

Examen du 21 février 2012

Durée totale : 2h00

Les documents et calculatrices sont autorisés.

Production de nitrates d'alkyles dans un panache de pollution

Le n-pentane, Pe, est un hydrocarbure émis dans la couche limite polluée. Son oxydation au sein d'un panache de pollution conduit, entre autres, à la formation de nitrates d'alkyles. On considère ici deux isomères : 2-PeONO₂ et 3-PeONO₂. L'évolution d'un de ces nitrates d'alkyle est modélisée comme suit :



La réaction (1) est caractérisée par la constante cinétique $k_1 = k[\text{OH}]$ et par le paramètre β qui mesure la fraction de l'hydrocarbure oxydée en l'alkyle nitraté considéré. La réaction (2) est caractérisée par la constante cinétique $k_2 = k'[\text{OH}] + J$.

1. Quel intérêt présente les nitrates d'alkyles du point de vue de la production d'ozone dans la troposphère ?
2. Que représentent les réactions (1) et (2) du point de vue du bilan de PeONO₂ ? Commenter la forme des constantes k_1 et k_2 .
3. On note x la concentration du n-pentane et y celle d'un isomère de PeONO₂. On suppose qu'à l'instant $t = 0$, au sein du panache de pollution, $x(0) = x_0$ et $y(0) = 0$. Donner l'expression de $x(t)$, puis démontrer que :

$$\frac{y(t)}{x(t)} = \frac{\beta k_1}{k_2 - k_1} [1 - \exp(k_1 - k_2)t]$$

4. Quel est l'intérêt de la relation précédente ? Quelles sont ses limites, chimiques et dynamiques, d'application ?
5. On note y_2 et y_3 les concentrations respectives du 2-PeONO₂ et du 3-PeONO₂. Lors d'une campagne aéroportée, on mesure le rapport y_2/y_3 au sein de panaches de pollution. A quelles conditions ce rapport n'est-il fonction que des coefficients β_2 et β_3 qui caractérisent le branchement vers chacun des deux isomères. Donner alors l'expression de ce rapport.
6. Quel est l'intérêt de mesurer ce rapport ?

2 – Qualité de l'air et climat : le rôle des aérosols

Les aérosols jouent, de manière générale, un rôle clé dans la composition globale de l'atmosphère et affectent à la fois la qualité de l'air et le climat. Nous allons dans cette partie nous intéresser à ces deux effets et à leurs interactions.

1. Les agences de qualité de l'air surveillent généralement les concentrations d'aérosols en termes de PM10 et PM2.5. A quel(s) paramètre(s) spécifique(s) de la population d'aérosol ces grandeurs font-elles référence ? Pourquoi connaître ces deux concentrations est-il important ? Quels principaux types d'aérosols peuvent contribuer à chacune de ces grandeurs ? Vous préciserez leurs principales sources.
2. Quelles sont les conditions favorables au développement d'épisodes de pollution particulaire en zone urbaine ? Les modèles de pollution sous-estiment régulièrement très fortement les pics de PM10 observés par les réseaux de qualité de l'air, particulièrement dans le Sud de l'Europe. Donnez une explication possible.
3. Rappelez brièvement quels sont les impacts radiatifs des aérosols. Ces impacts pourront être spécifiés en fonction de la composition chimique des particules.
4. L'impact qu'aurait une réduction drastique des aérosols aux États-Unis a récemment été étudiée en utilisant des simulations de modèle (étude de sensibilité) : l'une avec toutes les émissions prises en compte, l'autre en enlevant les émissions d'aérosols aux États-Unis. Après avoir brièvement décrit les résultats obtenus montrés sur la figure 1, expliquez l'effet constaté.
5. L'efficacité d'absorption du rayonnement solaire peut-être définie comme $\alpha = k/(k+s)$ avec k et s les coefficients d'absorption et de diffusion respectivement. A quelle situation correspond $\alpha=0$? $\alpha=1$?
6. Afin de comprendre quelle stratégie adopter pour le futur, une étude récente s'intéresse aux rapports de carbone suie (BC) sur le sulfate. La figure 2 montre un résumé de l'évolution de α en fonction des rapports BC/sulfate pour une série de mesures réalisées lors d'une campagne d'observation en Asie. Décrire les résultats montrés par cette figure (brièvement). D'après ces résultats, quelle semble être la meilleure stratégie pour améliorer la qualité de l'air et limiter le réchauffement ? En quoi l'expérience des jeux olympiques de Pékin permet de supporter cette stratégie ?
7. Les scénarios futurs doivent cependant également tenir compte du changement climatique. Parmi les paramètres météorologiques susceptibles de changer, listés ci-dessous, lesquels peuvent modifier les concentrations d'aérosols ? Vous indiquerez brièvement les processus en jeu.

Température ; Stagnation ; Vent de surface ; Épaisseur de la couche limite ; Humidité ; Couverture nuageuse ; Précipitations

3 – Importance de la source biogénique

Le glyoxal CHOCHO est produit dans l'atmosphère par l'oxydation de l'isoprène (C_5H_8). Il a été proposé comme une source importante d'aérosol organique. L'objectif de cet exercice est d'évaluer son importance potentielle.

1. Le glyoxal a un temps de résidence dans l'atmosphère de 2 heures pour sa photolyse, 8h pour l'oxydation par OH, et 8h pour l'absorption dans une particule aqueuse pour former un aérosol. Quelle fraction du glyoxal atmosphérique formera un aérosol ?
2. Considérons des émissions d'isoprène de 5×10^{11} molécules/cm²/s (valeur typique en été). Le rendement molaire de formation de glyoxal par l'oxydation de l'isoprène est 10%. Nous allons ici considérer une hauteur de couche de mélange de 1km, un temps de résidence des aérosols de 3 jours, et nous placer à l'équilibre. Calculez la concentration moyenne d'aérosol organique (en $\mu\text{g C/m}^3$) issu du glyoxal. Comparer cette valeur à une concentration d'aérosols organiques typique de $2 \mu\text{g C/m}^3$.
3. Hormis son rôle sur la formation d'aérosols, quel autre rôle l'isoprène joue-t-il sur la chimie atmosphérique ?
4. Plusieurs études ont montré la possibilité d'utiliser des observations satellitaires de formaldéhyde (HCHO) pour améliorer notre connaissance des émissions d'isoprène. Pourquoi cette espèce est-elle bien adaptée ? Quelle(s) autre(s) source(s) devrai(en)t être prise en compte afin de ne pas surestimer la contribution de l'isoprène ? Quel est l'intérêt d'une observation satellitaire ici ?

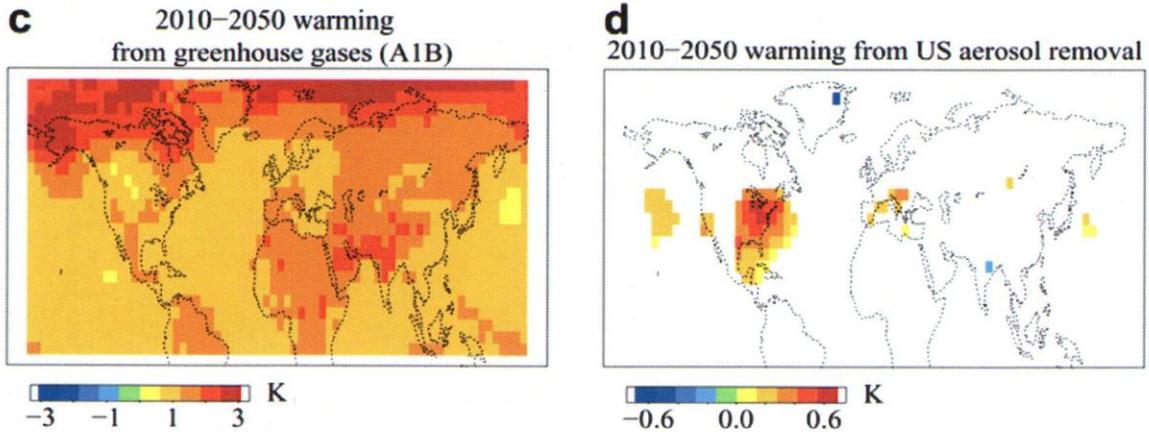


Figure 1 – (c) Réchauffement à la surface pour la période 2010-2050 (moyenne 2041-2050 moins moyenne 2000-2009) associé à une augmentation des gaz à effet de serre (aérosols constants), (d) Impact de la suppression des aérosols aux États-Unis. (Source :Mickley et al., *Atmospheric Environment*, 2012)

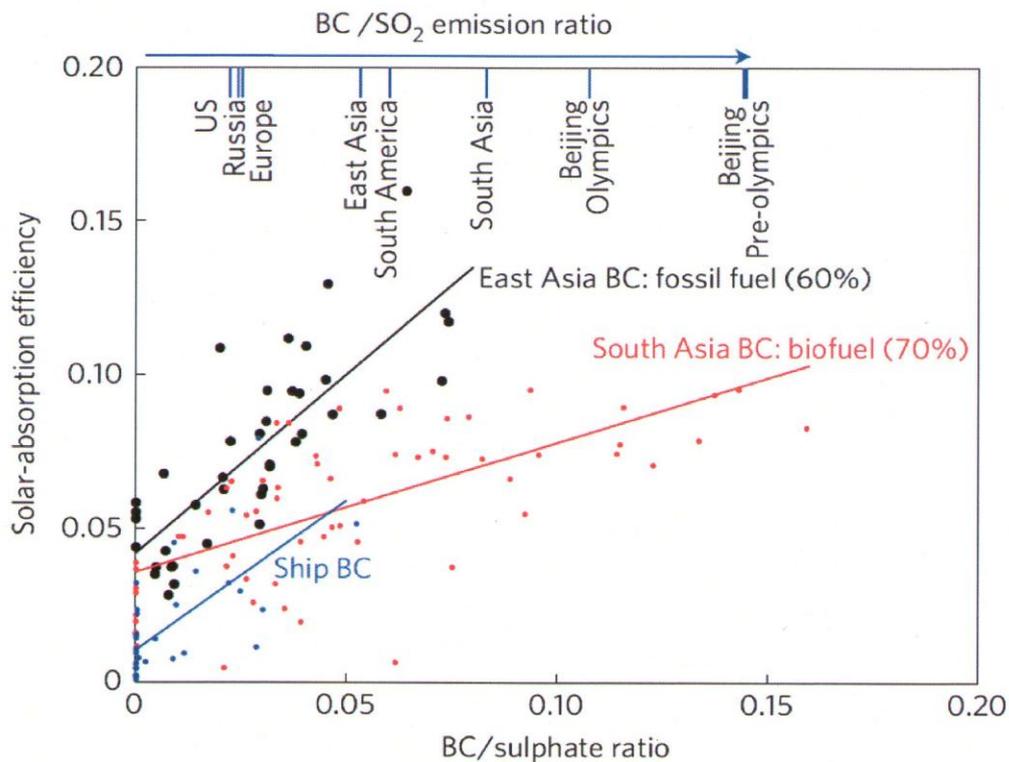


Figure 2 – Efficacité d'absorption du rayonnement solaire à 550 nm en fonction du rapport de concentration (masse) mesuré de carbone suie (BC) / sulfate. Les lignes continues représentent les régressions linéaires pour différentes régions sources. Les régions sources correspondantes sont notées à côté des droites, ainsi que la fraction de BC associée à des émissions par des combustibles fossiles ou biomasse. La ligne supérieure montre le rapport à l'émission pour différentes régions (avant et pendant les jeux olympiques pour Pékin). (Source : Ramana et al., *Nature*, 2010)