

La pollution photochimique : les particules

Christian Seigneur

Cerea

Laboratoire commun École des Ponts ParisTech / EDF R&D

Ce chapitre présente les processus menant à la formation de particules atmosphériques lors de la pollution photochimique. Le prochain chapitre traitera la chimie aqueuse des nuages et brouillards et la formation des particules atmosphériques suite à l'évaporation de nuages ou de brouillards.

1. Introduction

La pollution photochimique (aussi appelée « smog » photochimique) mène à la formation de polluants gazeux tels que l'ozone (O_3 ; voir le chapitre précédent) et aussi à la formation de polluants particulaires, c'est-à-dire présents dans la phase condensée, liquide ou solide. La faible visibilité atmosphérique associée aux épisodes de pollution photochimique résulte principalement de la présence de fines particules formées dans l'atmosphère qui diffusent la lumière et réduisent donc la quantité de lumière visible transmise entre l'objet et l'œil. La météorologie propice à la pollution photochimique inclut d'une part un fort rayonnement solaire et d'autre part une faible dispersion des polluants dans l'atmosphère. Cette faible dispersion favorise aussi des concentrations élevées pour les particules émises directement dans l'atmosphère (particules primaires) qui elles aussi diffusent la lumière et par ailleurs peuvent absorber le rayonnement (par exemple les particules de suie).

Les particules atmosphériques incluent une fraction primaire qui a été émise directement dans l'atmosphère et une fraction secondaire qui a été formée par réactions chimiques et/ou transfert de la phase gazeuse vers la phase condensée (c'est-à-dire particulaire). Nous allons d'abord décrire les processus physiques qui gouvernent la formation et l'évolution des particules atmosphériques. Ensuite, les processus chimiques menant à la formation de composés particulaires secondaires seront présentés. Les stratégies pour réduire les concentrations de particules atmosphériques seront analysées. Finalement, la modélisation des particules atmosphériques sera brièvement discutée.

Par définition, un ensemble de particules en suspension dans un gaz est appelé aérosol ; l'aérosol comprend donc la phase condensée et la phase gazeuse environnante. Cependant, le terme aérosol est souvent utilisé pour représenter seulement une particule en suspension dans un gaz (donc sans inclure la phase gazeuse).

Les particules sont caractérisées par des tailles différentes et contiennent un grand nombre d'espèces chimiques. Leurs tailles peuvent aller de quelques nanomètres (dans le cas d'une nouvelle particule formée par nucléation de molécules gazeuses) à plusieurs micromètres dans le cas de certaines particules primaires (émissions industrielles, sels de mer, poussières telluriques, etc.). Par définition, on appelle nanoparticule une particule dont une dimension est comprise entre quelques nanomètres et 100 nanomètres. On appelle particule ultrafine une particule dont le diamètre représentatif

est inférieur à 100 nanomètres (par conséquent un nanotube n'est pas forcément une particule ultra fine, mais une particule ultra fine est une nanoparticule). On appelle particule fine une particule dont le diamètre aérodynamique est égal ou inférieur à 2,5 micromètres. Ces particules sont dénotées PM_{2,5}, pour « particulate matter » (masse particulaire) dont le diamètre aérodynamique est égal ou inférieur à 2,5 micromètres. PM_{2,5} inclut donc particules fines et ultrafines ; cependant en termes de masse, celle des particules ultrafines est négligeable par rapport à celle des particules fines. On appelle PM₁₀ l'ensemble des particules dont le diamètre aérodynamique est égal ou inférieur à 10 micromètres. On appelle particules grossières les particules dont le diamètre aérodynamique est supérieur à micromètres. PM₁₀ inclut donc des particules grossières, des particules fines et des particules ultrafines.

Le diamètre aérodynamique d'une particule est le diamètre d'une particule sphérique de masse volumique de 1 g/cm³ qui a la même vitesse de sédimentation que la particule étudiée. Le diamètre de Stokes d'une particule est le diamètre d'une particule sphérique de même masse volumique qui a la même vitesse de sédimentation que la particule étudiée. Le diamètre aérodynamique, D_a, est relié au diamètre de Stokes, D_{st}, par la masse volumique, ρ, de la particule :

$$D_a = \rho^{1/2} D_{st}$$

Les espèces chimiques présentes dans les particules atmosphériques incluent des espèces inorganiques et des espèces organiques. Elles peuvent être primaires (émises directement dans l'atmosphère en tant que particules) ou secondaires (formées dans l'atmosphère). Elles peuvent provenir de sources anthropiques (trafic, industrie, chauffage, etc.) ou de sources naturelles (volcans, végétation, océans, sols, etc.).

On appelle suie des particules primaires émises de processus de combustion (par exemple particules de moteurs diesel) qui sont composées de carbone élémentaire et de composés organiques. Ce carbone élémentaire absorbe la lumière et apparaît donc comme noir; il est nommé dans la littérature anglaise soit EC (« elemental carbon ») ou BC (« black carbon »). À noter que les particules de suie consistent de BC, mais aussi d'une fraction de carbone organique.

Les composés inorganiques secondaires présents dans les particules atmosphériques sont principalement le sulfate, le nitrate et l'ammonium.

Il y a un grand nombre de composés organiques secondaires présents dans les particules atmosphériques. Cette fraction particulaire est généralement appelée aérosol organique secondaire (AOS). On parle aussi d'aérosol organique primaire (AOP) pour la fraction organique des particules qui a été émise directement dans l'atmosphère sous forme particulaire.

2. Dynamique des particules atmosphériques

La dynamique des particules couvre par définition les processus qui affectent la distribution en taille d'un aérosol, c'est-à-dire d'un ensemble de particules en suspension dans un gaz. Par conséquent, les processus d'émissions et de dépôts de particules ne sont pas inclus.

La distribution en taille de particules (aussi appelée granulométrie) peut être représentée de plusieurs manières. On peut par exemple représenter le nombre, N , la surface, S , le volume, V , ou la masse, M , des particules en fonction de leur taille. Pour une taille et une masse volumique données, ces différentes variables sont reliées entre elles par le diamètre de Stokes. Par exemple :

$$M = V \rho = N \pi (D_{st}^3 / 6) \rho$$

Les deux représentations les plus utilisées sont la distribution en nombre et en masse. La distribution en masse est équivalente à la distribution en volume si la masse volumique est uniforme pour toutes les particules. Ces représentations sont généralement présentées en fonction du diamètre et l'on fait l'hypothèse que les particules sont sphériques (une bonne hypothèse pour des particules âgées sur lesquelles des gaz se sont condensés, mais une hypothèse approximative pour des particules primaires fraîchement émises qui peuvent avoir des formes fractales).

La distribution en nombre de particules en fonction de leur diamètre montre un pic pour des faibles diamètres (généralement dans le mode ultrafin). La distribution en masse de particules en fonction de leur diamètre montre un pic en général dans la région des particules fines entre 0,1 et 1 micromètre.

On distingue généralement trois modes dans la granulométrie des particules :

- un mode de nucléation
- un mode d'accumulation
- un mode grossier

Le mode de nucléation correspond à des particules qui ont été formées à partir de molécules gazeuses et ont pu par la suite grossir par condensation d'autres molécules gazeuses et par coagulation entre elles. Ce mode est situé dans la partie ultrafine des particules.

Le mode d'accumulation, ainsi appelé car les processus dynamiques mènent à l'accumulation des particules dans cette fourchette de tailles, résulte de l'émission de particules fines et de processus tels que la condensation et la coagulation.

Le mode grossier résulte de l'émissions de particules émises principalement par des processus mécaniques (abrasion, érosion éolienne, etc.). Les processus de condensation et de coagulation ont peu d'effets sur ces particules.

Il convient de noter que cette classification est simplificatrice. On peut par exemple distinguer plusieurs modes d'accumulation selon la formation des particules fines :

celles résultant de condensation de polluants gazeux sur des particules fines pré-existantes auront une distribution différente de celles résultant de l'évaporation de nuages ou de brouillards dans lesquels des réactions en phase aqueuse ont eu lieu.

Les trois processus considérés dans la dynamique des particules sont :

- la nucléation
- la condensation (et le processus inverse qui est l'évaporation)
- la coagulation

La nucléation consiste en la formation d'une nouvelle particule par des molécules gazeuses. Cette nucléation peut impliquer deux ou trois espèces chimiques différentes. Dans le cas d'une nucléation avec deux espèces (par exemple acide sulfurique et eau), on parle de nucléation binaire. Dans le cas d'une nucléation avec trois espèces (par exemple acide sulfurique, ammoniac et eau), on parle de nucléation ternaire. Cette nucléation peut avoir lieu spontanément dans la phase gazeuse, on parle alors de nucléation homogène. Elle peut aussi être favorisée par interaction avec une surface, on parle alors de nucléation hétérogène. Les taux de nucléation sont difficiles à estimer de manière théorique et les incertitudes sont de l'ordre de plusieurs ordres de grandeur. Les algorithmes les plus robustes ont été développés pour la nucléation homogène binaire de particules à partir d'acide sulfurique et d'eau.

La nucléation augmente le nombre de particules ainsi que la masse totale de particules.

La condensation consiste en un transfert de molécules gazeuses sur une particule existante. Cette particule peut être liquide ou solide et la nouvelle masse condensée peut elle aussi être liquide ou solide. Le processus inverse est l'évaporation qui consiste au transfert de molécules liquides ou solides vers la phase gazeuse. La condensation (ou l'évaporation) a lieu quand l'équilibre thermodynamique entre la phase gazeuse et la phase condensée n'est pas respecté et doit donc être rétabli par un transfert de masse interphasique. Ceci peut avoir lieu à la suite d'un changement de concentration dans la phase gazeuse (par exemple production d'un composé semi-volatile ou non-volatile) ou d'un changement de température, de pression ou d'humidité relative.

La condensation augmente la masse des particules, mais n'affecte pas leur nombre.

À l'inverse, l'évaporation diminue la masse des particules, mais n'affecte pas leur nombre.

La coagulation consiste en la collision de deux particules et la formation d'une seule particule à partir de ces deux particules. Le taux de coagulation est minimum pour deux particules ayant le même diamètre et augmente quand la différence en taille des deux particules augmente. Par conséquent, des particules ultrafines fraîchement nucléées coaguleront plus facilement avec des particules fines et grossières qu'avec des particules ultrafines. Cependant, la concentration de ces particules entre en jeu et si le nombre de particules ultrafines est très élevé par rapport au nombre de particules grossières (ou fines), la coagulation entre particules ultrafines peut être importante.

La coagulation diminue le nombre de particules, mais n'affecte pas leur masse totale.

3. Rappels de thermodynamique

L'équilibre entre la phase gazeuse et la phase condensée doit être établi pour toutes les espèces chimiques présentes dans les aérosols, sinon condensation ou évaporation a lieu pour rétablir cet équilibre.

Pression de vapeur saturante

La pression de vapeur saturante, P_i^{sat} , est la pression qu'un gaz ne peut dépasser. Si la pression partielle, P_i , d'une espèce gazeuse dépasse sa pression de vapeur saturante, alors nucléation et/ou condensation ont lieu pour diminuer cette pression partielle et rétablir l'équilibre thermodynamique. Il convient cependant de noter que la condensation sur des particules liquides peut avoir lieu dans des cas où la pression partielle est inférieure à la pression de vapeur saturante comme on va le voir ci-dessous.

Loi de Henry

La loi de Henry s'applique à des solutions aqueuses diluées. Elle relie la concentration d'une espèce chimique dans la phase gazeuse (représentée par sa pression partielle, P_i) à son activité dans la phase aqueuse de la manière suivante :

$$\gamma_i c_i = H_i P_i$$

où c_i est la concentration dans la particule en M (mole/litre), γ_i est le coefficient d'activité de l'espèce en phase aqueuse ($\gamma_i c_i$ est l'activité de l'espèce) et H_i est la constante de Henry (qui dépend de la température). Si la solution est très diluée, le coefficient d'activité est égal à l'unité et l'activité est égale à la concentration. La pression partielle est généralement exprimée en atm et la constante de Henry est alors exprimée en M/atm.

Loi de Raoult

La loi de Raoult s'applique à des solutions concentrées. Elle relie la concentration d'une espèce chimique dans la phase gazeuse (représentée par sa pression partielle, P_i) à son activité dans la phase aqueuse de la manière suivante :

$$P_i^{\text{sat}} \gamma_i x_i = P_i$$

où x_i est la fraction molaire de l'espèce en solution. Si la solution est idéale, alors la fraction molaire du composé en solution est égale au rapport de sa pression partielle et de sa pression de vapeur saturante. Pour une solution pure de l'espèce, sa fraction molaire est égale à 1 et on retrouve la définition de la pression de vapeur saturante comme étant la pression de vapeur partielle maximum.

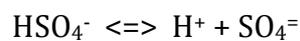
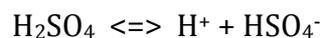
4. Particules inorganiques secondaires

Les trois espèces inorganiques majeures qui constituent la fraction inorganique secondaire des particules atmosphériques sont le sulfate, le nitrate et l'ammonium. Le

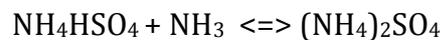
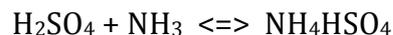
sulfate est issu de l'oxydation du dioxyde de soufre (SO₂) en acide sulfurique (H₂SO₄) et le nitrate de l'oxydation du dioxyde d'azote (NO₂) en acide nitrique (HNO₃), voir chapitres précédent et suivant. L'ammonium provient directement de l'association de l'ammoniac (émis principalement des activités agricoles) avec sulfate et nitrate.

Sulfate et ammonium

L'acide sulfurique a une pression de vapeur saturante très faible et n'est donc pas susceptible de rester présent en phase gazeuse. Il subit donc une nucléation (binaire avec l'eau ou ternaire avec eau et ammoniac) ou une condensation sur des particules existantes. En solution aqueuse, l'acide sulfurique se dissocie pour former des ions bisulfate (HSO₄⁻) et sulfate (SO₄⁼).



H₂SO₄ est un acide fort et les équilibres sont fortement déplacés vers la formation d'ions sulfates. H₂SO₄ et ses ions sont neutralisés partiellement ou totalement par l'ammoniac (une base) présent dans l'air. Selon les concentrations d'ammoniac et de sulfate présentes, on peut avoir formation de bisulfate d'ammonium (NH₄HSO₄), de sulfate d'ammonium ((NH₄)₂SO₄) ou de létovicite.



On a formation de bisulfate d'ammonium si on a autant de moles d'ammoniac que de sulfate et de sulfate d'ammonium si on a deux moles d'ammoniac pour chaque mole de sulfate (l'acide sulfurique étant un diacide, il nécessite deux moles d'ammoniac par mole pour être totalement neutralisé). La létovicite correspond à la situation intermédiaire où l'on a 1,5 moles d'ammoniac par mole de sulfate et sa formule chimique est (NH₄)₃H(SO₄)₂.

Nitrate et ammonium

L'acide nitrique a une pression de vapeur saturante assez élevée et il reste donc préférentiellement en phase gazeuse. Cependant, il peut réagir avec l'ammoniac et former une espèce semi-volatile, le nitrate d'ammonium (NH₄NO₃).

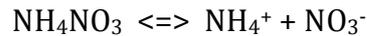
Cette espèce est sujette à l'équilibre thermodynamique suivant :

$$K_{\text{eq}} = [\text{HNO}_3]_g [\text{NH}_3]_g / [(\text{NH}_4\text{NO}_3)]_p$$

Dans le cas d'une phase solide, la concentration du nitrate d'ammonium est prise par définition comme égale à 1 et l'on a la relation d'équilibre :

$$K_{\text{eq},s} = [\text{HNO}_3]_g [\text{NH}_3]_g$$

Dans le cas d'une phase aqueuse, le nitrate d'ammonium se dissocie en solution en un cation ammonium et un anion nitrate.



Il convient alors de prendre en compte l'activité des ions nitrate et ammonium et on a l'équilibre suivant.

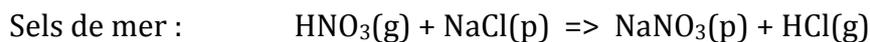
$$K_{\text{eq, aq}} = [\text{HNO}_3]_{\text{g}} [\text{NH}_3]_{\text{g}} / (\gamma_{\text{NH}_4^+} [\text{NH}_4^+]_{\text{aq}} \gamma_{\text{NO}_3^-} [\text{NO}_3^-]_{\text{aq}})$$

Si le produit des concentrations d'acide nitrique et d'ammoniac est faible, alors il n'y a pas de formation de nitrate d'ammonium particulaire. Dans ce cas, une faible fraction d'acide nitrique peut se dissoudre dans des particules aqueuses (particules de sulfate par exemple), mais la quantité d'eau liquide présente dans les particules fines est faible (< 1 mg/m³) et la fraction de nitrate ainsi formée est négligeable.

La constante d'équilibre du nitrate d'ammonium décroît quand la température diminue et quand l'humidité augmente. Par conséquent, des conditions froides et humides (en hiver par exemple) sont favorables à la formation de particules contenant du nitrate d'ammonium.

Il convient de noter que l'ammoniac va préférentiellement neutraliser l'acide sulfurique avant de réagir avec l'acide nitrique. Par conséquent, la formation de nitrate d'ammonium n'aura lieu que s'il y a suffisamment d'ammoniac pour d'abord neutraliser l'acide sulfurique et ensuite mener à un dépassement de la constante d'équilibre du nitrate d'ammonium.

Il est possible de trouver du nitrate dans les particules grossières car l'acide nitrique peut réagir avec les sels de mer et les poussières telluriques calcaires. La thermodynamique est favorable à la formation de sels de nitrate et on a alors les réactions suivantes :



Des réactions similaires sont possibles avec l'acide sulfurique gazeux, cependant, étant donné sa faible volatilité, il a tendance à passer en phase particulaire préférentiellement par simple condensation ou nucléation plutôt que par réactions chimiques.

À noter que les sels de mer contiennent une fraction de sulfate primaire.

Déliquescence

Quand l'humidité relative augmente, un sel solide (sulfate d'ammonium, nitrate d'ammonium) va, à une certaine humidité, devenir liquide. Cette humidité s'appelle l'humidité de déliquescence. Elle dépend de la température. À 25 °C, elle est par exemple 40% pour le bisulfate d'ammonium, 62% pour le nitrate d'ammonium et 80% pour le sulfate d'ammonium.

Quand l'humidité relative décroît, un sel en solution aqueuse va, à une certaine humidité, devenir solide. Cette humidité de cristallisation est inférieure à l'humidité de déliquescence et, entre ces deux valeurs de l'humidité relative, on a une solution en état de supersaturation de ce sel. Ce phénomène est appelé l'hystérésis.

5. Particules organiques

L'oxydation de composés organiques volatils (COV) peut mener à des espèces de poids moléculaire plus élevé et par conséquent moins volatiles. Les concentrations de ces espèces ne sont généralement pas suffisantes pour que leur pression partielle dépasse leur pression de vapeur saturante ; cependant, en présence de particules organiques, une fraction de ces composés organiques semi-volatils (COSV) peut s'absorber dans ces particules selon la loi de Raoult.

La quantité de COSV, m_i , présente dans la phase particulaire est :

$$m_i (\mu\text{g}/\text{m}^3) = m_{\text{OM}} x_i$$

où m_{OM} est la concentration de la masse particulaire organique dans l'air en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

On peut définir la constante de partage de l'espèce COSV_i comme suit :

$$K_i = [\text{COSV}_i](\text{p}) / [\text{COSV}_i](\text{g})$$

où $[\text{COSV}_i](\text{p})$ est la concentration de COSV_i en (g/g particule organique) et $[\text{COSV}_i](\text{g})$ est la concentration gazeuse de COSV_i en (g/m^3 air). K_i est donc exprimé en m^3/g .

La concentration particulaire de COSV_i peut s'exprimer ainsi :

$$[\text{COSV}_i](\text{p}) = x_i \text{MW}_i / \text{MW}_{\text{OM}}$$

où MW_i est la masse molaire de COSV_i et MW_{OM} est la masse molaire (« molecular weight ») moyenne en g/mole de la masse particulaire organique.

La concentration gazeuse de COSV_i peut s'exprimer ainsi :

$$[\text{COSV}_i](\text{g}) = n_i \text{MW}_i / V = (P_i \text{MW}_i) / (R T)$$

où (n_i / V) est le nombre de moles de COSV_i en phase gazeuse par volume d'air et où la deuxième égalité découle de la loi des gaz parfaits (R est la constante des gaz parfaits et T est la température ambiante en degrés Kelvin).

En appliquant la loi de Raoult, on a :

$$P_i = P_i^{\text{sat}} \gamma_i x_i$$

Par conséquent, la concentration de COSV_i en phase gazeuse peut s'écrire :

$$[\text{COSV}_i](g) = (P_i^{\text{sat}} \gamma_i x_i \text{MW}_i) / (R T)$$

La constante de partage de COSV_i est alors :

$$K_i = (R T x_i \text{MW}_i) / (P_i^{\text{sat}} \gamma_i x_i \text{MW}_i \text{MW}_{\text{OM}})$$

Soit :
$$K_i = (R T) / (P_i^{\text{sat}} \gamma_i \text{MW}_{\text{OM}})$$

Par ailleurs, si le composé organique semi-volatil est soluble dans l'eau, il peut alors se dissoudre partiellement dans des particules aqueuses (par exemple dans des particules de sulfate et nitrate d'ammonium) selon la loi de Henry (voir ci-dessus). Le composé organique va alors interagir avec les particules inorganiques de plusieurs façons :

- par l'intermédiaire du contenu en eau liquide de la particule qui affecte directement la quantité de COSV_i absorbée
- par l'effet du pH qui influence la dissociation des acides organiques et par conséquent leur solubilité effective (voir prochain chapitre sur la définition de la constante de Henry effective)
- par réactions chimiques telles que la formation d'esters par réaction entre l'acide sulfurique et des alcools organiques.

Il est probable que dans l'atmosphère les deux processus (absorption dans des particules organiques et dissolution dans des particules aqueuses) ont lieu.

Un grand nombre d'expériences en laboratoire ont été effectuées pour estimer la quantité de matière organique qui peut être formée à partir de l'oxydation de COSV et identifier les principaux produits d'aérosols organiques secondaires (AOS). Ces expériences ont montré que les composés aromatiques, des alcanes à chaîne longue et des composés biogéniques (isoprène, monoterpènes, terpénoïdes et sesquiterpènes) peuvent former des particules organiques. Les rendements peuvent être estimés empiriquement. Il est aussi possible, si l'on connaît les produits d'oxydation du COSV, d'estimer leurs propriétés physico-chimiques telles que leur pression de vapeur saturante, leurs coefficients d'activité et leur constante de Henry. On peut alors construire un modèle de formation d'AOS et évaluer ce modèle avec les résultats d'expérience en laboratoire (voir ci-dessous).

Les produits d'oxydation des COV qui sont des COSV susceptibles de se partager entre la phase gazeuse et des phases particulaires incluent des aldéhydes, des cétones, des acides, des alcools et des nitrates. Par ailleurs des réactions peuvent avoir lieu dans les particules, telles que la formation d'esters (formation d'organo-sulfates par réaction entre l'acide sulfurique et des alcools organiques).

Les rendements de production d'AOS sont très variables selon les espèces et dépendent bien sûr de la masse particulaire (phase organique ou aqueuse) disponible pour absorber les COSV. Par exemple, le rendement molaire est de seulement quelques pourcents de la concentration initiale du précurseur pour l'isoprène (un composé biogénique contenant 5 carbones), il peut être supérieur à 10 pourcent pour des composés aromatiques (composés contenant au moins six carbones) et les

monoterpènes (composés biogéniques contenant 10 carbones) et il peut approcher 100 pourcent pour les sesquiterpènes (composés biogéniques contenant 15 carbones).

On note aussi que l'oxydation des COV peut avoir lieu dans les gouttes de nuages. La quantité d'AOS formée par chimie aqueuse a été estimée comme un chemin mineur (<10%) en terme de budget atmosphérique global, mais ces processus peuvent mener à des concentrations d'AOS importantes dans des conditions particulières localisées.

Une source potentiellement importante d'AOS est la fraction semi-volatile des émissions de COSV des processus de combustion (moteurs automobiles, feux de biomasse, etc.). Cette fraction peut se condenser sur les particules de suie notamment lors du refroidissement du panache. Elle est aussi susceptible de s'oxyder menant alors à des COSV plus lourds (en terme de masse molaire) et donc encore plus susceptibles de se condenser. Cette source est actuellement une incertitude majeure dans les inventaires d'émissions car seule la fraction particulaire de ces COSV est incluse dans les inventaires. La fraction gazeuse doit donc être estimée, ce qui est difficile étant donné le faible nombre de données expérimentales disponibles.

6. Stratégies de réduction des particules atmosphériques

6.1 Les particules primaires

Les particules primaires peuvent être captées à la source (voir le chapitre sur les émissions et leur réduction). Dans les cas des émissions de particules de véhicules diesel, la nouvelle législation requiert en Europe que des filtres à particules soient installés dans les nouveaux véhicules pour les capter avant leur émission dans l'atmosphère.

6.2 Les particules inorganiques secondaires

La réduction des particules contenant sulfate, nitrate et ammonium peut être difficile si l'on ne tient pas compte des relations entre ces différentes espèces. La réduction des concentrations de sulfate est obtenue en réduisant les émissions de son précurseur, SO₂. Le programme de réduction des émissions de SO₂ des centrales électriques au charbon aux États-Unis a montré que cette politique publique était efficace, surtout une fois que les concentrations de SO₂ ambiantes étaient devenues plus faibles que celles du peroxyde d'hydrogène (voir le prochain chapitre). En revanche, il faut noter qu'une réduction du sulfate mène à un transfert de l'ammonium particulaire vers l'ammoniac gazeux. Cet ammoniac gazeux devient alors disponible pour réagir avec l'acide nitrique et former du nitrate d'ammonium. Une diminution des concentrations de sulfate peut donc s'accompagner d'une augmentation des concentrations de nitrate, limitant ainsi les bénéfices des réductions d'émissions de SO₂.

La réduction des concentrations de nitrate peut se faire soit par réduction de l'acide nitrique, soit par réduction de l'ammoniac. Il convient alors de déterminer lequel de ces deux précurseurs mènera au meilleur résultat en terme de réduction de concentration de nitrate d'ammonium.

On peut définir la quantité d'ammoniac disponible pour réagir avec l'acide nitrique de la manière suivante.

$$[\text{NH}_3]_d = [\text{NH}_3]_t - 2[\text{H}_2\text{SO}_4]_t$$

où le suffixe t correspond à la concentration totale, c'est-à-dire la concentration avant toute réaction ou partage gaz/particules. Ceci qui correspond au fait que pour chaque molécule d'acide sulfurique présente, deux molécules d'ammoniac sont monopolisées pour la neutraliser et ne sont donc pas disponibles pour réagir avec l'acide nitrique.

On peut ensuite définir l'excès d'ammoniac :

$$[\text{NH}_3]_e = [\text{NH}_3]_t - 2[\text{H}_2\text{SO}_4]_t - [\text{HNO}_3]_t$$

qui représente l'ammoniac disponible qui est en excès de l'acide nitrique. On peut démontrer que si $[\text{NH}_3]_e < 0$, il est plus efficace de réduire les émissions d'ammoniac que les concentrations d'acide nitrique (régime pauvre en ammoniac). En revanche si $[\text{NH}_3]_e > 0$, il est plus efficace de réduire les concentrations d'acide nitrique que celles d'ammoniac (régime riche en ammoniac).

Une autre manière d'exprimer cette relation est l'utilisation du rapport des gaz précurseurs du nitrate d'ammonium (GR pour « gas ratio »), c'est-à-dire l'ammoniac disponible et l'acide nitrique total.

$$\text{GR} = [\text{NH}_3]_d / [\text{HNO}_3]_t$$

Les deux cas précédents correspondent donc à $\text{GR} < 1$ pour le cas pauvre en ammoniac et $\text{GR} > 1$ pour le cas riche en ammoniac.

La réduction des concentrations d'acide nitrique n'est pas forcément facile. En effet, elles proviennent de l'oxydation de NO_2 . Une diminution des émissions de NO_x peut mener à une augmentation des concentrations d'oxydants en régime riche en NO_x (voir chapitre précédent) ; par conséquent, la production d'acide nitrique qui est proportionnelle aux concentrations de NO_2 et d'oxydant (OH et NO_3) ne diminuera pas forcément et, dans certains cas, peut même augmenter.

Exercice : Calcul des concentrations de particules atmosphériques (PM) pour un mélange sulfate/nitrate/ammonium et différentes stratégies de réduction des précurseurs gazeux.

Conditions atmosphériques : 1 atm, 15 °C et faible humidité (<40%)

L'acide sulfurique a une très faible pression de vapeur saturante et donc est présent à 100% dans les particules en tant que sulfate.

L'acide nitrique, par contre, est volatil et devient particulaire en formant du nitrate d'ammonium quand l'acide nitrique réagit avec l'ammoniac. À 15 °C et une faible humidité, la constante d'équilibre gaz/particule est pour le nitrate d'ammonium solide :

$$K = [\text{HNO}_3] [\text{NH}_3] = 2 \text{ ppb}^2$$

Cas 1 de référence

On donne : sulfate = $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$

À 1 atm et 15°C : $n/V = P / RT = 1 / (8.205 * 10^{-5} * 288) = 42,32 \text{ moles} / \text{m}^3$

La masse molaire du sulfate est 96 g/mole, donc

$1 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 10^{-6} / (96 \text{ g/mole}) / (42,3 \text{ moles}/\text{m}^3/\text{atm}) * (10^9 \text{ ppb}/\text{atm}) = 0,25 \text{ ppb} \Rightarrow$

Sulfate = 1,23 ppb

On donne : nitrate = $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$

$1 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 10^{-6} / (62 \text{ g/mole}) / (42,3 \text{ moles}/\text{m}^3/\text{atm}) * (10^9 \text{ ppb}/\text{atm}) = 0,38 \text{ ppb} \Rightarrow$

Nitrate = 0,76 ppb

Si on a du nitrate d'ammonium, le sulfate est totalement neutralisé en sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:

Ammonium = Ammonium avec le sulfate + ammonium avec le nitrate

Ammonium = $1,23 * 2 + 0,76 = 3,22 \text{ ppb}$

$1 \text{ ppb} = (10^{-9} \text{ atm/ppb}) * (42,3 \text{ moles}/\text{m}^3/\text{atm}) * 18 * 10^6 \mu\text{g}/\text{mole} = 0,76 \mu\text{g}/\text{m}^3 \Rightarrow$

Ammonium = $3,2 * 0,76 = 2,45 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dont $1,87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ avec le sulfate et $0,58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ avec le nitrate

On donne 4 ppb d' HNO_3 gazeux. Puisque l'on est à l'équilibre avec le nitrate d'ammonium, on a : $[\text{NH}_3] = K / 4 = 2 / 4 = 0,5 \text{ ppb}$

L'ammoniac total (gaz + ammonium particulaire) est donc : $3,22 + 0,5 = 3,72 \text{ ppb}$

La concentration de PM est la somme du sulfate, du nitrate et de l'ammonium particulaire :

$\text{PM} = 5 + 2 + 2,45 = 9,45 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Cas 2 : On réduit la concentration de sulfate de 50%

Sulfate = $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$

L'ammonium lié au sulfate en tant que sulfate d'ammonium est donc maintenant : $1,88/2 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 0,94 \mu\text{g}/\text{m}^3$

L'ammoniac disponible pour former du nitrate d'ammonium est donc l'ammoniac total moins l'ammonium lié au sulfate, soit :

$[\text{NH}_3]_d = 3,72 - 1,23 = 2,49 \text{ ppb}$

L'acide nitrique disponible est la somme de l'acide nitrique gazeux et du nitrate particulaire, soit l'acide nitrique total : $[\text{HNO}_3]_t = 0,76 + 4 = 4,76 \text{ ppb}$

Pour calculer la nouvelle concentration de nitrate d'ammonium, on doit vérifier l'équilibre : $[\text{HNO}_3] [\text{NH}_3] = 2 \text{ ppb}^2$, soit $([\text{HNO}_3]_t - [\text{NH}_4\text{NO}_3]) ([\text{NH}_3]_d - [\text{NH}_4\text{NO}_3]) = 2 \text{ ppb}^2$

On résout pour $[\text{NH}_4\text{NO}_3]$:

$[\text{NH}_4\text{NO}_3]^2 - [\text{NH}_4\text{NO}_3]([\text{HNO}_3]_t + [\text{NH}_3]_d) + ([\text{NH}_3]_d * [\text{HNO}_3]_t - 2) = 0$

La solution est : $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 1,81 \text{ ppb}$

1 ppb de $\text{NH}_4\text{NO}_3 = (10^{-9} \text{ atm/ppb}) * (42,3 \text{ moles/m}^3/\text{atm}) * 80 * 10^6 \mu\text{g/mole} = 3,38 \mu\text{g/m}^3$
=> donc on a $6,12 \mu\text{g/m}^3$ de nitrate d'ammonium.

La concentration de PM est donc :

$$\text{PM} = 2,5 + 0,94 + 6,13 = 9,57 \mu\text{g/m}^3$$

Une réduction du sulfate (due par exemple à une réduction des émissions de SO_2) mène à un déplacement d'ammonium de la phase particulaire vers la phase gazeuse, ce qui forme davantage de nitrate d'ammonium. Dans ce cas, l'augmentation du nitrate d'ammonium est légèrement plus importante que la diminution du sulfate d'ammonium et on a une très légère augmentation de 1% de la masse totale de PM.

Cas 3 : On garde le sulfate à $5 \mu\text{g/m}^3$, et on diminue l'acide nitrique total (acide nitrique gaz + nitrate particulaire) de 50% :

$$\text{Sulfate} = 5 \mu\text{g/m}^3$$

L'ammonium lié au sulfate en tant que sulfate d'ammonium est donc : $1,88 \mu\text{g/m}^3$

L'ammoniac disponible pour former du nitrate d'ammonium est donc l'ammoniac total moins l'ammonium lié au sulfate, soit :

$$[\text{NH}_3]_d = 3,72 - 2,46 = 1,26 \text{ ppb}$$

L'acide nitrique disponible est la moitié de la valeur précédente, soit l'acide nitrique total :

$$[\text{HNO}_3]_t = 4,76/2 = 2,38 \text{ ppb}$$

On résout pour $[\text{NH}_4\text{NO}_3]$ comme précédemment :

La solution est : $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,30 \text{ ppb}$

1 ppb de $\text{NH}_4\text{NO}_3 = 3,34 \mu\text{g/m}^3$ => donc on a $1,02 \mu\text{g/m}^3$ de nitrate d'ammonium.

La concentration de PM est donc :

$$\text{PM} = 5 + 1,88 + 1,02 = 7,90 \mu\text{g/m}^3$$

Si on réduit l'acide nitrique total de 50% (par exemple, par une réduction des émissions de NO_x), on réduit la concentration de nitrate d'ammonium de 60%, ce qui donne une réduction de PM de 17% (le sulfate d'ammonium reste constant).

Cas 4 : On garde sulfate et acide nitrique à leurs valeurs initiales et on réduit l'ammoniac total (ammoniac gaz + ammonium particulaire) de 50% :

La concentration totale d'ammoniac est $3,72/2 = 1,86 \text{ ppb}$.

Sulfate = $5 \mu\text{g/m}^3$, c'est-à-dire 1,23 ppb.

Il faut donc $2 * 1,23 = 2,46$ ppb d'ammoniac pour neutraliser le sulfate. On voit qu'il n'y a plus assez d'ammoniac pour complètement neutraliser le sulfate (on aura un mélange de sulfate d'ammonium et de bisulfate d'ammonium dans les particules). Tout l'ammoniac sera en phase particulaire et il n'y aura pas formation de nitrate d'ammonium faute d'ammoniac gazeux disponible pour réagir avec l'acide nitrique.

La concentration d'ammonium est $1,86 * 0,76 = 1,41 \mu\text{g}/\text{m}^3$

$\text{PM} = 5 + 1,41 = 6,41 \mu\text{g}/\text{m}^3$

La concentration de PM est donc réduite de 32%.

Une réduction de l'ammoniac (par exemple, des émissions du secteur agricole) est *dans ce cas* la méthode la plus efficace pour réduire la concentration de PM.

6.3 Les particules organiques secondaires

Les particules organiques secondaires contiennent une fraction importante de composés d'origine biogénique. Les émissions de COSV de la végétation ne peuvent pas être réduites (on peut envisager l'utilisation d'espèces d'arbres émettant moins de COV biogéniques précurseurs d'AOS, mais il est probable que des facteurs économiques plutôt que des considérations environnementales gouvernent la sélection des arbres plantées dans les forêts commerciales). Il faut donc agir soit sur la masse de particules disponible pour absorption des COSV ; dans ce sens, les mesures prises pour réduire les particules primaires (par exemple les particules de suie des moteurs diesel) et les particules inorganiques secondaires (donc la phase liquide de ces particules déliquescentes) seront bénéfiques pour la diminution des concentrations en particules organiques. Par ailleurs, la diminution des concentrations d'oxydants (tels que l'ozone) mènera à une oxydation plus lente des COV en COSV et, par conséquent, à une réduction des particules organiques.

7. Modélisation des particules atmosphériques

7.1 Granulométrie

La représentation de la granulométrie des particules peut être faite à partir d'une distribution continue étant donné la gamme de tailles des particules atmosphériques allant de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. Une telle représentation est cependant peu utilisable dans les modèles de qualité de l'air en raison des énormes coûts de calcul qui y sont associés pour calculer son évolution due à la nucléation, la coagulation, la condensation et l'évaporation. En conséquence, des représentations simplifiées sont utilisées. Il y a deux approches principales utilisées aujourd'hui dans les modèles de qualité de l'air : l'approche modale et l'approche sectionnelle.

Approche modale :

Cette approche est fondée sur l'hypothèse que les particules atmosphériques se regroupent en « modes » qui sont principalement le mode de nucléation (particules

ultrafines), le mode d'accumulation (particules fines) et le mode grossier (principalement des particules primaires produites par des processus mécaniques). L'observation des concentrations de particules atmosphériques suggère l'existence de ces modes, même si dans certains cas cette description de trois modes est trop simpliste, car davantage de modes peuvent apparaître (voir ci-dessus). Les mesures suggèrent par ailleurs que la distribution des concentrations de particules (en nombre ou en volume) d'un mode peut être représentée approximativement par une distribution log-normale de la concentration en fonction du logarithme du diamètre. Par conséquent, la distribution des concentrations de particules peut être représentée par trois fonctions log-normales représentant chacune un mode et caractérisées par un diamètre médian (ou moyen puisque ces deux diamètres sont équivalents pour une fonction log-normale), un écart type et une concentration maximale (ou totale) du mode.

L'avantage de la représentation modale est quelle est intuitivement conforme au modèle conceptuel des aérosols atmosphériques (trois modes représentant des groupes de particules différentes) et mathématiquement simple (fonctions log-normales permettant de passer du nombre à la surface ou au volume de manière analytique).

Les inconvénients sont qu'il n'existe pas de solution analytique aux processus de coagulation et de condensation et que le modèle mathématique est nécessairement une approximation de l'équation fondamentale de la dynamique des aérosols. Cette approximation a été démontrée comme étant significative pour la simulation du nombre de particules ultrafines car le processus de coagulation est difficile à représenter correctement avec des distributions log-normales et l'effet Kelvin ne peut pas être simulé avec un seul mode de nucléation (l'effet Kelvin consiste en une diminution de la pression partielle des molécules gazeuses à la surface d'une particule de forte courbure, donc des particules très petites ; par conséquent, l'effet Kelvin tend à mener à l'évaporation d'une espèce des plus petites particules alors que cette espèce peut se condenser sur les plus grosses particules).

En dépit de ses inconvénients (qui affectent principalement les particules ultrafines), l'approche modale est utilisée dans de nombreux modèles tels que le modèle de l'agence fédérale des États-Unis (modèle CMAQ de U.S. EPA) et de nombreux modèles globaux en raison de ses temps de calculs avantageux.

Approche sectionnelle :

La méthode sectionnelle consiste à discrétiser la distribution (en nombre ou en masse) de particules en fonction du logarithme du diamètre de ces particules. La distribution correspond donc à un histogramme de concentrations par fourchettes de tailles de particules.

L'avantage de cette approche est qu'elle est mathématiquement simple à gérer puisqu'elle consiste en une discrétisation du spectre du diamètre des particules en « sections ». Pour résoudre l'équation dynamique, il suffit alors de discrétiser les différentes équations pour la coagulation et la condensation (ou l'évaporation). Des solutions numériques sont nécessaires et des problèmes numériques apparaissent principalement pour la condensation. La solution de l'équation de condensation est équivalente à celle de l'équation d'advection et mène donc à une diffusion numérique. Le

traitement de la nucléation se fait simplement par apparition de nouvelles particules dans la section ayant le plus petit diamètre de particules.

Les inconvénients de cette méthode sont les suivants. Si un faible nombre de sections est utilisé, d'une part la représentation de la distribution des particules n'est pas très précise (par exemple apparition de particules nucléées dans une section couvrant un spectre de tailles assez large), d'autre part la solution numérique pourrait avoir de larges erreurs (par exemple à cause de la diffusion numérique liée à la condensation). Si un grand nombre de sections est utilisée, alors la représentation de la distribution des particules peut être bonne et la simulation de la dynamique des aérosols assez précise. Cependant, les coûts de calcul peuvent être alors élevés. Il convient donc d'optimiser précision de la solution et finesse de la granulométrie sectionnalisée.

Un autre désavantage de la méthode sectionnelle est que la solution est calculée pour une seule variable de la concentration des particules (le nombre ou la masse) et que le calcul des autres variables (par exemple le nombre à partir de la masse) mène à une évolution de cette variable calculée qui n'est pas cohérente avec l'équation dynamique (sauf si le nombre de sections est infiniment grand). Une solution pour résoudre ce dilemme consiste à résoudre l'équation dynamique pour le nombre pour les sections de petits diamètres (puisque la masse de ces sections est négligeable) et l'équation dynamique pour le volume pour les sections de grands diamètres (puisque le nombre des particules dans ces sections est négligeable). Le point de passage d'une solution à l'autre est généralement autour de 100 nanomètres.

Un avantage de la méthode sectionnelle est que pour des particules qui contiennent plusieurs espèces chimiques (ce qui est le cas des particules atmosphériques), la composition peut être différente pour chaque section (alors qu'elle est différente seulement pour chaque mode dans la méthode modale). Par ailleurs, il est possible de discrétiser aussi la composition chimique des particules, permettant d'avoir des particules de même taille, mais de compositions chimiques différentes (mélange externe).

La méthode sectionnelle est actuellement utilisée dans la plupart des modèles de qualité de l'air appliqués aux échelles régionales et urbaines ainsi que dans certains modèles globaux. Le nombre de sections utilisé varie d'un modèle à l'autre et d'une application à l'autre. En général, un nombre de sections de l'ordre de 6 à 8 offre un bon compromis entre temps de calcul et précision.

7.2 Aérosols inorganiques

La composition chimique inorganique des particules peut varier lorsqu'il y a condensation d'espèces chimiques secondaires (sulfate, nitrate, ammonium) ou évaporation d'espèces semi-volatiles (par exemple nitrate d'ammonium). Une particule va se mettre en équilibre avec la phase gazeuse environnante afin de minimiser son énergie. Il suffit donc en théorie de calculer l'énergie de Gibbs de cette particule qui est minimale. Ce calcul demande de calculer le potentiel chimique de chaque espèce de la particule et de minimiser l'énergie de Gibbs du système particulaire. Quand un grand nombre d'espèces doit être pris en considération, une telle minimisation peut être difficile à effectuer (il faut en effet éviter de prendre comme solution des minimums

locaux et bien identifier le minimum global du système). Par conséquent, la solution tend à être assez coûteuse en temps de calcul.

Une autre approche consiste à simplifier le système chimique en utilisant des modèles conceptuels. Par exemple, si le système est pauvre en ammoniac, on fait l'hypothèse qu'il n'y aura pas de formation de nitrate d'ammonium. Par ailleurs, on peut selon le ratio d'ammoniac présent par rapport à l'acide sulfurique estimer s'il y aura formation de bisulfate d'ammonium ou de sulfate d'ammonium. On peut ainsi éliminer certaines espèces chimiques du système et simplifier le système que l'on veut résoudre. On écrit alors la thermodynamique du système au moyen d'équilibres thermodynamiques que l'on résout ensuite numériquement comme un système d'équation algébriques. Cette approche est beaucoup moins coûteuse en temps de calcul que la précédente. Elle est bien sûr moins précise puisque des approximations sont faites lors de la simplification du système chimique. Cependant, une comparaison de ces deux approches a montré que cette seconde approche était assez précise pour la grande majorité des cas. Plusieurs modèles ont été développés selon cette méthode, qui incluent par exemple MARS, EQUISOLV et ISORROPIA. Ce dernier modèle est aujourd'hui le plus utilisé dans les modèles de qualité de l'air.

7.3 Aérosols organiques

Les aérosols organiques contiennent un très grand nombre d'espèces, dont la plupart n'ont pas encore été identifiées expérimentalement. Les modèles d'aérosols organiques sont donc nécessairement des approximations de la réalité avec davantage d'hypothèses requises que pour les modèles d'aérosols inorganiques.

On peut distinguer deux grandes catégories d'approches pour modéliser la composition chimique organique des particules : les approches empiriques et les approches théoriques.

Approches empiriques :

Les méthodes empiriques sont fondées sur l'utilisation de résultats expérimentaux obtenus en laboratoire (dans des chambres de simulation où des COV sont oxydés pour mener à la formation d'AOS). On fait l'hypothèse que la formation d'AOS suit la loi de Raoult (voir ci-dessus) et l'on mesure alors la masse d'AOS formée pour chaque COV et oxydant utilisés dans l'expérience (par exemple isoprène + OH). Un COSV se partage davantage vers la phase particulaire lorsque la masse particulaire est plus importante (puisque'il y a alors davantage de volume disponible pour l'absorption du COSV). Par conséquent, au cours de l'expérience, les COSV produits vont se déplacer de la phase gazeuse vers la phase particulaire au fur et à mesure que les concentrations de COSV augmentent et donc que la concentration de particules d'AOS augmente. On fait généralement l'hypothèse que l'ensemble des COSV peut être représenté par deux COSV suppléants (de caractéristiques chimiques inconnues) et par analyse statistique des résultats d'une expérience à différents temps, on peut en déduire les coefficients stoechiométriques et les constantes de partage gaz/particule de ces deux composés suppléants. On a alors un modèle empirique de la formation d'AOS pour l'oxydation de ce COV avec un oxydant donné. La construction d'un modèle de formation d'AOS dans l'atmosphère est alors faite en ajoutant les modèles distincts de formation d'AOS pour

un grand nombre de COV (anthropiques et biogéniques) et d'oxydants (OH, O₃ et NO₃). Cette approche est généralement appelée la méthode des deux composés d'Odum et al. du nom du premier groupe qui l'a implémentée à Caltech.

Une autre approche empirique qui est maintenant largement utilisée est fondée sur la même approche (c'est-à-dire la loi de Raoult pour le partage gaz/particule des COSV), mais utilise un nombre de COSV fixe au lieu de créer deux nouveaux COSV pour chaque système réactif (un COV + un oxydant). Les COSV suppléants utilisés diffèrent par leur pression de vapeur saturante et donc par la valeur de leur constante de partage gaz/particule. Il suffit donc d'analyser les résultats de chaque expérience avec ces COSV (on n'est donc plus limité à deux COSV, en revanche les constantes de partage des COSV sont fixes). Cette méthode est appelée VBS (volatility basis set ; c'est-à-dire la base de volatilités utilisées pour représenter les COSV).

L'avantage de ces méthodes empiriques est qu'elles sont fondées sur des mesures en laboratoire. Le désavantage de toute méthode empirique est que le modèle qui en résulte ne représente que les conditions de l'expérience. Par exemple trois limites importantes des expériences sont l'utilisation de conditions plutôt sèches (alors que l'atmosphère est généralement humide), l'utilisation d'un seul COV par expérience en général (alors qu'un grand nombre de COV sont présents simultanément dans l'atmosphère et leur produits peuvent donc interagir) et la durée limitée de ces expériences (alors que l'oxydation des COSV peut avoir lieu sur de longues périodes et mener à d'autres produits).

La méthode VBS a été récemment améliorée pour y ajouter une autre dimension qui permet de prendre en compte le degré d'oxydation des COSV, qui peut affecter leur solubilité dans l'eau et pallier certains des inconvénients mentionnés plus haut.

Approches théoriques :

Les approches théoriques suivent le même schéma que les approches utilisées pour le développement de mécanismes chimiques de la phase gazeuse. Il faut pour le développement de modèles théoriques de formation d'AOS avoir des informations sur la composition chimique des AOS formés soit en laboratoire soit dans l'atmosphère. Il est alors possible de construire un mécanisme chimique de formation de COSV à partir de COV pour différents chemins d'oxydation. Pour chaque COSV, des méthodes utilisant les groupes fonctionnels du COSV peuvent être utilisées pour calculer ses propriétés physico-chimiques (constante de Henry, pression de vapeur saturante, coefficients d'activité) qui peuvent être ensuite utilisées pour calculer ses coefficients de partage soit dans des particules organiques (loi de Raoult) comme pour les modèles empiriques, soit dans des particules aqueuses (loi de Henry). Une fois le modèle développé, il peut être testé avec les mesures expérimentales de formation d'AOS et si nécessaire amélioré.

L'avantage de cette méthode est qu'elle utilise des informations sur la formulation chimique des AOS et permet aussi de prédire leur partage pour des conditions autres que celles des conditions de laboratoire (par exemple conditions humides avec la loi de Henry pour dissolution dans des particules aqueuses). L'interaction avec des espèces inorganiques peut aussi être prise en compte à travers les coefficients d'activité. L'inconvénient est qu'il faut d'une part des informations sur la composition chimique

des particules organiques et que les temps de calcul de ces modèles théoriques sont généralement plus élevés que ceux des modèles empiriques. L'utilisation de molécules suppléantes permet cependant (comme pour la chimie gazeuse) de réduire le nombre de COSY traités et par conséquent les temps de calcul.