HO₂ peut convertir une molécule de NO en NO₂, qui par photolyse peut former une molécule de O₃. Donc, en une journée, 1 ppm de CO (qui est peu réactif) forme plus de 6 ppb de O₃.

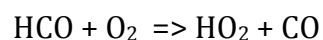
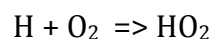
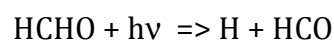
C'est donc la présence de composés carbonés volatils (CO, mais surtout les COV réactifs) qui mène à la formation d'ozone.

Oxydation des aldéhydes

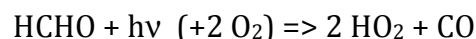
Le plus simple des aldéhydes (un carbone) est le formaldéhyde (HCHO). Son oxydation peut avoir lieu soit par photolyse, soit par réaction avec OH.

Il y a deux possibilités pour les produits de la photolyse du formaldéhyde :

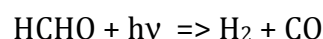
D'une part :



Soit, le bilan total :

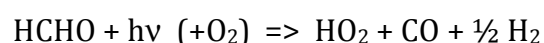


D'autre part :

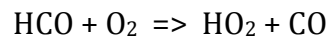
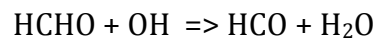


Les deux produits de cette réaction sont des molécules stables (CO sera bien sûr oxydé lentement comme montré ci-dessus).

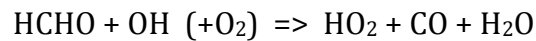
Ces deux réactions de photolyse ont des cinétiques similaires, si bien que l'on peut écrire de façon simplifiée un bilan simple de la photolyse de HCHO comme étant la moyenne de ces deux réactions :



L'oxydation par OH donne lieu aux réactions suivantes :

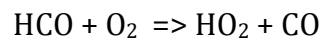
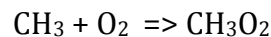
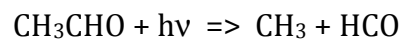


Le radical OH arrache un atome d'hydrogène du formaldéhyde pour former d'une part une molécule stable (l'eau, H₂O) et d'autre part un radical organique instable. On obtient donc un bilan total similaire à celui de la photolyse :

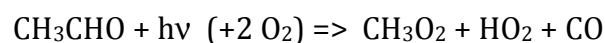


Par conséquent, l'oxydation de HCHO, que ce soit par réaction avec OH ou par photolyse mène à la formation d'une molécule de CO et d'un radical HO₂. On a vu plus haut que le radical HO₂ pouvait ensuite oxyder NO en NO₂ et produire un radical OH. La photolyse de NO₂ mène à la production d'une molécule de O₃. Comme l'oxydation d'une molécule de CO mène aussi à la formation d'une molécule de O₃, l'oxydation de HCHO peut mener à la formation de deux molécules de O₃.

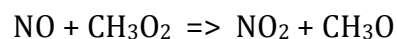
L'oxydation d'aldéhydes plus complexes (avec davantage de carbones) suit le même schéma conceptuel que celle du formaldéhyde, mais mène à des produits plus complexes en raison du nombre de carbones supplémentaires. Par exemple, pour l'acétaldéhyde (deux carbones, CH₃CHO) on a les réactions suivantes :



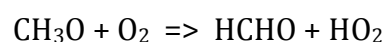
Soit, le bilan total :



On voit que dans cette première étape d'oxydation, H provenant du formaldéhyde a été remplacé par CH₃ provenant de l'acétaldéhyde. Le radical methyldioxy, CH₃O₂, se comporte ensuite comme HO₂, c'est-à-dire qu'il peut oxyder NO en NO₂ et former un radical méthoxyle, CH₃O.



Le radical méthoxyle réagit ensuite avec l'oxygène de l'air pour former du formaldéhyde et le radical hydroperoxyle :



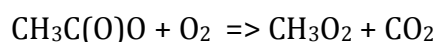
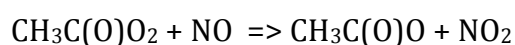
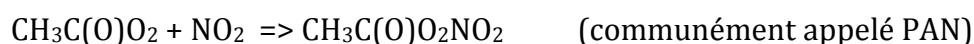
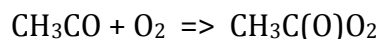
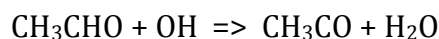
Ce radical HO₂ peut ensuite oxyder une autre molécule de NO en NO₂ et mener à la formation d'une autre molécule de O₃. On a donc potentiellement la formation de six molécules de O₃ à partir de cette photolyse de O₃ (une par oxydation de CO, une par la formation de NO₂, deux par les deux radicaux HO₂ et deux par oxydation de HCHO).

D'autre part, l'autre chemin de photolyse est possible :

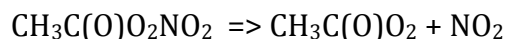


Comme on le verra par la suite, le méthane peut mener à la formation de quatre molécules de O_3 , mais sa durée de vie étant très longue, on le considère comme inerte aux échelles de temps concernant la pollution photochimique.

L'oxydation de l'acétaldéhyde par OH suit le schéma réactif suivant :



On voit que très rapidement l'oxydation de COV avec plusieurs carbones mène à des produits plus complexes. PAN (le peroxy acétyl nitrate) est un produit important car c'est le nitrate organique présent en plus grande concentration dans l'atmosphère. C'est une espèce « réservoir » car il peut se décomposer thermiquement :

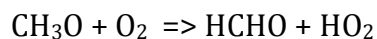
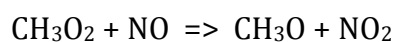
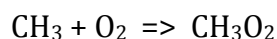
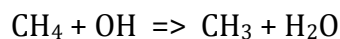


Par conséquent, formé à basse température, il peut, après avoir été transporté sur de longues distances, se décomposer à des températures plus élevées et reformer NO_2 , donc potentiellement O_3 . C'est ce qu'on appelle une espèce « réservoir », car c'est une réserve de précurseur de O_3 .

À noter que les aldéhydes sont les seuls COV dont la photolyse est significative.

Oxydation des alcanes

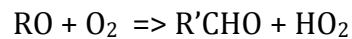
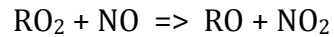
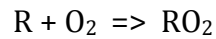
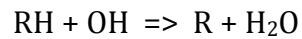
Le plus simple des alcanes (un carbone) est le méthane. C'est un gaz à effet de serre qui réagit très lentement avec OH (durée de vie de l'ordre d'un an). Par conséquent, il n'est pas inclus dans les études de pollution photochimique. Néanmoins, son mécanisme d'oxydation étant simple, il permet de décrire de manière simple le modèle conceptuel de l'oxydation des autres alcanes plus réactifs.



Comme avec les aldéhydes, le radical OH arrache un atome H de l'alcane pour se stabiliser en formant H_2O , mais en générant alors un radical organique (CH_3). Bien sûr, le radical HO_2 peut ensuite réagir avec NO pour former NO_2 et un nouveau radical OH. Potentiellement, l'oxydation du méthane mène donc à quatre molécules de O_3 (une par

la formation d'une molécule de NO₂, deux par l'oxydation de HCHO et une par le radical HO₂).

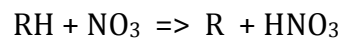
Les alcanes plus complexes, c'est-à-dire comportant plusieurs carbones (éthane, propane, butane, pentane, etc.), suivent des schémas d'oxydation semblables. Notons RH un alcane (donc, R = CH₃ pour le méthane) :



où R' comporte un carbone de moins que R. Le schéma est donc celui du méthane, sauf qu'au lieu d'obtenir le formaldéhyde comme produit, on obtient un aldéhyde plus complexe.

Les alcanes avec plusieurs carbones sont plus réactifs quand leur nombre de carbones augmente, car, en première approximation, le radical OH a une plus grande probabilité d'entrer en contact avec un atome d'hydrogène pour l'arracher à la molécule d'alcane. Donc, l'éthane (2 carbones) est plus réactif que le méthane (1 carbone), le butane (4 carbones) est plus réactif que le propane (3 carbones), etc.

Les alcanes peuvent aussi être oxydés par les radicaux NO₃. Le schéma réactionnel est semblable à celui de l'oxydation par OH, car le radical NO₃ arrache aussi un atome d'hydrogène de l'alcane pour se stabiliser en formant l'acide nitrique, HNO₃.

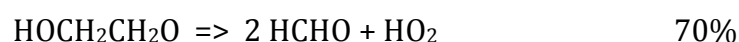
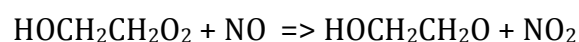
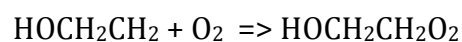
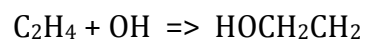


La suite des réactions du radical organique R est identique aux réactions notées ci-dessus.

Les alcanes sont donc oxydés par OH le jour et par NO₃ la nuit. La cinétique d'oxydation est cependant plus lente pour NO₃ que pour OH.

Oxydation des alcènes

L'oxydation des alcènes diffère de celle des alcanes en raison de leur liaison double carbone-carbone qui est un site d'attaque plus propice non seulement pour les radicaux (OH et NO₃), mais aussi pour l'ozone. Par conséquent, au lieu d'arracher un atome d'hydrogène de la molécule organique, les radicaux (et l'ozone) vont s'attacher à l'un des carbones de la liaison double. On a donc pour OH le schéma réactif suivant en prenant l'exemple le plus simple qui est l'éthylène (deux carbones, aussi appelé éthène) :





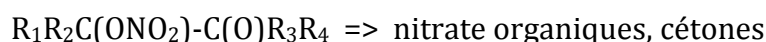
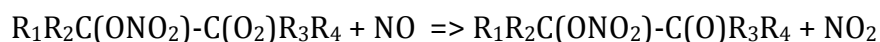
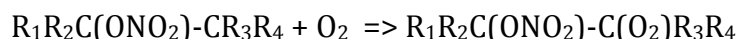
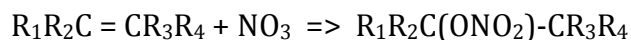
Le bilan total est le suivant en tenant compte des cinétiques respectives de la décomposition de HOCH₂CH₂O et en ajoutant une oxydation de NO par HO₂ :



Les aldéhydes mènent par oxydation à la formation d'ozone (par exemple deux molécules pour le formaldéhyde, voir plus haut), on a donc au minimum formation de cinq molécules de O₃.

Pour des aldéhydes avec davantage d'atomes de carbones, le schéma réactif est similaire, mais avec des produits plus complexes.

Les radicaux NO₃ suivent le même principe en s'attachant à l'un des carbones de la liaison double. En généralisant à un alcène complexe, on a les réactions suivantes :



Contrairement aux alcanes, la cinétique d'oxydation peut être plus rapide avec NO₃ qu'avec OH pour certains alcènes (en particulier des composés biogéniques).

Les alcènes sont les seuls COV qui peuvent réagir avec l'ozone. L'ozone s'ajoute à la liaison double formant un pont entre les deux carbones. Cette espèce instable est appelée ozonide. Les produits de cet ozonide sont des composés oxo (aldéhydes ou cétones) et des biradicaux (avec donc deux sites avec des électrons libres). Ces biradicaux, appelés Criegee (du nom de Rudolph Criegee qui les a identifiés), sont extrêmement réactifs et mènent à la formation de produits stables et d'autres radicaux menant à la formation d'ozone.

Oxydation des composés aromatiques

L'oxydation des composés aromatiques diffère aussi de celle des alcanes. L'oxydation par OH peut suivre le même schéma que pour les alcanes avec arrachement d'un atome d'hydrogène du composé aromatique, formation d'un radical organique et d'eau. Cependant, ce chemin d'oxydation est mineur (< 10%) et c'est l'addition du radical au noyau aromatique qui domine (car demandant moins d'énergie). Deux possibilités se présentent alors :

- le noyau aromatique est conservé
- le noyau aromatique est cassé et des espèces avec des nombres plus faibles de carbones sont formées

Si on prend l'exemple du toluène (7 carbones consistant d'un group méthyle, CH₃, attaché au noyau aromatique) :

Toluène + OH => crésol

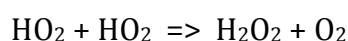
Toluène + OH => aldéhydes (glyoxal, méthylglyoxal, méthyl butènedial, 1,4-butènedial)

Le premier chemin d'oxydation où le noyau aromatique est conservé mène à des espèces stables et donc peu de formation d'ozone. Cependant, ces espèces avec beaucoup d'atomes de carbone sont peu volatiles et peuvent mener à la formation de particules par condensation (voir chapitre suivant). Le deuxième chemin d'oxydation où le noyau aromatique est cassé mène à des espèces réactives (des aldéhydes, voir plus haut) menant à la formation d'ozone. En revanche, ces espèces contiennent peu d'atomes de carbone et par conséquent sont peu susceptibles de mener à la formation de composés organiques particuliers. La pondération entre ces deux voies d'oxydation est encore mal connue et est donc une source d'incertitude pour la pollution photochimique.

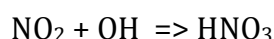
Terminaison des cycles d'oxydation

La formation de l'ozone a donc lieu lorsque NO est converti en NO₂ par des radicaux peroxy (hydroperoxy, HO₂, ou peroxy organiques, RO₂), c'est-à-dire sans consommation d'ozone. NO₂ forme alors O₃ le jour par photolyse. Cette formation aura lieu tant que les radicaux peroxy seront formés par oxydation de COV et de CO. Elle peut s'arrêter (ou tout du moins être ralentie) lorsque l'une des espèces clé de ce mécanisme est consommée par une réaction qui mène à un produit stable. Il y a deux possibilités majeures pour arrêter la formation de l'ozone :

D'une part, les radicaux peroxy peuvent réagir entre eux pour former un peroxyde stable. Par exemple, les radicaux hydroperoxy peuvent former le peroxyde d'hydrogène.



D'autre part, NO₂ peut être oxydé au lieu d'être photolysé pour former l'ozone. Son oxydation principale a lieu par réaction avec les radicaux OH et forme l'acide nitrique.



Une autre possibilité est la formation de nitrates organiques (l'acide nitrique étant le nitrate inorganique) telle que la formation de PAN (voir plus haut).

Il y a donc compétition dans le premier cas pour la réaction des radicaux peroxy soit avec NO, soit entre eux, et dans le deuxième cas pour la consommation de NO₂ soit par photolyse, soit par réaction avec OH. On verra ci-dessous que l'importance relative des chemins réactifs pour les radicaux peroxy et pour NO₂ dépend du régime chimique de l'atmosphère.

3. Stratégies de réduction de la pollution photochimique

Régimes chimiques de la pollution photochimique

La formation d'ozone a lieu lorsque le cycle de l'état photostationnaire est perturbé par l'ajout de COV ou de CO qui mène à la formation de radicaux peroxy permettant de convertir NO en NO₂ sans consommer de O₃. La photolyse de NO₂ mène à une molécule

de O_3 et régénère NO qui peut être de nouveau converti en NO_2 soit par oxydation par O_3 (bilan de O_3 nul), soit par un radical peroxy (formation d'une molécule de O_3). Il y a donc compétition pour NO entre ces deux chemins réactifs. On peut par conséquent distinguer deux régimes chimiques :

- un régime où les concentrations de radicaux peroxy sont élevées par rapport à NO (ou plus généralement par rapport à NO_x)
- un régime où les concentrations de radicaux peroxy sont faibles par rapport à NO (ou plus généralement NO_x)

Les radicaux peroxy sont formés par oxydation des COV (et de CO, mais CO est moins réactif que la plupart des COV). Par conséquent, on peut considérer que des concentrations élevées de radicaux peroxy résultent de concentrations élevées de COV. Ces deux régimes peuvent donc être définis en termes des concentrations relatives de NO_x et de COV :

- un régime riche en COV et pauvre en NO_x
- un régime pauvre en COV et riche en NO_x

Il existe bien sûr un régime intermédiaire où les concentrations de COV et de NO_x sont comparables, mais la plupart des conditions atmosphériques ont tendance à se situer dans les deux régimes extrêmes.

Les oxydes d'azote ont une durée de vie relativement courte (quelques heures pour NO_2 par réaction avec OH), par conséquent, en l'absence d'émissions importantes de NO_x , les concentrations atmosphériques de NO et NO_2 sont faibles (de l'ordre du ppb).

Les COV ont des durées de vie variables allant de quelques heures (par exemple les aldéhydes) à quelques jours (par exemple le benzène). Par ailleurs, l'oxydation d'un COV qui contient plusieurs atomes de carbone aura lieu en plusieurs étapes et pourra donc durer longtemps. On note aussi que les émissions de COV sont à la fois anthropiques (dans les villes et sur certains sites industriels) et biogéniques (dans les campagnes et forêts). Par conséquent, si les concentrations de COV peuvent être plus élevées près des sources principales (par exemple en ville à cause des émissions du trafic), elles sont rarement négligeables étant donné la large fourchette de durées de vie des COV et de leurs produits et la distribution spatiale de leurs émissions. Étant donné ces tendances générales sur les concentrations atmosphériques de NO_x et de COV, on peut simplifier et considérer que l'atmosphère est généralement riche en NO_x dans les villes et sur certains sites industriels émetteurs de NO_x et est pauvre en NO_x (donc, relativement riche en COV) dans les zones rurales. Il convient cependant de noter que certaines villes ou sites industriels peuvent avoir de concentrations de COV importantes (par exemple si les émissions biogéniques autour de la ville sont particulièrement importantes) et que l'on peut avoir dans des cas particuliers un régime riche en COV (relativement aux NO_x) en milieu urbain.

Stratégies de réduction des émissions de précurseurs de l'ozone

L'identification du régime chimique est importante car elle influe sur l'efficacité des stratégies de réduction des émissions des précurseurs de l'ozone. Considérons les deux cas présentés plus haut : régime riche en NO_x (disons la plupart des zones urbaines) et régime pauvre en NO_x (disons les zones rurales).

Régime riche en NO_x :

Si les concentrations de NO_x sont élevées par rapport aux COV, leurs produits auront des rapports similaires, c'est-à-dire que l'oxydation de NO par l'ozone (produit par photolyse de NO_2) sera plus rapide que son oxydation par les radicaux peroxydes (produits par oxydation des COV). Par conséquent, l'oxydation de NO sera dominée par la réaction avec O_3 , plutôt que par ses réactions avec les radicaux hydroxyles.

Si on réduit les émissions de NO_x (donc les concentrations de NO_x), on réduit principalement la consommation de O_3 par NO (puisque c'est dans ce régime la réaction dominante pour l'oxydation de NO en NO_2) et on aura par conséquent une augmentation de la concentration de O_3 . En régime riche en NO_x , une réduction des émissions de NO_x a un effet antagoniste qui est une augmentation de la concentration d'ozone.

Par ailleurs, en régime riche en NO_x , la terminaison du cycle de formation de l'ozone s'effectue principalement par réaction des radicaux OH avec NO_2 (puisque la concentration de NO_2 est élevée par rapport à celle des COV). Lorsque la concentration de NO_x diminue (suite à la diminution des émissions de NO_x), la concentration de OH ne varie pas de manière significative. En effet, la production de OH résulte de la réaction de NO avec les radicaux peroxydes (RO_2) et sa destruction résulte de l'oxydation de NO_2 (principalement) et des COV. Par conséquent, à l'équilibre :

$$k_{\text{NO}} [\text{NO}] [\text{RO}_2] = k_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2] [\text{OH}] + k_{\text{COV}} [\text{COV}] [\text{OH}]$$

On en déduit :

$$[\text{OH}] = (k_{\text{NO}} [\text{NO}] [\text{RO}_2]) / (k_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2] + k_{\text{COV}} [\text{COV}])$$

Puisqu'on est en régime riche en NO_x par rapport aux COV :

$$k_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2] \gg k_{\text{COV}} [\text{COV}]$$

$$[\text{OH}] \sim (k_{\text{NO}} [\text{NO}] [\text{RO}_2]) / (k_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2])$$

Donc, quand NO et NO_2 diminuent suite à une réduction des émissions de NO_x , OH reste à peu près constant. Il en résulte que l'oxydation des COV n'est pas affectée de manière significative par la réduction des NO_x et que la production de radicaux peroxydes reste elle aussi à peu près constante.

On peut aussi tenir compte du fait qu'une augmentation de O_3 mène à une production supplémentaire de OH via la photolyse de O_3 et donc une augmentation de l'oxydation des COV, de la production de radicaux hydroxyles et donc de NO_2 qui se photolyse pour donner encore davantage de O_3 . Tous ces différents effets font qu'une réduction de NO_x en régime riche en NO_x mène à une augmentation de l'ozone.

Si on réduit les émissions de COV (donc les concentrations de COV), on réduit la production de radicaux peroxydes et par conséquent la formation d'ozone. Par conséquent, une stratégie efficace pour réduire les concentrations d'ozone en régime riche en NO_x (et relativement pauvre en COV) est la réduction des émissions de COV.

Régime pauvre en NO_x :

Si les concentrations de NO_x sont faibles par rapport aux COV, la cinétique de l'oxydation de NO par l'ozone (produit par photolyse de NO_2) sera lente par rapport à l'oxydation de NO par les radicaux peroxydes (produits par oxydation des COV). Par conséquent, l'oxydation de NO sera dominée par ses réactions avec les radicaux hydroxydes plutôt que par sa réaction avec O_3 .

Si on réduit les émissions de NO_x (donc les concentrations de NO_x), on réduit principalement l'oxydation de NO par les radicaux hydroxydes (puisque c'est la réaction dominante pour l'oxydation de NO en NO_2) et par conséquent la formation d'ozone par photolyse de NO_2 . En régime pauvre en NO_x , une réduction des émissions de NO_x est efficace pour réduire la concentration d'ozone.

Si on réduit les émissions de COV (donc les concentrations de COV), on réduit la production de radicaux peroxydes et par conséquent la formation d'ozone. Cependant, d'une part, si la production de peroxydes diminue, leur concentration ne diminue pas proportionnellement car il existe deux chemins pour leur consommation : d'une part, leur réaction avec NO (qui est proportionnelle à leur concentration) et, d'autre part, leur réaction entre eux qui est donc proportionnelle au carré de leur concentration et diminue donc plus vite que leur production. Autrement dit, si leur production diminue d'un facteur deux, leur consommation diminue d'un facteur supérieur à deux. Donc, la consommation des radicaux peroxydes diminuant plus vite que leur production mène à une diminution de leur concentration qui est moins que proportionnelle par rapport à la diminution des concentrations de COV. Soit P_{RO_2} la production de radicaux peroxydes (RO_2), k_{NO} la constante cinétique pour la réaction de ces radicaux avec NO et k_{RO_2} la constante cinétique pour leur réaction entre eux. À l'équilibre :

$$P_{RO_2} = k_{NO} [NO] [RO_2] + 2 k_{RO_2} [RO_2]^2$$

On en déduit la concentration de radicaux peroxydes RO_2 :

$$[RO_2] = (-k_{NO} [NO] + ((k_{NO} [NO])^2 + 8 P_{RO_2} k_{RO_2})^{1/2}) / (4 k_{RO_2})$$

On voit que si P_{RO_2} est par exemple divisé par deux, $[RO_2]$ est divisé par un facteur compris entre 1,414 (si $k_{NO} [NO] \ll 2 k_{RO_2} [RO_2]$) et 2 (si $k_{NO} [NO] \gg 2 k_{RO_2} [RO_2]$).

D'autre part, pour une production d'oxydants donnée, une diminution des concentrations de COV va mener à une augmentation des oxydants (par exemple OH) puisqu'en régime pauvre en NO_x et riche en COV, ce sont les COV qui sont le principal réactif pour OH. Donc, le produit des concentrations de COV et de OH sera assez peu sensible à une réduction des COV et c'est ce produit qui détermine la cinétique de l'oxydation des COV et par conséquent la production des radicaux peroxydes. En effet, soit P_{OH} la production de radicaux OH et $k_{OH} [OH] [COV]$ la consommation de radicaux OH par oxydation de COV ; à l'équilibre, nous avons : $P_{OH} = k_{OH} [OH] [COV]$. Donc :

$$[OH] = P_{OH} / (k_{OH} [COV])$$

La production de OH dépend de la concentration de radicaux peroxydes qui décroît moins que la concentration de COV (voir plus haut). Donc, la concentration de OH devrait légèrement augmenter.

Par ailleurs, les alcènes réagissent avec l'ozone (voir ci-dessus) et si leur concentration est importante, une diminution de leur concentration peut se traduire par moins de consommation d'ozone et par conséquent une augmentation de O₃.

Par conséquent, une stratégie de réduction des COV en régime riche en COV (par rapport aux NO_x) est peu efficace pour réduire les concentrations d'ozone et peut éventuellement (si les concentrations d'alcènes dominent) mener à une légère augmentation d'ozone.

Conclusion :

En résumé, une stratégie efficace pour la réduction des concentrations d'ozone doit se concentrer sur une réduction du précurseur (NO_x ou COV) qui est le moins présent dans l'atmosphère et est donc limitant pour la formation d'ozone. Une réduction du précurseur qui est le plus présent dans l'atmosphère peut s'avérer peu efficace, voire même contre-productive car elle peut mener à une augmentation de la concentration d'ozone.

4. Modélisation de la chimie gazeuse de la pollution photochimique

La simulation de la formation d'ozone peut être effectuée en utilisant un mécanisme cinétique chimique qui représente les réactions qui entrent en jeu. Le nombre de réactions inorganiques entre les différentes espèces azotées (NO_y), CO et les oxydants (O₃, OH, HO₂...) est limité et il est donc possible d'inclure ces réactions de manière exhaustive. En revanche, ce n'est pas le cas pour les COV qui sont d'une part nombreux en tant qu'espèces primaires (c'est-à-dire émises dans l'atmosphère) et aussi en tant que produits des différentes étapes d'oxydation. Il n'est pas possible de mettre en place un mécanisme complètement exhaustif de la chimie organique de la formation de l'ozone car ce mécanisme comporterait des millions de réactions et d'espèces organiques. Il faut donc développer une méthode de réduction de la taille du mécanisme de chimie organique. Deux approches principales ont été utilisées :

- utilisation de molécules organiques suppléantes
- décomposition des molécules organiques en groupes fonctionnels

La première approche consiste à faire l'hypothèse que des molécules organiques similaires vont se comporter chimiquement de manière similaire. Par exemple, des alcanes comprenant quelques carbones vont avoir des cinétiques similaires et des produits d'oxydation semblables. Bien sûr, les cinétiques d'oxydation du propane, du butane et du pentane diffèrent, mais on peut définir une molécule suppléante représentant ces trois espèces ayant une cinétique déduite par pondération des cinétiques individuelles des molécules réelles que cette molécule suppléante représente (pondération fondée sur les concentrations ou émissions relatives de ces molécules). Les deux mécanismes de ce type qui sont les plus utilisés sont RACM (Regional Atmospheric Chemistry Mechanism) et SAPRC (Statewide Air Pollution Research Center). Les versions les plus récentes sont RACM 2 et SAPRC 07. L'avantage de cette approche est qu'elle permet de bien représenter l'évolution des molécules chimiques. Le désavantage est qu'elle ne permet pas la conservation de la masse de carbone puisque des molécules de nombres de carbone différents sont regroupées en une seule molécule suppléante. Par ailleurs, la cinétique des réactions de cette molécule suppléante est définie par pondération des quantités relatives des différentes molécules qu'elle représente ; or, ces quantités relatives dépendent de l'inventaire des émissions et peuvent donc varier selon

les régions ainsi que dans le temps (par exemple, une stratégie de réduction des émissions de COV peut ne pas affecter toutes les molécules de COV de manière identique).

La deuxième approche consiste à décomposer une molécule en groupes fonctionnels et à faire l'hypothèse que son comportement chimique sera la somme des comportements chimiques de ses groupes fonctionnels. Par exemple, un alcène avec 4 carbones sera décomposé en un groupe de deux carbones avec une liaison double (qui aura la chimie définie plus haut pour les alcènes) et deux groupes comportant un carbone avec des liaisons simples (qui auront la chimie définie plus haut pour les alcanes). Ces mécanismes sont appelés « carbon bond » (liaisons carbonées). Les versions les plus récentes qui sont actuellement utilisées sont CB05, CB05-TU (avec une chimie du toluène modifiée) et CBM-Z. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de conserver la masse de carbone qui est défini de manière exacte dans les différents groupes fonctionnels. Par ailleurs, elle ne dépend pas de l'inventaire d'émission et le mécanisme cinétique est applicable quelle que soit la région ou l'époque. Le désavantage est que la décomposition des molécules en groupes fonctionnels fait perdre la structure des molécules et l'évolution des COV ne peut pas être suivie sur plusieurs étapes d'oxydation de façon claire. En particulier, la formation de composés organiques semi-volatils (COSV) qui est importante pour la formation de particules atmosphériques (voir chapitre suivant) ne peut pas être représentée par un mécanisme de type « carbon bond » car le nombre de carbones des molécules initiales est une information qui est perdue lors de la décomposition en groupes fonctionnels.

Les deux approches comportent donc des hypothèses simplificatrices et ont des avantages et inconvénients. Des comparaisons de ces différents mécanismes sont régulièrement effectuées et les deux approches donnent des résultats semblables avec des différences qui sont acceptables (c'est-à-dire faibles par rapport aux autres sources d'incertitude).