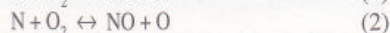
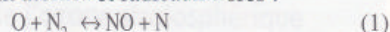


La modélisation des processus chimiques de la troposphère

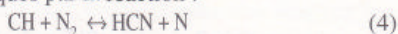
Gérard Scacchi* professeur, Frédérique Battin-Leclerc** chargée de recherche CNRS

Mécanismes de formation des polluants issus des procédés de combustion

La prédiction de l'évolution des constituants atmosphériques requiert, en plus de la compréhension des phénomènes de transport (échanges verticaux et horizontaux) et de déposition (sèche et humide), une description détaillée de la chimie mise en œuvre. Dans la troposphère, la formation d'ozone et des autres oxydants implique des mécanismes chimiques complexes qui mettent en jeu les radiations solaires, les oxydes d'azote (NO_x), le monoxyde de carbone (CO) et les hydrocarbures (le méthane et les composés organiques volatils (COV)). Notons que, durant le siècle dernier, les niveaux de méthane, des hydrocarbures et de CO se sont accrus d'environ 0,5 à 2 % par an et que les émissions de NO_x ont été multipliées par 7. Le méthane est principalement émis par les rizières, les ruminants, les décharges à ordures et les pertes des installations gazières et, en zone rurale, les COV ont une origine essentiellement naturelle à partir de la végétation. Mais en zone urbaine, les émissions de NO_x , CO et COV résultent principalement de la combustion des combustibles fossiles dans les moteurs à combustion interne. La production de NO est essentiellement due aux réactions entre azote et oxygène par les processus suivants, où interviennent atomes et radicaux libres :

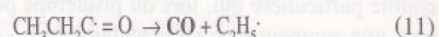
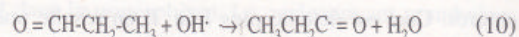
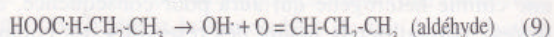
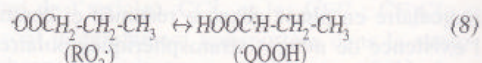
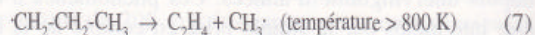
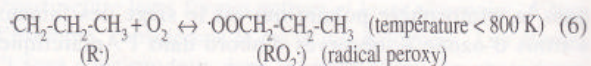
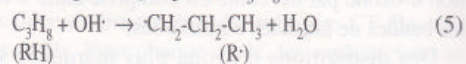


mais est aussi favorisée par la présence, dans les carburants, de composés organiques par la réaction :



suivie des réactions (2) et (3), qui permet d'expliquer la rapide production de NO dans les fronts de flamme. Les COV proviennent de la fraction de carburant imparfaitement brûlée qui est émise à l'échappement du moteur. CO est, lui, un important intermédiaire de la combustion des composés organiques. Les réactions suivantes montrent comment il est formé lors de la combustion d'une substance organique notée RH (pour mettre en évidence l'existence d'un atome

d'hydrogène susceptible d'être arraché par le radical libre $\text{OH}^\cdot$). Par souci de clarté, on présente le cas de l'oxydation d'un hydrocarbure léger, le propane, C_3H_8 .



Ces réactions ne représentent, en fait, qu'une des multiples voies d'oxydation (partielle) du propane. Il existe, en effet, deux types de radicaux $\text{R}^\cdot$ et $\text{RO}_2^\cdot$; cinq radicaux isomères $\cdot\text{QOOH}$ obtenus par isomérisation des radicaux $\text{RO}_2^\cdot$ et donc plusieurs chemins parallèles de décomposition des radicaux $\cdot\text{QOOH}$. Le chemin présenté ci-dessus est le seul conduisant à un aldéhyde. Celui-ci, attaqué par $\cdot\text{OH}$, conduit, finalement, à la formation de CO. On remarquera que, même pour un hydrocarbure léger comme le propane, le mécanisme complet de combustion est déjà fort complexe (plusieurs centaines de processus élémentaires). Il n'est donc pas surprenant que l'oxydation d'alcane lourds fasse intervenir des milliers de réactions ($\approx 7\,900$ pour le n-décane $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$). On constatera, dans la suite du texte, que les réactions précédentes ont des points communs avec celles impliquées dans l'oxydation troposphérique des composés organiques.

Oxydation troposphérique des composés organiques en atmosphère polluée

Comme on l'a vu dans l'article précédent, les radiations solaires ultraviolettes (UV) conduisent à la photodissociation de l'ozone et à la formation d'atomes d'oxygène excités (O^1D), précurseurs des radicaux hydroxyyles ($\cdot\text{OH}$). Ces radicaux sont à la base de la dégradation de la majorité des molécules organiques présentes, par le mécanisme suivant, également schématisé sur la figure 1 :

ENSIC, Département de chimie physique des réactions, 1, rue Grandville, 54000 Nancy.

* Tél. : 03.83.17.50.06. Fax : 03.83.37.81.20.

E-mail : Gerard.Scacchi@ensic.inpl-nancy.fr

** Tél. : 03.83.17.51.25. Fax : 03.83.37.81.20.

E-mail : Frederique.Battin-Leclerc@ensic.inpl-nancy.fr

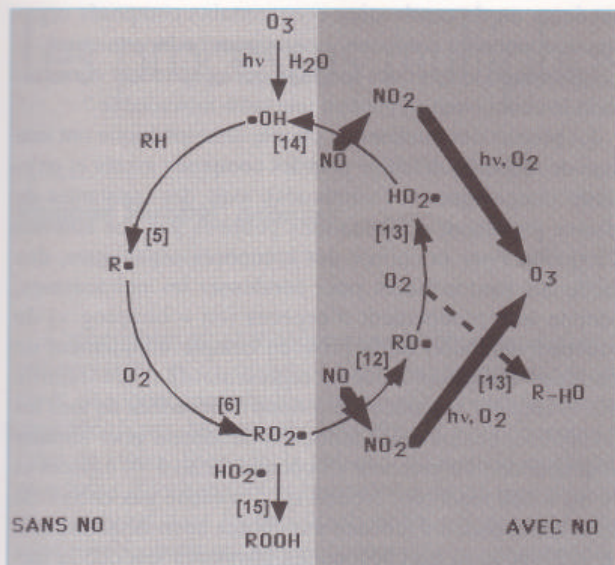
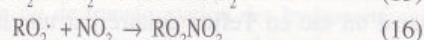
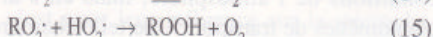
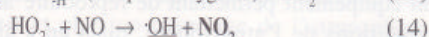
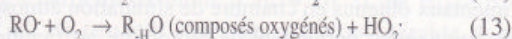
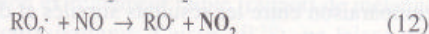
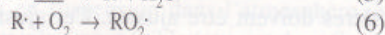
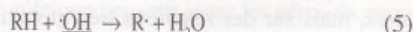


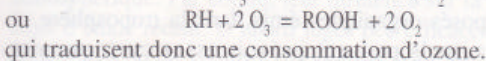
Figure 1 - La formation d'ozone lors de l'oxydation troposphérique des composés organiques.



On notera que les processus (5) et (6) sont communs aux mécanismes de combustion et d'oxydation troposphérique.

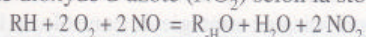
Ce mécanisme très simplifié de la dégradation oxydante diurne des composés organiques permet de faire un certain nombre de constatations :

- Comme on l'a vu dans l'article précédent, dans le cas de l'oxydation du méthane en atmosphère non polluée (concentration d'oxyde d'azote très faible), on observe la formation, par la réaction (15), de composés hydroperoxydes stables qui peuvent se dissoudre dans les nuages. En considérant les processus présentés dans l'article précédent, on obtient les bilans suivants (en présence de rayonnement UV) :



qui traduisent donc une consommation d'ozone.

- En revanche, en zone polluée, lorsque la concentration d'oxyde d'azote est importante, la réaction (12) devient plus rapide que la réaction (15). Dans ce cas, pour chaque molécule organique consommée, on observe la formation de deux molécules de dioxyde d'azote (NO_2) selon la stoechiométrie



(somme des processus (5), (6), (12), (13) et (14)).

Comme on l'a vu, les molécules de NO_2 sont rapidement photodissociées en présence de radiations solaires visibles ($\lambda < 420 \text{ nm}$) et conduisent à la formation d'atomes d'oxygène (O^3P), puis d'ozone par réaction avec l'oxygène moléculaire selon les réactions suivantes :



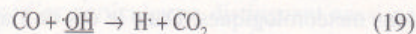
- Comme le montre la figure 1, les radicaux hydroxyles sont régénérés dans ce mécanisme qui constitue donc un cycle catalytique dont le bilan est donné par l'équation globale suivante (somme des processus (5), (6), (12), (13), (14), (17) et (18)) :



(en présence de rayonnement visible)

qui conduit à une formation d'ozone.

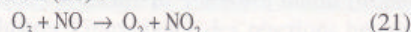
- Parmi les produits d'oxydation formés, on trouve le monoxyde de carbone qui peut réagir par les réactions suivantes :



On notera que ces processus sont à l'origine de la formation des radicaux $HO_2\cdot$ en atmosphère propre (cf. article précédent) et conduisent, dans ce cas, à une consommation d'ozone, alors qu'en présence de NO , ils aboutissent, au contraire à la formation d'ozone (processus (14), (17) et (18)).

- Les composés oxygénés formés sont principalement des composés carbonylés (aldéhydes, cétones) qui, par photolyse ou par réaction avec les radicaux hydroxyles, vont d'abord conduire à des radicaux acyles de type $R-C=O$. Ces radicaux réagissent, selon le mécanisme précédent, par des voies multiples conduisant à des produits très variés. En particulier, leur oxydation en radicaux peroxyacyles ($R-CO-OO\cdot$), réagissant ensuite par la réaction (16), peut conduire à la formation des nitrates de peroxyacyle, dont l'exemple le plus simple est le nitrate de peroxyacétyle (de formule : $CH_3-C(=O)-O-O-NO_2$) dérivé de l'acétaldéhyde. Ce composé, appelé communément PAN, est un lacrymogène puissant qui est caractéristique des brouillards photochimiques.

- De façon surprenante, en présence de fortes concentrations d'oxyde d'azote, il y a disparition d'ozone. Ceci est dû, pour partie, à la réaction (21) :



Ce phénomène est illustré par la figure 2, qui présente des courbes iso-concentrations maximum d'ozone, calculées par

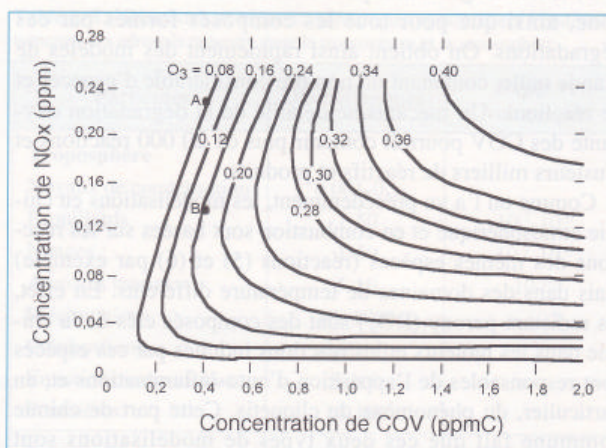


Figure 2 - Courbes iso-concentrations maximum d'ozone, en ppm, calculées par modélisation, en fonction des teneurs en NO_x et en COV pour une agglomération (d'après « Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère », rapport n° 30, Académie des sciences, Lavoisier Tec & Doc, Paris, 1993).

modélisation, en fonction des teneurs en NO_x et en COV pour une agglomération. On constate que, par exemple, pour une concentration relativement faible en COV (400 ppb), une variation de la concentration de NO_x de 240 ppb (point A) à 120 ppb (point B), soit une diminution de 50 %, entraîne une augmentation de 100 % du maximum de concentration d'ozone qui passe de 80 à 160 ppb. Ainsi, les maximums de concentration d'ozone ne sont pas observés dans les centres urbains (où la concentration de NO est importante), mais plutôt dans les zones périphériques, à l'intérieur d'un panache dont la position dépend des conditions météorologiques. Dans le cas de l'agglomération parisienne, par exemple, les plus fortes concentrations d'ozone (jusqu'à 150 ppb) sont fréquemment observées au-dessus de la forêt de Rambouillet.

La chimie des oxydes d'azote est très complexe car elle met en jeu plusieurs autres composés azotés, tels les radicaux $\text{NO}_3\cdot$ qui, durant la nuit, ont un rôle similaire à celui des radicaux hydroxyles pour initier les dégradations oxydantes, ou HNO_3 qui contribue, avec H_2SO_4 , à l'accroissement de l'acidité des précipitations, phénomène appelé « pluies acides ». La principale source d'acide nitrique dans la troposphère est la réaction de NO_2 avec les radicaux $\cdot\text{OH}$, mais il existe une contribution significative des réactions des radicaux $\text{NO}_3\cdot$ avec les composés organiques durant la nuit. Les radicaux $\text{NO}_3\cdot$, formés par réaction entre NO_2 et l'ozone, sont, en effet, facilement photolysables ($\lambda < 670 \text{ nm}$) et, de ce fait, leur concentration n'est importante que la nuit.

Ce qui précède donne un aperçu de la complexité des mécanismes en chimie troposphérique et de l'équilibre subtil entre formation et disparition pour certaines espèces, en particulier pour l'ozone.

Problèmes posés lors des modélisations de la qualité de l'air

Pour obtenir un modèle complet de la chimie gouvernant la qualité de l'air d'une zone spécifique, il faut écrire les réactions de dégradation pour tous les COV émis dans cette zone, ainsi que pour tous les composés formés par ces dégradations. On obtient ainsi rapidement des modèles de grande taille, contenant un nombre considérable d'espèces et de réactions. Un mécanisme détaillé de la dégradation oxydante des COV pourrait contenir plus de 20 000 réactions et plusieurs milliers de réactifs et produits.

Comme on l'a vu précédemment, les modélisations en chimie atmosphérique et en combustion sont basées sur les réactions des mêmes espèces (réactions (5) et (6) par exemple) mais dans des domaines de température différents. En effet, les radicaux peroxy ($\text{RO}_2\cdot$) sont des composés clés de la chimie dans les moteurs et les réactions induites par ces espèces sont responsables de l'apparition d'auto-inflammations et, en particulier, du phénomène de cliquetis. Cette part de chimie commune fait que ces deux types de modélisations sont confrontés aux deux mêmes problèmes importants :

- Comment modéliser des réactions chimiques pour lesquelles il y a un manque d'informations cinétiques et mécanistiques ? (on connaît mal les mécanismes de dégradation

oxydante ou de combustion pour certains composés organiques comme les composés aromatiques ou biogéniques).

- Comment obtenir des modèles qui représentent correctement la chimie tout en gardant une taille raisonnable ?

La plupart des modèles de chimie atmosphérique ont une base de réactions détaillée pour les composés azotés et oxygénés inorganiques (14 composés), avec des constantes de vitesse provenant d'évaluations publiées par des comités d'experts. Pour la chimie des composés organiques, des méthodes sont utilisées pour condenser les mécanismes, comme le regroupement d'espèces (ou « lumping ») de structure similaire, ou la prise en compte uniquement de quelques composés modèles représentatifs d'une famille (par exemple, l'acétaldéhyde comme représentant de tous les aldéhydes). Les modèles utilisés actuellement pour simuler la qualité de l'air prennent en compte de 30 à 70 espèces et de 80 à 250 réactions. Notons qu'il n'existe pas encore de modèles de moteurs utilisant une chimie aussi détaillée, tout en incluant aussi les phénomènes physiques tels que la turbulence.

Bien entendu, la plupart de ces modèles atmosphériques ne sont plus basés uniquement sur des réactions élémentaires, mais sur des réactions très globalisées dont les paramètres doivent être ajustés. Cet ajustement s'effectue par comparaison entre les résultats simulés et des résultats expérimentaux obtenus en chambre de simulation atmosphérique, un équipement permettant de reproduire artificiellement les conditions de l'atmosphère, mais en s'affranchissant des phénomènes de transport. Une telle chambre peut se composer d'un sac en Teflon éclairé par une lampe simulant le rayonnement solaire et rempli d'air contenant des quantités initiales connues de NO_x et de COV, ainsi que d'un dispositif permettant d'analyser l'air au cours de l'expérience. Il existe également des chambres de simulation de grand volume et à irradiation naturelle telles que celles de 204 m³ récemment installées à Valence (Espagne) dans le cadre d'une collaboration européenne.

Conclusion

De grands progrès ont été réalisés durant ces dernières années dans la compréhension de la chimie de la dégradation des composés organiques émis dans la troposphère et les modèles actuels peuvent prévoir assez correctement les maximums locaux d'ozone et la formation des autres composés oxydants. Mais les incertitudes liées à ces modèles (réactions pas ou mal connues, réduction des mécanismes trop importante, incertitudes des mesures en chambres de simulation...) rendent encore difficile leur utilisation pour prévoir une stratégie de contrôle de l'ozone troposphérique, par exemple pour prédire l'effet de la réduction de l'émission de certains COV. Enfin, il a été montré que la prise en compte du rôle de la chimie hétérogène (à la surface de l'aérosol atmosphérique) ou multiphasique (dans la phase aqueuse atmosphérique : nuages, pluies) était nécessaire dans ces modèles. C'est pourquoi des recherches actives sont menées actuellement dans ce domaine (cf. article de Ph. Mirabel).