
Cours VET

« Environnement atmosphérique et qualité de l'air »

Pollution photochimique : Les particules

Christian Seigneur
Cerea

Le « smog » photochimique



« **Smog** » : Smoke + fog

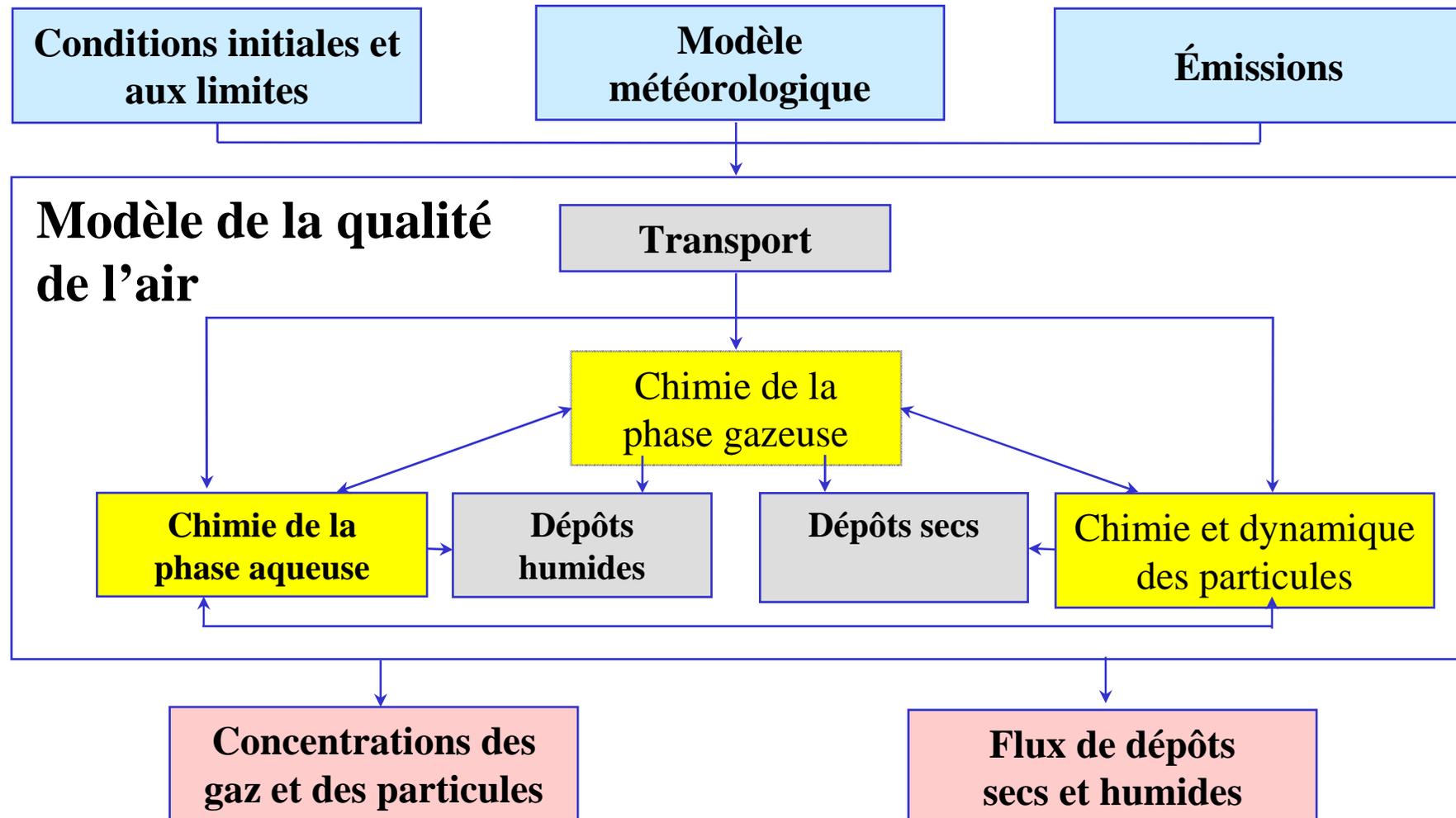
Polluants + rayonnement solaire => pollution **photochimique**



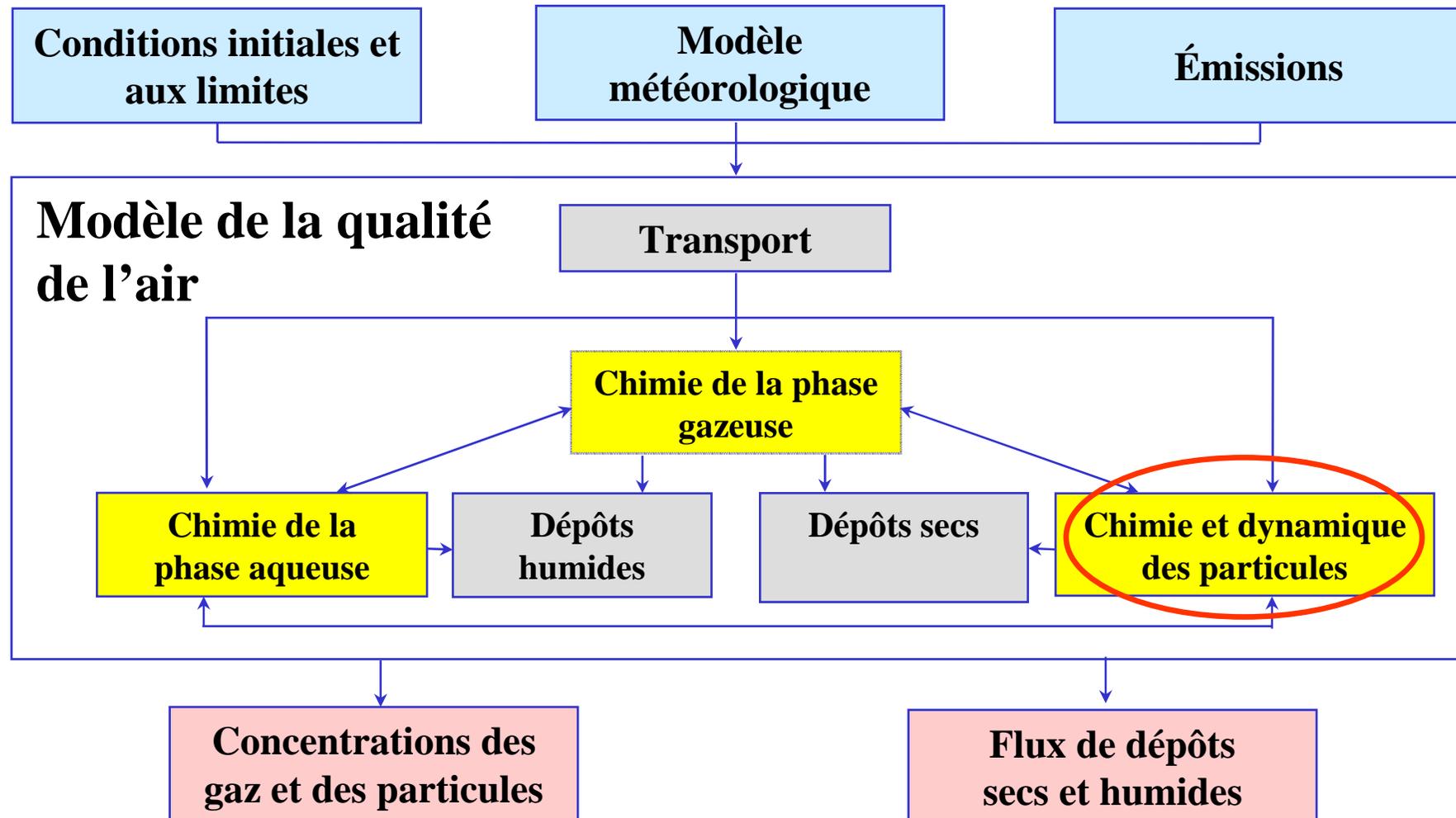
Smog photochimique :

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

Représentation schématique d'un modèle de pollution atmosphérique



Représentation schématique d'un modèle de pollution atmosphérique



Plan

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

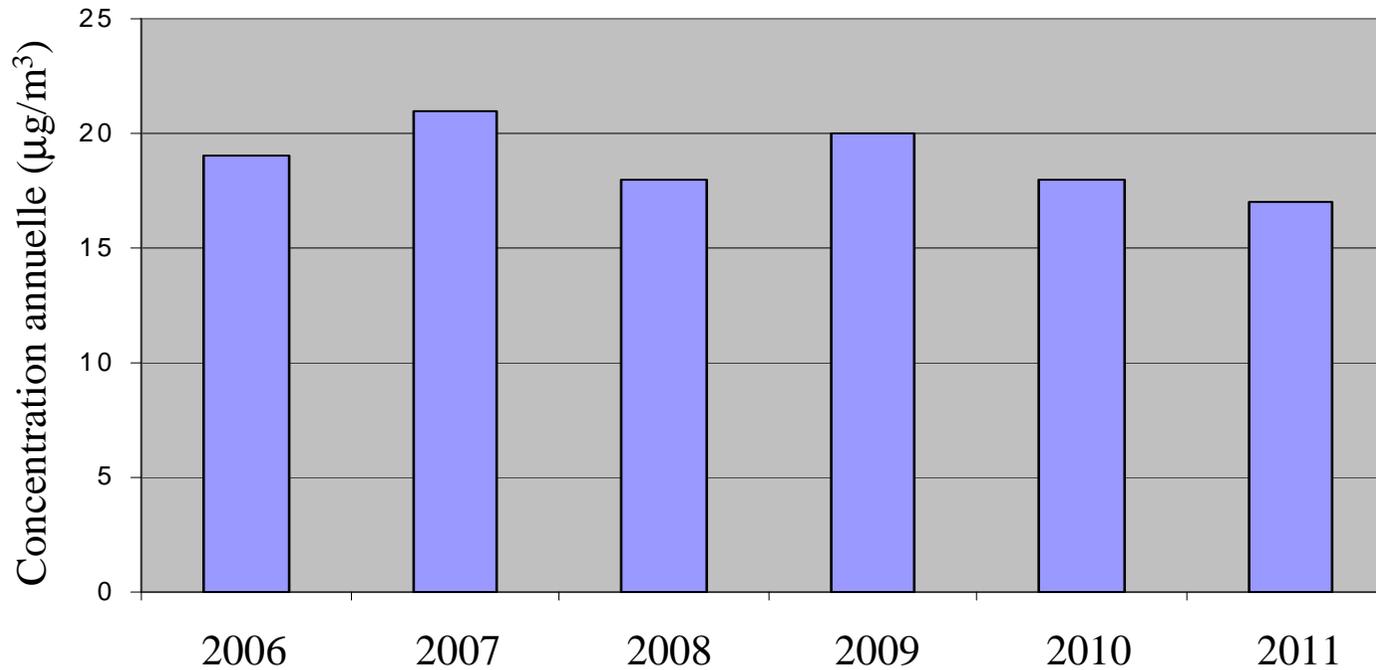
Les particules atmosphériques

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

Les particules atmosphériques

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

Les particules fines en Île-de-France



Réglementations : 10 µg/m³ pour l'OMS, 15 µg/m³ pour les États-Unis et 20 µg/m³ pour l'Europe

Les particules atmosphériques

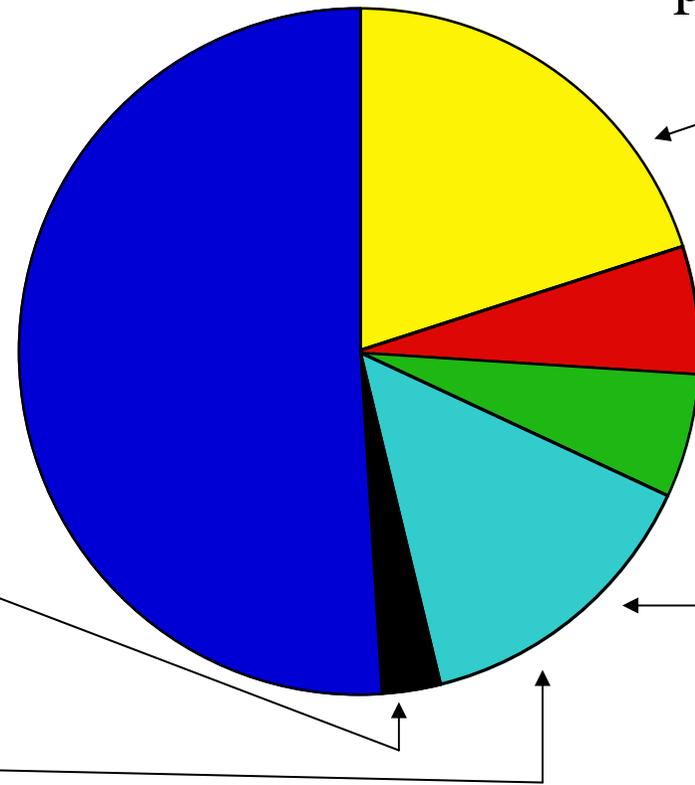
Composés primaires :
émis dans l'atmosphère
comme particules

Composés secondaires :
formés dans l'atmosphère
par réactions chimiques

Autres composés
(métaux, sels
marins, poussières
telluriques)

Suie

Composés
organiques
primaires



Sulfate

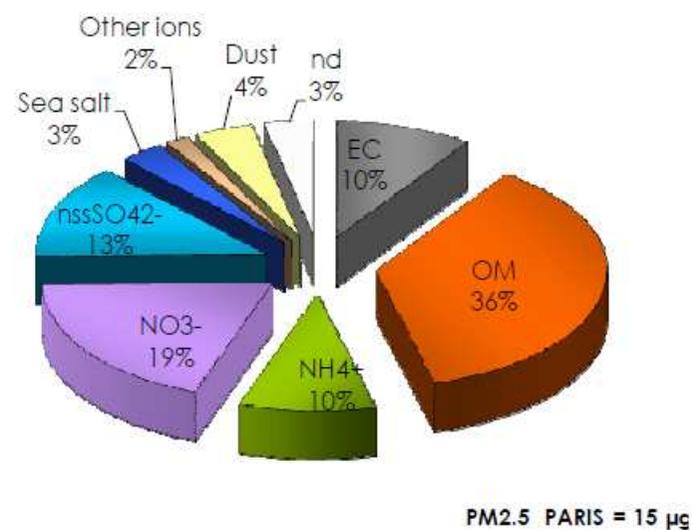
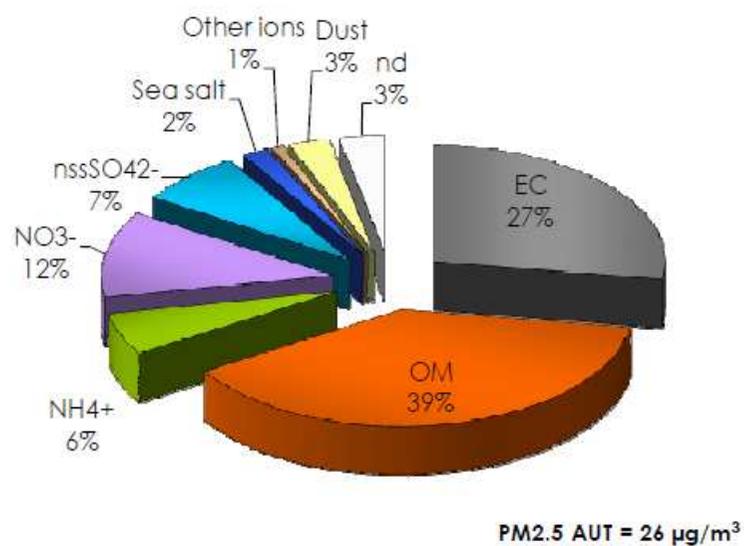
Nitrate

Ammonium

Nombreux composés
organiques secondaires

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

Les particules atmosphériques à Paris

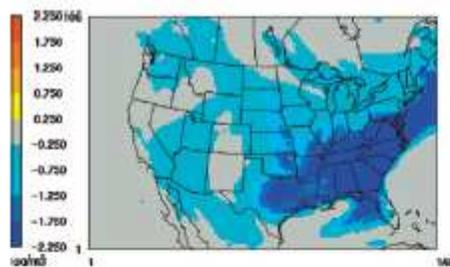


Source : Source apportionment of airborne particles in the Île-de-France region, AIRPARIF, 2011.

Effet des émissions de SO_2 sur le sulfate $\text{PM}_{2.5}$

Changement des
concentrations de
sulfate

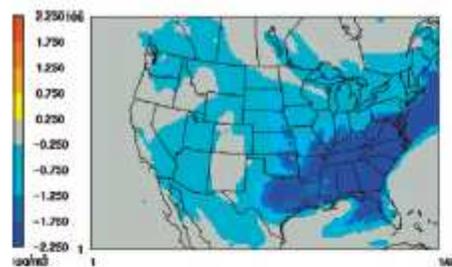
Diminution de 50% des émissions de
 SO_2



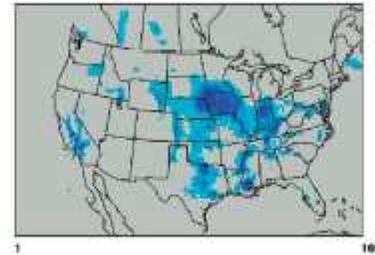
Effet des émissions de NO_x sur le nitrate $\text{PM}_{2.5}$

Changement des
concentrations de

sulfate

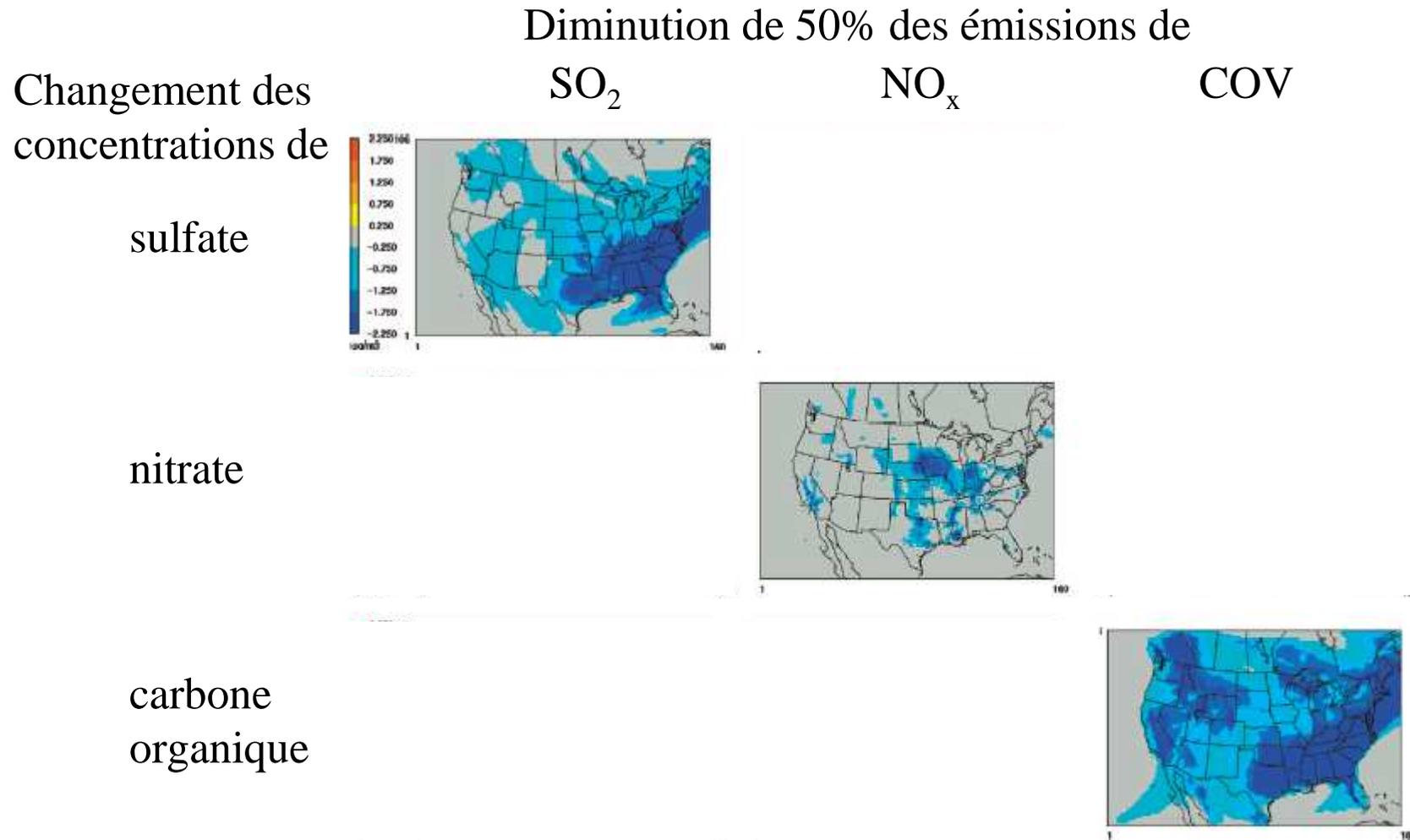


nitrate



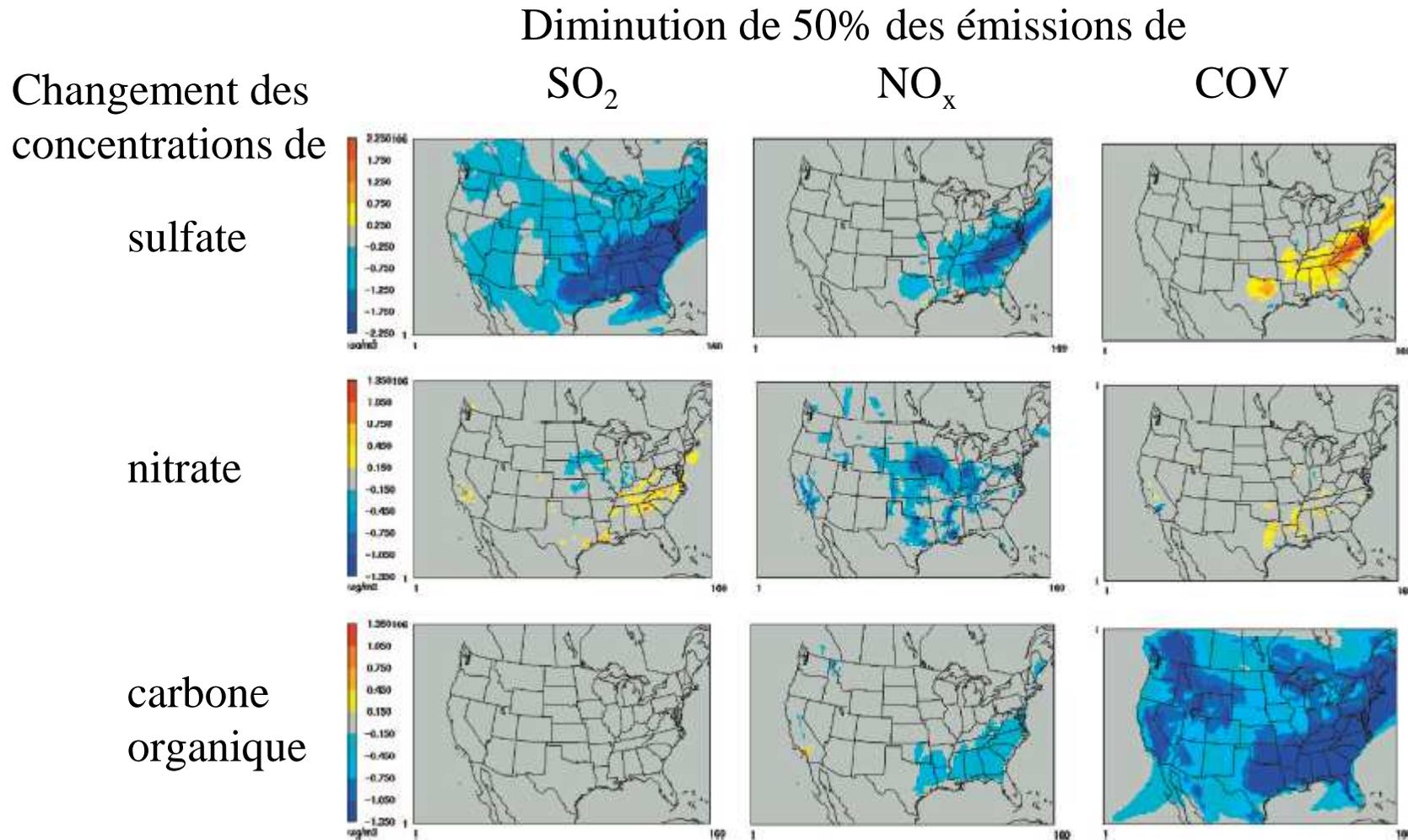
Diminution de 50% des émissions de
 SO_2 NO_x

Effet des émissions de COV sur les PM_{2.5} organiques



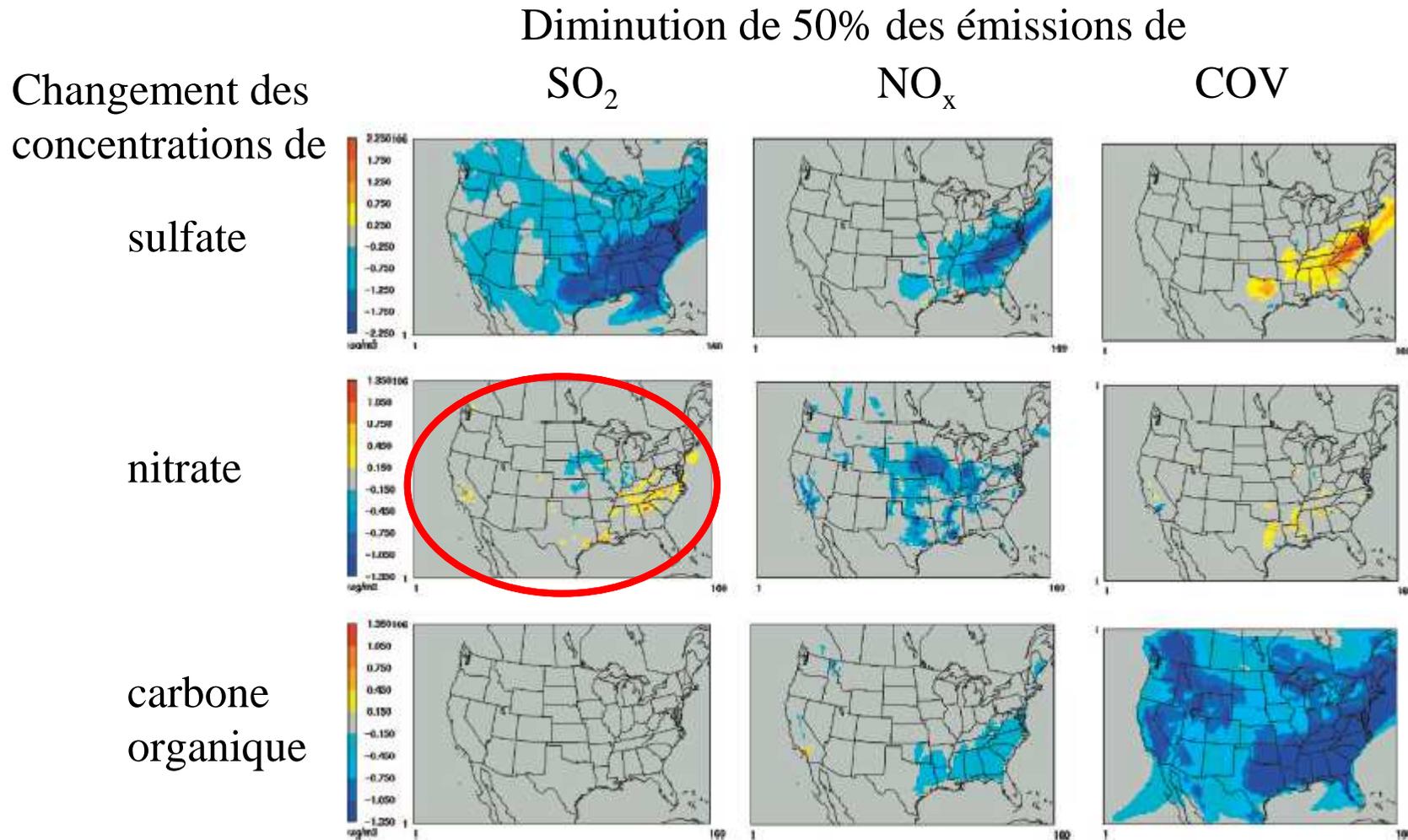
Systeme non-lineaire :

Effet des emissions de gaz precurseurs sur les PM_{2.5}

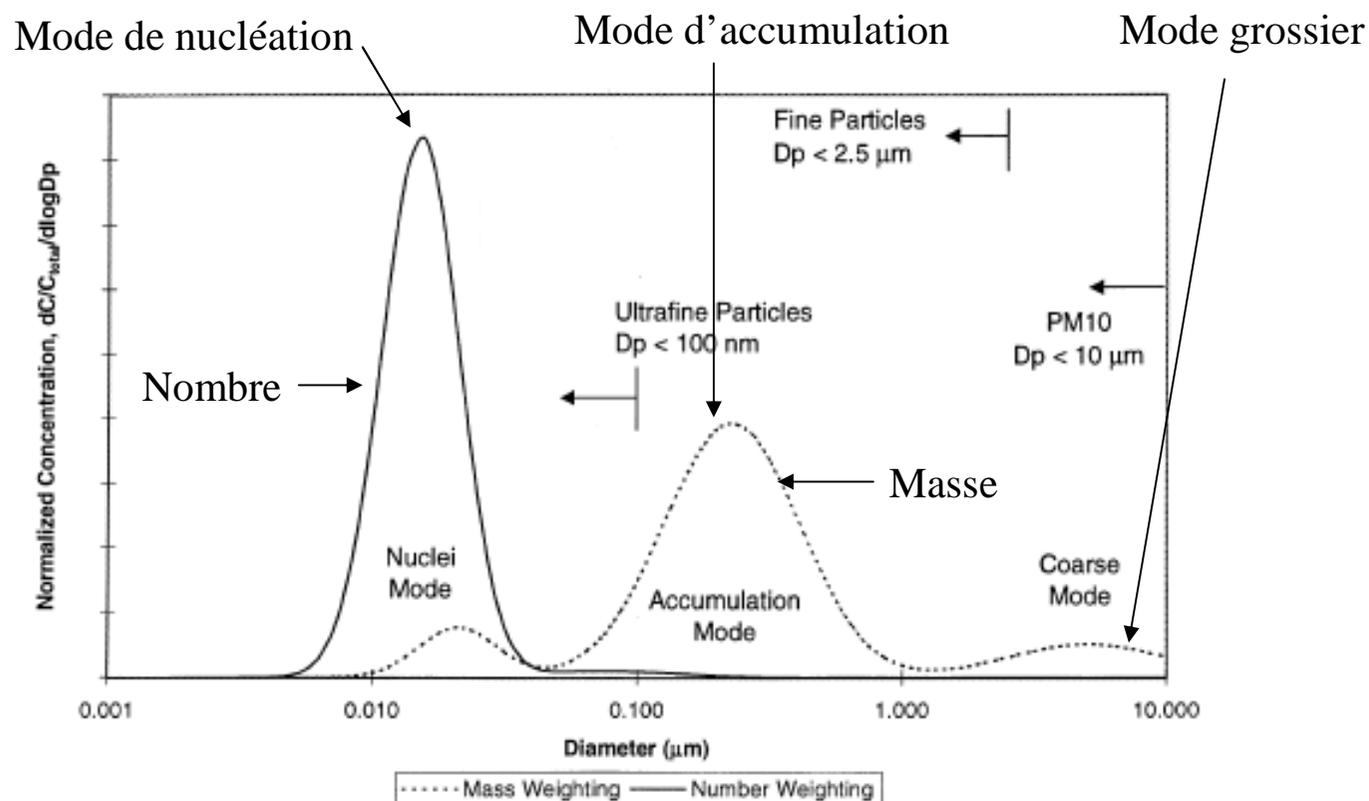


Systeme non-lineaire :

Effet des emissions de gaz precurseurs sur les PM_{2.5}



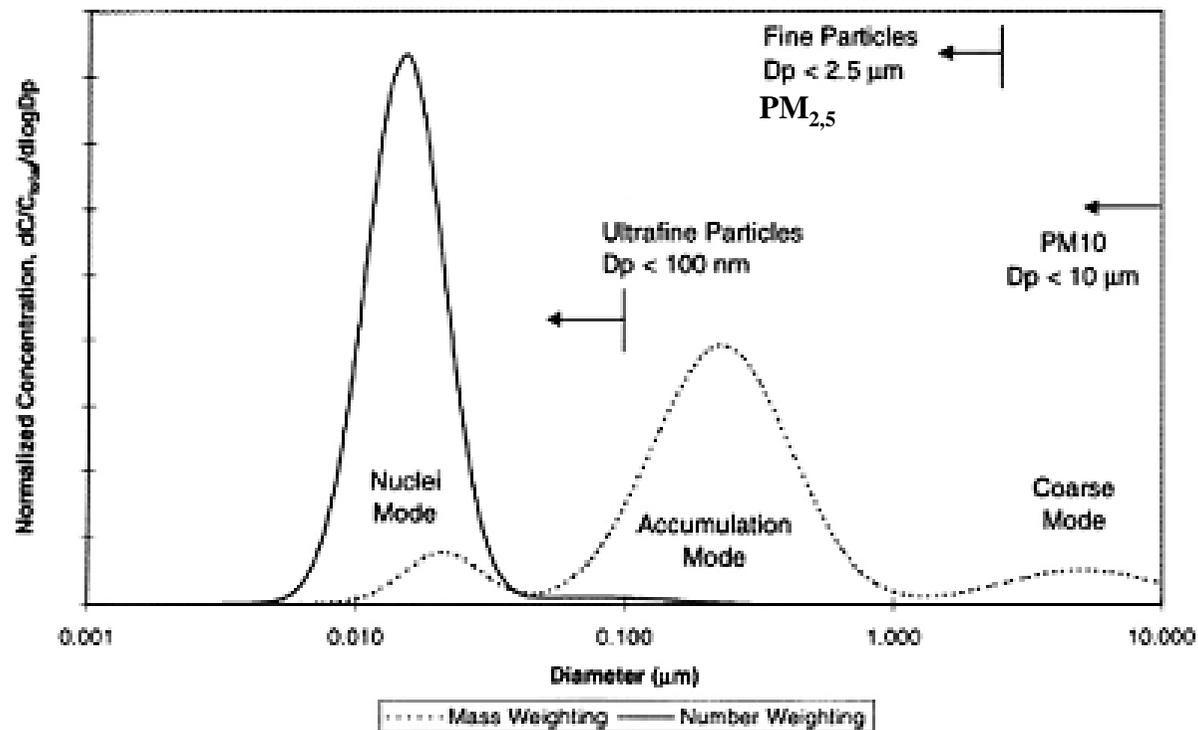
Définition des modes des particules



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

Granulométrie des particules atmosphériques

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



Modélisation des aérosols

L'équation dynamique générale

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

L'équation dynamique générale

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

Transport et dispersion

L'équation dynamique générale

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

Transport et dispersion

Emissions
de particules

L'équation dynamique générale

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

L'équation dynamique générale

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

L'équation dynamique générale

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

Coagulation :

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

L'équation dynamique générale

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

Coagulation :

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

Condensation :

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

L'équation dynamique générale

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

Coagulation :

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

Condensation :

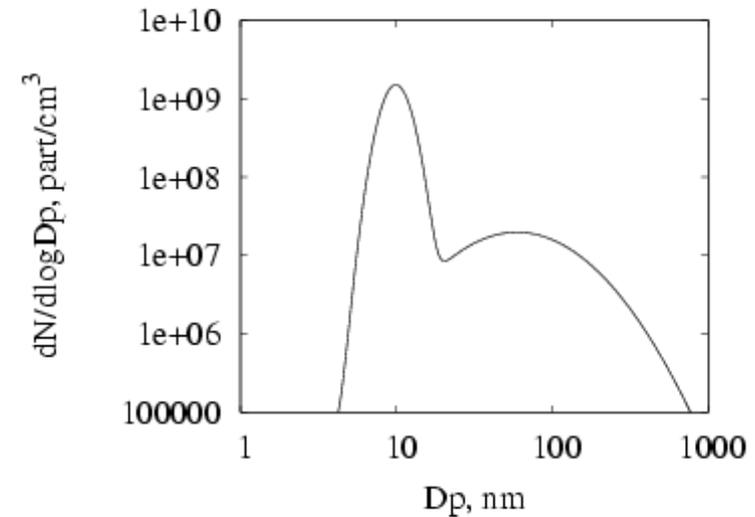
$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{cond} = -\frac{\partial(I_v n)}{\partial v}$$

Nucléation :

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

Représentation de la distribution en taille

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



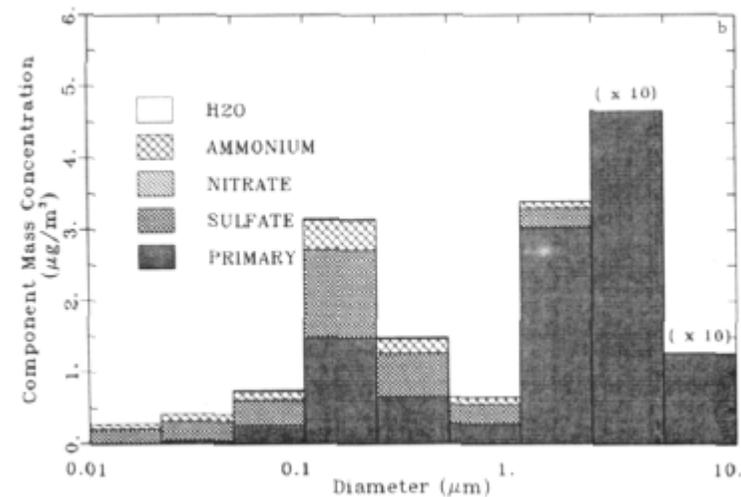
Représentation log-normale

Représentation de la distribution en taille

Deux méthodes :

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

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



Représentation de type histogramme (« sectional »)

Coagulation

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

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

v_i : volume de la particule i

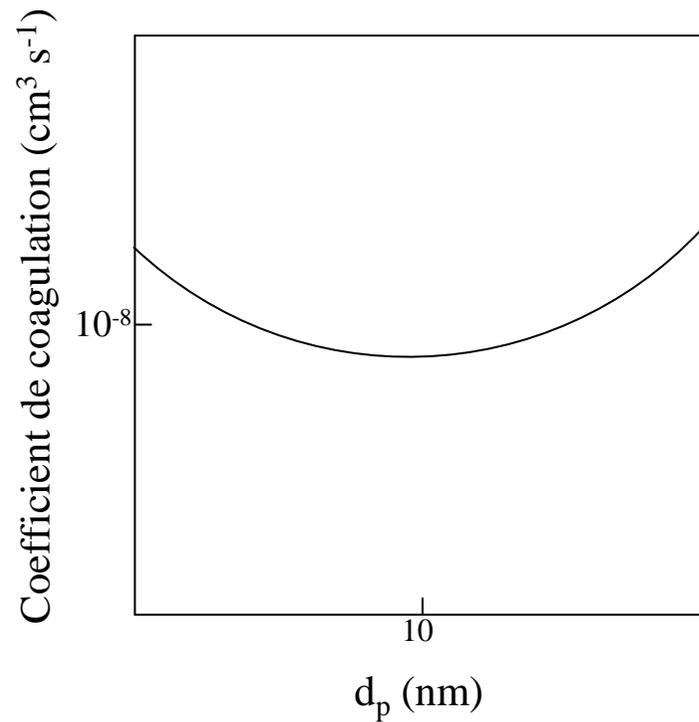
D_i : coefficient de diffusion de la particule i dans l'air

r_i : rayon de la particule i

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

C_i : vitesse thermique moyenne de la particule i

Coagulation



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

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

Coagulation

La coagulation réduit le nombre de particules

La coagulation conserve la masse totale de particules

Condensation / évaporation

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

v : volume de la particule

t : temps

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

P : pression partielle du gaz se condensant

P_s : pression de vapeur saturante du gaz se condensant

σ : tension superficielle

v_m : volume d'une molécule

k : constante de Boltzman

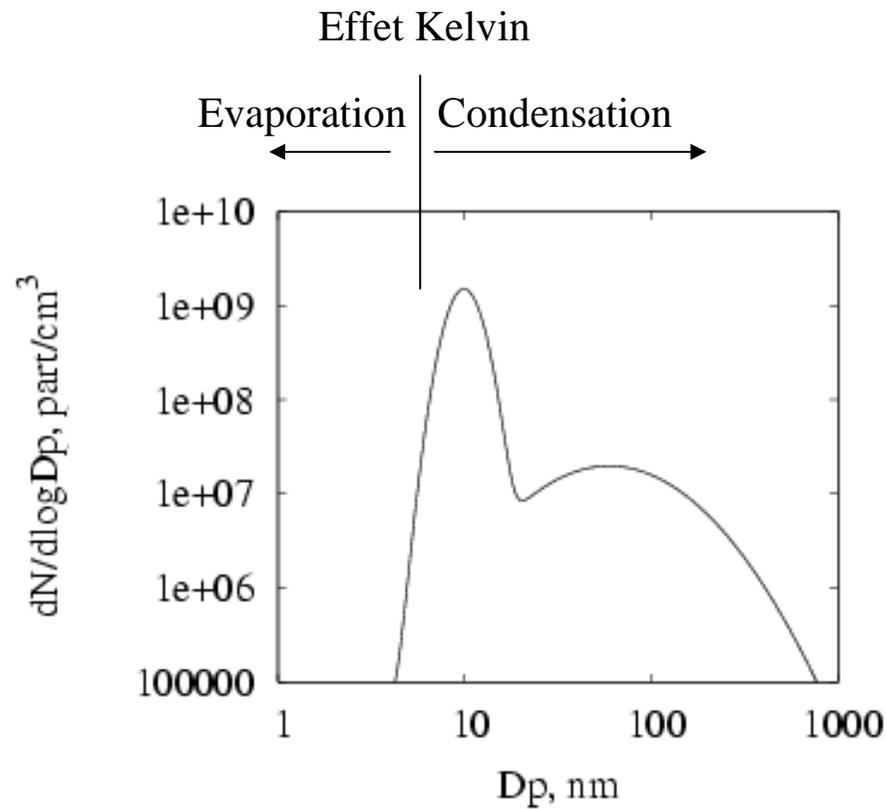
T : température

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

$$Kn = \lambda / r$$

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

Condensation / évaporation



L'effet Kelvin est important pour les particules ultrafines

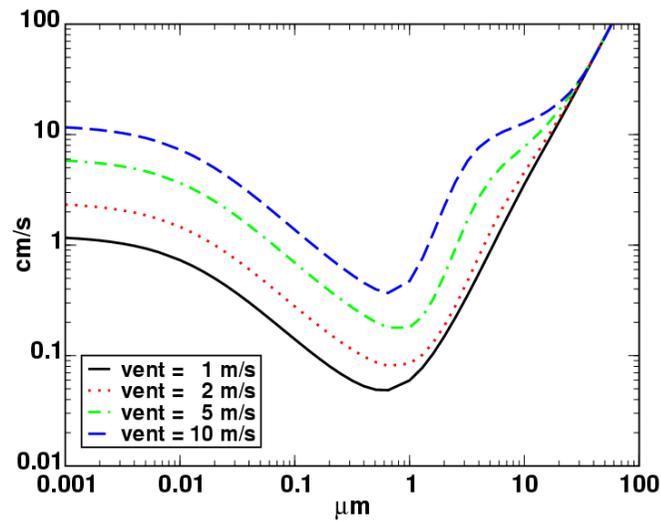
Condensation / évaporation

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

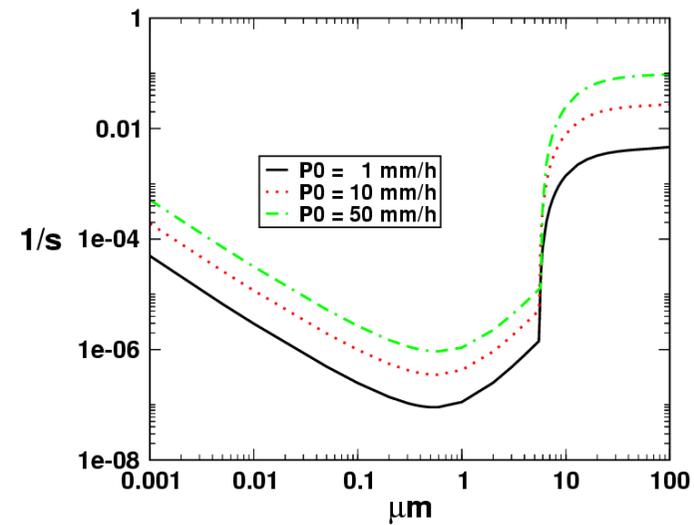
La condensation augmente la masse totale des particules

L'évaporation diminue la masse totale des particules

Dépôts des particules



Dépôts secs



Dépôts humides

Les particules grossières se déposent plus facilement que les particules fines

Les particules ultrafines se déposent plus facilement que les particules fines

Sources et dépôts des particules

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

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

Les dépôts diminuent le nombre et la masse des particules

Rappels de thermodynamique

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

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

Pression de vapeur saturante :

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

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

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

Particules minérales

- Particules primaires (principalement grossières) :
 - Sels marins (NaCl...)
 - Particules telluriques, dont particules calcaires (CaCO₃...)
- Particules secondaires (principalement fines)
 - Sulfate
 - Nitrate
 - Ammonium

Sulfate

- Formé à partir d'acide sulfurique gazeux (H_2SO_4)
- H_2SO_4 a une pression de vapeur saturante très faible ; donc H_2SO_4 passe rapidement en phase particulaire
 - Nucléation
 - Condensation sur des particules existantes
- H_2SO_4 peut être neutralisé par l'ammoniac (NH_3)
 - Bisulfate d'ammonium NH_4HSO_4
 - Sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
 - Letovicite $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

Nitrate

- Formé à partir d'acide nitrique gazeux (HNO_3)
- HNO_3 a une pression de vapeur saturante élevée ; donc HNO_3 a tendance à rester en phase gazeuse
- HNO_3 peut passer en phase particulaire
 - Par dissolution dans une particule aqueuse (très faible quantité)
 - Par réaction avec un autre composé, soit gazeux (NH_3), soit particulaire (sels marins, particule calcaire)

Nitrate d'ammonium

- Formé à partir d'acide nitrique gazeux (HNO_3) et d'ammoniac gazeux (NH_3)

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

- En l'absence d'autres particules, NH_4NO_3 est formé quand K_{eq} excède une valeur seuil $K_{\text{eq,sat}}$

Nitrate d'ammonium

- Dans le cas d'une particule solide

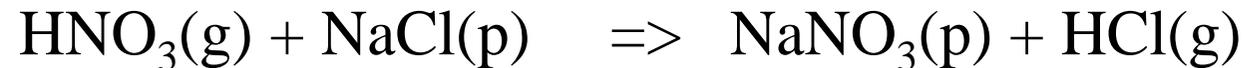
$$K_{\text{eq}} = [\text{HNO}_3]_{\text{g}} [\text{NH}_3]_{\text{g}} = 3,35 \times 10^{-16} \text{ atm}^2 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

- Dans le cas d'une particule liquide

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

Autres nitrates particuliers

- Réaction avec des sels marins



- Réaction avec des particules calcaires



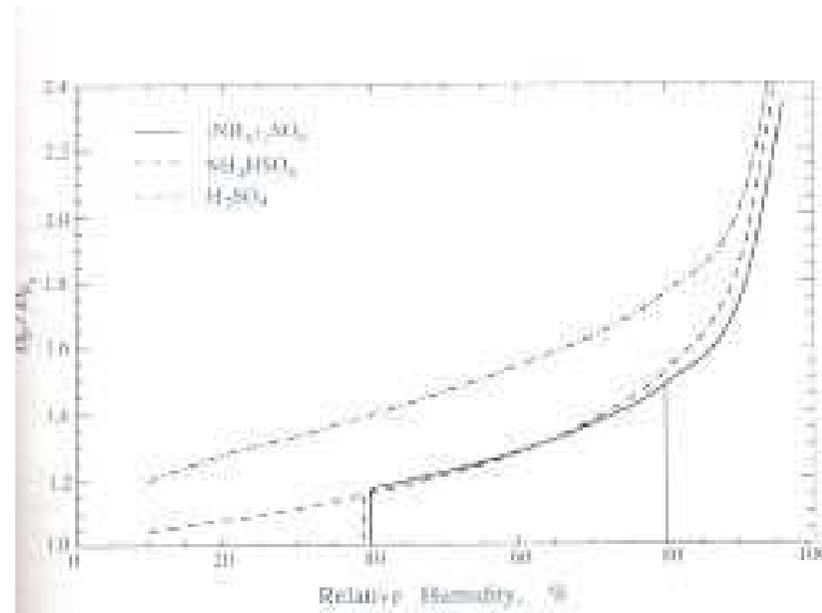
Déliquescence

L'acide sulfurique (H_2SO_4) est toujours en phase liquide à température ambiante

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

- 40% pour NH_4HSO_4
- 80% pour $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- 62% pour NH_4NO_3

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



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

Particules minérales

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

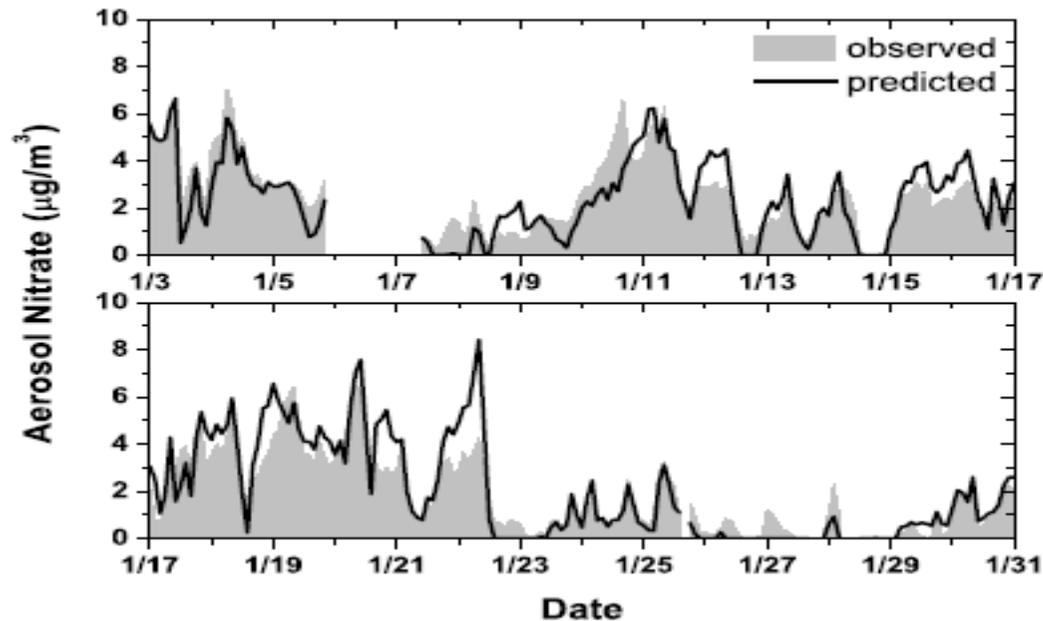
Modélisation des particules minérales

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

Thermodynamique à l'équilibre

Exemple du nitrate d'ammonium

- La concentration de nitrate en phase particulaire est calculée à partir des concentrations totales de HNO_3 , NH_3 , et H_2SO_4 , de la température et de l'humidité ambiante. Les valeurs calculées sont comparées aux mesures.



Principaux régimes chimiques

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

Exemple d'« indicateur »:

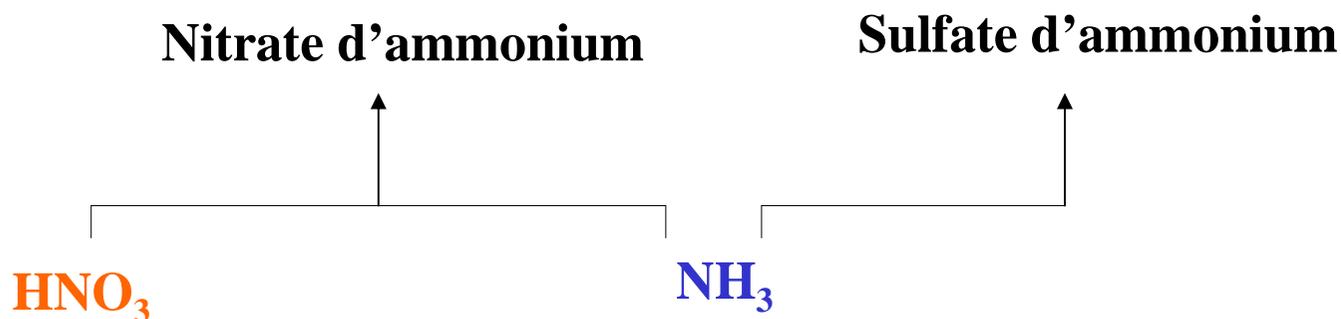
Sensibilité du nitrate d'ammonium à NH_3 & HNO_3

- Excès de NH_3 comme indicateur



Valeurs élevées :
Sensibilité à HNO_3

Valeurs basses :
Sensibilité à NH_3



Non-linéarité des aérosols minéraux

- On réduit les émissions de SO_2 de 50% et on suppose que la réduction en sulfate est proportionnelle ; donc
 - Sulfate = $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$
 - Ammonium = ?
 - Nitrate = ?

Réduction du nitrate d'ammonium

- Est-il préférable de réduire l'acide nitrique (HNO_3) ou l'ammoniac (NH_3) pour réduire la concentration de nitrate d'ammonium particulaire ?
- On peut définir « l'excès d'ammoniac » :

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

Si $[\text{NH}_3] < 0$; il est plus efficace de réduire les émissions d'ammoniac que les concentrations de HNO_3 (et réciproquement).

Réduction du nitrate d'ammonium

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

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

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

Si $\text{GR} < 1$; il est plus efficace de réduire les émissions d'ammoniac que les concentrations de HNO_3 (et réciproquement).

Note : ces critères sont approximatifs et il faut effectuer le calcul pour confirmer quel doit être le précurseur (NH_3 ou HNO_3) qui doit être réduit préférentiellement

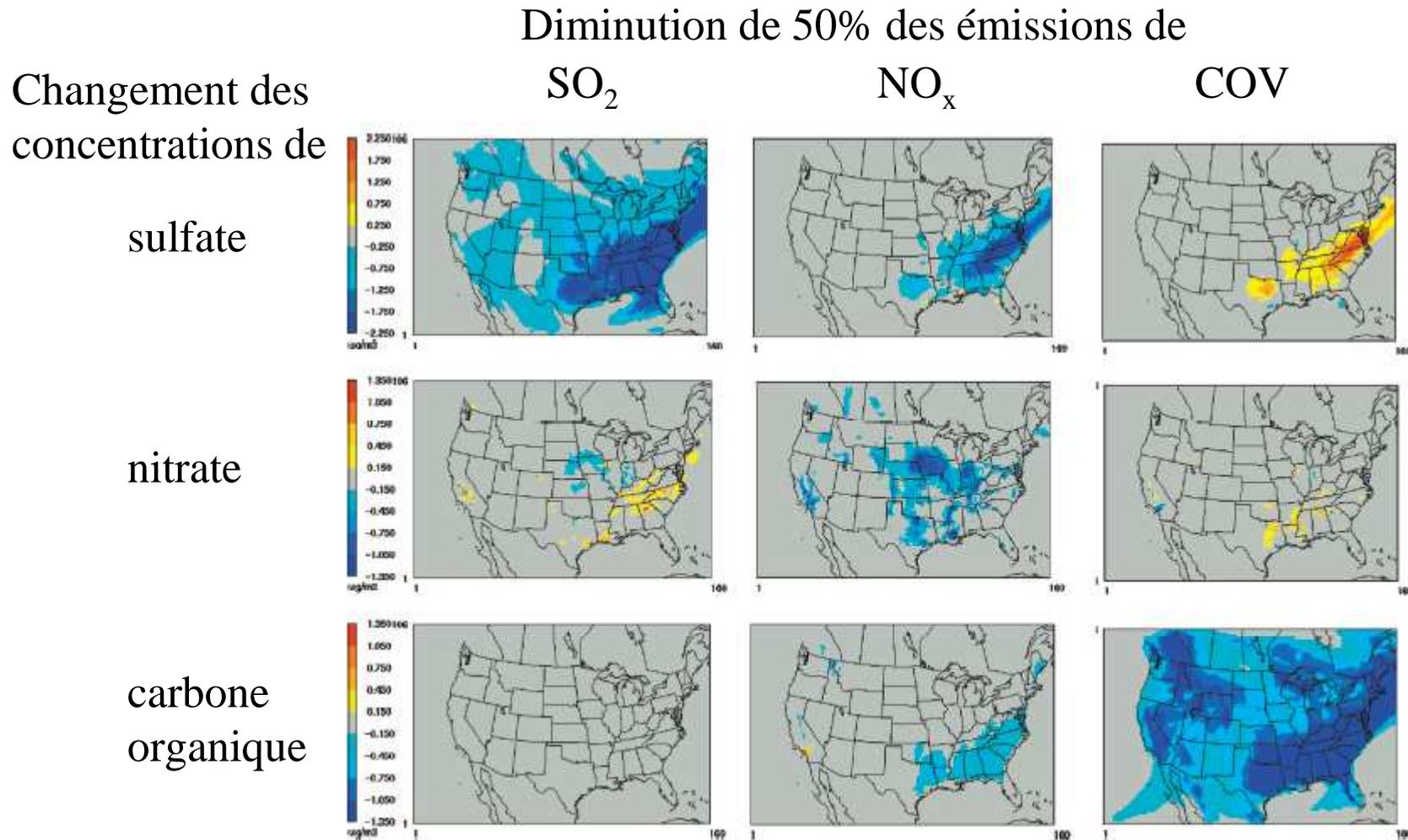
Non-linéarité des aérosols minéraux

- Particule contenant du sulfate, du nitrate et de l'ammonium :
 - Sulfate = $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$
 - Nitrate = $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$
 - Ammonium = ? (on suppose que sulfate et nitrate sont complètement neutralisés par l'ammonium)

 - Acide nitrique = 4 ppb
 - Ammonia = ? (on suppose qu'il n'y a pas d'eau dans les particules ; humidité relative très faible et $K_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 2 \text{ ppb}^2$ à $15 \text{ }^\circ\text{C}$)

Systeme non-lineaire :

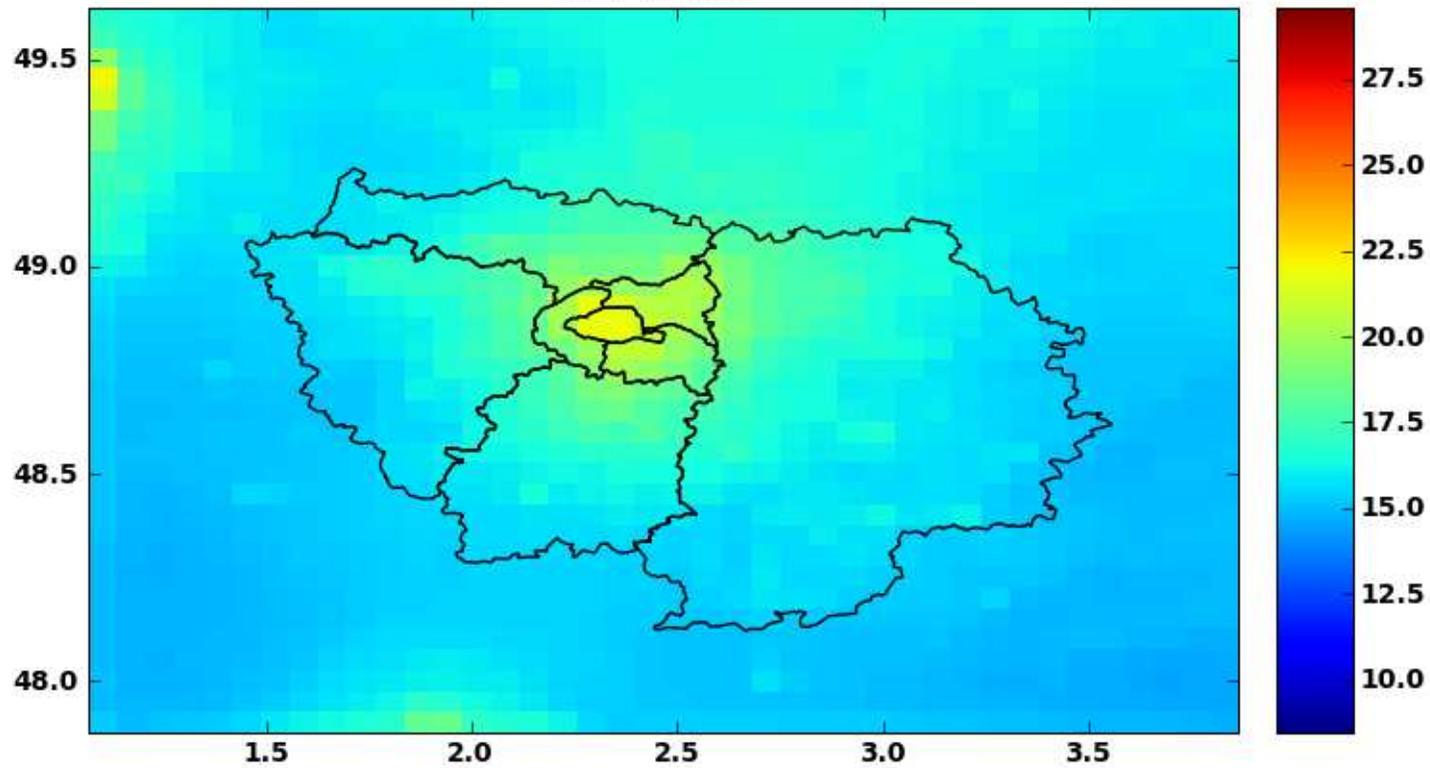
Effet des emissions de gaz precurseurs sur les PM_{2.5}



Effet des émissions de gaz précurseurs sur les $PM_{2.5}$

Cas de l'Île-de-France

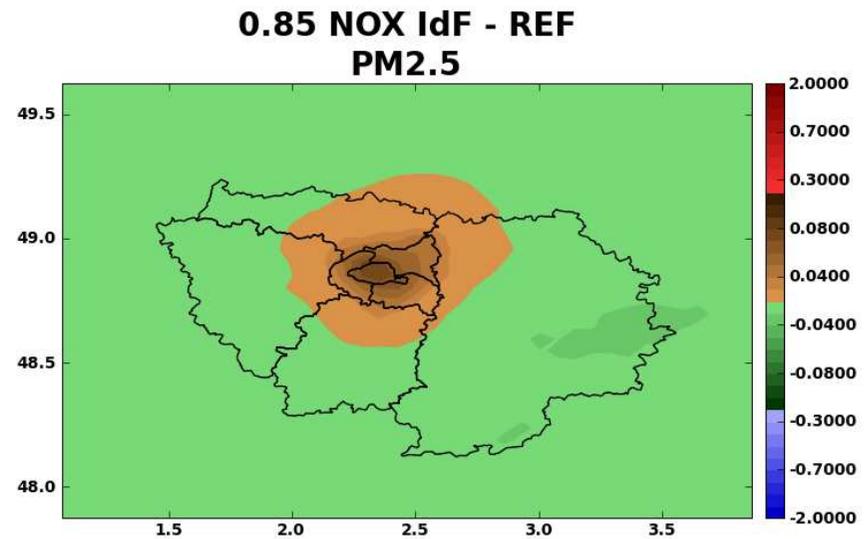
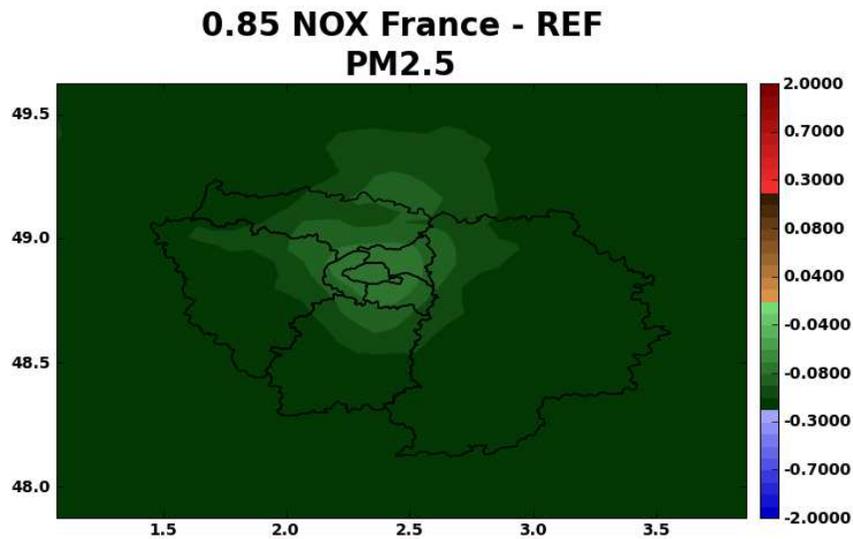
REFERENCE 2005
 $PM_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)



Effet des émissions de gaz précurseurs sur les $PM_{2.5}$

Cas de l'Île-de-France

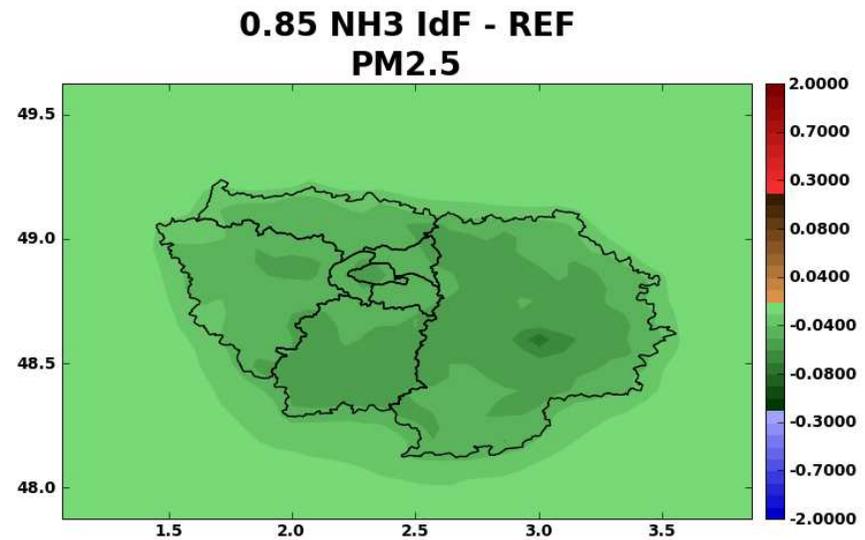
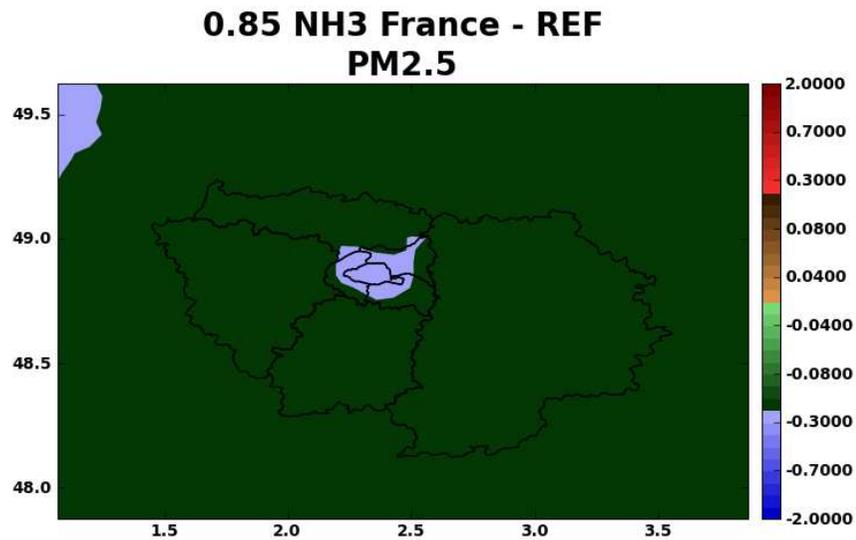
Changement des concentrations de $PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$) dû à une diminution de 15% des émissions de NO_x sur la France (à gauche) et sur l'Île-de-France (à droite)



Effet des émissions de gaz précurseurs sur les $PM_{2.5}$

Cas de l'Île-de-France

Changement des concentrations de $PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$) dû à une diminution de 15% des émissions de NH_3 sur la France (à gauche) et sur l'Île-de-France (à droite)

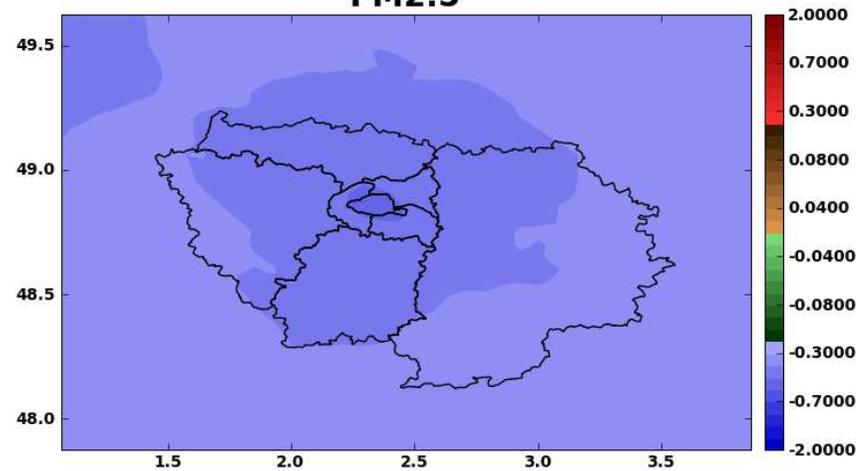


Effet des émissions de gaz précurseurs sur les $PM_{2.5}$

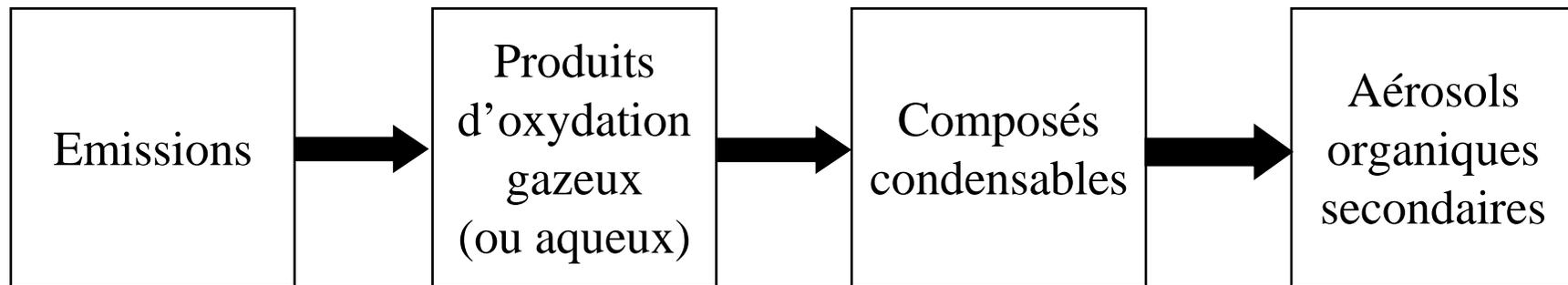
Cas de l'Île-de-France

Changement des concentrations de $PM_{2.5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) dû à une diminution de 30% des émissions de NH_3 sur la France (à gauche) et sur l'Île-de-France (à droite)

**0.70 NH3 FranceldF - REF
PM2.5**



Aérosols organiques secondaires



- Précurseurs
 - Anthropiques : aromatiques, alcènes, alcanes, aldéhydes
 - Biogéniques : isoprène, monoterpènes, terpénoïdes, sesquiterpènes
- Oxydants: OH, NO₃, O₃ (pour les alcènes)
- Composés condensables : acides, alcools, aldéhydes, cétones, éthers, nitrates, peroxydes, etc.

Absorption en phase organique

Loi de Raoult

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

K_i : coefficient de partage de l'espèce i (m^3/g)

R : constante des gaz parfaits ($8,2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ atm/mol/K}$)

T : température (K)

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

γ_i : coefficient d'activité

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

Formulation de Pankow (*Atmos. Environ.*, **28**, 185, 1994)

Absorption en phase organique

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

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

α_i : coefficient stœchiométrique massique de l'AOS i

ΔM_0 : masse d'AOS particulaire formé

ΔCOV : masse de précurseur qui a réagi

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

Volatilité des composés organiques

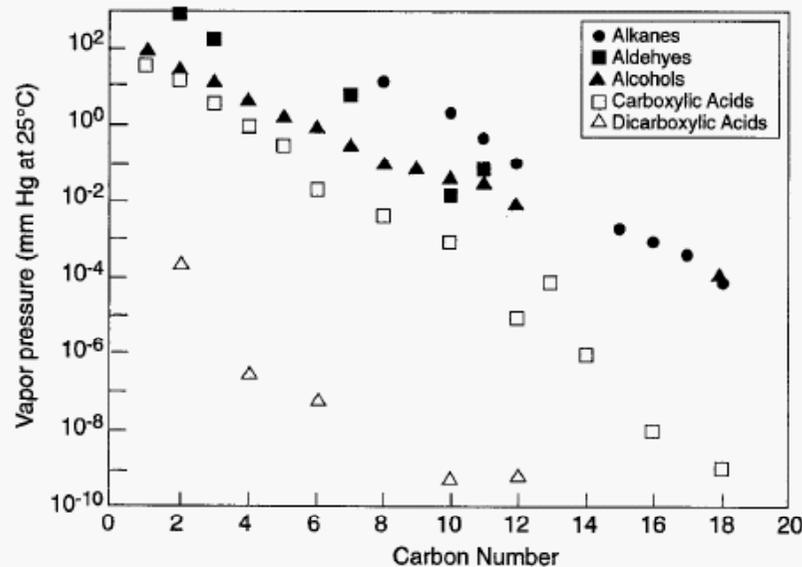
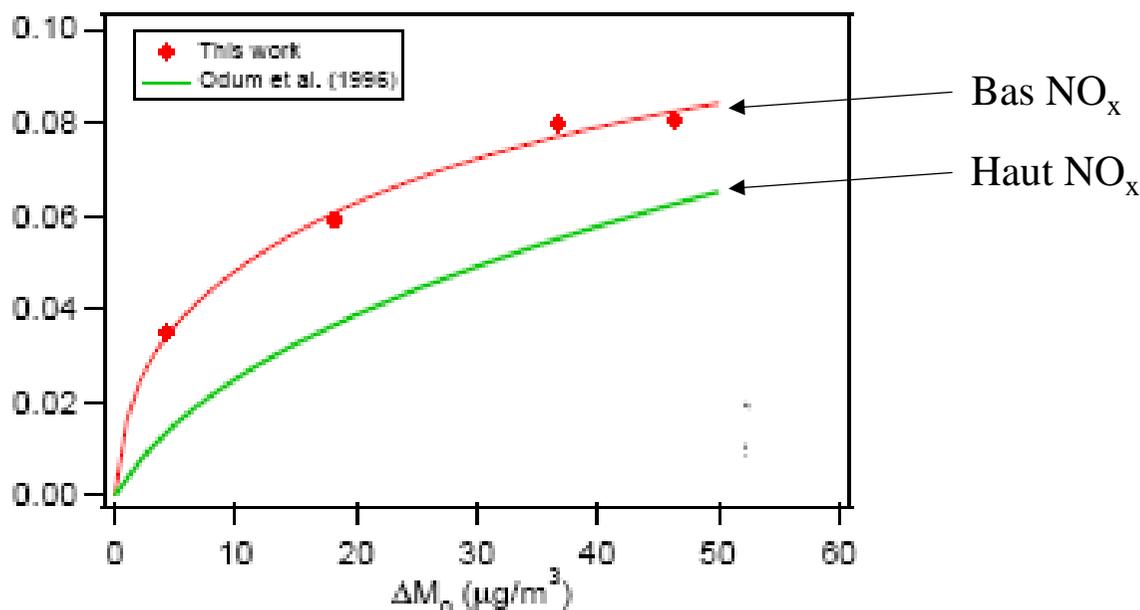


Figure 1. Vapor pressures of organic compounds as a function of carbon number and functionality. Data from Grosjean [1978].

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

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

Taux de formation des AOS par absorption dans une particule organique



Exemple de résultats obtenus en chambre de simulation avec l'oxydation du m-xylène ; on note que le taux de formation d'AOS est plus élevé quand les concentrations de NO_x sont faibles (*formation de peroxydes organiques*) que quand les concentrations de NO_x sont élevées (*formation d'organo nitrates*)

Absorption en phase aqueuse

Loi de Henry

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

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

γ_i : coefficient d'activité

P_i : pression partielle du composé i (atm)

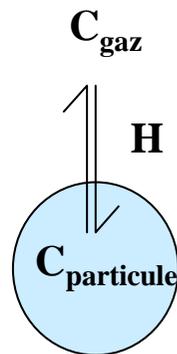
Absorption en phases organique et aqueuse

Produits d'oxydation des COV condensables

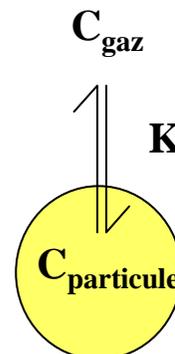
Hydrophiles

Hydrophobes

Loi de Henry pour
la phase aqueuse



Loi de Raoult pour
la phase organique



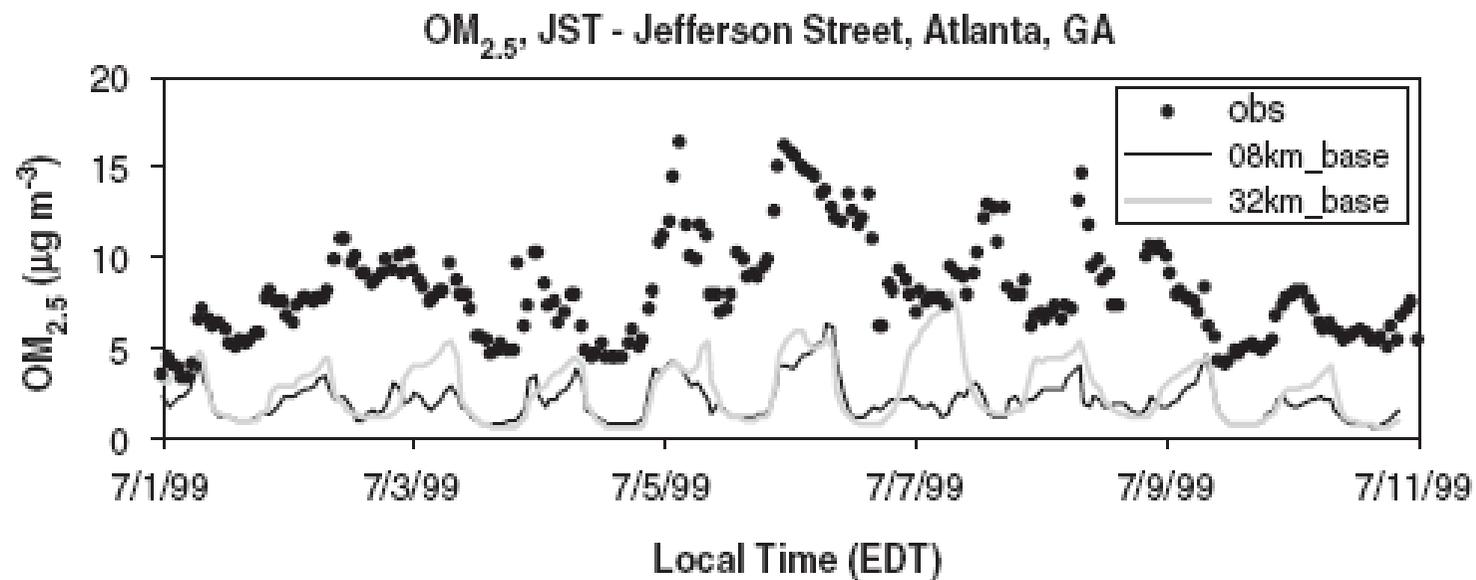
Interactions entre espèces organiques et minérales en phase aqueuse

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

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

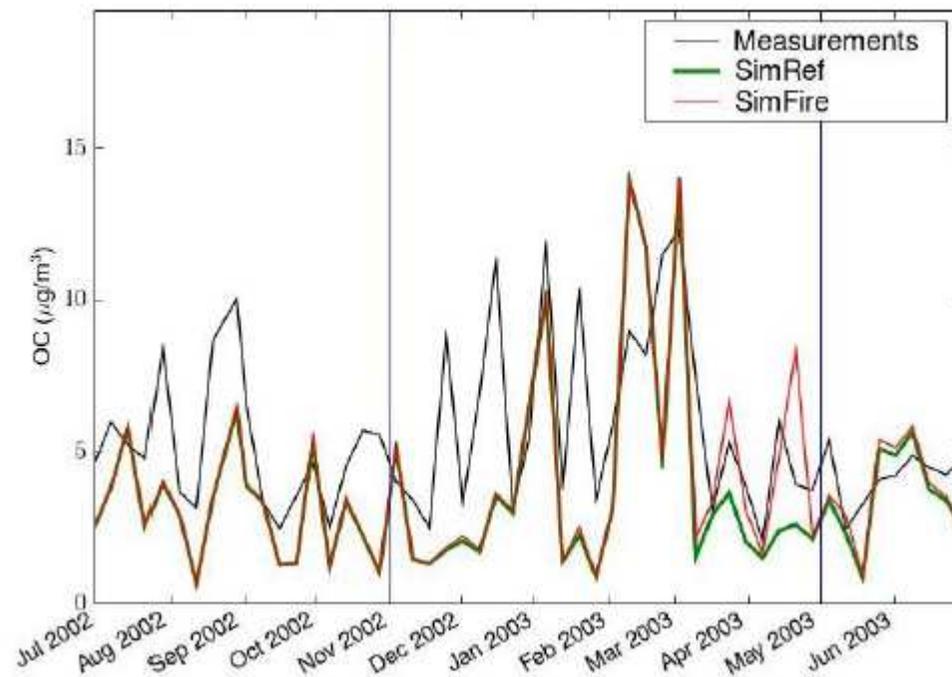
Comparaison aux mesures

Simulation du 1-10 juillet 1999 à Atlanta, Georgie

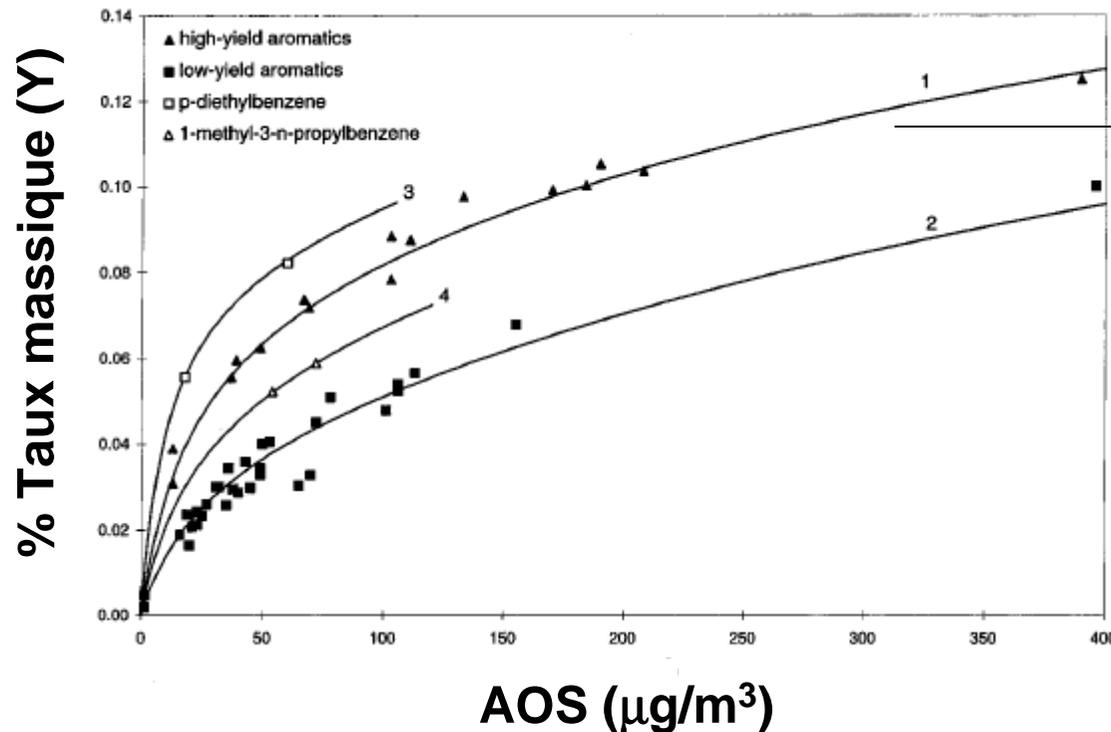


Comparaison aux mesures

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



Taux de formation des AOS par absorption

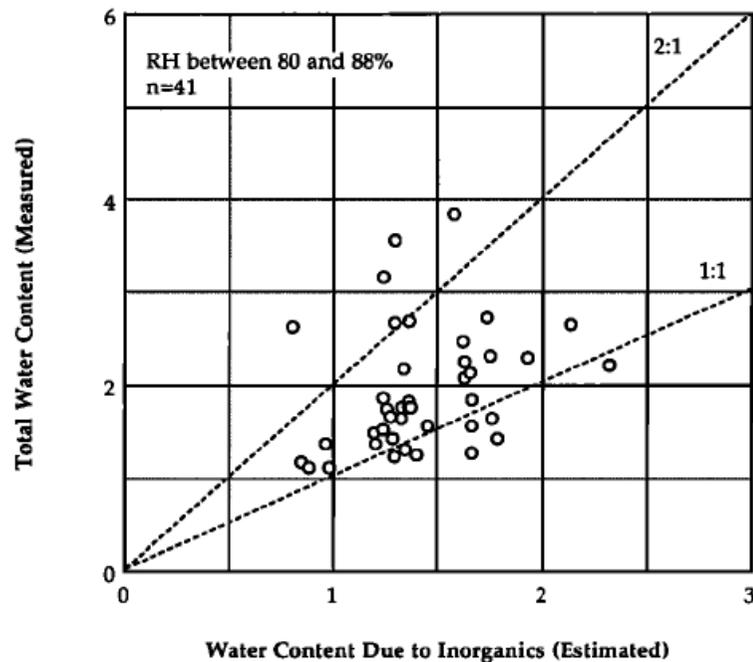


$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 = 0.038 \\ K_1 = 0.042 \text{ m}^3/\mu\text{g} \\ \alpha_2 = 0.167 \\ K_2 = 0.0014 \text{ m}^3/\mu\text{g} \end{array} \right.$$

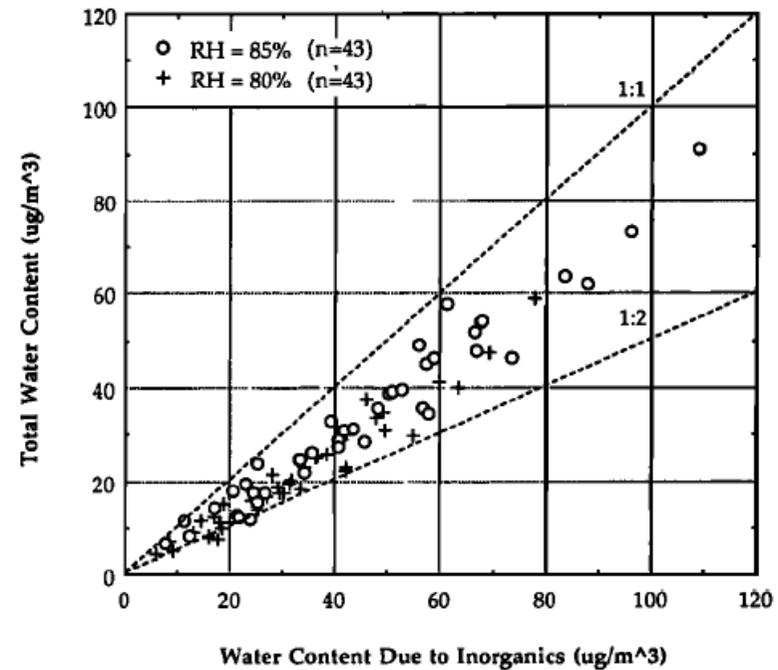
Composés aromatiques
(Odum et al., *ES&T*, **31**, 1890,
1997)

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

Effet de l'humidité sur les aérosols organiques



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



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

Absorption en phases organique et minérale

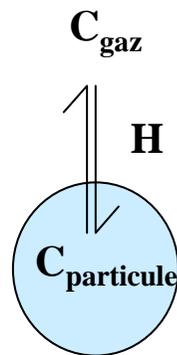
Formulation de Pun et al. (*JGR*, **107**, 4333, 2002) :

Produits d'oxydation des COV condensables

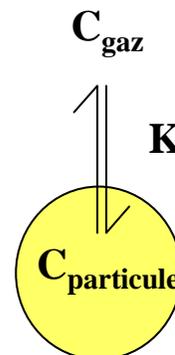
Hydrophiles

Hydrophobes

Loi de Henry pour
la phase aqueuse



Loi de Raoult pour
la phase organique



Représentation optimale des AOS

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

Méthodologies pour la représentation des espèces d'aérosols organiques secondaires

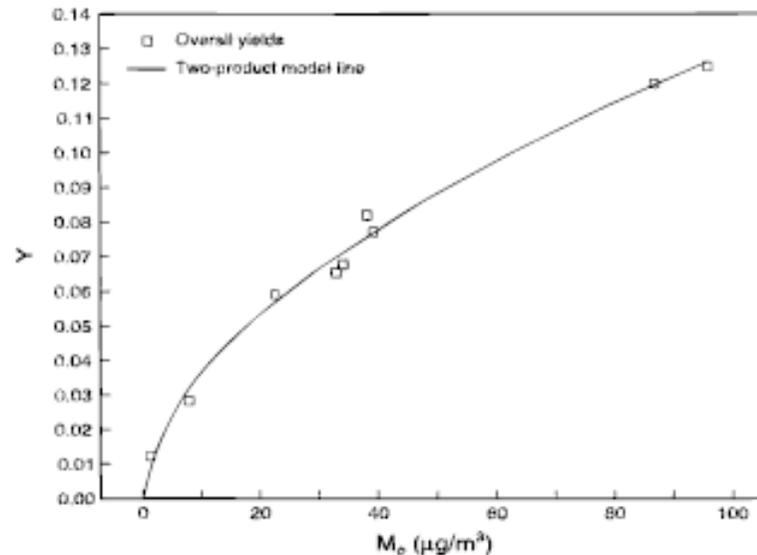
- Deux composés suppléants empiriques par réaction (Caltech)
- Composés suppléants empiriques caractérisés par leur pression de vapeur saturante (Carnegie-Mellon)
- Composés suppléants moléculaires caractérisés par leurs propriétés thermodynamiques (AER)

Exemple de composés suppléants

La méthode empirique

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

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



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

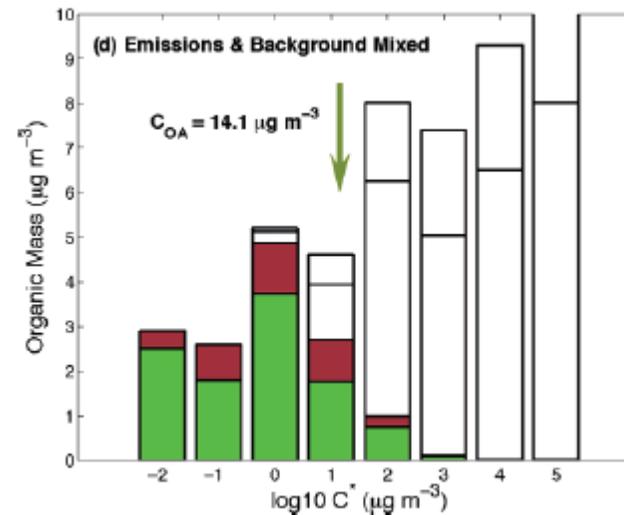
(Odum et al., *ES&T*, **30**, 2580, 1996)

Exemple de composés suppléants

La méthode de « base » de P^{sat}

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

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



Formulation du modèle « basis set »

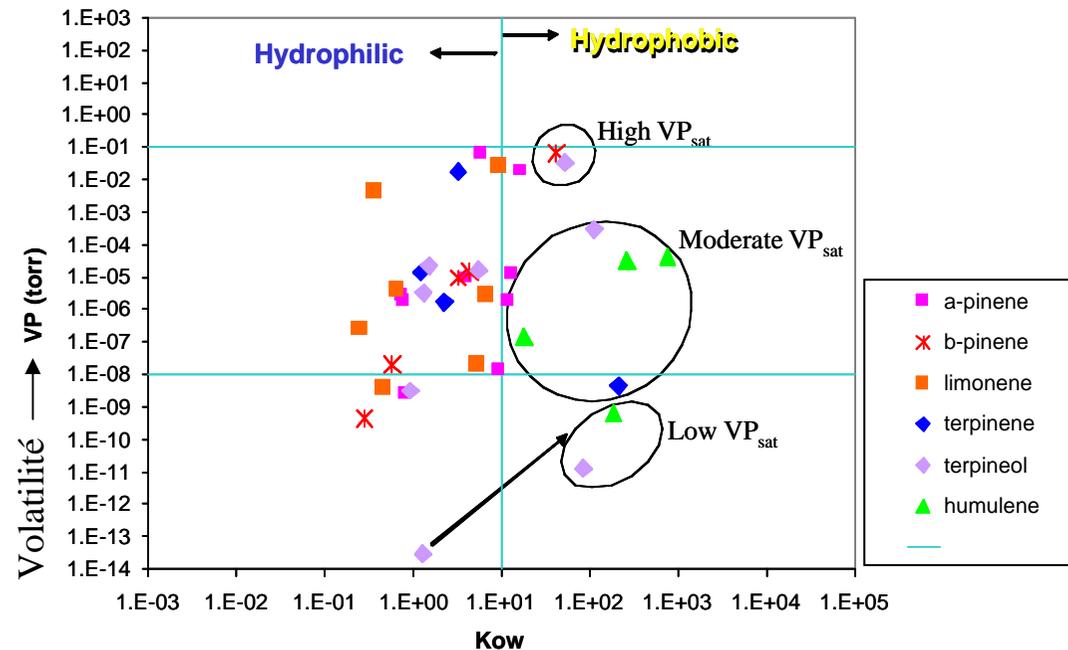
(Donahue et al., *ES&T*, **40**, 2635, 2006)

Exemple de composés suppléants

Le modèle organique/minéral

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

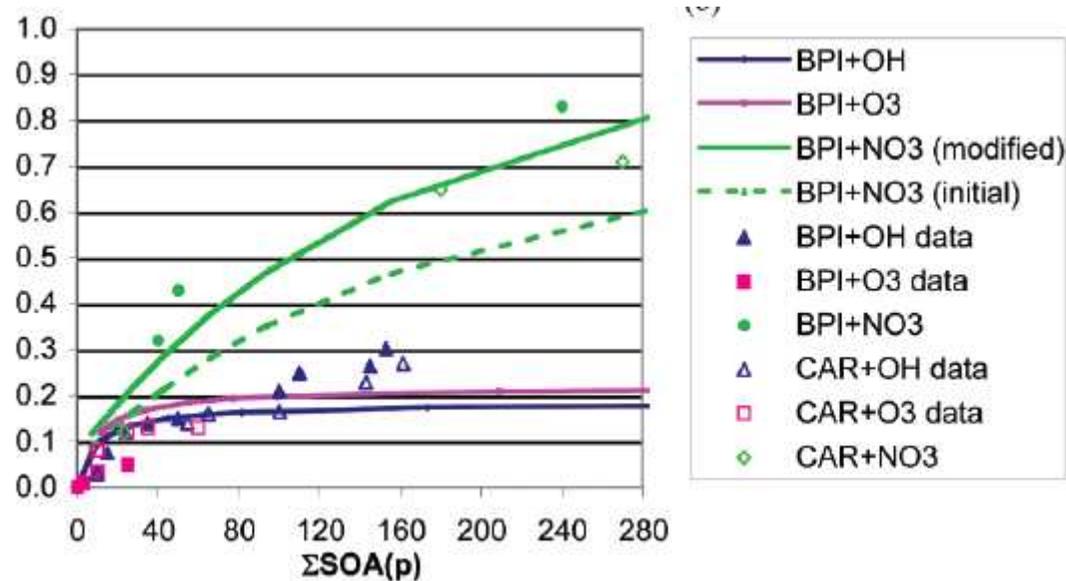
- solubilité dans l'eau
- pression de vapeur saturante
- dissociation ionique en milieu aqueux



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

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

Evaluation du modèle hydrophobe/hydrophile

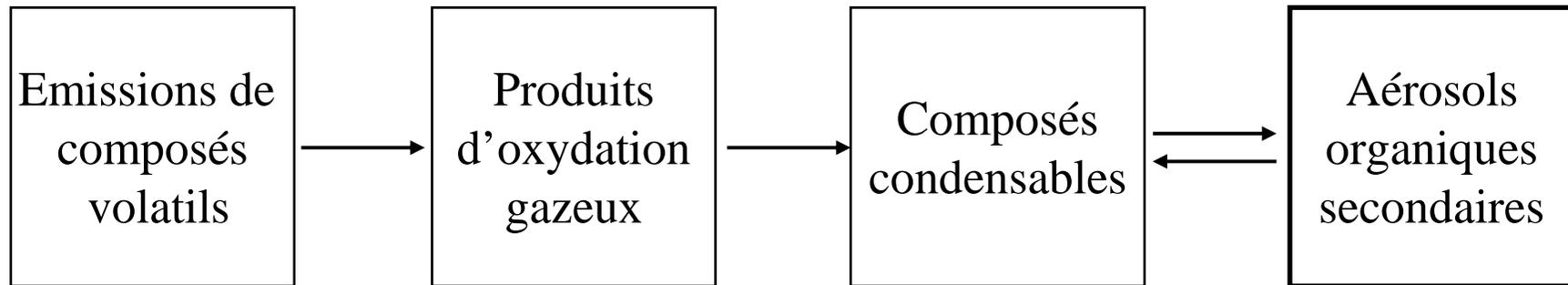


Formation d'AOS à partir du β -pinène et du Δ -carène

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

Aérosols organiques secondaires

Formulation initiale

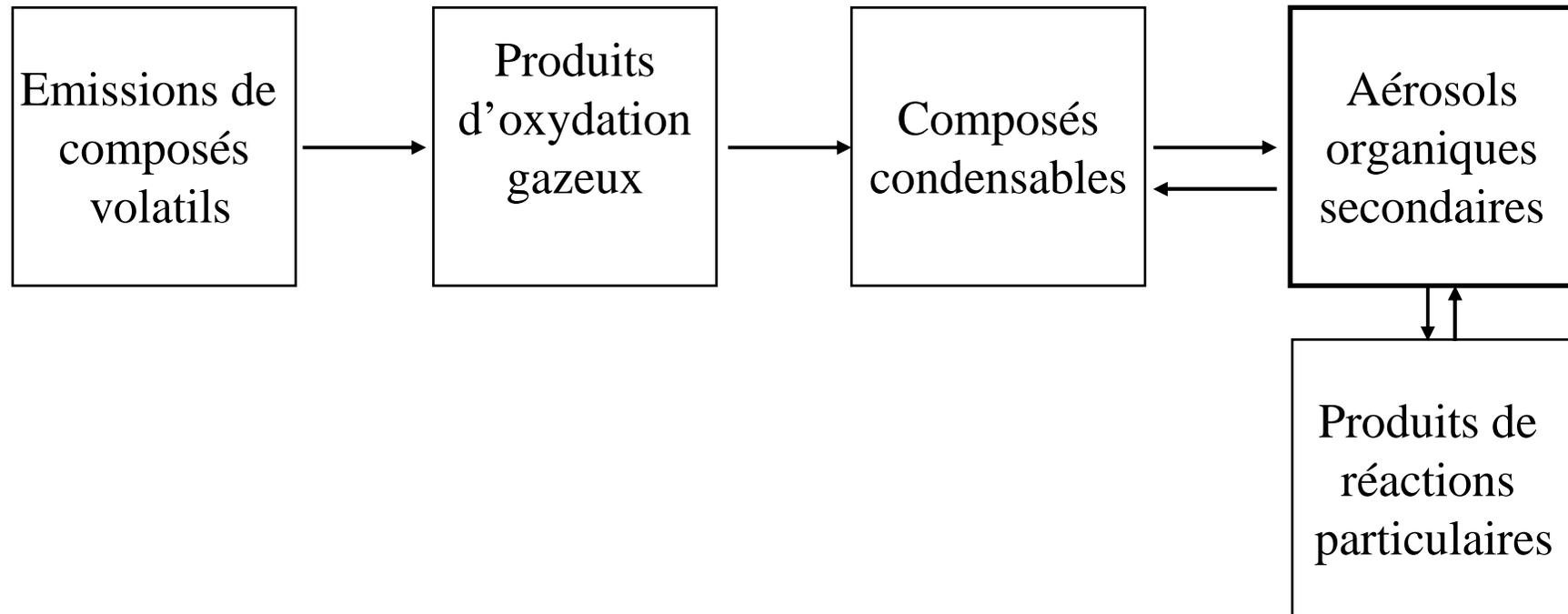


Une telle formulation est incomplète car elle ne traite pas

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

Aérosols organiques secondaires

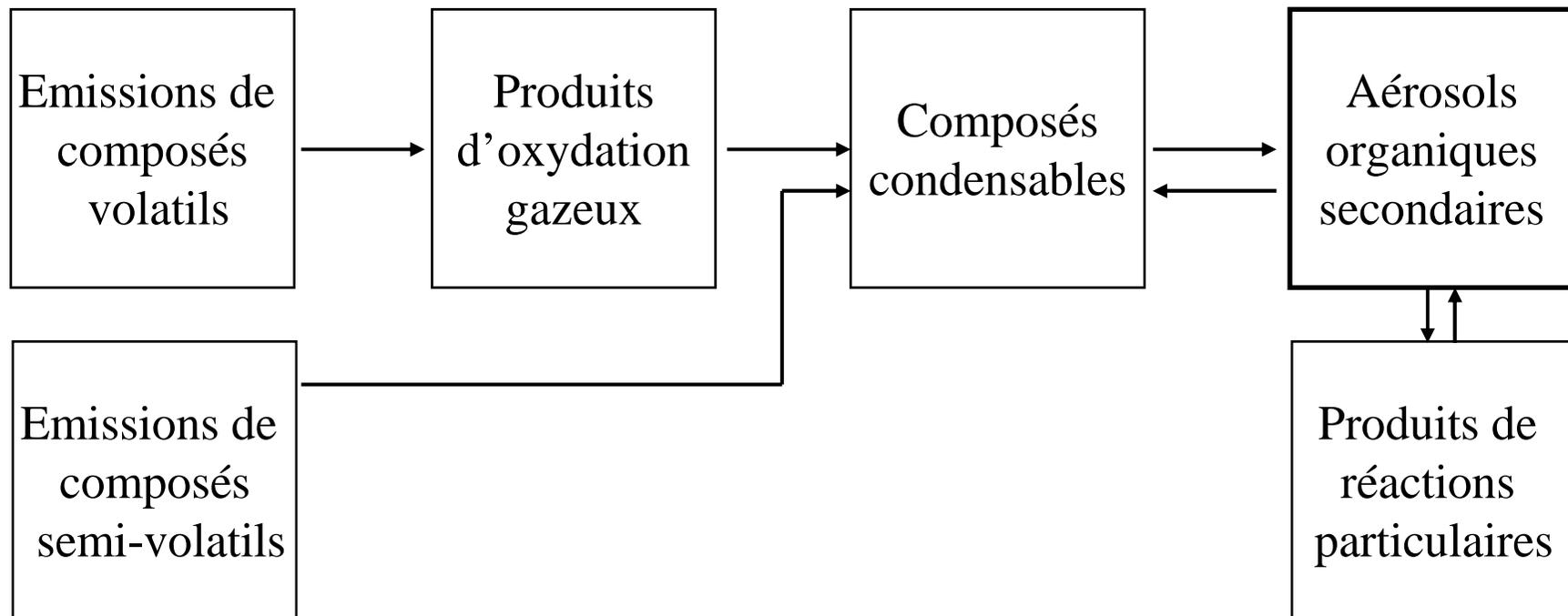
Réactions particulières



Addition de paramétrisations pour l'oligomérisation en phase particulaire

Aérosols organiques secondaires

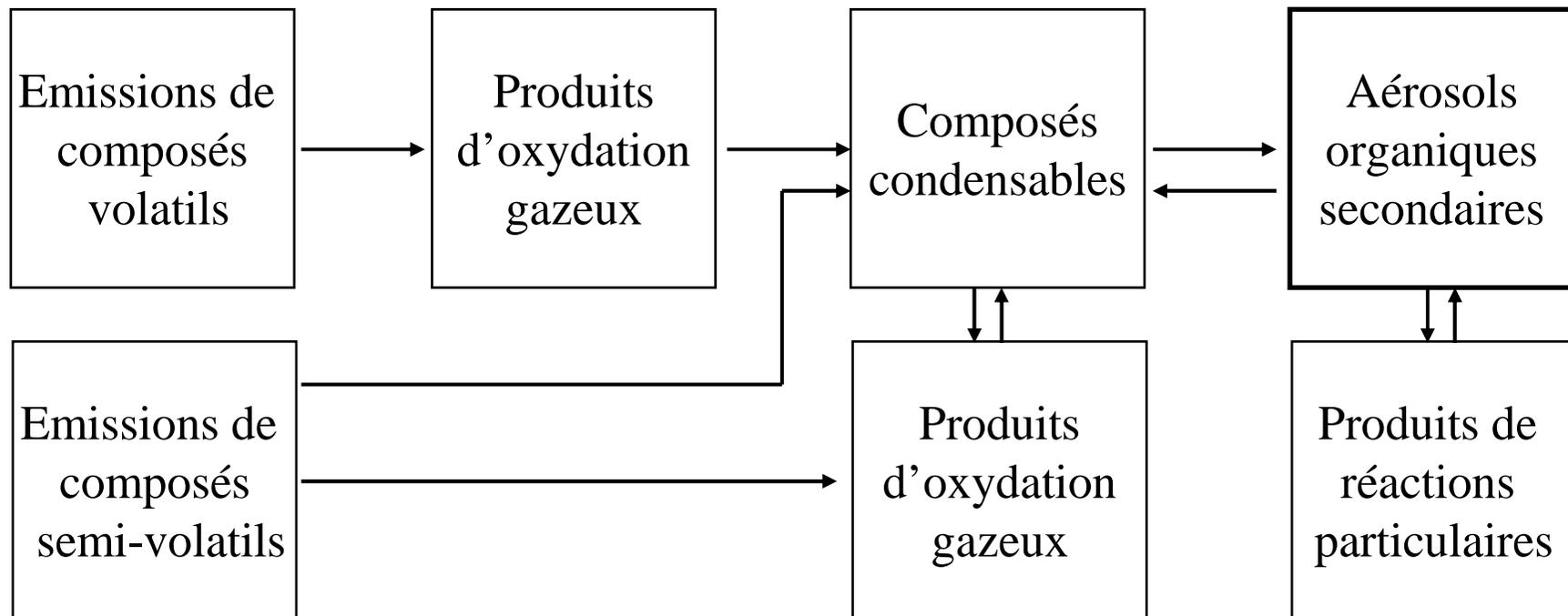
Addition des composés semi-volatils



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

Aérosols organiques secondaires

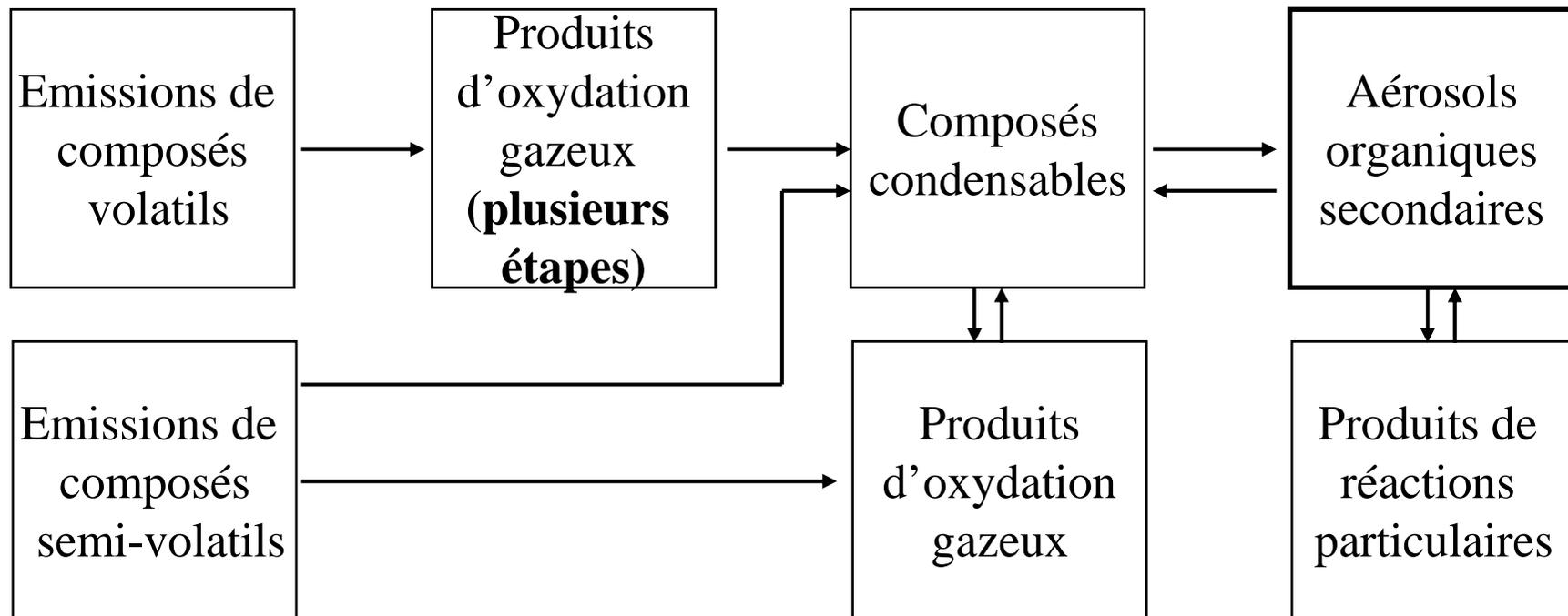
Addition de plusieurs étapes d'oxydation



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

Aérosols organiques secondaires

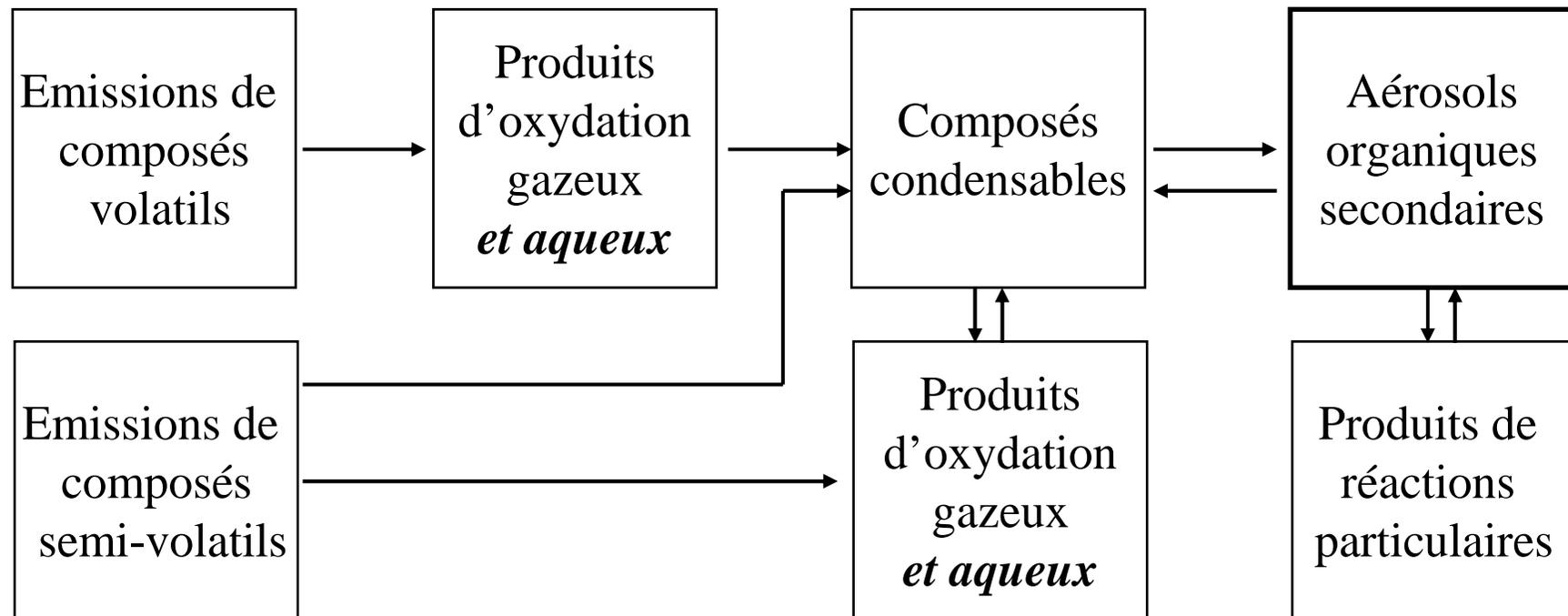
Addition de plusieurs étapes d'oxydation



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

Aérosols organiques secondaires

Addition de la chimie aqueuse

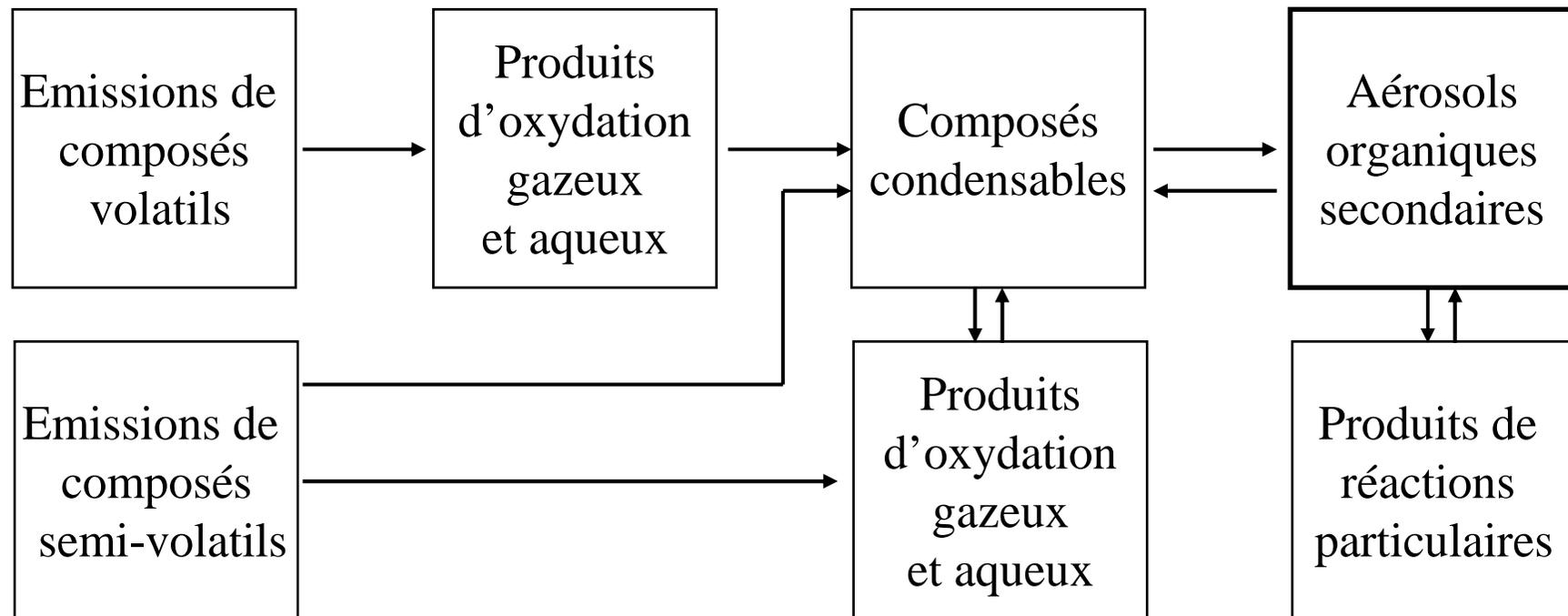


La chimie aqueuse est une source de composés organiques condensables :

Les composés organiques réagissent avec les mêmes oxydants en phase gazeuse qu'en phase aqueuse (OH, NO₃) ; cependant, les cinétiques et produits sont différents

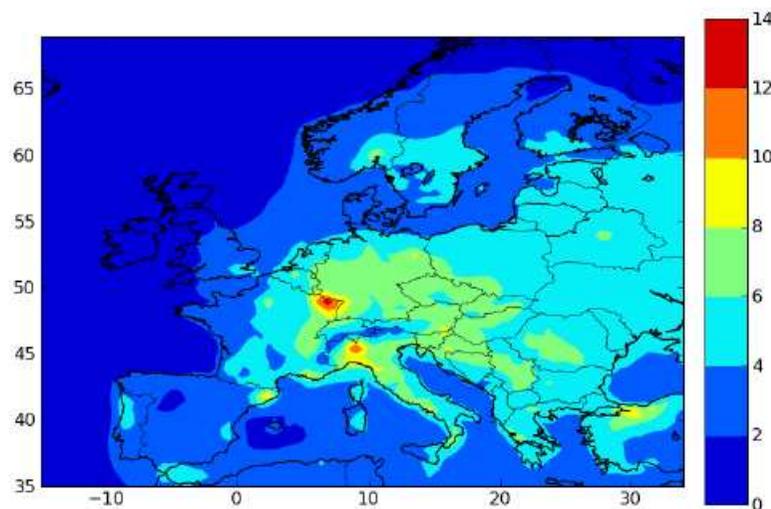
Aérosols organiques secondaires

Formulation souhaitable

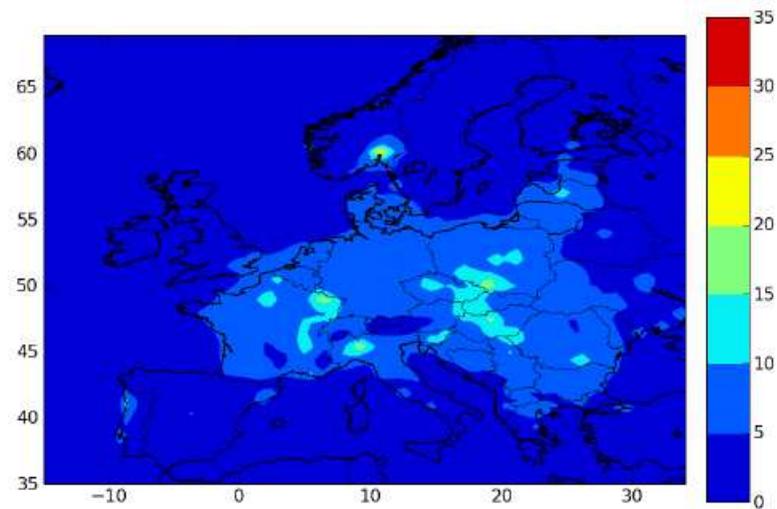


Simulation des aérosols organiques sur l'Europe

Août 2002



Février 2003

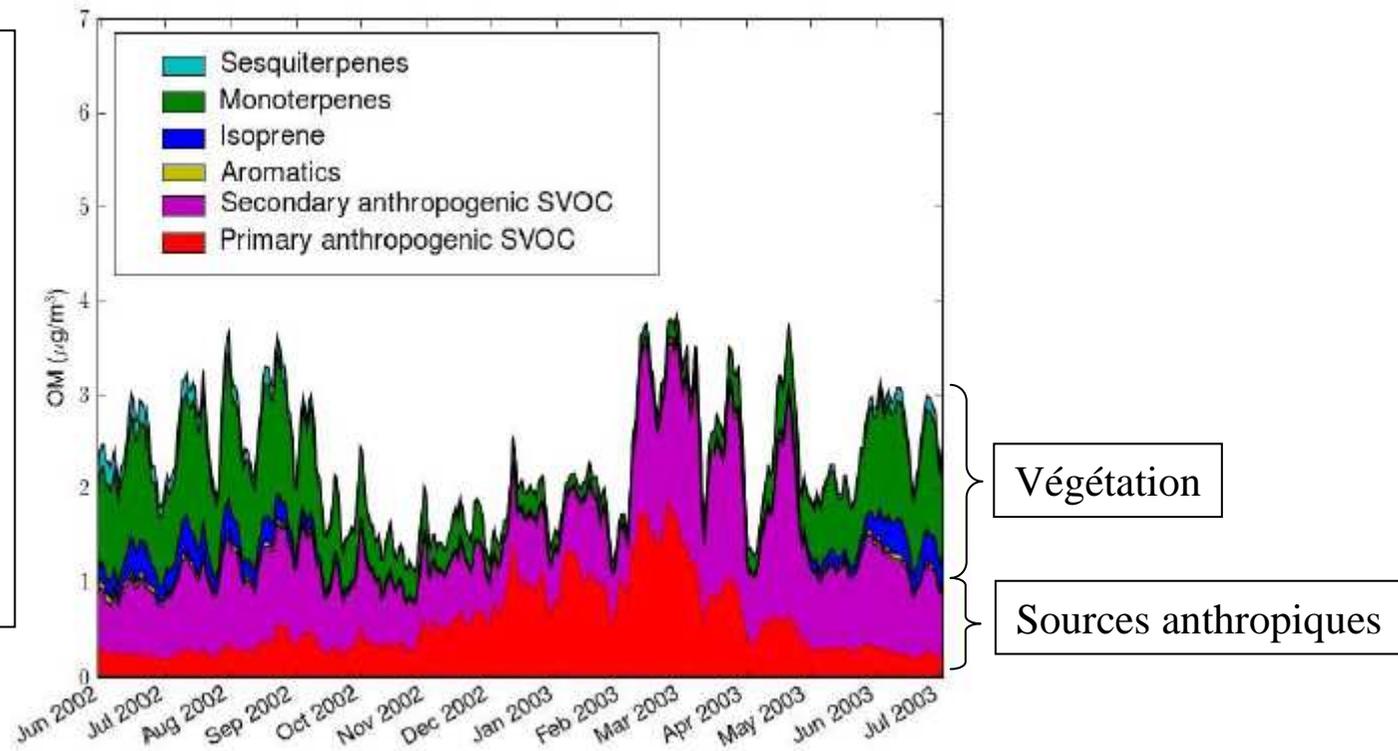


Concentration de particules organiques ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) simulées avec Polyphemus

Simulation des aérosols organiques sur l'Europe

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

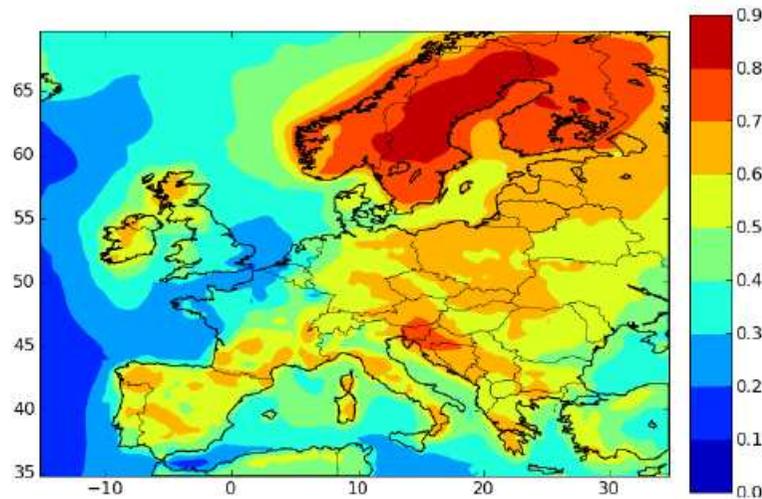
- anthropiques et biogéniques
- primaires et secondaires



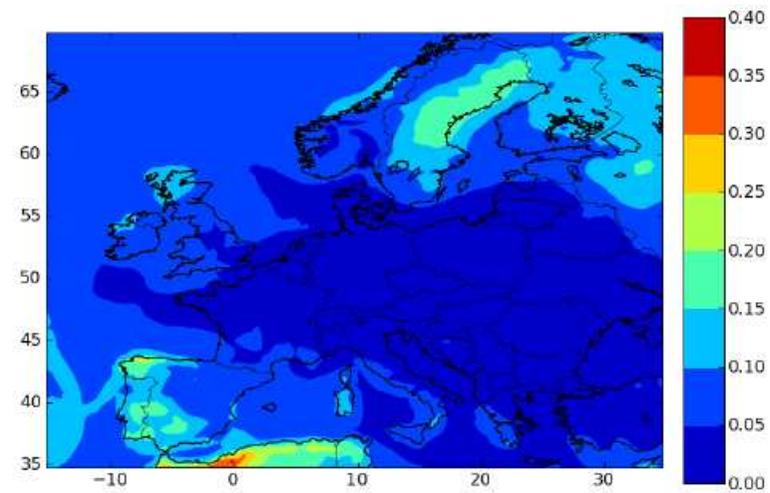
Contributions des précurseurs aux particules organiques ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) simulées avec Polyphemus

Simulation des aérosols organiques sur l'Europe

Août 2002

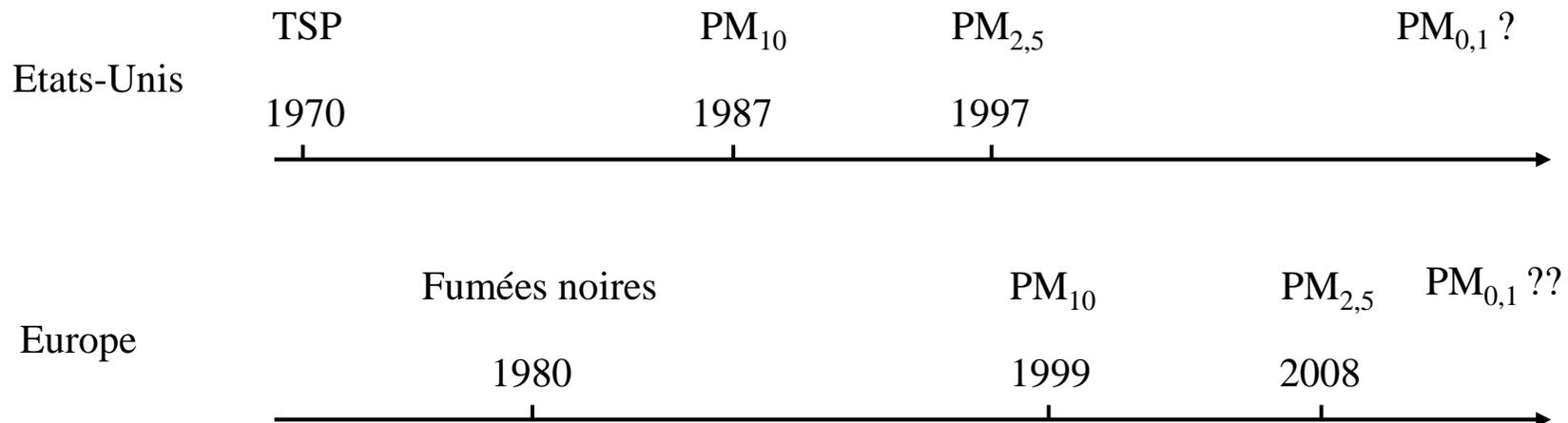


Février 2003



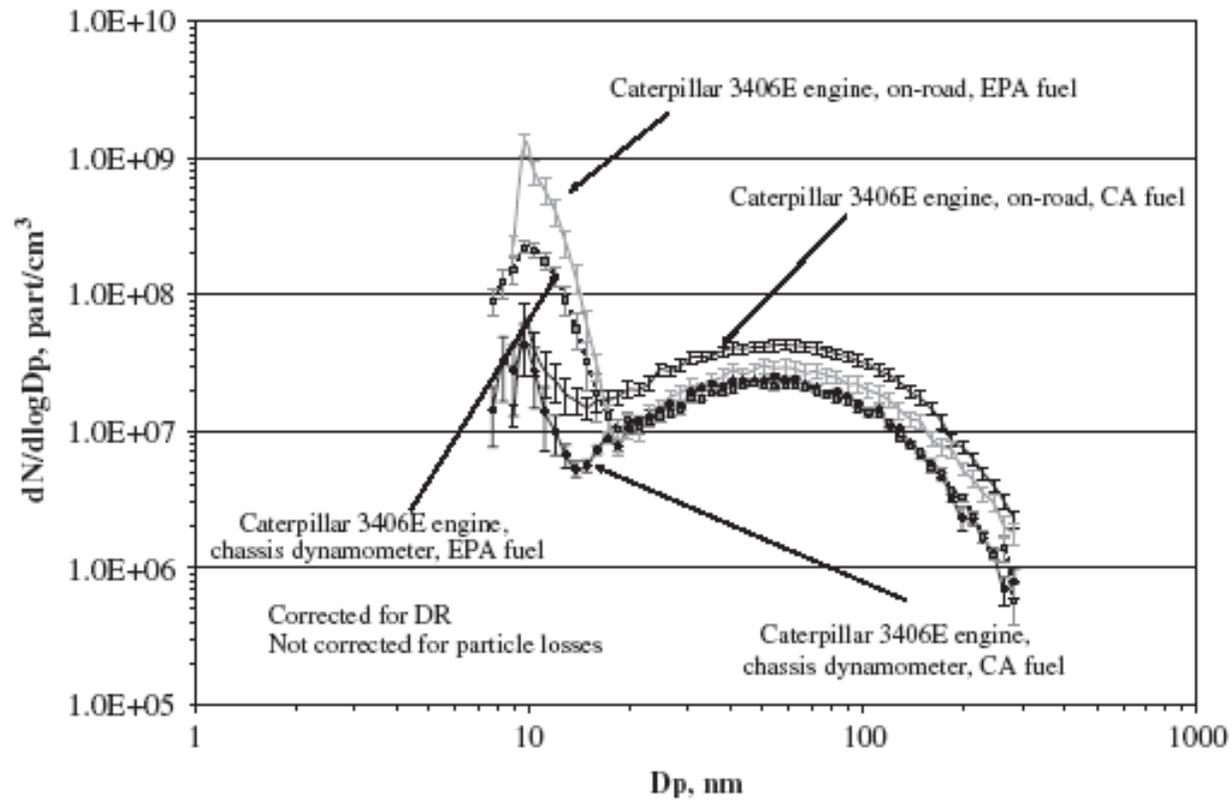
Contributions de la végétation aux particules organiques ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) simulées avec Polyphemus

Réglementations des particules atmosphériques



Moteurs diesel

Nombre de particules



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

Moteurs diesel

Composition chimique

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

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

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



Particule
de suie

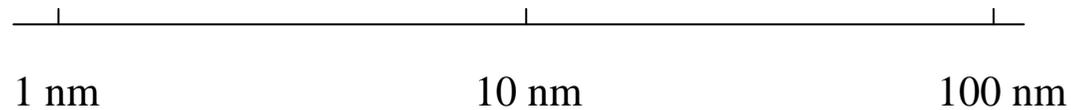


Schéma conceptuel de la formation des particules ultrafines Moteur diesel sans filtre à particules

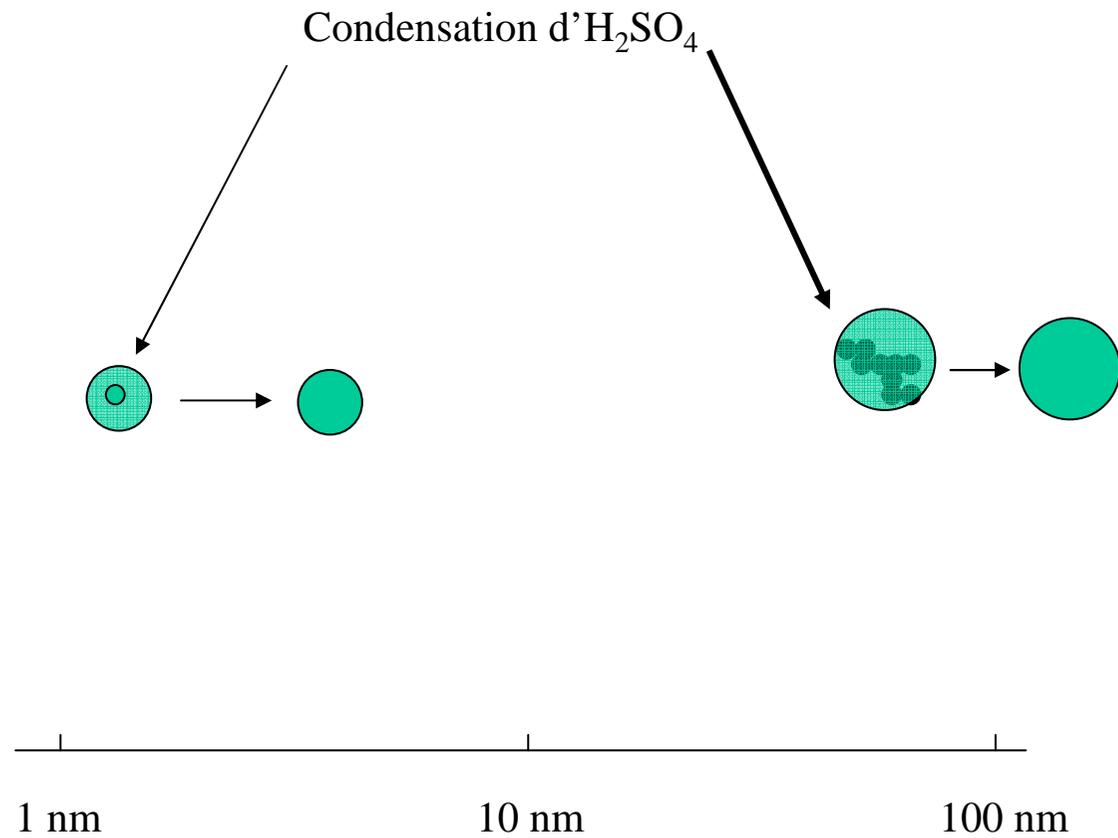


Schéma conceptuel de la formation des particules ultrafines

Moteur diesel sans filtre à particules

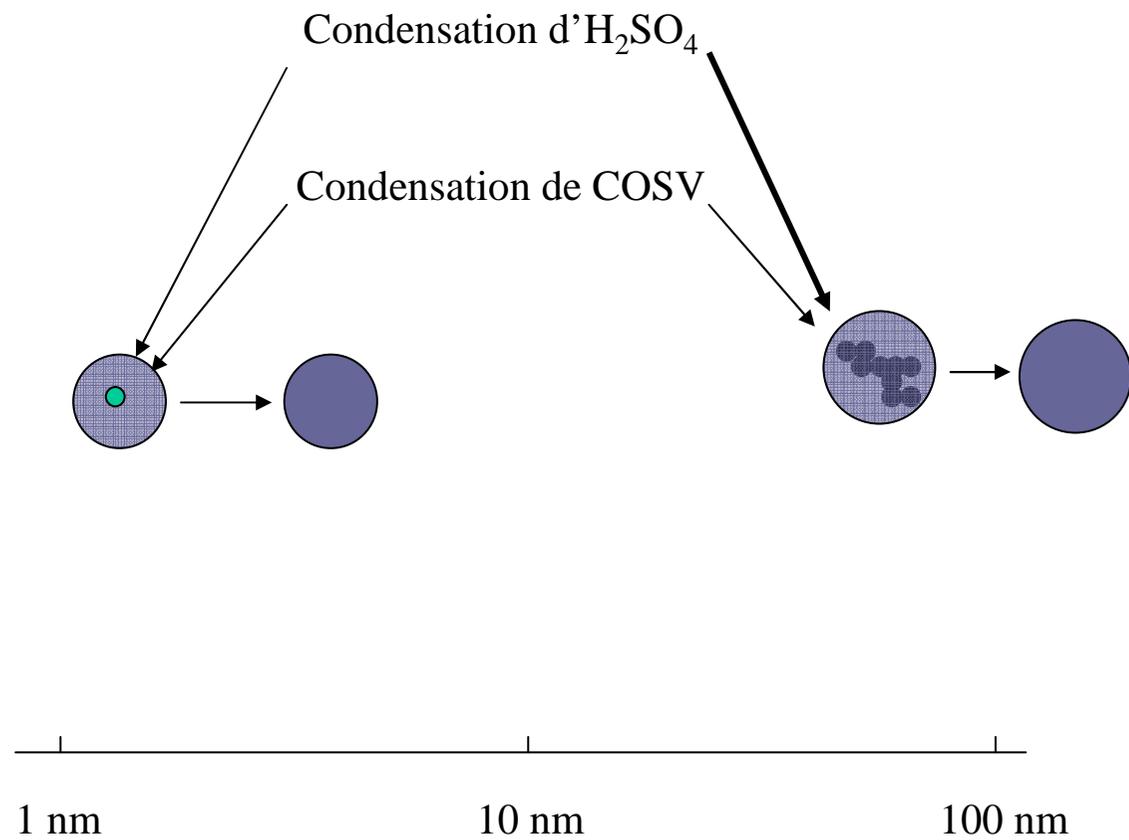
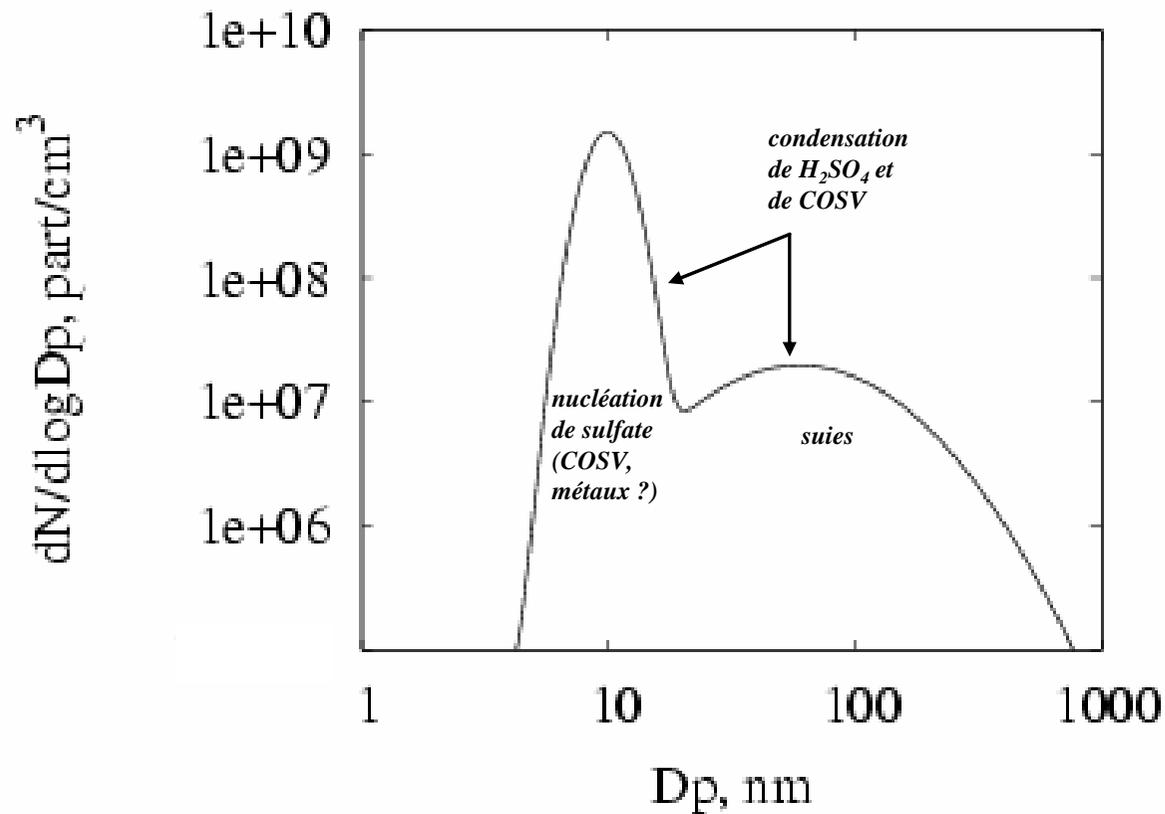


Schéma conceptuel de la formation des particules ultrafines

Moteur diesel sans filtre à particules



Moteurs diesel avec filtre à particules

Composition chimique

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

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

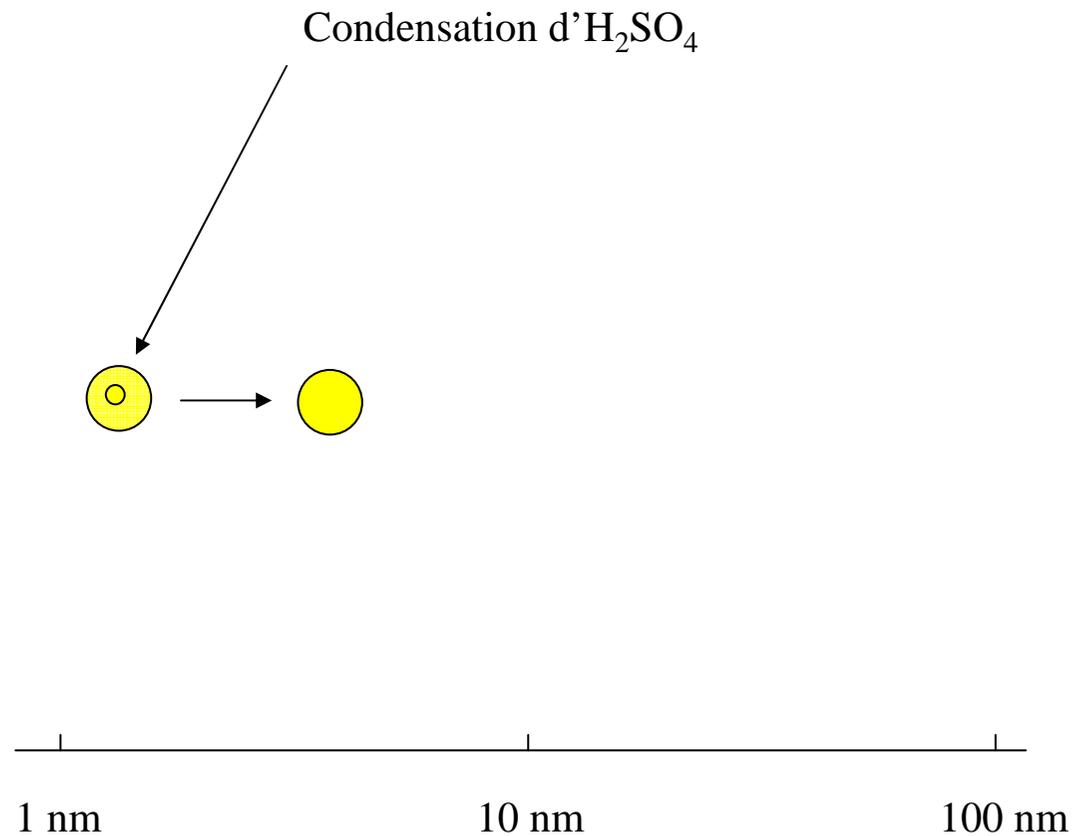


Schéma conceptuel de la formation des particules ultrafines Moteur diesel avec filtre à particules

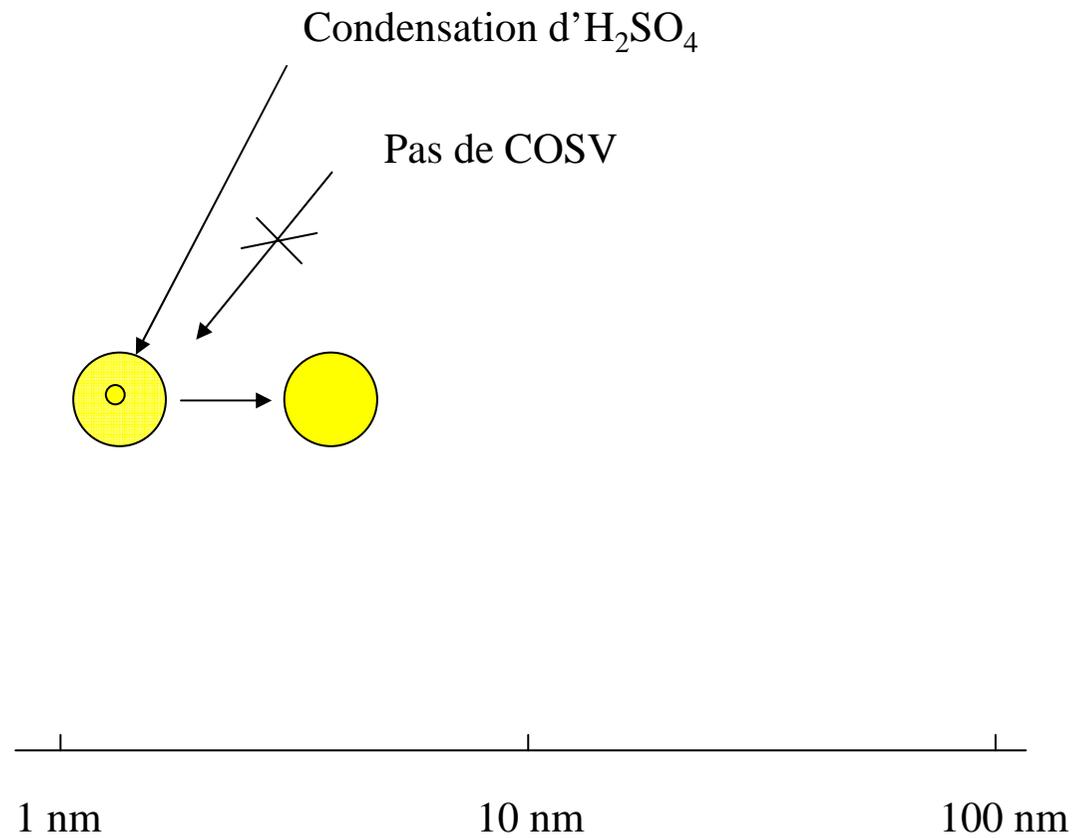
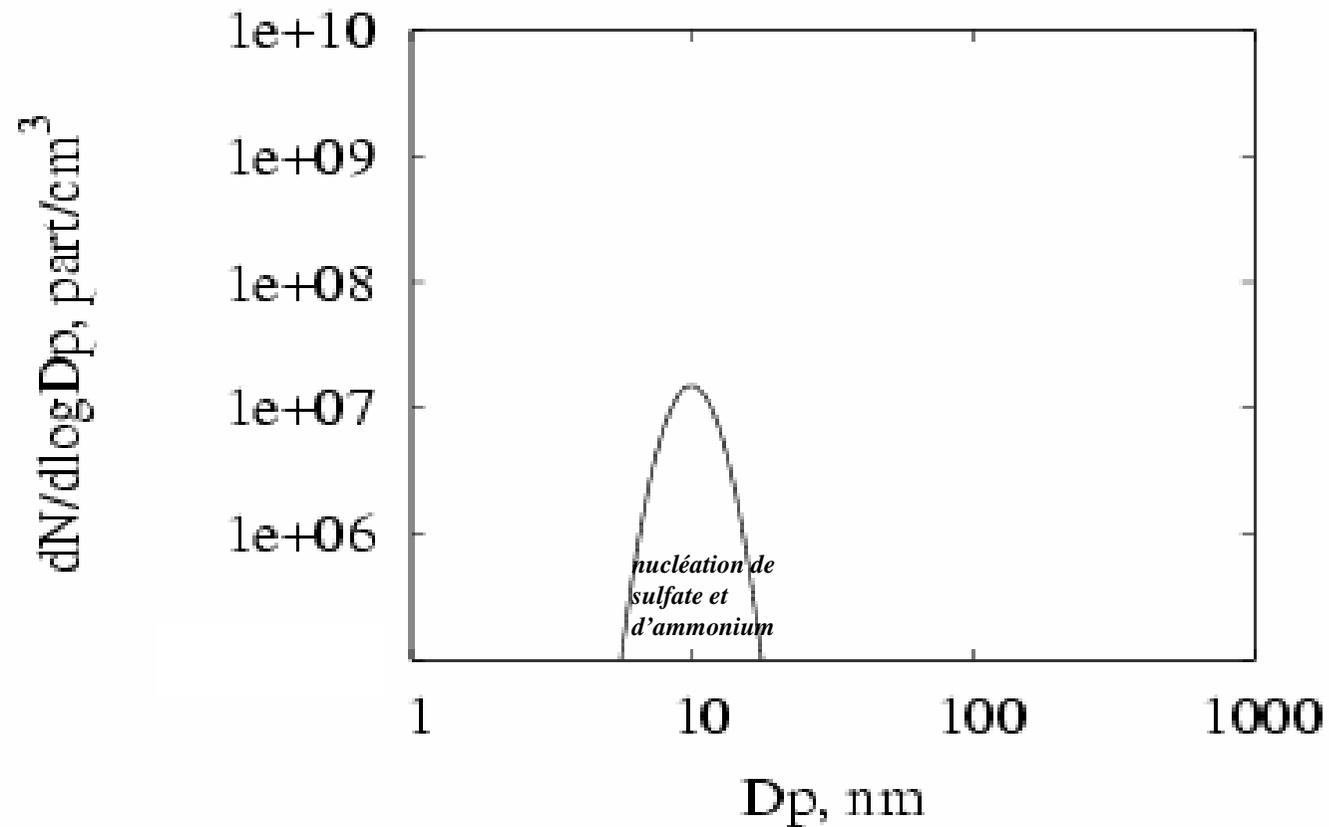
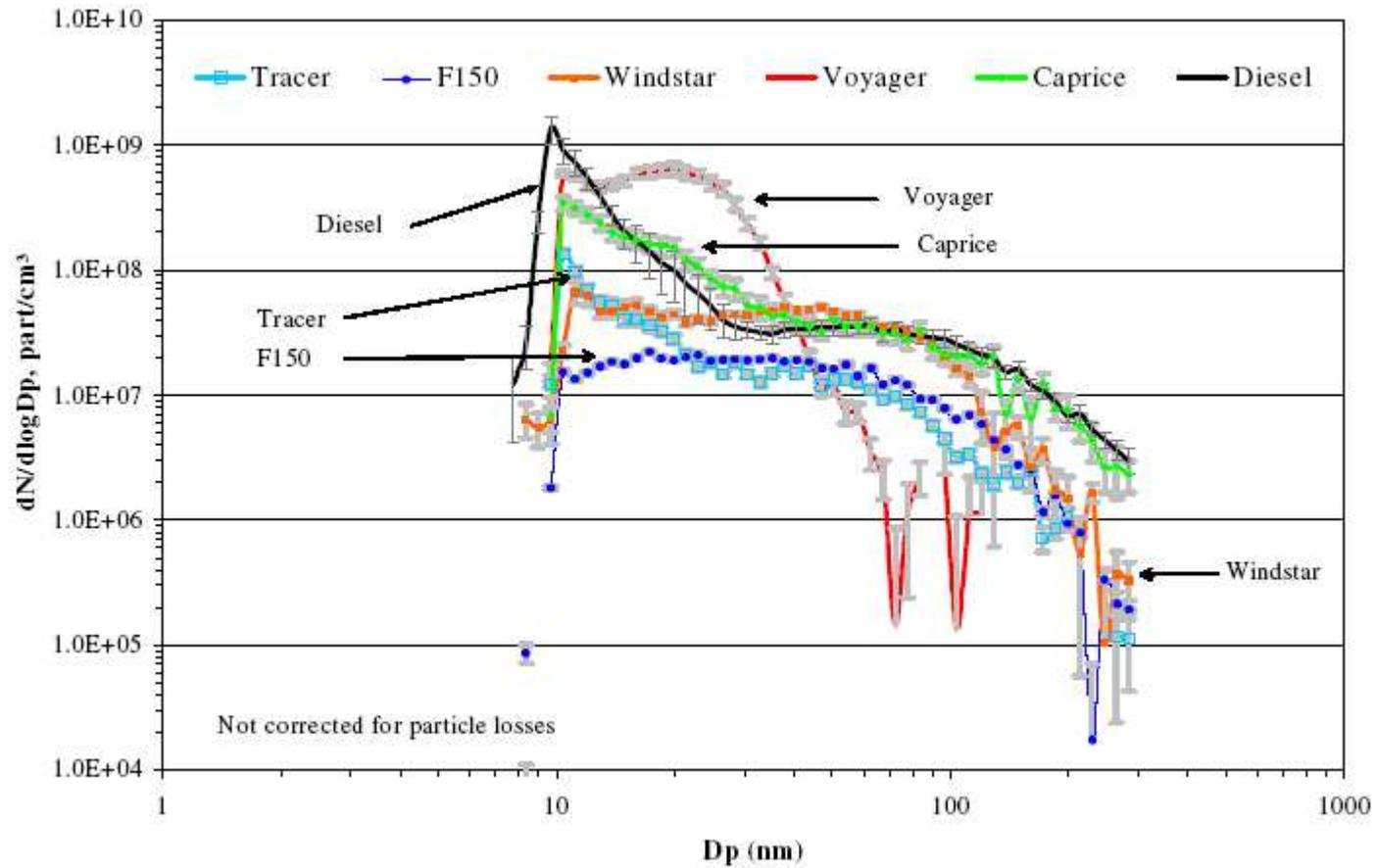


Schéma conceptuel de la formation des particules ultrafines Moteur diesel avec filtre à particules



Moteurs à essence

Nombre de particules



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

Moteurs à essence

Composition chimique

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

Schéma conceptuel de la formation des particules ultrafines Moteur à essence

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



Particule
de carbone organique

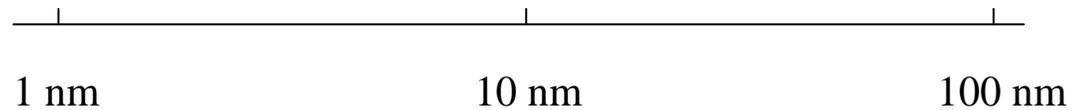


Schéma conceptuel de la formation des particules ultrafines

Moteur à essence

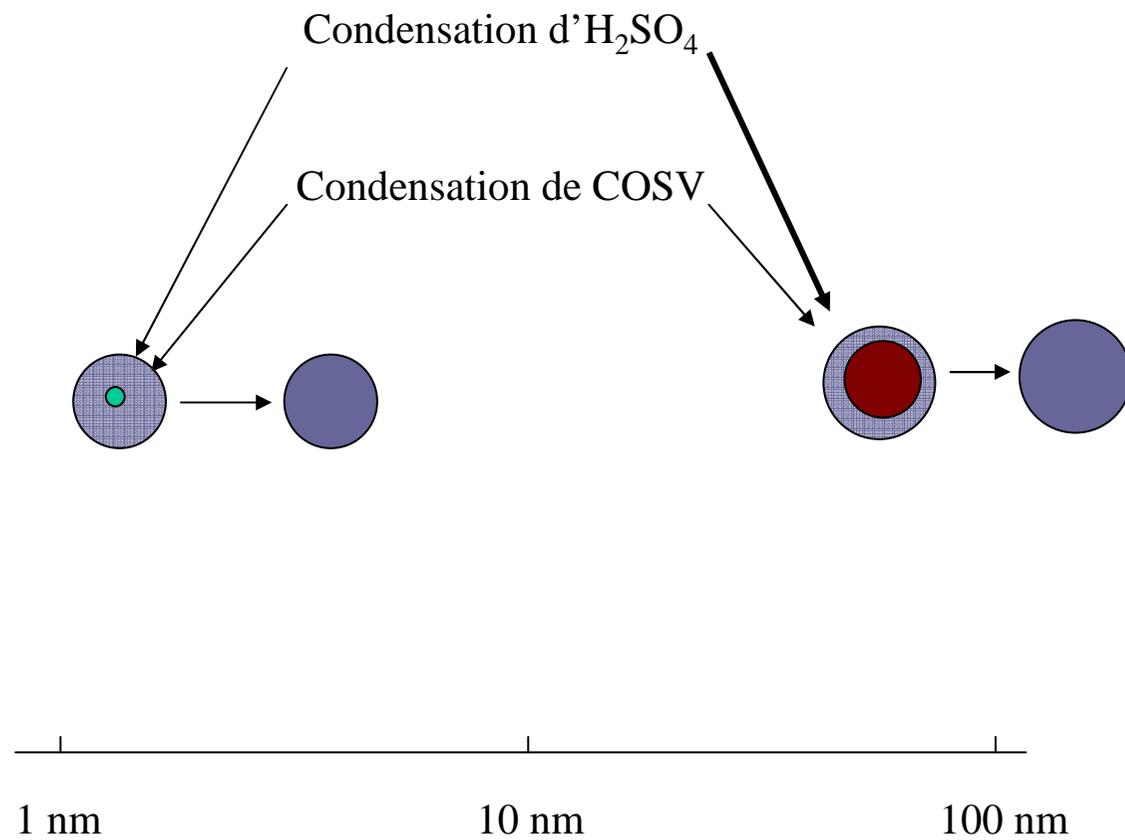
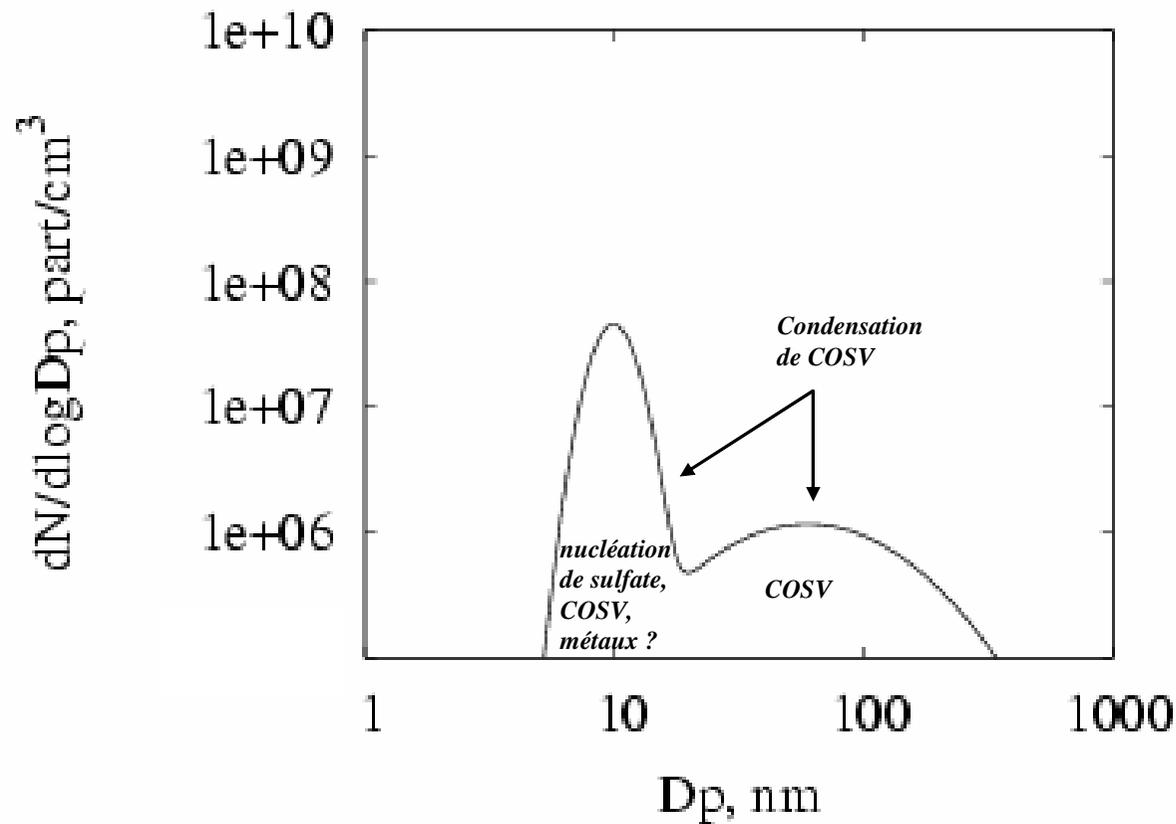
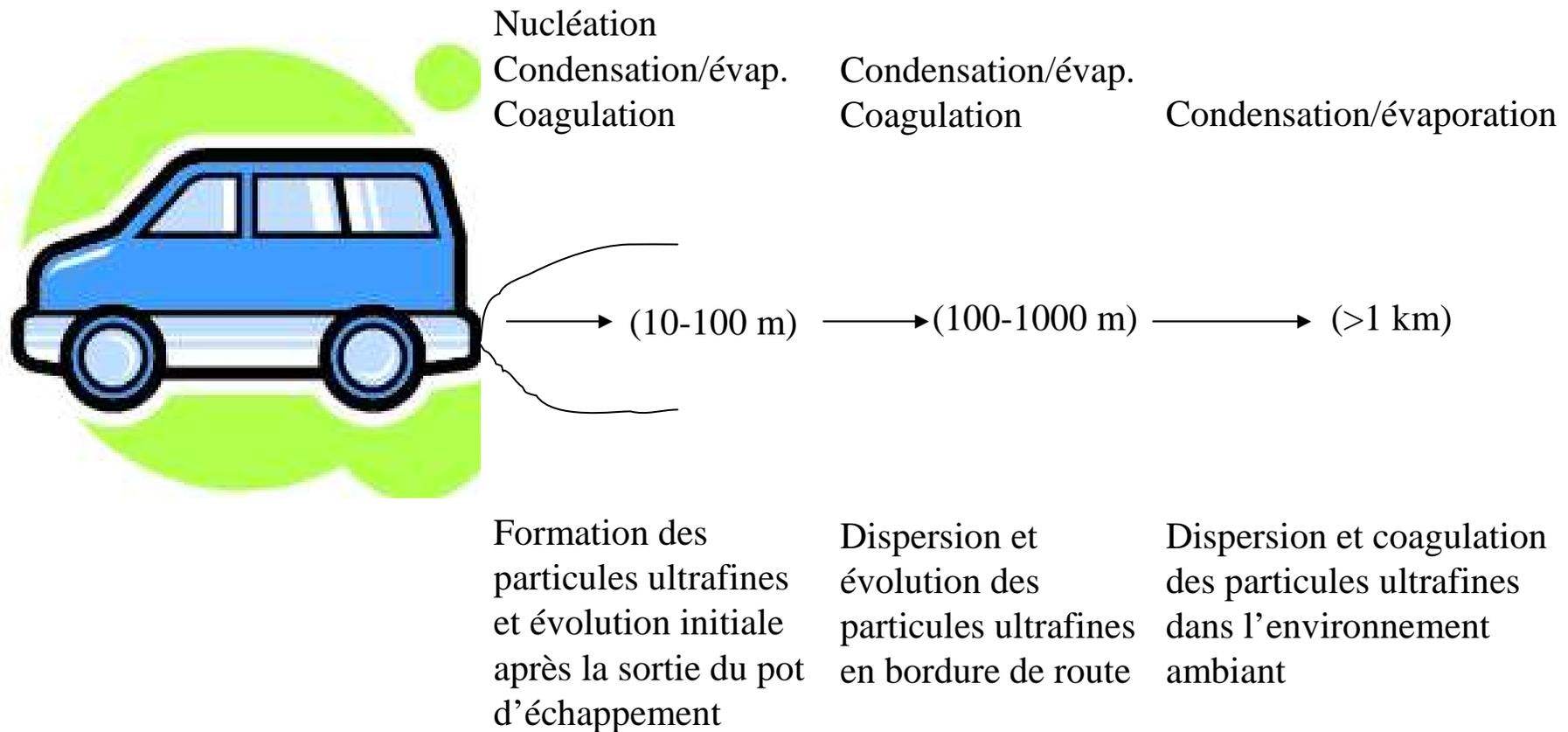


Schéma conceptuel de la formation des particules ultrafines

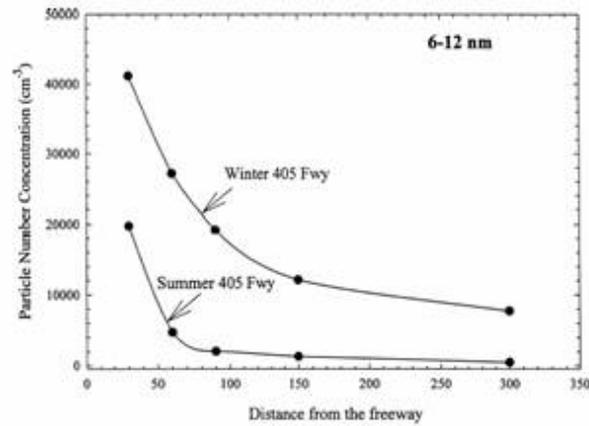
Moteur à essence



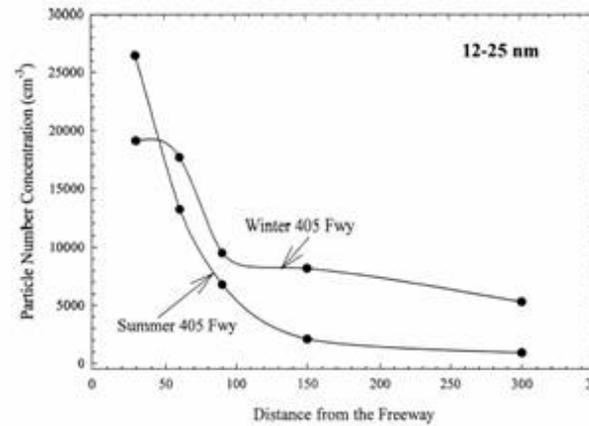
Modélisation de la formation et de l'évolution des particules ultrafines



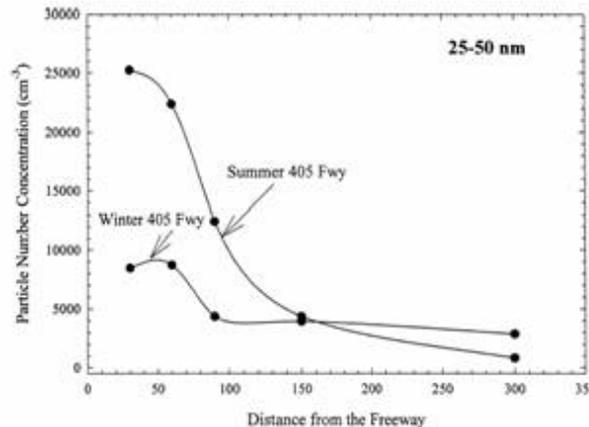
Nombre de particules en fonction de la distance de l'autoroute



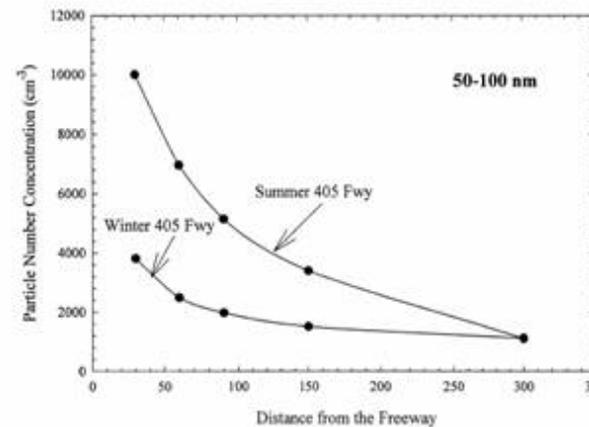
(a)



(b)



(c)



(d)