



HAL
open science

Modélisation numérique des aérosols à l'échelle locale

Bastien Albriet

► **To cite this version:**

Bastien Albriet. Modélisation numérique des aérosols à l'échelle locale. Sciences of the Universe [physics]. Ecole des Ponts ParisTech, 2007. English. NNT: . pastel-00002574

HAL Id: pastel-00002574

<https://pastel.hal.science/pastel-00002574>

Submitted on 25 Jun 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse de doctorat de l'École Nationale des Ponts et Chaussées

Soutenue publiquement le 12 février 2007 par

Bastien Albriet

pour l'obtention du titre de docteur

de l'École Nationale des Ponts et Chaussées

Spécialité : Sciences et techniques de l'environnement

Modélisation numérique des aérosols à l'échelle locale

Jury composé de

Robert Rosset	LA, Université P. Sabatier	président
Alain Clappier	EPFL, Lausanne	rapporteur
Alexis Coppalle	INSA de Rouen	rapporteur
Anne Jaecker	IFP	examinatrice
Laurence Rouil	INERIS	examinatrice
Bertrand Carissimo	CEREA, ENPC	directeur de thèse

Remerciements

Je remercie l'INERIS et Électricité de France (EDF) pour avoir financé mes travaux de thèse.

Je tiens à remercier tout d'abord Bruno Sportisse pour m'avoir permis de faire cette thèse au sein du CEREA. Je remercie également Bertrand Carissimo pour avoir accepté d'en être directeur.

Je remercie Stéphanie Lacour pour m'avoir suivi et aidé tout au long de cette thèse. Karine Kata et Edouard Debry auront aussi été des interlocuteurs privilégiés pour tenter de répondre aux diverses problématiques qui se seront présentées dans ce travail. Je tiens aussi à dire merci à toutes les personnes qui m'ont conseillé ou aidé plus ponctuellement : Karine Barrès pour m'avoir fait franchir les obstacles administratifs aisément et avoir toujours été disponible (enfin sauf à la toute fin où elle aura préféré fuir à Nantes!), Denis Quelo et Vivien Mallet pour leurs compétences informatiques notamment, Yelva Roustan (le roi des figures en python même si ce n'est pas son seul talent!), Bruno Sportisse pour ses conseils et sa relecture du manuscrit, Nicolas Jeuland et Anne Jaecker de l'IFP pour les informations et les données précieuses qu'ils m'ont fournies, Hanna Vehkamäki et Ismo Napari pour leurs conseils sur les paramétrisations de la nucléation, ainsi que Christian Seigneur pour son aide sur la mise au point des émissions d'espèces organiques semi-volatiles.

Je remercie Robert Rosset d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Merci aussi à Alain Clappier et Alexis Coppalle pour le temps et l'attention qu'ils ont porté à mon travail en tant que rapporteurs. Merci également à Anne Jaecker et Laurence Rouil pour leur participation active à ce jury.

C'est aussi toujours plus agréable de travailler dans une bonne ambiance. Alors en plus des personnes déjà citées précédemment, je remercie (en vrac!) Maya Milliez, Marilyne Tombette (tic tac tic tac, c'est bientôt ton tour!), Marc Bocquet, Luc Musson-Genon, Rémy Lagache, Solen Queguiner, Hadjira Schmitt, Emmanuel Demael,

Monika Krysta, Rachid Abida, Hossein Malakooti, Irène Korsakissok, Nikki Vercauteren, Meryem Ahmed de Biasi sans oublier Jaouad Boutahar et quelques "cereviens" pour les moments agréables de détente. Et puis, il y a aussi les footex des Ponts du mercredi midi (dont certains vont d'ailleurs contribuer à une impression COULEUR de ce manuscrit !!)...

Enfin, un merci particulier à ma famille et à mes amis (les castels notamment) pour leur soutien...

Table des matières

1	Introduction générale : dispersion et dynamique des aérosols à l'échelle locale	9
1.1	Quelques notions sur les aérosols	10
1.2	La réglementation en vigueur	14
1.3	Trafic et aérosols à l'échelle locale	16
1.4	Contexte et organisation de la thèse	24
I	Modélisation des aérosols	27
2	Dynamique des aérosols et modélisation	29
2.1	Equation générale de la dynamique des aérosols	29
2.1.1	Coagulation	31
2.1.2	Condensation	33
2.1.3	Nucléation	34
2.2	Thermodynamique des aérosols	38
2.2.1	Rappels fondamentaux sur la thermodynamique	39
2.2.2	Modèle pour la phase inorganique	43
2.2.3	Modèle pour la phase organique	45
2.3	Les différents types de modèles d'aérosols	49

3	Le modèle MAM (Modal Aerosol Model)	53
3.1	Distribution modale	55
3.2	Coagulation	59
3.3	Condensation	60
3.4	Nucléation	62
3.5	Emissions	63
3.6	Transfert entre modes	64
3.7	Séparation de modes	65
3.8	Résolution numérique	67
3.9	Adaptation de la stratégie de transfert entre modes pour l'échelle locale	69
3.9.1	Somme de distributions lognormales	70
3.9.2	Choix d'un diamètre de coupure	73
3.9.3	Conclusion	74
4	Les codes 3D utilisés	79
4.1	Le code CTM POLAIR3D	80
4.2	Le code CFD Mercure_Saturne.	84
II	Simulation de la dispersion des aérosols à l'échelle locale	91
5	Emissions du trafic automobile	93
5.1	Jeu d'émission de référence	95
5.1.1	Les suies	95
5.1.2	L'acide sulfurique	97
5.2	Hypothèses sur les émissions d'espèces organiques semi-volatiles	100

6	Modélisation de la dispersion en bordure d'une route à l'aide d'un CTM	107
6.1	Conditions de calcul	108
6.1.1	Initialisation du modèle d'aérosols	109
6.1.2	Caractérisation des émissions du trafic automobile	111
6.2	Paramétrisation de la nucléation	111
6.3	Etude de la chimie à microéchelle	115
6.4	Sensibilité au ratio d'émission d'acide sulfurique	118
6.5	Le puits de coagulation	121
6.6	Les espèces organiques	122
6.7	Synthèse	123
7	Distribution d'aérosols dans la trainée d'échappement d'un véhicule	129
7.1	Le maillage	130
7.2	Définition du cas	131
7.3	Paramétrisation de la nucléation	134
7.4	Sensibilité au ratio d'émission d'acide sulfurique	137
7.5	Le rôle de la coagulation	145
7.6	Tests de sensibilité aux émissions de particules de suies	146
7.7	Les espèces organiques	147
7.8	Synthèse	152
8	Vieillessement d'une distribution d'aérosols en bords de route	161
8.1	Le maillage du domaine	162
8.2	Conditions de calcul	163
8.3	Décroissance de la concentration en nombre	163
8.4	Croissance en taille des particules	166
8.5	Conclusion	168

9 Conclusions et perspectives	177
A Extraits de Schauer et al. [1999]	185
B Extraits de Joumard et al. [2004]	189
C La chimie gazeuse à petite échelle	193
D Simulation de la formation d'une distribution d'aérosols dans la traînée d'échappement d'un véhicule	199

Chapitre 1

Introduction générale : dispersion et dynamique des aérosols à l'échelle locale

La pollution atmosphérique, dans les zones urbaines particulièrement, n'est pas un phénomène nouveau. Sénèque déjà, au I^{er} siècle de notre ère, dénonçait *"l'oppressant air de la ville et la puanteur des fumantes cheminées qui, une fois leurs feux allumés, vomissent toutes les pestilentielles fumées et suies qu'elles contiennent"*. En Angleterre, dès le XIII^{ème} siècle, la Couronne prend des mesures pour restreindre l'emploi du charbon dans les maisons en raison de la fumée et de l'odeur dégagées. Les épisodes anticycloniques hivernaux, propices à l'accumulation de polluants, sont qualifiés de *smog*. Ce néologisme, inventé en 1905 par le médecin Harold Antoine Des Voeux, est formé à partir des mots anglais *smoke* (fumée) et *fog* (brouillard). Il désigne le mélange de brouillard et de fumée qui accablait périodiquement les grandes villes d'Europe. Les émissions du chauffage individuel par feux de bois, de tourbe ou de charbon, constituaient alors la source principale de la pollution acido-particulaire, avec la pollution industrielle. Le smog de Londres en 1952 est tristement célèbre en raison des conséquences sanitaires désastreuses qu'il a engendré. On estime que ces quatre jours de pollution acido-particulaire intense ont alors coûté la vie d'environ 4,000 personnes. Cet épisode marquera le début d'une prise de conscience qui aboutira, quelques années plus tard, aux premières mesures réglementaires de contrôle des émissions polluantes. Le *Clean Air Act* anglais est ainsi édicté en 1956. Aux Etats-Unis, le Clean Air Act est adopté en 1963. En 1965, il est amendé avec l'ajout d'un volet sur la pollution par les transports.

De nos jours, on s'attache à mieux comprendre les divers mécanismes et impacts de la pollution atmosphérique à différentes échelles (de l'impact local à l'impact global) afin de pouvoir, par la réglementation notamment, prévenir et diminuer les impacts sur

la santé, le climat ou l'environnement. Les sources d'émission principales dans les zones urbaines sont devenues le trafic des véhicules motorisés. Ce type de pollution concerne diverses espèces gazeuses mais aussi les particules en suspension dans l'atmosphère (ou aérosols). Le trafic peut ainsi contribuer à la pollution photochimique régionale en été (pollution à l'ozone générée par les émissions de NO_x). Les particules émises ou formées peuvent aussi avoir un impact sanitaire à l'échelle locale. Dans cette thèse, nous nous intéressons spécifiquement aux aérosols à l'échelle locale par le biais de la modélisation numérique.



FIG. 1.1 – Le smog de Londres en 1952 (à gauche) et celui de New-York en 1963 (à droite) en photos (voir note de bas de page pour les sources).

1.1 Quelques notions sur les aérosols

Qu'est-ce qu'un aérosol ?

Les aérosols atmosphériques sont des particules en suspension dans l'air. Ils représentent la phase condensée sous forme liquide et solide, à l'exclusion de celle liée à l'eau. De nombreuses classifications sont utilisées pour la description de la phase aérosol : en fonction de leur origine (naturelle ou anthropique), de leur nature (inorganique ou organique), de leur *histoire* (aérosol primaire ou secondaire), de leur taille (distribution en nombre). La taille des aérosols varie sur un large spectre allant du nanomètre à

⁰Sources : <http://www.klimaforschung.net> ; L'ozone dans la troposphère, Anne Monod, Conférence de sensibilisation à l'ozone, Aix en Provence, 2005.

quelques dizaines de micromètres. Les aérosols de tailles supérieures ne sont, en général, plus considérés comme des particules en suspension car ils peuvent sédimenter sous l'effet de l'attraction terrestre. La limite inférieure correspond aux plus petits noyaux de condensation mesurés jusqu'alors. Si plus de 90% des aérosols en suspension dans l'atmosphère sont de diamètres inférieurs à $0.1 \mu\text{m}$, la majorité de la masse est, elle, composée des particules de diamètres supérieurs. Les aérosols liquides sont généralement de forme sphérique. En revanche, les aérosols solides prennent une forme caractéristique de leurs composants (forme fractale par exemple). En pratique, à l'échelle macroscopique de la modélisation, il est commun de se ramener à une forme sphérique.

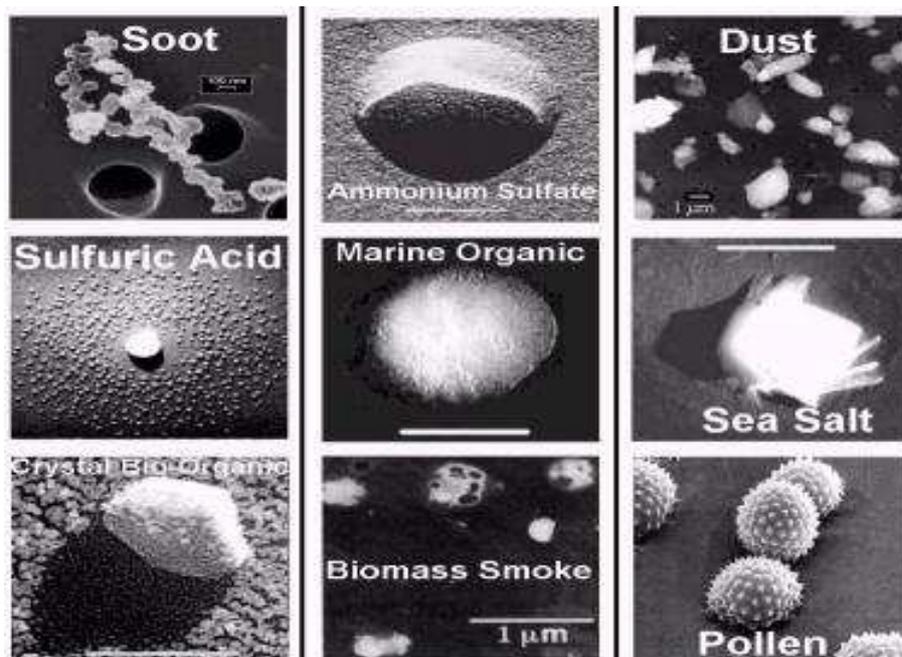


FIG. 1.2 – Quelques images d'aérosols.

Les sources

On distingue les particules primaires, directement émises dans l'atmosphère, des particules secondaires formées à partir de processus de nucléation et de condensation. Les sources peuvent être d'origine naturelle ou anthropique.

Une part importante des aérosols atmosphériques est d'origine naturelle. A titre d'exemple de sources primaires, on peut citer principalement l'érosion de poussières sous l'action du vent, la formation d'aérosols marins libérés par l'éclatement à la surface d'un océan de bulles d'air formées lors du déferlement des vagues, les éruptions volcaniques ou encore les aérosols biogéniques émis par les diverses activités de la planète. La

formation des nuages, brouillards ou brumes est liée à la condensation de vapeur d'eau sur des aérosols (les CCN, Cloud Condensation Nuclei en anglais). Les hydrométéores ainsi formés sont donc des particules secondaires.

Les aérosols d'origine anthropique proviennent quant à eux principalement du trafic routier et aérien, et des différentes activités industrielles. Cependant, on pourrait noter également tous les processus de combustion tels que les feux de bois, qui ont notamment eu par le passé des conséquences sanitaires désastreuses, ou encore la fumée de cigarettes. L'émission de composés organiques volatiles (COV) d'origine anthropique est une source d'aérosols secondaires. En effet, ces COV peuvent être oxydés dans l'atmosphère pour donner naissance à des composés dont la pression de vapeur saturante est suffisamment faible pour former des aérosols secondaires par des processus de transformation gaz/particule.

Les transformations des aérosols

Une fois en suspension dans l'atmosphère, les aérosols peuvent subir des transformations (modifications de leur taille et/ou de leur composition chimique) sous l'action de processus microphysiques :

- La condensation (l'évaporation) de molécules de gaz sur (de) la surface de l'aérosol.
- La coagulation des aérosols entre eux.
- La nucléation : à partir d'une phase thermodynamiquement instable, des fragments solide ou liquide d'une nouvelle phase plus stable sont formés (Primequal-Predit [2005]).

L'ensemble de ces processus est décrit par les modèles de dynamique des aérosols (GDE : General Dynamic Equation, voir Seinfeld and Pandis [1998]). Le schéma 1.3 résume les différents mécanismes d'émissions de polluants contribuant à la pollution atmosphérique, leur transport ainsi que leurs transformations dans l'atmosphère avant d'être déposés.

La composition chimique

On distingue principalement les aérosols inorganiques des aérosols organiques. Parmi les principales espèces inorganiques simulées dans les modèles d'aérosols, on peut citer les sulfates, les nitrates, les chlorates, l'ammoniaque et le sodium. Les espèces organiques sont, elles, moins bien connues (leur activité notamment). C'est pour cette raison que des espèces dites *modèles* sont généralement utilisées pour simuler la phase organique avec des méthodes de répartition entre phases simplifiées. Enfin, des espèces inertes telles que les poussières minérales ou le carbone élémentaire ont une importance non négligeable.

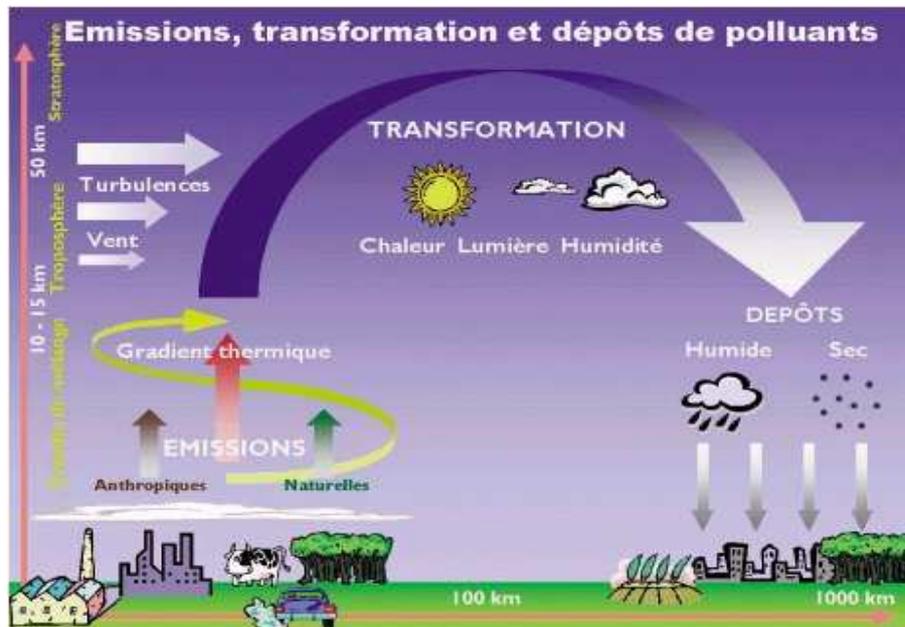


FIG. 1.3 – La pollution atmosphérique (source : www.citepa.org).

Les puits

Une fois en suspension dans l'atmosphère, les aérosols ont une durée de vie limitée avant d'être déposés ou transformés. La durée de vie moyenne des aérosols varie de quelques jours à une semaine pour fixer les idées. Cependant, cette durée est évidemment très variable en fonction de la taille de l'aérosol et aussi de son environnement. On distingue principalement deux phénomènes de dépôt :

- le dépôt sec qui dépend principalement de la rugosité du sol qui caractérise sa capacité à capter les particules en suspension
- le lessivage humide des particules qui sont drainées par les gouttelettes de pluie jusqu'à la surface du sol

Les impacts

Les aérosols atmosphériques ont des impacts divers.

A l'échelle globale, tout d'abord, les aérosols ont un impact radiatif direct et indirect. Les aérosols en suspension absorbent ou diffusent une partie du rayonnement solaire incident : c'est l'effet direct. L'augmentation du nombre de noyaux de condensation conduit, à contenu en eau liquide identique, à la formation de nuages composés de gouttelettes plus fines et plus nombreuses. Les gouttelettes plus fines réfléchissent de façon plus importante la lumière solaire. De plus, la durée de vie des nuages est,

ainsi, allongée. C'est l'effet indirect. Ces effets radiatifs des aérosols ont un impact sur le climat inverse à celui de l'augmentation des concentrations des gaz à effet de serre (qui contribuent au réchauffement de la planète). La durée de vie des aérosols est cependant beaucoup plus courte, en général, que celle des gaz à effet de serre. Quantitativement, à l'échelle globale, les impacts radiatifs des particules ne compensent donc pas l'impact radiatif des gaz à effet de serre. Toutefois, localement, les concentrations en aérosols peuvent être très importantes. Les impacts radiatifs peuvent, alors, avoir des conséquences importantes.

Les aérosols peuvent modifier sensiblement les compositions chimiques gazeuses de l'atmosphère. Ils peuvent ainsi absorber des espèces semi-volatiles modifiant ainsi les équilibres cinétiques. Mais, ils sont également le siège de réactions dites hétérogènes. Il s'agit de réactions entre espèces gazeuses qui se produisent à la surface des aérosols. Les particules se comportent alors comme un catalyseur pour ces réactions chimiques qui affectent la phase gazeuse.

Enfin, les aérosols peuvent avoir des impacts sanitaires importants. Les particules fines et ultrafines pénètrent dans le système respiratoire (voir figure 1.4). Les aérosols transportent diverses espèces chimiques dont, en particulier, des espèces organiques qui peuvent provoquer des réactions inflammatoires et/ou allergisantes. Les aérosols seraient, également, corrélés à certaines pathologies cardiovasculaires. On suspecte notamment les particules ultrafines de pouvoir franchir les muqueuses respiratoires et d'être responsables des effets systémiques observés, en particulier, au niveau cardiovasculaire (voir Primequal-Predit [2005], chapitre 6). Ces effets semblent fortement dépendant du diamètre des particules ainsi que de leur composition chimique.

Pour terminer sur les impacts des aérosols, prenons l'exemple du nuage Brun Asiatique (voir à ce propos Primequal-Predit [2005], chapitre 4). Ce nuage est formé par des émissions en Chine et en Inde. Il est constitué d'une immense masse d'aérosols carbonés qui plane sur l'océan indien. Il a donc, potentiellement, des effets de grande envergure sur la population vivant autour de cet océan, c'est-à-dire environ un milliard de personnes. La masse imposante de ce nuage pose la question d'un impact local sur le climat. Cependant, le nuage Brun Asiatique a aussi un impact immédiat sur la population et sur les ressources agricoles de la région (on estime ce nuage responsable de la mortalité précoce de 500 000 personnes par an).

1.2 La réglementation en vigueur

Les normes européennes

Les valeurs données ci-dessous proviennent de la Directive 1999/30/CE, du 22 avril 1999 du Conseil de l'Union Européenne, relative à la fixation de valeurs limites pour

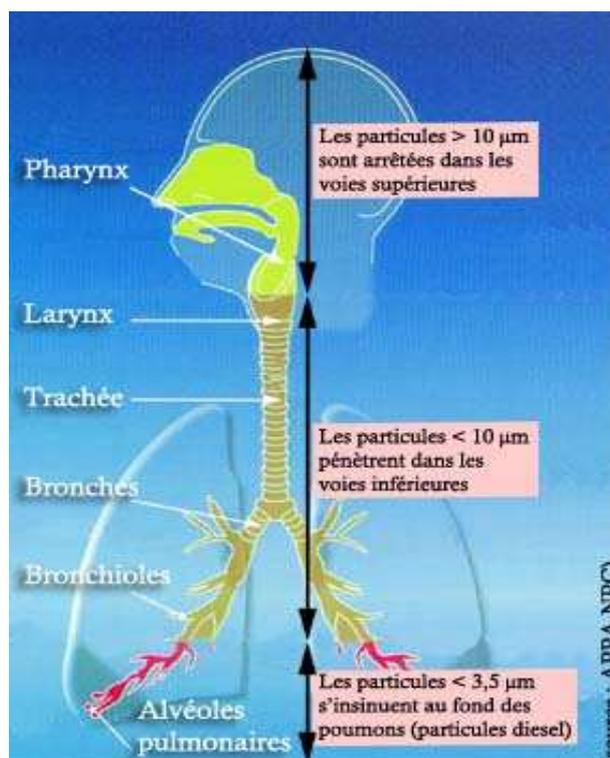


FIG. 1.4 – Impact sanitaire des particules sur le système respiratoire.

l'anhydride sulfureux (SO_2), le dioxyde d'azote (NO_2) et les oxydes d'azote (NO_x), les particules (PM) et le plomb (Pb) dans l'air ambiant. Seuls les PM_{10} sont réglementés. Les PM_{10} sont les concentrations de particules en suspension dans l'air dont le diamètre aérodynamique est inférieur à $10\mu\text{m}$. Deux phases sont prévues pour la réglementation des particules : une en vigueur depuis le 1er janvier 2005 et une seconde fixant les objectifs pour le 1er janvier 2010.

Phase I

- Valeur limite pour les moyennes journalières : $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à ne pas dépasser plus de 35 jours par année civile.
- Valeur limite pour les moyennes annuelles : $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Phase II

- Valeur limite pour les moyennes journalières : $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à ne pas dépasser plus de 7 jours par année civile.
- Valeur limite pour les moyennes annuelles : $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Les critères nationaux

Seuls les PM_{10} sont réglementés. L'objectif de qualité fixé dans le décret 2002-213 du 15 février 2002 est $30 \mu g.m^{-3}$ en moyenne annuelle. Deux types de valeurs limites sont également définies dans ce décret sur les moyennes journalières et sur les moyennes annuelles de PM_{10} . Les valeurs limites en vigueur depuis le 1er janvier 2005 sont en tout point conformes à celles fixées dans la phase I de la Directive 1999/30/CE du 22 avril 1999 du Conseil de l'Union Européenne.

Les recommandations de l'OMS

L'OMS (l'Organisation Mondiale de la Santé) émet des recommandations de valeurs limites, fonction de la durée d'exposition, par polluant à ne pas dépasser. En ce qui concerne les particules, elle n'en fait aucune précisant que "les connaissances actuelles ne permettent pas de déterminer une concentration en dessous de laquelle aucun effet n'est observé".

1.3 Trafic et aérosols à l'échelle locale

Caractérisation des distributions d'aérosols liées aux émissions du trafic

Dans Rosenbohm and al. [2005], on estime, en mesurant les concentrations en PM_{10} (concentration massique des particules de diamètres inférieurs à $10 \mu m$, PM pour Particulate Matter en anglais) de chaque côté d'une autoroute subissant un vent transversal, que seulement 15 à 20% de la masse en PM_{10} est influencée par le trafic. En revanche, de part et d'autre de l'autoroute, on note une augmentation de 488 à 565% de la concentration en nombre des particules. Ceci tient au fait que le maximum de la concentration en nombre de particules, dans un environnement dominé par les émissions dues au trafic, est atteint pour des particules dont le diamètre médian varie entre 10 et 100 nanomètres (Sturm and al. [2003]), alors même que ces nanoparticules ne contribuent que très peu à la masse totale de particules en suspension (TSP en anglais, Total Suspended Material). Pour appuyer ce propos, on peut aussi remarquer que la masse d'une particule de $10 \mu m$ de diamètre équivaut à la masse d'un milliard de particules de 10 nm, à composition chimique identique. Les nanoparticules (principalement leur nombre mais aussi leur taille) sont d'un intérêt crucial en terme d'évaluation de l'impact sanitaire. C'est la raison pour laquelle une attention croissante est portée sur la caractérisation des distributions en nombre d'aérosols, à proximité des zones d'émission par le trafic, dans le domaine de la qualité de l'air.

Différentes campagnes de mesures, en bords de routes, d'autoroutes ou dans des tunnels (Rosenbohm and al. [2005], Sturm and al. [2003], Imhof and al. [2005], Zhu et al. [2002], Dingenen and al. [2004]), mettent en évidence une bimodalité de la distribution d'aérosols mesurée sous le vent. Le premier mode, appelé mode de Aitken, est centré autour d'un diamètre médian variant de 10 à 30 nanomètres alors que le second, appelé mode d'accumulation, est centré autour d'un diamètre médian variant de 80 à 100 nanomètres. Dans Zhu et al. [2002], les auteurs estiment qu'environ 70% de la concentration totale en nombre de particules ultrafines au bord de leur route sont constitués de particules dont le diamètre varie de 6 à 25 nanomètres. Le nombre de ces particules diminue fortement, d'environ 80%, à une distance de 100 mètres de la route sous le vent, puis devient négligeable à une distance de 150 mètres.

Les figures 1.5 et 1.6 (extraites de Zhu et al. [2004]) sont des mesures effectuées à proximité de deux autoroutes de Los Angeles. La distribution en nombre d'aérosols a été mesurée à différentes distances de l'autoroute, respectivement, en été et en hiver. Notons que les températures estivales sont de l'ordre de 30 °C, alors que les températures hivernales sont de l'ordre de 23 °C. Les conditions de dilution (vent) et de trafic sont comparables d'une situation à l'autre. La décroissance de la concentration en nombre des nanoparticules avec l'éloignement à la source est visible dans tous les cas. Les concentrations en nombre dans la classe de taille 6-12nm sont significativement plus fortes en hiver qu'en été. En revanche, la croissance en taille des nanoparticules semble plus importante en été qu'en hiver. Les nanoparticules apparaissent aussi plus persistantes en hiver qu'en été. Alors, qu'à 300 mètres de l'autoroute, les distributions en nombre se confondent avec les concentrations de fond en été, un mode de nanoparticules permet de distinguer les distributions en nombre en hiver.

A titre indicatif, les concentrations en nombre mesurées dans Zhu et al. [2004] varient de 1.8 à $3.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ à 17 mètres de la route sous le vent et de 1.5 à $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ à 20 mètres. Dans Dingenen and al. [2004], on note cependant l'extrême sensibilité de la distribution d'aérosols aux concentrations de fond de l'environnement considéré. De plus, ces concentrations de fond se révèlent très variables sur le continent européen (notamment), y compris d'un site urbain à un autre. Une bonne connaissance des concentrations de fond est donc un préalable nécessaire à toute simulation où l'on s'intéresserait aux valeurs des concentrations pour se comparer à des mesures par exemple (en opposition à une étude qualitative sur le comportement général des divers processus et de la distribution d'aérosols). Les moyennes annuelles pour les concentrations de fond en PM_{10} et en $\text{PM}_{2.5}$ (concentration massique des particules de diamètres inférieurs à $2.5 \mu\text{m}$) estimées dans Dingenen and al. [2004] sont données ci-dessous pour illustration :

$$\text{PM}_{10} = 7.0 \pm 4.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \quad (1.1)$$

$$\text{PM}_{2.5} = 4.8 \pm 2.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \quad (1.2)$$

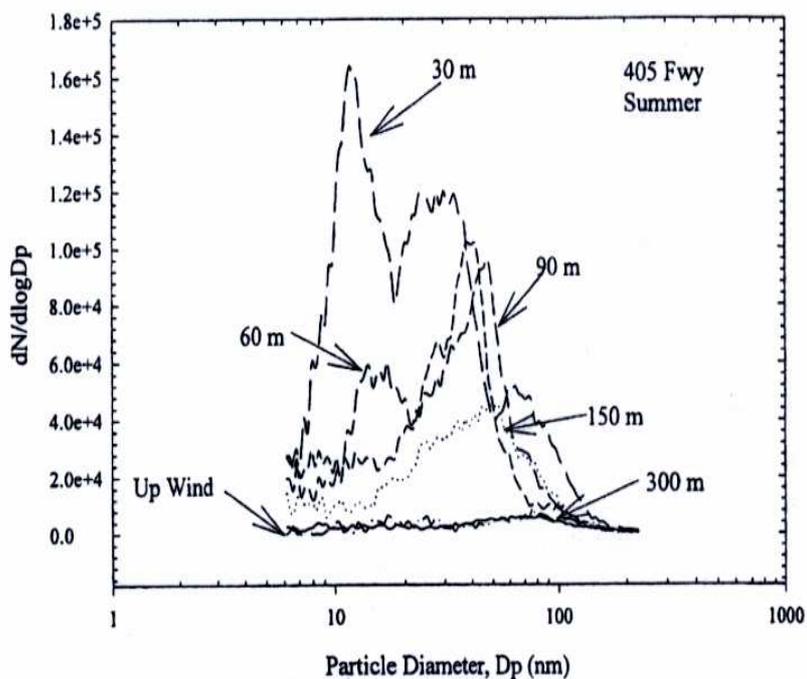
Les émissions de particules liées au trafic

La caractérisation des émissions automobiles de particules s'avère très délicate (voir Robinson et al. [2003]). Une première raison à cela tient aux méthodes de mesures elles-mêmes, directement en sortie d'échappement. Le fait même de prélever modifie les conditions par rapport à un rejet dans l'air ambiant (artéfacts de mesure). D'autre part, mesurer les nanoparticules nucléées dans le pot d'échappement ou à sa proximité immédiate est quantitativement quasiment impossible. Pour que la nucléation ne parasite pas les mesures, il est usuel de chauffer les prélèvements afin de bloquer ce processus.

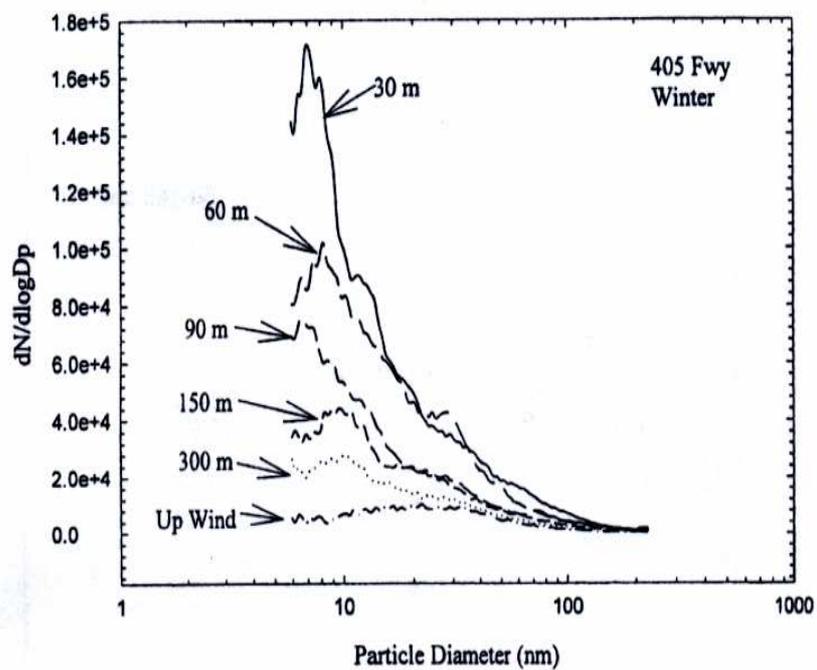
Les mesures montrent que les véhicules diesel et essence émettent des nanoparticules (de diamètre inférieur à 50 nanomètres) et que les véhicules diesel émettent aussi des particules dont le diamètre varie de 50 à 1000 nanomètres (Jacobson and Seinfeld [2004])¹. Ces dernières sont généralement appelées *suies*. De nombreuses incertitudes demeurent quant à leur histoire, à leur diamètre ou à leur composition chimique. Les suies sont à considérer comme une émission primaire, alors que les nanoparticules, formées par nucléation après rejet dans l'atmosphère, constituent une source secondaire.

Dans Kim et al. [2002b], on peut lire qu'une diminution d'un facteur 10 des émissions totales en masse des véhicules motorisés aux USA a conduit à une augmentation d'un facteur 20 du nombre de fines particules ! Les moteurs diesel sont équipés, depuis le début des années 1990, de catalyseurs d'oxydation dont le rôle est d'oxyder les hydrocarbures et le monoxyde d'azote en des produits moins toxiques. Au passage, le dioxyde de soufre est partiellement oxydé en acide sulfurique. L'acide sulfurique étant un gaz très peu volatil, soit il se condense, soit il nucléé en se refroidissant dans l'atmosphère. Les véhicules essence, équipés eux de catalyseurs 3 voies, émettent aussi de l'acide sulfurique. En parallèle, les véhicules diesel ont été équipés de filtres à particules dont le rôle est de diminuer sensiblement les émissions massiques de particules primaires (suies). Dans les moteurs modernes, à faible taux d'émission massique, il y a donc moins de surface dans la phase particulaire pour accueillir la condensation de l'acide sulfurique, augmentant ainsi l'intensité de l'épisode de nucléation.

¹Des particules plus grosses peuvent être prises en compte dans les émissions dues au trafic. Il s'agit de particules provenant de l'usure des freins, des pneus mais aussi de la resuspension de particules induite par la turbulence du véhicule en mouvement.

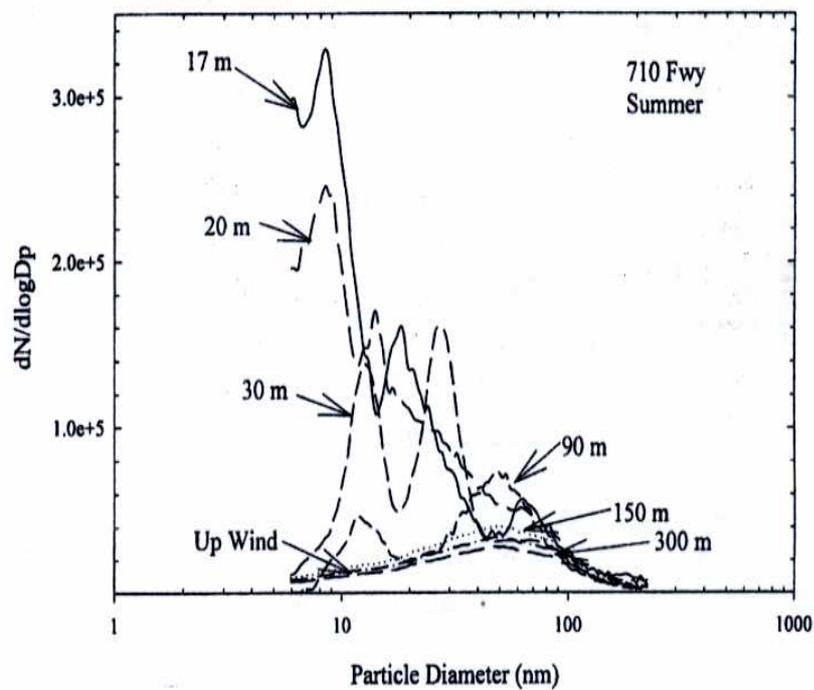


(a)

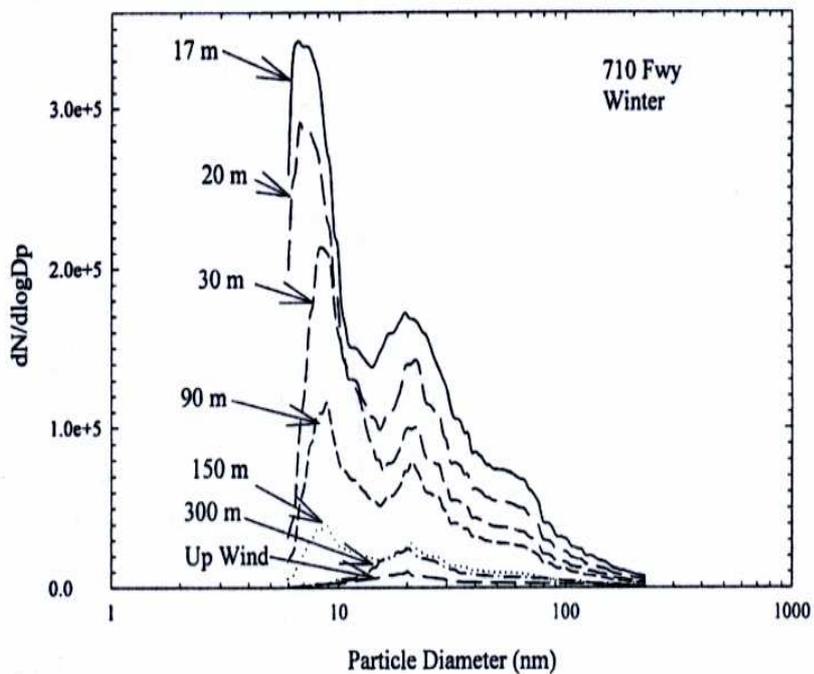


(b)

FIG. 1.5 – Figure extraite de Zhu et al. [2004]. Mesures de la distribution en nombre des particules (en cm^{-3}) à différentes distances de l'autoroute 405 à Los Angeles en été (a) et en hiver (b).



(a)



(b)

FIG. 1.6 – Figure extraite de Zhu et al. [2004]. Mesures de la distribution en nombre des particules (en cm^{-3}) à différentes distances de l'autoroute 710 à Los Angeles en été (a) et en hiver (b).

D'autres émissions peuvent influencer directement les aérosols. Des vapeurs organiques, notamment, pourraient contribuer à la croissance des nanoparticules par condensation, voire peut être même nucléer.

Influence et comportement des processus microphysiques à l'échelle locale

Les processus microphysiques pouvant agir sur la distribution d'aérosols sont la nucléation, la coagulation, la condensation et le dépôt sec. Ces divers phénomènes vont conduire (ou non) à modifier les distributions granulométriques au cours de la dilution dans l'atmosphère.

La nucléation

La nucléation a une importance primordiale lorsque l'on considère des émissions liées au trafic. Ce processus peut, en effet, être à l'origine de la formation d'un nombre très important de nanoparticules. La nucléation se produit à proximité immédiate du rejet, lorsque les gaz et vapeurs d'échappement sont rejetés et refroidis dans l'air ambiant. Nous savons notamment que l'acide sulfurique, en présence d'eau, peut mener à un épisode de nucléation.

La nucléation nécessite une dilution rapide dans l'atmosphère pour se déclencher. En effet, en cas de faible dilution, les particules primaires émises, et éventuellement les nanoparticules préalablement nucléées, se dispersent lentement. Elles représentent alors une surface importante sur laquelle les espèces semi-volatiles émises peuvent se condenser rapidement, plutôt que de participer à la formation de nouvelles nanoparticules par nucléation homogène. C'est pourquoi, on observe, dans Sturm and al. [2003], un mode de nucléation moins prononcé dans un tunnel (où la dilution est faible), en comparaison avec des mesures en milieu urbain à l'air libre (où la dilution est plus importante). Dans Robinson et al. [2003], on note également que la nucléation n'est pas observée en cas de faible dilution. En augmentant le taux de dilution, on diminue la surface d'aérosols disponible, ralentissant ainsi la condensation des espèces semi-volatiles et permettant ainsi à la nucléation de se déclencher.

On ne sait pas très bien si le refroidissement des gaz d'échappement dans l'atmosphère peut provoquer la nucléation des espèces organiques volatiles ou non. Ce phénomène n'est donc en pratique jamais modélisé dans les simulations, d'autant plus que sa prise en compte alourdirait sensiblement les calculs. Dans Kim et al. [2002a], les auteurs affirment cependant que dans le cas de carburant à faible teneur en soufre, les espèces organiques volatiles devraient être dominantes.

On donne ici quelques conclusions extraites de Kim et al. [2002a] et de Zhu et al. [2002] pour la sensibilité de ce processus à divers paramètres :

- le taux de nucléation augmente lorsque l'humidité relative augmente ;
- plus l'humidité relative est importante et moins le diamètre de la particule doit être grand pour que la particule (nucléée) soit stable ;
- le diamètre de nucléation décroît lorsque la teneur en soufre du carburant augmente ;
- le diamètre critique de nucléation décroît de 30% et la concentration en nombre est multipliée par 6 lorsque l'humidité relative croît de 10% à 90% pour un carburant contenant 50 ppmv de soufre ;
- la concentration en nombre des particules dans le mode de nucléation est multipliée par 10 lorsque la température de l'air passe de 25°C à 15°C.

La coagulation

La coagulation entre particules est induite par le mouvement brownien, la turbulence du fluide et diverses forces d'interaction entre particules. Cependant dans la plage de taille d'intérêt de 20 à 1000 nanomètres, il est communément admis que la coagulation brownienne est le mécanisme dominant (Kim et al. [2002a]). Dans Jacobson and Seinfeld [2004], on note que la coagulation brownienne seule ne permet pas de reproduire la croissance en taille des particules mesurées en bord de route dans Zhu et al. [2002]. Les auteurs essayent alors de renforcer le processus de coagulation en tenant compte des forces de Van der Waals et de la forme fractale des agrégats. Cette tentative s'est révélée infructueuse pour reproduire le grossissement observé de la distribution d'aérosols.

Généralement, le processus de coagulation est trop lent pour avoir une influence sur la distribution d'aérosols à l'échelle locale. Cependant dans les cas où la dilution est très faible (et donc les concentrations en nombre des particules importantes), la coagulation peut avoir un rôle non négligeable, particulièrement sur les particules ultrafines (Zhang and Wexler [2004], Pohjola et al. [2003], Gidhagen et al. [2003], Gidhagen et al. [2004]). La coagulation risque donc d'avoir une importance non négligeable dans un tunnel ou dans une rue-canyon soumise à un vent transversal faible. La coagulation a un effet plus fort lorsque les émissions (donc les concentrations) sont très importantes, et agit de façon plus sensible sur les plus petites particules. D'après Zhang and Wexler [2004], la coagulation aura un effet sur les particules dont le diamètre médian est inférieur à 10 nanomètres (particules nucléées) ou en cas de faible dilution.

La condensation

En raison de leur faible volatilité et en présence d'une surface importante de particules dans le panache rejeté, l'acide sulfurique et les composés organiques peuvent se

condenser rapidement sur les particules (voir Zhang and Wexler [2004]). Les effets de la condensation sont essentiellement importants à proximité immédiate du pot d'échappement, au moment où les vapeurs chaudes rejetées sont diluées et refroidies (Gidhagen et al. [2004]). Négliger la condensation dans la zone de rejet (près du pot d'échappement) entraînerait une sous-estimation du diamètre médian et une sur-estimation de la concentration en nombre des aérosols (Kim et al. [2002b]).

Dans Pohjola et al. [2003], on simule l'évolution d'un rejet automobile sur 25 secondes. Après ce laps de temps, on suppose que la population d'aérosols a atteint un état de pseudo-équilibre. En considérant un vent de 3 m.s^{-1} , on se trouve après 25 secondes à une distance d'environ 75 mètres de la source. De cette étude numérique, il ressort que la condensation d'une vapeur organique peut être importante si sa concentration dépasse un certain seuil pour les modes d'Aitken et d'accumulation. La condensation/évaporation de l'eau peut aussi être importante. Par contre, la condensation du sulfate s'est révélée négligeable dans les conditions de l'expérience.

La taille critique des particules formées par nucléation ternaire $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3$ est d'environ 1 nm. Mesures et modèles (voir Zhang and Wexler [2002]) montrent que les concentrations en acide sulfurique ne sont pas en quantité suffisante pour faire grossir ces particules à une taille détectable ($>3 \text{ nm}$)². Les espèces organiques sont les seules espèces présentes en quantité suffisante à la fois dans les rejets liés au trafic et dans les environnements *propres* pour expliquer le rapide grossissement des particules fraîchement nucléées à une taille détectable.

Le dépôt sec

Dans Gidhagen et al. [2003], une simulation dans un tunnel avec le code CFD (Computational Fluid Dynamics) StarCD couplé avec le modèle d'aérosols sectionnel monodispersé MONO32 (5 sections, une seule espèce) montre que 77% des particules du mode de nucléation (diamètre médian inférieur à 10 nanomètres) et 41% des particules du mode d'Aitken ont disparu dû à l'effet combiné du dépôt sec et de la coagulation par rapport au cas où seule la dilution était prise en compte. D'autre part, sur une journée entière, le dépôt sec a été jugé plus efficace pour réduire le nombre de particules que la coagulation. Dans Gidhagen et al. [2004], on conclue que la coagulation est le processus dominant sous des conditions de vent faible alors que le dépôt sec domine pour des vents plus forts.

A l'échelle locale, le dépôt sec peut donc avoir une influence non négligeable sur la diminution du nombre d'aérosols.

²Faire grossir les particules nucléées de 1 nm à 2 nm par condensation des espèces nucléantes nécessiterait 7 fois plus de matière que pour la nucléation du même nombre de particules, Zhang and Wexler [2002]

1.4 Contexte et organisation de la thèse

A l'échelle locale et dans les zones habitées, une partie importante de la pollution particulaire est imputable au trafic automobile. Les véhicules motorisés émettent divers types de particules. Les plus grosses proviennent essentiellement de l'usure des pneumatiques ou des freins. Ce sont les moins nombreuses. La combustion incomplète dans le moteur engendre l'émission de particules carbonées, dont le diamètre est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, appelées usuellement suies. Les suies sont des particules dites *primaires* puisque directement émises par l'activité du moteur. Des nanoparticules *secondaires* sont également formées par nucléation lors du refroidissement des polluants émis dans l'atmosphère. Ces nanoparticules, originellement de diamètre proche de 1 nm, ne contribuent qu'assez peu à la masse d'aérosols en suspension, mais elles dominent largement la distribution en nombre.

Les filtres à particules, équipant les véhicules diesel modernes, ont permis de diminuer sensiblement la masse de particules primaires émises. Ces véhicules sont également pourvus de catalyseurs d'oxydation dont l'inconvénient principal est de contribuer à l'augmentation de l'émission d'acide sulfurique (également émis en quantité comparable par les véhicules essence). Ces deux mesures conjuguées mènent au constat paradoxal suivant : les émissions massiques d'aérosols par le trafic ont diminué (principalement grâce aux filtres à particules) tandis que les émissions en nombre ont fortement augmenté en raison de l'accentuation des épisodes de nucléation (liée principalement à une émission d'acide sulfurique plus importante).

De nos jours, on pense que les impacts sanitaires des aérosols sont plutôt corrélés à la concentration en nombre qu'à la concentration en masse. Les particules les plus fines pénètrent, en effet, au plus profond du système respiratoire. Les particules ultrafines (de l'ordre du nanomètre) sont suspectées de pouvoir franchir la barrière du tissu sanguin, pouvant ainsi provoquer des complications cardiovasculaires. Les techniques de mesure actuelles ne permettent pas, à ma connaissance, de prendre en compte les particules de diamètre inférieur à 3 nm (et très souvent 10 nm). De plus, ces techniques sont difficiles à mettre en place et soumises à de nombreux artefacts. Néanmoins, différentes campagnes de mesure en bordures de routes ou d'autoroutes ont permis de mettre en évidence une bimodalité (nanoparticules de nucléation et suies) des distributions d'aérosols engendrées par le trafic. Les nanoparticules secondaires sont en général mesurées à un diamètre de l'ordre d'une à quelques dizaines de nanomètres à proximité des infrastructures routières ou autoroutières. Cette croissance rapide des nanoparticules nucléées est encore mal comprise de nos jours et souvent non reproduite qualitativement par les modèles numériques.

Dans cette thèse, on s'intéresse à la modélisation numérique de la distribution en **nombre** d'aérosols à l'échelle locale. Plus particulièrement, les environnements à proximité d'un trafic de véhicules motorisés représentent le type d'application visé. L'objectif

est de comprendre les mécanismes menant à la formation et à l'évolution de cette distribution en nombre bimodale, puis d'essayer de le reproduire qualitativement par la modélisation numérique. Pour tenter de répondre aux diverses questions, deux codes 3D sont utilisés : le code CTM POLAIR3D et le code CFD Mercure_Saturne. La microphysique des aérosols est décrite au travers du modèle modal d'aérosols MAM (Modal Aerosol Model en anglais), couplé à ces deux codes 3D. Des études de sensibilité sont menées afin d'identifier le rôle des divers processus en jeu, tout comme les paramètres cruciaux de la modélisation. N'ayant pas pu disposer de données de mesure suffisamment complètes dans le cadre de cette thèse, une validation du modèle par comparaison à des mesures n'a malheureusement pas été effectuée. En raison des incertitudes majeures persistant sur la caractérisation des émissions notamment, une telle opération semble de toute façon prématurée. Le parti-pris est donc, dans un premier temps, d'adapter le modèle d'aérosols pour cet environnement spécifique. A l'échelle continentale, on cherche, généralement, à simuler les variables agrégées $PM_{2.5}$ et PM_{10} (seule entité réglementée). A petite échelle, on attache une plus grande importance au nombre de particules et à leur diamètre, ce qui modifie sensiblement le point de vue. Dans un second temps, on cherche à identifier le rôle des divers processus modélisés, ainsi que les différents paramètres sensibles pouvant permettre de reproduire qualitativement la formation et la dispersion de la distribution en nombre d'aérosols en bordures de route.

Ce manuscrit est scindé en deux parties. La première porte sur la description de la physique et des modèles utilisés. Dans le **chapitre 2**, la microphysique de la dynamique des aérosols est détaillée. Le modèle modal d'aérosols MAM, développé partiellement dans le cadre de cette thèse, est ensuite décrit dans le **chapitre 3**. Enfin, le dernier chapitre de cette première partie, **chapitre 4**, fait l'objet d'une brève description des deux codes numériques 3D utilisés dans ce manuscrit : le code CTM POLAIR3D et le code CFD Mercure_Saturne, dont le couplage avec MAM représentait l'un des objectifs de cette thèse.

La seconde partie porte sur la modélisation des aérosols à l'échelle locale à proprement parler. Le **chapitre 5** détaille les connaissances sur les émissions par le trafic. De fortes incertitudes portent sur les émissions de suies, d'acide sulfurique, mais surtout des espèces organiques. En effet, seules les espèces organiques volatiles sont considérées dans la majorité des jeux d'émission. Des hypothèses sont donc formulées pour prendre en compte l'émission d'espèces organiques plus lourdes, susceptibles de passer en phase particulaire. Le **chapitre 6** vise à analyser le potentiel du code CTM POLAIR3D à reproduire qualitativement la formation de la distribution en nombre d'aérosols dans un domaine allant jusqu'à 350 mètres en bordure d'une route. Dans le **chapitre 7**, on s'intéresse de plus près aux premiers mètres dans le panache d'échappement d'un véhicule. Pour ce faire, on simule la formation d'une distribution d'aérosols dans les 10 premiers mètres du panache d'échappement d'un véhicule, à l'aide du code CFD Mercure_Saturne. Dans le dernier chapitre de cette partie, **chapitre 8**, on reprend les

résultats à 10 mètres dans le panache d'échappement, obtenus dans le chapitre précédent, afin de générer des émissions. Le domaine correspond une nouvelle fois à un bord de route mais les simulations sont menées avec Mercure_Saturne. L'objectif est de décrire le vieillissement d'une distribution d'aérosols mais aussi de comparer qualitativement les résultats à ceux obtenus au chapitre 6.

Enfin, la thèse se termine par les conclusions générales de ce travail ainsi que les perspectives de recherche envisagées.

Première partie

Modélisation des aérosols

Chapitre 2

Dynamique des aérosols et modélisation

Résumé

Ce chapitre introduit la dynamique des aérosols. L'équation générale de la dynamique des aérosols (GDE) est présentée. En particulier, les modélisations des processus microphysiques de coagulation (brownienne), de condensation/évaporation et de nucléation (binaire ou ternaire) sont détaillées. Une description de la thermodynamique des aérosols qui pilote le transfert de masse entre phases (gazeuse et aérosol) est ensuite donnée. Phase inorganique et organique sont traitées séparément. Les modèles ISOR-ROPIA, pour la phase inorganique, et SORGAM, pour la phase organique, sont exposés. Enfin, ce chapitre se termine par un rapide aperçu des différentes approches numériques pour la modélisation des aérosols avec en particulier une mise en regard d'une discrétisation de la distribution d'aérosols en sections et d'une discrétisation modale.

2.1 Equation générale de la dynamique des aérosols

Une distribution d'aérosols est décrite par sa granulométrie, c'est-à-dire la répartition en classes de tailles des particules, et sa composition chimique. Différents processus microphysiques peuvent agir pour faire évoluer cette distribution. Ces processus sont des fonctions directes ou indirectes, non linéaires en général, du diamètre des particules. La figure 2.1 donne une idée du spectre de taille balayé par les aérosols et des processus à prendre en compte. Les aérosols apparaissent dans l'atmosphère soit par une émission

directe, soit par nucléation de gaz. Pour fixer les idées, le diamètre moyen des particules nucléées est de 1 nm. En dessous de ce diamètre, on considère qu'il n'y a plus d'aérosol mais des molécules de gaz. Au-dessus de $10 \mu\text{m}$, les particules peuvent être activées pour devenir des gouttes de nuage. Une fois en suspension dans l'atmosphère, les aérosols peuvent en disparaître soit par dépôt sec, soit par lessivage par les gouttes de pluie.

Une distribution d'aérosols est en général représentée numériquement par une densité de concentrations $v \mapsto n(v, \vec{x}, t)$ telle que $n(v, \vec{x}, t)dv$ soit la concentration en nombre (par mètre cube d'air) d'aérosols dont le volume est compris entre v et $v+dv$ au point \vec{x} de l'atmosphère et à l'instant t . Cette densité numérique s'exprime donc en $\#\text{aérosols} \cdot \mu\text{m}^{-3} \cdot \text{m}^{-3}$. Dans ce qui suit, la dimension \vec{x} de l'atmosphère sera omise afin d'alléger les notations.

La densité numérique définie précédemment implique que pour un diamètre donné (ou un volume donné), toutes les particules ont une composition chimique identique. C'est l'hypothèse de mélange interne. Pour certaines applications, il peut être intéressant de définir une densité numérique sous la forme $v \mapsto n(v_1, \dots, v_{n_{esp}}, \vec{x}, t)$ pour laquelle des aérosols de même diamètre peuvent avoir des compositions chimiques différentes. C'est l'hypothèse de mélange externe. Néanmoins, en raison du surcroît de complexité que cela apporte, la plupart des modèles d'aérosols en restent à l'hypothèse de mélange interne. C'est l'hypothèse qui sera retenue dans tout ce qui suit.

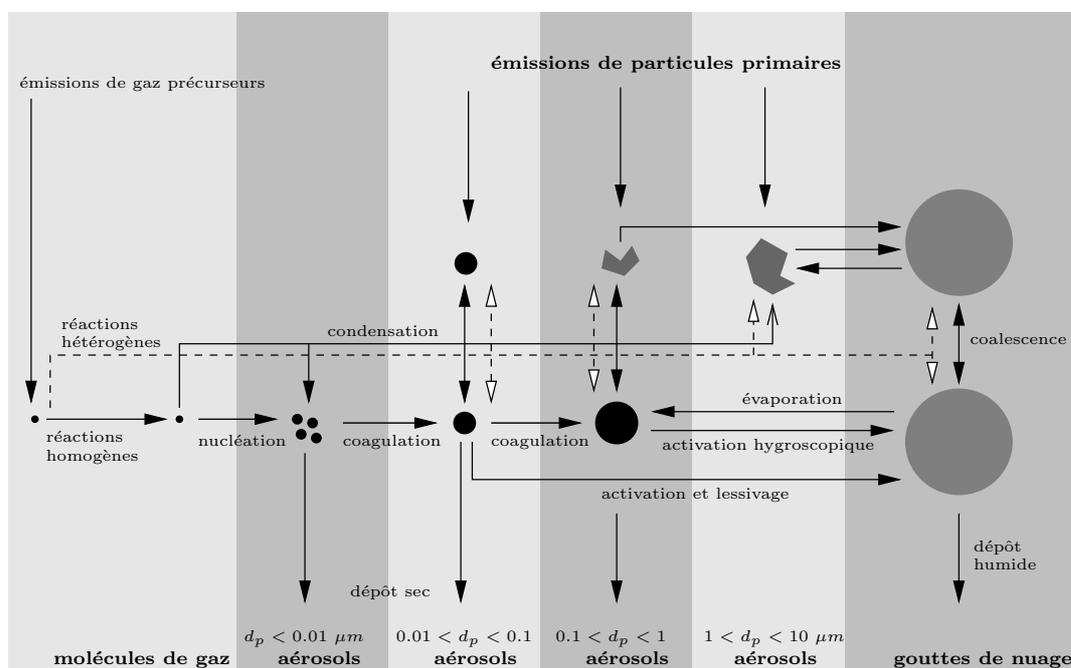


FIG. 2.1 – Processus pilotant la dynamique des aérosols (figure adaptée de Raes et al. [2000]).

L'évolution d'une distribution d'aérosol est décrite par l'équation générale de la dynamique des aérosols (GDE, General Dynamic Equation, en anglais) :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{adv} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{diff} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{coag} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{cond} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{nucl} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{emi} \quad (2.1)$$

où $n(v, t)dv$ est le nombre d'aérosols dont le volume est compris entre v et $v + dv$. Le terme d'advection $\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{adv} = -\nabla \cdot \vec{V}n(v, t)$ représente le transport par le vent \vec{V} . Le terme de diffusion est $\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{diff} = \nabla D(v)\nabla n(v)$ où D est le coefficient de diffusion. Le terme de coagulation $\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{coag}$ est égal à :

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{coag} = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(v', v - v')n(v)n(v - v')dv' - \int_0^\infty \beta(v, v')n(v)n(v')dv' \quad (2.2)$$

où $\beta(v, v') = \beta(v', v)$ est le coefficient de coagulation brownienne entre particules de volume v et v' . Le terme de condensation/évaporation est :

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{cond} = -\frac{\partial(I_v n)}{\partial v} \quad (2.3)$$

où $I_v(v, t)$ est le taux de variation du volume total d'une particule de volume v résultant du processus de condensation/évaporation (I_v est positif en cas de condensation et négatif en cas d'évaporation). Le terme $\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{nucl} + \left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_{emi}$ représente les processus de nucléation et d'émission.

2.1.1 Coagulation

Les particules en suspension dans l'atmosphère peuvent entrer en collision sous l'action de diverses forces : le mouvement Brownien (agitation thermique des aérosols), les forces de Van der Waals (faibles attractions dipôle - dipôle formés momentanément à partir de molécules non polarisées et non chargées) ou des forces hydrodynamiques (une particule en mouvement dans un fluide induit des gradients de vitesse dans le fluide et influence ainsi le mouvement d'autres particules à son voisinage) par exemple. En pratique, la coagulation Brownienne est le responsable quasiment exclusif de la coagulation des aérosols. Il est donc le seul processus à rendre compte de la coagulation dans la très grande majorité des modèles d'aérosols. Pour simplifier les expressions analytiques des noyaux de coagulation, on travaille dans cette section avec le diamètre d_p de l'aérosol comme variable de taille. La relation avec la masse humide (la masse sèche plus la masse d'eau contenue dans l'aérosol) est directe via :

$$m_{wet} = \pi \frac{d_p^2}{6} \rho_p \quad (2.4)$$

avec ρ_p la densité de l'aérosol (recalculée en fonction de la composition chimique ou supposée fixée).

On note K_{12} le noyau de coagulation entre les aérosols de tailles d_{p_1} et d_{p_2} . Pour une agitation brownienne, on distingue plusieurs régimes.

Régime continu

Si d_{p_1} et $d_{p_2} \gg \lambda_{\text{air}}$, on a alors :

$$K_{12} = 2\pi(D_1 + D_2)(d_{p_1} + d_{p_2}) \quad (2.5)$$

avec D_1 et D_2 les coefficients de diffusion dans l'air, respectivement des aérosols de diamètres d_{p_1} et d_{p_2} :

$$D_i = \frac{k_b T}{3\pi\mu_{\text{air}}d_{p_i}} \quad (2.6)$$

avec k_b la constante de Boltzmann constant et μ_{air} la viscosité dynamique de l'air.

Régime moléculaire libre

Si d_{p_1} et $d_{p_2} \ll \lambda_{\text{air}}$, le noyau de coagulation est donné par :

$$K_{12} = \frac{\pi}{4}(d_{p_1} + d_{p_2})^2(\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2)^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

m_i et \bar{c}_i désignent respectivement la masse de l'aérosol i et sa vitesse quadratique moyenne, donnée par :

$$\bar{c}_i = \left(\frac{8k_b T}{\pi m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

Régime de transition

Si d_{p_1} et $d_{p_2} \sim \lambda_{\text{air}}$, on corrige le noyau de coagulation du régime continu par un coefficient β (Fuchs [1964]) :

$$\beta = \frac{d_{p_1} + d_{p_2}}{d_{p_1} + d_{p_2} + 2(g_1^2 + g_2^2)^{\frac{1}{2}}} + \frac{8(D_1 + D_2)}{(\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2)^{\frac{1}{2}}(d_{p_1} + d_{p_2})} \quad (2.9)$$

avec

$$g_i = \frac{1}{3d_{p_i}l_i} \left[(d_{p_i} + l_i)^3 - (d_{p_i}^2 + l_i^2)^{\frac{3}{2}} \right] - d_{p_i}, \quad l_i = \frac{8D_i}{\pi\bar{c}_i} \quad (2.10)$$

Le coefficient de diffusion dans l'air est également corrigé :

$$D_i \rightarrow D_i \frac{5 + 4K_{n_i} + 6K_{n_i}^2 + 18K_{n_i}^3}{5 - K_{n_i} + (8 + \pi)K_{n_i}^2}, \quad K_{n_i} = \frac{2\lambda_{\text{air}}}{d_{p_i}} \quad (2.11)$$

2.1.2 Condensation

Le flux de condensation est piloté par la différence entre les concentrations gazeuses loin de l'aérosol et celles à la surface de l'aérosol (supposées être à l'équilibre thermodynamique, dit alors *local*, avec la composition interne). Des composés gazeux de faible pression de vapeur saturante peuvent donc se condenser sur l'aérosol (lorsque la différence est positive) ou bien des composés condensés peuvent évaporer de la surface de l'aérosol (lorsque la différence est négative).

Le transfert de masse entre phases (condensation/évaporation) est donc tributaire de l'évaluation des concentrations à l'équilibre thermodynamique local. Cette estimation est présentée dans la section suivante (2.2).

Expression du flux de masse

Le flux de masse I_{v_s} d'une espèce X_s est modélisé selon :

$$I_{v_s} = \underbrace{2\pi D_s^g d_p f(K_{n_s}, \alpha_s)}_{\text{noyau de condensation}} \left(c_s - c_s^{surf}(d_p, t) \right) \quad (2.12)$$

D_s^g et c_s sont respectivement le coefficient de diffusion dans l'air et la concentration de l'espèce gazeuse (volatile) X_s .

La concentration c_s^{surf} est celle du gaz à la surface de l'aérosol, supposée être à un équilibre thermodynamique *local* avec la composition interne de l'aérosol :

$$c_s^{surf}(d_p, t) = \eta(d_p) c_s^{eq}(m_1, \dots, m_{n_e}, RH, T) \quad (2.13)$$

$\eta(d_p)$ est un coefficient correctif lié à l'effet Kelvin (effet de courbure), donné par :

$$\eta(d_p) = \exp\left(\frac{4\sigma v_p}{R_g T d_p}\right) \quad (2.14)$$

avec σ la tension de surface et R_g la constante universelle des gaz. L'évaluation de la concentration à l'équilibre thermodynamique c_s^{eq} est donc un point crucial de l'évaluation du flux de masse. Ceci est abordé dans la section 2.2.

La figure 2.2 représente l'évolution de ce coefficient Kelvin en fonction du diamètre humide des particules et à différentes températures pour respectivement les espèces inorganiques NH_3 , NO_3 et HCl ainsi que pour la classe d'aérosols organiques secondaires anthropiques ARO1. La dépendance de ce coefficient à la température est faible. En revanche, ce coefficient est fortement dépendant du diamètre humide des particules. Il est très important pour les particules de l'ordre du nanomètre, puis décroît exponentiellement vers 1 le diamètre augmentant. Ceci a pour effet de bloquer la condensation sur

les particules nanométriques sauf à proximité d'une forte source d'émission gazeuse de l'espèce considérée ou bien si l'espèce est extrêmement peu volatile. L'acide sulfurique par exemple a une pression de vapeur saturante extrêmement faible, c'est-à-dire une concentration gazeuse à l'équilibre thermodynamique voisine de zéro. L'effet Kelvin est donc négligeable sur cette espèce (on ne l'évalue donc pas).

La fonction f est la fonction de Fuchs-Sutugin et décrit les effets non-continus (Dahneke [1983]). Elle dépend du nombre de Knudsen de l'espèce X_s , K_{n_s} , et du coefficient d'accommodation α_s :

$$f(K_{n_s}, \alpha_s) = \frac{1 + K_{n_s}}{1 + 2K_{n_s}(1 + K_{n_s})/\alpha_s}, \quad K_{n_s} = \frac{2\lambda_s}{d_p} \quad (2.15)$$

avec λ_s le libre parcours moyen du gaz X_s dans l'air.

Pour des valeurs élevées de K_{n_s} , f est proche de $\frac{\alpha_s}{2K_{n_s}}$, ce qui conduit à l'expression suivante du flux de masse dans le cas du régime moléculaire libre :

$$I_{v_s} = \alpha_s \frac{\bar{c}_s}{4} \pi d_p^2 \left(c_s - c_s^{surf}(d_p) \right) \quad (2.16)$$

avec \bar{c}_s la vitesse quadratique moyenne de l'espèce gazeuse X_s dans l'air, qui vérifie :

$$D_s^g = \frac{\lambda_s \bar{c}_s}{2} \quad (2.17)$$

2.1.3 Nucléation

La nucléation est à l'origine de la formation de nanoparticules : des molécules de gaz s'aggrègent donnant naissance à des agrégats thermodynamiquement stables. En pratique, les paramétrisations les plus répandues concernent la formation de nanoparticules à partir du mélange binaire $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (voir Kulmala et al. [1998] et Vehkamäki et al. [2002]) ou à partir du mélange ternaire $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$ (voir Napari et al. [2002]). Par abus de langage, on parle classiquement de nucléation binaire (respectivement ternaire) pour désigner la nucléation du mélange binaire $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (respectivement du mélange ternaire $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$). Ces paramétrisations dépendent fortement des conditions thermodynamiques ambiantes (température et humidité relative). Les paramétrisations binaires de Kulmala et de Vehkamäki ainsi que la paramétrisation ternaire de Napari sont détaillées ci-dessous :

Paramétrisation de Kulmala

Dans la paramétrisation de Kulmala (Kulmala et al. [1998]), J s'écrit

$$J = \exp(\chi) \quad (2.18)$$

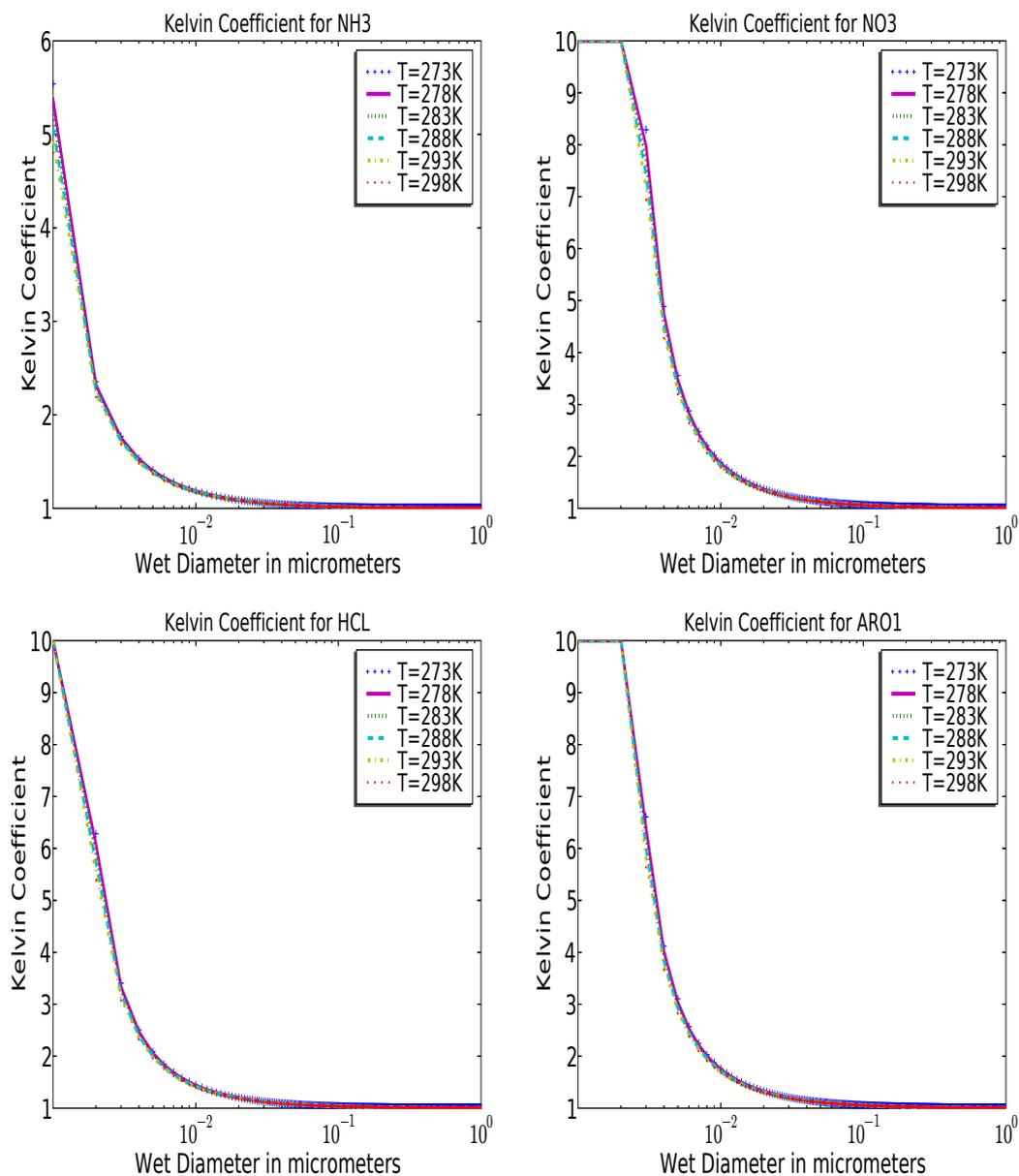


FIG. 2.2 – Coefficient Kelvin en fonction du diamètre humide des aérosols, à différentes températures pour trois espèces inorganiques (NH_3 , NO_3 et HCl) et une classe d'espèce organique semi-volatile (ARO_1). La densité moyenne de l'aérosol est prise à $1.4 \times 10^{-6} \mu\text{g} \cdot \mu\text{m}^{-3}$.

avec

$$\begin{aligned} \chi = & 25.1289.N_{sulf} - 4890.8 \frac{N_{sulf}}{T} - 2.2479.\delta.N_{sulf}.RH \\ & - \frac{1743.3}{T} + 7643.4 \frac{x_{al}}{T} - 1.9712 \frac{\delta.x_{al}}{RH} \end{aligned} \quad (2.19)$$

où :

$$\begin{aligned} N_{sulf} &= \ln \frac{c_{H_2SO_4}}{(c_{H_2SO_4})_c} \\ N_{a,c} &= \exp(-14.5125 + 0.1335T - 10.5462RH + 1958.4 \frac{RH}{T}) \\ x_{al} &= 1.2233 - 0.0154 \frac{RA}{RA + RH} + 0.0102 \ln(c_{H_2SO_4}) \\ &\quad - 0.0415 \ln(N_{wv}) + 0.0016T \\ \delta &= 1 + \frac{T - 273.15}{273.15} \end{aligned} \quad (2.20)$$

avec N_{wv} la concentration en eau et RA l'acidité relative. $(c_{H_2SO_4})_c$ est une concentration critique.

Paramétrisation de Vehkamaki

La paramétrisation de Vehkamaki est une extension de celle de Kulmala et al. [1998]. La fraction molaire d'acide sulfurique x_* dans le cluster formé par la nucléation est d'abord calculée en fonction de la température T , de l'humidité relative RH et de la concentration totale d'acide sulfurique gazeux H_2SO_4 en cm^{-3} (équation (11) de Vehkamaki et al. [2002]) :

$$\begin{aligned} x^* = & 0.740997 - 0.00266379 T \\ & - 0.00349998 \ln(c_{H_2SO_4}) + 0.0000504022 T \ln(c_{H_2SO_4}) \\ & + 0.00201048 \ln\left(\frac{RH}{100}\right) - 0.000183289 T \ln\left(\frac{RH}{100}\right) \\ & + 0.00157407 \left[\ln\left(\frac{RH}{100}\right)\right]^2 - 0.0000179059 T \left[\ln\left(\frac{RH}{100}\right)\right]^2 \\ & + 0.000184403 \left[\ln\left(\frac{RH}{100}\right)\right]^3 - 1.50345 \cdot 10^{-6} T \left[\ln\left(\frac{RH}{100}\right)\right]^3. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Le taux de nucléation J en $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ et le nombre total de molécules N_{tot} dans le cluster sont alors calculés (équations (12) et (13) de Vehkamaki et al. [2002]) selon :

$$\begin{aligned}
J = & \exp \left\{ a(T, x^*) + b(T, x^*) \ln \left(\frac{RH}{100} \right) \right. \\
& + c(T, x^*) \left[\ln \left(\frac{RH}{100} \right) \right]^2 + d(T, x^*) \left[\ln \left(\frac{RH}{100} \right) \right]^3 \\
& + e(T, x^*) \ln(c_{\text{H}_2\text{SO}_4}) + f(T, x^*) \ln \left(\frac{RH}{100} \right) \ln(c_{\text{H}_2\text{SO}_4}) \\
& + g(T, x^*) \left[\ln \left(\frac{RH}{100} \right) \right]^2 \ln(c_{\text{H}_2\text{SO}_4}) + h(T, x^*) \left[\ln(c_{\text{H}_2\text{SO}_4}) \right]^2 \\
& \left. + i(T, x^*) \ln \left(\frac{RH}{100} \right) \left[\ln(c_{\text{H}_2\text{SO}_4}) \right]^2 + j(T, x^*) \left[\ln(c_{\text{H}_2\text{SO}_4}) \right]^3 \right\} \quad (2.22)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
N_{tot} = & \exp \left\{ A(T, x^*) + B(T, x^*) \ln \left(\frac{RH}{100} \right) \right. \\
& + C(T, x^*) \left[\ln \left(\frac{RH}{100} \right) \right]^2 + D(T, x^*) \left[\ln \left(\frac{RH}{100} \right) \right]^3 \\
& + E(T, x^*) \ln(c_{\text{H}_2\text{SO}_4}) + F(T, x^*) \ln \left(\frac{RH}{100} \right) \ln(c_{\text{H}_2\text{SO}_4}) \\
& + G(T, x^*) \left[\ln \left(\frac{RH}{100} \right) \right]^2 \ln(c_{\text{H}_2\text{SO}_4}) + H(T, x^*) \left[\ln(c_{\text{H}_2\text{SO}_4}) \right]^2 \\
& \left. + I(T, x^*) \ln \left(\frac{RH}{100} \right) \left[\ln(c_{\text{H}_2\text{SO}_4}) \right]^2 + J(T, x^*) \left[\ln(c_{\text{H}_2\text{SO}_4}) \right]^3 \right\} \quad (2.23)
\end{aligned}$$

où les coefficients $a(T, x^*) \dots i(T, x^*)$ et $A(T, x^*) \dots J(T, x^*)$ sont donnés dans Vehkamaki et al. [2002]. La nucléation ne se produit qu'à partir d'une concentration limite $(c_{\text{H}_2\text{SO}_4})_c$ d'acide sulfurique, qui dépend de l'humidité relative et de la température via :

$$\begin{aligned}
(c_{\text{H}_2\text{SO}_4})_c = & \exp \left[-279.243 + 117.344 \frac{RH}{100} \right. \\
& + \frac{22700.9}{T} - \frac{1088.64}{T} \frac{RH}{100} + 1.14436T - 0.0302331 \frac{RH}{100} T \\
& - 0.00130254T^2 - 6.38697 \log \left(\frac{RH}{100} \right) + 854.98 \log \left(\frac{RH}{100} \right) T \\
& \left. + 0.00879662T \log \left(\frac{RH}{100} \right) \right] \quad (2.24)
\end{aligned}$$

Paramétrisation de Napari

La paramétrisation de Napari modélise la nucléation ternaire de l'acide sulfurique, de l'ammoniaque et de l'eau Napari et al. [2002].

Le taux de nucléation ternaire J en $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ dépend alors également de ζ le rapport de mélange de NH_3 en ppt, en sus de T , RH et $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$:

$$\begin{aligned}
\ln J = & -84.7551 + \frac{f_1(T)}{\ln c_{\text{H}_2\text{SO}_4}} + f_2(T) \ln c_{\text{H}_2\text{SO}_4} + f_3(T) \ln^2 c_{\text{H}_2\text{SO}_4} + f_4(T) \ln \zeta \\
& + f_5(T) \ln^2 \zeta + f_6(T) \text{RH} + f_7(T) \ln \text{RH} + f_8(T) \frac{\ln \zeta}{\ln c_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \\
& + f_9(T) \ln \zeta \ln c_{\text{H}_2\text{SO}_4} + f_{10}(T) \text{RH} \ln c_{\text{H}_2\text{SO}_4} + f_{11}(T) \frac{\text{RH}}{\ln c_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \\
& + f_{12}(T) \text{RH} \ln \zeta + f_{13}(T) \frac{\ln \text{RH}}{\ln c_{\text{H}_2\text{SO}_4}} + f_{14}(T) \ln \text{RH} \ln \zeta \\
& + f_{15}(T) \frac{\ln^2 \zeta}{\ln c_{\text{H}_2\text{SO}_4}} + f_{16}(T) \ln c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \ln^2 \zeta + f_{17}(T) \ln^2 c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \ln \zeta \\
& + f_{18}(T) \text{RH} \ln^2 \zeta + f_{19}(T) \frac{\text{RH} \ln \zeta}{\ln c_{\text{H}_2\text{SO}_4}} + f_{20}(T) \ln^2 c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \ln^2 \zeta \quad (2.25)
\end{aligned}$$

où chaque fonction $f_i(T)$ est un polynôme du troisième ordre

$$f_i(T) = a_{i0} + a_{i1}T + a_{i2}T^2 + a_{i3}T^3. \quad (2.26)$$

Les coefficients a_{ij} sont listés dans le Tableau 1 de Napari et al. [2002].

Les approximations pour le nombre de particules n_i^* de chaque espèce dans le cluster sont :

$$\begin{aligned}
n_{\text{H}_2\text{SO}_4}^* = & 38.1645 + 0.774106 \ln J + 0.00298879 \ln^2 J \\
& - 0.357605T - 0.00366358T \ln J + 0.0008553T^2 \quad (2.27)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
n_{\text{NH}_3}^* = & 26.8982 + 0.682905 \ln J + 0.00357521 \ln^2 J \\
& - 0.265748T - 0.00341895T \ln J + 0.000673454T^2. \quad (2.28)
\end{aligned}$$

Les limites de validité de la paramétrisation sont typiquement $T \in [240-300] \text{ K}$, $\text{RH} \in [0.05-0.95]$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \in [10^4-10^9] \text{ cm}^{-3}$, $\zeta \in [0.1-100] \text{ ppt}$, et $J \in [10^{-5}-10^6] \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.2 Thermodynamique des aérosols

La résolution des équilibres thermodynamiques est un point clé du transfert entre phases. C'est aussi l'un des processus les plus coûteux numériquement à résoudre dans un modèle d'aérosol. Dans un premier temps, nous rappelons, à l'attention principalement du lecteur non initié, quelques fondements théoriques de la thermodynamique permettant de décrire les équilibres chimiques (voir aussi Seinfeld and Pandis [1998]).

Deux modèles sont ensuite présentés : le modèle ISORROPIA pour la phase inorganique (voir Nenes et al. [1998]) et le modèle SORGAM pour la phase organique (voir

Schell et al. [2001]). Ces modélisations ne permettent pas de prendre en compte le mélange entre phases organique et inorganique. En particulier, le contenu en eau liquide est évalué à partir de la phase inorganique seule. Ceci est une limitation importante du modèle puisque cela revient à négliger l'impact des espèces organiques secondaires hydrophiles alors même que leur rôle commence à être mis en évidence dans des études récentes. En particulier, le lecteur intéressé pourra se référer à Griffin et al. [2002b] et Pun et al. [2002] pour le développement d'un modèle d'aérosols organiques secondaires différenciant les espèces organiques hydrophiles et hydrophobes (donc prenant en compte l'influence de la phase organique sur le contenu en eau liquide de l'aérosol) ainsi que pour le nouveau mécanisme chimique associé. Dans Griffin et al. [2002a], les auteurs présentent une application dans le bassin de la côte sud de la Californie.

2.2.1 Rappels fondamentaux sur la thermodynamique

L'énergie interne

Soit une petite parcelle d'air. En considérant qu'elle constitue un système fermé (pas d'échange de masse avec l'extérieur), le premier principe de la thermodynamique donne :

$$dU = dQ + dW$$

où dU est la variation d'énergie interne, dQ est la quantité infinitésimale de chaleur absorbée par le système et $dW = -pdV$ est la quantité infinitésimale de travail effectué avec p la pression du système et dV sa variation infinitésimale de volume.

D'après la seconde loi de la thermodynamique, la chaleur ajoutée à un système pendant un processus réversible (c'est-à-dire un processus par lequel le système passe infiniment lentement d'un état d'équilibre au suivant) est donnée par :

$$dQ_{rev} = TdS$$

où T est la température exprimée en Kelvin et dS la variation infinitésimale d'entropie (qui qualifie le niveau de désordre du système).

Finalement pour un système fermé :

$$dU = TdS - pdV$$

Pour un système ouvert, l'énergie interne dépend, en plus de S et V , du nombre de moles des espèces qui composent le système, n_s :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_s} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_s} dV + \sum_s \left(\frac{\partial U}{\partial n_s} \right)_{S, V, n_j} dn_s$$

Nous pouvons alors donner les définitions thermodynamiques de la température, de la pression et du potentiel chimique de l'espèce X_s , μ_s :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_s} ; -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_s} ; \mu_s = \left(\frac{\partial U}{\partial n_s} \right)_{S, V, n_j}$$

La variation d'énergie interne peut alors s'exprimer :

$$dU = TdS - pdV + \sum_s \mu_s dn_s$$

Une différence de température a tendance à provoquer un transfert de chaleur d'un corps à un autre, une différence de pression a tendance à entraîner une mise en mouvement alors qu'une différence de potentiel chimique a tendance à activer des réactions chimiques ou un transfert de masse entre phases.

L'énergie libre de Gibbs

L'énergie libre de Gibbs est définie par :

$$G = U + pV - TS$$

En différenciant, on obtient :

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

et finalement :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_s \mu_s dn_s$$

On peut alors proposer une définition alternative du potentiel chimique :

$$\mu_s = \left(\frac{\partial G}{\partial n_s} \right)_{T, p, n_j}$$

En supposant que le système grossit m fois à température, pression et proportion entre espèces constantes, la variation de l'énergie libre de Gibbs est :

$$\Delta G = \underbrace{mG}_{final} - \underbrace{G}_{initial} = \sum_s \mu_s \Delta n_s$$

soit :

$$G = \sum_s \mu_s n_s$$

En différenciant, on obtient :

$$dG = \sum_s \mu_s dn_s + \sum_s n_s d\mu_s$$

Il en découle l'équation de Gibbs-Duhem :

$$-SdT + Vdp = \sum_s n_s d\mu_s$$

Si la température et la pression varient alors les potentiels chimiques des espèces X_s changent.

Les conditions d'un équilibre chimique

Le second principe de la thermodynamique nous dit que l'entropie d'un système adiabatique ($dQ=0$) augmente pour un processus irréversible et reste constante pour un processus réversible : $dS \geq 0$

Pour un système à température et pression constantes, on peut montrer que ce principe équivaut à : $dG \leq 0$. La condition d'équilibre s'écrit $dG = 0$. En utilisant la relation $G = \sum_s \mu_s n_s$ et en considérant les réactions $\sum_s \nu_{sj} A_s = 0$ (exprimées sous forme mathématique), la condition d'équilibre s'écrit :

$$\sum_s \nu_{sj} \mu_s = 0; \quad j = 1, \dots, N_{esp}$$

La détermination de la composition chimique d'un équilibre nécessite la détermination des potentiels chimiques de toutes les espèces comme fonction des concentrations, température et pression.

Les potentiels chimiques

Gaz parfait seul

$$\mu(T, p) = \mu^\circ(T, 1atm) + RT \ln\left(\frac{p}{1atm}\right)$$

donc $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p}$. Or : $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ et $G = n\mu$. On retrouve alors l'équation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT$.

On peut caractériser la déviation par rapport au comportement d'un gaz idéal grâce au facteur : $C = \frac{pV}{nRT}$. Pour l'air sec et la vapeur d'eau avec des températures et des pressions correspondant aux valeurs atmosphériques, on a : $0.998 < C < 1$. Ce qui fait que considérer l'air sec et la vapeur d'eau comme des gaz parfaits mène à faire une erreur inférieure à 0.2% Seinfeld and Pandis [1998]).

Mélange de gaz parfaits

$$\mu_s = \mu_s^\circ(T) + RT \ln p + RT \ln y_s$$

où y_s représente la fraction molaire du constituant X_s et p est la pression totale du mélange. On définit la pression partielle du constituant X_s par : $p_s = y_s p$. Et finalement :

$$\mu_s = \mu_s^\circ(T) + RT \ln p_s$$

Cette expression est équivalente à : $p_s V = n_s RT$.

L'atmosphère peut être traitée comme un mélange idéal de gaz parfaits avec une erreur négligeable.

Potentiels chimiques de solutions

Les aérosols atmosphériques sont, à des humidités relatives élevées, des solutions aqueuses d'espèces comme les sulfates, les nitrates, l'ammoniaque, le sodium et les chlorates.

- Solution idéale : le potentiel chimique de chaque espèce est une fonction linéaire du logarithme de sa fraction molaire aqueuse x_s

$$\mu_s = \mu_s^*(T, p) + RT \ln x_s$$

Une solution devient idéale lorsqu'elle devient de plus en plus diluée dans un composant (le solvant).

- Solution non-idéale : les aérosols atmosphériques sont souvent des solutions aqueuses concentrées qui dévient significativement de l'idéalité. Cette déviation est habituellement décrite en introduisant le coefficient d'activité γ_s

$$\mu_s = \mu_s^*(T, p) + RT \ln (\gamma_s x_s)$$

L'activité d'un composant est définie par $\alpha_s = \gamma_s x_s$:

$$\mu_s = \mu_s^*(T, p) + RT \ln (\alpha_s)$$

En pratique, la quantité d'une espèce dans une solution est souvent caractérisée par sa molalité, m_s , plutôt que par sa fraction molaire :

$$m_i = \frac{n_i}{0.018 n_w} \text{ en moles de } i \text{ par kg d'eau}$$

où n_i est le nombre de moles de l'espèce i , n_w est le nombre de moles d'eau et $0.018 \text{ kg.mol}^{-1}$ est la masse molaire de l'eau. On peut alors donner une autre expression du potentiel chimique en fonction de la molalité du constituant :

$$\mu_s = \mu_s^\diamond + RT \ln (\gamma_s m_s)$$

– Solides purs ($x_s = 1$)

$$\mu = \mu_s^*(T, p)$$

Les constantes d'équilibre

Considérons la réaction générale : $\sum_s \nu_s M_s = 0$. La condition d'équilibre s'écrit $\sum_s \nu_s \mu_s = 0$ et on a $\mu_s = \mu_s^*(T, p) + RT \ln \alpha_s$, soit :

$$\sum_s \nu_s (\mu_s^\circ + RT \ln \alpha_s) = 0$$

Finalement on définit la constante d'équilibre, K_s , telle que :

$$\prod_s \alpha_s^{\nu_s} = K_s \text{ et}$$

$$K_s = \exp\left(-\frac{1}{RT} \sum_s \nu_s \mu_s^\circ\right)$$

Le contenu en eau liquide des aérosols.

Pour des humidités relatives très faibles, les aérosols atmosphériques contenant des sels inorganiques sont solides. Ils le restent jusqu'à ce que l'humidité relative atteigne l'humidité relative de déliquescence (DRH). Là, les aérosols absorbent spontanément de l'eau produisant une solution aqueuse saturée. Si l'humidité relative augmente, les particules absorbent de l'eau et si elle diminue sur les particules humides alors l'eau s'évapore. Quand l'humidité relative rediminue, les particules humides ne cristallisent pas lorsqu'elle atteint DRH mais à une humidité relative plus basse (la solution restant supersaturée jusqu'à celle-ci).

2.2.2 Modèle pour la phase inorganique

ISORROPIA (voir Nenes et al. [1998]) permet de modéliser la répartition des espèces inorganiques dans les aérosols. Les espèces prises en compte sont le sodium, l'ammoniaque, les chlorates, les sulfates, les nitrates et l'eau. Une hypothèse importante du modèle est que les espèces volatiles dans les phases gazeuse et aérosol sont en équilibre chimique. Les entrées du modèle sont :

- les concentrations totales de Na, NH₃, HNO₃, HCl and H₂SO₄
- l'humidité relative ambiante
- la température

Les espèces possibles pour chaque phase sont détaillées ci-dessous :

- Phase gazeuse : NH_3 , HNO_3 , HCl , H_2O
- Phase liquide : NH_4^+ , Na^+ , H^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , OH^- , H_2O
- Phase solide : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , NaCl , NaNO_3 , NaHSO_4 , Na_2SO_4

Quinze réactions d'équilibre sont associées à ces espèces.

Cependant, l'acide sulfurique ayant une pression de vapeur très faible, on peut supposer raisonnablement qu'il réside uniquement dans la phase aérosol. La même hypothèse peut être faite pour le sodium. On peut donc espérer diminuer le nombre de réactions à prendre en compte en analysant a priori les quantités des espèces en présence. En effet, les sulfates peuvent être partiellement ou totalement neutralisés suivant la quantité de sodium et d'ammoniaque. L'acide sulfurique quant à lui peut être neutralisé par le sodium. Deux ratios sont alors définis :

$$R_{\text{SO}_4} = \frac{[\text{Na}^+] + [\text{NH}_4^+]}{[\text{SO}_4^{2-}]} ; R_{\text{Na}} = \frac{[\text{Na}^+]}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

Quatre cas sont alors distingués en fonction des valeurs de ces ratios :

- $R_{\text{SO}_4} < 1$: les sulfates sont en abondance et une partie est sous forme d'acide sulfurique libre. Dans ce cas, il y a toujours une phase liquide parce que l'acide sulfurique est extrêmement hygroscopique.
- $1 \leq R_{\text{SO}_4} < 2$: il y a assez d'ammoniaque et de sodium pour neutraliser partiellement les sulfates. Ces derniers forment un mélange de bisulfates et de sulfates dont la composition est déterminée par les équilibres thermodynamiques.
- $R_{\text{SO}_4} \geq 2$ et $R_{\text{Na}} < 2$: il y a assez d'ammoniaque et de sodium pour neutraliser complètement les sulfates mais le sodium ne peut le faire seul. L'excédent d'ammoniaque peut réagir avec les autres espèces (HNO_3 , HCl) pour former des sels volatiles.
- $R_{\text{SO}_4} \geq 2$ et $R_{\text{Na}} > 2$: il y a assez de sodium pour neutraliser complètement les sulfates. L'ammoniaque et l'excès de sodium peuvent réagir avec les autres espèces gazeuses (HNO_3 , HCl) pour former des sels, alors qu'on ne forme pas de sulfate d'ammonium.

Suivant les cas, des équilibres thermodynamiques sont éliminés, un des objectifs principaux d'ISORROPIA étant de réduire le coût calcul pour une utilisation dans des codes 3D. Des sous-domaines sont ainsi créés à l'intérieur desquels les équations non linéaires sont ordonnées et pour lesquelles des solutions analytiques sont exhibées aussi souvent que possible.

Pour les autres, l'équation

$$\prod_j a_j^{\nu_{js}} = K_s(T)$$

permet de déterminer les concentrations à l'équilibre de toutes les espèces, la constante d'équilibre $K_s(T)$ étant déterminée en fonction de la température à partir de l'équation

de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K(T)}{dt} = \frac{\Delta H^\circ(T)}{RT^2}$$

En notant que pour une faible variation de température, on peut faire l'approximation :

$$\Delta H^\circ(T) = \Delta H^\circ(T_0) + \Delta C_p^\circ(T - T_0)$$

on obtient :

$$K(T) = K_0 \exp \left[-\frac{\Delta H_0(T_0)}{RT_0} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \left(1 + \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) - \frac{T_0}{T} \right) \right]$$

En raison de la grande quantité de vapeur d'eau dans l'atmosphère, on peut supposer que l'humidité relative ambiante n'est pas influencée par la déliquescence des aérosols :

$$a_w = RH$$

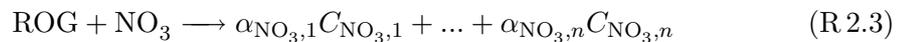
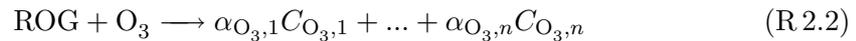
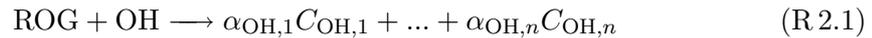
On calcule le contenu en eau des aérosols à partir de la corrélation Zdanovskii-Stokes-Robinson (ZSR) :

$$W = \sum_s \frac{M_s}{m_{0s}(a_w)}$$

où M_s est la concentration molaire de l'espèce X_s et m_{0s} est la molalité d'une solution aqueuse de l'espèce X_s avec avec la même activité pour l'eau que dans la solution avec tous les constituants.

2.2.3 Modèle pour la phase organique

La résolution des équilibres thermodynamiques telle qu'elle est faite pour déterminer la composition des aérosols inorganiques nécessite une évaluation des coefficients d'activité pour les différentes espèces. Cependant le manque de description des activités binaires pour les organiques rend cette approche impossible dans ce cadre. L'approche la plus répandue pour les organiques est de déterminer un coefficient de partitionnement gaz/particule qui va permettre de répartir entre les différentes phases les produits provenant de l'oxydation (le plus souvent par OH, O₃ et NO₃) des gaz organiques réactifs (ROG en anglais) :



où $\alpha_{xx,i}$ sont les coefficients stochiométriques du constituant $C_{xx,i}$. Les réactants ROG sont à forte pression de vapeur saturante (ce sont des espèces volatiles, i.e. que l'on ne retrouve pas sous forme particulaire), tandis que les produits, plus fonctionnalisés chimiquement, sont à plus faible pression de vapeur saturante. On parle souvent de SVOCs (Semi Volatile Organic Compounds) qui peuvent être trouvés sous forme particulaire.

La concentration totale (en masse) d'un produit peut s'exprimer sous la forme (en supposant qu'elle est nulle au départ) :

$$C_{tot,s} = \alpha_s \frac{m_s}{m_{ROG}} \Delta ROG \quad (2.29)$$

où m_s et m_{ROG} sont respectivement les masses molaires du produit X_s et du précurseur ROG, ΔROG est la quantité du précurseur ROG qui a réagi. La concentration totale de ce produit se répartit entre les phases gazeuse et aérosol :

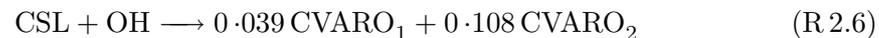
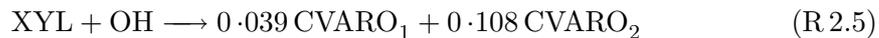
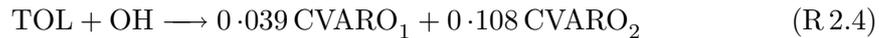
$$C_{tot,s} = C_{gaz,s} + C_{aer,s} \quad (2.30)$$

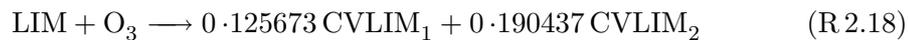
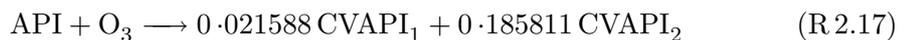
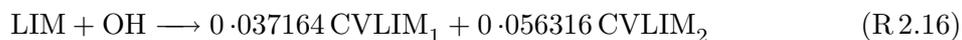
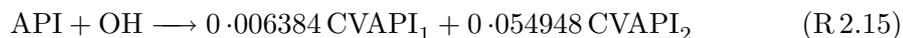
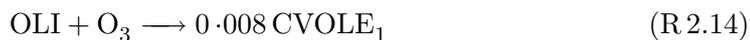
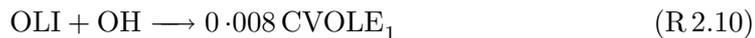
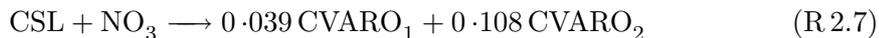
Le modèle SORGAM (Schell et al. [2001]), utilisé dans tout ce qui va suivre pour le traitement de la phase organique est décrit ci-dessous en distinguant une approche à l'équilibre thermodynamique et une approche dynamique.

Différentes espèces dites *modèles* sont définies afin de décrire la phase organique (voir Schell et al. [2001]) :

- deux classes d'aromatiques (CVARO₁ et CVARO₂);
- une classe d'alkanes (CVALK₁);
- une classe d'alkènes (CVOLE₁);
- deux classes de α -pinènes (CVAPI₁ et CVAPI₂);
- deux classes de limonènes (CVLIM₁ et CVLIM₂);
- une classe inerte représentant la matière organique primaire (POA).

Les réactions d'oxydations des précurseurs menant à la formation de ces espèces (modèles) organiques semi-volatiles doivent être intégrées au mécanisme chimique utilisé (RACM, Regional Atmospheric Chemistry Mechanism, par exemple). Dans la plupart des mécanismes chimiques développés, seuls les composés organiques volatiles sont pris en compte (et pas les semi-volatiles pouvant se condenser sur la phase particulaire). Les réactions chimiques additionnelles de production des espèces organiques semi-volatiles sont les suivantes (Schell et al. [2001]) :





Pour un calcul à l'équilibre

On suppose que le partitionnement gaz/particule (voir Schell et al. [2001]) est effectué sous la forme d'un processus d'absorption des particules organiques formant une solution quasi-idéale.

La concentration de saturation de l'espèce i peut être exprimée par :

$$C_{sat,s} = x_{s,om} \frac{\gamma_s p_s^o m_s 10^6}{RT} = x_{s,om} C_{sat}^* \quad (2.31)$$

où $x_{s,om}$ est la fraction molaire, γ_s le coefficient d'activité, p_s° est la pression de vapeur saturante et C_{sat}^* est la concentration de saturation du composant X_s pur.

Comme très peu d'informations sont disponibles à propos des coefficients d'activité de ces produits, ceux-ci sont fixés à 1 : $\gamma_s = 1$.

La dépendance des pressions de vapeur p_s° à la température est donnée par la relation de Clausius-Clapeyron :

$$p_s^\circ = p_s^{\circ R} \exp \left[-\frac{\Delta H_{vap,s}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\circ R}} \right) \right] \quad (2.32)$$

où $p_s^{\circ R}$ est la pression de vapeur de référence de l'espèce X_s pure à la température de référence $T^{\circ R}$, et $\Delta H_{vap,s}$ est l'enthalpie de vaporisation.

A l'équilibre thermodynamique, la concentration dans la phase gazeuse sera égale à la concentration de saturation :

$$C_{gaz,s} = C_{sat,s} = x_{s,om} C_{sat}^* \quad (2.33)$$

En exprimant la fraction molaire, la concentration de l'espèce X_s dans la phase gazeuse est donnée par :

$$C_{aer,s} = C_{tot,s} - C_{sat}^* \frac{\frac{C_{aer,s}}{m_s}}{\sum_j \frac{C_{aer,j}}{m_j} + \frac{C_{init}}{m_{init}}} \quad (2.34)$$

où $C_{tot,s}$ est donnée par l'équation 2.29.

Il s'agit d'un système d'équations non linéaires couplées. La masse organique totale $\sum_j \frac{C_{aer,j}}{m_j} + \frac{C_{init}}{m_{init}}$ n'étant pas connue a priori, le système doit être résolu avec une méthode itérative. L'équation 2.34 est transformée en une équation quadratique¹. La masse totale $C_{tot,s}$ étant donnée, on se donne une première estimation pour la masse absorbante puis on résout l'équation quadratique pour obtenir une nouvelle valeur de $C_{aer,s}$. Lorsque les valeurs de $C_{aer,s}$ n'évoluent plus d'une itération sur l'autre², on obtient la concentration en aérosols organiques à l'équilibre thermodynamique.

Pour un calcul dynamique

De la même façon que pour les inorganiques (cf. Debry [2004]), on estime les concentrations en aérosols organiques en intégrant un flux de transfert de masse. Les taux de

¹Voir Numerical Recipes in fortran 77, p178, pour une résolution informatiquement optimisée d'une équation quadratique.

²100 itérations au plus semblent suffisantes.

transfert de masse sont proportionnels à la différence entre la concentration globale dans la phase gazeuse et la concentration à l'équilibre thermodynamique de l'espèce organique considérée à la surface de l'aérosol :

$$I_{v_s} = 2\Pi d_p^w D_s f(K_n, \alpha_s) (C_{gaz,s} - C_{sat,s}) \quad (2.35)$$

où d_p^w est le diamètre *humide* de la particule, D_s le coefficient de diffusivité de l'espèce X_s dans l'air, K_n le nombre de Knudsen, α_s le coefficient d'accomodation et $f(K_n, \alpha_s)$ est un facteur de correction.

La concentration de surface $C_{sat,s}$ est déterminée comme décrit précédemment en supposant la formation d'une solution quasi-idéale. Les taux de condensation peuvent ensuite être intégrés numériquement pour une évaluation dynamique du transfert de masse entre phases.

2.3 Les différents types de modèles d'aérosols

Différentes approches existent pour modéliser l'évolution d'une distribution d'aérosols. Ces différentes méthodes se singularisent par le traitement numérique, et en particulier la discrétisation, appliqué à cette distribution d'aérosols. Principalement, on peut citer les approches suivantes :

- les méthodes sectionnelles où le spectre d'aérosols est divisé en un nombre fini de *boîtes* dans lesquelles on suit l'évolution du nombre d'aérosols, de sa masse et de sa composition chimique ;
- les modèles monodispersés ;
- les modèles modaux où la distribution d'aérosols est estimée comme une somme de distributions lognormales (modes) et on suit l'évolution des paramètres de ces distributions au cours du temps en résolvant les équations aux moments (3 paramètres par distribution donc trois moments à considérer par mode).

Ces différentes approches modélisent toutes la microphysique d'une distribution d'aérosol en un point de l'espace et du temps donné. Couplés avec un modèle de Chimie-Transport (CTM, Chemistry Transport Model, en anglais) ou bien un code de mécanique des fluides (CFD, Computational Fluid Dynamical en anglais), ils permettent une simulation déterministe en 3D de l'évolution d'une distribution d'aérosol.

Dans ce qui suit, deux modèles d'aérosols seront utilisés : le modèle résolu SIREAM (SIze REsolved Aerosol Model, voir Debry [2004]) et le modèle modal MAM (Modal Aerosol Model, voir Sartelet et al. [2006]). La figure 2.3 illustre la différence entre la discrétisation en sections et la discrétisation en distributions lognormales sur des données issues de Joint Research Center [2003]. Il s'agit de la distribution en nombre de particules mesurée à Leipzig un après-midi d'été. Les données compilées sont les 3 paramètres (nombre total, diamètre médian et déviation standard) caractérisant chaque

mode (mode 1, 2 et 3 sur la figure). Ceci correspond à l'approche modale. La distribution d'aérosols est estimée par la somme de ces trois modes. Il est possible de redistribuer cette distribution en boîtes ou sections. Sur la figure, 15 sections ont été utilisées. C'est la discrétisation utilisée dans une approche sectionnelle.

MAM et SIREAM sont basés sur les mêmes modélisations et paramétrisations physiques (détaillées dans la section 2.1) correspondant à *l'état de l'art*. Le schéma 2.4 résume l'architecture de développement de ces deux modèles. Une différence majeure tient au fait que seule la distribution en masse d'aérosols est suivie dans SIREAM actuellement alors que l'on suit aussi la distribution en nombre dans MAM. Dans ce qui suit, nous nous intéressons particulièrement à l'échelle locale (de la rue typiquement). Pour les raisons suivantes, l'utilisation du modèle modal sera privilégié dans la suite de ce manuscrit :

- notre attention se portera particulièrement sur la distribution en nombre d'aérosols (voir Chapitre 1) ;
- les distributions d'aérosols mesurées montrent en général une corrélation forte avec une distribution lognormale (voir notamment Ott [1990]) ;
- MAM peut prendre en compte 4 modes. On peut évaluer que, pour une estimation équivalente (en précision) d'une distribution d'aérosols donnée, environ 15 sections seraient nécessaires pour le modèle résolu. Avec des algorithmes numériques de résolution analogues, une même simulation serait alors plus de 3 fois plus coûteuse avec le modèle résolu par rapport au modèle modal.

Pour une description détaillée du modèle SIREAM, le lecteur pourra se reporter à Debry [2004]. Notons toutefois l'originalité principale de ce modèle. Dans un modèle sectionnel, la résolution du processus de condensation avec une approche Eulérienne génère une diffusion numérique dépendant de l'algorithme numérique utilisé (de la même façon que la résolution de l'advection en trois dimensions dans un CTM peut le faire). Pour s'affranchir de cette difficulté, il a été choisi d'adopter un suivi Lagrangien des particules pour la résolution de ce processus. Il est néanmoins nécessaire en trois dimensions de redistribuer la distribution d'aérosols sur une grille fixe pour l'intégration du processus microphysique de coagulation et des processus de transports. Le modèle MAM quant à lui est détaillé dans le chapitre 3. Celui-ci a bénéficié de développements dans le cadre de cette thèse avec notamment l'ajout de la prise en compte des aérosols organiques secondaires.

Il existe aussi des modèles paramétriques de type gaussien pour suivre l'évolution d'une distribution d'aérosols. Ce type de modèle a l'avantage certain de la simplicité de mise en oeuvre et du faible coût calcul en regard des méthodes déterministes. Cependant la microphysique des aérosols ne peut alors être prise en compte explicitement. Le type d'application visé diffère en conséquence entre un modèle gaussien et un modèle déterministe d'aérosols. En particulier, l'approche gaussienne est plutôt réservée à l'étude de la dispersion d'un traceur passif.

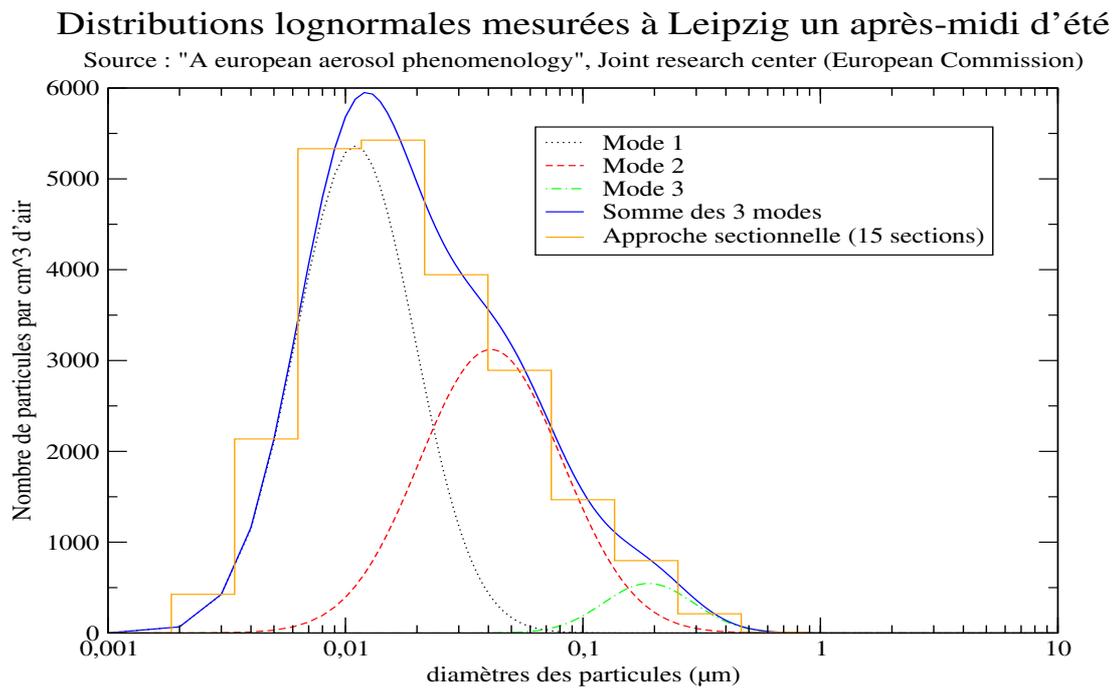


FIG. 2.3 – Exemples de discrétisation modale et sectionnelle d'une distribution d'aérosols.

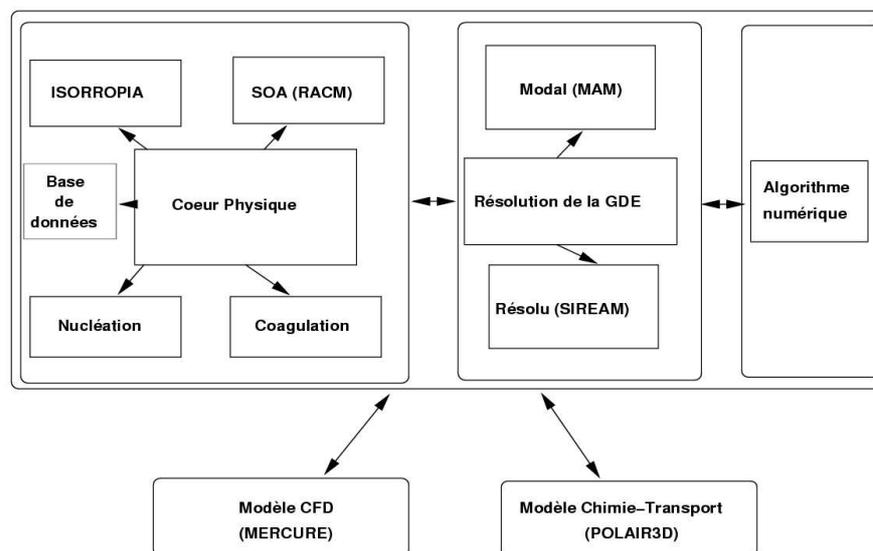


FIG. 2.4 – Architecture de développement de MAM et SIREAM.

Chapitre 3

Le modèle MAM (Modal Aerosol Model)

Résumé

Dans ce chapitre, je présente le modèle d'aérosols MAM (Modal Aerosol Model) qui a été en partie développé au cours de cette thèse. MAM peut représenter une distribution d'aérosols en superposant jusqu'à quatre modes (ou distributions lognormales). Le suivi de trois moments (d'ordre 0, 3 et 6) permet de suivre l'évolution en temps de chaque distribution lognormale sous l'action de la condensation/évaporation, de la coagulation et de la nucléation. Il prend en compte 5 espèces inorganiques, 3 espèces inertes ainsi que 8 classes représentant les aérosols organiques secondaires.

Le modèle MAM a été initialement développé par Karine Sartelet (Sartelet et al. [2006]). Dans le cadre de cette thèse, le développement de MAM a été complété avec, principalement, l'ajout des aérosols organiques secondaires, la modification de l'algorithme de redistribution lorsque la condensation est résolue en supposant l'équilibre thermodynamique atteint à chaque pas de temps, et l'adaptation de la stratégie de transferts entre modes pour le cas spécifique de l'échelle locale et du module d'émission de particules.

Les modèles modaux sont dérivés du jeu d'équations décrivant l'évolution en temps des modes dans une *boite* (équations (3.18) sans les termes d'advection et de diffusion).

Dans MAM, chaque mode est supposé composé de :

- 5 espèces chimiques inorganiques : sodium (Na), sulfate (H_2SO_4), ammoniac (NH_3), nitrate (HNO_3) et chlorate (HCl) ;

- 2 espèces inertes : les poussières minérales (MD) et le carbone élémentaire (EC) ;
- 9 espèces *modèles* organiques : deux classes d'aromatiques secondaires (ARO₁, ARO₂), une classe d'alkanes secondaires (ALK₁), une classe d'alkènes secondaires (OLE₁), deux classes d' α -pinènes secondaires (API₁, API₂), deux classes de limonènes secondaires (LIM₁, LIM₂) et une classe pour les aérosols organiques primaires (POA).

On suppose un mélange interne pour les aérosols, i.e. les compositions chimiques des aérosols d'un même mode à un temps donné sont identiques.

Pour pouvoir suivre la composition chimique de la distribution d'aérosols au cours du temps, il est nécessaire d'évaluer les moments d'ordre 3 pour chaque espèce et dans chaque mode (on a ainsi accès au volume et donc à la masse de chaque espèce). Pour chaque mode, on a donc 18 variables à évaluer :

- M_0 (*nombre.cm⁻³*)
- 16 moments d'ordre 3, pour chaque espèce : 5 inorganiques, 2 inertes et 9 organiques (homogènes à des $\mu\text{m}^3.\text{cm}^{-3}$)
- M_6

Le vecteur des variables de calcul de MAM contient les valeurs des variables de chaque mode (dans l'ordre des moments et des espèces énoncé ci-dessus), et les concentrations gazeuses de toutes les espèces excepté l'eau. Soit au total :

$$4 * \underbrace{1 M_0 + 16 M_3 + 1 M_6}_{\text{variables d'un mode}} + \underbrace{13 \text{ conc. gazeuses}}_{\text{en } \mu\text{g.m}^{-3}} = 85 \text{ variables}$$

Notons que dans la formulation de MAM, les particules sont supposées *sèches*, i.e. le contenu en eau liquide de l'aérosol n'est pas pris en compte. Cependant, les processus de condensation et de coagulation agissant principalement sur des particules *humides*, ces dernières doivent être considérées pour le calcul des noyaux de condensation et de coagulation. Les particules humides sont supposées suivre une loi lognormale dont le nombre total d'aérosols et la déviation standard restent inchangés par rapport au cas des particules *sèches*, et dont les diamètres humides moyens d_i^w , d_j^w , d_k^w et d_c^w sont évalués de la façon suivante :

$$d_l^w = d_l \left(\frac{M_3^w}{M_3^s} \right)^{2/3}, \quad (3.1)$$

où les moments sec et humide M_3 and M_3^w sont respectivement :

$$M_3 = \sum_{s=1}^{N_{esp}} M_3^s, \quad M_3^w = M_3 + M_3^{H_2O}. \quad (3.2)$$

où M_3 est le moment d'ordre 3 *sec*, M_3^w est le moment d'ordre 3 *humide* et N_{esp} est le nombre total d'espèces.

Dans MAM, le contenu en eau liquide des aérosols l_{wc} est évalué par le modèle thermodynamique ISORROPIA (Nenes et al. [1998]) à partir des concentrations en aérosols inorganiques (pas de couplage avec la phase organique hydrophile). Les intégrales intervenant dans l'équation d'évolution (3.18) sont estimées par quadrature de Gauss-Hermite (les abscisses et les poids étant extraits de Press et al. [2001]).

3.1 Distribution modale

Définitions et hypothèses

Dans les modèles modaux, les particules sont supposées sphériques et on utilise le diamètre d_p comme variable plutôt que le volume v . La distribution d'aérosols $n(d_p, t)$ représente le nombre d'aérosols dont le diamètre est compris entre d_p et $d_p + d(d_p)$, et on a :

$$n(v)dv = n(d_p)d(d_p) \quad (3.3)$$

L'équation (2.1) est résolue en supposant que la distribution en nombre d'aérosols $n(d_p)$ suit une loi lognormale $n^e(\ln(d_p), t)$:

$$n^e(\ln(d_p)) = \frac{N}{\sqrt{2\pi} \ln(\sigma_g)} \exp\left[\frac{-1}{2} \frac{\ln^2(d_p/d_g)}{\ln^2(\sigma_g)}\right] \quad (3.4)$$

$$n(d_p)d(d_p) = n^e(\ln(d_p))d(\ln(d_p)) \quad (3.5)$$

où N est le nombre total d'aérosols (cm^{-3}), d_g est le diamètre médian (μm), d_p est le diamètre des particules et σ_g est la déviation standard de la distribution.

Le moment d'ordre h de la distribution est défini comme suit :

$$M_h = \int_{-\infty}^{\infty} d_p^h n^e(\ln d_p) d(\ln d_p) \quad (3.6)$$

$$M_h = \int_{-\infty}^{\infty} d_p^h n(d_p) d(d_p) \quad (3.7)$$

ce qui mène à :

$$M_h = N d_g^h \exp\left(\frac{h^2}{2} \ln^2 \sigma_g\right). \quad (3.8)$$

La distribution modale est entièrement caractérisée dès que les trois paramètres N , d_g et σ_g sont connus. L'équation (2.1) est donc résolue pour trois moments, M_0 , M_3 ,

M_6 , à partir desquels les trois paramètres peuvent être évalués de la façon suivante :

$$N = M_0 \quad (3.9)$$

$$d_g = \left(\frac{M_3^4}{M_6 M_0^3} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (3.10)$$

$$\sigma_g = \exp\left(\sqrt{\frac{1}{9} \ln\left(\frac{M_0 M_6}{M_3^2}\right)}\right) \quad (3.11)$$

Notons que ces trois moments M_0 , M_3 and M_6 sont reliés à des quantités physiques :

– M_0 est le nombre total d'aérosols N

$$M_0 = N,$$

– M_3 est proportionnel au volume total d'aérosol par volume d'air

$$M_3 = \frac{6}{\pi} V,$$

– M_6 est proportionnel à la dispersion radiative totale due aux aérosols

$$b_{scat} = \frac{2\pi^5}{3\lambda^4} ((m^2 - 1)/(m^2 + 2))^2 I M_6$$

avec λ la longueur d'onde, I l'intensité et m l'indice de réfraction.

L'équation modale

Pour déterminer l'équation d'évolution de M_h , l'équation (2.1) est multipliée par d_p^h et intégrée sur d_p , ce qui mène à :

$$\frac{\partial M_h}{\partial t} = \left(\frac{\partial M_h}{\partial t} \right)_{adv} + \left(\frac{\partial M_h}{\partial t} \right)_{diff} + \left(\frac{\partial M_h}{\partial t} \right)_{coag} + \left(\frac{\partial M_h}{\partial t} \right)_{cond} \quad (3.12)$$

où :

$$\left(\frac{\partial M_h}{\partial t} \right)_{adv} = -\nabla \cdot \vec{V} M_h \quad (3.13)$$

$$\left(\frac{\partial M_h}{\partial t} \right)_{diff} = \nabla \int_0^\infty d_p^h D \nabla n(d_p) d(d_p). \quad (3.14)$$

Les termes de coagulation et de condensation/évaporation sont détaillés ci-dessous. A partir de l'équation (3.3), en utilisant $v = \pi/6 d_p^3$ et la symétrie du coefficient de coagulation $\beta(v, v') = \beta(v', v)$, le terme de coagulation peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial M_h}{\partial t} \right)_{coag} &= \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty (d_{p_1}^3 + d_{p_2}^3)^{h/3} \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n(d_{p_1}) n(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \\ &\quad - \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty (d_{p_1}^h + d_{p_2}^h) \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n(d_{p_1}) n(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Le terme de condensation s'écrit quant à lui :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial M_h}{\partial t} \right)_{cond} &= - \int_0^\infty d_p^h \frac{\partial(I_v n)}{\partial v} d(d_p) \\ &= - \int_0^\infty d_p^h \frac{\partial(I_d n)}{\partial v} d(d_p) \end{aligned} \quad (3.16)$$

où $I_v(v, t) = \frac{\partial v}{\partial t}$ est le taux de variation du volume total d'une particule de volume v sous l'action des processus de condensation/évaporation, et $I_d(d_p, t) = \frac{\partial d_p}{\partial t}$ est le taux de variation du diamètre d'une particule de diamètre d_p . Après intégration par parties et en notant que $I_v = \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\pi d_p^2}{2} \frac{\partial d_p}{\partial t} = \pi \frac{d_p^2}{2} I_d$, le terme de condensation s'écrit :

$$\left(\frac{\partial M_h}{\partial t} \right)_{cond} = \frac{2h}{\pi} \int_0^\infty d_p^{h-3} I_v n(d_p, t) d(d_p). \quad (3.17)$$

Distribution multi-modale

Une distribution d'aérosols multi-modale est définie comme la somme de plusieurs modes. Dans la suite quatre modes i, j, k et c sont considérés. La distribution d'aérosol est alors approchée par $n(d_p, t) = n_i(d_p, t) + n_j(d_p, t) + n_k(d_p, t) + n_c(d_p, t)$ où n_i, n_j, n_k et n_c sont respectivement les distributions lognormales des modes i, j, k et c .

Les équations d'évolution des moments pour chaque mode i, j, k et c sont obtenues en substituant $n(d_p, t) = n_i(d_p, t) + n_j(d_p, t) + n_k(d_p, t) + n_c(d_p, t)$ dans l'équation (3.12). L'advection, la diffusion et la condensation/évaporation sont supposées agir sur chaque mode séparément. D'autre part, les deux hypothèses suivantes sont faites pour la coagulation :

- Quand des particules d'un même mode entrent en collision (coagulation intra-modale), la particule agrégée est affectée à ce même mode.
- Quand des particules de modes différents entrent en collision (coagulation inter-modale), la particule agrégée est affectée au mode dont la taille moyenne est la plus grande.

Les équations d'évolution des moments de chaque mode s'écrivent alors ($l = i, j, k$ ou c) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_{h_l}}{\partial t} = & \nabla \cdot \vec{V} M_{h_l} + \nabla \int_0^\infty d_p^{h_l} D \nabla n_l(d_p) d(d_p) \\ & + \left(\frac{\partial M_{h_l}}{\partial t} \right)_{cond} + \left(\frac{\partial M_{h_l}}{\partial t} \right)_{coag} \end{aligned} \quad (3.18)$$

avec

$$\left(\frac{\partial M_{h_l}}{\partial t} \right)_{cond} = \frac{2h_l}{\pi} \int_0^\infty d_p^{h_l-3} I_v n_l(d_p, t) d(d_p) \quad (3.19)$$

et

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial M_{h_i}}{\partial t}\right)_{coag} &= \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty (d_{p_1}^3 + d_{p_2}^3)^{h/3} \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_i(d_{p_1}) n_i(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \\
&\quad - \int_0^\infty \int_0^\infty d_{p_1}^h \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_i(d_{p_1}) n_i(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \\
&\quad - \int_0^\infty \int_0^\infty d_{p_1}^h \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_i(d_{p_1}) n_j(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \\
&\quad - \int_0^\infty \int_0^\infty d_{p_1}^h \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_i(d_{p_1}) n_k(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \\
&\quad - \int_0^\infty \int_0^\infty d_{p_1}^h \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_i(d_{p_1}) n_c(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \quad (3.20)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial M_{h_j}}{\partial t}\right)_{coag} &= \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty (d_{p_1}^3 + d_{p_2}^3)^{h/3} \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_j(d_{p_1}) n_j(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \\
&\quad + \int_0^\infty \int_0^\infty (d_{p_1}^3 + d_{p_2}^3)^{h/3} \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_i(d_{p_1}) n_j(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \\
&\quad - \int_0^\infty \int_0^\infty d_{p_1}^h \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_j(d_{p_1}) n_i(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \\
&\quad - \int_0^\infty \int_0^\infty d_{p_1}^h \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_j(d_{p_1}) n_j(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \\
&\quad - \int_0^\infty \int_0^\infty d_{p_1}^h \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_j(d_{p_1}) n_k(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \\
&\quad - \int_0^\infty \int_0^\infty d_{p_1}^h \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_j(d_{p_1}) n_c(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \quad (3.21)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial M_{h_k}}{\partial t}\right)_{coag} &= \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty (d_{p_1}^3 + d_{p_2}^3)^{h/3} \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_k(d_{p_1}) n_k(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \\
&\quad + \int_0^\infty \int_0^\infty (d_{p_1}^3 + d_{p_2}^3)^{h/3} \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_i(d_{p_1}) n_k(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \\
&\quad + \int_0^\infty \int_0^\infty (d_{p_1}^3 + d_{p_2}^3)^{h/3} \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_k(d_{p_1}) n_k(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \\
&\quad - \int_0^\infty \int_0^\infty d_{p_1}^h \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_k(d_{p_1}) n_i(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \\
&\quad - \int_0^\infty \int_0^\infty d_{p_1}^h \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_k(d_{p_1}) n_j(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \\
&\quad - \int_0^\infty \int_0^\infty d_{p_1}^h \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_k(d_{p_1}) n_k(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \\
&\quad - \int_0^\infty \int_0^\infty d_{p_1}^h \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_k(d_{p_1}) n_c(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \quad (3.22)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial M_{h_c}}{\partial t}\right)_{coag} &= \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty (d_{p_1}^3 + d_{p_2}^3)^{h/3} \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_c(d_{p_1}) n_c(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \\
&+ \int_0^\infty \int_0^\infty (d_{p_1}^3 + d_{p_2}^3)^{h/3} \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_i(d_{p_1}) n_c(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \\
&+ \int_0^\infty \int_0^\infty (d_{p_1}^3 + d_{p_2}^3)^{h/3} \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_j(d_{p_1}) n_c(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \\
&+ \int_0^\infty \int_0^\infty (d_{p_1}^3 + d_{p_2}^3)^{h/3} \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_k(d_{p_1}) n_c(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \\
&- \int_0^\infty \int_0^\infty d_{p_1}^h \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_c(d_{p_1}) n_i(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \\
&- \int_0^\infty \int_0^\infty d_{p_1}^h \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_c(d_{p_1}) n_j(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \\
&- \int_0^\infty \int_0^\infty d_{p_1}^h \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_c(d_{p_1}) n_k(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \\
&- \int_0^\infty \int_0^\infty d_{p_1}^h \beta(d_{p_1}, d_{p_2}) n_c(d_{p_1}) n_c(d_{p_2}) d(d_{p_1}) d(d_{p_2}) \quad (3.23)
\end{aligned}$$

3.2 Coagulation

La coagulation est un processus physique qui agit de façon indifférente selon les espèces chimiques. Le terme d'évolution par coagulation portera donc sur le moment d'ordre 3 total du mode puisqu'il n'est pas nécessaire de prédire l'évolution des moments d'ordre 3 pour chaque espèce. D'autre part puisqu'un mélange interne est supposé, la coagulation intra-modale ne modifie pas la composition chimique. Par contre, la coagulation inter-modale doit faire l'objet d'une attention particulière afin de tenir compte de la modification de la composition chimique induite. Notons au passage que la composition chimique du plus petit mode n'est pas modifiée puisque la particule agrégée est toujours affectée au mode le plus grand. Pour plus de précisions sur les équations et le calcul du noyau de coagulation, on pourra se reporter à Sartelet et al. [2006]. Notons que les intégrales sont évaluées par une quadrature de Gauss-Hermite à quatre points.

Transfert d'Ackermann

La coagulation intra-modale peut être traitée de façon plus précise en adoptant la convention d'Ackermann (Ackermann and al. [1998]). Quand des particules d'un même mode l entrent en collision, au lieu d'affecter systématiquement la particule agrégée à ce mode, celle-ci est affectée soit au mode l soit au prochain mode supérieur $l + 1$ en fonction du diamètre de la particule agrégée (voir figure 3.1). On évalue tout d'abord le diamètre d_{eq} pour lequel les modes l et $l + 1$ ont des concentrations en nombre

identiques :

$$\ln \left(\frac{N_l \ln(\sigma_l)}{N_{l+1} \ln(\sigma_{l+1})} \right) = \frac{(\ln(d_{eq}) - \ln(d_l))^2}{2 \ln^2 \sigma_l} - \frac{(\ln(d_{eq}) - \ln(d_{l+1}))^2}{2 \ln^2 \sigma_{l+1}}. \quad (3.24)$$

Si le diamètre de la particule agrégée (somme des diamètres des deux particules initiales) est inférieur à d_{eq} alors cette particule est affectée au mode l , sinon elle est affectée au mode $l + 1$

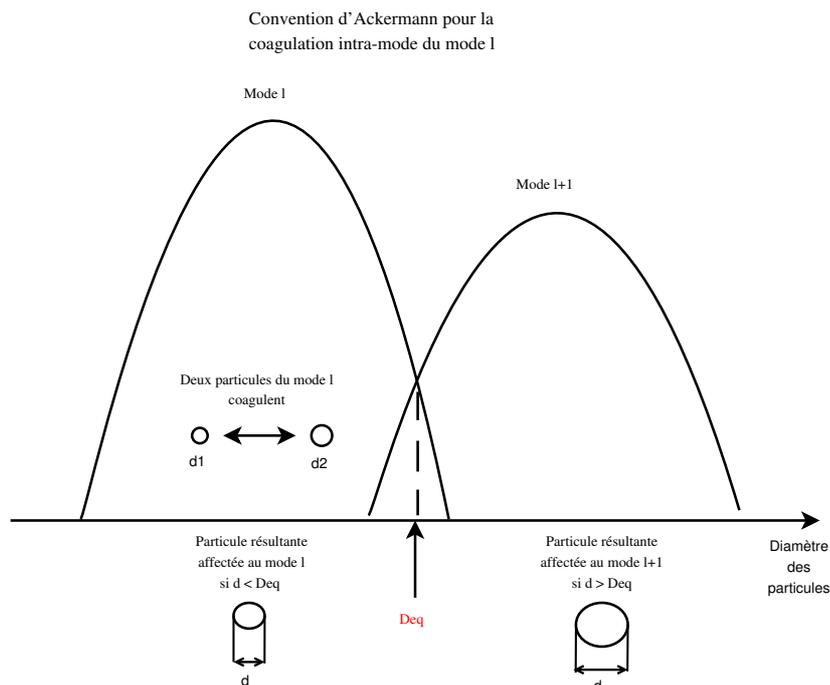


FIG. 3.1 – Représentation schématique de la convention d'Ackermann pour la coagulation intra-mode.

3.3 Condensation

La condensation peut être résolue soit dynamiquement, soit en considérant que l'équilibre thermodynamique est atteint à chaque pas de temps. L'utilisateur choisi pour chaque mode le type de résolution souhaité pour la condensation. Les temps caractéristiques de la condensation sur les particules les plus fines sont en effet beaucoup plus petits que ceux de la condensation sur des particules plus grosses (voir Debry and Sportisse [2006]). On peut alors choisir de résoudre ce processus avec une résolution hybride : dynamique pour les petits modes et tout équilibre pour les plus gros.

Résolution dynamique

Suivant l'équation (3.18), l'évolution du moment d'ordre h pour le mode $l = i, j, k, c$ par condensation est décrite par :

$$\left(\frac{\partial M_{h_l}}{\partial t}\right)_{cond} = \frac{2h_l}{\pi} \int_0^\infty d_p^{h_l-3} I_v(d_p^w, t) n_l(d_p, t) d(d_p). \quad (3.25)$$

En utilisant les mêmes notations que pour la coagulation, cette intégrale est évaluée par une quadrature de Gauss-Hermite de la façon suivante :

$$\left(\frac{\partial M_{h_l}}{\partial t}\right)_{cond} = \frac{2 k N_l}{\pi \sqrt{\pi}} \sum_{p=1}^{Ng} w_p d_p^{h_l-3} \exp\left(\sqrt{2} \ln(\sigma_l) x_p\right) I_v(d_p^w, t), \quad (3.26)$$

avec

$$d_p = d_l \exp\left(\sqrt{2} \ln(\sigma_l) x_p\right). \quad (3.27)$$

Le modèle thermodynamique ISORROPIA est utilisé pour déterminer les concentrations d'équilibre de surface pour chaque mode de la distribution pour les espèces inorganiques. Il permet aussi d'évaluer le contenu en eau liquide de l'aérosol (sans toutefois tenir compte de la présence de la phase organique). Les concentrations d'équilibre pour la phase organique (considérée comme hydrophobe) sont fournies par le modèle SORGAM (voir section 2.2 pour une description plus précise de ces modèles thermodynamiques). En cas de particules liquides, pour des raisons de stabilité numérique du système d'équations (3.17), un flux d'électroneutralité sur les espèces est appliqué pour corriger la concentration à la surface de l'aérosol (Debry [2004], Pilinis et al. [2000]).

Résolution tout équilibre

Dans le cas où l'équilibre thermodynamique est supposé atteint à chaque itération, les modèles thermodynamiques (inorganique et organique) fournissent directement la composition chimique du mode. L'équilibre thermodynamique est évalué sur la masse totale de chaque espèce, c'est-à-dire la somme de la concentration de cette espèce dans chaque mode plus la concentration gazeuse de cette espèce. Les modèles thermodynamiques fournissent alors en sortie la concentration totale de cette espèce dans la phase aérosol ainsi que la concentration gazeuse à l'équilibre. Il faut encore répartir cette masse totale particulière entre les différents modes.

La redistribution est effectuée en fonction du noyau de condensation AA (en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, terme spécifié dans la section 2.1.2) de l'espèce considérée. Pour chaque espèce s , on évalue la fraction de répartition entre chaque mode i comme suit :

$$Frac(s, i) = \frac{AA(s, i) * C_N(i)}{\sum_{j=1}^{N_{mode}} AA(s, j) * C_N(j)} \quad (3.28)$$

où $C_N(i)$ est la concentration en nombre du mode i et N_{mode} le nombre de modes (4 dans MAM). On note qu'on obtient bien sûr :

$$\sum_{j=1}^{N_{mode}} Frac(s, j) = 1 \quad (3.29)$$

L'apport total pour une espèce s est évalué par :

$$dq(s) = q_{new}(s) - q_{old}(s) \quad (3.30)$$

où $q_{new}(s)$ et $q_{old}(s)$ sont respectivement la masse totale en phase particulaire de l'espèce s à l'équilibre obtenue en sortie du modèle thermodynamique et la masse totale initiale en phase particulaire de l'espèce s . Cet apport peut bien sûr être négatif en cas d'évaporation.

La masse totale d'une espèce s est alors redistribuée entre les différents modes d'après l'algorithme suivant :

$$q(s, i) = q(s, i) + dq(s).Frac(s, i) \quad (3.31)$$

Cet algorithme de redistribution permet notamment de ne plus modifier la distribution d'aérosols sous l'action de la condensation seule lorsque l'équilibre thermodynamique a été atteint, ce qui est physiquement appréciable. Il est à noter toutefois que l'effet Kelvin n'est pas pris en compte dans cet algorithme. Il pourrait donc mener à une surestimation de la condensation sur les nanoparticules.

Conservation de la masse

Afin de conserver la masse totale de gaz et d'aérosols, les concentrations gazeuses doivent être modifiées en fonction des processus de condensation/évaporation agissant sur les aérosols. La concentration gazeuse c_s de l'espèce s est modifiée en raison des processus de condensation/évaporation de la façon suivante :

$$\frac{1}{\rho_s} \frac{\partial c_s}{\partial t} = \int_0^\infty I_v n(d_p^w, t) d(d_p) = -\frac{\pi}{6} \cdot \sum_{l=1}^{N_{mode}} \left(\frac{\partial M_{3,l}^s}{\partial t} \right)_{cond} \quad (3.32)$$

3.4 Nucléation

Seule la nucléation du sulfate est prise en compte et elle est paramétrée. Les aérosols nucléés sont affectés au mode de nucléation i . Plusieurs paramétrisations existent dans la littérature. Dans MAM, les paramétrisations du mélange binaire $H_2SO_4-H_2O$ de

Kulmala (Kulmala et al. [1998]) et de Vehkamaki (Vehkamaki et al. [2002]) ainsi que la paramétrisation du mélange ternaire $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3$ de Napari (Napari et al. [2002]) sont disponibles. Le taux de variation des moments par nucléation peut s'écrire :

$$\left(\frac{\partial M_h}{\partial t}\right)_{nuc} = J d_{g_0}^h \cdot \exp\left(\frac{k^2}{2} \ln^2 \sigma_{g_0}\right) \quad (3.33)$$

où J est le taux de nucléation et d_{g_0} et σ_{g_0} respectivement le diamètre moyen et la déviation standard des particules nucléées. Le calcul de J diffère suivant les paramétrisations.

Conservation de la masse

Afin de conserver la masse totale de gaz et d'aérosols, les concentrations gazeuses doivent être modifiées en fonction des processus de nucléation :

$$\frac{1}{\rho_{su}} \frac{\partial c_{su}}{\partial t} = -\frac{\pi}{6} \left(\frac{\partial M_{3,i}^{su}}{\partial t}\right)_{nucl}. \quad (3.34)$$

3.5 Emissions

Le modèle utilisé pour modéliser les émissions d'aérosols est celui décrit dans Binkowski and Roselle [2003].

Dans ce modèle, plusieurs hypothèses sont faites :

- Les particules émises se mélangent instantanément avec les particules existantes.
- Les particules émises dans les modes i, j et k ont des diamètres moyens et des déviations standards fixés.

Le taux d'émission du moment d'ordre 3 peut s'exprimer comme :

$$\dot{M}_3 = \frac{6}{\pi} \frac{E_l}{\rho_l} \quad (3.35)$$

où E_l est le taux d'émission de l'espèce gazeuse l et ρ_l sa densité.

Le taux de variation \dot{N} du nombre de particules peut être déduit de \dot{M}_3 :

$$\dot{N} = \frac{\dot{M}_3}{d_{g_0}^3 \exp\left(\frac{9}{2} \ln^2(\sigma_{g_0})\right)}, \quad (3.36)$$

et le taux de variation du moment d'ordre n est :

$$\dot{M}_n = \dot{N} d_{g_0}^n \exp\left(\frac{n^2}{2} \ln^2(\sigma_{g_0})\right). \quad (3.37)$$

D'où le taux de variation du moment d'ordre n des modes i , j et k :

$$\dot{M}_{n,i} = coef_i \dot{M}_n, \quad \dot{M}_{n,j} = coef_j \dot{M}_n, \quad \dot{M}_{n,k} = coef_k \dot{M}_n \quad (3.38)$$

où $coef_i$ est le pourcentage des particules émises qui vont dans le mode i , $coef_j$ le pourcentage des particules émises qui vont dans le mode j et $coef_k$ le pourcentage des particules émises qui vont dans le mode k .

3.6 Transfert entre modes

L'objectif principal d'un algorithme de transfert entre modes est de conserver distincts les différents modes au cours d'une simulation afin d'avoir une meilleure couverture (et donc une meilleure représentation) du spectre d'aérosols. L'algorithme utilisé dans MAM est identique à celui décrit dans Binkowski and Roselle [2003]. Cette méthode permet de transférer une fraction des moments du mode de nucléation, typiquement, au mode d'accumulation lorsque ce premier a un taux de croissance plus élevé que le second (la même méthode reste applicable entre deux modes voisins quelqu'ils soient).

Le diamètre d'intersection entre les deux modes i et j , d_{ij} , peut être calculé exactement (la concentration en nombre pour ce diamètre est égale pour les deux modes). La fraction du nombre total de particules du mode i qui ont un diamètre supérieur à d_{ij} peut être calculée facilement à partir de la fonction d'erreur complémentaire dont nous rappelons l'expression ci-dessous :

$$erfc(z) = 1 - erf(z) = \frac{2}{\pi} \int_z^\infty e^{-t^2} dt$$

$$F_{num} = \frac{1}{2} erfc(x_{num})$$

avec

$$x_{num} = \frac{\ln\left(\frac{d_{ij}}{d_{gi}}\right)}{\sqrt{2} \ln(\sigma_{gi})}$$

Plus généralement, la fraction du moment d'ordre k du mode i correspondant aux particules de diamètre supérieur à d_{ij} peut être calculée à partir de :

$$F_k = \frac{1}{2} erfc(x_k)$$

avec

$$x_k = x_{num} - \frac{k \ln(\sigma_{gi})}{\sqrt{2}}$$

Les fractions du nombre total de particules, du moment d'ordre 3 et de celui d'ordre 6 qui restent dans le mode i sont :

$$\Phi_{num} = \frac{1}{2} [1 + erf(x_{num})]$$

$$\Phi_k = \frac{1}{2} [1 + erf(x_k)]$$

Pour la stabilité numérique, le transfert des moments est limité pour assurer que moins de la moitié de la masse du mode est transférée au mode j . Ceci est accompli en remplissant la condition suivante :

$$\frac{3 \ln \sigma_{gi}}{\sqrt{2}} \leq x_{num}$$

En utilisant ces fractions, les moments d'ordre 0, 3 et 6 des modes de nucléation (mode i) et d'accumulation (mode j) peuvent être réactualisés de la façon suivante :

$$N_j = N_j + F_{num} N_i \quad (3.39)$$

$$M_{3_j} = M_{3_i} + F_3 M_{3_i} \quad (3.40)$$

$$M_{6_j} = M_{6_i} + F_6 M_{6_i} \quad (3.41)$$

$$N_i = \Phi_{num} N_i \quad (3.42)$$

$$M_{3_i} = \Phi_3 M_{3_i} \quad (3.43)$$

$$M_{6_i} = \Phi_6 M_{6_i} \quad (3.44)$$

$$(3.45)$$

3.7 Séparation de modes

Dans l'article Sartelet et al. [2006], on traite du cas particulier où les effets combinés sur un mode de la nucléation et de la condensation d'une part et de la coagulation d'autre part sont d'intensité équivalentes mais agissent de façon opposée. Ce cas de figure peut se produire notamment sur le mode I pour un épisode de forte nucléation. Dans ce genre de situation, il est possible que ce mode de nucléation se scinde en deux dans la réalité, ce qui est reproduit par les modèles sectionnels mais pas par les modèles modaux. Ces derniers aboutissent en général sur ce type de situation à un mode de nucléation *étendu* et centré sur un diamètre où la distribution d'aérosols est censée être minimal comme illustré schématiquement sur la figure 3.2.

Pour palier à cette défaillance des modèles modaux, un algorithme de *séparation* de modes a été développé dans MAM. Il est basé sur l'algorithme de transfert décrit dans Binkowski and Roselle [2003]. La différence principale réside dans le choix du diamètre

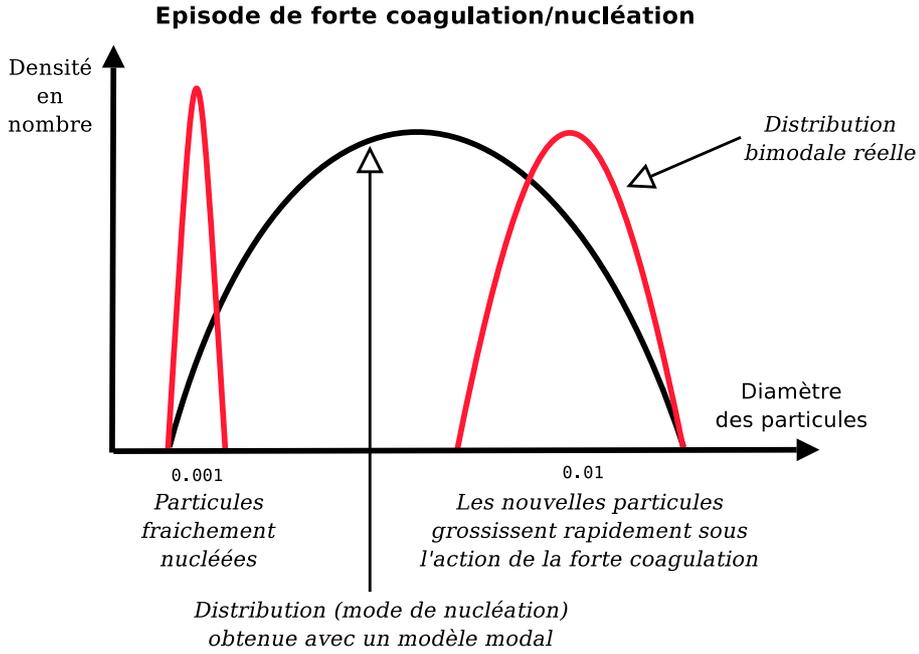


FIG. 3.2 – Représentation schématique de la division du mode de nucléation en cas de forte nucléation et coagulation simultanément.

de coupure (on transfère la queue de la distribution à partir de ce diamètre du mode I au mode J). Dans la version de base, ce diamètre dépend du mode J receveur puisqu'il s'agit du diamètre d'intersection entre les distributions des deux modes. Ici, puisque nous voulons reproduire le scindement du mode I en deux modes distincts sous l'action opposée de la coagulation et de la condensation/nucléation, le diamètre de coupure est choisi indépendamment du mode J.

Les grandeurs a_{coag} et a_{cd+nl} définies ci-dessous mesurent les effets opposés de la coagulation et de la condensation/nucléation respectivement :

$$a_{coag} = \frac{\frac{\partial M_{3,i}}{\partial t} \Big|_{coag}}{\frac{\partial M_{3,i}}{\partial t}} \quad a_{cd+nl} = \frac{\frac{\partial M_{3,i}}{\partial t} \Big|_{cd+nl}}{\frac{\partial M_{3,i}}{\partial t}} \quad (3.46)$$

Un pas de temps fictif permet de déterminer le diamètre médian qu'aurait le mode I s'il n'était soumis qu'à la coagulation, d_{coag} , et celui qu'il aurait s'il n'était soumis qu'à la condensation/nucléation, d_{cd+nl} . Le diamètre de coupure pour l'algorithme de séparation de modes est choisi comme la moyenne harmonique de $|a_{coag}| \cdot d_{coag}$ et $|a_{cd+nl}| \cdot d_{cd+nl}$. L'algorithme est activé lorsque la coagulation et la condensation/nu-

cléation sont d'intensités comparables mais agissent en sens opposés (voir Sartelet et al. [2006] pour plus de précisions sur les critères d'activation).

La figure 3.3 illustre les résultats obtenus en 0D avec le modèle modal MAM et le modèle résolu SIREAM (avec 15 et 50 sections) sur un cas où le scindement du mode de nucléation en deux apparaît. Sans utilisation de l'algorithme de séparation de modes dans MAM (figures du haut), on observe que la séparation du mode I n'est pas reproduite. A la place, après 12 heures de temps réel de simulation (à droite), MAM fournit un mode I large et centré sur un diamètre où la distribution d'aérosols devrait être minimale. En revanche, lorsqu'on applique l'algorithme précédent (figures du bas), le scindement en deux du mode I est bien reproduit. On observe aussi un très bon accord entre la simulation réalisée avec 50 sections dans SIREAM et MAM après 12 heures de simulation.

3.8 Résolution numérique

Différents algorithmes numériques sont utilisables dans MAM. Il est également possible de séparer les opérateurs, c'est-à-dire de résoudre numériquement les processus microphysiques séparément, afin d'utiliser des algorithmes numériques appropriés pour chacun d'entre eux. Aux échelles continentale et régionale, les méthodes numériques employées sont d'une grande importance. Une contrainte importante reste bien évidemment le temps de calcul. Dans un code 3D de type CTM sur un domaine à l'échelle continentale, la résolution du transport en tant que tel peut se faire avec des pas de temps de l'ordre de 900 secondes. Des méthodes numériques de séparation d'opérateurs ainsi que des algorithmes numériques implicites peuvent alors être utilisés (en particulier pour la résolution du processus de condensation qui est numériquement raide) afin de limiter le surcoût de temps calcul induit par la résolution de la microphysique des aérosols.

Dans cette thèse, nous nous plaçons dans le cadre de l'échelle locale. Typiquement des domaines de quelques mètres à quelques centaines de mètres au maximum. L'intégration numérique n'est alors plus limitée par les processus microphysiques de la dynamique des aérosols mais par le critère CFL. La dimension des éléments du maillage impose des pas de temps en général inférieur à la seconde. Pour de tels pas de temps, l'intégration des processus microphysiques, et en particulier de la condensation, permet d'utiliser une méthode numérique relativement simple.

Par la suite, la microphysique des aérosols sera résolue de façon couplée par l'algorithme explicite du deuxième ordre ETR (Explicit Trapezoidal Rule) décrit ci-dessous.

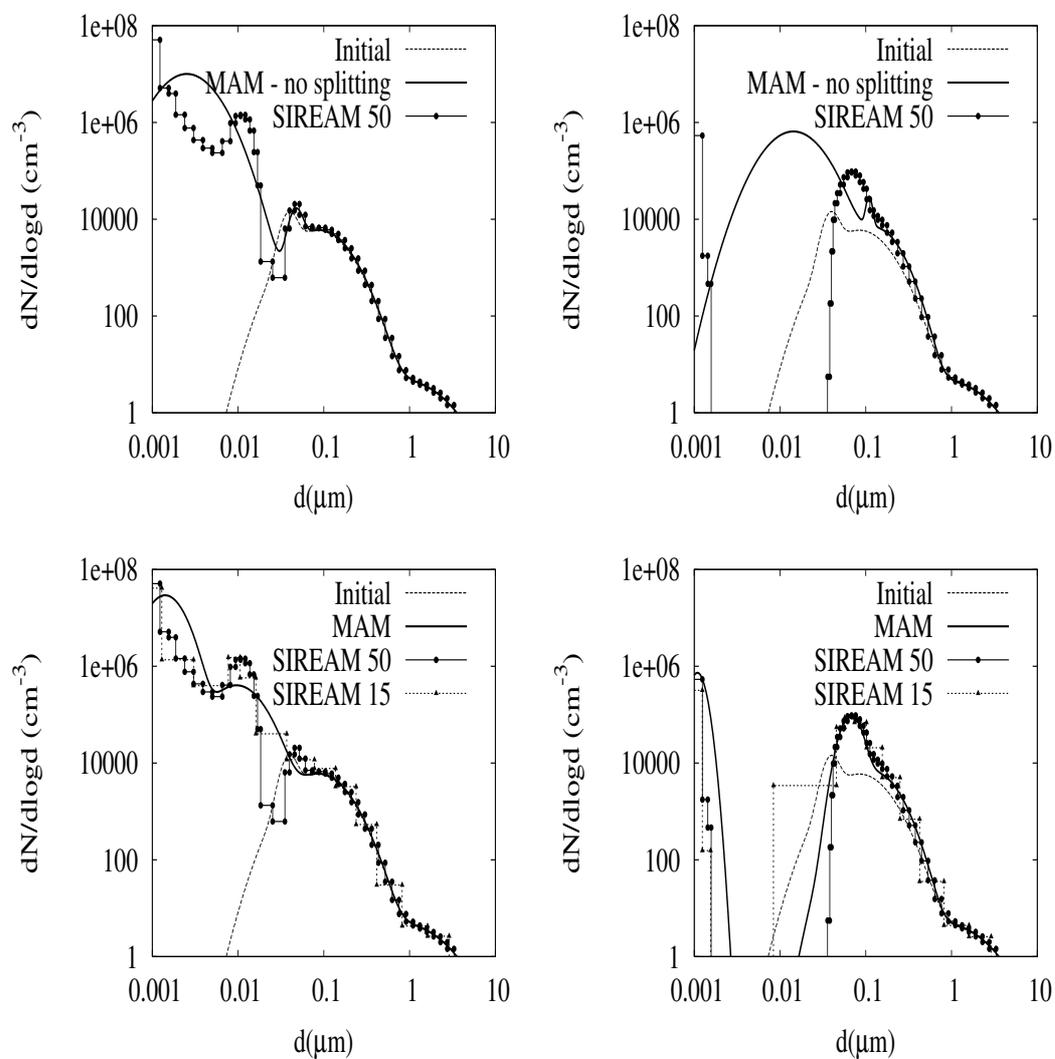


FIG. 3.3 – Figures extraites de l'article Sartelet et al. [2006]. Simulations 0D incluant condensation, coagulation et nucléation ternaire de Napari. A gauche, après 1 heure de simulation et à droite après 12 heures. En haut l'algorithme de séparation de modes (*splitting scheme*) n'est pas activé dans MAM contrairement aux figures du bas.

Considérons une équation différentielle du type :

$$\frac{dU}{dt} = f(U, t) \quad (3.47)$$

ETR (Explicit Trapezoidal Rule) est un algorithme explicite d'ordre 2 en temps reposant sur une prédiction (\tilde{U}) simple au premier ordre. U_n étant connu au temps t_n , U_{n+1} est calculé au temps $t_{n+1} = t_n + h$ par l'algorithme suivant :

$$\tilde{U} = U_n + f(U_n).h \quad (3.48)$$

$$U_{n+1} = U_n + \left(f(U_n) + f(\tilde{U}) \right) \cdot \frac{h}{2} \quad (3.49)$$

où l'on a supposé que f ne dépendait pas du temps (pour simplifier). ETR est un algorithme conservatif (la masse est conservée au cours de l'intégration).

3.9 Adaptation de la stratégie de transfert entre modes pour l'échelle locale

Généralement, un algorithme de transfert entre modes a pour but de conserver les modes distincts au cours d'une simulation, afin d'avoir une meilleure représentation du spectre d'aérosols. L'objectif est donc de transférer les masses plutôt que laisser les modes se déplacer sur l'échelle de taille des aérosols. C'est ce que fait, en particulier, l'algorithme décrit dans la section 3.6. De plus, aux échelles régionale ou continentale, on s'intéresse essentiellement aux concentrations massiques d'aérosols (à travers les variables agrégées $PM_{2.5}$ et PM_{10}), et très peu à la concentration en nombre et au diamètre des particules. L'algorithme de transfert entre modes est le pendant de l'algorithme de redistribution sur une grille fixe pour les modèles sectionaux. Il s'agit aussi de l'une des principales faiblesses de l'approche modale.

A petite échelle et dans le cas particulier de l'impact du trafic automobile, le point de vue est différent. On tente alors de simuler la distribution en nombre d'aérosols et on peut attacher de l'intérêt au diamètre des nanoparticules nucléées. Pour espérer faire de telles simulations, l'algorithme de transfert entre modes doit faire l'objet d'une attention particulière. Dans cette section, quelques limitations de l'approche modale sont tout d'abord mises en évidence. De ce constat, une stratégie de transfert entre modes est élaborée. La méthode retenue est volontairement très simple. En l'absence de critère objectif fiable, il ne semble, en effet, pas opportun d'essayer de mettre au point une stratégie plus complexe.

3.9.1 Somme de distributions lognormales

Une distribution lognormale est décrite par trois paramètres. Dans MAM, elle est décrite par les moments d'ordre 0 (nombre), 3 (proportionnel au volume) et 6 (lié aux propriétés radiatives des aérosols). Il est cependant possible de décrire cette distribution par 3 moments distincts quelconques. De façon générale, le moment d'ordre h s'évalue par :

$$M_h = N d_g^h \exp\left(\frac{h^2}{2} \ln^2 \sigma_g\right)$$

où N , d_g et σ_g sont respectivement le nombre total, le diamètre médian et la déviation standard caractérisant la distribution lognormale.

En utilisant les moments d'ordre 0, 3 et 6, on peut retrouver les 3 paramètres précédents par :

$$N = M_0 \quad (3.50)$$

$$d_g = \left(\frac{M_3^4}{M_6 M_0^3}\right)^{\frac{1}{6}} \quad (3.51)$$

$$\sigma_g = \exp\left(\sqrt{\frac{1}{9} \ln\left(\frac{M_0 M_6}{M_3^2}\right)}\right) \quad (3.52)$$

De façon analogue, en utilisant les moments d'ordre 1, 2 (lié à la surface) et 3, on obtient :

$$N = M_0 \quad (3.53)$$

$$d_g = \sqrt{\frac{M_2^3}{M_3^{\frac{4}{3}} M_0^{\frac{5}{3}}}} \quad (3.54)$$

$$\sigma_g = \exp\left(\sqrt{\frac{2}{3} \ln\left(\sqrt{\frac{M_0 M_3^2}{M_2^3}}\right)}\right) \quad (3.55)$$

Dans MAM (comme dans la plupart des modèles modaux), nous faisons l'hypothèse que la somme de deux distributions lognormales est la distribution lognormale correspondant à la somme des moments. Ceci est faux en général mais acceptable sous l'hypothèse forte où les diamètres médians et les déviations standards des deux distributions sont très *proches*. Considérons une distribution lognormale décrite par les moments M_0 , M_3 et M_6 , et représentant une partie d'une distribution d'aérosols. Lorsqu'un processus microphysique agit sur cette distribution, la variation de ces 3 moments, dM_0 , dM_3 et dM_6 respectivement, dû à ce processus est évaluée puis ajoutée pour tenir compte de l'impact de ce processus sur la distribution. Pratiquement, cela revient à sommer les moments 2 à 2 pour évaluer la somme de deux distributions lognormales.

Pour la coagulation et la condensation, il est raisonnable de penser que ces variations de moments sont très faibles en un pas de temps. De plus, ces processus sont directement fonction des caractéristiques de la distribution (le nombre et le diamètre des particules). En revanche, les variations de moments dues à la nucléation ne sont pas directement fonction des moments initiaux. Le mode n'est que la distribution *hôte* des particules nucléées. Quel résultat obtiendra-t-on alors dans le cas où le mode *i* (hôte de la nucléation) ne sera pas centré sur le diamètre de nucléation (parce qu'il aura grossi sous l'effet de la condensation par exemple) ?

L'action de la nucléation sur son mode hôte peut être vue comme la somme de ce mode avec un mode centré sur le diamètre de nucléation et de déviation standard faible. Le nombre maximal dépendra lui de l'intensité de la nucléation et donc en particulier des conditions thermodynamiques et de la concentration en H_2SO_4 et en NH_3 (pour la nucléation ternaire). Pour fixer les idées et dans un cas de forte nucléation, ce mode pourrait avoir les caractéristiques suivantes :

$$N = 1 \times 10^{14} \quad (3.56)$$

$$Dm = 0.001 \mu m \quad (3.57)$$

$$\sigma = 1.1 \quad (3.58)$$

Trois tests sont présentés ci-dessous (voir figures 3.4, 3.5 et 3.6). Pour chacun d'entre eux, on regarde le résultat obtenu en sommant deux à deux les moments du mode décrit ci-dessus (correspondant à une forte nucléation) avec un mode hôte de nucléation présentant diverses caractéristiques. Sur chaque figure sont superposés le mode décrivant l'action de la forte nucléation, les modes de nucléation avec des déviations standards respectivement de 1.5 et de 2 (respectivement mode 1 et 2 sur les figures) et les modes résultant de la somme des moments deux à deux du mode décrivant l'action de la nucléation et du mode de nucléation (respectivement somme 1 et 2 sur les figures). Les figures de gauche correspondent au cas où le nombre total du mode de nucléation est identique à celui ci-dessus (1×10^{14}) et celles de droite au cas où le nombre total du mode de nucléation vaut 1×10^{10} . Par ailleurs, il a été vérifié que les cas où le mode de nucléation était presque vide (nombre total de l'ordre de 10 par exemple) ne posait pas de problème : dans ce cas, la distribution obtenue en sommant deux à deux les moments a des caractéristiques presque rigoureusement identiques au mode décrivant l'action de la nucléation comme il est souhaitable.

Le premier test (voir Fig 3.4) est effectué avec un mode de nucléation dont le diamètre médian est de 1 nm (donc identique à celui du mode décrivant l'action de la nucléation). Les résultats sont satisfaisants dans tous les cas (diamètre médian du mode résultant très proche de 1 nm) même si une petite dégradation apparaît dans le cas où la déviation standard du mode de nucléation vaut 2.

Le second test (voir Fig 3.5) est effectué avec un mode de nucléation dont le diamètre

médian est de 5 nm. Les résultats sont satisfaisants dans les cas où les nombres totaux initiaux sont équivalents (1×10^{14}). Dans ces cas, le diamètre médian du mode résultant est de 3.5 nm, ce qui est cohérent. Par contre, une dégradation importante apparaît dans les cas où le nombre total du mode de nucléation a une valeur moindre (1×10^{10}). Le diamètre médian du mode résultant n'est alors plus compris entre les deux diamètres médians des modes initiaux. La dégradation s'amplifie lorsque la déviation standard du mode de nucléation vaut 2 (diamètre médian de 0.24 nm!) par rapport à une valeur de 1.5 (diamètre médian de 0.58 nm).

Le troisième test (voir Fig 3.6) est effectué avec un mode de nucléation dont le diamètre médian est de 10 nm. La somme des moments deux à deux se passe une nouvelle fois relativement bien lorsque les deux modes initiaux sont composés d'un nombre total de particules équivalent. Le diamètre médian du mode résultant est alors de 7 nm et est compris entre les deux diamètres médians des modes initiaux (respectivement 1 et 10 nm). Par contre la somme des moments deux à deux se passe beaucoup plus mal dans les cas où le nombre total du mode de nucléation vaut (1×10^{10}). Les diamètres médians résultants sont à nouveau très inférieurs à 1 nm. Les choses se passent encore plus mal avec une déviation standard du mode de nucléation de 2 (diamètre médian résultant de 0.16 nm!) par rapport à une déviation standard de 1.5 (diamètre médian résultant de 0.3 nm!).

De ce qui précède, on retient par la suite les mesures suivantes pour la stratégie de transferts entre modes dans le cadre spécifique de la formation d'une distribution d'aérosols à proximité d'une source d'émission liée au trafic :

- Le transfert entre modes n'est autorisé qu'entre les modes I et J.
- Le transfert entre modes n'est autorisé que lorsque le taux de nucléation J est supérieur à $10 \text{ particule.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ (par la suite, on réduira cette unité à $\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ par soucis de concision). En effet, l'algorithme de transfert a pour objectif de conserver le mode I voisin du diamètre de nucléation des particules tant que la nucléation se produit. Lorsque le flux de nucléation est inférieur à $10 \text{ cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$, on peut considérer la nucléation comme négligeable par rapport au nombre de particules composant le mode I que l'on laisse dès lors libre de grossir sous l'action de la condensation et éventuellement de la coagulation.
- Afin d'éviter de grosses instabilités numériques, le diamètre de nucléation est fixé au diamètre médian du mode I, lui-même initialement fixé au diamètre de nucléation fourni par la paramétrisation de la nucléation choisie. Cette mesure permet d'éviter les cas de figures les plus défavorables décrits précédemment (diamètre médian du mode I très inférieur au nanomètre).
- Le transfert de modes entre le mode I et J est activé dès que le flux de condensation de l'acide sulfurique dans le mode I est substantiel. En effet, le transfert entre modes a pour objectif double de conserver le mode I pour accueillir la nucléation et de transférer dans le mode J les particules du mode I qui grossissent. Si les particules du mode I ne grossissent pas, on ne les transfère donc pas.

De façon générale, les émissions d'aérosols dans les modèles modaux doivent tenir compte de ces limitations. Le diamètre des particules émises doit être *proche* du diamètre médian du mode *hôte*, sous peine de générer des instabilités numériques.

3.9.2 Choix d'un diamètre de coupure

Afin de compléter la stratégie de transfert entre modes pour le cadre spécifique de l'échelle locale, il reste, outre les mesures retenues dans la section précédente, à déterminer un diamètre de coupure au-delà duquel les particules seront transférées du mode I au mode J, lorsque les critères d'activation seront vérifiés. Pour cela, des comparaisons entre le modèle résolu SIREAM et le modèle MAM ont été menées. Dans le modèle résolu SIREAM, seule la distribution en masse d'aérosols est suivie. Les comparaisons entre SIREAM et le modèle modal MAM portent donc sur la distribution en masse plutôt que sur la distribution en nombre.

Les concentrations de fond ont été générées à partir de deux simulations continentales sur l'Europe menées sur la plateforme de simulation Polyphemus (voir Mallet [2005]) : une de 10 jours du 02 au 12 janvier 2001 et une de 12 jours du 16 au 28 juin 2001. Le code POLAIR3D est utilisé (voir Boutahar [2004]) couplé avec le mécanisme chimique RACM (Regional Atmospheric Chemistry Mechanism, Stockwell et al. [1997]). Ce mécanisme chimique a été complété des réactions menant à la formation des espèces modèles organiques semi-volatiles comme décrit dans Schell et al. [2001]. Un épisode hivernal (le 11 janvier 2001) et un épisode estival (le 25 juin 2001) ont été retenus. Ces simulations ont été menées avec le modèle résolu SIREAM en tout équilibre (on suppose, pour résoudre la condensation, que l'équilibre thermodynamique est atteint à chaque pas de temps). Les concentrations de fond sur les deux situations retenues sont représentées sur la figure 3.7. Elles sont proches de l'équilibre thermodynamique.

En plus d'un jeu d'émission classique (comportant notamment de l'acide sulfurique, voir chapitre 5), des émissions fortes des espèces organiques anthropiques sont prises en compte dans les simulations. L'objectif est académique et ces émissions n'ont pas la prétention d'être réalistes. Le but visé est de forcer une croissance importante des nanoparticules formées par nucléation, à la fois dans MAM et SIREAM, afin de pouvoir observer le comportement de l'algorithme de transfert entre modes. Contrairement au modèle initial décrit dans la section 3.6, nous souhaitons un diamètre de coupure indépendant du mode J. En effet, le choix d'activer le transfert ne doit dépendre que de deux choses : l'activité du processus de nucléation et l'importance de la croissance par condensation des nanoparticules du mode I. En raison d'un manque de données fiables, le parti-pris est de choisir un diamètre de coupure simple. Le transfert entre modes est un point faible de l'approche modale. Cependant, de la même façon, l'algorithme de redistribution sur une grille fixe constitue une faiblesse de l'approche sectionnelle.

Dans les deux cas, c'est, en quelques sortes, le prix de la discrétisation de la distribution d'aérosols.

Des diamètres de coupure, fonction de la déviation standard du mode I, sont testés : $D_{m_i+2\sigma_i}$, $D_{m_i+2.5\sigma_i}$ et $D_{m_i+3\sigma_i}$. Les figures 3.8 et 3.9 présentent les résultats obtenus, respectivement, sur l'épisode hivernal et l'épisode estival. On remarque tout d'abord que les résultats obtenus par l'approche sectionnelle dépendent, eux aussi, fortement du choix de la redistribution sur une grille fixe. Les résultats obtenus par l'approche modale avec le diamètre de coupure $D_{m_i+3\sigma_i}$ semblent les plus proches de ceux obtenus avec l'approche sectionnelle. Ce diamètre de coupure assure un transfert entre modes relativement lisse (moins de 1% du mode I est transféré). En l'absence de critères plus objectifs, nous retenons par la suite ce diamètre de coupure pour gérer le transfert entre modes à l'échelle locale.

3.9.3 Conclusion

Stratégie de transfert entre modes retenus (à défaut d'avoir plus d'informations pour la mettre au point) :

- Le transfert entre modes n'est autorisé qu'entre les modes I et J.
- Le transfert entre modes n'est autorisé que lorsque le taux de nucléation J est supérieur à $10 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.
- Afin d'éviter de grosses instabilités numériques, le diamètre de nucléation est fixé au diamètre médian du mode I, lui-même initialement fixé au diamètre de nucléation.
- Le transfert de modes entre le mode I et J est activé dès que le flux de condensation de l'acide sulfurique dans le mode I est substantiel.
- Le diamètre de coupure est fixé à $d_{m_i+3\sigma_i}$

Dans ce qui suit, toutes les simulations seront réalisées avec cet algorithme.

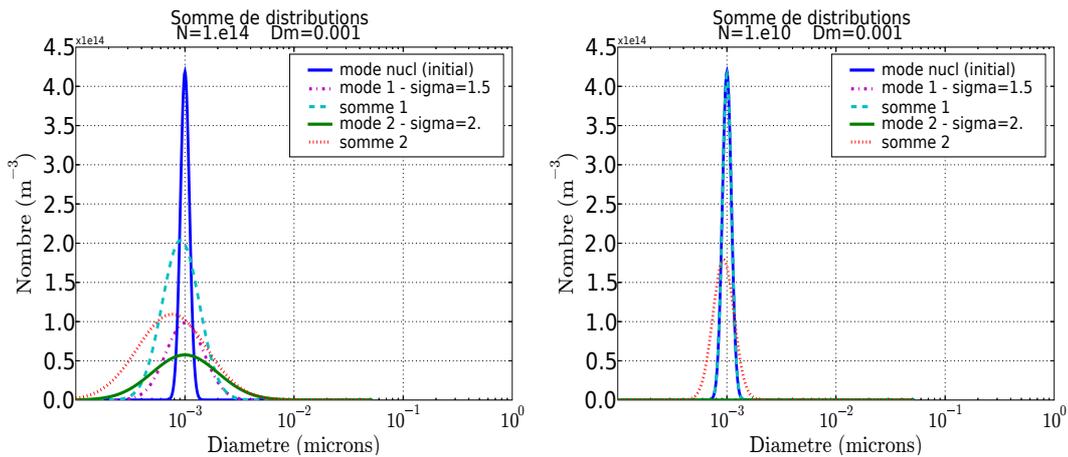


FIG. 3.4 – Somme (au sens somme des moments 2 à 2) du mode de nucléation avec une distribution de même diamètre médian (1 nm). Sur la gauche, avec un nombre total identique (1×10^{14}) et sur la droite avec un nombre total de 1×10^{10} (Somme1 = Mode nucl + Mode1 ; Somme 2 = Mode nucl + Mode2).

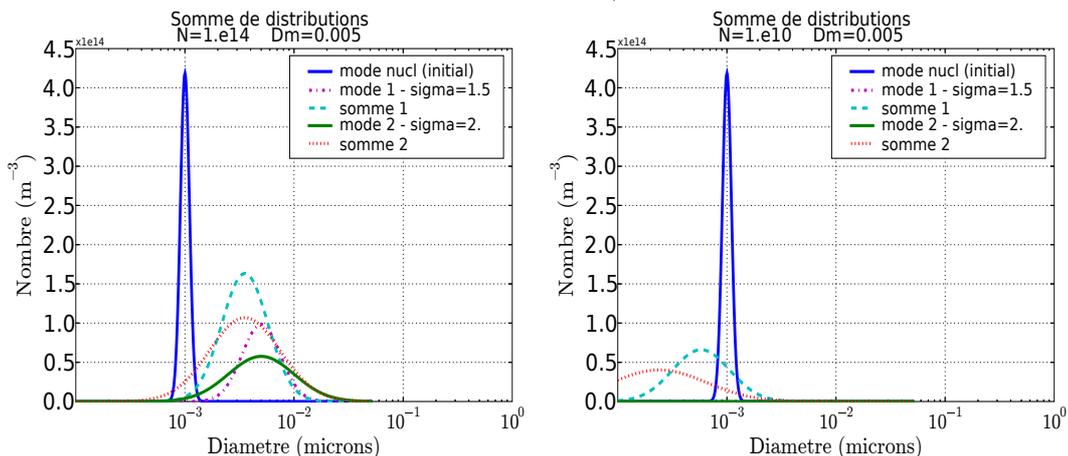


FIG. 3.5 – Somme du mode de nucléation avec une distribution dont le diamètre médian vaut 5 nm. Sur la gauche, avec un nombre total identique (1×10^{14}) et sur la droite avec un nombre total de 1×10^{10} .

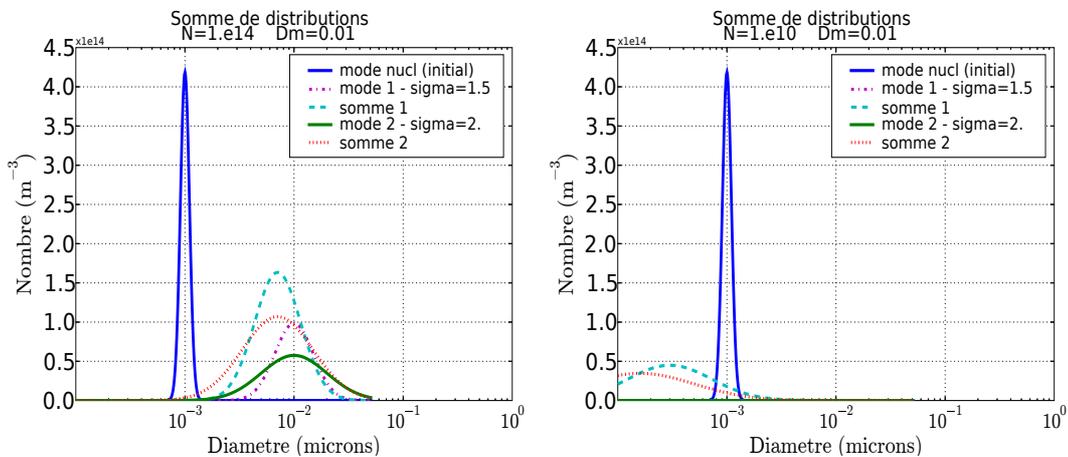


FIG. 3.6 – Somme du mode de nucléation avec une distribution dont le diamètre médian vaut 10 nm. Sur la gauche, avec un nombre total identique (1×10^{14}) et sur la droite avec un nombre total de 1×10^{10} .

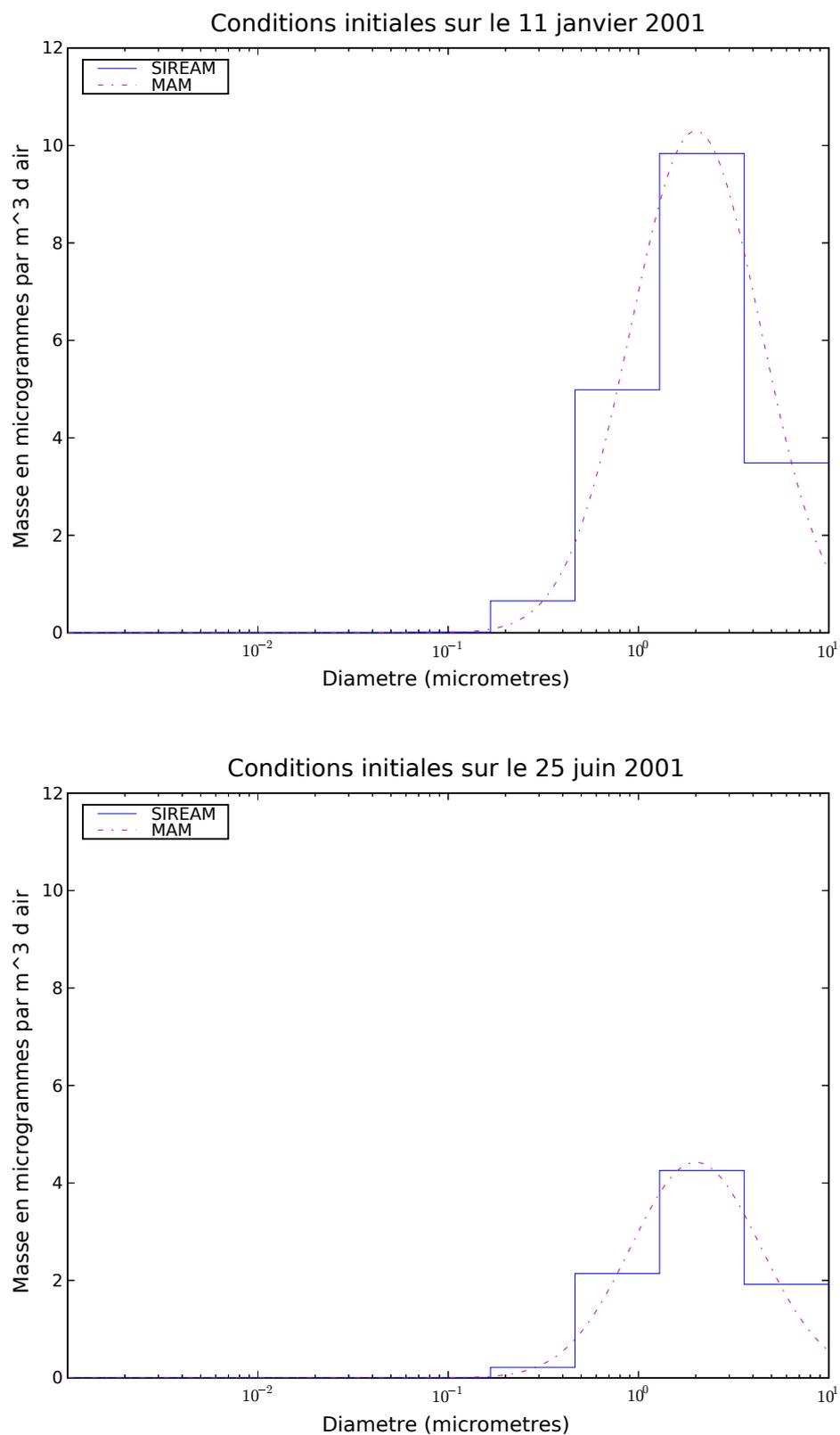


FIG. 3.7 – Concentrations de fond en particules pour la situation du 11 janvier 2001 (en haut) et pour celle du 25 juin 2001 (en bas).

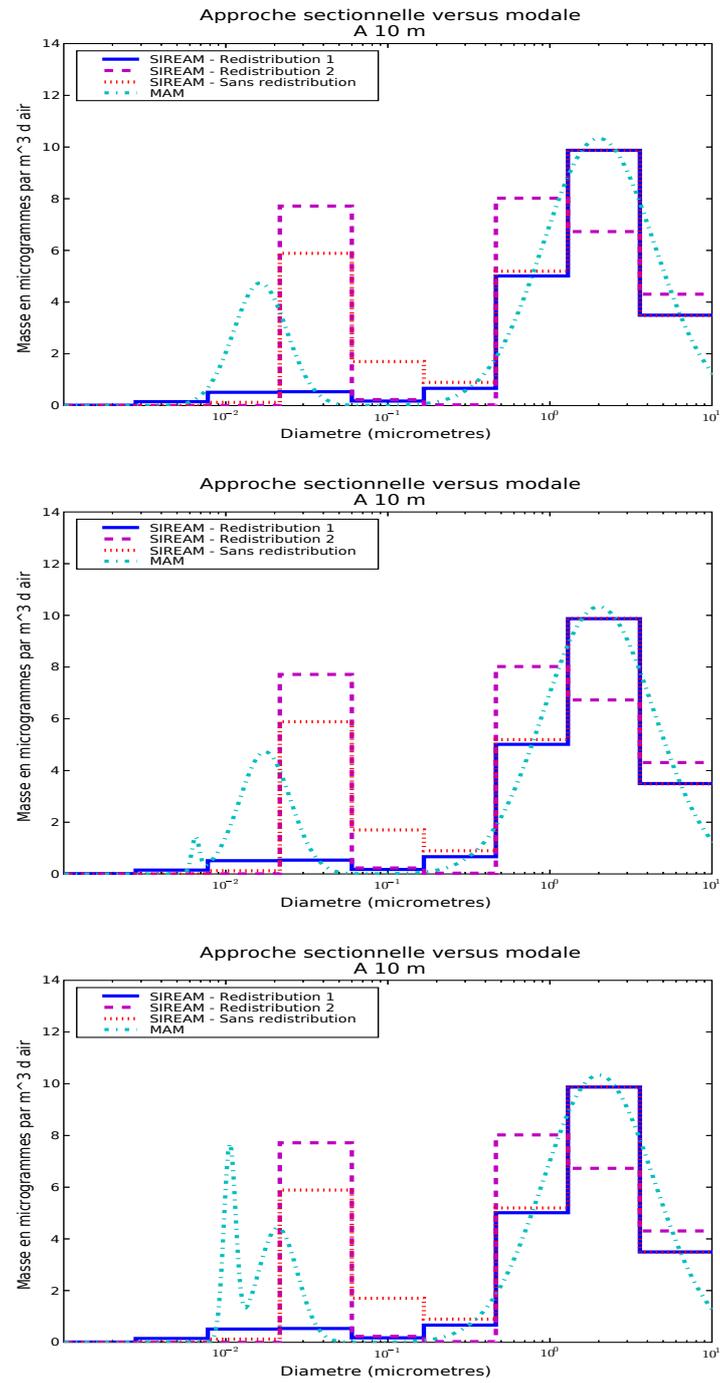


FIG. 3.8 – En haut, diamètre de coupure pour l’algorithme de transfert entre modes égal à $Dm_i + 2\sigma_i$, au milieu $Dm_i + 2.5\sigma_i$ et en bas $Dm_i + 3\sigma_i$. Simulations sur le 11 janvier 2001, nucléation binaire. Distributions à 10 mètres de la route sous le vent.

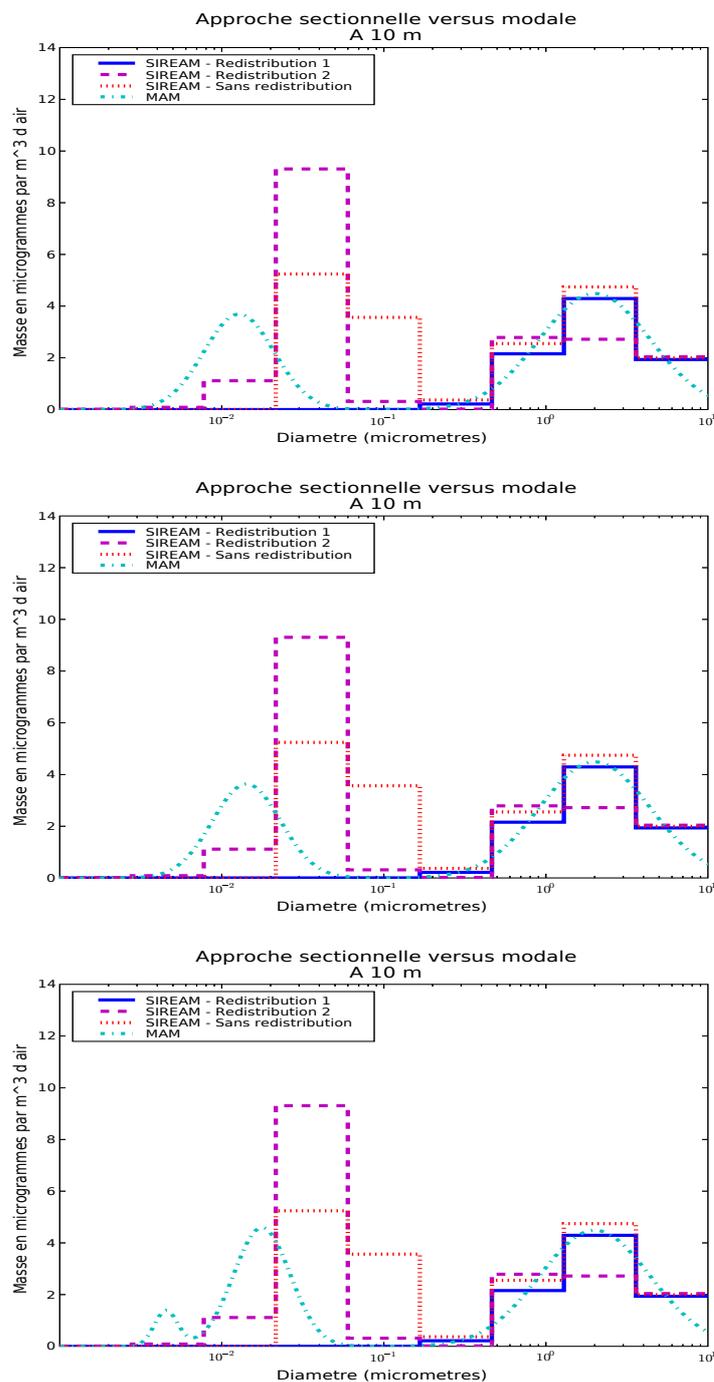


FIG. 3.9 – En haut, diamètre de coupure pour l’algorithme de transfert entre modes égal à $Dm_i + 2\sigma_i$, au milieu $Dm_i + 2.5\sigma_i$ et en bas $Dm_i + 3\sigma_i$. Simulations sur le 25 juin 2001, nucléation ternaire. Distributions à 10 mètres de la route sous le vent.

Chapitre 4

Les codes 3D utilisés

Résumé

Ce chapitre a pour objet la présentation des codes 3D qui sont utilisés dans la suite de ce manuscrit. Tout d'abord le code CTM (Chemistry Transport Model en anglais) POLAIR3D est brièvement décrit. Dans un second temps, le code CFD (Computational Fluid Dynamics en anglais) Mercure_Saturne est présenté. Le couplage avec le modèle modal d'aérosols MAM a été effectué au cours de cette thèse.

Ce court chapitre a pour objet la description des codes 3D utilisés au cours de cette thèse et dans lesquels MAM a été intégré. Dans la première section, le principe de fonctionnement du code CTM POLAIR3D est exposé. La seconde section porte sur le code CFD Mercure_Saturne adapté aux écoulements atmosphériques. Au cours de cette thèse, ce code a fait l'objet d'un couplage avec le modèle modal d'aérosols MAM afin d'étendre ses domaines d'applications à la formation et dispersion d'une distribution d'aérosols à l'échelle locale.

Une différence fondamentale entre ces deux codes est que l'un, Mercure_Saturne, résout explicitement la météorologie, alors que pour l'autre, POLAIR3D, les variables météorologiques sont une donnée de la simulation. POLAIR3D peut, en revanche, prendre en compte des mécanismes chimiques complexes (avec un grand nombre d'espèces chimiques et de réactions), alors qu'il serait trop coûteux en temps calcul de la faire dans Mercure_Saturne.

4.1 Le code CTM POLAIR3D

Le modèle de chimie-transport POLAIR3D, utilisé dans cette thèse pour la prise en compte des aérosols, décrit à travers une équation dite de “transport réactive” l’évolution des concentrations gazeuses des polluants dans un domaine fixé (modèle eulérien) à partir de conditions supposées connues et selon des principes physiques (modèle déterministe). Une brève description de ce code est donnée dans cette section. Pour plus de précisions, le lecteur intéressé pourra se reporter à Boutahar [2004] ou encore Mallet [2005]. Une attention particulière est portée sur le traitement de la diffusion dans le cadre spécifique de l’échelle locale à laquelle on s’intéresse dans cette thèse.

L’équation de chimie-transport

L’équation de transport est établie à partir des équations de Navier-Stokes réactives en utilisant les hypothèses de “dilution” et d’incompressibilité (la première consiste à négliger l’action des polluants sur l’écoulement du fluide). Fondamentalement, cette équation traduit le principe de conservation de la masse appliqué au polluant.

$$\begin{aligned} \frac{\partial c(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = & - \underbrace{\operatorname{div}(\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) c(\mathbf{x}, t))}_{\text{advection par le vent}} + \underbrace{\operatorname{div}(\mathbf{K}_{\text{mol}}(\mathbf{x}, t) \nabla c(\mathbf{x}, t))}_{\text{diffusion moléculaire}} \\ & - \underbrace{\lambda(\mathbf{x}, t) c(\mathbf{x}, t)}_{\text{lessivage par les précipitations}} + \underbrace{\chi(c(\mathbf{x}, t))}_{\text{production/destruction chimique}} + \underbrace{\sigma(\mathbf{x}, t)}_{\text{source}} \end{aligned} \quad (4.1)$$

$c(\mathbf{x}, t)$ est la concentration du polluant considéré, exprimée en unité de masse par unité de volume (par exemple en $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$), au lieu \mathbf{x} et à l’instant t . Les différents termes de cette équation représentent les phénomènes habituellement considérés pour modéliser l’évolution et le transport de cette concentration.

- L’advection par le vent $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ (en $\text{m}.\text{s}^{-1}$) traduit le fait que le polluant se déplace de concert avec la masse d’air au sein de laquelle il se trouve.
- L’homogénéisation des concentrations sous l’effet de la diffusion moléculaire est représentée à travers la matrice des coefficients de diffusivité $\mathbf{K}_{\text{mol}}(\mathbf{x}, t)$, (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).
- Le terme de lessivage est un terme de perte prenant en compte le retrait de l’atmosphère d’une partie de la masse du polluant suite à son incorporation dans la phase précipitante. Les divers phénomènes paramétrés par le coefficient de lessivage $\lambda(\mathbf{x}, t)$ (en s^{-1}) sont particulièrement importants dans le cadre de l’étude d’impact des métaux lourds et permettent de quantifier le flux de dépôt humide.

- Le terme de chimie $\chi(c(\mathbf{x}, t))$ (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$) représente tous les processus de cinétique chimique, homogènes et hétérogènes, pris en compte dans le modèle. Il peut jouer le rôle d'un terme de perte ou de source selon les nombreuses conditions qui le déterminent (température, concentrations des espèces, humidité, etc...).
- Enfin le terme de source correspond aux différentes émissions volumiques à l'intérieur du domaine modélisé (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$).

La complexité des écoulements atmosphériques liée à la turbulence rend inabordable leur description complète. On a donc recours à l'utilisation de variables moyennes et de paramétrisations pour représenter la turbulence de l'écoulement. Les champs de concentration $c(\mathbf{x}, t)$ et de vent $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ notamment peuvent être décomposés en la somme d'un champ "moyen" et de fluctuations autour de cette moyenne.

$$c(\mathbf{x}, t) = \bar{c}(\mathbf{x}, t) + c'(\mathbf{x}, t) \quad \text{et} \quad \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \bar{\mathbf{u}}(\mathbf{x}, t) + \mathbf{u}'(\mathbf{x}, t)$$

$\bar{\cdot}$ dénotant l'opérateur de moyenne tel que,

$$\bar{c}'(\mathbf{x}, t) = 0 \quad \text{et} \quad \bar{\mathbf{u}}'(\mathbf{x}, t) = \mathbf{0}$$

L'application de cet opérateur de moyenne à l'équation (4.1), en supposant la commutativité avec les opérateurs de dérivation, fait apparaître des produits de fluctuations.

Du terme d'advection provient le flux turbulent $\text{div}(\overline{c'\mathbf{u}'})$ qui peut-être paramétré à travers une matrice de coefficients turbulents, $\mathbf{K}(\mathbf{x}, t)$ (en $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$), en se basant sur l'hypothèse classique de proportionnalité avec le gradient de la concentration moyenne (on est ici dans le cadre d'une fermeture de la turbulence à l'ordre 1) :

$$\text{div}(\overline{c'\mathbf{u}'}) = -\text{div}(\mathbf{K}(\mathbf{x}, t)\nabla c(\mathbf{x}, t))$$

L'effet d'homogénéisation des concentrations par la turbulence étant dans l'atmosphère beaucoup plus important que celui de la diffusion moléculaire ($\mathbf{K} \gg \mathbf{K}_{\text{mol}}$), cette dernière est par conséquent habituellement négligée.

Le terme de chimie qui n'est pas a priori linéaire peut également faire apparaître des produits de fluctuation de concentrations. Ceux-ci sont généralement négligés sous l'hypothèse de mélange rapide, ce qui revient à considérer :

$$\overline{\chi(c(\mathbf{x}, t))} = \chi(\bar{c}(\mathbf{x}, t))$$

Des considérations précédentes on déduit l'équation moyenne effectivement employée pour représenter le transport des polluants dans l'atmosphère (l'opérateur de moyenne est omis pour la lisibilité).

$$\begin{aligned}
\frac{\partial c(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = & - \underbrace{\operatorname{div}(\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) c(\mathbf{x}, t))}_{\text{advection par le vent}} + \underbrace{\operatorname{div}(\mathbf{K}(\mathbf{x}, t) \nabla c(\mathbf{x}, t))}_{\text{diffusion turbulente}} \\
& - \underbrace{\lambda(\mathbf{x}, t) c(\mathbf{x}, t)}_{\text{lessivage par les précipitations}} + \underbrace{\chi(c(\mathbf{x}, t))}_{\text{production/destruction chimique}} + \underbrace{\sigma(\mathbf{x}, t)}_{\text{source}}
\end{aligned} \tag{4.2}$$

A l'équation (4.2) doivent être associées des conditions aux limites et initiales. Une hypothèse habituelle pour les problèmes de pollution atmosphérique consiste à considérer que le transport dans la CLA est gouverné horizontalement par l'advection et verticalement par la diffusion. La limite de cette couche se caractérise justement par une diffusion turbulente verticale devenant négligeable. Le domaine modélisé allant au-delà de cette limite, l'advection redevient le phénomène prépondérant. Ces considérations mènent à utiliser les conditions aux limites suivantes sur les faces "latérales" et au sommet du domaine :

$$\text{Flux}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{n} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) c(\mathbf{x}, t) \quad \text{si} \quad \mathbf{n} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) > 0, \tag{4.3}$$

où $\text{Flux}(\mathbf{x}, t)$ est le flux entrant (en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) et \mathbf{n} le vecteur normal à la surface considérée, orienté vers l'intérieur du domaine. Au sol la condition s'écrit de la façon suivante :

$$(\mathbf{K}(\mathbf{x}, t) \cdot \nabla c(\mathbf{x}, t)) \cdot \mathbf{n} = E(\mathbf{x}, t) - v_d(\mathbf{x}, t) c(\mathbf{x}, t) \tag{4.4}$$

avec $E(\mathbf{x}, t)$ un terme représentant les émissions surfaciques (en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) à l'intérieur du domaine et $v_d(\mathbf{x}, t)$ un coefficient appelé "vitesse de dépôt sec" (en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) qui permet de quantifier le flux de dépôt du même nom.

Traitement de la diffusion pour l'échelle locale

On se place dans le cadre de l'hypothèse d'atmosphère neutre. On considère donc un terrain plat (sans obstacle ni effet de relief) et un mélange vertical homogène. Cela revient à considérer un flux de quantité de mouvement constant avec l'altitude et directement lié au cisaillement dans la couche limite τ (voir Lacour [2005] pour plus de détails). On définit la vitesse de frottement par :

$$u_* = \sqrt{\frac{\tau}{\rho}} \tag{4.5}$$

On a donc une relation de la forme :

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{u_*}{kz} \tag{4.6}$$

ce qui nous mène au profil logarithmique du champ de vitesse :

$$u(z) = \frac{u_*}{k} \ln \left(\frac{z + z_0}{z_0} \right) \quad (4.7)$$

On peut obtenir aussi le profil de la diffusion turbulente :

$$\mu_t = \rho u_* k (z + z_0)$$

Le coefficient de diffusion turbulente est proportionnel à la diffusion turbulente et on admet souvent l'isotropie de la turbulence à l'échelle de la maille :

$$K_z = K_y = K_x = \frac{\mu_t}{\sigma_t}$$

où σ_t , le coefficient de proportionnalité est généralement pris égal à l'unité (Lacour [2005]).

Dans ce qui précède, on suppose que le champ de vent ne subit pas de variations dues aux effets turbulents induits par le trafic. Les effets du trafic ne sont en tout cas pas négligeables sur la diffusion et ils sont même prépondérants selon Held et al. [2003] et Arya [1999] devant la diffusion turbulente atmosphérique libre. Les profils logarithmiques théoriques ne sont pas toujours retrouvés lors de campagnes de mesures. On essaye alors d'approximer les profils des variables dynamiques et du coefficient de diffusion par des profils exponentiels. On distingue en général le coefficient de diffusion vertical du coefficient de diffusion horizontal (comme dans les modèles gaussiens, Lacour [2005]) :

$$u = a z^p \quad (4.8)$$

$$K_z = b z^n \quad (4.9)$$

$$\sigma_y = c + d x^e \quad (4.10)$$

où x est la distance à la source.

Finalement, le profil logarithmique du vent sera conservé car peu différent du profil exponentiel. Les valeurs de K_z provenant de la modélisation de Held sont nettement inférieures à celle obtenues par la loi linéaire établie initialement. A défaut de critère objectif, la loi linéaire est conservée. Enfin, en ce qui concerne la diffusion latérale, l'hypothèse d'un champ de vent constant permet de formuler une équivalence entre le coefficient de Held et le coefficient de diffusion latéral :

$$\sigma_y^2 = \frac{2K_y x}{u}$$

Held et al. [2003] donne aussi : $c=3$; $d=0.32$ et $e=0.78$.

On modélise alors la diffusion turbulente par le coefficient K_{diff} défini par :

$$K_{diff} = \max(K_{z,lin}; K_{y,held}) = K_x = K_y = K_z \quad (4.11)$$

$$\text{avec } K_{z,lin} = \rho u_* k (z + z_0) \quad (4.12)$$

$$\text{et } K_{y,held} = \frac{u_*}{2kx} \ln\left(\frac{z + z_0}{z_0}\right) (c + dx^e)^2 \quad (4.13)$$

4.2 Le code CFD Mercure_Saturne.

Mercure_Saturne est la version atmosphérique périphérique de Code_Saturne, un code CFD (Computational Fluid Dynamics) généraliste développé par EDF R&D. Code_Saturne est utilisé pour la résolution d'écoulements laminaires ou turbulents. Il peut prendre en compte des géométries et des physiques complexes. La turbulence peut être simulée soit par une approche RANS (Reynolds Average Navier Stokes) avec différentes fermetures turbulentes, soit avec une approche LES (Large Eddy Simulation). Code_Saturne peut avoir différents types d'applications comme par exemple la combustion de charbon pulvérisé, les dépôts dans les échangeurs de chaleur ou encore le couplage solide/fluide (voir Archambeau et al. [2003] pour plus de précisions sur Code_Saturne).

Les équations et les conditions aux limites sont adaptées dans Mercure_Saturne afin de pouvoir simuler les écoulements atmosphériques et la dispersion de polluants. Mercure_Saturne résout les équations de Navier Stokes (avec une approche RANS) et les équations de transport de scalaires additionnels (température potentielle, traceurs réactifs ou passifs par exemple).

Types d'application visés

Mercure_Saturne est utilisé dans des applications méso-échelle comme, par exemple, l'étude de l'îlot de chaleur urbain sur Paris (Troude [1999]) ou l'étude des panaches d'aéroréfrigérants (Bouzereau [2004]). A l'échelle locale, il est utilisé dans des études de dispersion sur terrain plat d'un site industriel (Demaël and Carissimo [2006]) ou urbain (Milliez and Carissimo [2006]), ou encore pour la dispersion réactive dans une rue-canyon ou à proximité d'infrastructures routières ou autoroutières (Lacour et al. [2006]). Pour une validation (et une description plus précise) du code sur un site urbain idéalisé, le lecteur intéressé pourra se reporter aussi à Milliez [2006].

Dans le cadre de cette thèse, nous souhaitons étendre les domaines d'applications au cas de la formation et de la dispersion d'une distribution d'aérosols à l'échelle locale. Plus particulièrement, le type d'applications visé est la bordure d'une route, d'une autoroute, ou encore une rue-canyon.

Le maillage

L'ancienne version de ce code (MERCURE/ESTET) ne prévoyait qu'une utilisation de maillages structurés. La nouvelle version Mercure_Saturne permet l'utilisation de maillages non structurés. Les mailles peuvent être hybrides (de différents types géométriques) et à raccords non conformes. Ceci permet de considérer des géométries complexes avec la présence d'obstacles (des bâtiments à l'échelle de la rue typiquement). La discrétisation est faite en volumes finis (calculs aux centres des mailles) et l'approche est Eulérienne.

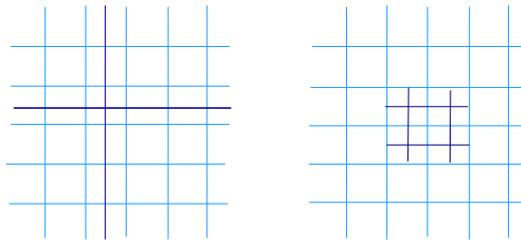


FIG. 4.1 – Possibilité de raffinement local en maillage non structuré à raccord non conforme (à droite).

Le maillage non structuré permet de raffiner localement autour d'une source sans être obligés de raffiner le maillage sur tout le domaine (fig 4.2 et 4.2).

Possibilité de raffiner autour d'une source avec Mercure_Saturne

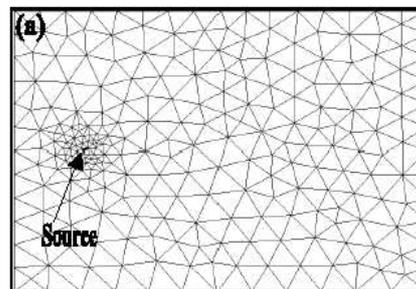


FIG. 4.2 – Exemple d'un maillage non structuré raffiné autour d'une source de pollution.

Les équations de conservation.

Elles sont brièvement rappelées ci-dessous :

- Conservation de la masse (approximation anélastique, on néglige $\frac{\partial \rho}{\partial t}$) :

$$\nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad (4.14)$$

- Conservation de la quantité de mouvement (QdM) pour un fluide newtonien :

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \cdot \nabla u = -\frac{1}{\rho} \nabla \cdot P + \nu \underbrace{\left(\Delta u + \frac{1}{3} \nabla \cdot (\nabla u) \right)}_{(1)} + \underbrace{\mathcal{F}}_{(2)} \quad (4.15)$$

1. dispersion de la QdM par les contraintes visqueuses

2. résultante des forces volumiques

- Conservation de l'énergie :

$$\frac{\partial \rho E}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho E u) = \underbrace{-\nabla \cdot q}_{(1)} - \underbrace{\nabla \cdot (P u)}_{(2)} + \underbrace{\nabla \cdot (\sigma : u)}_{(3)} + \underbrace{\rho F \cdot u}_{(4)} + \underbrace{\rho \mathcal{H}}_{(5)} \quad (4.16)$$

1. transfert de chaleur par conduction q (Loi de Fourier : $q = -\lambda \nabla T$)

2. puissance des forces de pression

3. dissipation d'énergie mécanique par frottement visqueux, σ étant le tenseur des contraintes visqueuses

4. puissance des forces volumiques

5. source de chaleur dans le fluide

- Conservation d'un scalaire (cette équation est en fait écrite en fraction massique dans Mercure et Saturne) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \cdot \nabla C = \nabla \cdot (K \nabla C) + \mathcal{S} \quad (4.17)$$

où K est le coefficient de dispersion et \mathcal{S} représente les termes sources (contenant les termes de production et de destruction chimique s'il s'agit d'un scalaire réactif).

Les équations moyennées.

La turbulence a souvent un caractère non-déterministe et un écoulement turbulent a donc plusieurs réalisations possibles. Pour décrire l'écoulement moyen, on a recours à des opérateurs statistiques pour moyenniser les équations de conservation (RANS). Si X

est une grandeur caractéristique de l'écoulement, on définit sa moyenne parmi toutes les réalisations possibles par :

$$\bar{X} = \int_{-\infty}^{+\infty} X.P(X) dX$$

où $P(X)$ est la probabilité que la variable prenne la valeur X .

Toute variable peut alors être décomposée en la somme de sa moyenne et d'une partie fluctuante :

$$X = \bar{X} + X'$$

Il s'agit de la décomposition de *REYNOLDS*. Pour les écoulements à masse volumique variable, on préfère utiliser la moyenne de *FAVRE* définie par :

$$\tilde{X} = \frac{\overline{\rho X}}{\bar{\rho}}$$

Dans ce cas, seules la masse volumique ρ et la pression P restent moyennées au sens de *REYNOLDS*. Dans le cas d'un écoulement à masse volumique constante (comme pour l'étude qui va suivre), les moyennes au sens de *REYNOLDS* et de *FAVRE* se confondent.

Les équations de conservation moyennées s'écrivent alors :

– Conservation de la masse :

$$\nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{u}) = 0 \quad (4.18)$$

– Conservation de la quantité de mouvement pour un fluide newtonien :

$$\frac{\partial \tilde{u}}{\partial t} + \tilde{u} \cdot \nabla \tilde{u} = -\frac{1}{\bar{\rho}} \nabla \cdot \bar{P} + \nu \left(\Delta \tilde{u} + \frac{1}{3} \nabla \cdot (\nabla \tilde{u}) \right) - \frac{1}{\bar{\rho}} \nabla \cdot \sigma_t + \tilde{\mathcal{F}} \quad (4.19)$$

où σ_t est le tenseur des contraintes de *REYNOLDS* tel que :

$$\sigma_{tij} = \bar{\rho} \widetilde{u'_i u'_j} \quad (4.20)$$

– Conservation de l'énergie : l'équation de conservation de l'énergie reformulée pour faire apparaître la température à la place de l'énergie, puis moyennée, s'écrit :

$$\bar{\rho} C_p \left(\frac{\partial \tilde{T}}{\partial t} + \tilde{u} \cdot \nabla \tilde{T} \right) = \tilde{\alpha} \tilde{T} \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial t} + \tilde{u} \cdot \nabla \bar{P} \right) + \nabla \cdot (\lambda \nabla \tilde{T}) - \bar{\rho} \nabla \cdot \widetilde{u' T'} + \bar{\rho} \tilde{\mathcal{H}} \quad (4.21)$$

où α est le coefficient de dilatation à pression constante.

– Conservation d'un scalaire :

$$\frac{\partial \tilde{C}}{\partial t} + \tilde{u} \cdot \nabla \tilde{C} = \nabla \cdot (K \nabla \tilde{C}) - \nabla \cdot \widetilde{u' C'} + \tilde{\mathcal{S}} \quad (4.22)$$

Le modèle de turbulence.

Les équations moyennées font intervenir des flux turbulents définis par les corrélations $\widetilde{u'_i u'_j}$, $\widetilde{u'_i T'}$ et $\widetilde{u'_i C'}$. Pour pouvoir résoudre ces équations, il est alors nécessaire de se donner un modèle de fermeture. Une approche largement répandue est de faire une hypothèse de fermeture au premier ordre (hypothèse de Boussinesq). Cela revient à relier les corrélations aux gradients des quantités moyennées :

$$\widetilde{u'_i u'_j} = \frac{2}{3} \delta_{ij} k - K_m \left(\frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial x_i} \right) \quad (4.23)$$

où K_m est le coefficient d'échange turbulent, ou viscosité turbulente, et k représente l'énergie cinétique turbulente définie par :

$$k = \frac{1}{2} \widetilde{u'_i u'_i} \quad (4.24)$$

On modélise de façon analogue les autres corrélations :

$$\widetilde{u'_i T'} = - \frac{K_m}{P_{rt}} \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x_i} \quad (4.25)$$

$$\widetilde{u'_i C'} = - \frac{K_m}{S_{ct}} \frac{\partial \tilde{C}}{\partial x_i} \quad (4.26)$$

où P_{rt} et S_{ct} sont respectivement les nombres de *Prandtl* et de *Schmidt* turbulents (supposés constants dans l'écoulement). Le problème se résume alors à la modélisation du terme K_m .

Le modèle utilisé dans cette thèse est le modèle $k-\varepsilon$, basé sur :

$$K_m = C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (4.27)$$

où k et ε sont respectivement l'énergie cinétique turbulente et sa dissipation. L'évolution de ces grandeurs est régie par les équations suivantes :

– conservation de l'énergie cinétique turbulente

$$\frac{\partial k}{\partial t} + \tilde{u} \cdot \nabla k = \nabla \cdot \left[\left(\nu + \frac{K_m}{\sigma_k} \right) \nabla k \right] + \mathcal{P}_k - \varepsilon \quad (4.28)$$

où \mathcal{P}_k représente la production d'énergie turbulente.

– conservation de la dissipation de l'énergie cinétique turbulente

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \tilde{u} \cdot \nabla \varepsilon = \nabla \cdot \left[\left(\nu + \frac{K_m}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] + C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \sigma_t \cdot \nabla \tilde{u} + C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} \mathcal{P}_k - C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (4.29)$$

C_μ , $C_{\varepsilon 1}$, $C_{\varepsilon 2}$, σ_k et σ_ε sont des constantes à ajuster. Pour le modèle $k-\varepsilon$ standard, les valeurs retenues sont :

C_μ	$C_{\varepsilon 1}$	$C_{\varepsilon 2}$	σ_k	σ_ε
0.09	1.44	1.92	1.0	1.3

La fermeture $k-\varepsilon$ est l'une des fermetures les plus largement utilisées. L'un de ses avantages principaux est sa facilité à être paramétré et à l'initialiser. Une des faiblesses principales de ce modèle est sa tendance à surestimer la turbulence en amont des obstacles.

Couplage avec le modèle modal d'aérosols MAM

Mercure_Saturne peut prendre en compte des scalaires additionnels. La prise en compte des aérosols au travers du modèle MAM nécessite 85 variables (voir chapitre 3) :

$$4 * \left(\underbrace{1 M_0 + 16 M_3 + 1 M_6}_{\text{variables d'un mode}} \right) + \underbrace{13 \text{ conc. gazeuses}}_{\text{en } \mu\text{g.m}^{-3}} = 85 \text{ variables}$$

Ces variables sont gérées dans Mercure_Saturne comme des scalaires additionnels. La microphysique des aérosols est résolue comme un terme source de l'équation de transport. Le code permet de définir des rejets volumiques, surfaciques ou ponctuels pour chaque scalaire transporté. Divers types de conditions aux limites peuvent être pris en compte. Pour les simulations dans le panache d'échappement d'un véhicule (chapitre 7), un scalaire supplémentaire est ajouté afin de suivre la température du rejet.

Deuxième partie

Simulation de la dispersion des aérosols à l'échelle locale

Chapitre 5

Emissions du trafic automobile

Résumé

Dans ce chapitre, les émissions du trafic des véhicules motorisés sont détaillées. Dans un premier temps, un jeu d'émission classique est caractérisé en fonction de données provenant du programme GENEMIS (GENEMIS [1999]) et du CITEPA pour les émissions de particules. Les principaux polluants identifiés dans les émissions trafic sont ainsi représentés. Néanmoins, la phase organique reste, quant à elle, assez mal représentée. Si la partie volatile de la phase organique est en général présente dans les jeux d'émissions classiques (avec des polluants comme le toluène ou le xylène par exemple), la partie semi-volatile en est habituellement absente. Ceci tient en particulier au fait que les molécules comportant typiquement plus de 13 atomes de carbone ne sont pas identifiables par des méthodes de mesure classiques.

Sur les bases des travaux présentés dans Schauer et al. [1999], des hypothèses sont formulées afin de prendre en compte l'émission d'espèces organiques semi-volatiles pouvant jouer un rôle dans la croissance des nanoparticules formées par nucléation dans le panache d'échappement des véhicules. Trois espèces, dites modèles, ont été retenues pour représenter la phase organique semi-volatile : les alcanes $C_{19}H_{40}$ et $C_{25}H_{52}$, ainsi que le pyrène (représentant les composés polycycliques). Deux types de jeux d'émission sont formulés. Le premier, correspondant à la situation d'un trafic faiblement émetteur, est basé sur des données correspondant à un petit véhicule diesel circulant à la vitesse stabilisée de 50 km.h^{-1} (Jaeger-Voirol et al. [2006]). Deux jeux d'émission sont ainsi définis, I.1 et I.2, correspondant respectivement à une limite basse et à une limite haute sur cette situation. Le second type, correspondant à la situation d'un trafic fortement émetteur, est basé sur les données brutes compilées dans Schauer et al. [1999] (camionnette diesel sur un cycle urbain) ainsi que sur des données d'émissions de CO_2 provenant de Joumard et al. [2004]. Une nouvelle fois, deux jeux d'émission, II.1 et II.2, sont définis correspondant respectivement à une limite basse et à une limite haute

sur cette situation.

La caractérisation des émissions du trafic automobile reste aujourd'hui une opération délicate. Pour la phase gazeuse, on sait aujourd'hui prélever sur banc moteur et sur banc véhicule puis mesurer avec une précision et une reproductibilité acceptables de nombreux polluants non réglementés dont notamment tous les hydrocarbures imbrûlés entre C_1 et C_{12} (molécules composées au plus de 12 atomes de carbones, voir Primequal-Predit [2002]). Cependant, on estime aussi que pour les véhicules diesel, 30 à 70% de la masse des hydrocarbures imbrûlés correspond à des hydrocarbures dont la molécule est bien au-delà de C_{12} . Dans Primequal-Predit [2002], on souligne l'extrême difficulté à identifier et mesurer isolément chacun des hydrocarbures à partir de C_{13} en raison des artefacts de mesures et des pertes aléatoires lors du prélèvement. Ceci constitue une incertitude majeure pour la caractérisation des émissions gazeuses du trafic automobile et particulièrement pour les espèces semi-volatiles. En ce qui concerne la phase aérosol, on note dans Primequal-Predit [2005] (Chapitre 3) que caractériser complètement et avec exactitude une population de particules atmosphériques demeure un *défi métrologique* en raison de la multiplicité des techniques à mettre en oeuvre et des artefacts qui peuvent entacher les mesures. En particulier, effectuer les prélèvements et les mesures selon les normes internationales n'est pas une garantie d'obtenir des résultats fiables car les artefacts peuvent être très différents selon la nature de l'aérosol échantillonné. Plus particulièrement encore, la majorité des particules (dont le diamètre est inférieur à 100 nm) est composée presque exclusivement d'espèces carbonées dans les régions habitées. On connaît pourtant assez peu de choses sur la composition et l'origine de cette fraction. Dans Primequal-Predit [2005], on affirme même que les aérosols carbonés demeurent parmi les espèces atmosphériques courantes les plus mal connues et les plus mal mesurées principalement parce qu'ils ne présentent pas de composition chimique simple qui pourrait permettre de les analyser. C'est pourquoi il est conseillé de prendre les chiffres présents dans la littérature à ce sujet avec précaution, leur évaluation étant quasiment inexistante faute de critère. Dans ce contexte, la caractérisation (nombre, taille, composition chimique) des émissions de suies par le trafic automobile (principalement par les véhicules diesel) reste une opération délicate sujette à de nombreuses incertitudes.

La disparité du parc automobile, des différentes caractéristiques des carburants utilisés et des habitudes de conduite des usagers constitue une autre difficulté majeure. Des cycles de conduite sont alors mis au point en fonction de l'environnement : cycle urbain, routier ou autoroutier principalement. Il est important d'avoir des cycles homogénéisés afin, notamment, de pouvoir comparer les mesures effectuées par différentes équipes. Sur chacun de ces cycles, des moyennes sont générées en fonction des types de véhicules : légers essence, légers diesel, camionnettes, poids lourds. Cependant, au

sein d'une même catégorie, des différences notables peuvent apparaître sur certaines espèces ajoutant ainsi à la difficulté de la caractérisation des émissions du trafic pour les modèles numériques atmosphériques. Enfin les caractéristiques chimiques du carburant jouent également un rôle non négligeable. Des différences notables existent notamment entre les carburants utilisés aux Etats-Unis et ceux utilisés en Europe, ce qui contribue à la difficile portabilité des expérimentations d'un bord de l'Atlantique à l'autre.

Dans un premier temps, un jeu d'émission de référence est présenté. Il correspond à des données GENEMIS pour les gaz et CITEPA pour les particules. Les taux d'émission de chaque espèce sont donnés en équivalent CO_2 .

Dans un second temps, des hypothèses sont formulées sur la prise en compte d'émissions complémentaires d'espèces organiques semi-volatiles susceptibles de contribuer à la croissance des nanoparticules secondaires.

5.1 Jeu d'émission de référence

Le programme GENEMIS (GENEMIS [1999]) a pour objectifs l'amélioration ou la création de méthodes, de modèles et de facteurs d'émission afin de générer des bases de données pour les modèles atmosphériques. Pour les émissions du trafic automobile, des lacunes importantes subsistent notamment dans la caractérisation des émissions des espèces organiques. Rappelons une nouvelle fois ici la difficulté à mettre en place de tels jeux de données. Dans GENEMIS [1999], on note en particulier des écarts pouvant aller jusqu'à trois ordres de grandeur pour certaines espèces organiques volatiles entre différents véhicules essence légers.

Une autre limitation importante tient au fait que seules les émissions des espèces organiques volatiles (molécules de type C_2 à C_{10}) sont en général caractérisées. Les espèces organiques semi-volatiles sont en particulier absentes du jeu d'émission de référence présenté dans le tableau 5.1. Les taux d'émission des divers polluants y sont présentés en équivalent CO_2 .

Dans le tableau 5.1, des données d'émission ont été ajoutées pour les $\text{PM}_{2.5}$, les PM_{10} et l'acide sulfurique en supplément des données de GENEMIS. Ci-dessous, on détaille le choix de la caractérisation des émissions de suies (ainsi que les fortes incertitudes qui les caractérisent), puis l'origine et la caractérisation de l'émission d'acide sulfurique par les véhicules.

5.1.1 Les suies

La suie n'est pas une substance homogène ni spatialement, ni chimiquement. En général, on estime que la suie contient 50 à 70% de carbone *inerte* et 30 à 50% d'hy-

drocarbures partiellement oxydés et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (voir Primequal-Predit [2005], Chapitre 4). La complexité de la formation des particules de suies lors de la combustion interne n'a pas permis, pour le moment, d'avoir une vision claire des processus élémentaires menant à leur formation. Un concept (décrit dans Primequal-Predit [2005]) invoque la formation de HAP comme éléments initiateurs de particules ultrafines (1 à 3nm) qui seraient à l'origine de particules plus grandes (20 à 30nm) pour former ensuite par agglomération une particule de suie (de forme fractale). La présence de HAP sur les particules de suies est un fait incontesté (ce qui pose par ailleurs une question de santé publique en raison de leur caractère cancérigène), cependant les processus menant à cet état de fait et les aspects quantitatifs sont encore sujet à discussions. La figure 5.1 est une image d'une particule de suie diesel. On distingue un agglomérat de sphérules, ce qui tendrait à conforter le concept précédent. Cela illustre également la difficulté à caractériser le diamètre des particules de suie dans les modèles d'aérosols, où l'on considère communément que les particules sont de forme sphérique. A dimensions caractéristiques identiques, le fait de se ramener à une géométrie sphérique conduit, aussi, à sous-estimer la surface des particules de suie, et donc à sous-estimer la condensation sur ces particules dans les modèles numériques.

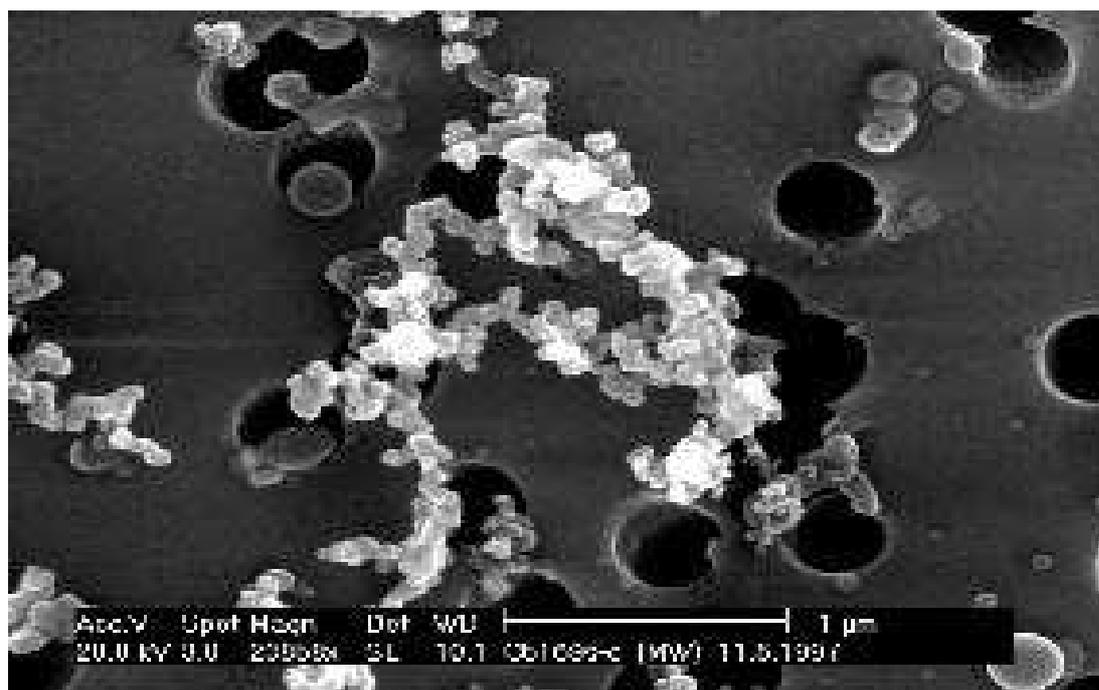


FIG. 5.1 – Image d'une particule de suie diesel (Source : www.mpch-mainz.mpg.de).

Pour les émissions de particules, les données du CITEPA ont été utilisées. Cela permet de fournir un ratio d'émission pour les $PM_{2.5}$ et pour les PM_{10} . Seule la masse de particule émise est donc caractérisée. Cette émission correspond principalement aux

suies pour les $PM_{2.5}$ et aux diverses particules émises par l'usure des freins et des pneumatiques en particulier pour les PM_{10} . L'information sur le nombre, le diamètre et la composition chimique des particules n'est donc pas disponible directement.

Le ratio d'émission des $PM_{2.5}$ est utilisé pour caractériser les émissions de suies des véhicules diesel. Le diamètre des suies varie selon les véhicules et les carburants. Dans Rosenbohm and al. [2005], on note que les particules entre 50 et 150 nm sont souvent corrélées à l'activité du trafic. Cette plage correspondrait donc aux émissions de suies (le mode de nucléation étant inférieur en diamètre). Dans Jacobson et al. [2005], le diamètre caractéristique des suies est annoncé entre 30 et 1000 nm. Dans Corsmeier et al. [2005], les suies ont été mesurées dans le cadre de la campagne de mesures BAB II à un diamètre médian de 80 nm. Dans Kittelson et al. [2006], le diamètre caractéristique des suies est estimé plus petit : entre 52 et 62 nm.

Les résultats précédents montrent la difficulté à caractériser les émissions de suies. Ceci est dû à la disparité au sein de la flotte automobile. Cependant, la mesure en tant que telle est, elle aussi, délicate. Le passage dans un tunnel de dilution pour les mesures en laboratoire peut par exemple accentuer la coagulation des suies entre elles mais aussi l'adsorption d'hydrocarbures ou de l'acide sulfurique sur leur surface, augmentant ainsi artificiellement leur diamètre. C'est pour cette raison que les mesures sur sites sont aujourd'hui de plus en plus plébiscitées afin de compléter les expériences menées en laboratoire. Il est donc possible que les suies soient émises en sortie d'échappement à un diamètre assez faible (de l'ordre de 30 nm pour fixer les idées) puis qu'elles grossissent par coagulation et condensation d'hydrocarbures.

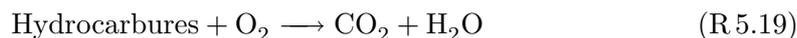
Dans ce qui suit, l'hypothèse précédente ne sera pas considérée. Les suies seront émises à un diamètre médian de 80 nm et composées de carbone élémentaire uniquement. Dans les simulations qui seront présentées dans les chapitres suivants, le modèle modal MAM est utilisé (voir chapitre 3). Quatre modes sont donc disponibles pour caractériser la distribution d'aérosols. Les deux plus gros sont utilisés pour représenter initialement les concentrations de fond en particules (modes K et C). Les deux plus petits sont utilisés pour accueillir la nucléation des nanoparticules et les nanoparticules ayant grossi respectivement (modes I et J). Le mode K ayant un diamètre médian initial de 80 nm sera donc aussi utilisé pour accueillir les émissions de suies.

5.1.2 L'acide sulfurique

A proximité de sources d'émission liées au trafic des véhicules motorisés, de forts épisodes de nucléation ont été mis en évidence. L'acide sulfurique est supposé être la principale espèce gazeuse à l'origine de ce processus par le biais de la nucléation du mélange binaire $H_2SO_4-H_2O$ (ou bien celle du mélange ternaire $H_2SO_4-H_2O-NH_3$). L'oxydation du dioxyde de soufre, présent à l'échappement des véhicules, en acide

sulfurique a une cinétique trop lente à température ambiante pour expliquer cet épisode de nucléation.

Depuis 1990, des catalyseurs d'oxydation ont été développés pour les moteurs diesel (fonctionnant en mélange pauvre). L'objectif de ces catalyseurs est de diminuer les émissions de HC et de CO en les oxydant sous forme de produits non toxiques. En présence d'un grand excès d'air, les réactions chimiques suivantes se produisent sur les sites actifs catalytiques :



Le catalyseur d'oxydation favorise cependant l'oxydation de toutes les espèces pouvant conduire à la formation d'espèces non désirables. L'un des mécanismes secondaires le plus important est celui, décrit ci-dessous, menant à la formation d'acide sulfurique à partir du dioxyde de soufre :



Le taux de conversion du SO_2 en H_2SO_4 varie fortement avec la température au niveau du catalyseur. Pour les températures plus faibles ($<300^\circ\text{C}$), le SO_3 peut réagir de façon réversible avec le substrat d'alumine conduisant à un phénomène de stockage. A plus forte température, les sulfates sont alors libérés (voir Nguyen [2005]). Ces processus conduisent à la présence d'acide sulfurique à l'échappement.

Sur la base de Nguyen [2005], on peut estimer qu'un taux de conversion moyen en masse du SO_2 en H_2SO_4 de 5% serait raisonnable. C'est en se basant sur ce taux moyen que l'émission d'acide sulfurique est estimée dans le Tableau 5.1. Par la suite, une étude de sensibilité sera menée sur ce paramètre avec des taux de conversion en masse de 2 et de 8 % chacun. Dans Arnold et al. [2006], une étude est conduite pour tenter d'évaluer ce paramètre. Il en ressort que le taux de conversion est le plus souvent compris entre 1 et 7%, ce qui est cohérent avec les choix précédents. Les véhicules essence modernes (européens tout du moins), quant à eux, sont équipés de catalyseurs *3 voies*. Ces catalyseurs mènent, eux aussi, à la conversion du dioxyde de soufre en acide sulfurique. Historiquement, on s'est beaucoup moins intéressé à cela pour les véhicules essence. Premièrement, les normes d'émission des véhicules sont en masse. Les véhicules essence n'émettant pas de particule de suie, les sulfates ne contribuent donc que très peu à la masse émise par adsorption sur les particules primaires. Deuxièmement, les teneurs en soufre des essences étaient plus faibles que celles du gazole. Néanmoins, les émissions en acide sulfurique des véhicules essence sont aujourd'hui comparables à celles

des véhicules diesel. On commence, en outre, à s'intéresser de plus en plus aux émissions en nombre des véhicules et l'acide sulfurique en particulier peut contribuer fortement aux émissions de nanoparticules secondaires par le biais du processus de nucléation.

La figure 5.2 (extraite de Kittelson et al. [2000]) compare les distributions en nombre entre un moteur d'ancienne génération et de nouvelle génération à faible émission en masse. En effet, la présence de catalyseurs d'oxydation et de filtres à particules dans les véhicules modernes permet de diminuer sensiblement les émissions en masse de particules. Ainsi, le moteur de 1991 (new engine) conduit à une émission massique 3 fois inférieure au moteur de 1988 (old engine). En revanche, on observe une augmentation de la concentration en nombre d'un facteur 10 à 30 imputable essentiellement à l'augmentation du nombre de particules dans le mode de nucléation. Ceci résume le paradoxe des réglementations actuelles qui ne portent que sur la masse de polluants émis. Le catalyseur d'oxydation conduit à l'augmentation des émissions d'acide sulfurique. Le filtre à particules diminue la surface disponible pour accueillir la condensation de l'acide sulfurique. L'acide sulfurique étant extrêmement peu volatil, soit il se condense rapidement, soit il nucléé rapidement. Ces techniques modernes mènent donc à une diminution sensible des émissions massiques mais paradoxalement entraînent aussi une forte augmentation des émissions en nombre des particules les plus fines.

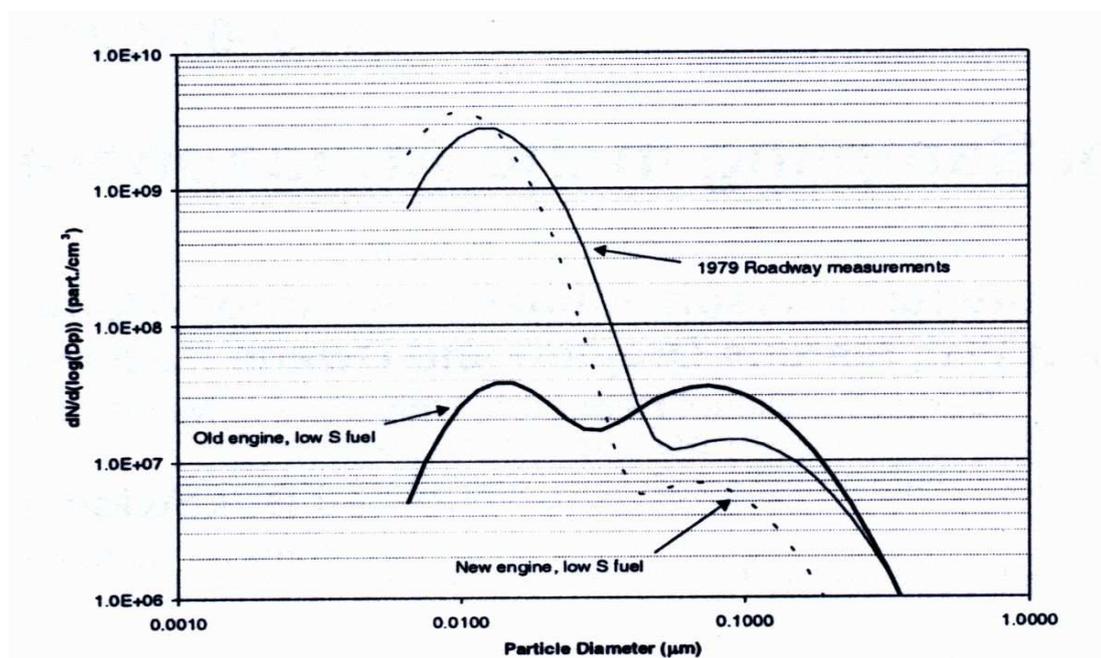


FIG. 5.2 – Figure extraite de Kittelson et al. [2000]. Distribution en nombre mesurée pour un moteur Cummins de 1988 (old engine) et un moteur de la même famille de 1991 (new engine).

Les espèces émises	Fraction massique Equivalent CO ₂
NO	0.004491
NO ₂	0.00045908
HONO	3.992E-05
CO	0.0154
SO ₂	0.00017575
H ₂ SO ₄	0.00000925
CH ₄	4.732E-07
ETH	2.23962144E-05
HC ₃	0.00114452778
HC ₅	0.000137369934
HC ₈	6.10132214E-05
XYL	0.000247181423
OLT	0.000139172228
OLI	8.88917813E-05
TOL	0.000200689918
HCHO	7.18065887E-05
ALD	3.6403052E-05
KET	4.9513146E-06
NH ₃	0.000104062
ETE	0.000190367822
PM ₁₀	0.00052808
PM _{2.5}	0.00047527

TAB. 5.1 – Emissions massiques des différentes espèces pour une émission de 1g de CO₂.
Source GENEMIS pour les gaz et CITEPA pour les particules.

5.2 Hypothèses sur les émissions d'espèces organiques semi-volatiles

Les émissions des espèces organiques par le trafic restent aujourd'hui encore très mal caractérisées. Pourtant, dans Zhang et al. [2004], on explique que les composés organiques sont supposés jouer un rôle majeur dans la dynamique des nanoparticules formées dans le panache d'échappement des véhicules (voir aussi Zhang and Wexler [2002], Kittelson et al. [2006] et Jacobson et al. [2005]). En particulier, les espèces organiques y sont estimées comme les seules espèces en quantité suffisante pour expliquer la croissance des nanoparticules en bords de route (voir Zhu et al. [2004]). S'il est usuel de retrouver dans les cadastres d'émissions des espèces telles que le toluène, le xylène ou encore les oléfines, très peu d'informations existent en revanche sur les espèces or-

ganiques semi-volatiles (pouvant éventuellement partitionner en phase particulaire et contribuer ainsi à la croissance des nanoparticules). Par les méthodes de mesures traditionnelles, il est possible de mesurer les espèces organiques qui comportent au plus 13 atomes de carbone, C_{13} (voir notamment Nguyen [2005]). Ceci correspond à des espèces existant exclusivement en phase gazeuse (espèces volatiles). Les espèces semi-volatiles, quant à elles, sont des espèces plus lourdes (comportant plus d'atomes de carbones). Bien que rares, on trouve néanmoins des mesures d'espèces organiques plus lourdes dans Joumard et al. [2004], Schauer et al. [1999] et Schauer et al. [2002]. Si, dans Joumard et al. [2004], un plus grand échantillon de véhicules est utilisé, c'est dans les deux autres références que l'on retrouve le plus grand nombre d'espèces mesurées. Sur la base, en particulier, de l'article Schauer et al. [1999] ainsi que de données de mesures provenant de l'IFP (Institut Français du Pétrole), des hypothèses sont formulées ci-dessous afin de prendre en compte, dans les émissions, des espèces organiques plus lourdes.

Pour ce faire, on se base en particulier sur les données compilées dans Schauer et al. [1999] (les principales étant reportées en annexe A) correspondant à une camionnette américaine diesel sur un cycle urbain. Les taux d'émission de 52 espèces d'hydrocarbures volatiles, de 67 semi-volatiles et de 28 en phase particulaire y sont estimées. Il serait lourd de représenter dans les modèles numériques toutes les espèces organiques semi-volatiles identifiées dans cet article. De plus, même sur un cas particulier comme dans Schauer et al. [1999], on estime qu'environ 77% de la masse d'espèces organiques semi-volatiles mesurée dans cette étude correspond à des espèces non identifiées (voir notamment la figure A.2). C'est pourquoi, le principe de l'utilisation d'espèces *modèles* est retenu par la suite afin de formuler des hypothèses sur les émissions d'espèces organiques semi-volatiles par le trafic. Dans Jacobson et al. [2005] en particulier, on indique que principalement deux groupes d'espèces organiques, supposées semi-volatiles, se retrouvent à l'émission des véhicules diesel en particulier :

- des molécules de la classe $C_{15} - C_{23}$ (c'est-à-dire des molécules composés de 15 jusqu'à 23 atomes de carbone) correspondant à la combustion incomplète du carburant,
- des molécules de la classe $C_{15} - C_{36}$ correspondant aux résidus d'huile de lubrification.

Plus précisément encore, on pense que ces espèces sont principalement des alcanes. On retrouve effectivement dans la table A.1 une quantité importante d'alkanes : des n-alkanes, des alcanes à branches, des cycloalkanes saturés mais aussi des acides alkanoïques. Les n-alkanes représentent la quantité la plus importante. Par la suite, on choisit de représenter toutes ces familles d'alkanes par les deux alcanes suivant :

- n-nonadecane ($C_{19}H_{40}$),
- n-pentacosane ($C_{25}H_{52}$).

On retrouve également dans la table A.1 des quantités non négligeables d'espèces polycycliques comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les terpanes tricycliques, les diastéranes, les hopanes et les steranes. Une espèce polycyclique *modèle* est

choisie pour représenter l'ensemble de ces familles d'espèces : le pyrène ($C_{16}H_{10}$). Les caractéristiques physiques de ces 3 espèces modèles sont récapitulées dans le tableau 5.2.

Espèces chimiques	Pression de vapeur saturante à $25^{\circ}C$ en Pascals	Masse molaire en $\mu g.mol^{-1}$
$C_{19}H_{40}$	$1.605 \cdot 10^{-3}$	$268 \cdot 10^6$
$C_{25}H_{52}$	$5.08 \cdot 10^{-8}$	$354 \cdot 10^6$
$C_{16}H_{10}$	$6.105 \cdot 10^{-4}$	$202 \cdot 10^6$

TAB. 5.2 – Caractéristiques physiques des espèces retenues pour représenter les émissions d'espèces organiques semi-volatiles par le trafic.

En se basant sur la table A.1, en considérant toutes les espèces comportant plus de 14 atomes de carbones dans les familles citées précédemment, en additionnant les quantités présentes en phase gazeuse et particulaire¹ puis en répartissant sur les trois espèces modèles choisies, on obtient :

- émission de n-nonadecane : $6113.5 \mu g.km^{-1}$
- émission de n-pentacosane : $1204.5 \mu g.km^{-1}$
- émission de pyrène : $1443.4 \mu g.km^{-1}$

Dans les données précédentes, l'incertitude principale tient au fait que près de 77% de la masse d'espèces organiques semi-volatiles émise n'a pu être identifiée précisément (voir A.2). Cette quantité n'est donc pas affectée à des espèces en particulier et n'est donc pas représentée dans les quantités agrégées ci-dessus. Afin d'avoir une limite supérieure, on peut tenir compte de cette masse non attribuée en la répartissant dans les trois espèces modèles retenues en conservant les proportions entre elles. On obtient alors :

- émission de n-nonadecane : $27283 \mu g.km^{-1}$
- émission de n-pentacosane : $5375.4 \mu g.km^{-1}$
- émission de pyrène : $6441.5 \mu g.km^{-1}$

Parallèlement à ces données, deux jeux de données provenant de l'IFP (voir notamment Jaeger-Voirol et al. [2006]) ont été disponibles. Ils correspondent à un petit véhicule diesel français, sans filtre à particule, circulant à une vitesse stationnaire de $50 km.h^{-1}$. En moyenne, les émissions de CO_2 et de HC mesurées sont respectivement de $90 g.km^{-1}$ et de $18500 \mu g.km^{-1}$. Les hydrocarbures mesurés correspondent à des molécules comportant au plus 13 atomes de carbone. Les espèces organiques plus lourdes ne sont donc pas prises en compte dans cette donnée. En comparant cette valeur d'émission avec la somme de toutes les espèces organiques répertoriées dans le tableau A.1 composées de moins de 13 atomes de carbones, on peut déduire, d'une simple règle de trois, deux jeux d'émission pour les espèces organiques *modèles* choisies correspondant

¹Les données correspondent à une température ambiante de $24^{\circ}C$. Les gaz d'échappement ont déjà été refroidis dans l'atmosphère et le partitionnement entre phase est donc déjà actif. Les espèces présentes à la fois en phase gazeuse et particulaire sont donc des espèces semi-volatiles.

à ce petit véhicule diesel circulant à 50km.h^{-1} (la masse d'espèces volatiles émise est, elle, entièrement caractérisée, voir figure A.2). Ces deux jeux d'émission correspondent à une limite basse et à une limite haute suivant que l'on tient compte ou pas de la masse d'espèces organiques semi-volatiles non identifiée dans Schauer et al. [1999]. Les hypothèses d'émission ainsi formulées sont récapitulées dans le tableau 5.3. Un vé-

CO ₂	JEU I.1		JEU I.2	
	90g.km ⁻¹		90g.km ⁻¹	
Espèces organiques	Emission	Ratio	Emission	Ratio
C ₁₉ H ₄₀	511μg.km ⁻¹	5.68 10 ⁻⁶	2281μg.km ⁻¹	2.53 10 ⁻⁵
C ₂₅ H ₅₂	101μg.km ⁻¹	1.12 10 ⁻⁶	449μg.km ⁻¹	4.99 10 ⁻⁶
C ₁₆ H ₁₀	121μg.km ⁻¹	1.34 10 ⁻⁶	539μg.km ⁻¹	5.98 10 ⁻⁶

TAB. 5.3 – Récapitulatif des hypothèses d'émission d'espèces organiques semi-volatiles pour un petit véhicule diesel français circulant à une vitesse stationnaire de 50km.h^{-1} . Le jeu d'émission I.1 correspond à une limite basse (sans tenir compte des espèces non identifiées). Le jeu I.2 à une limite haute (on tient compte de la masse d'espèces organiques semi-volatiles non identifiée dans Schauer et al. [1999] en respectant les proportions entre les espèces modèles émises). Les ratios d'émission sont donnés en équivalent CO₂.

CO ₂	JEU II.1		JEU II.2	
	200g.km ⁻¹		200g.km ⁻¹	
Espèces organiques	Emission	Ratio	Emission	Ratio
C ₁₉ H ₄₀	6113μg.km ⁻¹	3.06 10 ⁻⁵	27283μg.km ⁻¹	1.36 10 ⁻⁴
C ₂₅ H ₅₂	1204μg.km ⁻¹	6.02 10 ⁻⁶	5375μg.km ⁻¹	2.69 10 ⁻⁵
C ₁₆ H ₁₀	1443μg.km ⁻¹	7.22 10 ⁻⁶	6441μg.km ⁻¹	3.22 10 ⁻⁵

TAB. 5.4 – Récapitulatif des hypothèses d'émission d'espèces organiques semi-volatiles pour une camionnette diesel américaine sur un cycle de conduite urbain. Le jeu d'émission II.1 correspond à une limite basse (sans tenir compte des espèces non identifiées). Le jeu II.2 à une limite haute (on tient compte de la masse d'espèces organiques semi-volatiles non identifiée dans Schauer et al. [1999] en respectant les proportions entre les espèces modèles émises). Les ratios d'émission sont donnés en équivalent CO₂.

hicule circulant à une vitesse stationnaire de 50km.h^{-1} ne représente cependant pas les émissions que l'on peut retrouver dans un environnement urbain. En effet, sur un point stationnaire, les émissions des véhicules sont bien inférieures à la moyenne que l'on peut obtenir sur un cycle de conduite urbain. Dans l'annexe B, la figure B.1 représente divers cycles de conduite extraits de Joumard et al. [2004]. Les tableaux B.1 et B.2 reportent des données d'émission (provenant de Joumard et al. [2004]) respectivement pour les véhicules essence et diesel sur différentes portions de cycles de conduite. Seules les émissions d'hydrocarbures volatils et de dioxyde de carbone sont reportées

pour des technologies de motorisation correspondant aux normes EURO 1, EURO 2 et EURO 3. Globalement, on remarque que les émissions de CO_2 sont comparables entre véhicules essence et diesel et quasiment constantes suivant l'évolution des technologies. Par contre les émissions de HC sont en général plus fortes pour les véhicules essence et diminuent fortement avec l'avancée des technologies. Une grande disparité apparaît entre les valeurs d'émissions sur différentes portions de cycles. Les cycles de conduite urbains en particulier s'avèrent être les plus émetteurs. Les données brutes d'émission provenant de Schauer et al. [1999] correspondent à une camionnette américaine sur un cycle urbain. Cependant, les données d'émissions de CO_2 n'y sont pas disponibles. Cette donnée est nécessaire pour caractériser en particulier les émissions d'acide sulfurique pilotant la formation de nanoparticules secondaires. En se basant sur les données compilées dans Joumard et al. [2004], une émission de CO_2 de 200g.km^{-1} est retenue pour la camionnette sur un cycle urbain. Ceci permet de constituer deux jeux d'émissions supplémentaires (II.1 et II.2) correspondant respectivement à une limite basse (on ne comptabilise pas la masse émise non identifiée) et à une limite haute (on prend en compte la masse émise non identifiée) pour la camionnette américaine sur un cycle urbain. Par ailleurs, il est à noter que les motorisations des véhicules américains sont en général de cylindrée plus importante que les véhicules européens. Les carburants sont également différents aux Etats-Unis et en Europe. Les jeux d'émission ainsi formés pourraient (en dehors des incertitudes liées aux mesures elles-mêmes) être bien différents de ce qu'on aurait pu obtenir pour une camionnette européenne. Etant donnée la somme d'incertitudes importante sur les émissions par le trafic d'espèces organiques semi-volatiles, l'objectif n'est pas de simuler une situation précise mais bien d'effectuer des tests de sensibilité à partir de jeux d'émissions contrastés et, somme toute, réalistes. A ce titre, les jeux d'émission I.1 et I.2 sont à voir comme une représentation d'un trafic faiblement émetteur et les jeux II.1 et II.2, récapitulés dans le tableau 5.4, comme la représentation d'un trafic fortement émetteur. Etant donnée la quantité importante d'espèces émises non identifiées, une limite basse (les jeux 1) et une limite haute (les jeux 2) sont données sur chacune des situations.

Enfin, notons la présence à l'émission (voir tableau 5.1) de toluène et de xylène d'une part, et d'oléfines (OLT et OLI) d'autre part, précurseurs respectivement des espèces organiques semi-volatiles CVARO_1 et CVARO_2 (les deux classes d'aromatiques) d'une part et de CVOLE_1 (la classe d'alkènes, voir section 2.2) d'autre part. La question se pose donc de savoir si un pourcentage de ces espèces ne pourrait se retrouver sous sa forme oxydée (semi-volatile) à l'émission. Le dioxygène (l'oxydant utilisé dans les catalyseurs) n'oxyde cependant pas ces espèces. Le radical OH est cependant, lui, en abondance lors de la combustion dans le moteur. Néanmoins les régimes chimiques lors de la combustion semblent exclure cette hypothèse, le radical OH réagissant rapidement et de manière quasi-exclusive avec le NO.

Dans les chapitres qui suivent, nous ferons référence au jeu d'émission I pour ca-

ractériser le jeu d'émission de référence correspondant au véhicule circulant à la vitesse constante de $50\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$ (soit une émission de $90\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$ de CO_2). Les jeux d'émission I.1 et I.2 correspondront au jeu I avec, en plus, la prise en compte d'émissions des espèces *modèles* organiques semi-volatiles comme précisé dans le tableau 5.3. De la même façon, nous ferons référence au jeu d'émission II pour désigner le jeu d'émission de référence correspondant à la camionnette sur un cycle urbain (soit une émission de $200\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$ de CO_2) et les jeux d'émissions II.1 et II.2 seront tels que décrits dans le tableau 5.4.

Chapitre 6

Modélisation de la dispersion en bordure d'une route à l'aide d'un CTM

Résumé

L'objectif de ce chapitre est d'étudier qualitativement le potentiel d'un code CTM (POLAIR3D) couplé avec un modèle modal d'aérosol (MAM) à reproduire la formation d'une distribution d'aérosols en bordure de route. Deux situations, l'une estivale et l'autre hivernale, sont utilisées. Les jeux d'émission définis au chapitre 5 sont repris et adaptés. L'hypothèse la plus forte sur les émissions est que l'on considère les polluants émis mélangés sur 4.8m de hauteur sous l'action de la turbulence induite par le trafic, et répartis uniformément sur toute la largeur de la route au moment où la simulation débute. Cela revient à négliger la microphysique dans les premiers mètres après le rejet dans l'atmosphère, là où les polluants sont les plus concentrés.

L'impact de la chimie gazeuse (avec le mécanisme RACM) est jugé négligeable sur la distribution d'aérosols en raison de cinétiques trop lentes sur les espèces condensables. Une étude de sensibilité est menée sur le ratio d'émission massique de l'acide sulfurique. Avec la nucléation binaire de Vehkamäki sur l'épisode hivernal, une diminution de ce ratio de 5 à 2 % peut conduire à une diminution de la concentration en nombre de deux ordres de grandeur. Sur la situation estivale, seule la nucléation ternaire permet de former des nanoparticules. Les résultats obtenus avec cette paramétrisation sont pourtant jugés peu physiques, en raison de flux de nucléation estimés anormalement grands. Ceci explique notamment que de façon générale la nucléation binaire mène à des concentrations en nombre inférieures et à des diamètres de particules supérieurs. Néanmoins, la croissance en taille des nanoparticules reste généralement très faible en

regard des mesures présentées dans Zhu et al. [2004] par exemple. Seul le jeu d'émission II.2 (trafic fortement émetteur, limite haute) permet d'obtenir, par le biais des espèces organiques émises, une croissance substantielle du mode J : de 5 nm sans émissions d'organiques à environ 18 nm. La coagulation s'est avérée être, dans ces simulations, un processus secondaire tant sur le nombre que sur le diamètre.

Une émission volumique d'espèces organiques déjà brassées par la turbulence du rejet et le pistonnement des véhicules en mouvement ne semble pas être en mesure d'expliquer la croissance des nanoparticules formées par nucléation en bordure de route. Il est probable que la phase de dilution, dans les premiers mètres après le rejet, joue un rôle crucial dans l'initialisation de ce phénomène. Les premiers mètres après l'échappement sont étudiés dans le chapitre suivant à l'aide du code CFD Mercure_Saturne.

Dans ce chapitre, on cherche à simuler la formation d'une distribution d'aérosols en bordure de route sous l'influence des émissions des véhicules avec le code CTM POLAIR3D couplé au modèle modal d'aérosols MAM. L'hypothèse la plus forte réside en la gestion des émissions. Celles-ci sont modélisées comme une source volumique répartie uniformément sur toute la largeur de la source et sur près de 5 mètres d'épaisseur. Cela revient à considérer que les polluants sont déjà mélangés par la turbulence des rejets et le pistonnement des véhicules au moment où la simulation débute. La question à laquelle on cherche à répondre est : peut-on reproduire qualitativement la formation d'une distribution d'aérosols en bordure de route par cette méthode ?

Les divers processus sont également analysés afin de tenter d'en identifier les rôles respectifs. En particulier, on s'intéresse dans un premier temps au choix de la paramétrisation de la nucléation, processus moteur de la formation des nanoparticules secondaires. La chimie gazeuse est également étudiée, au travers du mécanisme RACM (Stockwell et al. [1997]), afin d'évaluer si elle pourrait influencer sensiblement la distribution d'aérosols à cette échelle d'espace et de temps. Une étude de sensibilité est menée sur le ratio d'émission d'acide sulfurique qui pilote le processus de nucléation. Enfin, les jeux d'émission considérant des espèces organiques semi-volatiles définis au chapitre 5 sont utilisés à tour de rôle pour tenter d'identifier le potentiel de ces espèces à faire grossir les nanoparticules par condensation.

6.1 Conditions de calcul

Le domaine de simulation est schématisé sur la figure 6.1. Les conditions aux limites et les émissions sont conservées constantes dans le temps. Dans toutes les simulations, le pas de temps utilisé est constant et vaut 0.1s. Dans tous les cas, après 2000 itérations

en temps (soit 200 secondes), les simulations ont atteint un état stationnaire. Autrement dit, les processus simulés se sont équilibrés entre eux. Dans toutes les simulations présentées par la suite, le processus de dépôt sec des particules n'est pas considéré.

HIVER : Pression 99859Pa Température 280.9K RH 94%	ETE : Pression 100743Pa Température 298.3K RH 63%
--	---

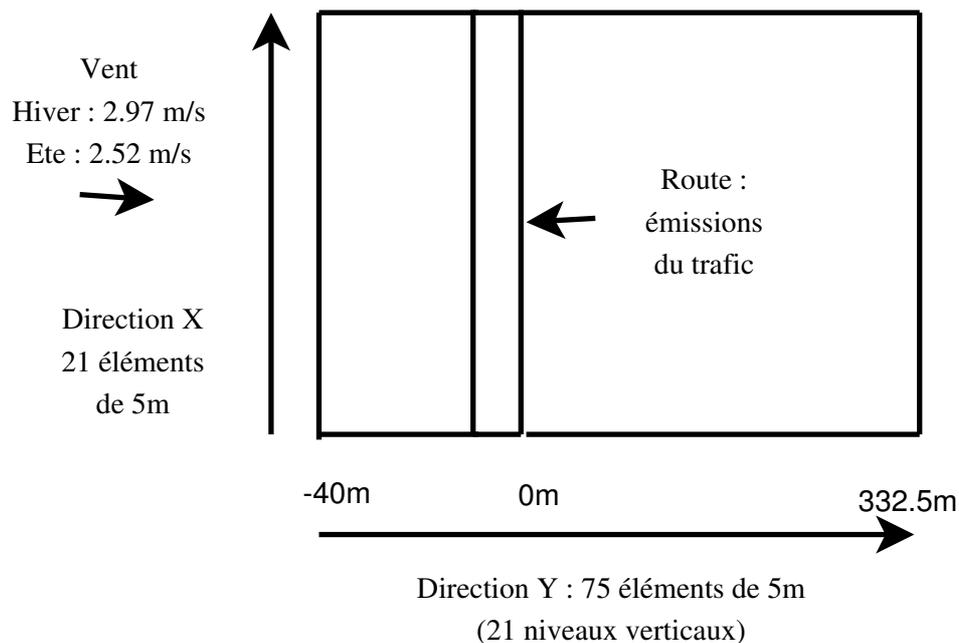


FIG. 6.1 – Schéma du domaine pour les simulations en bords de route.

Les données nécessaires ont été générées à partir de deux simulations continentales sur l'Europe menées sur la plateforme de simulation Polyphemus (Mallet [2005]) : une de 10 jours du 02 au 12 janvier 2001 et une de 12 jours du 16 au 28 juin 2001. Un épisode hivernal (le 11 janvier 2001) et un épisode estival (le 25 juin 2001) ont été retenus pour représenter deux situations météorologiques contrastées. Les données météorologiques (vent, pression, température et humidité relative) sont reportées sur le schéma 6.1.

6.1.1 Initialisation du modèle d'aérosols

Les modes I et J sont initialement vides. Les modes K et C représentent initialement les concentrations de fond en particules. On suppose que les concentrations de fond des aérosols sont proches de l'équilibre thermodynamique. Ceci garantit une influence

directe faible des concentrations de fond sur une croissance éventuelle de la distribution d'aérosols.

Les simulations continentales ont été menées avec le modèle d'aérosols résolu SI-REAM (Debry [2004]) en supposant l'équilibre thermodynamique atteint à chaque pas de temps (l'hypothèse de *tout équilibre*). Lorsque l'hypothèse de *tout équilibre* est utilisée, c'est la masse totale des espèces dans la phase aérosol qui est évaluée pour être en équilibre thermodynamique avec la masse de ces espèces en phase gazeuse. La masse totale dans la phase aérosol est alors redistribuée dans les différentes sections (ou les différents modes pour un modèle modal) par un algorithme dit de *redistribution* (voir section 3.3). Lorsque cette hypothèse est valide, une simulation tout équilibre et une simulation tout dynamique mènent à des résultats comparables sur les variables agrégées PM_{2.5} et PM₁₀ (les plus souvent utilisées aux échelles régionales et continentales). Par contre, des différences notables peuvent apparaître section par section entre ces deux types de simulation.

Ceci est dû en particulier à l'algorithme de redistribution (voir section 3.3) qui se base exclusivement sur le noyau de condensation occultant le terme thermodynamique du flux de condensation, $(c_s - c_s^{surf})$ où c_s est la concentration gazeuse de l'espèce s et c_s^{surf} est celle du gaz à la surface de l'aérosol supposée être à un équilibre thermodynamique *local* avec la composition interne de l'aérosol. Si l'hypothèse d'une résolution *tout équilibre* (voire hybride, seules les sections les plus petites étant alors résolues en tout équilibre) est souvent utilisée pour les simulations à l'échelle continentale, c'est avant tout dans l'objectif de diminuer le coût calcul important. Lorsque la condensation est résolue explicitement, l'évaluation de c_s^{surf} par le module thermodynamique est l'opération la plus coûteuse en temps calcul. C'est donc pour ne pas avoir à payer le coût de l'évaluation de cette concentration d'équilibre que ce terme thermodynamique n'est pas pris en compte dans l'algorithme de redistribution. Le gain en temps calcul a pour conséquence des différences notables dans les compositions chimiques section à section (ou mode à mode) entre les deux approches. Autrement dit, si l'on considère que l'équilibre thermodynamique est atteint lorsque, le processus de condensation étant seul actif, les compositions chimiques des différentes sections (ou modes) et les concentrations gazeuses restent constantes dans le temps, alors les modèles numériques sectionnels (ou modaux) mènent à des points d'équilibre différents selon que l'hypothèse *tout équilibre* ait été choisie ou pas. Une fois les données *sectionnelles* transformées en données *modales*, ceci a été vérifié dans un modèle de boîte avec MAM. Le processus de condensation étant le seul actif, la distribution d'aérosols restait inchangée dans le temps avec l'hypothèse de *tout équilibre* alors qu'une dynamique importante, modifiant fortement les compositions chimiques et les diamètres médians des modes K et C, apparaissait avec une résolution dynamique. Les concentrations de fond en particules et en gaz ont donc été rapprochées de l'équilibre thermodynamique (au sens *dynamique*) en faisant tourner le modèle de boîte avec une résolution dynamique de la condensation

jusqu'à atteindre un point stationnaire.

6.1.2 Caractérisation des émissions du trafic automobile

Les jeux d'émission présentés dans le chapitre 5 sont donnés pour un véhicule en moyenne par kilomètre. Dans ce chapitre, nous cherchons à caractériser une flotte automobile circulant sur une route. On considère un flux de véhicules de 1500 véh.h^{-1} circulant à la vitesse moyenne de 50 km.h^{-1} . Les jeux d'émissions sont présentés en équivalent CO_2 . Il suffit donc d'adapter l'émission de CO_2 au cas présent.

- Jeu d'émission I : $E_{\text{CO}_2} = 90 \text{ g.km}^{-1}.\text{véh}^{-1}$, soit pour un flux de $1,500 \text{ véh.h}^{-1}$, $E_{\text{CO}_2} = 37,500 \text{ } \mu\text{g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$;
- Jeu d'émission II : $E_{\text{CO}_2} = 200 \text{ g.km}^{-1}.\text{véh}^{-1}$, soit pour un flux de $1,500 \text{ véh.h}^{-1}$, $E_{\text{CO}_2} = 83,333 \text{ } \mu\text{g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Les émissions des véhicules sont gérées comme une source volumique de 4.80 mètres de hauteur et réparties uniformément sur toute la largeur de la route (10 mètres). On suppose donc les polluants déjà brassés par la turbulence du rejet et le pistonnement des véhicules au moment où on les prend en compte dans le modèle. Cette hypothèse s'impose de par la dimension caractéristique du maillage (5 mètres), mais aussi par la difficulté à reproduire cette première phase de dilution avec un code CTM. L'objectif est d'étudier s'il est possible de reproduire qualitativement, par ce biais, les observations recueillies en bordures de routes sur la formation et l'évolution d'une distribution d'aérosols sous l'influence du trafic. Cela revient finalement à négliger l'impact sur la dynamique des aérosols dans la phase de dilution turbulente des polluants du pot d'échappement à l'air ambiant avant que ceux-ci soient majoritairement transportés par l'écoulement moyen de l'air. Il s'agit donc d'une hypothèse forte.

6.2 Paramétrisation de la nucléation

Les résultats obtenus avec la paramétrisation du mélange binaire $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ de Vehkamäki et avec celle du mélange ternaire $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3$ de Napari (voir section 2.1) sont comparés dans cette section. Les figures 6.2 et 6.3 correspondent aux simulations menées respectivement sur la situation hivernale et estivale avec le jeu d'émissions I (trafic faiblement émetteur). Les résultats obtenus avec le jeu d'émission II (trafic fortement émetteur) sont qualitativement identiques. Les figures correspondantes ne sont donc pas présentées, par souci de concision.

De façon générale sur la situation hivernale, on remarque que la nucléation binaire mène à une plus faible concentration en nombre et à un diamètre médian supérieur pour les modes I et J par rapport aux résultats obtenus avec la nucléation ternaire. La concentration en nombre obtenue avec la paramétrisation de Napari est supérieure de

1 à 3 ordres de grandeur par rapport à celle obtenue avec la paramétrisation de Vehkamäki. Le diamètre médian du mode I est environ 3 fois plus grand avec la nucléation binaire et 4 fois plus grand pour le mode J. Cette conclusion doit malgré tout être tempérée, la croissance des nanoparticules secondaires restant dans tous les cas très faible, même loin de la route. Il est intéressant de noter également que le maximum de la concentration en nombre dans le mode I n'est pas obtenu à proximité immédiate de la route avec la nucléation ternaire, contrairement à ce que l'on observe avec la nucléation binaire. Ce résultat est physiquement contestable. En effet, l'acide sulfurique, qui pilote la nucléation, est une espèce extrêmement peu volatile. L'acide sulfurique à l'état gazeux est donc rapidement consommé par les processus en compétition de condensation (sur les particules préexistantes) et de nucléation. Puisque de forts épisodes de nucléation sont observés en bordures de route (voir notamment Zhu et al. [2004]) et que la condensation de l'acide sulfurique est très rapide, le processus de nucléation est lui aussi nécessairement rapide pour se produire. Néanmoins, ce résultat s'explique par les limites de validité de la paramétrisation de Napari. En effet, en dehors de son domaine de validité, la paramétrisation, étant basée sur une interpolation polynômiale, peut mener à des résultats incohérents. En particulier, ce domaine majore le flux de nucléation par la valeur de $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Sur les simulations hivernales, cette valeur maximale est atteinte jusqu'à plusieurs dizaines de mètres de la route. Le flux de nucléation est donc artificiellement limité par le domaine de validité de la paramétrisation de la nucléation ternaire de Napari, ce qui mène au résultat peu physique d'une concentration en nombre plus importante à 100 mètres de la route qu'à sa proximité immédiate. Napari, lui-même, a noté que sa paramétrisation pouvait mener à des flux de nucléation anormalement forts pour des concentrations élevées en acide sulfurique et en ammoniac. Ceci est susceptible de se produire dans ces simulations, les émissions de ces espèces par le trafic, bien que diluées sur 4m80 de hauteur, étant importantes.

Sur la situation estivale, le seuil d'activation de la nucléation binaire n'a pas été atteint que ce soit avec le jeu d'émission I ou II. Aucune nanoparticule secondaire n'est alors formée contrairement aux résultats obtenus avec la nucléation ternaire. Si les résultats obtenus sur la situation hivernale semblent indiquer que la nucléation binaire conduit à des résultats plus physiques que ceux obtenus avec la nucléation ternaire, les résultats sur la situation estivale posent une autre question. Est-t-il possible de reproduire qualitativement la formation et la croissance des nanoparticules secondaires en bordure d'une route en ne considérant pas ce qu'il est susceptible de se produire avant que les polluants ne soient dilués sur 4m80 de hauteur ? En considérant les plus petites échelles d'espace après le rejet, lorsque les concentrations des polluants sont encore nettement plus importantes car plus faiblement diluées, la nucléation binaire aurait-elle conduit à la formation de nanoparticules sur la situation estivale ? C'est en tous cas une hypothèse plausible qui sera investiguée dans le chapitre suivant.

Dans la suite de ce chapitre, la nucléation binaire, menant à des résultats estimés

plus physiques, sera utilisée sur la situation hivernale tandis que la nucléation ternaire sera utilisée sur la situation estivale (puisque la nucléation binaire ne permet alors pas de former des nanoparticules).

HIVER - JEU I

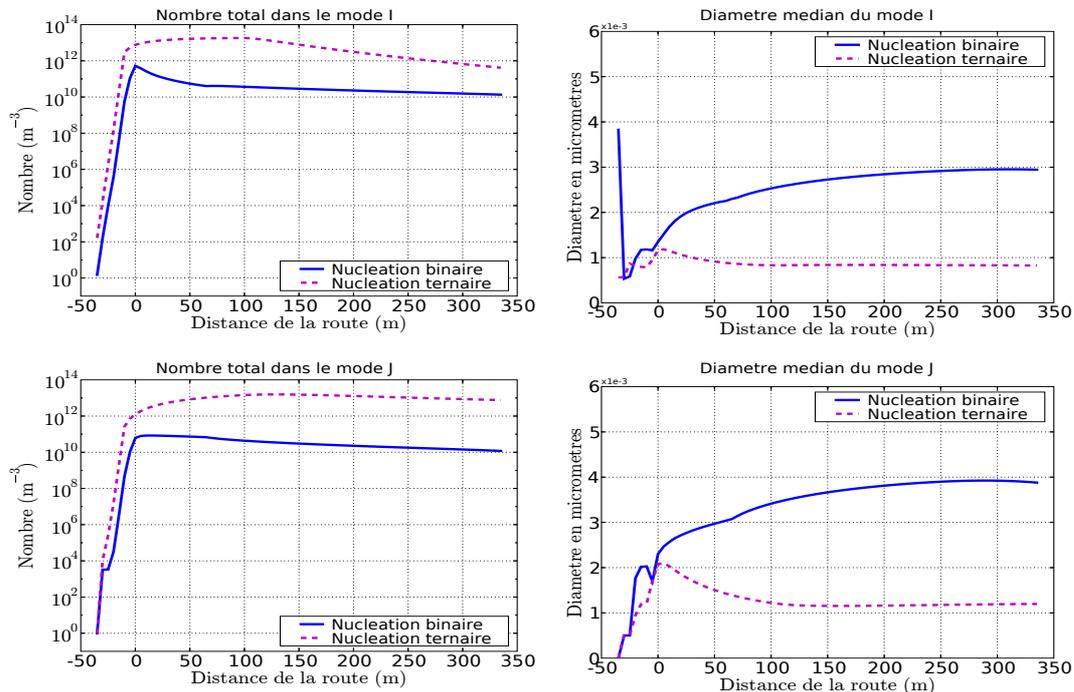


FIG. 6.2 – Evolution du nombre (à gauche) et du diamètre (à droite) des modes I (en haut) et J (en bas) en fonction de l'éloignement de la route. Situation du 11 janvier 2001. Jeu d'émission I.

ETE - JEU I

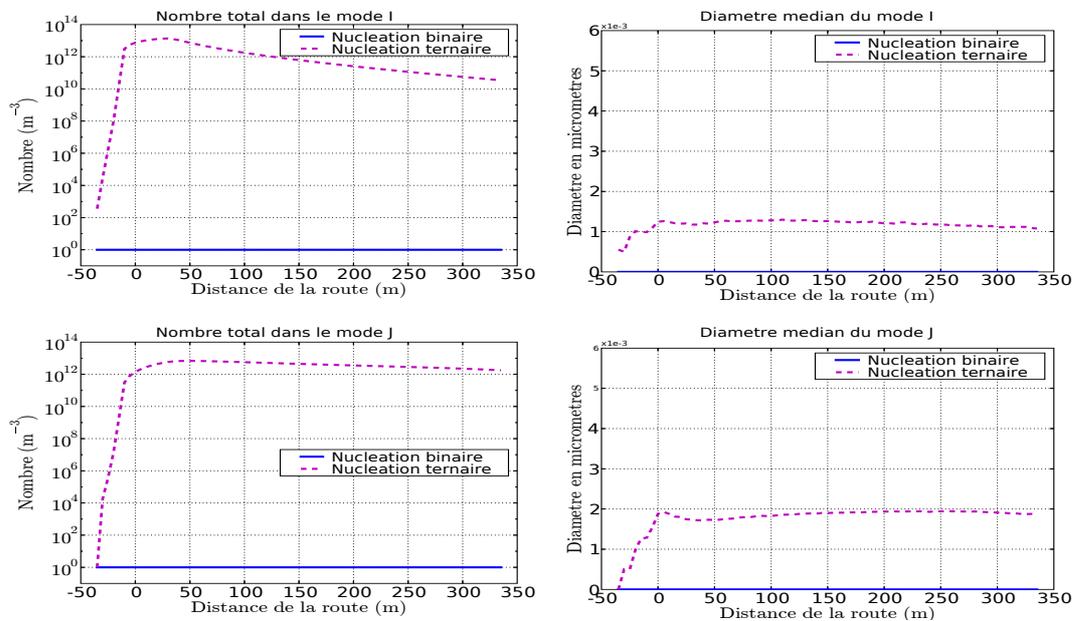


FIG. 6.3 – Idem figure 6.2 mais situation du 25 juin 2001.

6.3 Etude de la chimie à microéchelle

L'objectif de cette section est d'estimer le rôle que peut jouer la chimie gazeuse à l'échelle d'un bord de route. En particulier, les cinétiques de production (ou de destruction) des espèces gazeuses pouvant influencer la phase aérosol sont-elles suffisamment rapides pour impacter sensiblement les distributions d'aérosols ? Le mécanisme chimique RACM (Regional Atmospheric Chemistry Mechanism, voir Stockwell et al. [1997]) est utilisé. Il gère 237 réactions chimiques impliquant 73 espèces chimiques différentes. Il a été complété afin de prendre en compte la production des 8 espèces organiques semi-volatiles (4 anthropiques et 4 biogéniques) du modèle SORGAM (voir section 2.2). La figure 6.4 illustre les résultats obtenus sur les situations hivernale et estivale avec respectivement les jeux d'émissions I et II.

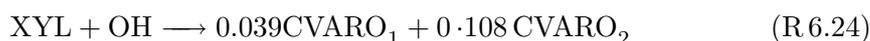
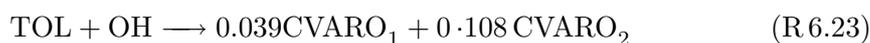
Dans l'annexe C, les figures représentant la *réactivité* des espèces émises sont présentées pour les jeux d'émission I et II et sur les situations estivale et hivernale. On évalue la réactivité des espèces émises d'une espèce s à la distance x de la route sous le vent (et à une altitude fixe de 2m) par :

$$React_s = \frac{C_s(x) - C_s^{fond}}{C_s^{em} - C_s^{fond}} \quad (6.1)$$

où $C_s(x)$ est la concentration gazeuse de l'espèce s à la distance x sous le vent de la route, C_s^{fond} est la concentration gazeuse de fond de l'espèce s et C_s^{em} est la concentration gazeuse de l'espèce s dans la zone d'émission (là où elle est maximale). Au niveau de la route, cette grandeur vaut donc 1 puis se rapproche de 0, la distance à la route augmentant, sous l'action de la dilution. Le monoxyde de carbone est rapporté sur ces figures en tant que référence. En effet, cette espèce est chimiquement inerte. On peut donc considérer que les espèces dont la courbe de réactivité est au-dessus de celle du CO sont produites et, qu'inversement, celles dont la courbe de réactivité est en-dessous sont consommées.

En hiver, seul l'acide sulfurique est sensiblement consommé sous l'action de la condensation et de la nucléation. Le NO_2 quant à lui est la seule espèce faiblement produite sur cette situation. Toutes les autres espèces ont un comportement chimiquement inerte. En été, les résultats sont qualitativement identiques en ce qui concerne l'acide sulfurique. Il a été vérifié par ailleurs que la production chimique d'acide sulfurique à partir du dioxyde de soufre était négligeable à cette échelle. En été, l'activité photolytique est plus importante. On observe en conséquence une forte production de NO_2 et une consommation du NO sous l'action du cycle photostationnaire $\text{NO} - \text{NO}_2 - \text{O}_3$ (Seinfeld and Pandis [1998]). Tous les autres polluants émis ont par ailleurs un comportement chimiquement inerte. Le choix du jeu d'émission (trafic faiblement émetteur ou bien trafic fortement émetteur) ne change pas qualitativement ces conclusions si ce n'est que l'acide sulfurique est plus fortement consommé lorsqu'il est plus fortement émis.

En particulier, l'objectif est ici d'évaluer le potentiel de production des espèces organiques semi-volatiles anthropiques à partir de leurs précurseurs émis. En effet, si la production chimique de ces espèces était substantielle, elles pourraient jouer un rôle non négligeable dans la croissance des nanoparticules secondaires. Le toluène (TOL) et le xylène (XYL) sont susceptibles de former les doubles produits de la classe aromatique, CVARO_1 et CVARO_2 (voir 2.2) :



De la même façon les espèces oléfines OLT et OLI sont susceptibles de former l'espèce organique semi-volatile de la classe oléfine, CVOLE_1 via les réactions suivantes :



Les figures représentant l'évolution des concentrations de ces espèces organiques semi-volatiles en fonction de l'éloignement de la route sont reportées elles aussi en annexe C. Les productions de ces espèces y apparaissent négligeables dans tous les cas. Les cinétiques chimiques menant à leur formation sont donc trop lentes pour pouvoir jouer un rôle significatif à une échelle d'espace et de temps aussi petite.

De même, les variations de concentrations des espèces inorganiques potentiellement condensables HNO_3 et HCl se sont avérées négligeables.

Ces conclusions se retrouvent sur la figure 6.4. Les distributions en nombre d'aérosols y sont reportées à deux distances différentes de la route (à 50m et à 300m), pour les jeux d'émission I et II et sur les situations estivale et hivernale. A chaque fois, on compare les résultats obtenus sur une simulation où le mécanisme chimique était activé avec ceux obtenus sur une simulation où il était débranché. Dans tous les cas, les résultats sont quasiment identiques. On peut donc conclure de cela que le mécanisme chimique a un

impact négligeable sur la formation et l'évolution de la distribution d'aérosols à l'échelle d'une bordure de route. Si certaines cinétiques peuvent être suffisamment rapides à une échelle si petite (la formation du NO_2 sous l'action de la photolyse en été par exemple), les cinétiques des espèces pouvant condenser ou nucléer apparaissent, elles, trop lentes pour jouer un rôle sensible.

Le mécanisme de chimie gazeuse sera donc inactif pour toutes les simulations présentées dans la suite de ce manuscrit.

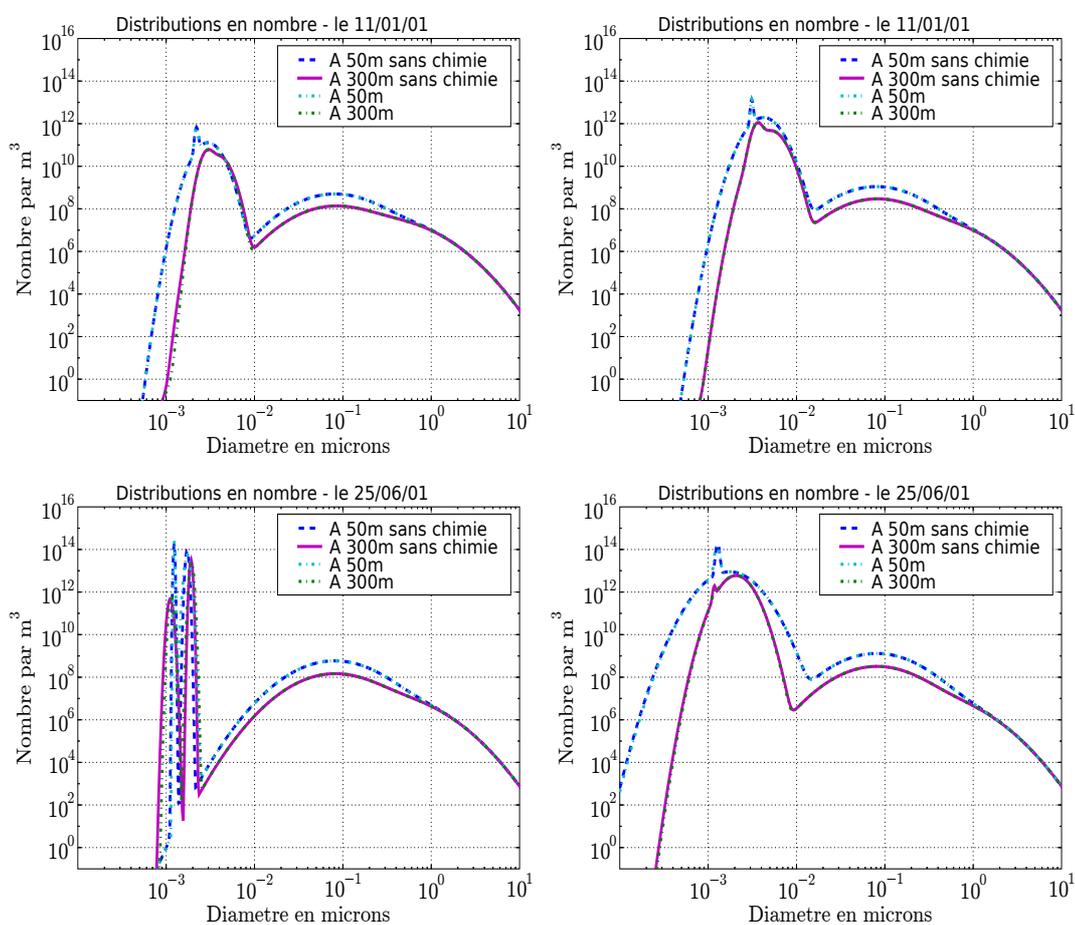


FIG. 6.4 – Impact de la chimie gazeuse sur la distribution d'aérosols. En haut, sur la situation hivernale et en bas sur la situation estivale. A gauche, jeu d'émission I et à droite, jeu d'émission II.

6.4 Sensibilité au ratio d'émission d'acide sulfurique

Le ratio massique d'émission d'acide sulfurique (relatif à l'émission de SO_2) est un paramètre important des simulations visant à reproduire la formation et l'évolution d'une distribution d'aérosols à proximité d'une source liée au trafic. En effet, l'acide sulfurique est considéré comme étant responsable de la formation des nanoparticules secondaires via le processus de nucléation (même s'il n'est actuellement pas exclu que certaines espèces organiques nucléent elles aussi). Ces nanoparticules sont au coeur des préoccupations en raison notamment de leur impact sanitaire. En particulier, on pense aujourd'hui que cet impact sanitaire serait plus corrélé à la concentration en nombre de particules plutôt qu'à la concentration en masse. C'est pourquoi, il apparaît primordial de tenter de caractériser cette concentration en nombre. Les techniques de mesures actuelles ne permettent pas, à ma connaissance, de mesurer des particules de diamètre inférieur à 3 nm (et bien souvent de diamètre inférieur à 10 nm). Elles sont de plus soumises à de nombreux artefacts. La modélisation prend alors toute son importance pour tenter de caractériser la nucléation.

Peu de données existent pour caractériser les émissions d'acide sulfurique par les véhicules motorisés. Comme précisé dans le chapitre 5, le ratio d'émission d'acide sulfurique de référence a été choisi à 5% de la masse totale émise en dioxyde de soufre. Ceci correspond à une valeur moyenne, selon les connaissances actuelles (voir notamment Arnold et al. [2006]). Ce paramètre reste malgré tout soumis à de nombreuses incertitudes. Il dépend de la teneur en soufre du carburant utilisé, du type de véhicule utilisé ainsi que du régime moteur. Il est donc difficile d'obtenir un ratio d'émission fixe pour représenter les émissions d'une flotte automobile sur une route. C'est pourquoi une étude de sensibilité à ce paramètre est menée dans cette section. On cherche plus particulièrement à observer l'impact d'une diminution ou d'une augmentation de l'émission d'acide sulfurique sur le nombre et le diamètre des nanoparticules secondaires (constituant la majorité en nombre des particules). Pour ce faire, une limite basse à 2% et une limite haute à 8% ont été retenues. Il est à noter que, bien qu'une valeur de 5% ait semblé être la valeur la plus probable de ce paramètre selon les connaissances actuelles, les limites haute et basse choisies n'en restent pas moins des valeurs plausibles.

Dans le tableau 6.1, les résultats obtenus à 50 mètres de la route sont récapitulés pour les situations estivale et hivernale et pour les trois ratios d'émission d'acide sulfurique testés, respectivement, sur les jeux d'émission I et II. L'évolution de la concentration en nombre ainsi que du diamètre médian des modes I et J est illustrée par les figures 6.5 et 6.6 pour la situation hivernale avec les jeux respectifs d'émission I et II, et par les figures 6.7 et 6.8 pour la situation estivale avec, respectivement, les jeux d'émission I et II.

Sur la situation hivernale, la concentration en nombre de particules apparaît très sensible au ratio d'émission d'acide sulfurique. La diminution de ce ratio de 5 à 2%

conduit à une diminution d'environ 2 ordres de grandeur de la concentration en nombre sur les deux jeux d'émission. La différence due à l'augmentation du ratio d'émission de 5 à 8% est plus ténue : environ un ordre de grandeur avec le jeu d'émission I et seulement un facteur 2 environ pour le jeu II. Ceci peut s'expliquer par les limites de validité de la paramétrisation de la nucléation. En effet, le flux de nucléation y est majoré par $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Donc une augmentation de l'émission d'acide sulfurique ne conduit pas nécessairement à une augmentation du flux de nucléation mais, lorsque cette valeur maximale est atteinte, à la conservation de cette valeur maximale jusqu'à une plus grande distance de la route. L'impact sur la concentration en nombre modélisée est alors probablement sous-estimé puisque deux émissions différentes d'acide sulfurique conduisent au même épisode de nucléation sur une certaine distance, ce qui est peu physique.

La sensibilité du diamètre médian au ratio d'émission d'acide sulfurique, quant à elle, est faible. Il est à noter cependant que la croissance des nanoparticules est elle-même faible dans tous les cas. D'autre part, l'acide sulfurique, une fois émis dans l'atmosphère, est soumis à une compétition de processus entre condensation et nucléation en raison de son caractère extrêmement peu volatile. La dilution joue alors un rôle d'arbitre dans cette compétition : une dilution importante favorise la nucléation (et donc l'augmentation de la concentration en nombre de particules) au détriment de la condensation (c'est-à-dire de la croissance des particules préexistantes). Le choix du mode d'émission (volumique et mélangé sur une épaisseur d'environ 5 mètres) impose une dilution des polluants a priori avant que la simulation de cette compétition de processus ne débute. Ce choix a donc tendance à favoriser la nucléation vis-à-vis de la condensation de l'acide sulfurique, ce qui peut expliquer l'impact faible de l'acide sulfurique sur la croissance des nanoparticules.

Sur la situation estivale, la concentration en nombre apparaît beaucoup moins sensible au choix du ratio d'émission d'acide sulfurique par rapport aux résultats globaux obtenus sur la situation hivernale. Bien qu'une augmentation de l'émission d'acide sulfurique conduise à une augmentation des concentrations en nombre à la fois des modes I et J, celles-ci restent du même ordre de grandeur. Des concentrations en nombre quasiment identiques sont même obtenues avec le jeu d'émission II sur le mode I lorsque le ratio d'émission est augmenté de 5 à 8%. Rappelons ici une nouvelle fois que la paramétrisation ternaire de la nucléation est utilisée sur la situation estivale. Il a déjà été noté que celle-ci pouvait conduire à des flux de nucléation anormalement élevés lorsque les concentrations en acide sulfurique étaient importantes, ce qui est le cas dans ces simulations. Notons d'ailleurs, que les concentrations en nombre obtenues sur la situation estivale avec cette paramétrisation sont supérieures de 1 à 4 ordres de grandeur par rapport à celles obtenues sur la situation hivernale avec la paramétrisation binaire de la nucléation, alors même que cette dernière ne conduit à aucun épisode de nucléation sur la situation estivale en raison des conditions thermodynamiques de l'atmosphère.

Si l'on ajoute à cette constatation, les limites imposées au flux de nucléation dans la paramétrisation ternaire, on peut expliquer le faible écart observé sur les concentrations en nombre simulées, la valeur maximale du flux de nucléation étant atteinte dans tous les cas sur des distances à la source plus au moins grandes.

Le diamètre des nanoparticules formées reste très peu sensible au ratio d'émission d'acide sulfurique. Dans tous les cas, ces nanoparticules restent proches du diamètre de nucléation (d'environ 1 nm). Le fort épisode de nucléation ne laisse, en effet, que peu d'acide sulfurique pour condenser sur les particules.

Ratio d'émission H_2SO_4	Jeu I			Jeu II		
	2%	5% (Réf)	8%	2%	5% (Réf)	8%
A 50m de la route	Situation hivernale					
Nombre Mode I (cm^{-3})	4.28×10^8	5.48×10^{10}	4.28×10^{11}	2.51×10^{10}	9.12×10^{11}	2.50×10^{12}
Ecart en %	-99.2	-	+681	-97	-	+174
Diamètre Mode I (nm)	1.63	2.20	2.89	1.99	3.11	3.30
Ecart en %	-26	-	+31	-36	-	+6
Nombre Mode J (cm^{-3})	1.27×10^8	7.34×10^{10}	6.07×10^{11}	2.64×10^{10}	1.34×10^{12}	2.28×10^{12}
Ecart en %	-99.8	-	+727	-98	-	+70
Diamètre Mode J (nm)	2.18	2.97	3.95	2.68	4.23	4.70
Ecart en %	-27	-	+33	-37	-	+11
A 50m de la route	Situation estivale					
Nombre Mode I (cm^{-3})	1.70×10^{12}	7.38×10^{12}	1.29×10^{13}	7.58×10^{12}	1.64×10^{13}	1.64×10^{13}
Ecart en %	-77	-	+75	-54	-	0
Diamètre Mode I (nm)	1.10	1.22	1.31	1.14	1.28	1.38
Ecart en %	-10	-	+7	-11	-	+8
Nombre Mode J (cm^{-3})	2.56×10^{12}	6.80×10^{12}	8.73×10^{12}	6.87×10^{12}	9.34×10^{12}	9.64×10^{12}
Ecart en %	-62	-	+28	-26	-	+3
Diamètre Mode J (nm)	1.38	1.72	1.83	1.55	1.74	2.29
Ecart en %	-20	-	+6	-11	-	+32

TAB. 6.1 – Sensibilité du nombre de nanoparticules secondaires et de leur diamètre au ratio massique d'émission d'acide sulfurique relatif à l'émission de SO_2 .

6.5 Le puits de coagulation

Le mécanisme de coagulation est un puits pour le nombre de particules. Il permet aussi de faire croître les particules. Comme il est expliqué dans le chapitre 2.1, diverses forces peuvent conduire à la coagulation des particules. Néanmoins, la coagulation des aérosols dans l'atmosphère est estimée être la conséquence quasiment exclusive de la coagulation brownienne. Dans le modèle MAM, seule la coagulation brownienne est prise en compte.

Sur toutes les études de sensibilité menées avec POLAIR3D en bordures de route, le diamètre médian des modes et même la concentration en nombre de particules se sont révélés très peu sensibles au mécanisme de coagulation.

Au maximum sur les situations estivales, le mécanisme de coagulation conduit à une diminution du nombre total de particules dans le mode I de l'ordre de 18%, et de l'ordre de 21% pour les particules du mode J. Sur les situations hivernales, l'impact de la coagulation sur le nombre de particules est encore plus faible : diminution au maximum de 12% du nombre total dans le mode I et de 10% dans le mode J. Souvenons-nous ici que la nucléation ternaire est utilisée en été alors que la nucléation binaire est choisie en hiver. Or pour les fortes concentrations en acide sulfurique, la nucléation ternaire est suspectée de conduire à des taux de nucléation anormalement élevés. La coagulation dépendant essentiellement des concentrations en nombre de particules, les différences quantitatives sur la sensibilité du nombre total d'aérosols au processus de coagulation relevées entre les simulations été et hiver sont plus à mettre sur le compte du choix de la paramétrisation de la nucléation que sur un comportement *saisonnier* de ce processus. Quoiqu'il en soit, on peut estimer, sur l'ensemble des simulations menées, que le puits de coagulation pour les particules est très faible en regard notamment de la sensibilité du nombre de particules au ratio massique d'émission d'acide sulfurique.

L'impact du processus de coagulation sur le diamètre médian des modes I et J s'est révélé extrêmement faible sur l'ensemble des simulations : moins de un dixième de nanomètre dans tous les cas. Il est parfois avancé dans la littérature que la coagulation pourrait expliquer (au moins en partie) la croissance rapide des nanoparticules secondaires à proximité d'une source d'émission liée au trafic. Ici, cette hypothèse n'a pu être vérifiée. Dans Jacobson and Seinfeld [2004], on étudie l'apport que pourraient avoir les forces de Van Der Waals ainsi que la forme fractale des particules sur le processus de coagulation (c'est-à-dire en plus de la coagulation brownienne usuellement utilisée). Le domaine d'étude était alors composé d'éléments de 15 mètres de taille caractéristique. Cet apport sur la croissance des particules s'est, là aussi, révélé négligeable.

On ne peut toutefois pas conclure à ce niveau que le rôle de la coagulation sur la croissance des nanoparticules est négligeable. Il l'a été dans ces simulations. Cependant, celles-ci sont basées sur l'hypothèse forte d'une émission volumique de polluants

déjà mélangés par le trafic sur près de 5 mètres de hauteur au moment où la simulation débute. Avant d'en arriver à cet état de brassage, on peut supposer que les concentrations en nombre de particules sont bien plus importantes dans le panache d'échappement d'un véhicule par rapport au moment où elles sont diluées sur 5 mètres de hauteur. L'intensité de la coagulation dépendant essentiellement de la concentration en nombre, on peut alors supposer que le rôle de ce processus sur la croissance des nanoparticules sera plus important au cours de cette courte première phase de dilution après rejet des polluants dans l'atmosphère. Ce point est étudié plus précisément dans le chapitre suivant portant sur l'étude de la formation de la distribution d'aérosols dans les premiers mètres du panache d'échappement d'un véhicule.

6.6 Les espèces organiques

Comme expliqué dans Zhang and Wexler [2002] ou encore dans Jacobson et al. [2005], des émissions d'espèces organiques semi-volatiles sont supposées être à l'origine de la croissance des nanoparticules secondaires au travers du processus de condensation. Ces émissions sont cependant difficiles à estimer en raison d'un manque de connaissance sur la phase organique en général et, plus particulièrement, de la difficulté à mesurer et identifier les espèces organiques les plus lourdes (donc aussi les plus susceptibles de condenser). C'est la raison pour laquelle très peu d'informations sont disponibles sur les émissions d'espèces organiques semi-volatiles par le trafic des véhicules motorisés.

Les jeux d'émissions mis au point dans le chapitre 5 sont repris ici afin de mener une étude de sensibilité. Rappelons que trois espèces modèles ont été choisies afin de représenter la phase organique semi-volatile : deux n-alkanes et une espèce polycyclique. Deux types de jeux d'émissions ont été établis. Le premier est basé sur un petit véhicule diesel français circulant à la vitesse stabilisé de $50 km.h^{-1}$. Une limite basse (jeu I.1) et une limite haute (jeu I.2) ont été retenues pour ce premier type de jeu d'émission. Le second est basé sur les émissions d'une camionnette américaine sur un cycle de conduite urbain. Une nouvelle fois, une limite basse (jeu II.1) et une limite haute (jeu II.2) représentent ce second type. Les incertitudes concernant les émissions des espèces organiques semi-volatiles étant encore très importantes, ces jeux d'émission contrastés ont pour objectif d'étudier la sensibilité de la croissance des nanoparticules secondaires à ces espèces.

Les figures 6.9 et 6.10 illustrent l'évolution du diamètre médian des modes I et J en fonction de l'éloignement à la source (la route) sur la situation hivernale pour respectivement les jeux d'émission I.1 et I.2, et pour les jeux II.1 et II.2. Sur chaque figure, les résultats obtenus en prenant en compte l'émission des espèces organiques semi-volatiles ou pas sont comparés. Dans le cas d'un trafic faiblement émetteur (jeux I.1 et I.2), aucun accroissement sensible du diamètre des nanoparticules n'est observé. Par

contre, dans le cas d'un trafic fortement émetteur, on observe un faible accroissement du diamètre médian du mode I de 3 à 4nm et du diamètre médian du mode J de 4 à 6nm environ à 50 mètres de la route avec le jeu d'émission correspondant à une limite basse (jeu II.1). Néanmoins, seul le cas de la limite haute pour un trafic fortement émetteur (jeu II.2) permet d'obtenir une croissance substantielle des nanoparticules. On observe alors une croissance du mode I d'environ 3 à 12nm, et du mode J d'environ 4 à 18nm à 50 mètres de la route.

Les figures 6.11 et 6.12, quant à elles, représentent l'évolution du diamètre médian des modes I et J en fonction de l'éloignement à la source (la route) sur la situation estivale pour respectivement les jeux d'émission I.1 et I.2, et pour les jeux II.1 et II.2. Dans tous les cas sur la situation estivale, les émissions des espèces organiques se sont révélées inefficaces à faire croître les nanoparticules. Une nouvelle fois, le choix de la nucléation ternaire sur les simulations estivales (la nucléation binaire ne permettant alors pas de former des nanoparticules) peut permettre d'expliquer cette constatation. En effet, il a déjà été noté précédemment que cette paramétrisation menait à des flux de nucléation anormalement élevés pour les fortes concentrations en acide sulfurique. Les concentrations en nombre des nanoparticules qui en résultent sont alors, elles aussi, anormalement élevées. Il faudrait alors d'énormes quantités de gaz organiques semi-volatiles pour pouvoir faire grossir sensiblement par condensation toutes ces nanoparticules. Ces simulations, biaisées par un nombre de nanoparticules probablement beaucoup trop important, ne permettent donc pas de juger du potentiel des espèces organiques semi-volatiles émises à faire grossir les nanoparticules secondaires.

S'il a été observé un potentiel manifeste des espèces organiques à augmenter le diamètre des nanoparticules dans le cas des émissions les plus fortes sur la situation hivernale, il serait maintenant intéressant d'étudier le rôle que pourrait jouer la première phase de dilution (du pot d'échappement des véhicules à l'air ambiant), non simulée dans ce chapitre, sur la croissance des nanoparticules. En effet, il est raisonnable de penser que les flux de condensation seront plus importants au cours de cette phase puisque les concentrations gazeuses le seront elles aussi. La question qui se pose alors est : dans quelle mesure cette première phase de dilution peut amplifier la croissance des nanoparticules ? C'est en particulier cette question qui sera posée dans le chapitre suivant.

6.7 Synthèse

Dans ce chapitre, on a tenté de reproduire qualitativement la formation d'une distribution d'aérosols en bordure de route sous l'influence des émissions des véhicules à l'aide du code CTM POLAIR3D. Des enseignements ont pu être tirés des diverses simulations menées. Tout d'abord, la paramétrisation binaire de la nucléation (Vehkamaki et al.

[2002]) conduit à des résultats estimés plus physiques par rapport à ceux obtenus avec la paramétrisation ternaire (Napari et al. [2002]) suspectée fournir des flux de nucléation anormalement élevés pour de fortes concentrations en acide sulfurique. Les concentrations gazeuses des espèces condensables se sont révélées peu sensibles au mécanisme chimique utilisé (RACM, Stockwell et al. [1997]). En particulier, les espèces organiques semi-volatiles du modèle thermodynamique SORGAM ne sont pas produites significativement à partir de leurs précurseurs émis par le trafic automobile. En conséquence, le mécanisme chimique n'affecte que très peu la distribution d'aérosols et peut donc être négligé. Une étude de sensibilité sur le ratio massique d'émission d'acide sulfurique a permis de mettre en lumière un impact significatif de celui-ci sur la concentration en nombre des nanoparticules produites. Une diminution de ce ratio de 5 à 2% (de la masse de dioxyde de soufre émise) conduit par exemple à une diminution de plus de 2 ordres de grandeur de la concentration en nombre avec la nucléation binaire sur la situation hivernale. Le processus de coagulation n'a, quant à lui, eu que peu d'impact à la fois sur la concentration en nombre et sur le diamètre des particules.

Dans tous les cas, la croissance des nanoparticules secondaires a été très faible. Seul le jeu d'émission II.2 (correspondant aux émissions les plus fortes en espèces organiques semi-volatiles) a permis d'obtenir une croissance substantielle. Globalement, il est possible de conclure que les diverses observations effectuées en bordures de route (voir notamment Zhu et al. [2004]) n'ont pas été reproduites qualitativement. L'explication la plus probable tient à la modélisation des émissions du trafic. Le choix d'une émission volumique où l'on suppose les polluants brassés, sous l'action de la turbulence du rejet et du pistonement des véhicules, sur près de 5 mètres d'épaisseur est en effet une hypothèse forte. Cela revient à négliger la microphysique dans la première phase de dilution, du pot d'échappement à l'air ambiant. Dans ces premiers mètres, la compétition entre condensation et nucléation pour l'acide sulfurique pourrait être soumise à un régime différent. De même, les émissions d'espèces organiques pourraient alors jouer un rôle plus sensible sur la croissance des nanoparticules. La coagulation, enfin, pourrait jouer un rôle non négligeable. Afin de mieux comprendre les mécanismes influents au cours de cette première phase de dilution après rejet des polluants dans l'atmosphère, des simulations menées à l'aide du code CFD Mercure_Saturne couplé avec MAM sont présentées dans le chapitre suivant. On regarde alors spécifiquement les premiers mètres dans le panache d'échappement d'un véhicule.

HIVER - JEU I

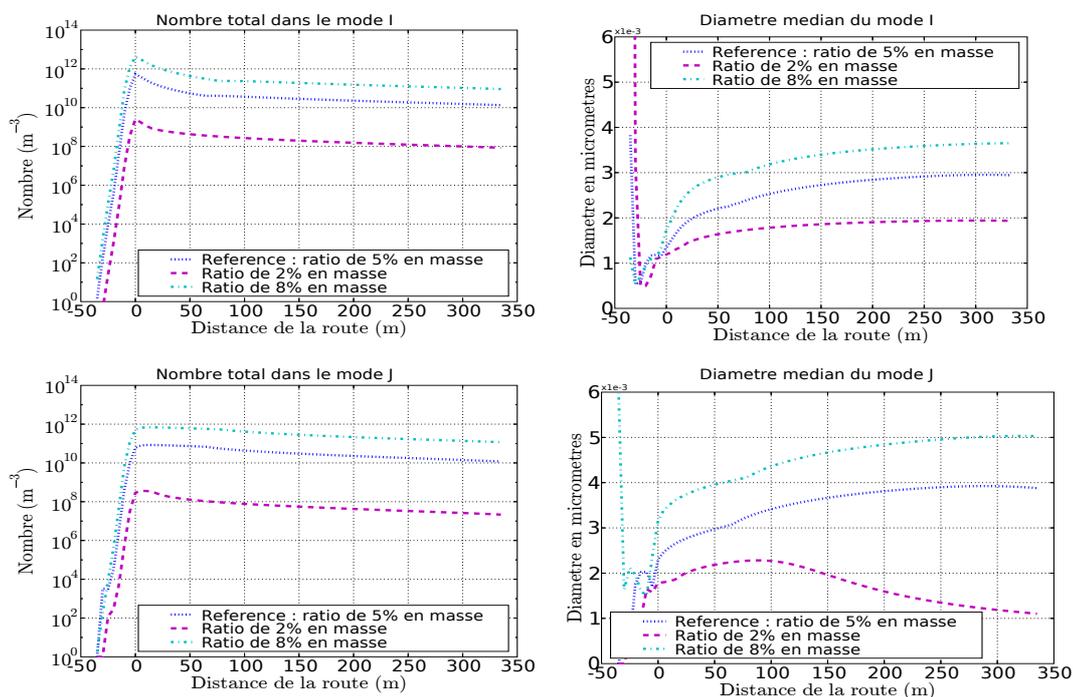


FIG. 6.5 – Evolution du nombre (à gauche) et du diamètre (à droite) des modes I (en haut) et J (en bas) en fonction de l'éloignement de la route. Situation du 11 janvier 2001. Jeu d'émission I.

HIVER - JEU II

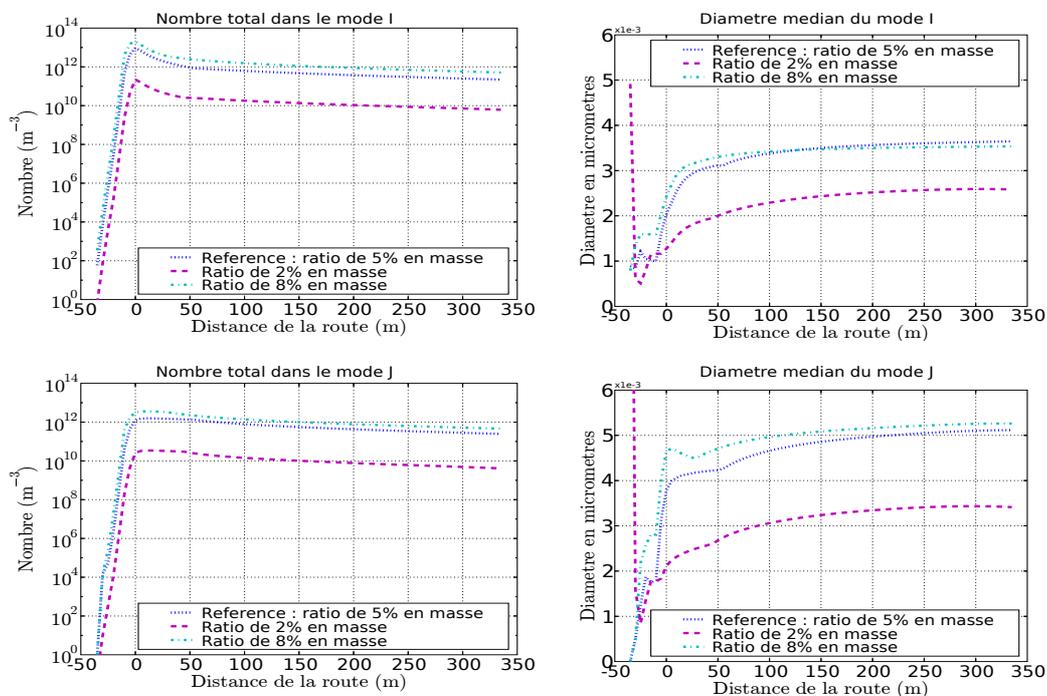


FIG. 6.6 – Idem figure 6.5 mais jeu d'émission II.

ETE - JEU I

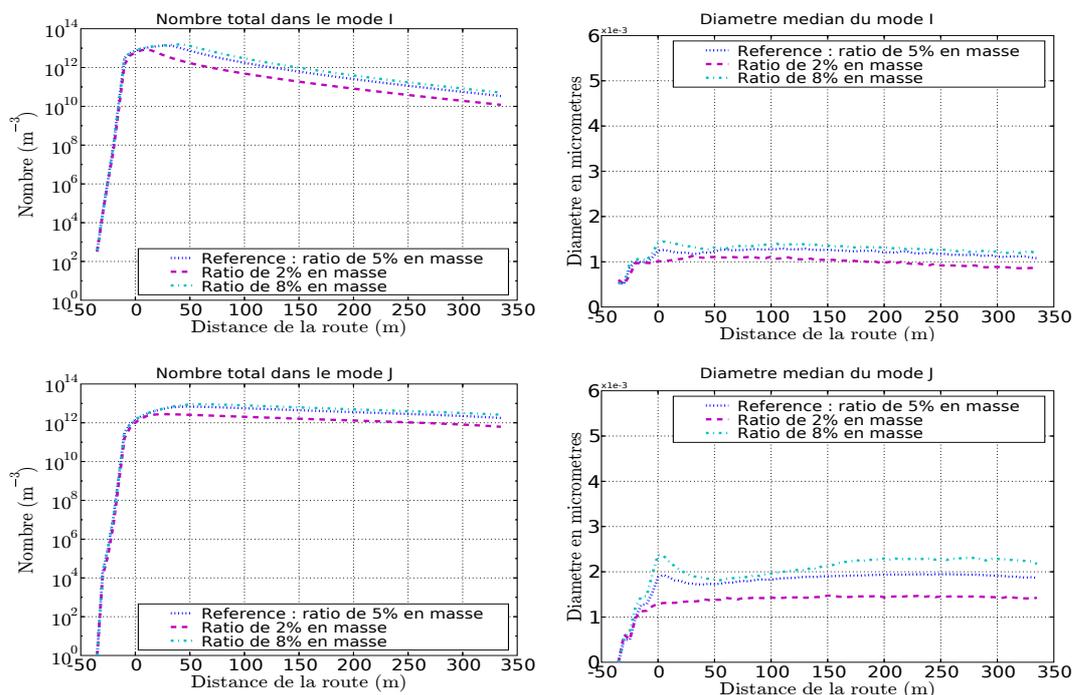


FIG. 6.7 – Idem figure 6.5 mais situation du 25 juin 2001.

ETE - JEU II

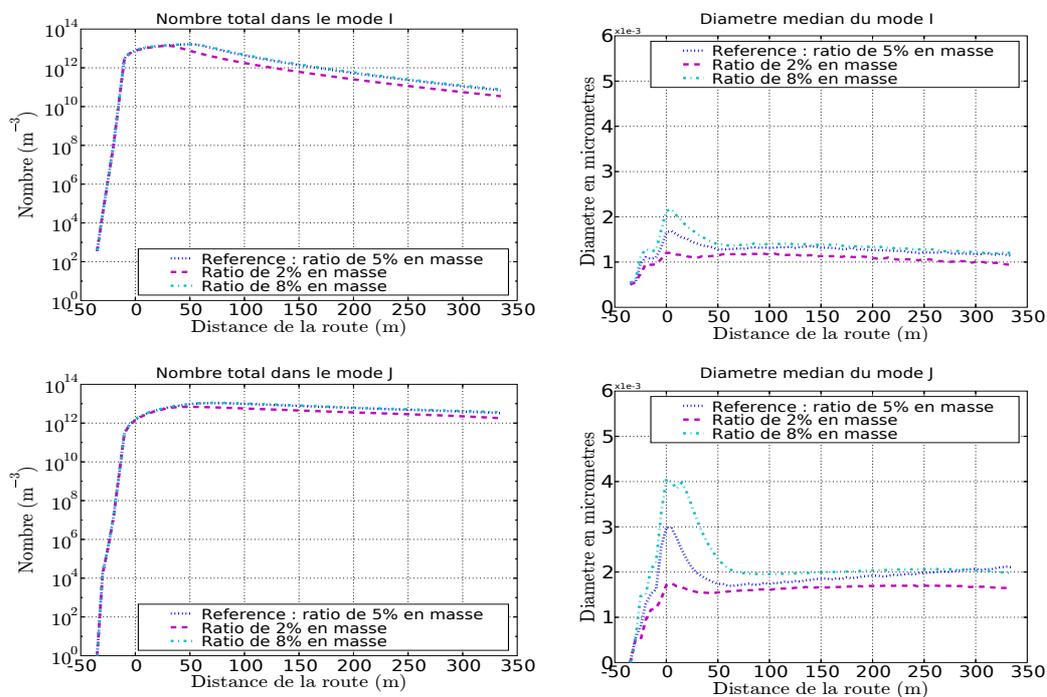


FIG. 6.8 – Idem figure 6.5 mais situation du 25 juin 2001 et jeu d'émission II.

HIVER - JEUX I, I.1 ET I.2

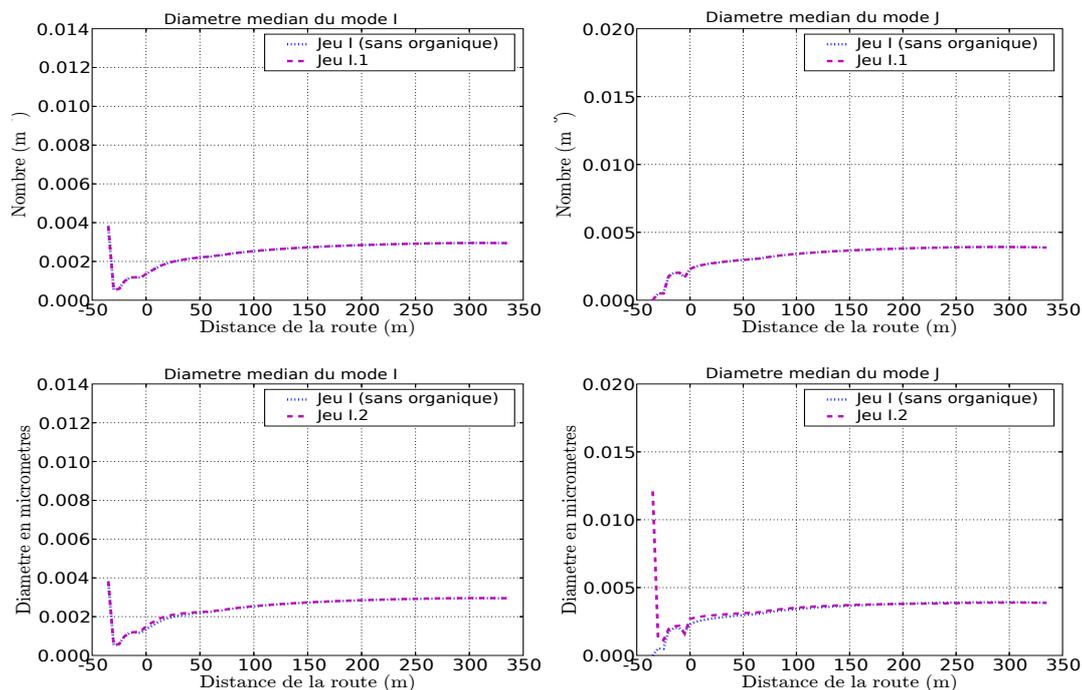


FIG. 6.9 – Sensibilité aux émissions d'espèces organiques semi-volatiles (voir chapitre 5 pour la définition des jeux d'émissions). Evolution des diamètres médians des mode I (à gauche) et J (à droite) en fonction de l'éloignement de la route. Situation du 11 janvier 2001. Jeux d'émission I.1 (en haut) et I.2 (en bas).

HIVER - JEUX II, II.1 ET II.2

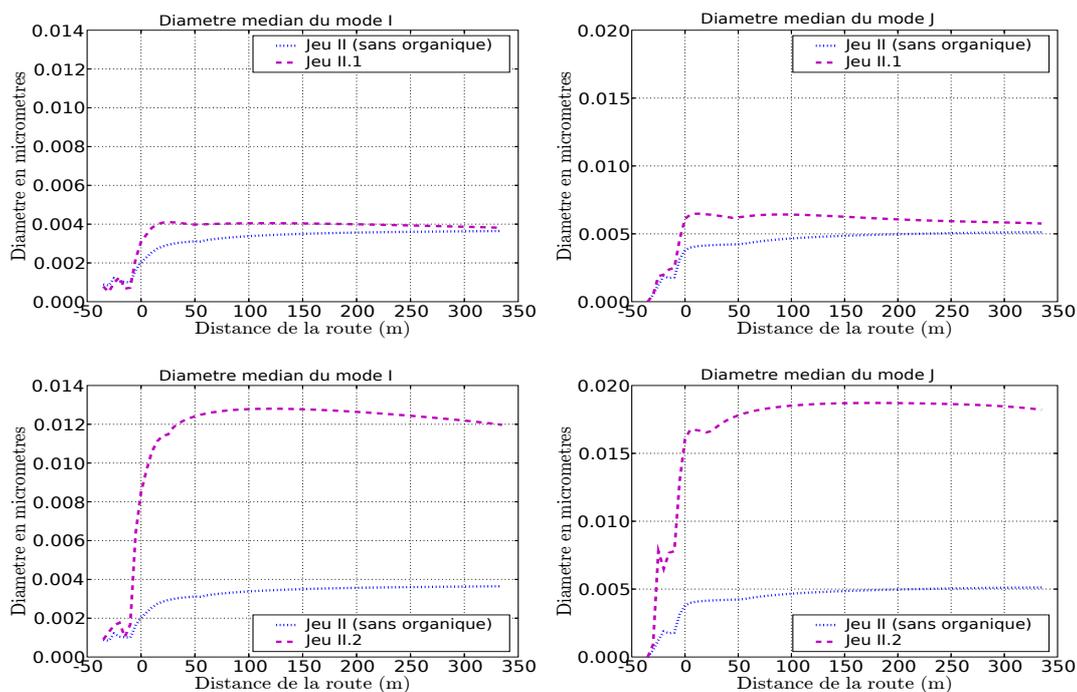


FIG. 6.10 – Idem figure 6.9 mais jeux d'émission II.1 (en haut) et II.2 (en bas).

ETE - JEUX I, I.1 ET I.2

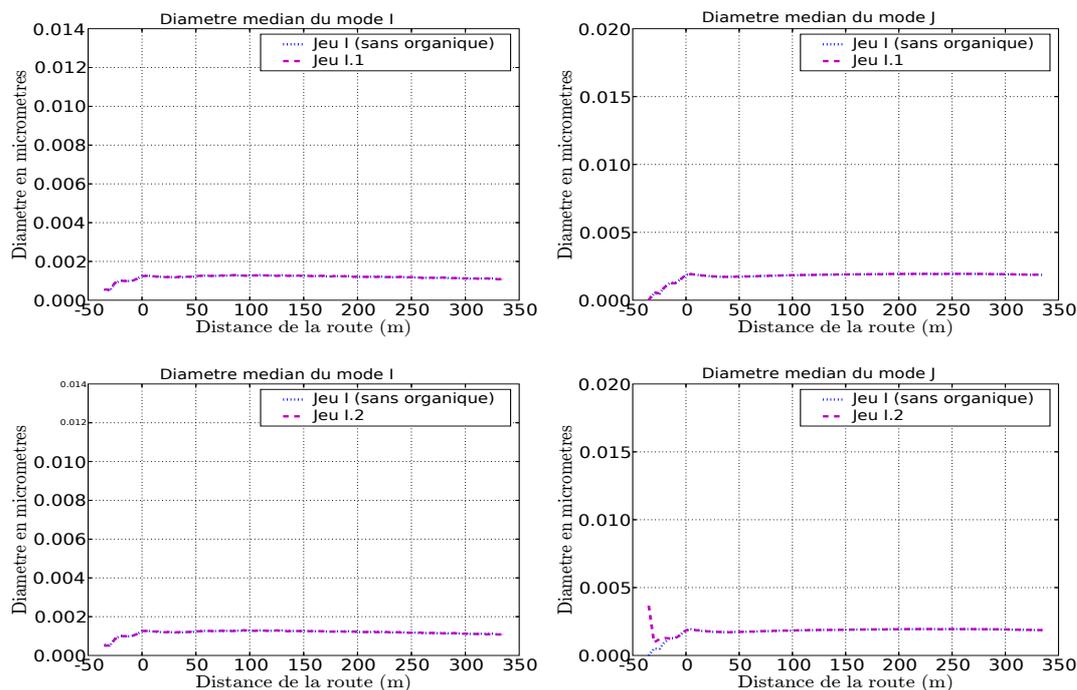


FIG. 6.11 – Sensibilité aux émissions d'espèces organiques semi-volatiles (voir chapitre 5 pour la définition des jeux d'émissions). Evolution des diamètres médians des mode I (à gauche) et J (à droite) en fonction de l'éloignement de la route. Situation du 25 juin 2001. Jeu d'émission I.1 (en haut) et I.2 (en bas).

ETE - JEUX II, II.1 ET II.2

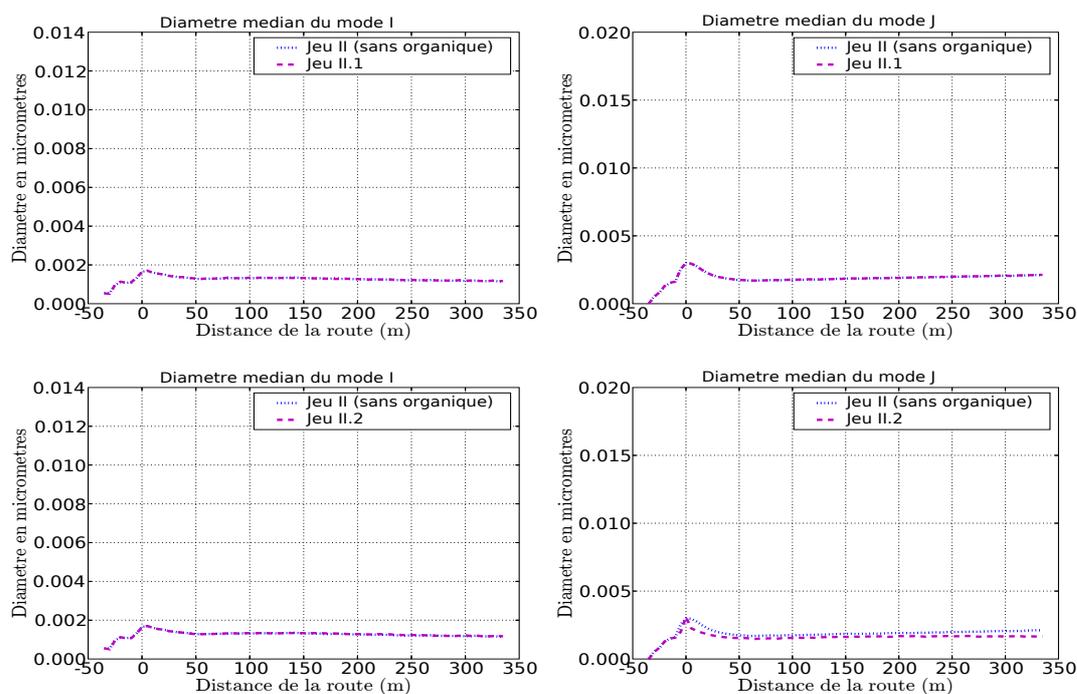


FIG. 6.12 – Idem figure 6.11 mais jeux d'émission II.1 (en haut) et II.2 (en bas).

Chapitre 7

Distribution d'aérosols dans la traînée d'échappement d'un véhicule

Résumé

Dans ce chapitre, on s'intéresse spécifiquement aux premiers instants suivant l'émission des polluants du pot d'échappement d'un véhicule. Le domaine de simulation correspond donc à une dizaine de mètres dans le panache d'échappement. Le code CFD Mercure_Saturne, couplé avec le modèle modal d'aérosols MAM, est utilisé. Un maillage non structuré a été généré dans le but de pouvoir simuler les plus petites échelles d'espace (jusqu'à 2 cm), tout en garantissant des temps de calcul raisonnables. Les jeux d'émission définis au chapitre 5 sont repris.

Afin de prendre en compte les fortes températures des émanations du pot d'échappement mais aussi les fortes concentrations en acide sulfurique, une nouvelle paramétrisation de la nucléation binaire a été ajoutée au modèle (Vehkamaki et al. [2003]). Des études de sensibilité à l'émission d'acide sulfurique et d'espèces organiques semi-volatiles sont menées sur un épisode estival et sur un épisode hivernal pour des conditions de dilution lente ou rapide. La dilution arbitre la compétition de processus entre nucléation et condensation de l'acide sulfurique. De manière générale, une dilution lente favorise la croissance des nanoparticules secondaires par condensation. Les espèces organiques semi-volatiles démontrent un réel potentiel à faire grossir les nanoparticules selon les conditions thermodynamiques et de dilution. Même des espèces assez volatiles (comme $C_{19}H_{40}$ qui ne se condense pas lorsqu'elle est émise seule) peuvent passer en phase particulaire et contribuer sensiblement à la croissance des nanoparticules lorsqu'elles sont en présence d'espèces organiques beaucoup moins volatiles. Ces dernières

passent alors facilement en phase condensée, diminuant sensiblement la pression de vapeur saturante effective des espèces plus volatiles qui peuvent alors commencer à se condenser à leur tour.

Pour espérer suivre la formation d'une distribution d'aérosols en bordures de route, il est primordial de pouvoir quantifier l'évolution du nombre et du diamètre des nanoparticules au cours de la première phase de dilution (dans les premiers mètres du panache d'échappement). Les techniques de mesures actuelles ne semblent pas être en mesure de fournir cette indication. La modélisation numérique à microéchelle pourrait devenir un complément aux techniques de mesures afin de tenter de quantifier des émissions directes de nanoparticules par le trafic (nombre et taille) pour les simulations numériques en bordures de route (dont les éléments du maillage sont typiquement de quelques mètres).

L'objectif dans ce chapitre est d'étudier la formation de la distribution d'aérosols dans les premiers mètres suivant l'échappement. Le code CFD Mercure_Saturne est utilisé. Le domaine d'étude correspond aux 10 premiers mètres dans la trainée d'échappement d'un véhicule. Les situations estivale et hivernale utilisées dans le chapitre 6 sont reprises ainsi que les jeux d'émission définis au chapitre 5. Une attention particulière est portée sur le rôle de la dilution en comparant les résultats obtenus avec un vent incident faible ou fort.

Les polluants émanant du pot d'échappement d'un véhicule sont rejetés à une température bien supérieure à la température ambiante. Une paramétrisation de la nucléation du mélange binaire pour les fortes températures est ajoutée afin d'en tenir compte. Les résultats obtenus avec les diverses paramétrisations de la nucléation sont résumés et analysés. Une étude de sensibilité au ratio massique d'émission d'acide sulfurique est ensuite menée. Le rôle de la coagulation, dont l'impact était estimé comme faible dans le chapitre 6, est à nouveau étudié à cette échelle où les concentrations en nombre en présence sont plus importantes et donc, où la coagulation pourrait jouer un rôle plus sensible. Enfin le potentiel des espèces organiques semi-volatiles à faire croître rapidement les nanoparticules secondaires est estimé au travers d'une analyse de sensibilité menée sur les diverses situations et avec les jeux d'émission contrastés définis au chapitre 5.

7.1 Le maillage

Mercure_Saturne permet de gérer des maillages non structurés constitués d'hexaèdres. Trois maillages imbriqués sont utilisés dans ce qui suit (voir Figure 7.1). L'objectif

est de pouvoir simuler les plus petites échelles d'espace, tout en conservant un coût en temps calcul raisonnable. Un premier maillage, très fin (longueur caractéristique du plus petit élément de 2 cm) dans lequel se déversent les polluants émanant du pot d'échappement, est englobé dans un second, lui-même recollé dans le maillage le plus grossier. Le pot d'échappement ne fait pas partie intégrante du domaine. La symétrie du problème par rapport au plan vertical passant par le centre du pot et perpendiculaire à sa section permet de diviser par deux le domaine de simulation. Sur la figure 7.1, le rejet se concentre donc au voisinage de $X, Y=0$ et à une altitude d'environ 40 cm. Seule la demi-section du pot est donc dans ce domaine.

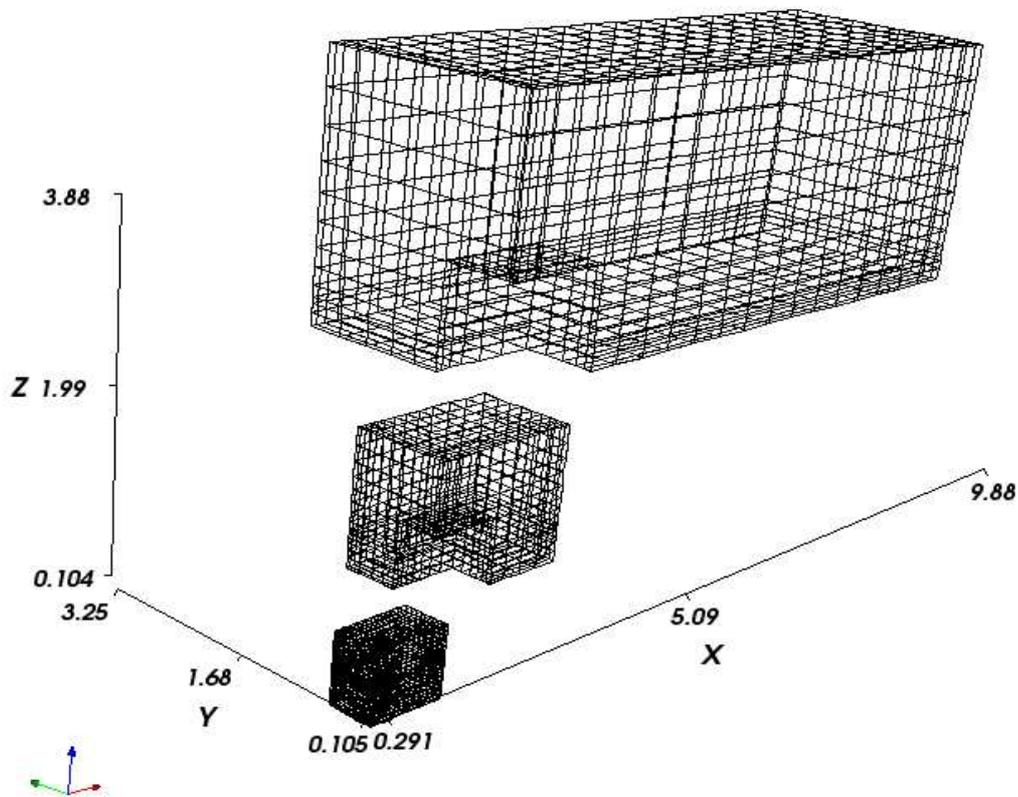


FIG. 7.1 – Maillage du domaine de rejet d'un pot d'échappement d'un véhicule.

7.2 Définition du cas

Dans ce chapitre, on considère les émissions d'un unique véhicule circulant à vitesse stationnaire. On reprend ainsi les jeux d'émissions I (éventuellement I.1 ou I.2) et II

	Jeu I	Jeu II
Vitesse moyenne du véhicule (V_v)	50 km.h ⁻¹	35 km.h ⁻¹
Emission de CO ₂	90 g.km ⁻¹	200 g.km ⁻¹
Vitesse du rejet (V_r)	6 m.s ⁻¹	12 m.s ⁻¹
Energie turbulente du rejet	1.2 m ² .s ⁻²	2 m ² .s ⁻²
Dissipation du rejet	20 m ² .s ⁻³	30 m ² .s ⁻³
Température du rejet	400 K	400 K

TAB. 7.1 – Données des simulations du rejet d'échappement d'un véhicule pour les jeux d'émissions I et II (voir chapitre 5).

(éventuellement II.1 ou II.2) définis au chapitre 5. Afin, notamment, de caractériser les émissions, les paramètres suivants doivent être quantifiés : vitesse moyenne du véhicule, vitesse du rejet, turbulence du rejet et température du rejet. Rappelons ici que le jeu d'émission I est basé sur un petit véhicule diesel circulant à la vitesse stationnaire de 50 km.h⁻¹, alors que le jeu II se base sur des mesures effectuées pour une camionnette américaine circulant sur un cycle urbain.

Les données de vitesse du rejet et de sa turbulence ont été choisies en référence à l'article Chan et al. [2001]. La vitesse moyenne de la camionnette sur un cycle urbain a été fixée à 35 km.h⁻¹. Les données des simulations sont récapitulées dans le tableau 7.1.

Une condition à la limite de Dirichlet est utilisée pour imposer les concentrations des polluants à l'échappement. Le débit de CO₂ pour le jeu d'émission I est de :

$$d_{CO_2} = 90 \times V_v = 1,250,000 \mu\text{g.s}^{-1}$$

D'autre part, ce débit peut être approché par :

$$d_{CO_2} = V_r \times U_r \times C_{CO_2}$$

où U_r est la section du pot d'échappement. On en déduit alors la concentration en CO₂ à imposer en sortie d'échappement. Pour obtenir les concentrations en acide sulfurique, en ammoniacque ou en espèces organiques semi-volatiles (lorsqu'on en émet), les ratios d'émission, donnés dans le tableau 5.1, sont utilisés. Une émission volumique de suies, évaluée en fonction de l'émission de CO₂, est déterminée dans les mailles adjacentes au pot d'échappement.

La chimie gazeuse n'est, dans ce chapitre, pas prise en compte. Les cinétiques des espèces pouvant influencer directement la distribution d'aérosols étant estimées lentes, l'impact de la chimie gazeuse sur les aérosols est jugé négligeable à cette échelle de temps et d'espace.

En ce qui concerne les aérosols, les données correspondant à la situation hivernale (le 11/01/2001), détaillées dans le chapitre 6, sont reprises (distribution d'aérosols, température et humidité relative). Le processus de condensation/évaporation est résolu dynamiquement. La stratégie de transfert entre modes décrite à la fin du chapitre 3 est reprise. Le dépôt des particules n'est pas pris en compte.

Pour la dynamique, deux situations contrastées sont utilisées : un cas de vent fort et un cas de vent faible (voir la figure 7.2 pour les profils de vent utilisés). L'objectif est de pouvoir observer le rôle tenu par la dilution dans la compétition de processus pilotant l'évolution de la distribution d'aérosols.

Les conditions aux limites sont conservées constantes dans le temps. Le coeur numérique de Mercure_Saturne permet d'utiliser un pas de temps adaptatif, variable en espace et en temps. Cette option est appliquée dans toutes les simulations afin d'accélérer la convergence et de mieux gérer les disparités de volume des éléments du maillage. Le pas de temps de référence initial est de 0.005 s. Après 500 itérations, les simulations atteignent un état stationnaire (les divers processus se sont équilibrés entre eux dans le domaine).

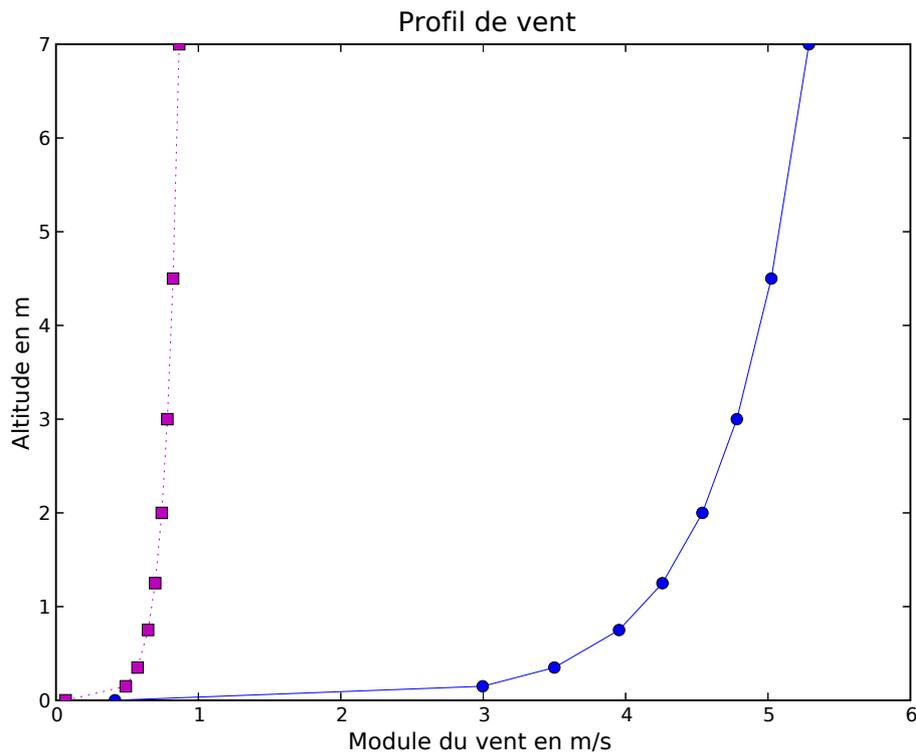


FIG. 7.2 – Profils de vent utilisés pour le cas de vent fort et de vent faible respectivement.

7.3 Paramétrisation de la nucléation

Le choix de la paramétrisation de la nucléation est un point clé pour reproduire qualitativement la formation d'une distribution d'aérosols dans le panache d'échappement d'un véhicule. Il s'agit de l'unique processus permettant de générer les nanoparticules secondaires qui dominent largement la distribution en nombre. Le processus de nucléation pilote directement la concentration en nombre de particules et en cela, il influence aussi indirectement le diamètre des nanoparticules. En effet, à quantité de matière condensable identique, une paramétrisation conduisant à une production de nanoparticules inférieure à une autre autorisera en retour une croissance par condensation plus forte de celles-ci. Il a déjà été observé au chapitre 6 que la paramétrisation de la nucléation binaire de Vehkamaki (Vehkamaki et al. [2002]) et celle de la nucléation ternaire de Napari (Napari et al. [2002]) pouvait conduire à des résultats bien différents sur les simulations en bordure d'une route avec le code CTM POLAIR3D.

Une des problématiques, importante dans le choix d'une paramétrisation, est son domaine de validité. En effet, le processus de nucléation est très coûteux à résoudre explicitement. Il n'est donc pas envisageable de le simuler explicitement dans des simulations numériques atmosphériques en 3D. C'est la raison pour laquelle des paramétrisations sont mises au point puis utilisées dans les codes atmosphériques 3D. Ces paramétrisations sont basées sur des interpolations polynômiales, ce qui impose un domaine de validité en dehors duquel les flux prédits peuvent être incohérents. Les deux paramétrisations (binaire et ternaire) utilisées jusque ici dans les simulations présentées dans ce manuscrit ne sont, elles, valides que pour des températures inférieures à 300 K (ce qui est le cas en général pour la température ambiante dans l'atmosphère). Les émissions émanant du pot d'échappement d'un véhicule sont éjectées dans l'atmosphère à des températures supérieures. Dans le cadre de ce chapitre, la température du rejet a été fixée à 400 K. Dans Vehkamaki et al. [2003], une nouvelle paramétrisation du mélange binaire H_2SO_4 - H_2O est détaillée. Elle est développée spécialement pour les fortes températures, entre 300 et 400 K. En particulier, même si d'autres espèces sont aujourd'hui suspectées de jouer un rôle dans la nucléation à fortes températures des émissions trafic, les auteurs estiment que cette paramétrisation est valide pour reproduire qualitativement ces épisodes de nucléation.

Cette nouvelle paramétrisation pour les fortes températures a été ajoutée au modèle MAM. Son domaine de validité est :

- Température : entre 300 et 400 K ;
- Humidité relative : entre 1 et 100% ;
- Concentration en acide sulfurique : entre 2×10^9 et 5×10^{15} molécules.cm⁻³.

Ainsi, tant que la température dans le panache d'échappement est supérieure à 300 K, cette nouvelle paramétrisation est utilisée. Lorsque la température chute en-dessous de cette limite, la paramétrisation de la nucléation binaire pour les températures am-

biantes est alors activée. Dans ce qui suit, les résultats obtenus avec cette nouvelle modélisation de la nucléation sont comparés à ceux acquis avec la paramétrisation de la nucléation binaire pour les températures ambiantes seule et à ceux produits avec la paramétrisation de la nucléation ternaire seule. La figure 7.3 compare les flux de nucléation obtenus avec chacune des deux paramétrisations binaires à l'intersection de leur domaine de validité, c'est-à-dire pour une température de 300 K. L'humidité relative est alors prise à 94%. Lorsque la limite sur la concentration en acide sulfurique est omise dans la paramétrisation binaire pour les températures ambiantes, on observe que cette paramétrisation fournit, à partir d'une certaine concentration en acide sulfurique, des flux de nucléation décroissants, la concentration en acide sulfurique augmentant. Ce résultat physiquement incohérent illustre la dangerosité à utiliser une paramétrisation en dehors de son domaine de validité. Pratiquement, dans le modèle, lorsqu'une grandeur est en dehors du domaine de validité (concentration en acide sulfurique trop forte par exemple) alors le flux de nucléation est évalué avec la valeur limite du domaine de validité la plus proche de cette grandeur. Cela conduit dans ces conditions à un flux de nucléation constant, à partir d'une certaine concentration, la quantité en acide sulfurique augmentant.

Comparaison des deux paramétrisations de la nucléation binaire

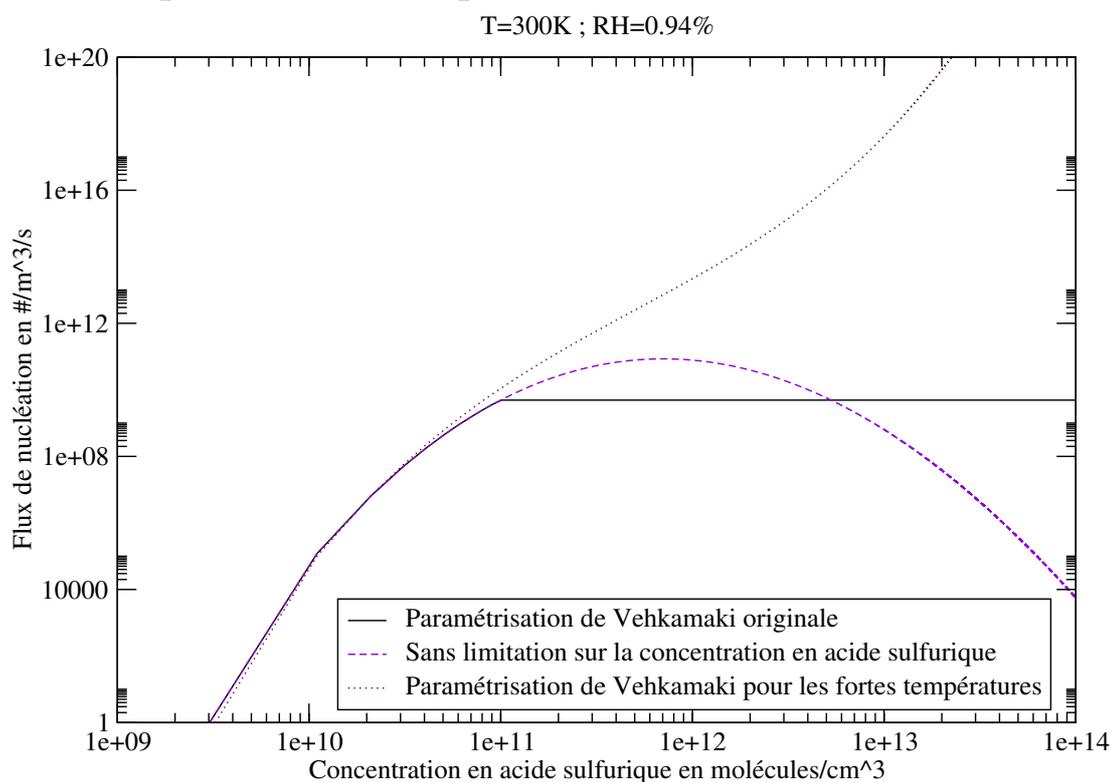


FIG. 7.3 – Evolution du flux de nucléation en fonction de la concentration en acide sulfurique.

Les figures 7.4 et 7.5 présentent les résultats recueillis sur la concentration en nombre et le diamètre médian des modes I et J en fonction de l'éloignement au pot sur l'épisode hivernal, avec le jeu d'émission I (sans espèces organiques semi-volatiles) et sur les situations respectives de vent faible et de vent fort. Les figures 7.6 et 7.7 sont respectivement le pendant des figures 7.4 et 7.5 sur l'épisode estival.

Sur l'épisode hivernal, les résultats obtenus avec la nouvelle modélisation de la paramétrisation binaire et la paramétrisation binaire pour les températures ambiantes seule sont extrêmement proches à la fois sur la concentration en nombre et sur le diamètre médian des modes I et J. Par contre, la concentration en nombre obtenue avec la paramétrisation ternaire est inférieure d'environ 1 ordre de grandeur sur la situation de vent faible et de 2 ordres de grandeur sur la situation de vent fort. Sur la situation de vent faible, on obtient en outre une croissance très forte des nanoparticules avec la nucléation ternaire en regard des résultats obtenus sur les deux autres simulations : diamètre médian du mode J de plus de 22 nm à environ 10 mètres du pot contre 10 nm. Ce résultat apparaît logique. En effet, il y a alors avec la nucléation ternaire moins de particules à faire grossir pour une quantité supérieure d'acide sulfurique à condenser. La situation de vent faible laisse ensuite le temps à cette matière condensable de condenser effectivement avant que la dilution ne soit trop forte. Sur la situation de vent fort, la condensation est limitée par la dilution rapide des polluants. Ainsi, le diamètre médian du mode J est d'à peine 5 nm à 10 mètres du pot pour les deux types de paramétrisations binaires sur la situation de vent fort, alors qu'il est de plus de 10 nm sur la situation de vent faible. De même, la forte croissance observée avec la nucléation ternaire sur la situation de vent faible est fortement limitée sur la situation de vent fort (à peine 6 nm pour le mode J contre près de 22 nm).

Sur l'épisode estival, les flux de nucléation produits par la nucléation binaire pour les températures ambiantes deviennent nettement inférieurs à ceux fournis par la nucléation ternaire. Il en résulte une différence d'environ 2 ordres de grandeur sur la concentration en nombre des nanoparticules au profit de la nucléation ternaire. Les concentrations en nombre les plus importantes sont obtenues en tenant compte de la paramétrisation binaire pour les fortes températures. Ainsi, la concentration en nombre est supérieure de près de 3 ordres de grandeur par rapport à celle formée avec la paramétrisation binaire pour les températures ambiantes sur la situation de vent faible, et la différence est de près de 2 ordres de grandeur sur la situation de vent fort. Notons aussi que la nouvelle modélisation de la nucléation mène à une différence d'environ 2 ordres de grandeur entre les épisodes hivernal et estival au profit de l'épisode hivernal (de l'ordre de $1 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ contre $1 \times 10^{12} \text{ m}^{-3}$). Pour les diamètres médians des modes, seule la situation de vent faible permet de mettre en évidence une croissance importante. Sur cette situation, les diamètres médians sont inversement proportionnels aux concentrations en nombre. Une nouvelle fois, les concentrations gazeuses en acide sulfurique sont plus importantes pour les concentrations en nombre les plus faibles et la faible dilution permet alors une crois-

sance plus importante des particules les moins nombreuses. Logiquement, on retrouve aussi une croissance plus forte des nanoparticules sur l'épisode estival par rapport à l'épisode hivernal. Ainsi, pour une faible dilution et pour la nouvelle modélisation de la nucléation, le diamètre médian du mode J à environ 10 mètres du pot est de près de 25 nm sur l'épisode estival alors qu'il n'est que de 10 nm sur l'épisode hivernal.

Les résultats rendus avec les diverses paramétrisations peuvent être très différents sur la concentration en nombre d'une part, mais aussi sur les diamètres des particules lorsque la dilution est lente. L'ajout de la paramétrisation de la nucléation binaire pour les fortes températures change notamment beaucoup les résultats sur l'épisode estival par rapport à l'emploi de la nucléation binaire pour les températures ambiantes seule. Par la suite le couplage entre ces deux paramétrisations sera conservé, les résultats obtenus étant jugés plus physiques. Les différentes simulations présentées dans cette section ont permis de mettre en lumière également le rôle important joué par la dilution. Si la concentration en nombre des nanoparticules n'est que peu affectée par la dilution, il n'en est pas de même pour le diamètre de ces particules. En effet, une dilution lente autorise une croissance substantielle alors qu'une dilution rapide la limite fortement. L'ampleur de la croissance de ces nanoparticules est ensuite fonction de l'intensité de l'épisode de nucléation : la nucléation est plus forte en hiver qu'en été, ainsi l'acide sulfurique est plus fortement consommé par la nucléation en hiver et, à dilution égale, la croissance des nanoparticules est alors plus faible.

7.4 Sensibilité au ratio d'émission d'acide sulfurique

Dans cette section, une étude de sensibilité au ratio d'émission d'acide sulfurique est menée. Les deux paramétrisations de la nucléation binaire (pour les fortes températures et pour les températures ambiantes) sont utilisées comme précisé dans la section précédente. Comme dans le chapitre 6, le ratio massique de référence de l'acide sulfurique par rapport à l'émission de dioxyde de soufre est de 5%. Les résultats produits avec des ratios de 2 et 8% sont comparés sur diverses situations à ceux obtenus avec le ratio de référence. Les figures 7.8 et 7.9 présentent les résultats sur l'épisode hivernal, avec le jeu d'émission I (voir chapitre 5, trafic faiblement émetteur) sur respectivement la situation de vent faible et la situation de vent fort. L'épisode de nucléation est assez fort dans tous les cas et conduit à une concentration en nombre de l'ordre de 10^{14} m^{-3} . La concentration en nombre apparaît peu sensible aux différents ratios testés avec ces diverses conditions. La croissance des nanoparticules est assez faible en raison du nombre important de nanoparticules, noyaux de condensation potentiels. Cette croissance est plus importante dans le cas d'une dilution lente. Ainsi, le diamètre médian du mode J passe d'environ 10 à 8 nm à environ 10 mètres dans le panache d'échappement lorsque le ratio est diminué de 5 à 2%. L'impact d'une augmentation de 5 à 8% du ratio sur le diamètre médian du mode J est, quant à lui, inférieur à 2 nm. Lorsque la dilution

est rapide, la croissance des nanoparticules est plus faible : diamètre médian du mode J à 10 mètres du pot inférieur à 5 nm avec le ratio de référence. La sensibilité de ce diamètre au ratio d'émission d'acide sulfurique se révèle faible : moins de 1 nm.

Les figures 7.10 et 7.11 présentent les résultats sur l'épisode estival, avec le jeu d'émission I sur respectivement la situation de vent faible et la situation de vent fort. La sensibilité au ratio d'émission de H_2SO_4 du nombre de particules dans les modes I et J est nettement plus importante sur l'épisode estival que sur l'épisode hivernal. Dans le cas d'une dilution lente, la diminution du ratio de 5 à 2% conduit à une diminution de la concentration en nombre d'environ 2 ordres de grandeur. Une augmentation de 5 à 8% a une influence moins importante avec une augmentation de la concentration en nombre de moins de 1 ordre de grandeur. Dans le cas d'une dilution rapide, la sensibilité de la concentration en nombre est plus importante. Une diminution du ratio de 5 à 2% mène alors à une diminution de la concentration en nombre de plus de 3 ordres de grandeur (3×10^{12} contre $1 \times 10^9 \text{ m}^{-3}$ à 10 mètres du pot). L'augmentation de 5 à 8% conduit à une augmentation de la concentration en nombre de près de 1 ordre de grandeur (de 3×10^{12} contre $2 \times 10^{13} \text{ m}^{-3}$ à 10 mètres du pot). Au final, on constate donc une forte sensibilité de la concentration en nombre de particules au ratio massique d'émission d'acide sulfurique sur l'épisode estival, contrairement aux observations faites sur l'épisode hivernal. La croissance la plus importante des nanoparticules est obtenue avec le ratio de référence et une dilution lente. De façon générale, la croissance des nanoparticules est plus forte en été qu'en hiver. C'est un résultat logique puisque, l'émission d'acide sulfurique étant identique par ailleurs, la production de particules par le processus de nucléation est inférieure en été. A 10 mètres du pot, le diamètre médian du mode J est d'environ 24 nm avec la simulation de référence et d'environ 20 nm pour les deux autres. L'écart est assez faible. Notons au passage qu'un ratio de 8% mène à une concentration en nombre supérieure de 4 ordres de grandeur à celle obtenue avec un ratio de 2% alors que le diamètre médian du mode J à 10 mètres du pot est équivalent (20 nm). Dans le cas d'une dilution rapide, la croissance est nettement moins forte avec un diamètre médian du mode J d'environ 6 nm à 10 mètres du pot sur la simulation de référence. Le biais introduit par l'augmentation ou la diminution du ratio d'émission d'acide sulfurique sur le diamètre médian du mode J est alors de 3 nm dans les deux cas. Ce diamètre est d'autant plus grand que l'émission est importante.

Les figures 7.12 et 7.13 présentent les résultats obtenus dans le cas d'une dilution lente, avec le jeu d'émission II (voir chapitre 5, trafic fortement émetteur) sur respectivement l'épisode hivernal et l'épisode estival. Sur l'épisode hivernal, une production un peu plus importante de nanoparticules par la nucléation est enregistrée par rapport aux simulations avec le jeu d'émission I. La différence sur la concentration en nombre reste néanmoins inférieure à un ordre de grandeur. Avec le jeu II, la sensibilité du nombre de particules au ratio reste faible. La croissance des nanoparticules est peu importante (en raison du nombre important en particules) et la sensibilité du diamètre des nanoparti-

cules au ratio reste faible (inférieure 2 nm). Sur l'épisode estival, les concentrations en nombre sont comparables à celles obtenues avec le jeu d'émission I. La sensibilité du nombre au ratio d'acide sulfurique peut aller jusqu'à deux ordres de grandeur lorsqu'on diminue le ratio de 5 à 2%, et est d'environ 1 ordre de grandeur quand on l'augmente de 5 à 8%. La croissance des nanoparticules est fortement sensible au choix du ratio d'émission. On obtient un diamètre médian du mode J à 10 mètres de pot d'environ 23 nm sur la simulation de référence alors qu'il est d'environ 33 nm lorsque le ratio est choisi à 2%.

Les plus forts épisodes de nucléation sont rencontrés en hiver (avec des concentrations en nombre de l'ordre de 10^{14} m^{-3}). Dans ce cadre, les concentrations en nombre se sont révélées être assez peu sensibles au choix du ratio d'émission d'acide sulfurique. La consommation d'acide sulfurique par la nucléation est alors assez importante et la croissance des nanoparticules, en conséquence, assez faible (pas d'espèces organiques émises dans ces simulations). Une sensibilité assez faible du diamètre des nanoparticules a été observée sur ces épisodes de forte nucléation (moins de 2 nm sur le mode J). Par contre, la concentration en nombre est beaucoup plus sensible au choix du ratio d'émission sur les situations estivales. Il a été observé des différences jusqu'à trois ordres de grandeur sur la concentration en nombre lorsque le ratio était diminué de 5 à 2%. Généralement, la croissance des nanoparticules est assez peu influencée par le choix du ratio d'émission d'acide sulfurique. Seuls les cas où la dilution est lente peuvent permettre d'observer une différence substantielle sur la croissance des particules. Le plus gros impact a été relevé avec une dilution lente et le jeu d'émission II : le diamètre médian du mode J à 10 mètres du pot passait alors de 23 à 33 nm en diminuant le ratio de 5 à 2%.

HIVER - VENT FAIBLE - JEU I

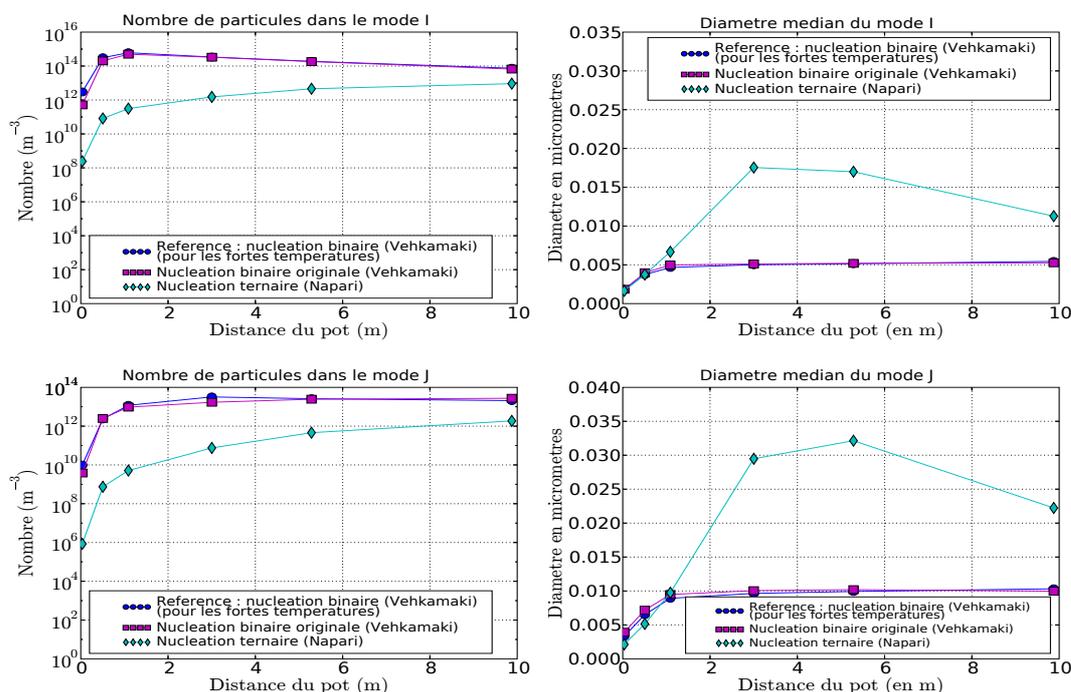


FIG. 7.4 – Influence de la paramétrisation de la nucléation sur la situation de vent faible en hiver. Jeu d'émission I. Evolution du nombre de particules (à gauche) et du diamètre médian (à droite) des modes I (en haut) et J (en bas) dans le panache d'échappement.

HIVER - VENT FORT - JEU I

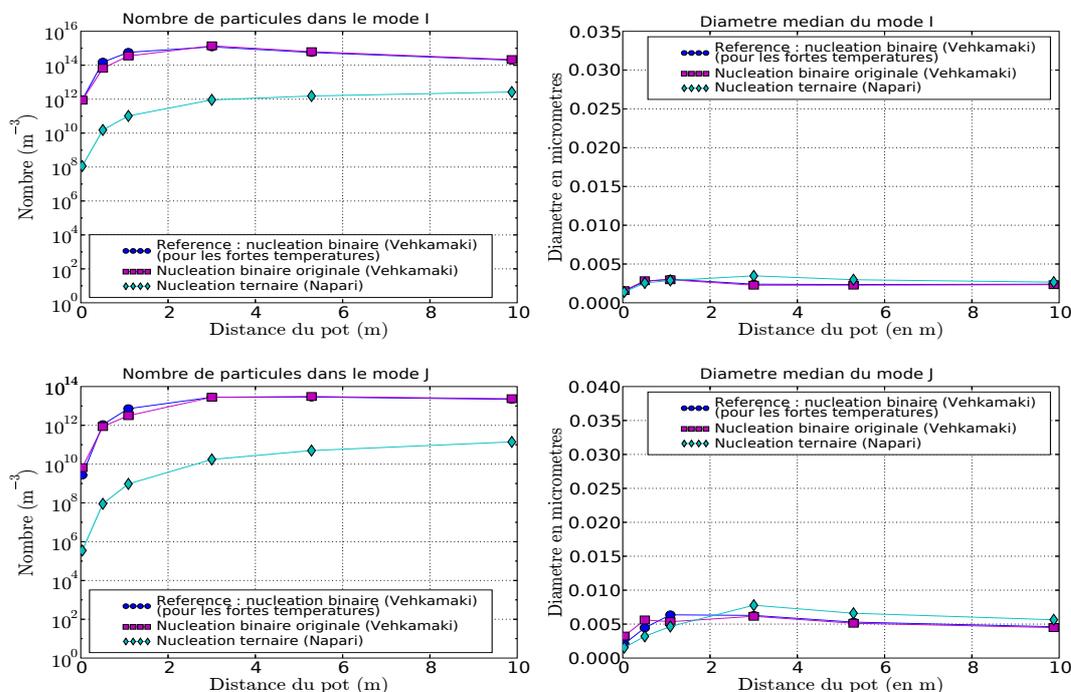


FIG. 7.5 – Idem figure 7.4 mais avec un vent fort.

ETE - VENT FAIBLE - JEU I

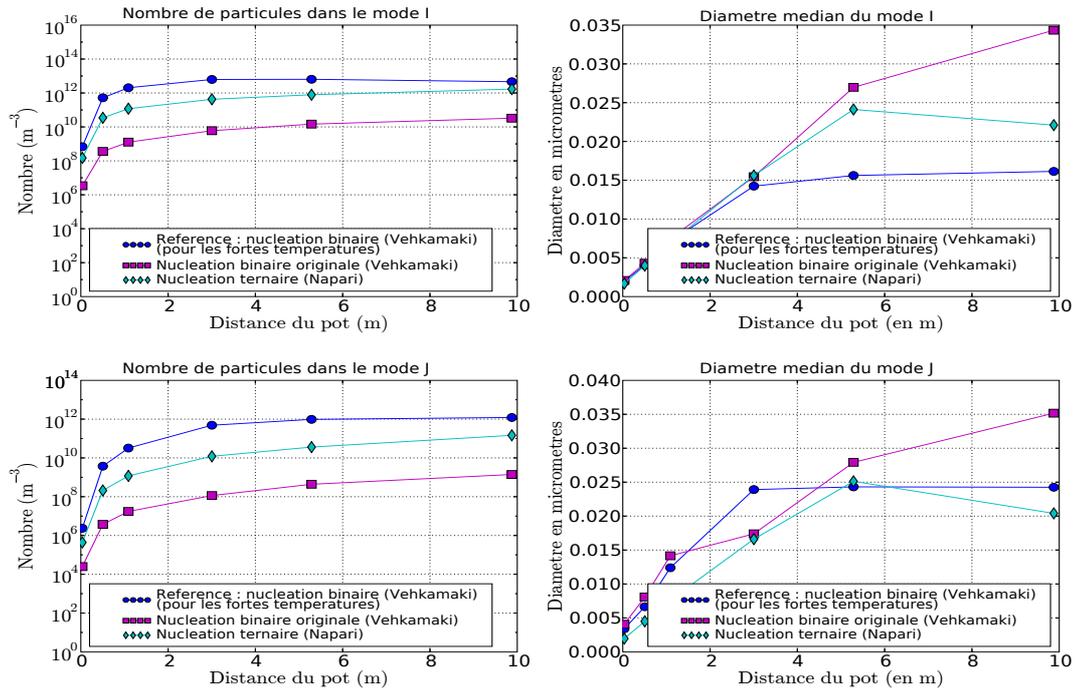


FIG. 7.6 – Influence de la paramétrisation de la nucléation sur la situation de vent faible en été. Jeu d'émission I. Evolution du nombre de particules (à gauche) et du diamètre médian (à droite) des modes I (en haut) et J (en bas) dans le panache d'échappement.

ETE - VENT FORT - JEU I

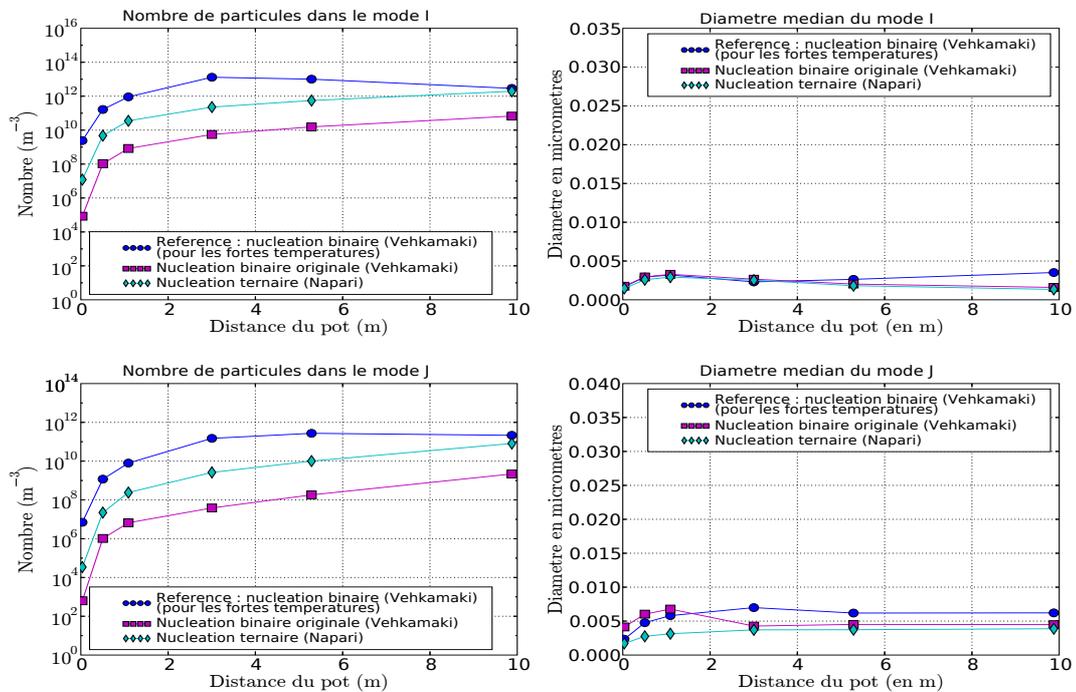


FIG. 7.7 – Idem figure 7.6 mais avec un vent fort.

HIVER - VENT FAIBLE - JEU I

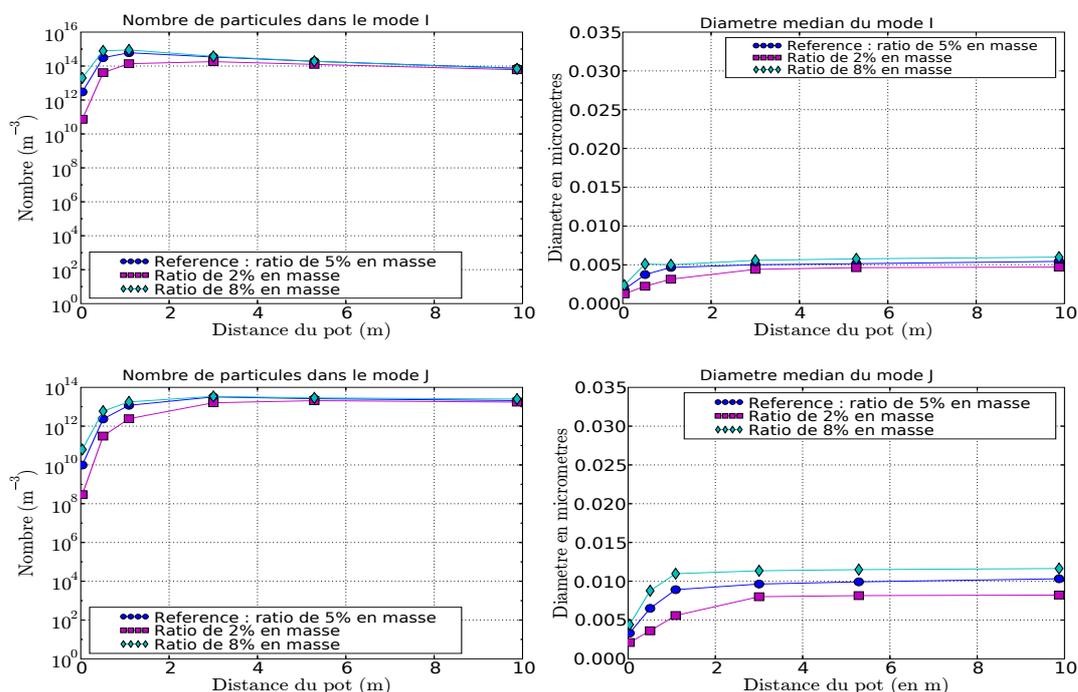


FIG. 7.8 – Sensibilité au paramètre d'émission du taux de conversion du SO_2 en H_2SO_4 sur la situation de vent faible en hiver. Jeu d'émission I. Evolution du nombre de particules (à gauche) et du diamètre médian (à droite) des modes I (en haut) et J (en bas) dans le panache d'échappement.

HIVER - VENT FORT - JEU I

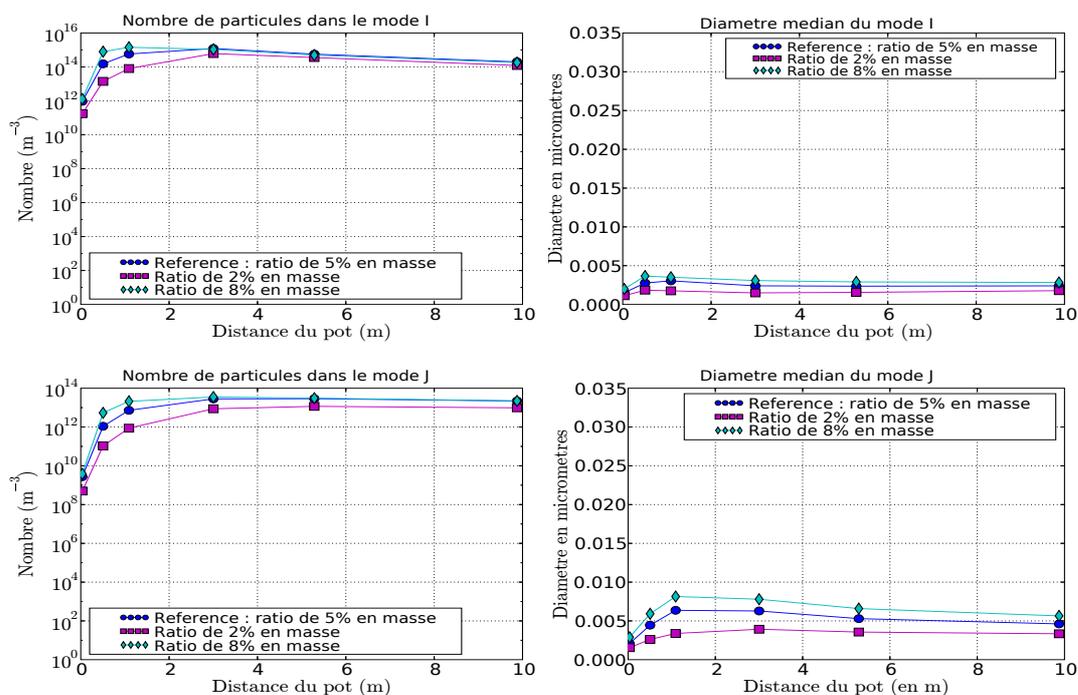


FIG. 7.9 – Idem figure 7.8 mais avec un vent fort.

ETE - VENT FAIBLE - JEU I

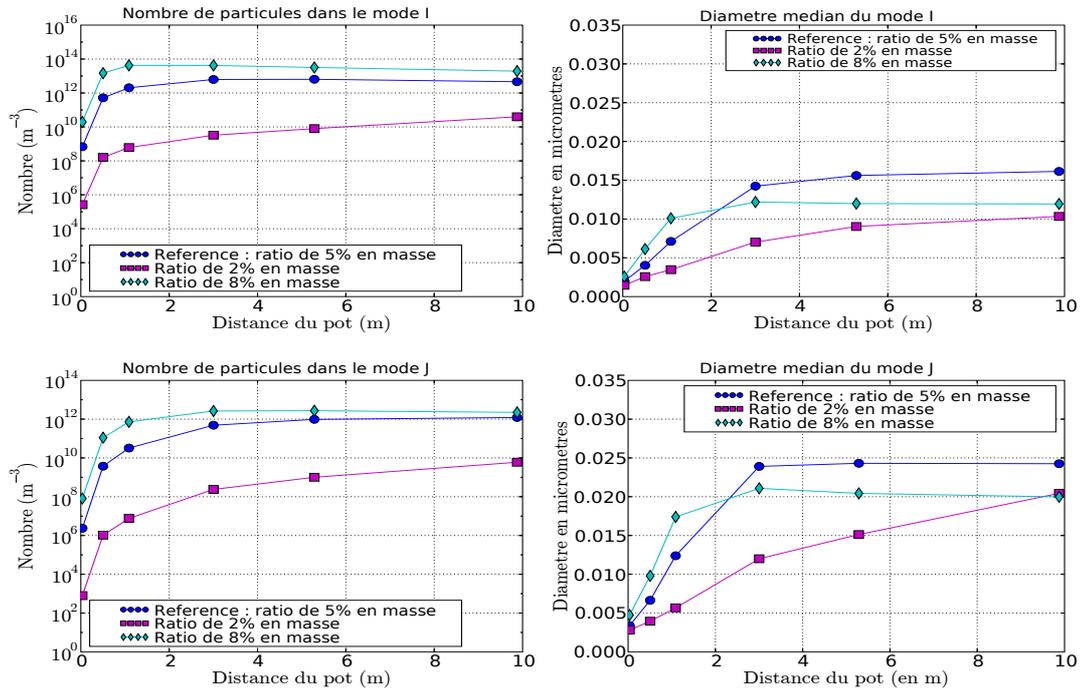


FIG. 7.10 – Sensibilité au paramètre d'émission du taux de conversion du SO_2 en H_2SO_4 sur la situation de vent faible en été. Jeu d'émission I. Evolution du nombre de particules (à gauche) et du diamètre médian (à droite) des modes I (en haut) et J (en bas) dans le panache d'échappement.

ETE - VENT FORT - JEU I

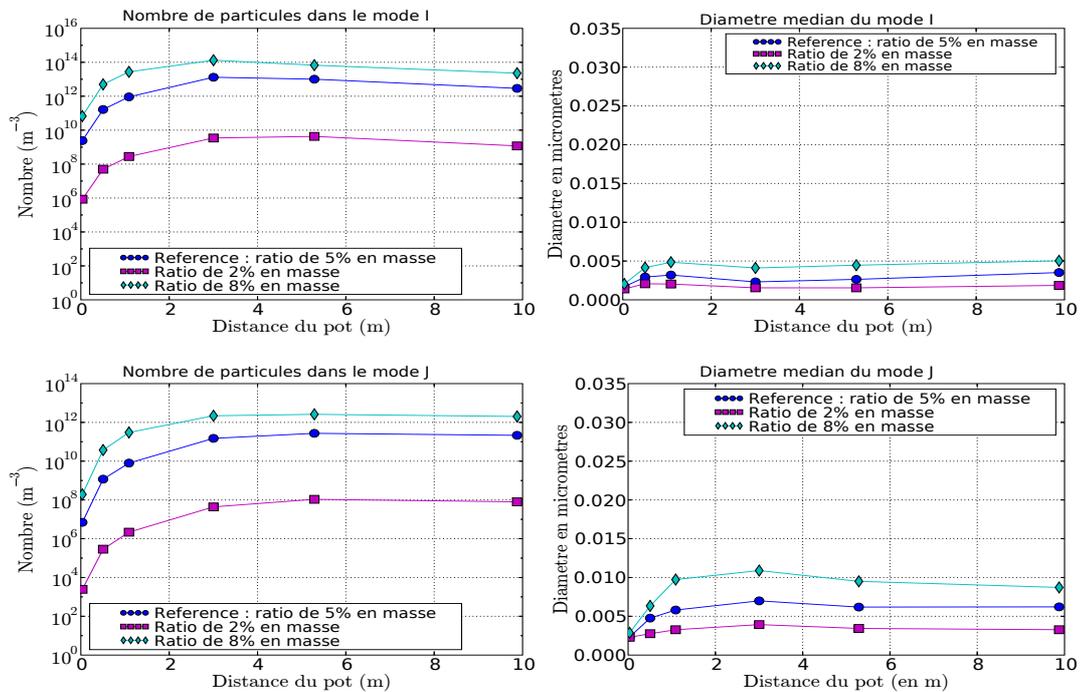


FIG. 7.11 – Idem figure 7.10 mais avec un vent fort.

HIVER - VENT FAIBLE - JEU II

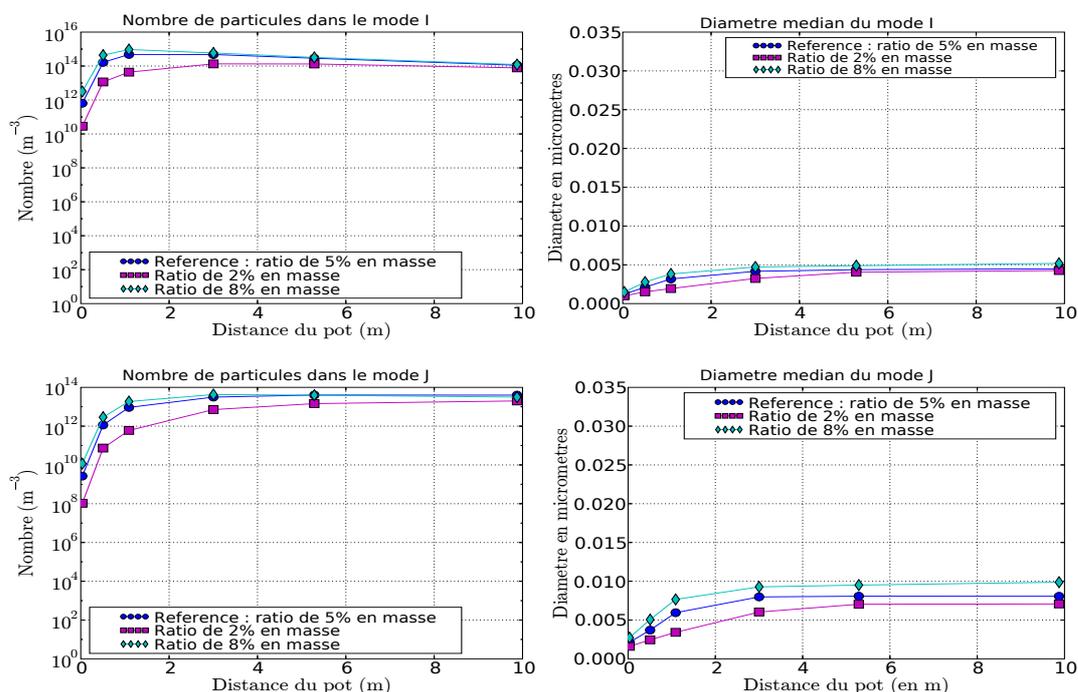


FIG. 7.12 – Sensibilité au paramètre d'émission du taux de conversion du SO_2 en H_2SO_4 sur la situation de vent faible en hiver. Jeu d'émission II. Evolution du nombre de particules (à gauche) et du diamètre médian (à droite) des modes I (en haut) et J (en bas) dans le panache d'échappement.

ETE - VENT FAIBLE - JEU II

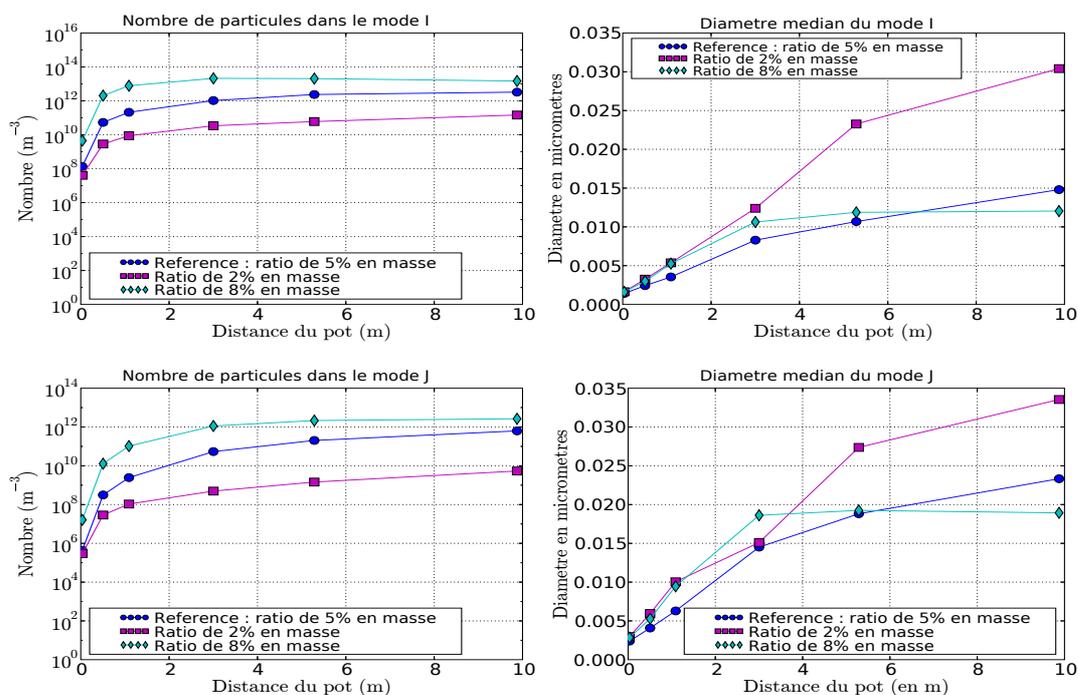


FIG. 7.13 – Idem figure 7.12 mais en été.

7.5 Le rôle de la coagulation

On s'intéresse dans cette section à l'impact du processus de coagulation sur la concentration en nombre et sur le diamètre des nanoparticules. Dans le chapitre 6, le nombre de particules était peu sensible et le diamètre extrêmement peu sensible à ce processus. Rappelons qu'alors les émissions du trafic étaient modélisées par une émission volumique et donc déjà diluées. Ici, en s'intéressant au panache d'échappement d'un véhicule, il est possible de rencontrer des concentrations en polluants plus importantes. La coagulation brownienne (la seule prise en compte dans MAM) dépend essentiellement de la concentration en nombre des particules. Il est donc raisonnable de penser que la coagulation est susceptible de jouer un rôle plus important à cette échelle.

Pour identifier le rôle propre de la coagulation, les résultats sur des simulations où ce processus est tantôt activé, tantôt désactivé sont comparés. Aucune espèce organique semi-volatile n'est émise. Sur les situations estivales, aucun impact sensible n'a été relevé que ce soit sur le nombre de particules ou bien sur leur diamètre. Il est vrai que l'épisode de nucléation est moins important en été qu'en hiver. Si l'on obtient des concentrations en nombre de l'ordre de 10^{14} m^{-3} en hiver, elles ne sont que de l'ordre de 10^{12} m^{-3} en été.

Un impact plus significatif se retrouve néanmoins en hiver. Les résultats sur les simulations hivernales, avec une dilution lente ou rapide et avec le jeu d'émission I, sont récapitulés dans le tableau 7.2. On remarque tout d'abord que l'impact de la coagulation est plus important lorsque la dilution est lente plutôt que rapide. En effet, les temps de résidence des polluants (en particulier des nanoparticules) dans le domaine sont plus longs lorsque la dilution est lente. Ainsi, si la coagulation permet de diminuer la concentration en nombre des nanoparticules par un facteur 5 à 10 mètres du pot dans le cas d'une dilution lente, la diminution du nombre dans le cas d'une dilution rapide est à peine d'un facteur 2.

L'apport de la coagulation à la croissance des nanoparticules est extrêmement faible lorsque la dilution est rapide : moins de 1 nm sur le diamètre médian du mode J à 10 mètres du pot. Notons tout de même que la croissance est généralement assez faible en cas de vent fort en raison du faible temps de résidence des polluants dans le domaine. Sur la situation d'une dilution lente, le diamètre médian du mode J est d'environ 10 nm à 10 mètres du pot lorsque le processus de coagulation est activé, alors qu'il est de 6 nm lorsqu'il est désactivé.

De façon générale, l'impact du processus de coagulation est d'autant plus important que les concentrations en nombre de particules sont grandes (donc plus particulièrement sur les situations hivernales où l'apparition d'un fort épisode de nucléation est favorisé) et que la dilution est lente (ce qui permet de conserver ces fortes concentrations en nombre en présence sur une durée plus grande). On peut toutefois estimer que l'apport

	Dilution lente		Dilution rapide	
	Avec coag	Sans coag	Avec coag	Sans coag
Nombre mode I (m^{-3})	7.4×10^{13}	3.8×10^{14}	2×10^{14}	3.5×10^{14}
Nombre mode J (m^{-3})	2×10^{13}	6×10^{13}	2.2×10^{13}	3.2×10^{13}
Diamètre mode I (nm)	5.4	3.9	2.3	2.1
Diamètre mode J (nm)	10.3	6.2	4.6	3.7

TAB. 7.2 – Impact de la coagulation sur le nombre et la taille de particules. Données extraites des simulations hivernales, avec le jeu d'émission I.

de la coagulation dans la croissance des nanoparticules est tenu en regard notamment de l'apport initial de l'acide sulfurique mais aussi du potentiel des espèces organiques semi-volatiles qui sera détaillé dans la section suivante. Même la sensibilité de la concentration en nombre des nanoparticules à la prise en compte du processus de coagulation peut être jugée assez faible en compararaison de la sensibilité de la concentration en nombre au ratio massique d'émission d'acide sulfurique qui peut ainsi être modifiée de plusieurs ordres de grandeur.

Dans tout ce qui suit, le processus de coagulation est simulé, ce processus étant peu coûteux numériquement à simuler.

7.6 Tests de sensibilité aux émissions de particules de suies

Le choix opéré dans le chapitre 5 est d'émettre les particules de suies à un diamètre de 80 nm dans le mode K. Le mode K contient aussi initialement une partie des concentrations de fond en aérosols (la majeure partie étant représentée par le mode C). Comme il a déjà été dit, le diamètre d'émission ainsi que le nombre de particules de suies émises restent aujourd'hui incertains. Afin de réaliser quelques tests de sensibilité sur ces émissions, les concentrations de fond en aérosols sont représentées uniquement par le mode C, libérant ainsi le mode K. Dans cette section, nous regardons l'impact d'une émission des particules de suies à un diamètre de 20 nm par rapport au choix initial de 80 nm. Un taux d'émission massique 5 fois supérieur à celui retenu dans le chapitre 5 pour représenter les émissions de suies est également essayé. Les résultats obtenus sur la situation hivernale, avec un vent faible et le jeu d'émission de référence II sont récapitulés sur la figure 7.14.

Bien sûr, le fait d'émettre les particules de suies à un diamètre de 20 nm, plutôt que 80 nm, conduit à des concentrations en nombre de particules de suies supérieures, à taux d'émission massique identique. Alors qu'une faible croissance des particules de suies est

observée lorsque celles-ci sont émises à 80 nm, les suies émises à 20 nm grossissent, par condensation essentiellement, jusqu'à un diamètre de près de 50 nm à 10 mètres dans le panache d'échappement. Ceci s'explique simplement en disant que la condensation est plus rapide sur les particules les plus petites. En revanche, aucun impact sensible n'a été remarqué, dans ces simulations, sur le diamètre ou le nombre des particules nucléées.

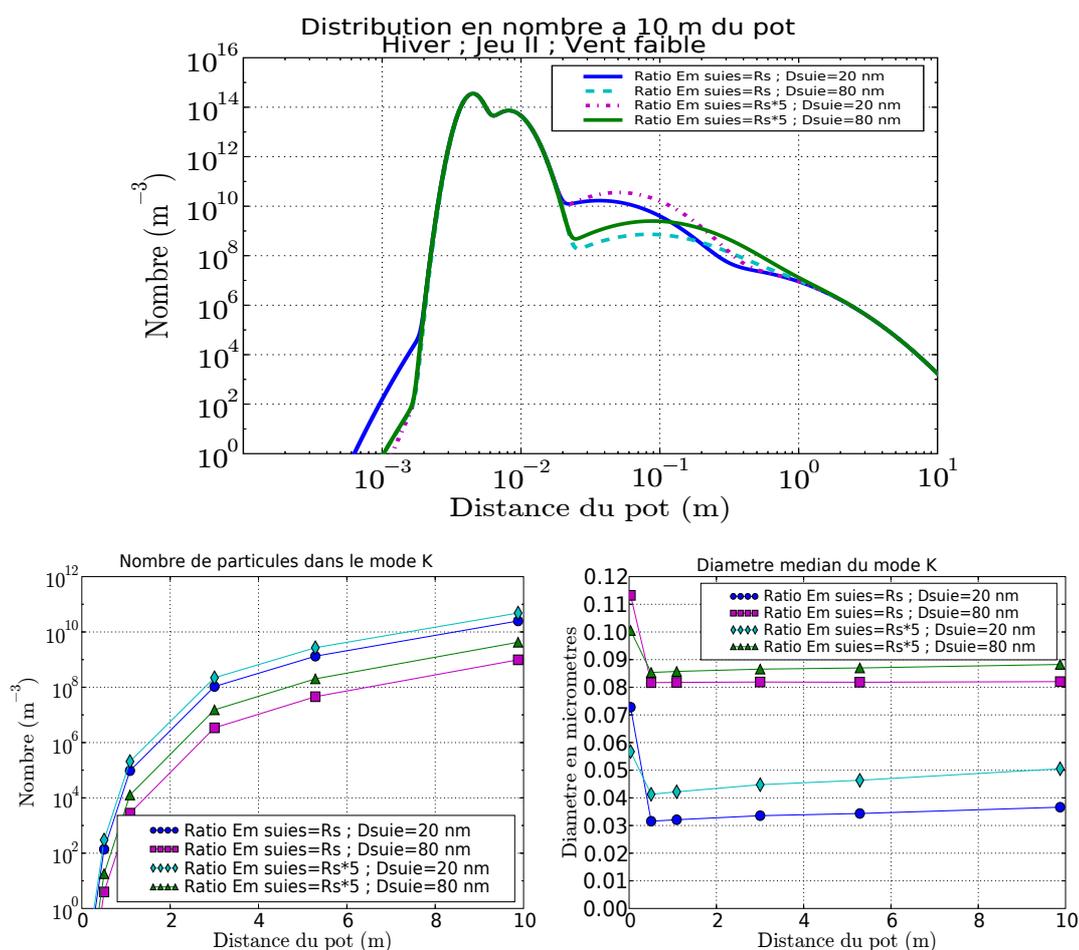


FIG. 7.14 – Tests de sensibilité sur les émissions de suies. On compare une émission à un diamètre de 20 nm plutôt qu'à 80 nm, et un taux d'émission 5 fois supérieur au taux de référence. Situation hivernale, vent faible et avec le jeu d'émission de référence II.

7.7 Les espèces organiques

Dans cette section, on cherche à déterminer le potentiel des espèces organiques à faire grossir les nanoparticules secondaires par condensation. Les jeux d'émission définis

au chapitre 5 sont repris. Rappelons que les jeux I.1 et I.2 correspondent respectivement aux limites basse et haute du jeu d'émission pour un trafic faiblement émetteur. Les jeux II.1 et II.2 correspondent, en ce qui les concerne, aux limites basse et haute pour un trafic fortement émetteur. Des simulations ont été menées avec chacun de ces jeux sur les épisodes estival et hivernal, et pour une dilution lente ou rapide.

Les figures 7.15 et 7.16 illustrent les résultats obtenus en hiver, avec une dilution lente ou rapide et avec chacun des jeux d'émission I.1 et I.2. A chaque fois, l'évolution du diamètre médian des modes I et J, en fonction de la distance au pot d'échappement dans le panache, est présentée. Sur chaque figure, on reporte les résultats de la simulation de référence (sans espèce organique émise), de la simulation avec le jeu d'émission considéré complet (les trois espèces organiques *modèles* retenues dans le chapitre 5 pour caractériser les émissions d'espèces organiques semi-volatiles) et de trois simulations où chaque espèce organique est émise seule (respectivement $C_{19}H_{40}$, $C_{25}H_{52}$ et $C_{16}H_{10}$). Quelque soit la dilution, un faible apport des espèces organiques est relevé sur la croissance des nanoparticules avec le jeu I.1 : moins de 1 nm sur les modes I et J. Seule l'espèce la moins volatile, l'alkane $C_{25}H_{52}$, semble alors condenser puisque les diamètres obtenus avec le jeu d'émission I.1 complet et l'émission seule de $C_{25}H_{52}$ sont identiques. Une croissance plus substantielle est mise en évidence avec le jeu d'émission I.2 dans le cas d'une faible dilution. Le diamètre médian du mode J vaut alors environ 16 nm à 10 mètres du pot alors qu'il n'est que de 10 nm sur la simulation de référence. Dans le cas d'une dilution plus rapide, la croissance additionnelle par condensation des espèces organiques est plus limitée : diamètre médian du mode J d'environ 6 nm à 10 mètres du pot contre 4.5 nm environ sur la simulation de référence. Une nouvelle fois, les espèces $C_{19}H_{40}$ et $C_{16}H_{10}$ ne condensent pas lorsqu'elles sont émises seules. Par contre, les diamètres obtenus avec le jeu I.2 complet et le jeu I.2 où seule l'espèce $C_{25}H_{52}$ est émise ne sont plus identiques. Cela est une conséquence de la loi de Raoult qui permet d'évaluer la pression de vapeur saturante effective à partir de la pression de vapeur saturante de référence d'une espèce organique de la façon suivante :

$$p_i = p_i^\circ x_i \quad (7.1)$$

où p_i est la pression de vapeur saturante effective, p_i° est la pression de vapeur saturante de référence et $x_i = \frac{n_i^a}{\sum_j N_{esp}^{org} n_j^a}$ est la fraction molaire dans la phase organique de l'aérosol de l'espèce organique i . Initialement, les nanoparticules secondaires sont composées exclusivement d'acide sulfurique, d'eau et éventuellement d'ammoniaque (présent à l'émission). Dans les modes I et J, la phase organique est donc inexistante. Dans le modèle, on impose une petite masse résiduelle minimum afin d'éviter une division par zéro. Lorsqu'on émet l'espèce $C_{19}H_{40}$ seule par exemple, sa fraction molaire est initialement proche de 1. Sa pression de vapeur saturante effective se confond alors avec sa pression de vapeur saturante de référence. Or, la pression de vapeur saturante de référence de cette espèce est relativement grande : 1.6×10^{-3} Pa. Ceci indique un comportement assez volatile de cette espèce qui est donc difficilement condensable. On

observe d'ailleurs sur ces simulations que cette espèce, émise seule, ne se condense pas. Si on ajoute une émission de l'espèce extrêmement peu volatile $C_{25}H_{52}$ (dont la pression de vapeur saturante de référence est d'environ 5×10^{-8} Pa), celle-ci se condense seule rapidement. La fraction molaire organique dans l'aérosol de l'espèce $C_{19}H_{40}$ devient alors d'autant plus petite que l'espèce $C_{25}H_{52}$ se condense. En conséquence, la pression de vapeur saturante effective de cette espèce diminue fortement, autorisant ainsi la condensation. Ce même raisonnement peut s'appliquer au pyrène (dont la pression de vapeur saturante de référence vaut 6×10^{-4} Pa). Seul, il a des difficultés à condenser mais si une autre espèce organique condense sensiblement alors sa fraction massique diminue fortement, ainsi que sa pression de vapeur saturante effective, facilitant, par là même, la condensation de cette espèce.

Les figures 7.17 et 7.18 concernent les résultats obtenus en hiver, avec une dilution lente ou rapide et avec respectivement les jeux d'émission II.1 et II.2. Avec le jeu II.1, on remarque une nouvelle fois qu'une dilution lente favorise la condensation. Ainsi le diamètre médian du mode J est d'environ 13 nm à 10 mètres du pot avec une dilution lente alors qu'il ne vaut que 8 nm lorsque la dilution est plus rapide. Une nouvelle fois (comme avec le jeu d'émission I.2 en hiver), les espèces $C_{19}H_{40}$ et $C_{16}H_{10}$ ne peuvent condenser seules mais leur condensation est favorisée et devient effective lorsque l'espèce peu volatile $C_{25}H_{52}$ est émise. Le jeu d'émission II.2 correspond aux émissions les plus fortes en espèces organiques semi-volatiles. Le diamètre médian du mode J à 10 mètres du pot est, avec ce jeu, d'environ 28 nm avec une dilution lente et de 19 nm avec une dilution rapide. Pour la première fois, les espèces $C_{19}H_{40}$ et $C_{16}H_{10}$, lorsqu'elles sont émises seules, se condensent et influencent sensiblement le diamètre du mode J. Une émission de $C_{19}H_{40}$ seule conduit même à un diamètre médian du mode J supérieur par rapport à une émission de $C_{25}H_{52}$ seule (environ 20 nm contre 15 nm). Rappelons ici que les émissions du jeu II.2 (limite haute) sont plus de 4 fois supérieures aux émissions du jeu II.1 (limite basse). Ceci explique, malgré leur comportement assez volatil, que les espèces $C_{19}H_{40}$ et $C_{16}H_{10}$ se condensent lorsqu'elles sont émises seules contrairement aux observations faites avec le jeu II.1. Rappelons aussi qu'à l'intérieur d'un même jeu, les émissions en $C_{25}H_{52}$ et $C_{16}H_{10}$ sont du même ordre de grandeur alors que les émissions en $C_{19}H_{40}$ sont environ 5 fois supérieures en masse. L'espèce $C_{25}H_{52}$, la moins volatile des trois, se condense la plus rapidement. Les espèces $C_{19}H_{40}$ et $C_{16}H_{10}$ émises seules se condensent avec le jeu II.2 malgré leur caractère assez volatil en raison des grandes quantités émises. La condensation de $C_{16}H_{10}$, émise seule, est plus lente que celle de $C_{25}H_{52}$, émise seule, et engendre ainsi un diamètre médian du mode J à 10 mètres inférieur malgré les quantités émises comparables. De même, la condensation de $C_{19}H_{40}$, émise seule, démarre plus lentement que celle de $C_{25}H_{52}$ mais conduit malgré tout à un diamètre du mode J à 10 mètres du pot supérieur en raison de quantités émises 5 fois supérieures.

En regardant plus attentivement les résultats obtenus en hiver avec le jeu d'émission

II.2 (voir figure 7.18), on remarque que le diamètre du mode J à 3 mètres du pot en cas de dilution lente est inférieur sur la simulation où seule $C_{19}H_{40}$ est émise par rapport à la simulation de référence (sans espèce organique). Ceci apparaît peu physique (un comportement similaire bien que moins accentué se retrouve sur la simulation où seule $C_{16}H_{10}$ est émise). Deux explications possibles à ce phénomène peuvent être avancées. Premièrement, cela peut provenir d'un problème numérique dans la résolution du processus de condensation. Deuxièmement, cela peut être un artefact de l'algorithme de transfert entre modes qui peut affecter le diamètre médian et la déviation standard des modes impliqués. Des tests numériques n'ont pas permis de déceler un quelconque problème dans la résolution numérique de la condensation. L'algorithme de transfert entre modes, quant à lui, conserve la masse totale dans la phase aérosol. Les figures 7.19 et 7.20 représentent les évolutions des masses dans le mode J, en hiver, pour une dilution lente et pour les jeux d'émission respectifs II.1 et II.2. A chaque fois, l'évolution de la masse totale dans le mode J, en fonction de l'éloignement au pot, est représentée sur les diverses simulations (référence, jeu d'émission complet puis chaque espèce organique émise seule). Une figure supplémentaire pour chaque espèce organique représente l'évolution de la masse de cette espèce dans le mode J selon qu'elle soit émise seule ou bien avec le jeu d'émission complet. Précisons aussi que le calcul de la masse a été effectué en considérant que les trois espèces organiques avaient des masses volumiques identiques : $1.3 \times 10^{-6} \mu\text{g} \cdot \mu\text{m}^{-3}$. On remarque tout d'abord sur les deux situations que la masse totale dans le mode J est toujours supérieure à celle obtenue sur la simulation de référence. Le problème identifié sur le diamètre du mode J semble donc être imputable à l'algorithme de transfert entre modes plutôt qu'à une défaillance numérique dans la résolution du processus de condensation.

Ces figures sur les masses des différentes espèces dans le mode J permettent, en outre, de préciser les affirmations faites précédemment. Avec le jeu d'émission II.1 (figure 7.19), l'espèce $C_{25}H_{52}$ se condense presque de la même façon qu'elle soit émise seule ou bien avec le jeu d'émission complet (la masse de cette espèce dans le mode J est quasiment identique dans les deux situations). Les espèces $C_{19}H_{40}$ et $C_{16}H_{10}$ ne se condensent pas du tout lorsqu'elles sont émises seules (masses nulles dans le mode J). Avec le jeu d'émission complet, l'espèce $C_{25}H_{52}$ se comporte comme un catalyseur de la condensation des deux autres espèces organiques. La présence d'une petite quantité de $C_{25}H_{52}$ en phase aérosol permet de faire chuter les pressions de vapeur saturante effectives des deux autres gaz (loi de Raoult) et ainsi leur condensation de déclenche. Au final à 10 mètres du pot, l'espèce $C_{19}H_{40}$ représente plus de la moitié de la masse organique dans le mode J alors que, seule, elle reste en phase gazeuse. La rétroaction de la condensation des espèces $C_{19}H_{40}$ et $C_{16}H_{10}$ sur $C_{25}H_{52}$ est assez faible sur cette situation puisque la quantité de $C_{25}H_{52}$ dans le mode J n'augmente que très peu lorsque l'on considère le jeu d'émission complet par rapport à une émission de cette espèce seule. Avec le jeu d'émission II.2, les quantités importantes émises autorisent la condensation des espèces $C_{19}H_{40}$ et $C_{16}H_{10}$ même lorsqu'elles sont émises seules et malgré leurs pres-

sions de vapeur saturante de référence relativement élevées. La prise en compte du jeu d'émission complet accélère une nouvelle fois la condensation de ces espèces en la déclenchant plus tôt notamment. L'espèce $C_{19}H_{40}$ domine largement la masse organique dans le mode J. Cette fois-ci, la présence, en quantité importante, des espèces $C_{19}H_{40}$ et $C_{16}H_{10}$ dans la phase aérosol permet d'accentuer plus sensiblement la condensation de l'alkane $C_{25}H_{52}$. Par souci de concision, seuls les résultats obtenus avec les limites hautes des jeux d'émission sont présentés pour les situations estivales. Les figures 7.21 et 7.22 représentent l'évolution des diamètres médians des modes I et J en cas de faible ou forte dilution avec les jeux d'émission respectifs I.2 et II.2. Avec le jeu d'émission I.2, les espèces organiques ne contribuent qu'assez peu à la croissance des nanoparticules. Le diamètre médian du mode J à 10 mètres du pot passe ainsi de 25 à 30 nm environ en cas de dilution lente et de 6 à 7 nm en cas de dilution rapide si l'on considère les émissions des espèces organiques. Seule l'espèce $C_{25}H_{52}$ se condense alors. Par contre, la participation des espèces organiques avec le jeu d'émission II.2 à la croissance des nanoparticules est beaucoup plus importante. Le diamètre médian du mode J grandit ainsi de 23 à 53 nm environ en cas de dilution lente et de 7 à 16.5 nm environ en cas de dilution rapide. Comme les résultats sur les masses en attestent (figure 7.23), l'espèce $C_{25}H_{52}$ est le responsable principal de ce surplus de croissance. Les espèces $C_{19}H_{40}$ et $C_{16}H_{10}$ ne se condensent pas lorsqu'elles sont émises seules. Par rapport au cas hivernal avec le même jeu d'émission, l'état thermodynamique de l'atmosphère sur la situation estivale rend encore plus difficile la condensation de ces espèces lorsque $C_{25}H_{52}$ ne joue pas son rôle de catalyseur. Lorsque le jeu d'émission est complet, ces deux espèces se condensent néanmoins. Le diamètre médian du mode J à 10 mètres du pot augmente ainsi de 46 à 53 nm avec une dilution lente et de 15 à 16.5 nm avec une dilution rapide par rapport à la simulation où seule l'espèce $C_{25}H_{52}$ est émise. Sur la situation estivale, la contribution des espèces $C_{19}H_{40}$ et $C_{16}H_{10}$ à la croissance des nanoparticules apparaît donc assez faible en comparaison, notamment, avec l'apport important de $C_{19}H_{40}$ (plus encore en présence de $C_{25}H_{52}$) sur l'épisode hivernal. La croissance des nanoparticules reste néanmoins plus importante en été qu'en hiver. L'épisode de nucléation est moins important en été. Il y a donc moins de nanoparticules à faire grossir. Les nanoparticules secondaires peuvent ainsi atteindre un diamètre supérieur en été qu'en hiver alors même qu'une masse inférieure d'espèces organiques est condensée. Ce résultat démontre une nouvelle fois le rôle central de la paramétrisation du processus de nucléation. Ce processus pilote directement la concentration en nombre de particules (puisque les nanoparticules secondaires sont majoritaires à proximité d'une source d'émission liée au trafic), et donc indirectement aussi le diamètre de ces particules, à masse d'espèces condensables émise identique.

7.8 Synthèse

Dans ce chapitre, on s'est intéressé à la formation d'une distribution d'aérosols dans le panache d'échappement d'un véhicule. Plus particulièrement, l'objectif est de caractériser la distribution en nombre plutôt que la distribution en masse. Dans cette optique, le processus de nucléation devient le processus central. C'est en effet ce processus qui pilote la formation des nanoparticules secondaires qui dominent largement la distribution en nombre de particules dans cet environnement. Pour la simulation, le choix de la paramétrisation de la nucléation est donc primordial. Des différences importantes ont notamment été remarquées entre les résultats de simulation obtenus respectivement avec la paramétrisation binaire de Vehkamaki (pour les températures ambiantes, Vehkamaki et al. [2002]) et la paramétrisation ternaire de Napari (Napari et al. [2002]). Afin de tenir compte de la température du rejet à l'échappement d'un véhicule mais aussi des fortes concentrations en acide sulfurique dans le panache, la paramétrisation binaire de Vehkamaki pour les températures ambiantes est associée à la paramétrisation binaire de Vehkamaki pour les fortes températures (Vehkamaki et al. [2003]).

Le ratio d'émission d'acide sulfurique est un paramètre important de ces simulations. L'acide sulfurique est une espèce extrêmement peu volatile. Dès son émission, une compétition entre les processus de nucléation et de condensation se met en place. Les conditions de dilution arbitrent cette compétition. Une dilution lente favorise en effet la condensation au détriment de la nucléation. Ainsi les concentrations en nombre sont plus importantes en cas de dilution rapide et les diamètres des nanoparticules secondaires plus grands en cas de dilution lente (à état thermodynamique de l'atmosphère et émissions identiques par ailleurs). Si les conditions de dilution peuvent influencer fortement sur la croissance des nanoparticules, l'impact sur la concentration en nombre reste faible (moins de 1 ordre de grandeur) en regard de la sensibilité du nombre au ratio d'émission d'acide sulfurique. Une diminution de la concentration en nombre de 3 ordres de grandeur (de 10^{12} à 10^9 m^{-3}) a été relevée en été, avec une dilution rapide et le jeu d'émission I lorsque le ratio massique d'émission d'acide sulfurique a été diminué de 5 à 2%.

Les épisodes de nucléation sont en général plus forts en hiver qu'en été (l'état thermodynamique de l'atmosphère est alors plus favorable). Les valeurs maximales de flux de nucléation du domaine de validité des paramétrisations utilisées sont approchées en hiver. La concentration en nombre apparaît alors assez peu sensible au choix du ratio d'émission (on reste proche des valeurs maximales). Sur ces situations de très forte nucléation, l'augmentation de l'émission d'acide sulfurique conduit à l'augmentation du diamètre des particules et inversement (le nombre de particules nucléées restant du même ordre). En raison, du nombre important de particules, cet impact reste limité. En été, l'impact d'une augmentation ou d'une diminution du ratio d'émission de H_2SO_4 sur

le diamètre des particules devient plus difficile à prévoir. En effet, les concentrations en nombre en présence sont alors bien différentes. Il se peut alors qu'une émission inférieure d'acide sulfurique conduise à un diamètre des nanoparticules supérieur (et à un nombre inférieur bien entendu). Ainsi une diminution du ratio de 5 à 2% a conduit à une augmentation du diamètre médian du mode J à 10 mètres du pot de 23 à 33 nm en été, avec une dilution lente et le jeu d'émission II. En comparaison, la sensibilité de la concentration en nombre de particules et de leur diamètre au processus de coagulation brownienne est assez faible.

Dans le chapitre 6, la croissance des nanoparticules sur les simulations menées avec le CTM POLAIR3D a été jugée trop faible en comparaison avec les résultats de mesures en bords de route (voir notamment Zhu et al. [2004]). Dans ce chapitre, on a démontré que la première phase de dilution dans les premiers mètres du panache d'échappement est d'une importance primordiale pour simuler la formation de la distribution d'aérosols. Tout d'abord, la concentration en nombre obtenue est différente : la nucléation binaire de Vehkamäki ne mène pas à un épisode de nucléation avec le code CTM sur l'épisode estival contrairement aux résultats obtenus sur cette même situation dans le panache d'échappement d'un unique véhicule avec le code CFD. Mais cette première phase de dilution est également primordiale pour reproduire la croissance rapide des nanoparticules secondaires. Ainsi la compétition de processus entre nucléation et condensation de l'acide sulfurique au cours de cette première phase de dilution a mené à des diamètres médians du mode J à 10 mètres du pot jusqu'à 10 nm en hiver et 24 nm en été (où les concentrations en nombre sont inférieures). Dans le chapitre 6, la croissance des nanoparticules n'a jamais dépassé les 5 nm sans considérer des espèces organiques semi-volatiles à l'émission. Les résultats compilés dans le tableau 7.3 attestent aussi du réel potentiel des espèces organiques semi-volatiles à faire croître les nanoparticules au cours de la première phase de dilution. Avec les émissions les plus fortes (jeu II.2), les espèces organiques semi-volatiles sont ainsi responsables d'une augmentation du diamètre du mode J à 10 mètres du pot de 8 à 28 nm en hiver et de 23 à 53 nm en été en cas de dilution lente. Les diverses simulations ont permis de démontrer que des espèces relativement volatiles pouvaient, malgré tout, passer en phase condensée (et contribuer ainsi à la croissance des particules) de façon sensible si elles étaient accompagnées à l'émission d'une espèce organique très peu volatile (comme le $C_{25}H_{52}$). L'espèce très peu volatile passe, elle, très facilement en phase condensée. Ce faisant, la pression de vapeur saturante des espèces plus volatiles décroît, facilitant ainsi leur condensation. Les espèces organiques les moins volatiles peuvent ainsi agir comme des catalyseurs pour la condensation d'espèces plus volatiles. Dans l'annexe D, les figures D.1, D.2, D.3 et D.4 représentent la distribution en nombre à différentes distances dans le panache d'échappement sur les différents épisodes météorologiques et pour les divers jeux d'émission. Sur chaque figure, on présente, à gauche, le cas d'une dilution lente et, à droite, le cas d'une dilution rapide. De haut en bas, on retrouve, respectivement, le jeu de référence (sans espèce organique), la limite basse et la limite haute du jeu avec

prise en compte des organiques. Visuellement, on peut alors se rendre compte du rôle joué par la dilution, d'une part, et, d'autre part, du potentiel de croissance apporté par l'émission d'espèces organiques.

Pour espérer reproduire la formation d'une distribution d'aérosols dérivant du trafic, il faut donc être capable de résoudre toutes les échelles de temps et d'espace. Les simulations numériques en bordures de route sont en général menées avec des éléments de maillage de taille caractéristique de 5 à 15 mètres. En mélangeant au niveau de la source les polluants dans le volume des éléments de tels maillages, on perd l'information de ce qu'il s'est déjà passé en sous-maille. Le potentiel de croissance des nanoparticules est ainsi fortement diminué tout comme peuvent être impactés les flux de nucléation. Il faut donc être capable d'estimer la distribution en nombre d'aérosols (concentrations en nombre, diamètres des nanoparticules secondaires mais aussi concentrations des espèces gazeuses) à microéchelle (dans les premiers mètres dans le panache d'échappement) afin de pouvoir injecter directement (comme une émission volumique) ces nanoparticules dans les simulations en bordures de route. Nous avons vu dans ce chapitre, que la formation des nanoparticules à microéchelle était très difficile à prévoir a priori, en raison notamment du rôle majeur joué par la dilution et l'état thermodynamique de l'atmosphère. Les techniques actuelles de mesure ne permettent pas non plus d'accéder facilement à cette information de manière fiable. La modélisation numérique à microéchelle avec un code CFD pourrait alors devenir un complément aux techniques de mesure afin de tenter de caractériser les émissions de nanoparticules en bordures de route. La mesure devrait pour cela être capable de fournir les données de vitesse, turbulence et température du rejet, mais aussi de quantifier les émissions d'acide sulfurique et d'espèces organiques semi-volatiles. Ce dernier point reste délicat aujourd'hui (voir chapitre 5). La question se posera alors de savoir quelles espèces modèles retenir mais aussi comment tenir compte de la masse d'espèces organiques semi-volatiles non identifiées. La détermination du diamètre et du nombre de suies à l'émission est une autre donnée importante. S'il s'avérait que les suies soient émises généralement vers 20 nm par exemple, plutôt que vers 80 nm comme dans les simulations présentées dans ce chapitre, alors la condensation sur les suies serait plus importante et la croissance des nanoparticules en serait probablement diminuée un peu. Côté modèles, le choix d'une paramétrisation (ou l'association de paramétrisations) du processus de nucléation adaptée aussi bien aux fortes températures (caractérisant les émanations du pot) qu'aux températures ambiantes mais aussi capable de prendre en compte de fortes concentrations en acide sulfurique est un point clé. Des simulations microéchelles pourraient alors être menées à partir d'émissions de divers véhicules, sur diverses portions de cycles de conduite, pour différentes conditions de dilution et divers états thermodynamiques. Des tables d'émissions de nanoparticules par le trafic seraient ainsi établies pour des simulations en bordures de route ou dans des rues-canyon par exemple.

Diamètre du mode J à 10m du pot (nm)	Jeux d'émissions					
	Jeu I	Jeu I.1	JeuI.2	Jeu II	Jeu II.1	JeuII.2
Hiver - Dilution lente	10	10	16	8	13	28
Hiver - Dilution rapide	4.5	5	6	5.5	8	19
Eté - Dilution lente	24	26	29	23	28	53
Eté - Dilution rapide	6	7	7	7	8	17

TAB. 7.3 – Potentiel des espèces organiques semi-volatiles pour la croissance des nanoparticules.

HIVER - JEU I.1

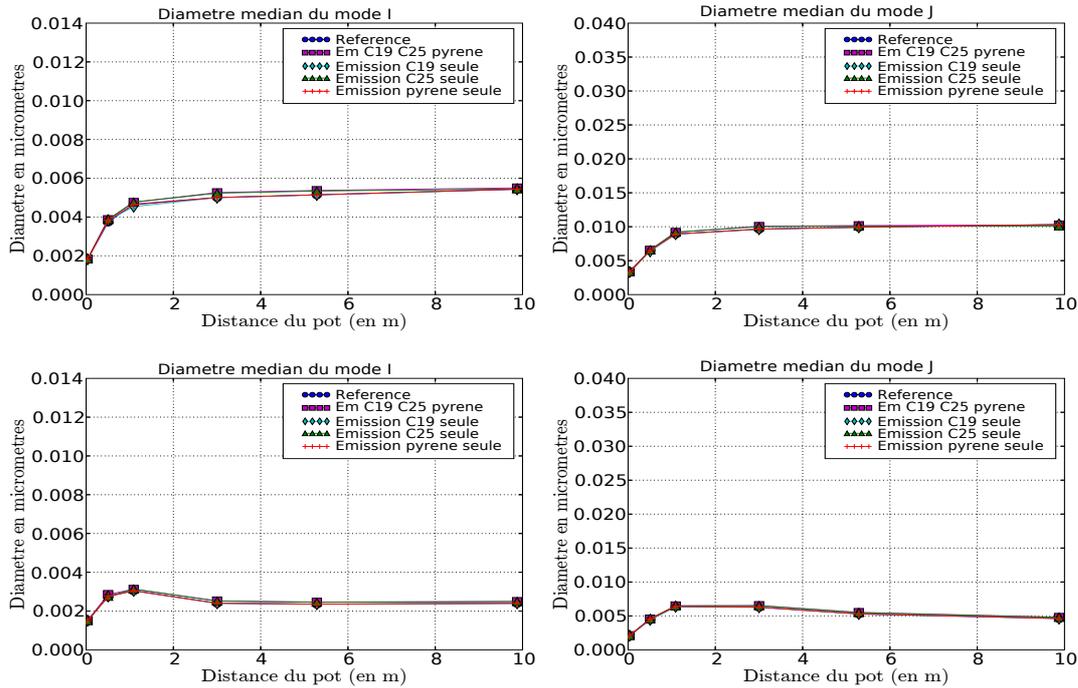


FIG. 7.15 – Jeu d'émission I.1 en hiver. Evolution du diamètre médian des modes I et J dans le panache d'échappement sur la situation de vent faible (en haut) et sur la situation de vent fort (en bas).

HIVER - JEU I.2

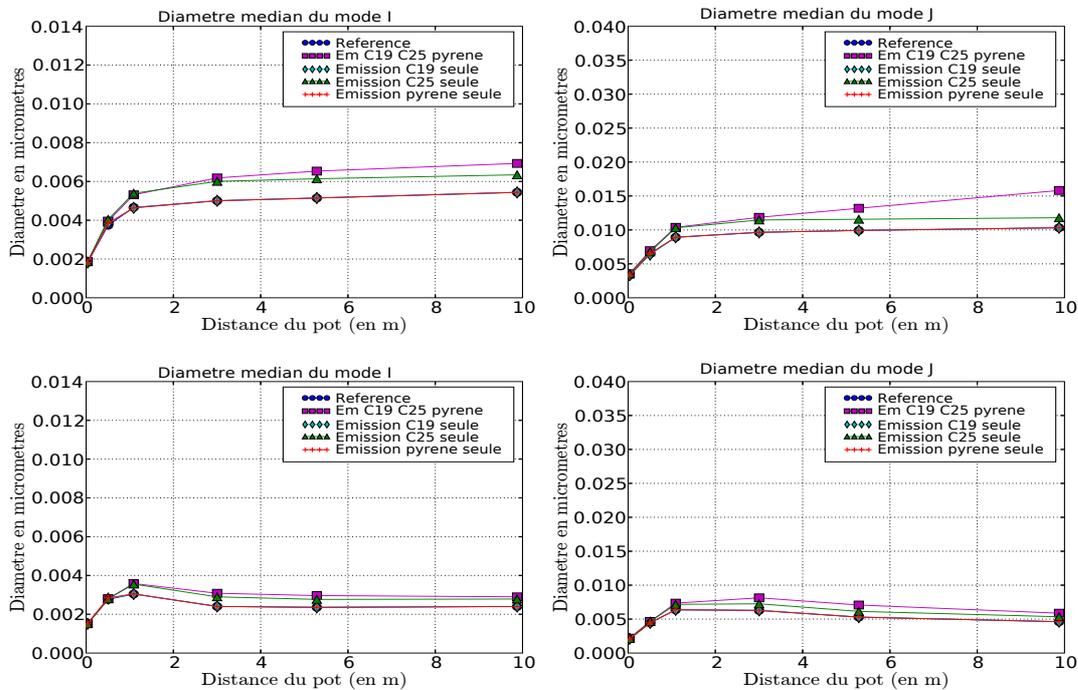


FIG. 7.16 – Idem figure 7.15 mais jeu d'émission I.2.

HIVER - JEU II.1

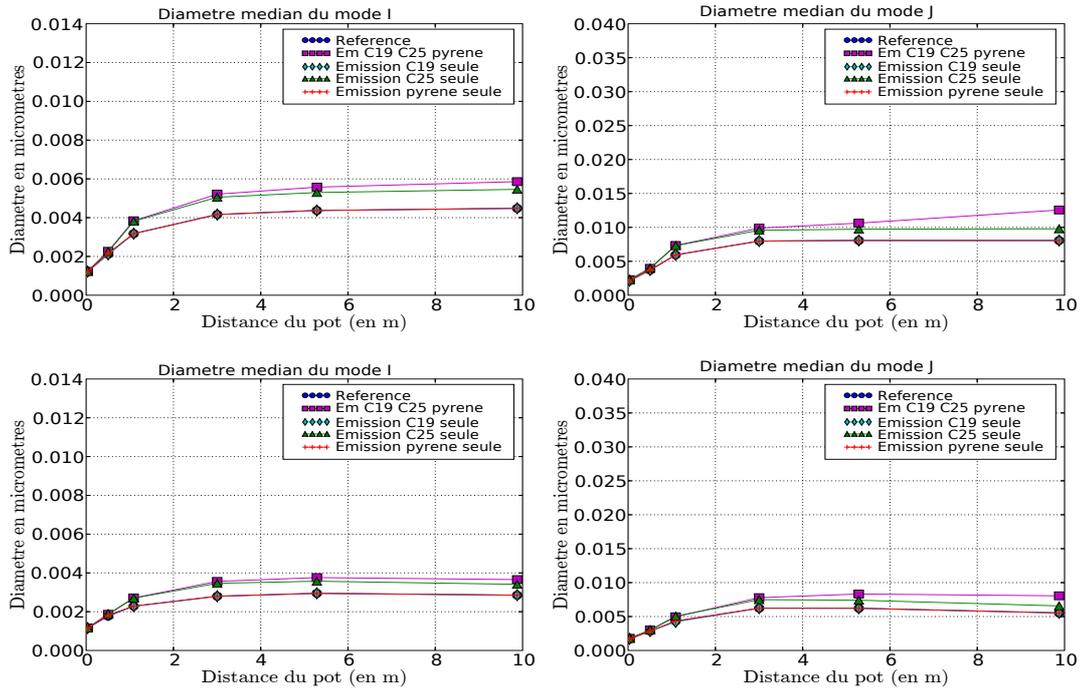


FIG. 7.17 – Idem figure 7.15 mais jeu d’émission II.1.

HIVER - JEU II.2

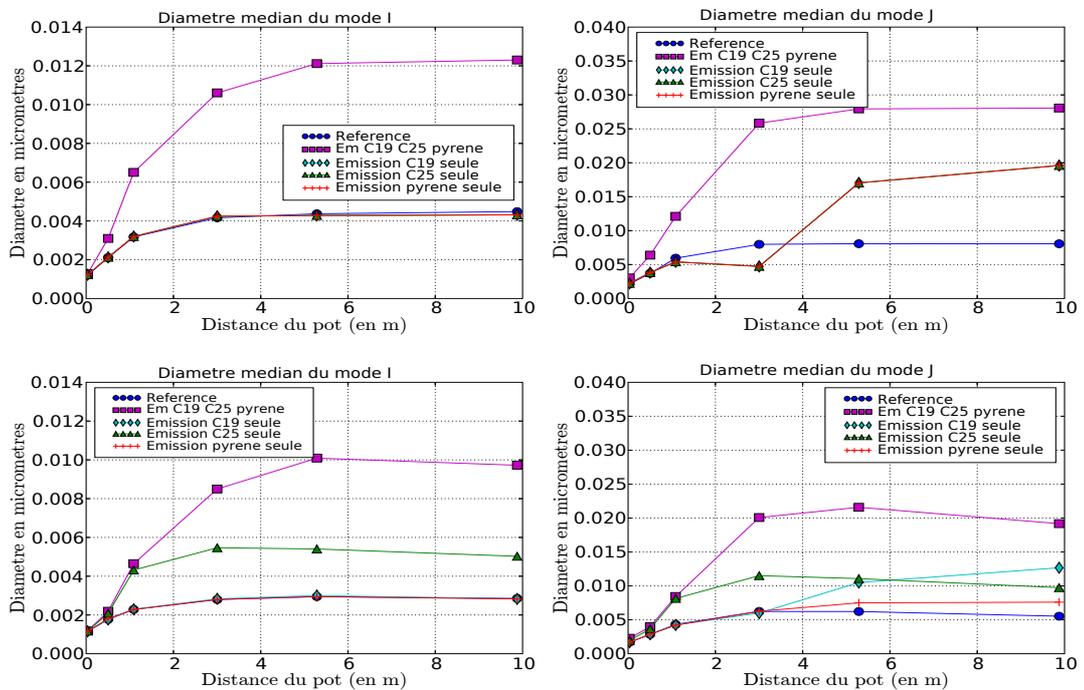


FIG. 7.18 – Idem figure 7.15 mais jeu d’émission II.2.

HIVER - VENT FAIBLE - JEU II.1

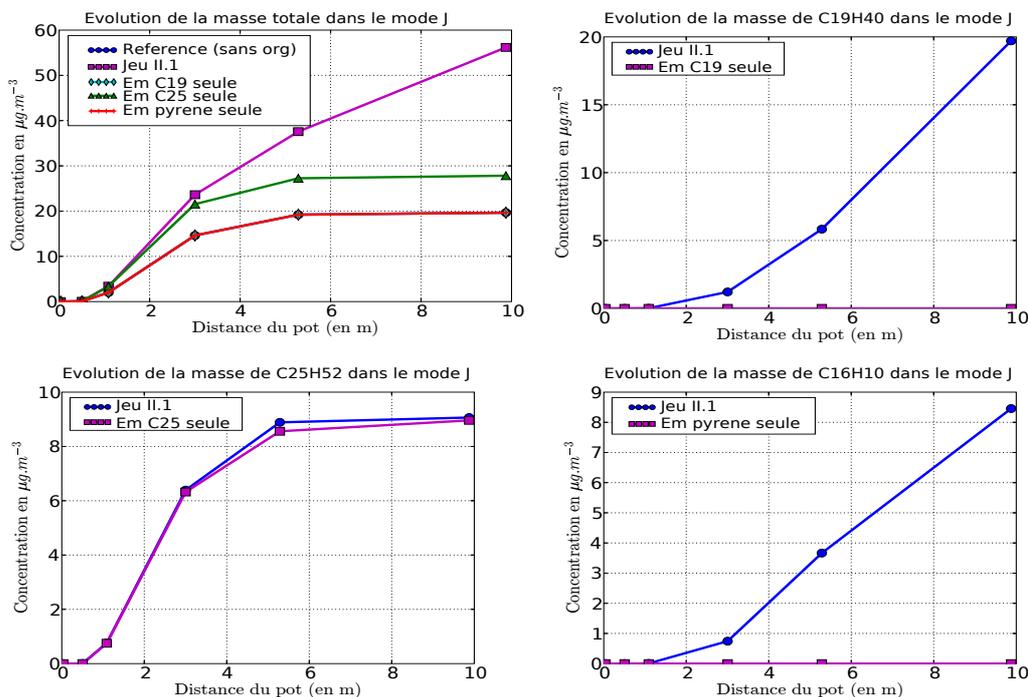


FIG. 7.19 – Jeu d'émission II.1 en hiver, dilution lente. Evolution des masses totales et de chaque espèce organique émise dans le mode J.

HIVER - VENT FAIBLE - JEU II.2

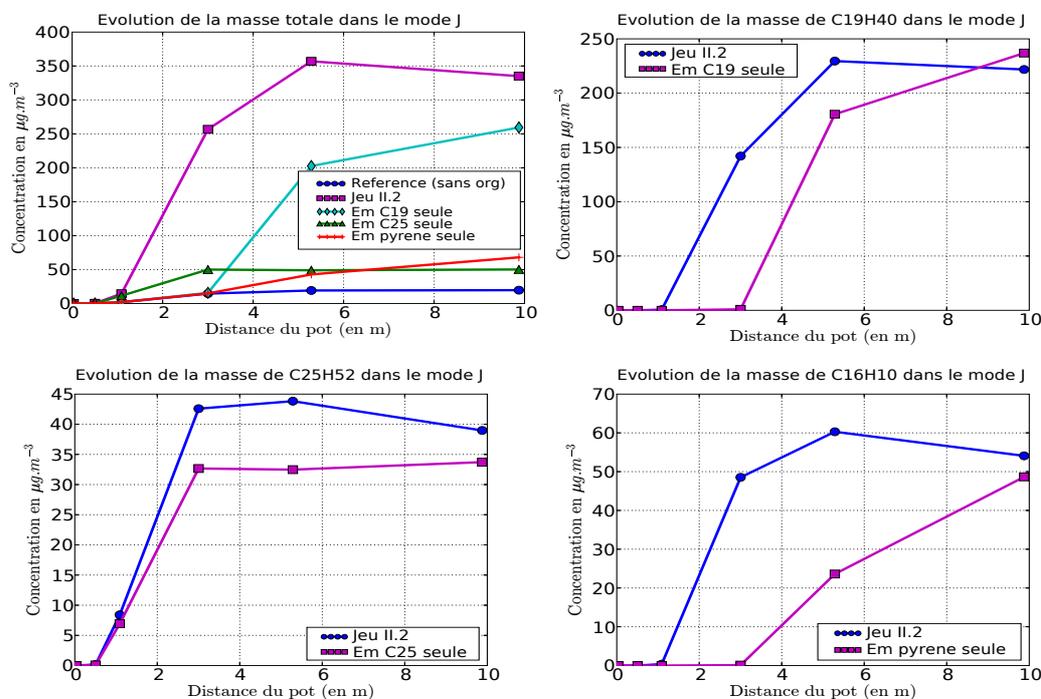


FIG. 7.20 – Idem figure 7.19 mais jeu d'émission II.2.

ETE - JEU I.2

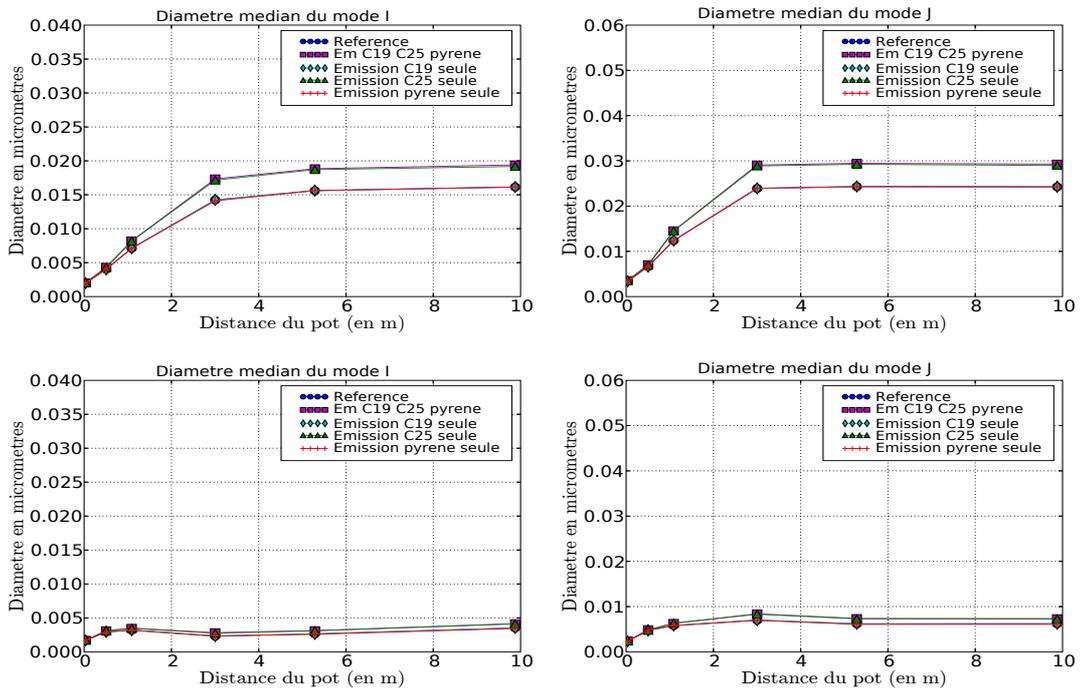


FIG. 7.21 – Jeu d’émission I.2 en été. Evolution du diamètre médian des modes I et J dans le panache d’échappement sur la situation de vent faible (en haut) et sur la situation de vent fort (en bas).

ETE - JEU II.2

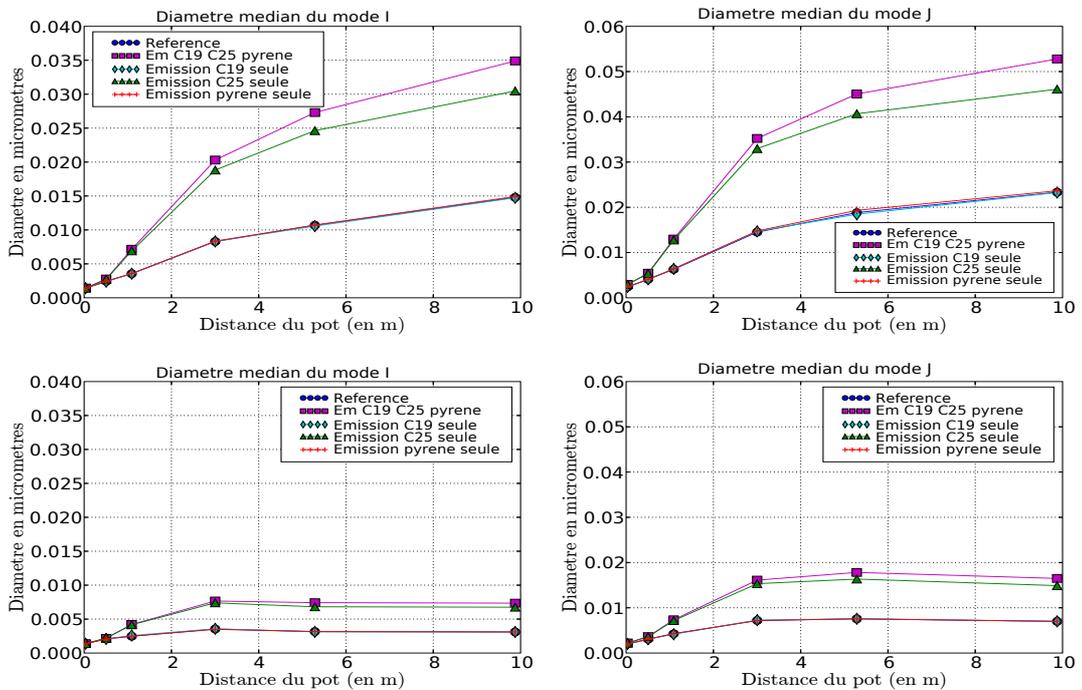


FIG. 7.22 – Idem figure 7.21 mais jeu d’émission II.2.

ETE - VENT FAIBLE - JEU II.2

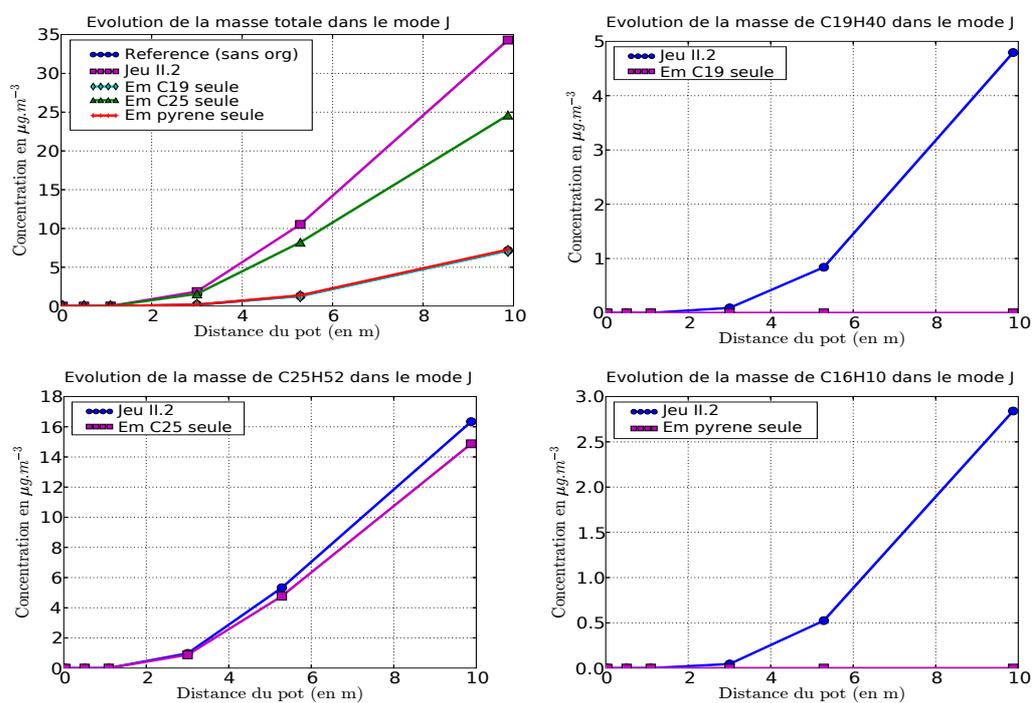


FIG. 7.23 – Jeu d'émission II.2 en été, dilution lente. Evolution des masses totales et de chaque espèce organique émise dans le mode J.

Chapitre 8

Vieillissement d'une distribution d'aérosols en bords de route

Résumé

Dans ce chapitre, je reprends les distributions d'aérosols obtenues à 10 mètres dans la traînée d'échappement d'un véhicule (première phase de dilution, voir chapitre 7), sur les diverses situations, comme conditions aux limites d'un domaine en bordure de route. L'objectif est d'étudier le vieillissement de la distribution d'aérosols avec l'éloignement de la source. Le code CFD Mercure_Saturne est utilisé.

Au cours de cette seconde phase de dilution, les concentrations en nombre des nanoparticules décroissent avec l'éloignement de la source sous l'action conjuguée de la dilution et de la coagulation brownienne. Le processus de coagulation est d'autant plus efficace que les concentrations en nombre sont importantes et que la dilution est lente. Le dépôt sec des particules, négligé dans cette thèse, pourrait lui aussi jouer un rôle sensible.

La croissance en taille des nanoparticules se poursuit par coagulation brownienne et condensation. Les espèces organiques semi-volatiles démontrent un réel potentiel à faire grossir les nanoparticules par condensation. De la même façon que ce qui a été observé au cours de la première phase de dilution, la présence d'une espèce organique peu volatile facilite fortement la condensation d'espèces organiques plus volatiles (loi de Raoult).

Dans ce chapitre, on étudie le vieillissement des diverses distributions d'aérosols obtenues à 10 mètres dans le panache d'échappement au chapitre 5. La méthode consiste

à reprendre ces distributions, ainsi que les concentrations gazeuses correspondantes, comme conditions aux limites d'entrée d'un domaine représentant un bord de route (jusqu'à 300 m sous le vent). Le code Mercure_Saturne est utilisé.

Dans un premier temps, on analyse la décroissance des concentrations en nombre avec l'éloignement de la source. Dans un second temps, on s'intéresse à la croissance en taille des nanoparticules au cours du vieillissement de la distribution.

8.1 Le maillage du domaine

Le domaine représente la bordure d'une route sous un vent perpendiculaire. Il est de 20 mètres de large, sur 20 mètres de hauteur et de 300 mètres dans la direction du vent (voir figure 8.1). Les éléments du maillage sont des hexaèdres réguliers de 2 mètres de longueur caractéristique dans les directions Y et Z, et de 5 mètres dans la direction X (sous le vent).

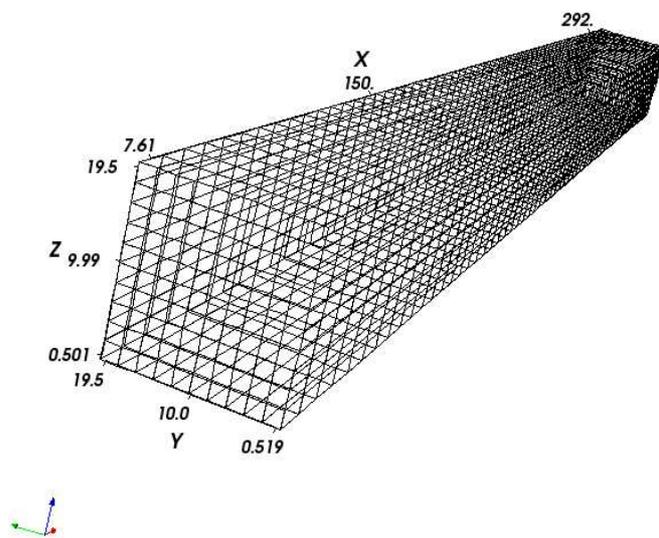


FIG. 8.1 – Maillage du domaine en bordure de route.

8.2 Conditions de calcul

Les distributions d'aérosols et les concentrations gazeuses, obtenues à 10 mètres dans le panache d'échappement du véhicule dans le chapitre 5, sont reprises comme conditions aux limites d'entrée du domaine de calcul en bordure de route. Ces conditions sont imposées en $X=0$ m et $Z<4$ m. L'objectif est ici d'étudier le vieillissement, avec l'éloignement de la source, des distributions d'aérosols formées sur les diverses simulations à microéchelle. Les conditions météorologiques (température, pression, humidité relative, vent, turbulence) sont reprises à l'identique simulation par simulation. Les concentrations de fond sont, elles aussi, identiques à celles de la simulation microéchelle correspondante. Le dépôt des particules est négligé.

Les conditions initiales et aux limites sont constantes dans le temps. Le pas de temps est adaptatif en espace et en temps. Après 600 itérations en temps, les processus se sont équilibrés dans le domaine et on a atteint une solution stationnaire.

8.3 Décroissance de la concentration en nombre

Le tableau 8.1 rassemble les concentrations en nombre de nanoparticules mesurées au bord de l'autoroute 405 de Los Angeles et répertoriées dans Zhu et al. [2004]. Les concentrations en nombre correspondent à la somme de toutes les nanoparticules mesurées de diamètre inférieur à 100 nm. Les données obtenues sur deux épisodes, l'un hivernal et l'autre estival, sont compilées. Les concentrations en nombre sont données respectivement à 30 et à 300 mètres de l'autoroute. Un facteur de décroissance de la concentration en nombre avec la distance peut ainsi être évalué ($C(30\text{ m})/C(300\text{ m})$). Les concentrations en nombre à 30 mètres de l'autoroute sont comparables entre les deux situations. Le facteur de décroissance est cependant beaucoup plus important sur la situation estivale (19.3) que sur la situation hivernale (4.3).

Mesures extraites de Zhu et al. [2004]	Concentration en nombre (m^{-3})		Facteur de décroissance
	A 30 m	A 300 m	
Hiver (23°C ; 43% ; $1.27\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)	7.4×10^{10}	1.72×10^{10}	4.3
Été (30°C ; 66% ; $1.36\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)	6.2×10^{10}	3.2×10^9	19.3

TAB. 8.1 – Décroissance de la concentration en nombre, d'après les mesures effectuées dans Zhu et al. [2004], au bord de l'autoroute 405 à Los Angeles.

Le tableau 8.2 compile les concentrations en nombre de nanoparticules (on somme les contributions des modes I et J) obtenues respectivement à 30 et 300 mètres de la zone d'émission sur les diverses simulations menées avec Mercure_Saturne. Un facteur de décroissance est ainsi évalué sur chaque situation. Notons tout d'abord que les

concentrations en nombre obtenues dans nos simulations sont en moyenne de deux à trois ordres de grandeur plus élevées que les mesures présentées dans Zhu et al. [2004]. Plusieurs explications à cela peuvent être avancées.

En premier lieu, les mesures concernent une autoroute sur laquelle circulent majoritairement des véhicules essence. Nos simulations sont, elles, censées représenter un trafic urbain. Or, il a été noté au chapitre 5 que les émissions sur un cycle de conduite urbain sont généralement plus fortes comparativement aux émissions sur un cycle de conduite routier ou autoroutier.

Deuxièmement, il est possible que le ratio d'émission d'acide sulfurique choisi dans nos simulations soit trop important. On a vu notamment, dans la section 7.4, qu'une diminution du ratio massique d'émission d'acide sulfurique (par rapport à la masse de SO_2 émise) de 5 à 2% conduisait, sur l'épisode estival, à une diminution d'environ deux ordres de grandeur de la concentration en nombre de nanoparticules en cas de dilution lente, et d'environ trois ordres de grandeur en cas de dilution rapide. Les ordres de grandeur seraient alors beaucoup plus proches de ceux mesurés dans Zhu et al. [2004]. Les simulations hivernales, quant à elles, sont difficilement comparables aux mesures présentées ici. En effet, la température ambiante est alors d'environ 8°C et l'humidité relative de 94%. Une température basse et une humidité relative importante sont annonciatrices d'un fort épisode de nucléation. Il apparaît donc logique que les concentrations en nombre obtenues dans nos simulations hivernales soient nettement plus importantes que celles mesurées. Etant donnée la sensibilité importante du processus de nucléation à l'état thermodynamique de l'atmosphère, le réalisme des concentrations en nombre simulées en hiver reste difficile à estimer.

Enfin, rappelons les artéfacts des techniques de mesure actuelles qui peuvent sensiblement affecter tant le nombre que le diamètre des particules (nanoparticules en particulier). Dans Zhu et al. [2004], on utilise un CPC (Condensation Particle Counter) et un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer). Dans Jacobson et al. [2005], les auteurs notent qu'un SMPS peut conduire à des pertes importantes sur le nombre de particules par diffusion, spécialement pour les particules les plus petites.

De façon générale, les concentrations en nombre simulées sont plus importantes en cas de dilution rapide. En effet, il a été noté dans le chapitre 7 qu'une dilution rapide favorisait la nucléation de l'acide sulfurique au détriment de sa condensation. Cette remarque est donc cohérente avec ce qui a été constaté précédemment.

La coagulation brownienne peut contribuer sensiblement à la décroissance des concentrations en nombre. Ce processus dépend essentiellement des concentrations en nombre en présence. Il est donc naturel que son impact soit plus significatif sur les simulations hivernales, marquées par de forts épisodes de nucléation. Ainsi, à 30 mètres de la source, les concentrations en nombre de nanoparticules sont augmentées d'un facteur 2 à 5, sur les simulations hivernales, lorsque le processus de coagulation est désactivé. Le puits de

coagulation est plus important lorsque la dilution est lente, laissant ainsi plus de temps à ce processus pour agir. A 300 mètres, les concentrations en nombre sont supérieures d'un facteur 8 à 18 lorsque la coagulation brownienne est ignorée. Ce processus contribue donc fortement à la diminution des concentrations en nombre de nanoparticules sur les situations hivernales. Avec l'éloignement à la source, la décroissance du nombre est de plus sensiblement accélérée. En été, les concentrations en nombre sont beaucoup moins importantes. L'impact de la coagulation brownienne est alors moindre. Néanmoins, le facteur de décroissance peut être diminué de 5 à 3.1 lorsque ce processus est négligé.

La nucléation est, quant à elle, la plupart du temps inactive. Cela démontre que l'essentiel de la formation des nanoparticules secondaires par nucléation se produit au cours de la première phase de dilution, dans les premiers mètres du panache d'échappement des véhicules. Néanmoins, un épisode de nucléation substantiel se produit sur la simulation estivale, avec le jeu d'émission II (émissions fortes) et un vent fort. En négligeant ce processus, la concentration en nombre de nanoparticules à 300 mètres de la source est diminuée de $1.6 \times 10^{13} \text{ m}^{-3}$ à $3.6 \times 10^{12} \text{ m}^{-3}$ sur cette situation. De fortes émissions et un vent fort constituent des conditions favorables à la nucléation. L'état thermodynamique de l'atmosphère est lui défavorable à la nucléation en été. Il est donc possible que l'épisode de nucléation n'ait pu se développer de façon totale dans les 10 premiers mètres dans le panache d'échappement sur cette situation, cet épisode s'achevant dans les premiers mètres des simulations en bordure de route.

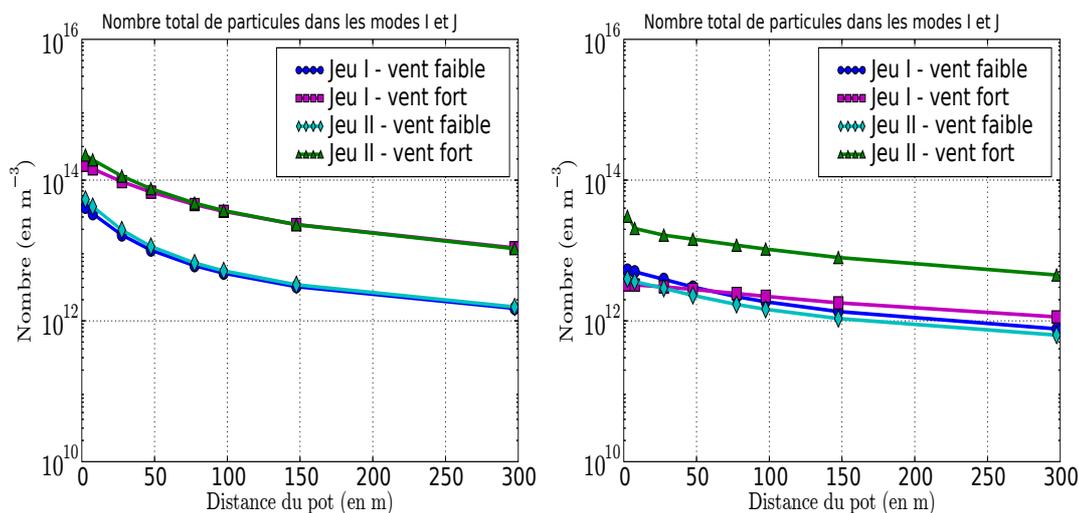


FIG. 8.2 – Décroissance du nombre total de nanoparticules (mode I + mode J) avec l'éloignement de la source. A gauche, épisode hivernal et à droite, épisode estival.

Situations	Type de dilution	Concentration en nombre (m^{-3})		Facteur de décroissance
		A 30 m	A 300 m	
Hiver - Jeu I	lente	1.6×10^{13}	1.5×10^{12}	11
Hiver - Jeu I - sans coag.	lente	8.3×10^{13}	2.67×10^{13}	3.1
Hiver - Jeu I	rapide	9.5×10^{13}	1.1×10^{13}	8.7
Hiver - Jeu I - sans coag.	rapide	2.1×10^{14}	9.6×10^{13}	2.4
Hiver - Jeu II	lente	1.9×10^{13}	1.5×10^{12}	12.4
Hiver - Jeu II - sans coag.	lente	1.3×10^{14}	4.3×10^{13}	3.1
Hiver - Jeu II	rapide	1.1×10^{14}	$1. \times 10^{13}$	10.7
Hiver - Jeu II - sans coag.	rapide	3.4×10^{14}	1.4×10^{14}	2.4
Été - Jeu I	lente	3.9×10^{12}	7.7×10^{11}	5.
Été - Jeu I - sans coag.	lente	5.1×10^{12}	1.6×10^{12}	3.1
Été - Jeu I	rapide	$3. \times 10^{12}$	1.1×10^{12}	2.7
Été - Jeu I - sans coag.	rapide	3.1×10^{12}	1.3×10^{12}	2.4
Été - Jeu II	lente	2.9×10^{12}	6.3×10^{11}	4.6
Été - Jeu II - sans coag.	lente	3.5×10^{12}	1.1×10^{12}	3.1
Été - Jeu II	rapide	1.6×10^{13}	4.5×10^{12}	3.7
Été - Jeu II - sans coag.	rapide	1.8×10^{13}	7.7×10^{12}	2.4

TAB. 8.2 – Décroissance de la concentration en nombre (dans les modes I et J) avec l'éloignement à la source sur les diverses simulations.

8.4 Croissance en taille des particules

Le tableau 8.3 résume les résultats obtenus sur le diamètre médian du mode J, respectivement à 100 et 300 mètres de la source, sur les diverses situations avec les jeux d'émission de référence I et II. On peut notamment identifier le rôle joué par la coagulation brownienne sur la croissance des nanoparticules en comparant les résultats obtenus en simulant ou pas ce processus. De façon générale, l'impact est plus fort en hiver qu'en été, et plus fort en cas de dilution lente que rapide. Ainsi le diamètre médian du mode J passe de 19 à 11 nm, à 300 mètres de la source, en hiver, avec le jeu d'émission I et pour une dilution lente, lorsque la coagulation brownienne est débranchée. Sur la même situation mais avec le jeu d'émission II, le diamètre médian diminue de 17 à 8 nm. En été avec le jeu d'émission I, il décroît de 37 à 31 nm, alors qu'avec le jeu d'émission II, il passe de 37 à 32 nm. En cas de dilution rapide, l'impact le plus sensible se retrouve en hiver avec le jeu d'émission II où la coagulation brownienne est à l'origine de la croissance de 3 à 7 nm du mode J à 300 mètres de la source.

Les figures 8.3 et 8.4 illustrent la croissance additionnelle due à la présence des espèces organiques semi-volatiles à l'émission en hiver. Les résultats sont présentés pour une dilution lente ou rapide, et avec les jeux d'émission I (I.1 ou I.2 avec les espèces organiques, voir chapitre 5) ou II (respectivement II.1 ou II.2). Les figures 8.5 et 8.6

Situations	Type de dilution	Diamètre médian mode J (nm)	
		A 100 m	A 300 m
Hiver - Jeu I	lente	17	19
Hiver - Jeu I - sans coag.	lente	10	11
Hiver - Jeu I	rapide	4	5
Hiver - Jeu I - sans coag.	rapide	3	3
Hiver - Jeu II	lente	14	17
Hiver - Jeu II - sans coag.	lente	8	8
Hiver - Jeu II	rapide	6	7
Hiver - Jeu II - sans coag.	rapide	3	3
Été - Jeu I	lente	30	37
Été - Jeu I - sans coag.	lente	28	31
Été - Jeu I	rapide	15	17
Été - Jeu I - sans coag.	rapide	14	17
Été - Jeu II	lente	32	37
Été - Jeu II - sans coag.	lente	29	32
Été - Jeu II	rapide	14	17
Été - Jeu II - sans coag.	rapide	13	15

TAB. 8.3 – Croissance en taille du mode J par coagulation brownienne en fonction de l'éloignement à la source sur les diverses simulations.

sont le pendant des figures précédentes en été.

De façon générale, on retrouve logiquement une croissance plus importante en cas de dilution lente plutôt que rapide. En hiver, seule la situation avec une dilution rapide et les jeux d'émission I, I.1 et I.2 ne conduit pas à une croissance substantielle des nanoparticules nucléées (de 5.5 avec le jeu I à 6.5 nm avec le jeu I.2). Sur toutes les autres situations, les espèces organiques émises contribuent significativement à la croissance par condensation. En cas de dilution faible, alors que le mode J est centré à 19 nm avec le jeu d'émission de référence I, on obtient un diamètre médian de 20 nm avec le jeu I.1 (limite basse), et de 29 nm avec le jeu I.2 (limite haute). Sans surprise, la croissance la plus importante est obtenue avec le jeu II.2 et une dilution lente qui mènent à un diamètre médian du mode J à 300 mètres de la source de 47 nm alors qu'il n'est que de 27 nm avec le jeu II.1, et de 17 nm avec le jeu de référence II. En cas de dilution rapide, le mode J atteint, tout de même, le diamètre de 29 nm, à 300 mètres, avec le jeu II.2, alors qu'il vaut 12 nm avec le jeu II.1, et seulement 7 nm avec le jeu de référence II.

En été, la croissance en taille des nanoparticules est comparativement plus importante par rapport à la situation hivernale correspondante (à jeu d'émission et dilution identiques). Ce constat a déjà été effectué dans les simulations à microéchelle dans le chapitre 7. Il s'explique simplement en remarquant que l'état thermodynamique de

l'atmosphère est moins favorable à la nucléation en été et, par conséquent, les concentrations en nombre sont inférieures par rapport à celles simulées en hiver. Avec une dilution lente, le diamètre médian du mode J, à 300 mètres de la source, atteint 37 nm avec le jeu de référence I, 38 nm avec le jeu I.1 et 42 nm avec le jeu I.2 (contre respectivement 19, 20 et 29 nm en hiver). Avec les mêmes jeux d'émission et une dilution rapide, l'apport des espèces organiques est assez faible (comme en hiver) avec un diamètre médian, respectivement, 17, 18 et 19 nm. Avec les jeux d'émission les plus forts, le mode J croît jusqu'à 37 nm avec le jeu de référence II, 44 nm avec le jeu II.1 et 63 nm avec le jeu II.2 en cas de dilution lente (respectivement 17, 27 et 47 nm en hiver), et respectivement jusqu'à 17, 20 et 30 nm en cas de dilution rapide (respectivement 7, 12 et 29 nm en hiver).

Sur toutes les situations hivernales et sur les situations estivales avec les jeux d'émission les plus forts, on retrouve le rôle de catalyseur joué par l'espèce organique la moins volatile ($C_{25}H_{52}$) qui, passant facilement en phase aérosol, autorise ou accentue la condensation des espèces organiques moins volatiles ($C_{19}H_{40}$ et $C_{16}H_{10}$, voir section 7.7).

Sauf en cas de dilution rapide avec les jeux d'émission les plus faibles (I.1 et I.2), les espèces organiques contribuent donc significativement à la croissance en taille des nanoparticules avec l'éloignement de la source. Une meilleure caractérisation des émissions des espèces organiques semi-volatiles apparaît donc nécessaire dans le but d'évaluer quantitativement par simulation numérique le diamètre et la composition chimique des nanoparticules à proximité d'une source d'émission liée au trafic.

8.5 Conclusion

Deux phases de dilution se distinguent. La première phase, très courte, a été étudiée au chapitre 7. La seconde phase, de la proximité de la source jusqu'à quelques centaines de mètres, est étudiée dans ce chapitre.

Au cours de cette phase, la nucléation est quasiment inactive. Ceci confirme le fait que les nanoparticules secondaires formées par nucléation (dans la première phase de dilution) doivent être considérées comme une émission directe ici.

Logiquement, les concentrations en nombre diminuent sous l'action de la dilution avec l'éloignement de la source. La coagulation brownienne peut, elle aussi, contribuer sensiblement à la décroissance des concentrations en nombre. Ce processus est plus rapide pour les particules les plus fines et en cas de fortes concentrations. Il est donc généralement plus efficace pour accentuer la décroissance sur des simulations hivernales, où le processus de nucléation est favorisé. Une dilution lente, voire un environnement confiné comme un tunnel, accentue aussi l'effet du processus de coagulation sur la

distribution d'aérosols. Le dépôt des particules, négligé dans cette thèse, pourrait, lui aussi, jouer un rôle non négligeable dans la diminution des concentrations en aérosols.

La coagulation brownienne peut aussi jouer un rôle sensible dans la croissance en taille des nanoparticules nucléées et de façon plus marquée que ce qui a été relevé au cours de la première phase de dilution (voir section 7.5). Les espèces organiques semi-volatiles représentent un fort potentiel de croissance pour ces nanoparticules. Comme il a déjà été observé au chapitre 7, les espèces les moins volatiles peuvent jouer un rôle de catalyseur pour déclencher, ou accentuer, la condensation des espèces organiques plus volatiles.

HIVER - JEUX I, I.1 ET I.2

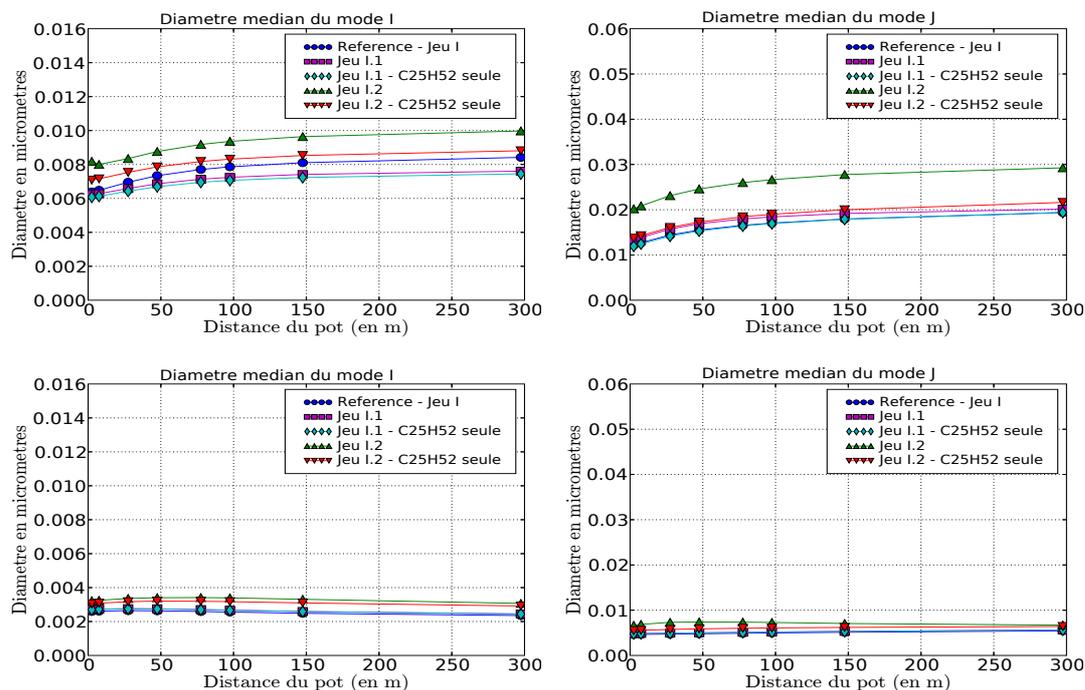


FIG. 8.3 – Evolution du diamètre médian des modes I (à gauche) et J (à droite) en fonction de l'éloignement de la route et avec les jeux d'émission I (référence), I.1 et I.2. Situation hivernale. En haut, une dilution lente, et en bas, dilution rapide.

HIVER - JEUX II, II.1 ET II.2

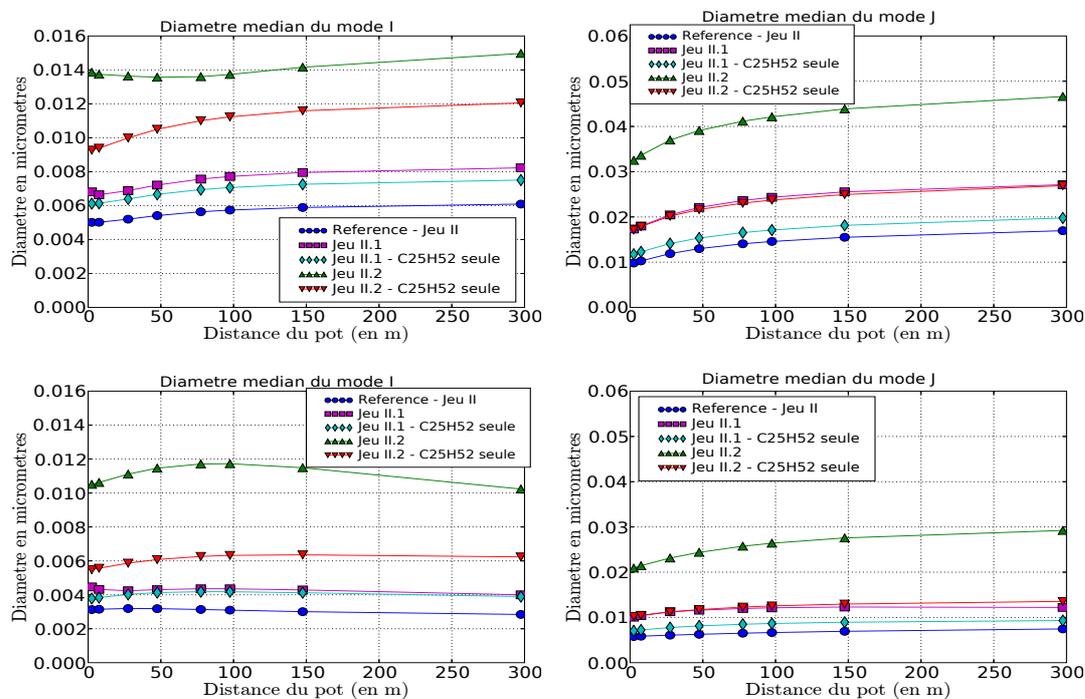


FIG. 8.4 – Idem figure 8.3 mais avec les jeux d'émission II (référence), II.1 et II.2.

ETE - JEUX I, I.1 ET I.2

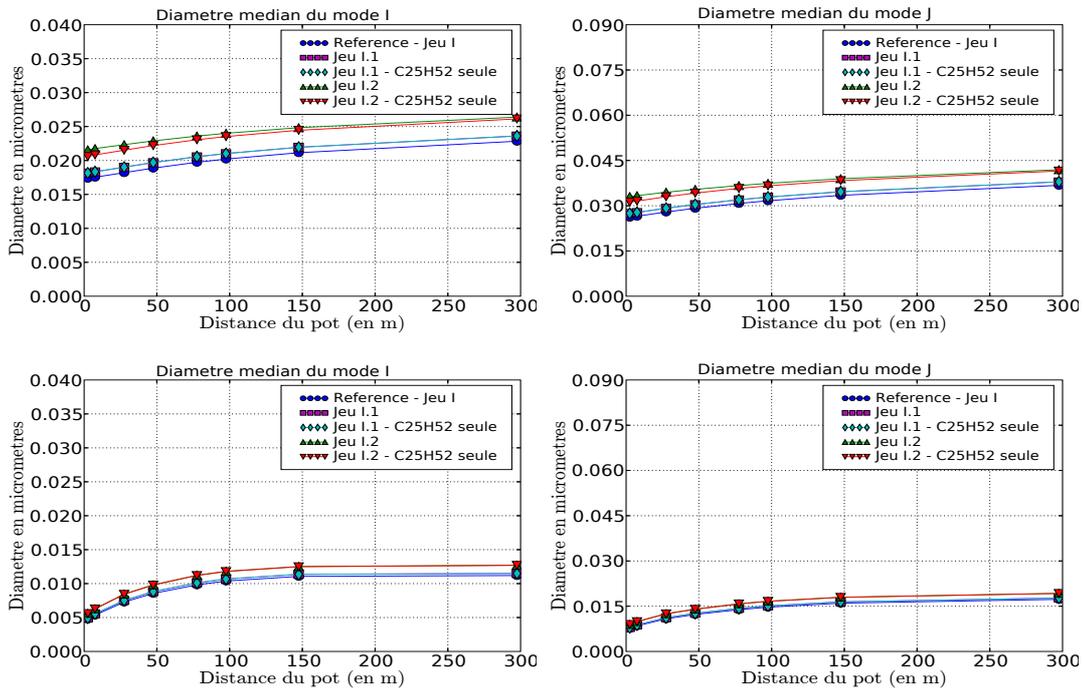


FIG. 8.5 – Evolution du diamètre médian des modes I (à gauche) et J (à droite) en fonction de l'éloignement de la route et avec les jeux d'émission I (référence), I.1 et I.2. Situation estivale. En haut, une dilution lente, et en bas, dilution rapide.

ETE - JEUX II, II.1 ET II.2

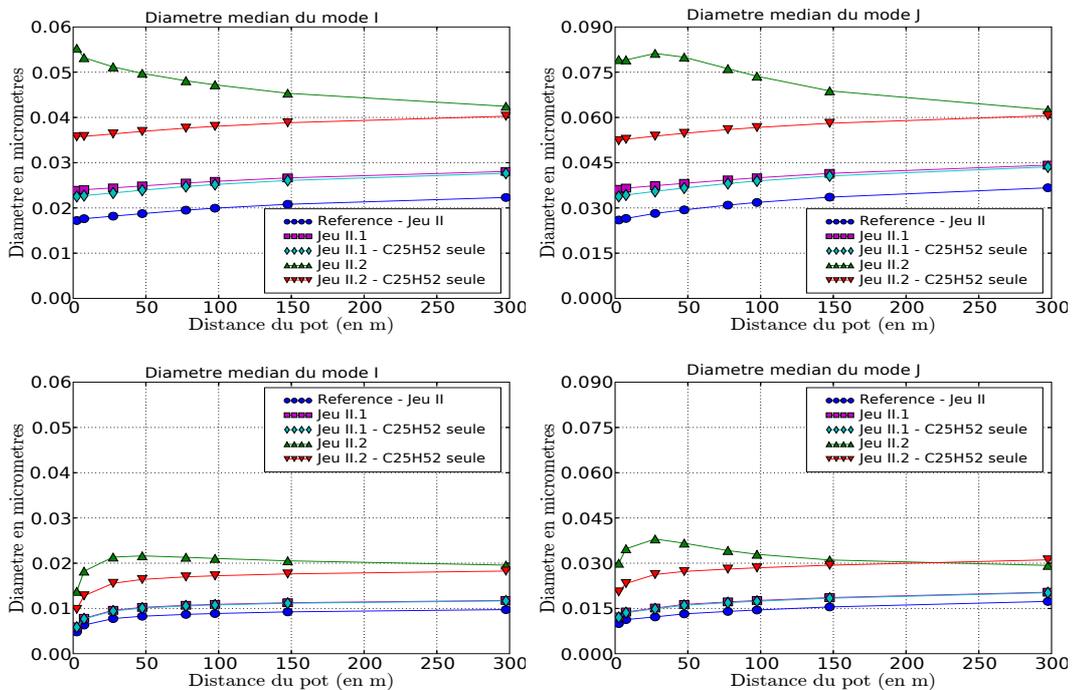


FIG. 8.6 – Idem figure 8.5 mais avec les jeux d'émission II (référence), II.1 et II.2.

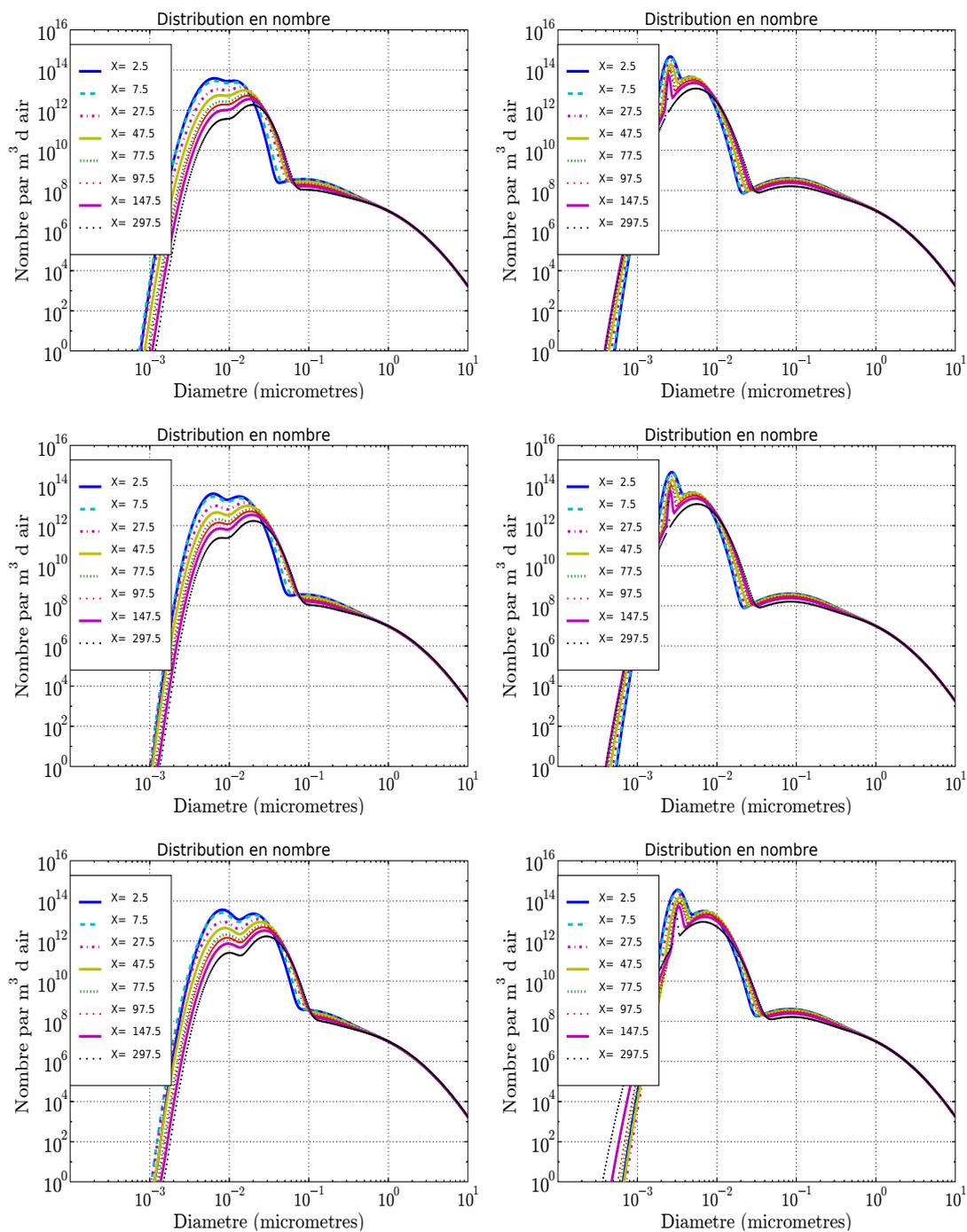


FIG. 8.7 – Distribution en nombre à différentes distances de la route en hiver. A gauche, situation de vent faible. A droite, situation de vent fort. De bas en haut respectivement, simulation de référence (jeu I), avec jeu d'émission I.1 et avec jeu d'émission I.2.

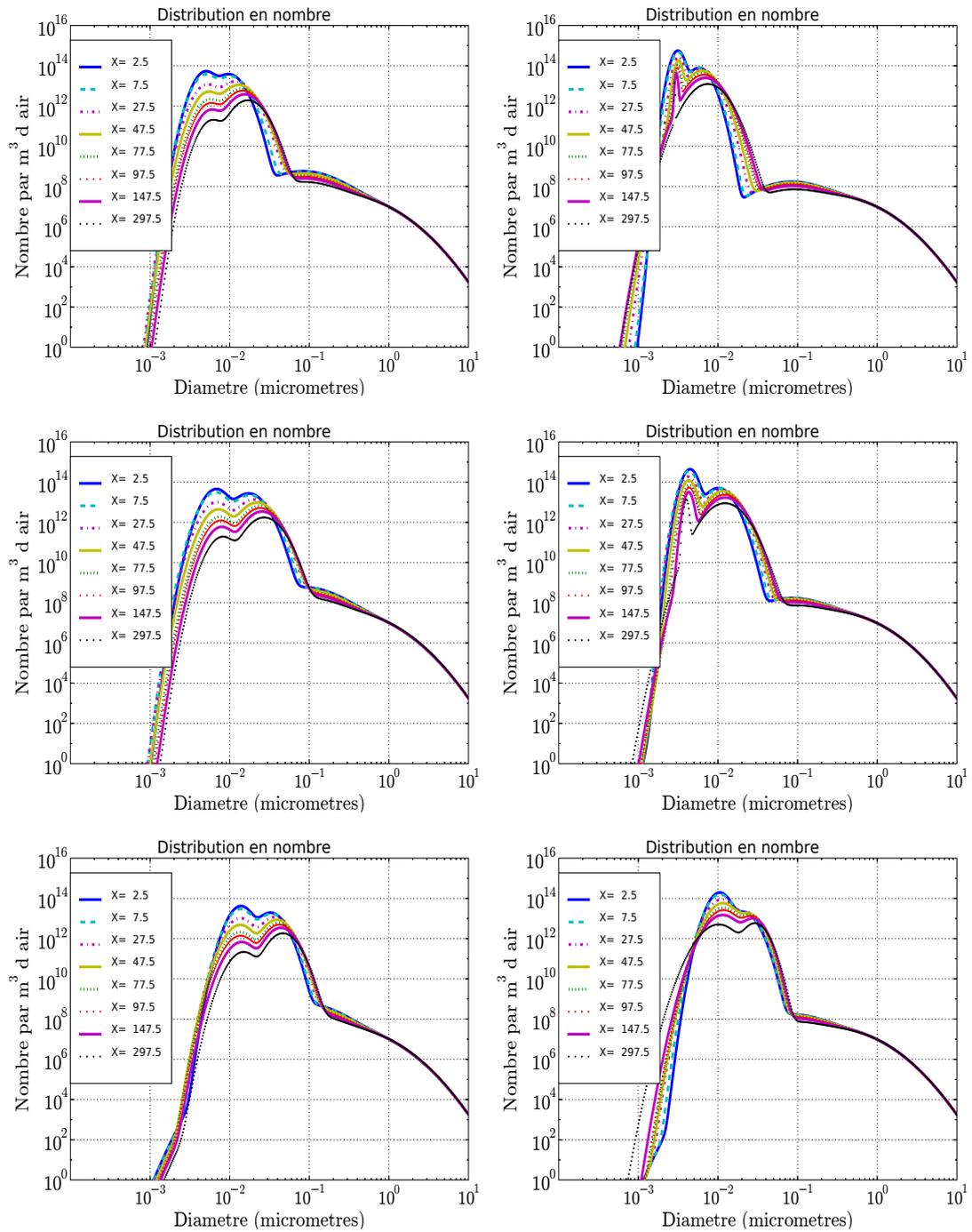


FIG. 8.8 – Distribution en nombre à différentes distances de la route en hiver. A gauche, situation de vent faible. A droite, situation de vent fort. De bas en haut respectivement, simulation de référence (jeuII), avec jeu d'émission II.1 et avec jeu d'émission II.2.

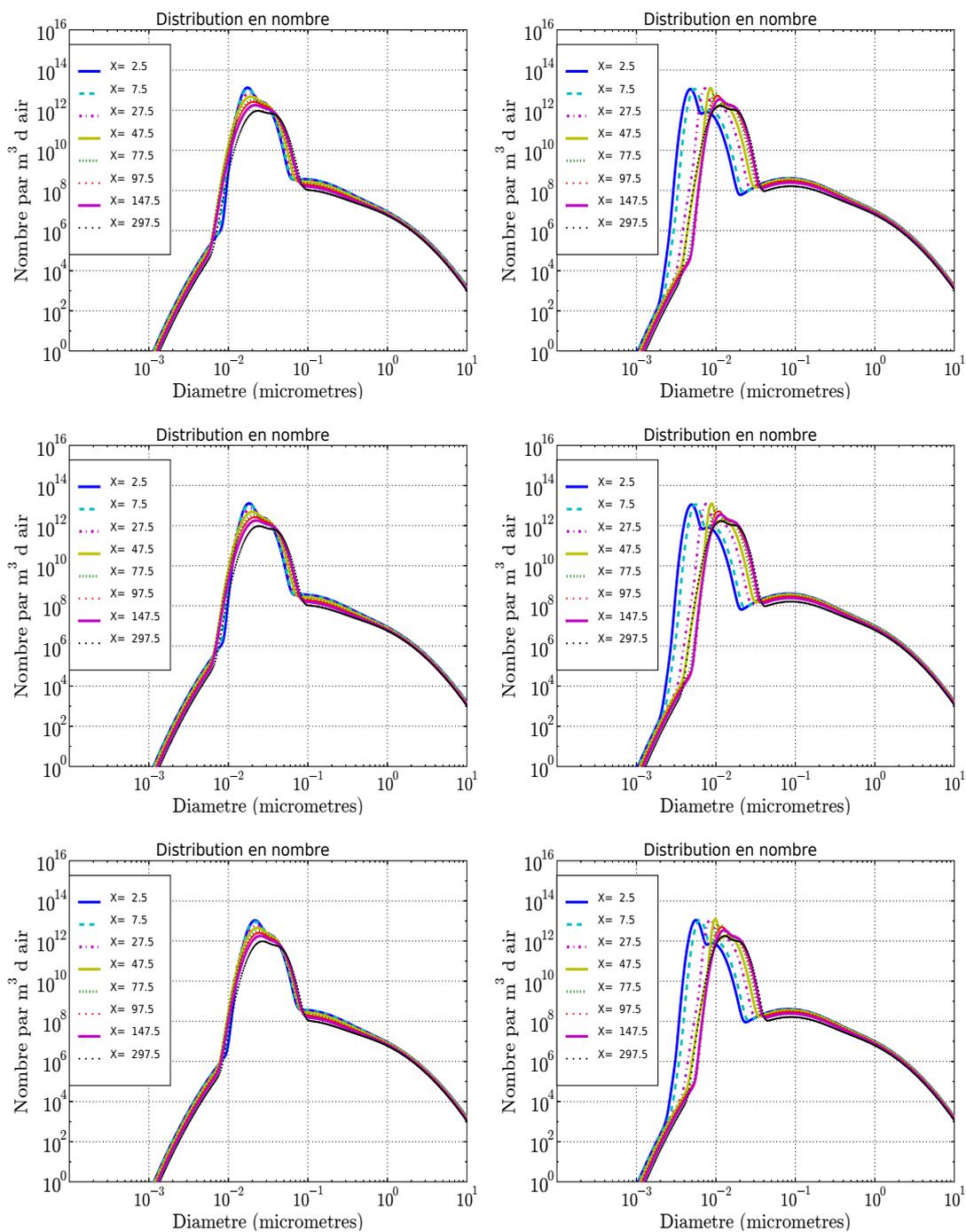


FIG. 8.9 – Distribution en nombre à différentes distances de la route en été. A gauche, situation de vent faible. A droite, situation de vent fort. De bas en haut respectivement, simulation de référence (jeu I), avec jeu d'émission I.1 et avec jeu d'émission I.2.

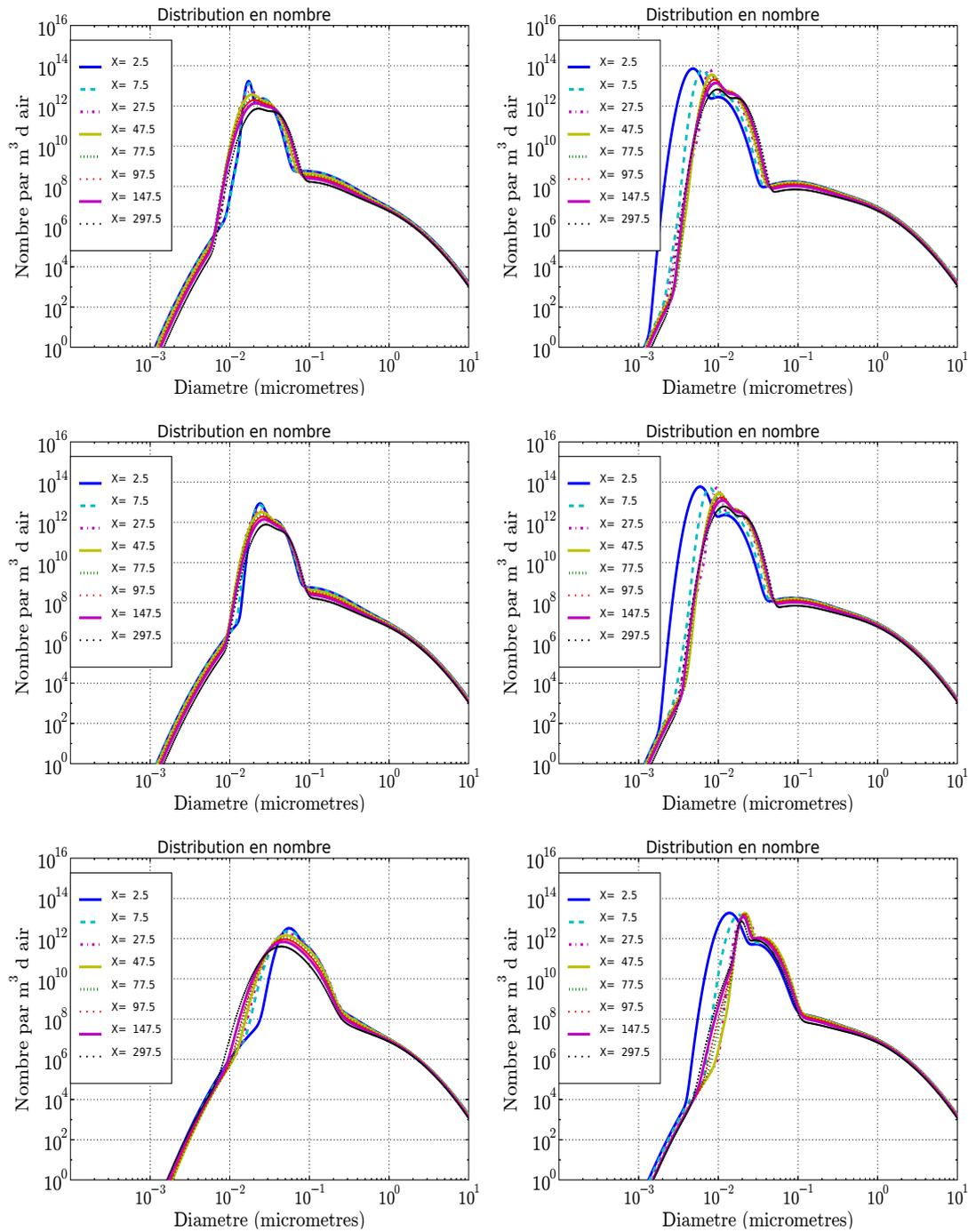


FIG. 8.10 – Distribution en nombre à différentes distances de la route en été. A gauche, situation de vent faible. A droite, situation de vent fort. De bas en haut respectivement, simulation de référence (jeuII), avec jeu d'émission II.1 et avec jeu d'émission II.2.

Chapitre 9

Conclusions et perspectives

Au cours de cette thèse, on s'est intéressé à la modélisation numérique des aérosols à l'échelle locale. Plus particulièrement, notre intérêt s'est porté sur les nanoparticules produites par le trafic des véhicules motorisés. A l'échelle locale et dans les zones habitées, le trafic constitue en effet l'une des principales sources de pollution. Les nanoparticules (leur nombre et leur composition) sont suspectées d'être responsables d'impacts sanitaires importants sur les systèmes respiratoire et cardiovasculaire. L'histoire de la formation et du vieillissement de ces nanoparticules reste mal connue de nos jours.

Un modèle modal d'aérosols, MAM, a été développé, en partie, au cours de cette thèse (Sartelet et al. [2006]). En particulier, des espèces ont été ajoutées afin de prendre en compte la phase organique. La faiblesse principale de l'approche modale se matérialise dans l'algorithme de transfert entre modes qui a été adapté, de façon très simple, pour pouvoir suivre la formation et l'évolution rapides des nanoparticules à l'échelle locale. Ce modèle d'aérosols est couplé au code CTM POLAIR3D et au code CFD Mercure_Saturne.

De nombreuses incertitudes demeurant en ce qui concernent les émissions du trafic automobile, des hypothèses ont été formulées au chapitre 5. En particulier, nous savons que les véhicules essence et diesel émettent de l'acide sulfurique par oxydation du dioxyde de soufre au niveau du catalyseur. Les quantités émises restent cependant incertaines en raison, principalement, de la difficulté à mesurer les concentrations de ce gaz extrêmement peu volatil. Un taux de conversion massique moyen du SO_2 en H_2SO_4 de 5% a été retenu, et des tests de sensibilité ont été menés avec des ratios de 2 et 8%. Les véhicules diesel émettent aussi des particules de suies. Peu de certitudes existent en ce qui concerne ces émissions de particules primaires. Nous savons qu'elles sont le produit de la combustion incomplète dans les moteurs et qu'elles sont formées par agglomération de sphérules carbonées. La composition chimique exacte, le diamètre et leur nombre sont encore discutés. Dans les simulations menées au cours de cette thèse,

leur diamètre a été fixé à 80 nm, on suppose qu'elles sont composées uniquement de carbone élémentaire initialement et leur nombre est évalué à partir d'un ratio d'émission donné par le CITEPA. Enfin, les émissions d'espèces organiques semi-volatiles sont en général omises dans les cadastres d'émission. Il se trouve que les espèces comportant typiquement plus de 13 atomes de carbone ne sont pas mesurables par les techniques de mesures classiques. Sur la base en particulier des travaux présentés dans Schauer et al. [1999], des hypothèses ont été formulées afin de prendre en compte les espèces organiques semi-volatiles à l'émission au travers de 3 espèces modèles.

Sur cette base, des études de sensibilité par modélisation numérique ont été menées afin d'étudier qualitativement la phénoménologie menant à la formation des distributions d'aérosols à proximité du trafic de véhicules motorisés. De façon générale, deux phases de dilution doivent être distinguées.

Première phase de dilution

La première phase de dilution est très courte (quelques secondes) et correspond aux premiers mètres dans le panache d'échappement des véhicules (chapitre 7).

Dès l'émission, une compétition rapide de processus se met en place entre la condensation et la nucléation de l'acide sulfurique. L'état thermodynamique de l'atmosphère influence fortement cette compétition. En effet, une température ambiante faible et une humidité relative importante concourent à favoriser la nucléation. La dilution joue, elle aussi, un rôle prépondérant. Une dilution rapide conduit à un épisode de nucléation plus important au détriment de la condensation de l'acide sulfurique sur les particules préexistantes.

Le processus de coagulation brownienne joue un rôle de puits pour les concentrations en nombre de particules. Ce processus est d'autant plus actif que les concentrations en nombre en présence sont très importantes et que la dilution est lente (dans les environnements confinés comme les tunnels ou les rues-canyon par exemple). Par contre, l'apport de la coagulation brownienne à la croissance des nanoparticules nucléées reste secondaire en regard de la condensation. Il reste toutefois possible que l'apport des forces de Van Der Waals et la prise en compte de la forme fractale des particules puissent accentuer l'impact de ce processus au cours de cette phase de dilution (Jacobson et al. [2005]).

Les espèces organiques semi-volatiles démontrent un potentiel réel de croissance pour les nanoparticules nucléées. Les espèces les moins volatiles se condensent facilement sur les nanoparticules contribuant ainsi à leur croissance. Elles jouent également un rôle de catalyseur. Les espèces organiques plus volatiles ne se condensent pas ou peu lorsqu'elles sont émises seules. Par contre, en présence d'une espèce moins volatile passant facilement en phase aérosol, leur pression de vapeur saturante effective diminue

fortement (loi de Raoult), autorisant alors leur condensation. L'intensité de la croissance dépend essentiellement des conditions de dilution d'une part, et du nombre de nanoparticules en suspension d'autre part. Plus la dilution est rapide, moins la croissance sera importante. Plus les particules sont nombreuses, plus les concentrations gazeuses doivent être importantes pour les faire grossir jusqu'à un diamètre équivalent.

Cette première phase est primordiale. Nous avons vu au chapitre 6 qu'il n'était pas possible de reproduire qualitativement ce qu'il se passe en bordure d'une route en considérant les émissions mélangées au niveau de la source au moment où débute la simulation. A l'échelle d'un domaine allant jusqu'à quelques centaines de mètres de la source, il faut donc considérer les nanoparticules nucléées comme une émission directe couplée à l'émission des quantités gazeuses correspondantes (acide sulfurique, ammoniac et espèces organiques semi-volatiles résiduels). La complexité de la compétition de processus rend quasiment impossible une estimation a priori des concentrations en nombre en présence et du diamètre des nanoparticules à partir des données d'émission. La mesure est, elle, techniquement difficile. Il faut de plus favoriser les mesures en environnement réel étant donné le rôle important des conditions de dilution et de l'état thermodynamique de l'atmosphère dans le développement de la distribution d'aérosols.

La modélisation numérique à microéchelle (les premiers mètres dans le panache d'échappement des véhicules) pourrait être un recours, en complément des techniques de mesure, pour l'estimation des émissions de nanoparticules pour l'échelle locale. Une meilleure connaissance des émissions d'acide sulfurique, des espèces organiques semi-volatiles mais aussi des suies serait un préalable nécessaire pour espérer reproduire qualitativement mais aussi quantitativement la formation de la distribution d'aérosols.

Les autres paramètres sensibles des simulations microéchelles, outre les émissions, sont la température et l'humidité ambiantes d'une part, et la température, la vitesse et la turbulence du rejet d'autre part. La turbulence induite par le véhicule en mouvement peut aussi influencer la formation de la distribution d'aérosols. Le choix de la paramétrisation de la nucléation est crucial. Son domaine de validité doit correspondre aux concentrations d'acide sulfurique émises, ainsi qu'à une plage de température allant de la température du rejet à la température ambiante. La formation de la distribution d'aérosols étant essentiellement pilotée, à cette échelle, par la compétition entre les processus de nucléation et de condensation, une simulation numérique réaliste est forcément conditionnée à la prédiction de flux de nucléation réalistes.

Seconde phase de dilution

La seconde phase correspond, elle, au vieillissement de la distribution d'aérosols de la proximité de la source jusqu'à quelques centaines de mètres de celle-ci.

Au cours de cette phase, la nucléation est quasiment inactive. Ceci indique que

la majeure partie de l'acide sulfurique émis a été consommé au cours de la première phase de dilution. Cela confirme également la nécessité de considérer les nanoparticules nucléées comme une émission directe à cette échelle.

Avec l'éloignement à la source, les concentrations en nombre diminuent fortement. Dans nos simulations, elles sont divisées par un facteur variant de 3 à 12 lorsque l'on passe de 30 à 300 m de la source. La dilution est, bien sûr, responsable en partie de ce phénomène. Cependant, la coagulation brownienne joue, elle aussi, un rôle important dans cette décroissance. L'impact de la coagulation est plus important sur les situations hivernales, favorables à un fort épisode de nucléation et donc à des concentrations en nombre de nanoparticules importantes. La diminution du nombre de nanoparticules est également accentuée en cas de dilution lente, laissant plus de temps au mécanisme de coagulation de se développer, qu'en cas de dilution rapide. Les processus de dépôt de particules, négligés dans cette thèse, pourraient aussi contribuer à la diminution du nombre de particules en suspension. Dans Gidhagen et al. [2004], les auteurs concluent, qu'en cela, le processus de coagulation est dominant dans des conditions de vent faible, alors que le dépôt sec est le plus efficace en cas de vent fort.

Au cours de cette phase, la croissance en taille des nanoparticules se poursuit avec l'éloignement de la source. La coagulation brownienne peut jouer un rôle sensible sur cette croissance surtout sur les situations hivernales (fortes concentrations en nombre) et avec un impact plus marqué sur les cas de dilution lente (laissant plus de temps au processus pour agir). Les espèces organiques continuent de se condenser. De façon générale, la croissance par condensation est plus importante en été (moins de nanoparticules à faire grossir) et en cas de dilution lente. Les espèces organiques les moins volatiles jouent encore un rôle de catalyseur pour la condensation des espèces organiques les plus volatiles.

Perspectives

Nous savons déjà que les concentrations en nombre de nanoparticules à l'échelle locale sont directement pilotées par l'émission d'acide sulfurique. Cette émission est, elle, directement liée à la teneur en soufre du carburant utilisé. En effet, le dioxyde de soufre est oxydé en acide sulfurique au niveau du catalyseur 3 voies pour les véhicules essence, et au niveau du catalyseur d'oxydation pour les véhicules diesel. Les véhicules diesels modernes sont de plus équipés de filtres à particules dont le rôle est de piéger les particules primaires. Cela diminue au passage la surface disponible en phase aérosol pour accueillir la condensation de l'acide sulfurique. Au final, on arrive au constat paradoxal que les véhicules modernes sont environ 3 fois moins émetteurs de particules en terme de masse, alors que le nombre de particules émises (principalement les nanoparticules secondaires formées par nucléation) est de 10 à 30 fois supérieur par rapport aux véhicules d'ancienne génération. C'est pourquoi, une directive européenne,

en vigueur depuis le 1^{er} janvier 2005, limite la teneur en soufre des carburants à un rapport de mélange molaire de 50 ppm (Arnold et al. [2006]). La question qui se pose alors est de savoir si cette limitation est suffisante. La figure 9.1 représente les mesures moyennes réalisées avec un SMPS en aval d'un moteur diesel moderne Caterpillar en utilisant deux carburants dont la teneur en soufre diffère : 50 ppm pour l'un et 15 ppm pour l'autre. Des concentrations en nombre importantes sont relevées dans le mode proche du diamètre de 10 nm, alors que des quantités faibles en nombre constituent le mode proche de 100 nm. Entre les deux carburants, la différence réside principalement en un nombre de nanoparticules inférieures à 10 nm plus important et un diamètre légèrement supérieur avec une teneur en soufre de 50 ppm. Les particules de 100 nm semblent, elles, peut affectées par le changement de carburant. Ceci conforte l'explication de la formation des nanoparticules secondaires par nucléation binaire $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Mais ceci démontre surtout que même des carburants à teneur en soufre relativement faible peuvent conduire à la formation d'une quantité importante de nanoparticules. Dans Lemmetty et al. [2006], les auteurs affirment que même de faibles concentrations en acide sulfurique peuvent mener à un épisode de nucléation conséquent, bien que ce dernier dépende fortement des conditions de refroidissement et de dilution dans l'atmosphère.

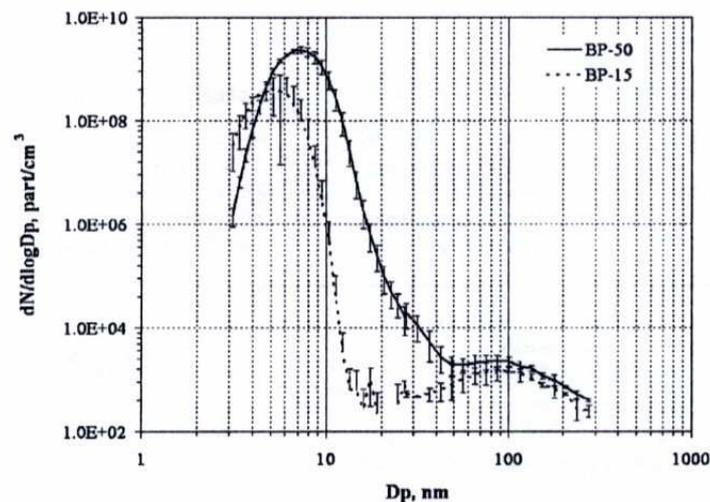


FIG. 9.1 – Figure extraite de Grose et al. [2006]. Mesures moyennes réalisées grâce à un SMPS sur un moteur diesel Caterpillar 3176 C-12. Deux types de carburant sont utilisés : l'un avec une teneur en soufre de 50 ppm, et l'autre de 15 ppm. Même avec des teneurs en soufre du carburant relativement faibles, de fortes concentrations en nombre de nanoparticules peuvent être observées.

Les jeux d'émission, définis au chapitre 5, correspondent à des teneurs en soufre du carburant d'environ 250 ppm. En effet, la norme avant le 1^{er} janvier 2005 était de 200 ppm pour l'essence et de 300 ppm pour le gasoil. Sur la figure 9.2, l'impact d'une

réduction de la teneur en soufre des carburants à 50 ppm (norme actuelle) et à 25 ppm est simulé, avec le code CFD Mercure_Saturne couplé au modèle modal d'aérosols MAM, sur une situation de vent fort, en hiver et en été. En hiver, nous retrouvons des résultats qualitativement proches de ce qui est observé dans Grose et al. [2006] : la diminution de la teneur en soufre conduit à des diamètres et des concentrations en nombre de nanoparticules plus faibles, bien que ces dernières puissent encore être importantes. On note une diminution de près de deux ordres de grandeur (de l'ordre de $1 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$ avec une teneur en soufre de 250 ppm contre $1 \times 10^{12} \text{ m}^{-3}$ avec 25 ppm) lorsque la teneur en soufre du carburant est divisée par 10. Par contre, sur l'épisode estival, la diminution de la teneur en soufre ne permet plus de dépasser le seuil d'activation du processus de nucléation. Aucune nanoparticule secondaire n'est alors formée. Il faut rappeler, ici, que la situation estivale ne correspond pas à un état thermodynamique de l'atmosphère (température importante et humidité moyenne) favorable à la nucléation. Ces deux résultats confortent les propos des auteurs dans Lemmetty et al. [2006] qui affirment que, pour les véhicules fonctionnant avec des carburants à faible teneur en soufre, la concentration en nombre de nanoparticules nucléées peut être n'importe où entre 0 et 10^{15} m^{-3} , dépendant fortement des conditions de refroidissement et de dilution dans l'atmosphère.

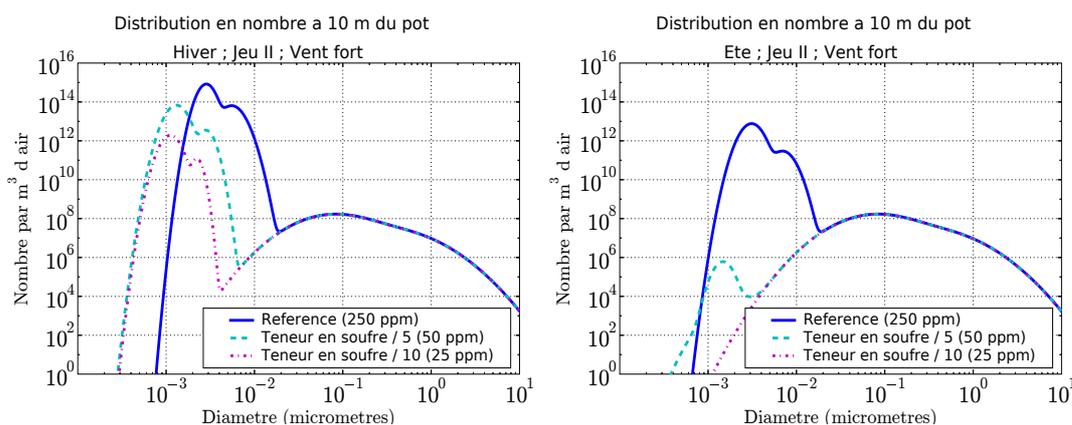


FIG. 9.2 – Simulation de l'impact d'une diminution de la teneur en soufre du carburant dans le trainée d'échappement d'un véhicule avec le code CFD Mercure_Saturne, couplé avec MAM. Situation de vent fort. A gauche, en hiver et à droite, en été.

Si l'on s'intéresse de plus en plus aux concentrations en nombre des particules ultrafines à l'échelle locale, réglementer semble encore prématuré. A ma connaissance, il n'existe pas de seuil en deçà duquel on estimerait l'impact sanitaire des concentrations en nombre de nanoparticules comme *acceptable*. D'autre part, les techniques de mesure doivent encore être améliorées et fiabilisées dans le but de pouvoir constituer un réseau de surveillance.

La modélisation numérique, quant à elle, nécessiterait, tout d'abord, une meilleure

caractérisation des émissions pour être utilisée dans un cadre opérationnel. Principalement, cela concerne :

- l'acide sulfurique qui pilote directement la distribution en nombre ;
- le diamètre et le nombre des particules de suies qui contribuent directement aux concentrations en aérosols et peuvent absorber une partie de l'acide sulfurique par condensation (et donc, indirectement, diminuer le nombre de nanoparticules nucléées) ;
- les espèces organiques semi-volatiles qui peuvent jouer un rôle prépondérant dans la croissance des nanoparticules par condensation.

L'histoire de la formation des distributions d'aérosols formées par le trafic semble pouvoir être expliquée par la nucléation du mélange binaire $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, d'une part, et par les émissions directes de suies, d'autre part, puis par la croissance par condensation et coagulation brownienne. En se basant sur ce scénario, la modélisation numérique semble, en tous cas, en mesure de reproduire qualitativement la formation de ces distributions d'aérosols. Il est cependant possible que des espèces organiques nucléent également. D'autres sources que le mouvement brownien pourraient aussi être à l'origine de la coagulation des particules. Actuellement dans le modèle MAM, les espèces organiques sont considérées comme hydrophobes. La prise en compte explicite des espèces organiques hydrophiles pourrait modifier le contenu en eau liquide des aérosols et influencer ainsi le diamètre des particules et le processus de condensation. Enfin, à supposer que l'on soit capable de bien caractériser les émissions de suies, le suivi précis de leur diamètre pourrait nécessiter de prendre en compte leur forme fractale.

Pour affiner notre compréhension des mécanismes et tester les paramètres d'émission, il serait très intéressant de confronter la modélisation numérique aux données d'une campagne de mesures d'un *supersite*. Idéalement, des données sur deux types d'échelles seraient conseillées : en bordure d'une route ou d'une rue, mais aussi dans la trainée d'échappement d'un unique véhicule. Les conditions de dilution étant prépondérantes dans l'évolution des nanoparticules émises par le trafic, des expérimentations en environnement réel sont hautement préférables à des mesures en laboratoire. En particulier, et en plus des données d'émission, la détermination des paramètres de turbulence en champ proche est une étape importante pour espérer reproduire fidèlement la formation de la distribution d'aérosols par modélisation numérique.

Annexe A

Extraits de Schauer et al. [1999]

TABLE 2. Organic Compounds Present in Diesel Fuel and in Medium Duty Diesel Truck Exhaust

compound	diesel-powered medium duty truck emissions ($\mu\text{g km}^{-1}$)		diesel fuel composition ($\mu\text{g g}^{-1}$)	notes ^{a-g}	compound	diesel-powered medium duty truck emissions ($\mu\text{g km}^{-1}$)		diesel fuel composition ($\mu\text{g g}^{-1}$)	notes ^{a-g}
	gas phase	particle phase				gas phase	particle phase		
n-Alkanes									
<i>n</i> -butane	3830		<i>h</i>	<i>a, e</i>	<i>n</i> -octadecane	601	2.84	9212	<i>a, f</i>
<i>n</i> -pentane	1860		<i>h</i>	<i>a, e</i>	<i>n</i> -nonadecane	411	3.82	7020	<i>b, f</i>
<i>n</i> -heptane	470		<i>h</i>	<i>a, e</i>	<i>n</i> -eicosane	206	95.7	6530	<i>a, f</i>
<i>n</i> -octane	260		<i>h</i>	<i>a, e</i>	<i>n</i> -heneicosane	65.8	40.5	5220	<i>b, f</i>
<i>n</i> -nonane	160		<i>h</i>	<i>a, e</i>	<i>n</i> -docosane		52.0	4340	<i>b, f</i>
<i>n</i> -undecane	<i>h</i>		<i>h</i>		<i>n</i> -tricosane		45.5	2670	<i>b, f</i>
<i>n</i> -dodecane ⁱ	503		15500	<i>a, f</i>	<i>n</i> -tetracosane		40.7	1680	<i>a, f</i>
<i>n</i> -tridecane	477		15700	<i>b, f</i>	<i>n</i> -pentacosane		26.1	730	<i>b, f</i>
<i>n</i> -tetradecane	629		13500	<i>a, f</i>	<i>n</i> -hexacosane		34.9	290	<i>b, f</i>
<i>n</i> -pentadecane	398	2.12	10500	<i>b, f</i>	<i>n</i> -heptacosane		25.7	180	<i>b, f</i>
<i>n</i> -hexadecane	711	8.62	10100	<i>a, f</i>	<i>n</i> -octacosane		19.7	36	<i>a, f</i>
<i>n</i> -heptadecane	614	5.92	5700	<i>b, f</i>	<i>n</i> -nonacosane		6.1		<i>b, f</i>
Branched Alkanes									
isopentane	2740		<i>h</i>	<i>a, e</i>	2,4-dimethylhexane	50		<i>h</i>	<i>a, e</i>
2,2-dimethylbutane	310		<i>h</i>	<i>a, e</i>	2,3,4-trimethylpentane	310		<i>h</i>	<i>a, e</i>
2,3-dimethylbutane	570		<i>h</i>	<i>a, e</i>	2,3-dimethylhexane	160		<i>h</i>	<i>a, e</i>
2-methylpentane	930		<i>h</i>	<i>a, e</i>	2-methylheptane	100		<i>h</i>	<i>a, e</i>
3-methylpentane	670		<i>h</i>	<i>a, e</i>	3-ethylhexane	210		<i>h</i>	<i>a, e</i>
2,4-dimethylpentane	410		<i>h</i>	<i>a, e</i>	norfarnesane ⁱ	360		16300	<i>b, f</i>
2-methylhexane	570		<i>h</i>	<i>a, e</i>	farnesane ⁱ	434	4.1	9220	<i>b, f</i>
2,3-dimethylpentane	720		<i>h</i>	<i>a, e</i>	2,6,10-trimethyltridecane	367	1.2	8830	<i>b, f</i>
3-methylhexane	310		<i>h</i>	<i>a, e</i>	norpristane	566	4.9	8670	<i>b, f</i>
2,2,4-trimethylpentane	1240		<i>h</i>	<i>a, e</i>	pristane	443		5840	<i>a, f</i>
2,5-dimethylhexane	50		<i>h</i>	<i>a, e</i>	phytane	439		5770	<i>b, f</i>
n-Alkenes									
ethene	8560		<i>h</i>	<i>a, e</i>	<i>trans</i> -2-pentene	50		<i>h</i>	<i>a, e</i>
propene	780		<i>h</i>	<i>a, e</i>	<i>trans</i> -2-hexene	160		<i>h</i>	<i>a, e</i>
<i>trans</i> -2-butene	520		<i>h</i>	<i>a, e</i>	<i>cis</i> -2-hexene	100		<i>h</i>	<i>a, e</i>
<i>cis</i> -2-butene	260		<i>h</i>	<i>a, e</i>					
isobutene	1140		<i>h</i>	<i>a, e</i>					
3-methyl-1-butene	160		<i>h</i>	<i>a, e</i>					
Branched Alkenes									
2-methyl-1-butene	260		<i>h</i>	<i>a, e</i>	2-methyl-2-pentene	210		<i>h</i>	<i>a, e</i>
Diolefins									
1,3-butadiene	310		<i>h</i>	<i>a, e</i>					
Alkynes									
ethyne	4600		<i>h</i>	<i>a, e</i>					
Saturated Cycloalkanes									
cyclopentane	410		<i>h</i>	<i>a, e</i>	undecylcyclohexane	23.9		430	<i>b, f</i>
methylcyclopentane	620		<i>h</i>	<i>a, e</i>	dodecylcyclohexane	16.8		200	<i>b, f</i>
cyclohexane	210		<i>h</i>	<i>a, e</i>	tridecylcyclohexane	16.5	4.34	170	<i>b, f</i>
methylcyclohexane	520		<i>h</i>	<i>a, e</i>	tetradecylcyclohexane	15.9	3.96	160	<i>b, f</i>
pentylcyclohexane	83.9			<i>b, f</i>	pentadecylcyclohexane	12.8	9.88	150	<i>a, f</i>
hexylcyclohexane	14.9	830		<i>b, f</i>	hexadecylcyclohexane		12.9		<i>b, f</i>
heptylcyclohexane	20.0	730		<i>b, f</i>	heptadecylcyclohexane		16.7		<i>a, f</i>
octylcyclohexane	26.2	500		<i>b, f</i>	octadecylcyclohexane		11.5		<i>b, f</i>
nonylcyclohexane	24.7	490		<i>b, f</i>	nonadecylcyclohexane		9.0		<i>b, f</i>
decylcyclohexane	38.2	420		<i>b, f</i>					
Unsaturated Cycloalkenes									
cyclopentene	210		<i>h</i>	<i>a, e</i>					
Aromatic Hydrocarbons									
benzene	2740		<i>h</i>	<i>a, e</i>	C ₁ -fluorene	65.2	83.0	190	<i>b, f</i>
toluene	3980		<i>h</i>	<i>a, e</i>	phenanthrene	93.1	47.0	57	<i>a, f</i>
ethylbenzene	470		<i>h</i>	<i>a, e</i>	anthracene	12.5	10.9	5	<i>a, f</i>
<i>m</i> - and <i>p</i> -xylene	2330		<i>h</i>	<i>a, e</i>	3-methylphenanthrene	30.3	29.4	51	<i>b, f</i>
<i>o</i> -xylene	830		<i>h</i>	<i>a, e</i>	2-methylphenanthrene	42.0	35.6	45	<i>b, f</i>
<i>n</i> -propylbenzene	100		<i>h</i>	<i>a, e</i>	2-methylanthracene	10.4	10.4	6	<i>a, f</i>
<i>p</i> -ethyltoluene	520		<i>h</i>	<i>a, e</i>	9-methylphenanthrene	22.9	22.0	35	<i>b, f</i>
<i>m</i> -ethyltoluene	210		<i>h</i>	<i>a, e</i>	1-methylphenanthrene	17.0	17.8	28	<i>a, f</i>
1,3,5-trimethylbenzene	260		<i>h</i>	<i>a, e</i>	C ₂ -MW 178 PAH	196	57.2	2080	<i>a, f</i>
1,2,4-trimethylbenzene	880		<i>h</i>	<i>a, e</i>	C ₃ -MW 178 PAH	97.4	97.5	120	<i>b, f</i>
naphthalene ⁱ	617		600	<i>a, f</i>	fluoranthene	53.0	56.6		<i>a, f</i>
2-methylnaphthalene ⁱ	611		980	<i>a, f</i>	acephenanthrylene	12.0	16.2		<i>b, f</i>
1-methylnaphthalene ⁱ	378		580	<i>a, f</i>	pyrene	71.9	88.5	64	<i>a, f</i>
C ₂ -naphthalenes	542		2050	<i>a, f</i>	C ₁ -MW 202 PAH	39.0	81.0	290	<i>b, f</i>
C ₃ -naphthalenes	240	130	1360	<i>b, f</i>	benzo[<i>ghi</i>]fluoranthene	5.82	19.8		<i>b, f</i>
C ₄ -naphthalenes	97.3	98.6	760	<i>b, f</i>	cyclopenta[<i>cd</i>]pyrene	2.06	3.50		<i>a, f</i>
acenaphthylene	70.1			<i>a, f</i>	benz[<i>a</i>]anthracene	2.98	7.76		<i>a, f</i>
acenaphthene	19.3			<i>a, f</i>	chrysene and triphenylene	3.35	15.6		<i>a, f</i>
fluorene	34.6	9.5	52	<i>a, f</i>	C ₁ -MW 228 PAH		6.54		<i>b, f</i>

TABLE 2. (Continued)

compound	diesel-powered medium duty truck emissions ($\mu\text{g km}^{-1}$)		diesel fuel composition ($\mu\text{g g}^{-1}$)	notes ^{a-g}	compound	diesel-powered medium duty truck emissions ($\mu\text{g km}^{-1}$)		diesel fuel composition ($\mu\text{g g}^{-1}$)	notes ^{a-g}
	gas phase	particle phase				gas phase	particle phase		
8 β ,13 α -dimethyl-14 β - <i>n</i> -butylpodocarpene	44.0	10.6	2.1	<i>c, f</i>	Tricyclic Terpanes 8 β ,13 α -dimethyl-14 β -[3'-methylbutyl]-podocarpene	13.8	4.50	0.6	<i>c, f</i>
20s-13 β (H),17 α (H)-diacholestane		1.37		<i>c, f</i>	Diasteranes				
18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopane		2.74		<i>c, f</i>	Hopanes 17 α (H),21 β (H)-29-norhopane		11.3		<i>c, f</i>
17 α (H)-22,29,30-trisnorhopane		0.99		<i>c, f</i>	17 α (H),21 β (H)-hopane		11.4		<i>c, f</i>
20R,5 α (H),14 β (H),-17 β (H)-cholestane		0.78		<i>c, f</i>	Steranes 20R&S,5 α (H),14 β (H),-17 β (H)-ergostane		3.15		<i>c, f</i>
20R,5 α (H),14 α (H),-17 α (H)-cholestane		1.19		<i>c, f</i>	20R&S,5 α (H),14 β (H),-17 β (H)-sitostane		2.61		<i>c, f</i>
formaldehyde	22300		<i>h</i>	<i>a, g</i>	Aliphatic Aldehydes octanal	3100		<i>h</i>	<i>a, g</i>
acetaldehyde	41800		<i>h</i>	<i>a, g</i>	nonanal	4400		<i>h</i>	<i>a, g</i>
propanal	14000		<i>h</i>	<i>a, g</i>	decanal	2800		<i>h</i>	<i>a, g</i>
butanal	1300		<i>h</i>	<i>a, g</i>	undecanal	2600		<i>h</i>	<i>a, g</i>
hexanal	2200		<i>h</i>	<i>a, g</i>	dodecanal	1200		<i>h</i>	<i>a, g</i>
heptanal	3200		<i>h</i>	<i>a, g</i>	tridecanal	2000		<i>h</i>	<i>a, g</i>
crotonaldehyde	13400		<i>h</i>	<i>a, g</i>	Olefinic Aldehydes methacrolein	4000		<i>h</i>	<i>a, g</i>
acrolein	3400		<i>h</i>	<i>a, g</i>					
acetone	22000		<i>h</i>	<i>a, g</i>	Aliphatic Ketones butanone	7500		<i>h</i>	<i>a, g</i>
benzaldehyde	3800		<i>h</i>	<i>a, g</i>	Aromatic Aldehydes 2,5-dimethylbenzaldehyde	4100		<i>h</i>	<i>a, g</i>
acetophenone	5100		<i>h</i>	<i>a, g</i>					
indanone ⁱ	69.5				Aromatic Ketones xanthone	12.4			<i>a, f</i>
fluorenone	34.6	9.84		<i>a, f</i>					
glyoxal	2100		<i>h</i>	<i>a, g</i>	Dicarbonyls biacetyl	900		<i>h</i>	<i>a, g</i>
methylglyoxal	1700		<i>h</i>	<i>a, g</i>					
octanoic acid	125		<i>h</i>	<i>a, f, d</i>	n-Alkanoic Acids tetradecanoic acid	5.3		<i>h</i>	<i>a, f, d</i>
nonanoic acid	240		<i>h</i>	<i>b, f, d</i>	heptadecanoic acid		22.3	<i>h</i>	<i>b, f, d</i>
decanoic acid	72.9		<i>h</i>	<i>a, f, d</i>	octadecanoic acid		362	<i>h</i>	<i>a, f, d</i>
undecanoic acid	206		<i>h</i>	<i>b, f, d</i>	nonadecanoic acid		5.7	<i>h</i>	<i>b, f, d</i>
dodecanoic acid	58.5		<i>h</i>	<i>a, f, d</i>	eicosanoic acid		14.2	<i>h</i>	<i>a, f, d</i>
tridecanoic acid	13.1		<i>h</i>	<i>b, f, d</i>					
octanedioic acid		138	<i>h</i>	<i>a, f, d</i>	Alkanedioic Acids nonanedioic acid		176	<i>h</i>	<i>a, f, d</i>
benzoic acid	1260		<i>h</i>	<i>b, f, d</i>	Aromatic Acids methylbenzoic acids	772	26.7	<i>h</i>	<i>a, f, d</i>
benzofuran	53.2			<i>a, f</i>	Other Compounds dibenzothiophene	1.98			<i>a, f</i>
dibenzofuran	28.7	6.0	29	<i>a, f</i>	dibenzothiazole	251			<i>a, f</i>
	53800	41400	<i>h</i>		Unresolved Complex Mixture <i>b, f</i>				

^{a-g}Identification notes: (a) authentic quantitative standard; (b) authentic quantitative standard for similar compound in series; (c) secondary standard; (d) detected as a methyl ester. Exhaust sample collection notes: (e) collected in SUMA canister; (f) collected on denuder/filter/PUF sampling train; (g) collected on DNPH impregnated C₁₈ cartridges. ^h Analysis was not performed. See text for details. ⁱ Compound is too volatile for complete collection by denuder at sampling conditions; mass of this compound reported in the gas-phase includes mass collected on PUF cartridge.

FIG. A.1 – Tableau de mesures des différents hydrocarbures d'une camionnette américaine sur un cycle de conduite urbain extrait de Schauer et al. [1999].

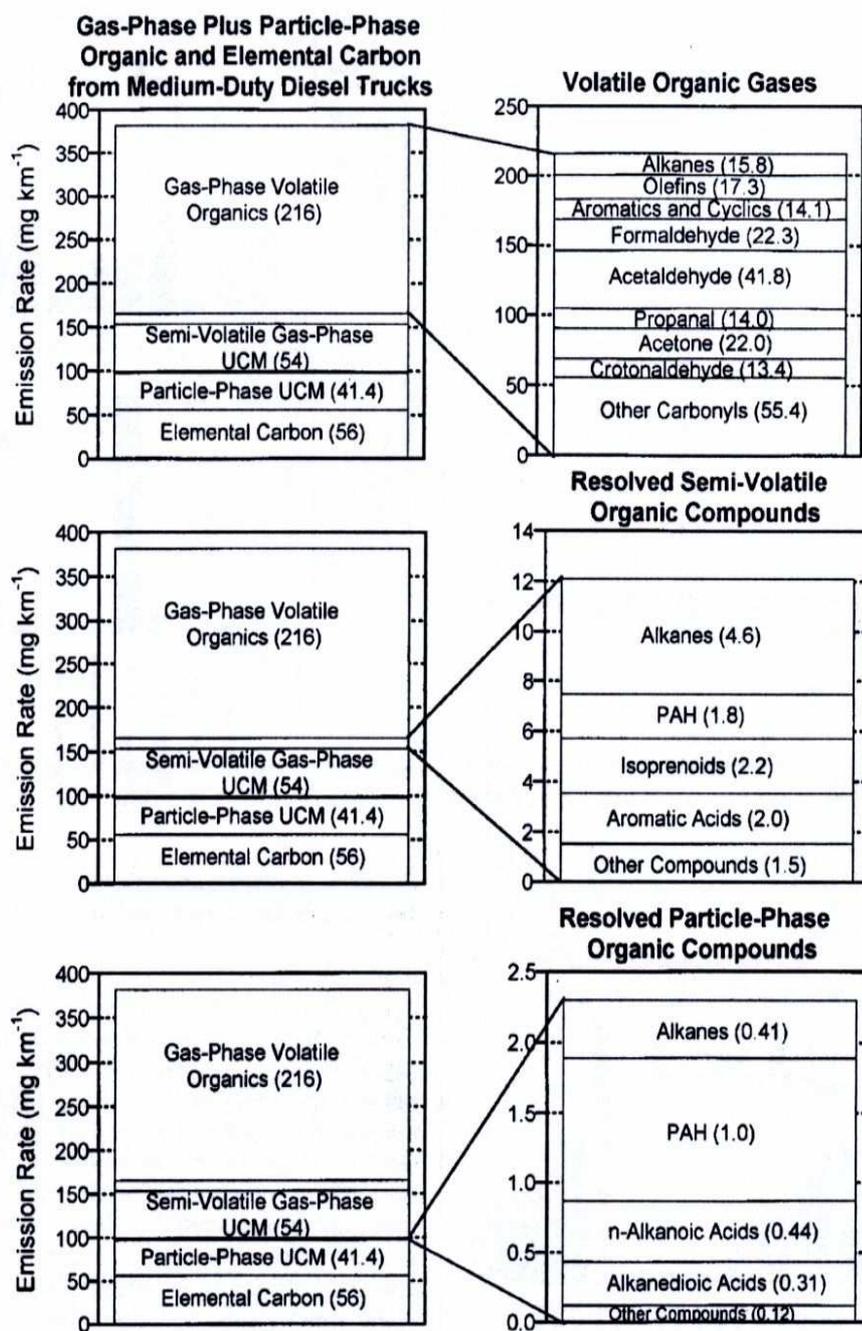


FIG. A.2 – Résumé des mesures présentées dans le tableau précédent, extrait de Schauer et al. [1999].

Annexe B

Extraits de Joumard et al. [2004]

CYCLES	Véhicules Essence					
	Euro 1		Euro 2		Euro3	
	HC <i>mg.km⁻¹</i>	CO ₂ <i>g.km⁻¹</i>	HC <i>mg.km⁻¹</i>	CO ₂ <i>g.km⁻¹</i>	HC <i>mg.km⁻¹</i>	CO ₂ <i>g.km⁻¹</i>
Artemis urban 1	359	221	88	275	-	259
Artemis urban 2	166	180	40	221	-	220
Artemis urban 3	660	336	123	445	-	420
Artemis rural 2	36	120	18	143	10	146
Artemis motorway 1	68	175	46	194	31	193
VP route faible 2	40	113	-	120	10	140
VP route fort 2	55	139	14	161	27	158

TAB. B.1 – Exemples de valeurs d'émissions de HC et de CO₂ sur différentes portions de cycles de conduite pour des véhicules essence appartenant à diverses normes technologiques (EURO1, EURO2 et EURO3).

CYCLES	Véhicules Diesel					
	Euro 1		Euro 2		Euro3	
	HC <i>mg.km⁻¹</i>	CO ₂ <i>g.km⁻¹</i>	HC <i>mg.km⁻¹</i>	CO ₂ <i>g.km⁻¹</i>	HC <i>mg.km⁻¹</i>	CO ₂ <i>g.km⁻¹</i>
Artemis urban 1	88	233	65	245	26	215
Artemis urban 2	43	191	31	208	14	185
Artemis urban 3	120	378	74	398	40	358
Artemis rural 2	23	131	15	139	8	127
Artemis motorway 1	20	196	10	195	5	194
VP route faible 2	20	124	19	138	11	124
VP route fort 2	-	-	-	-	-	-

TAB. B.2 – Exemples de valeurs d'émissions de HC et de CO₂ sur différentes portions de cycles de conduite pour des véhicules diesel appartenant à diverses normes technologiques (EURO1, EURO2 et EURO3).

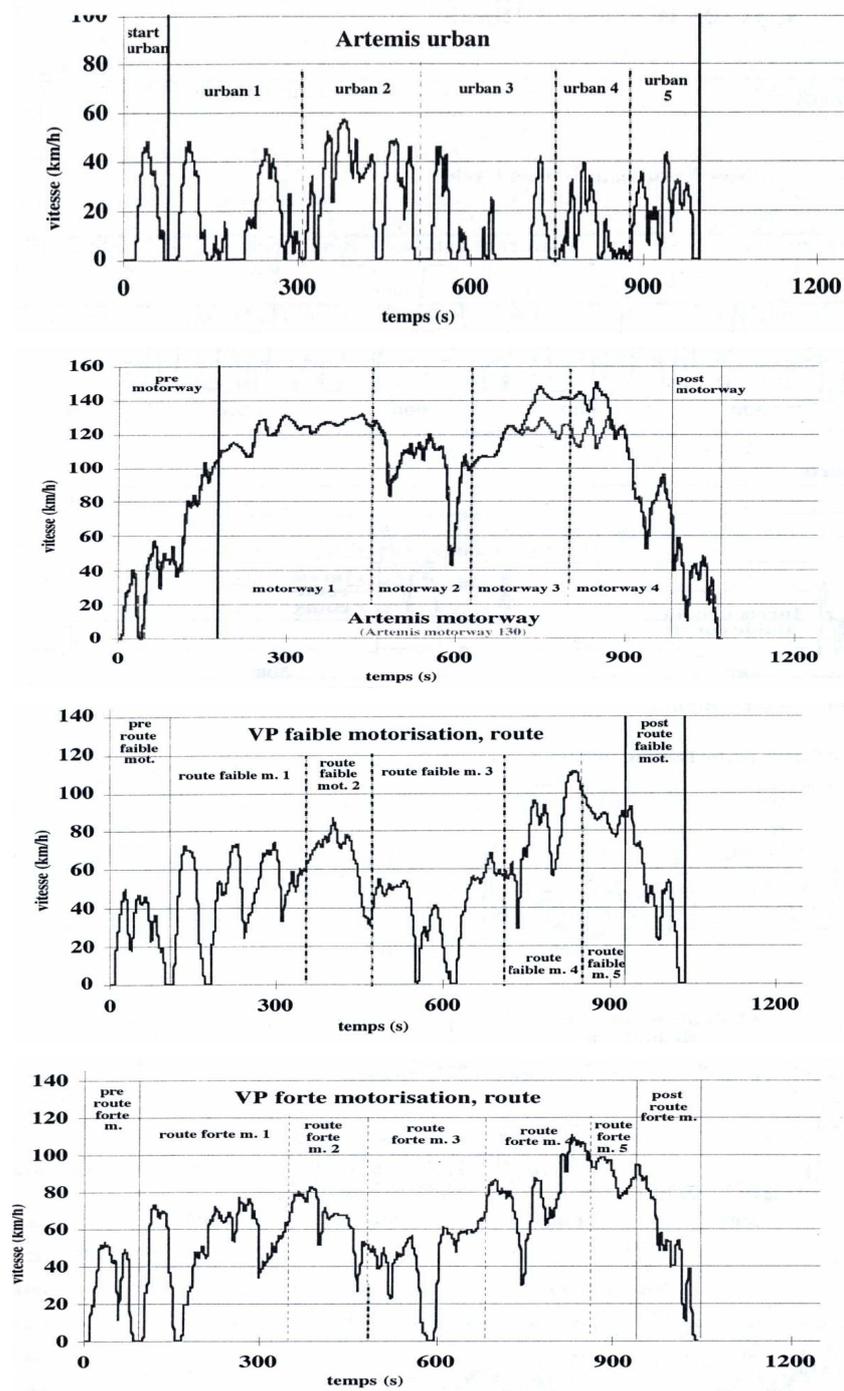


FIG. B.1 – Exemple de cycles de conduite différents. Extraits de Joumard et al. [2004].

Annexe C

La chimie gazeuse à petite échelle

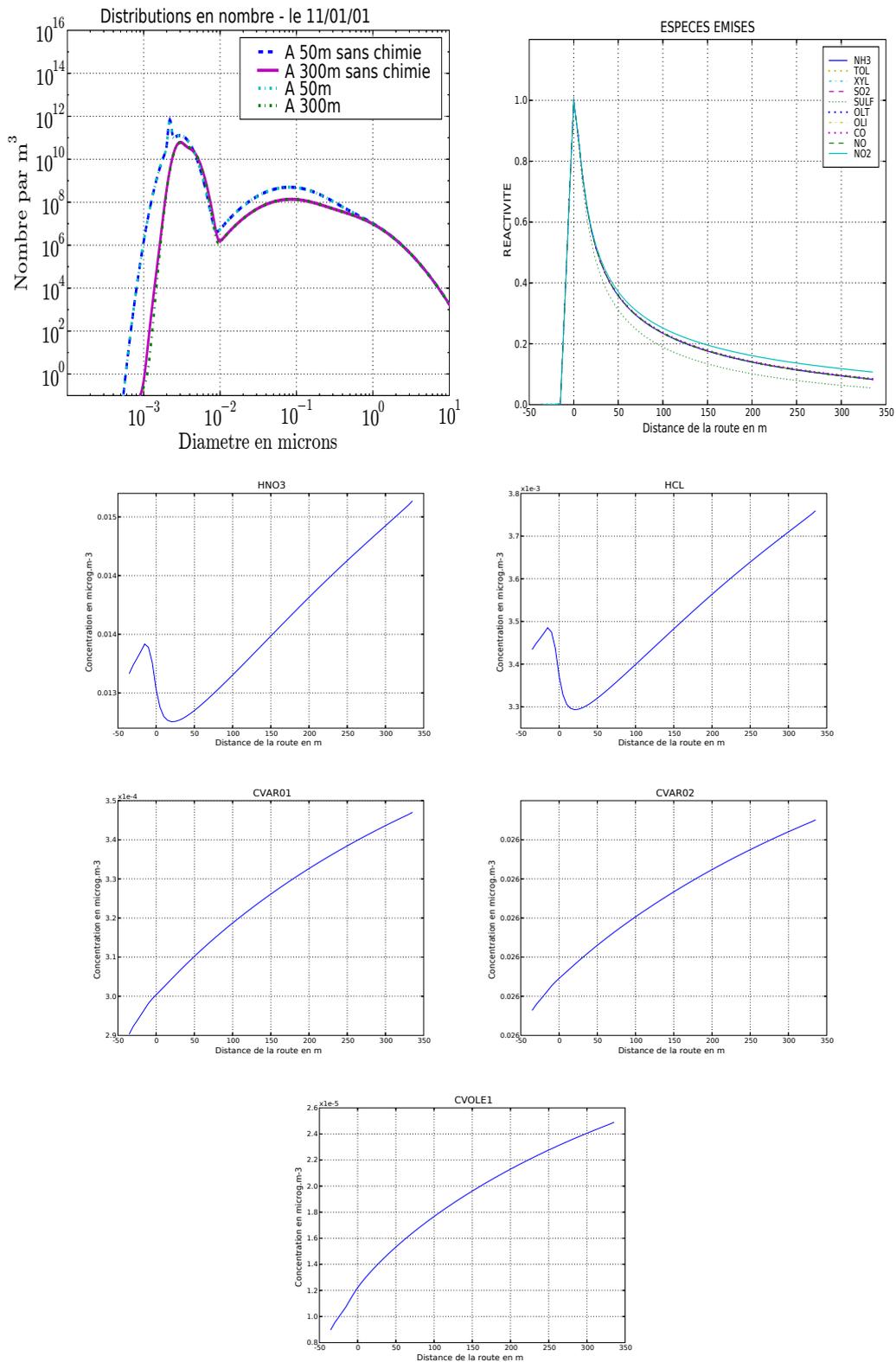


FIG. C.1 – Evolution des concentrations des espèces émises en fonction de l'éloignement de la route. Situation du 11 janvier 2001. Jeu d'émission I.

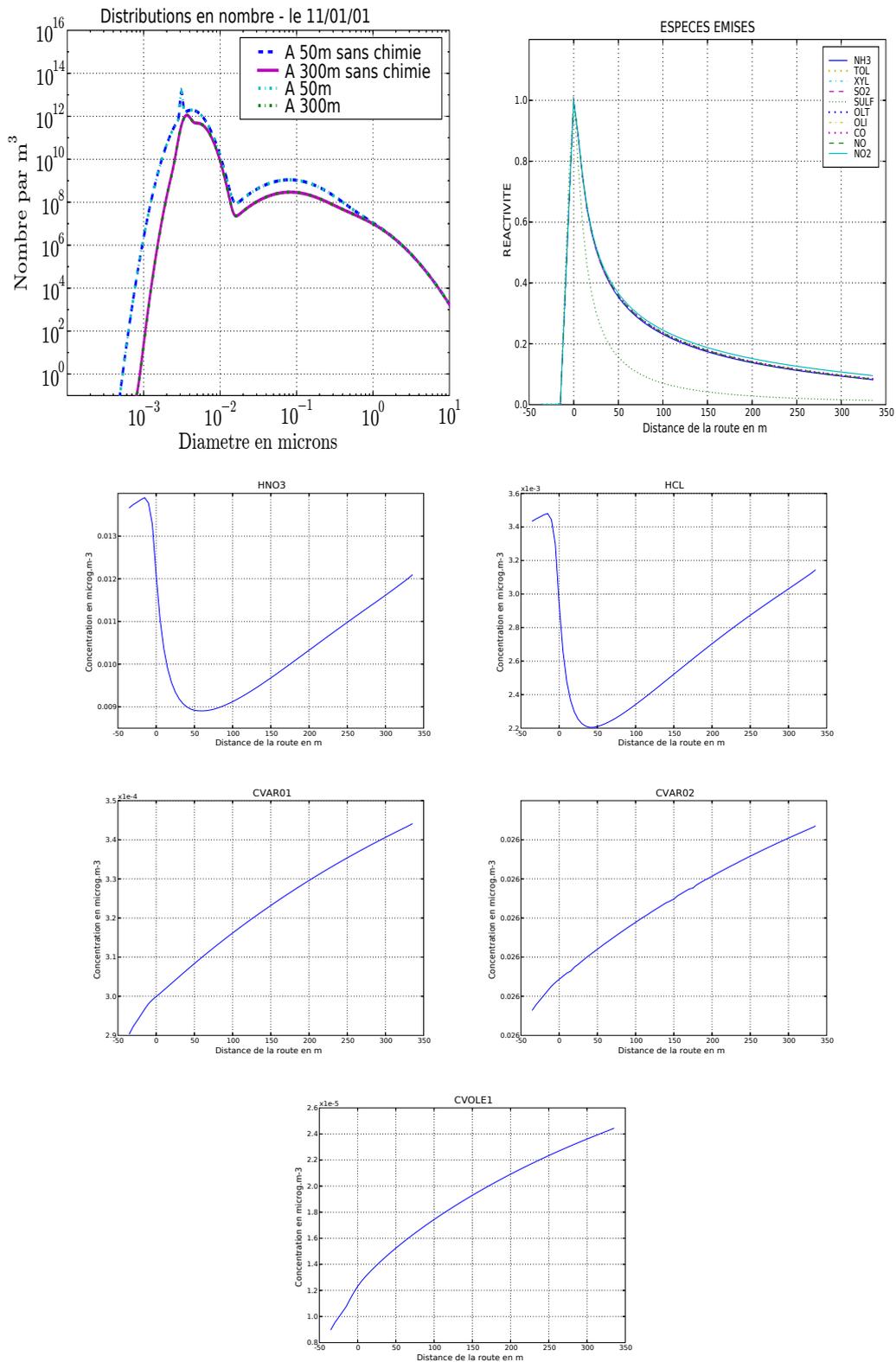


FIG. C.2 – Evolution des concentrations des espèces émises en fonction de l'éloignement de la route. Situation du 11 janvier 2001. Jeu d'émission II.

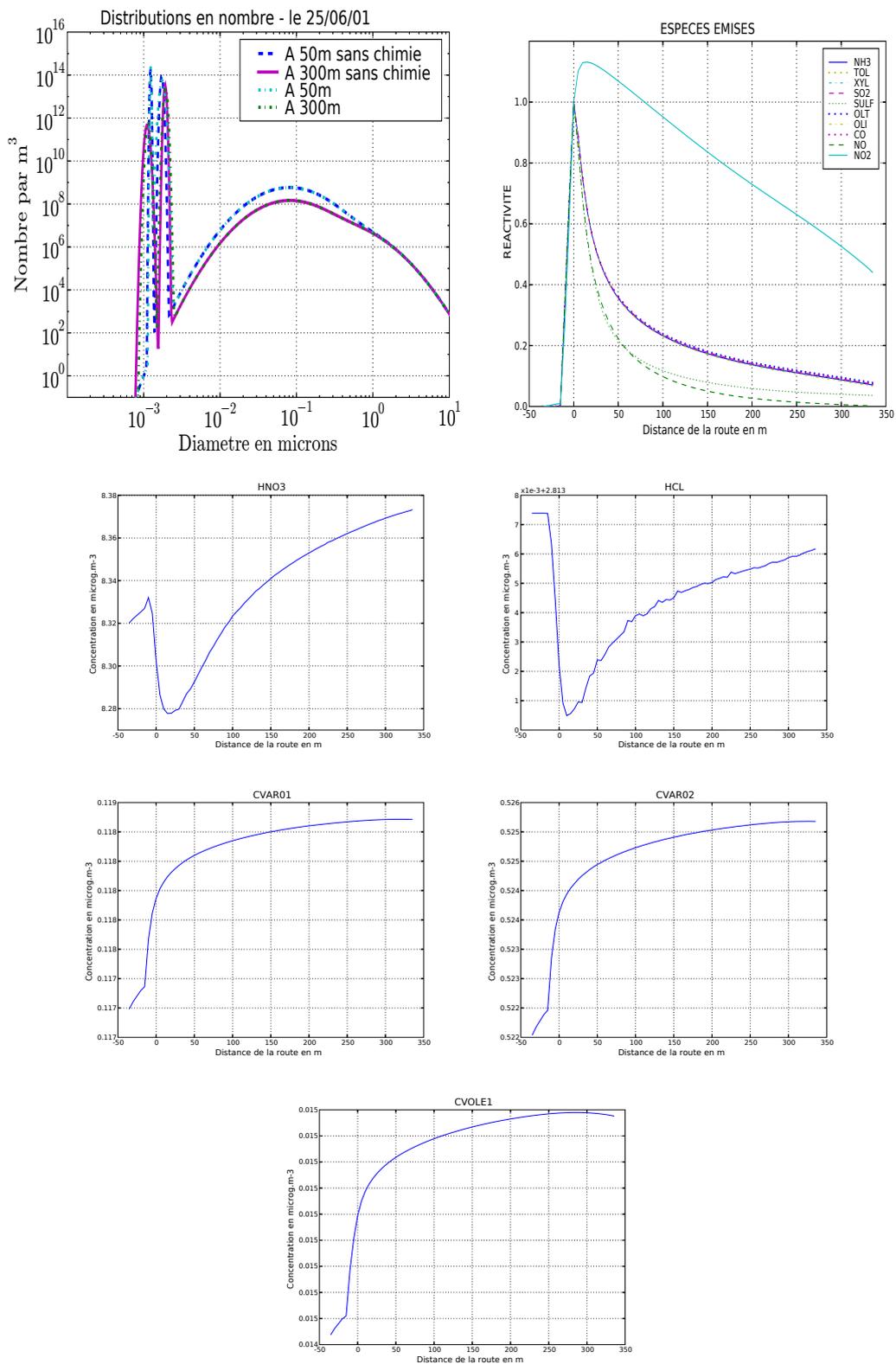


FIG. C.3 – Evolution des concentrations des espèces émises en fonction de l'éloignement de la route. Situation du 25 juin 2001. Jeu d'émission I.

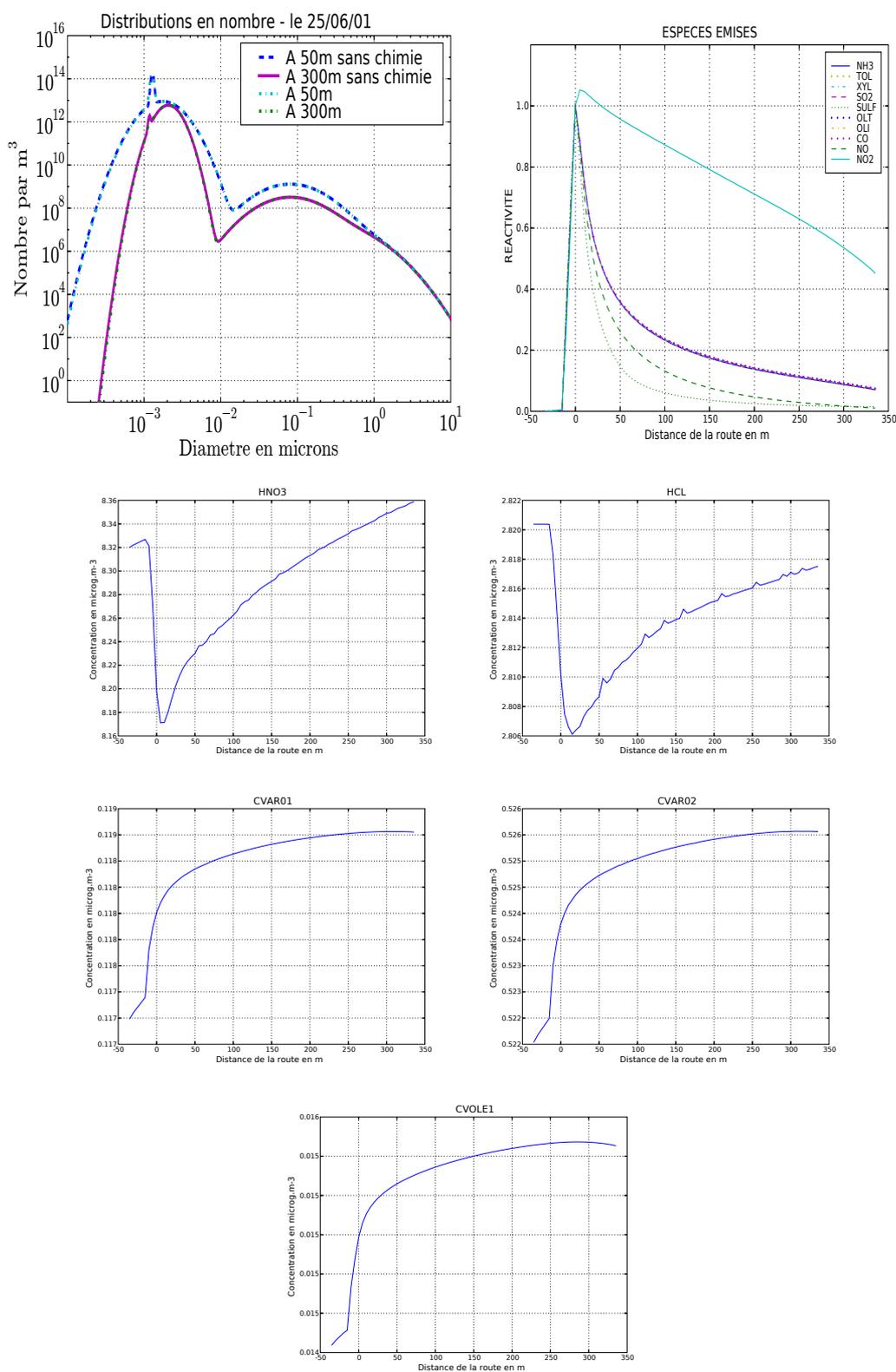


FIG. C.4 – Evolution des concentrations des espèces émises en fonction de l'éloignement de la route. Situation du 25 juin 2001. Jeu d'émission II.

Annexe D

Simulation de la formation d'une distribution d'aérosols dans la traînée d'échappement d'un véhicule

Les figures ci-après représentent l'évolution de la distribution en nombre d'aérosols à différente distance dans le panache d'échappement et pour les différentes situations d'études du chapitre 7. Sur chacune de ces figures, on présente les résultats obtenus dans le cas d'une dilution lente à gauche et ceux obtenus dans le cas d'une dilution rapide à droite. Ainsi, on peut estimer visuellement le rôle jouer par la dilution dans la croissance des particules. De haut en bas, l'évolution de la distribution en nombre est présentée respectivement pour une simulation avec le jeu d'émission de référence (sans espèce organique semi-volatile émise), la limite basse du jeu considéré (jeu I.1 pour un trafic faiblement émetteur et jeu II.1 pour un trafic fortement émetteur, voir chapitre 5) et la limite haute du jeu considéré (jeux I.2 et II.2). Ainsi, en comparant les figures de haut en bas, on peut se rendre compte de l'apport pour la croissance des nanoparticules secondaires des espèces organiques semi-volatiles émises sur les diverses situations.

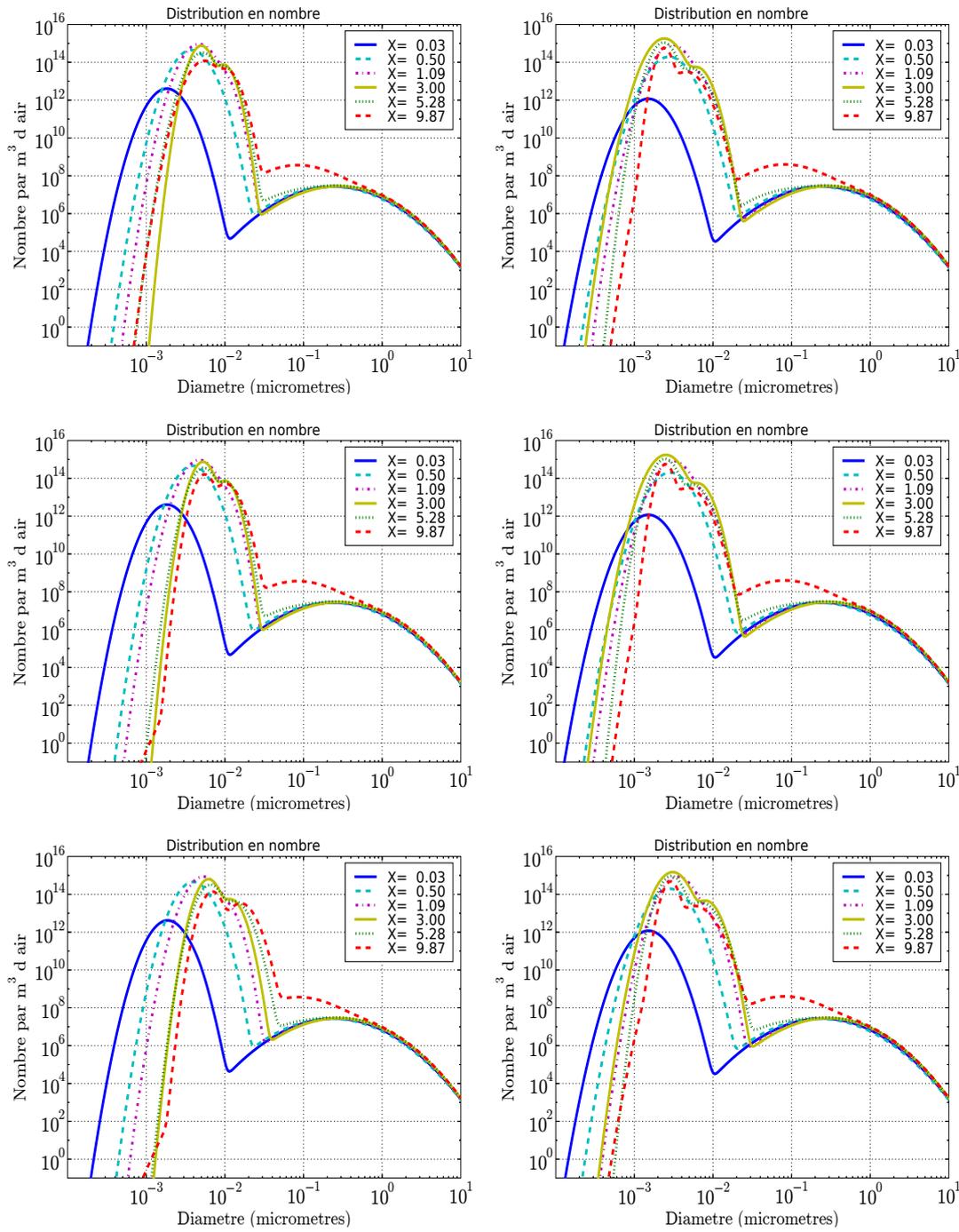


FIG. D.1 – Distribution en nombre à différentes distances du pot en hiver. A gauche, situation de vent faible. A droite, situation de vent fort. De bas en haut respectivement, simulation de référence, avec jeu d'émission I.1 et avec jeu d'émission I.2.

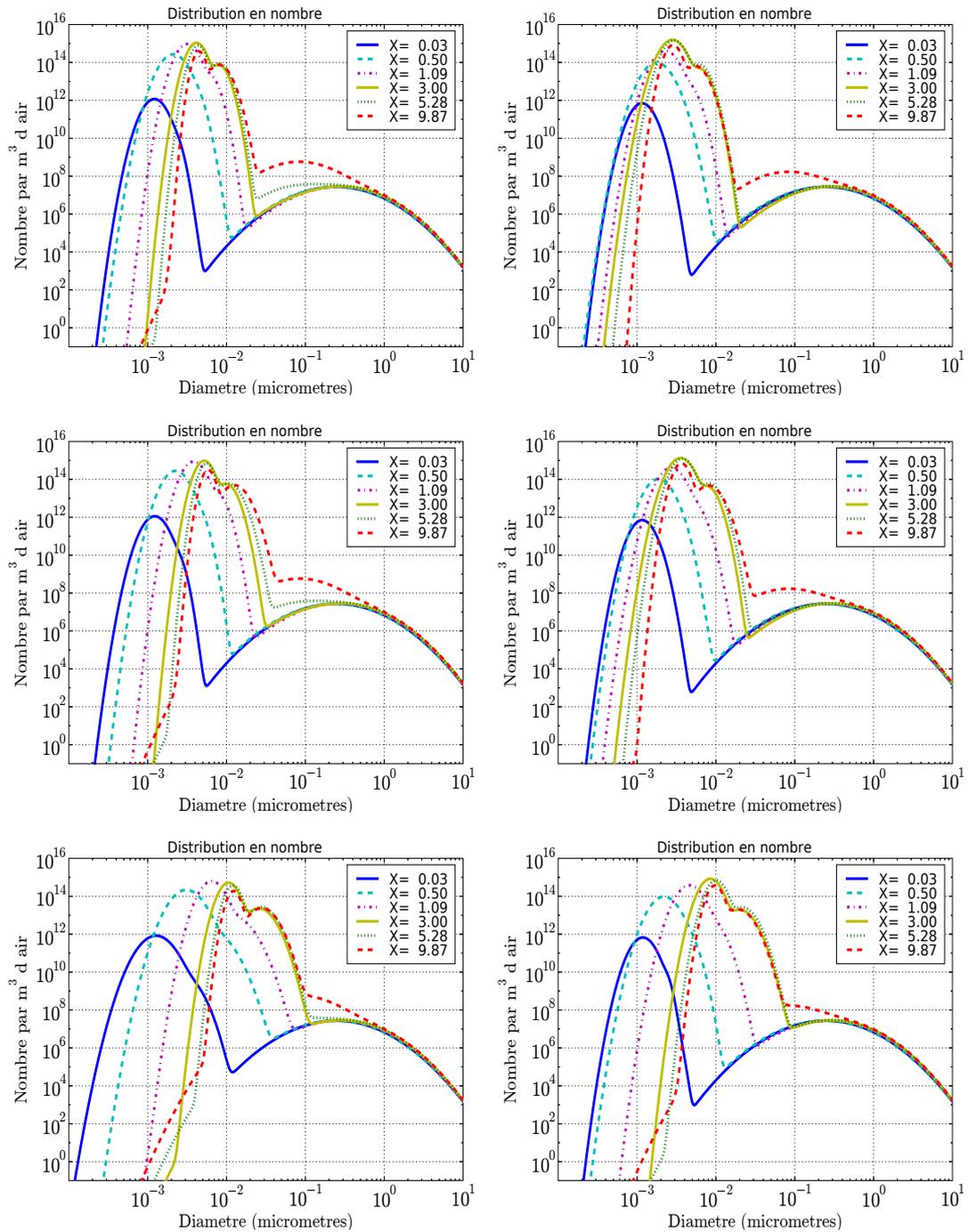


FIG. D.2 – Distribution en nombre à différentes distances du pot en hiver. A gauche, situation de vent faible. A droite, situation de vent fort. De bas en haut respectivement, simulation de référence, avec jeu d'émission II.1 et avec jeu d'émission II.2.

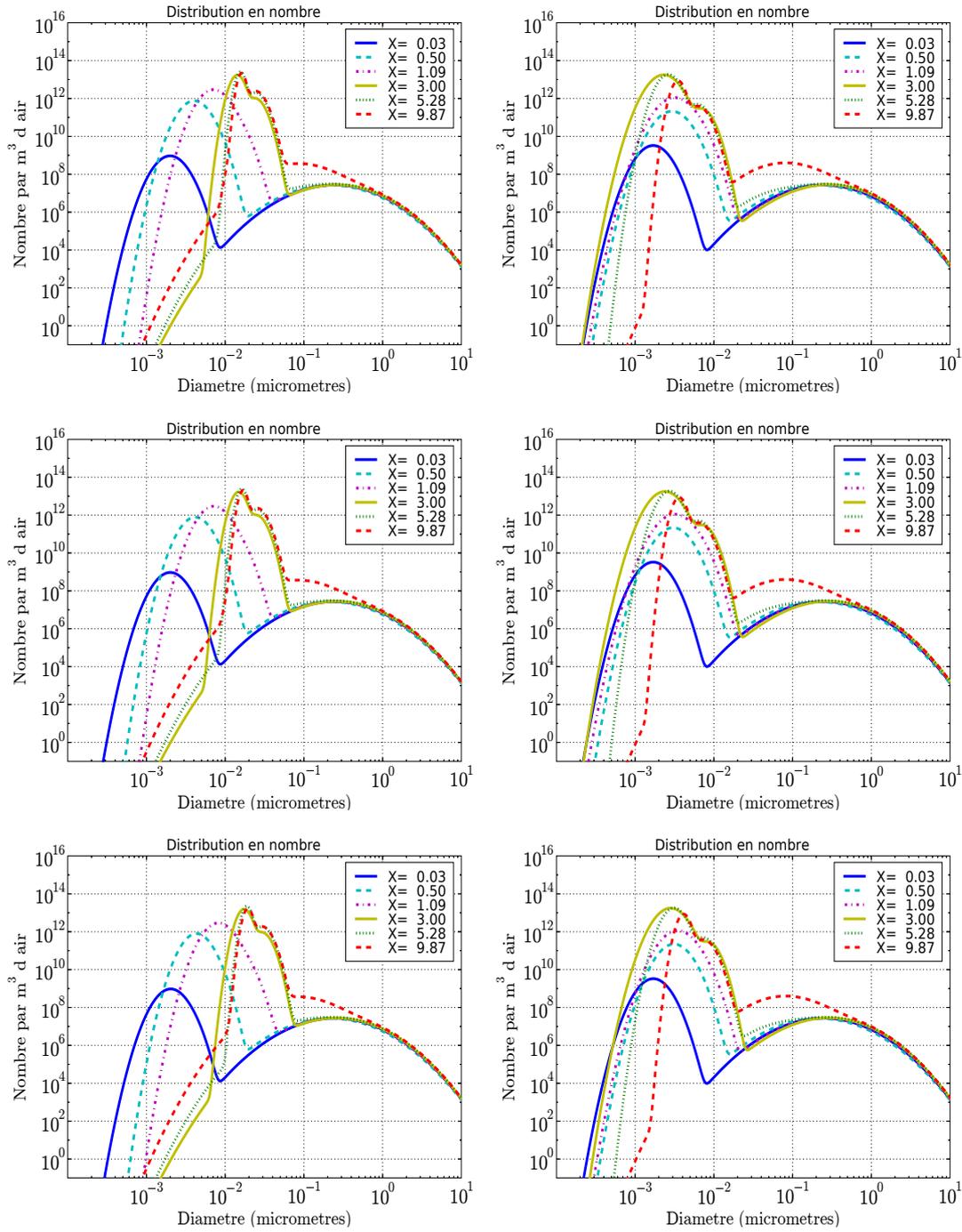


FIG. D.3 – Distribution en nombre à différentes distances du pot en été. A gauche, situation de vent faible. A droite, situation de vent fort. De bas en haut respectivement, simulation de référence, avec jeu d'émission I.1 et avec jeu d'émission I.2.

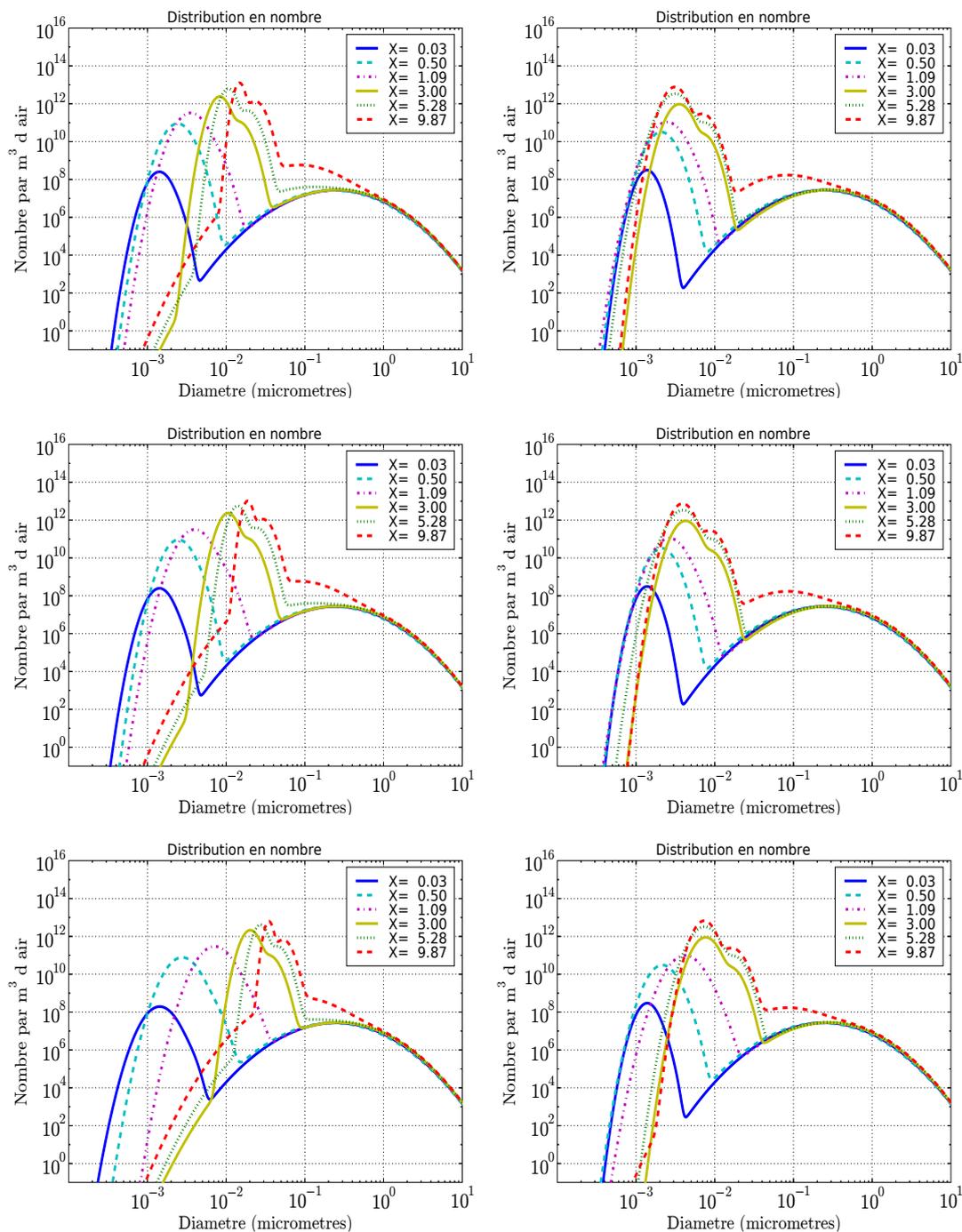


FIG. D.4 – Distribution en nombre à différentes distances du pot en été. A gauche, situation de vent faible. A droite, situation de vent fort. De bas en haut respectivement, simulation de référence, avec jeu d'émission II.1 et avec jeu d'émission II.2.

Les figures D.5, D.6 et D.7 sont des illustrations des champs tridimensionnels de, respectivement, la concentration en nombre, de la concentration en acide sulfurique et de la température obtenus sur les simulations dans le sillage d'échappement d'un véhicule. Ces figures correspondent à l'épisode hivernal, avec une dilution lente et le jeu d'émission II.

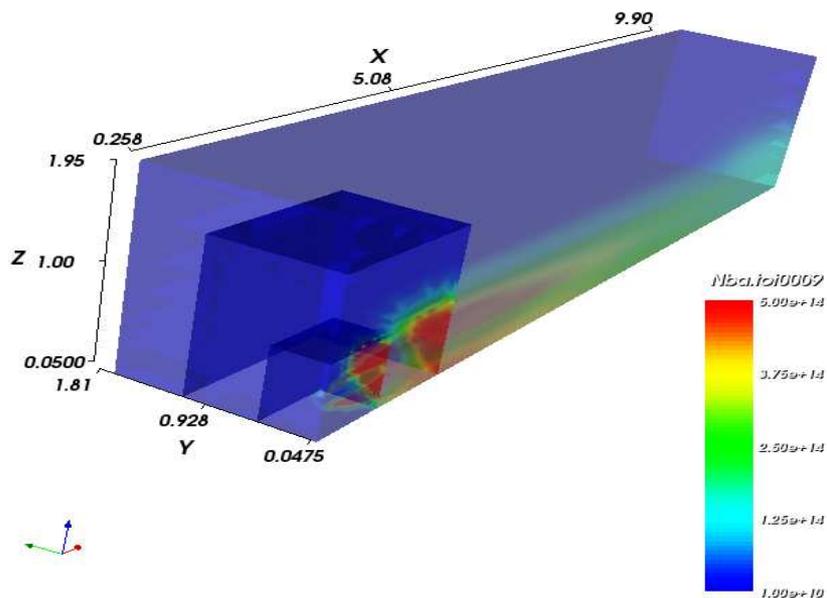


FIG. D.5 – Champ tridimensionnel de la concentration en nombre de particules (en m^{-3}) dans le panache d'échappement. Simulation hivernale avec le jeu d'émission II et une dilution lente.

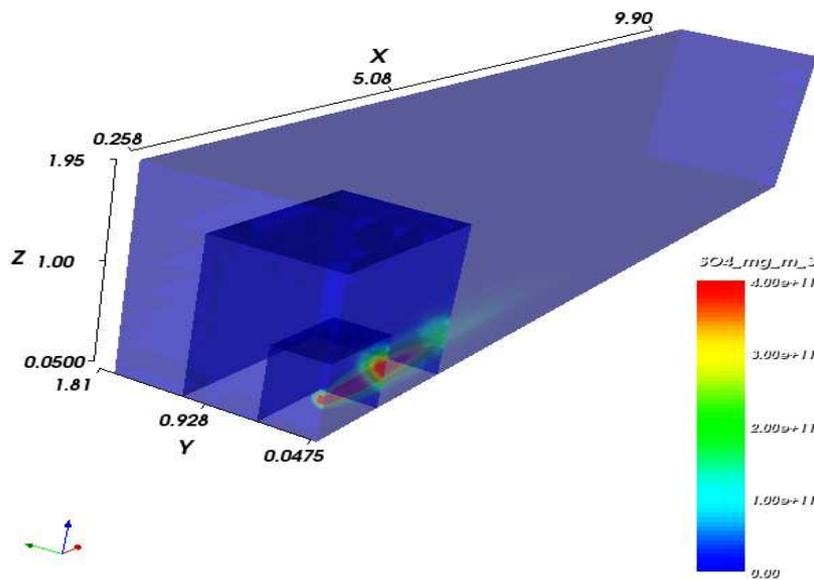


FIG. D.6 – Champ tridimensionnel de la concentration gazeuse en acide sulfurique (en molécules.cm^{-3}) dans le panache d'échappement. Simulation hivernale avec le jeu d'émission II et une dilution lente.

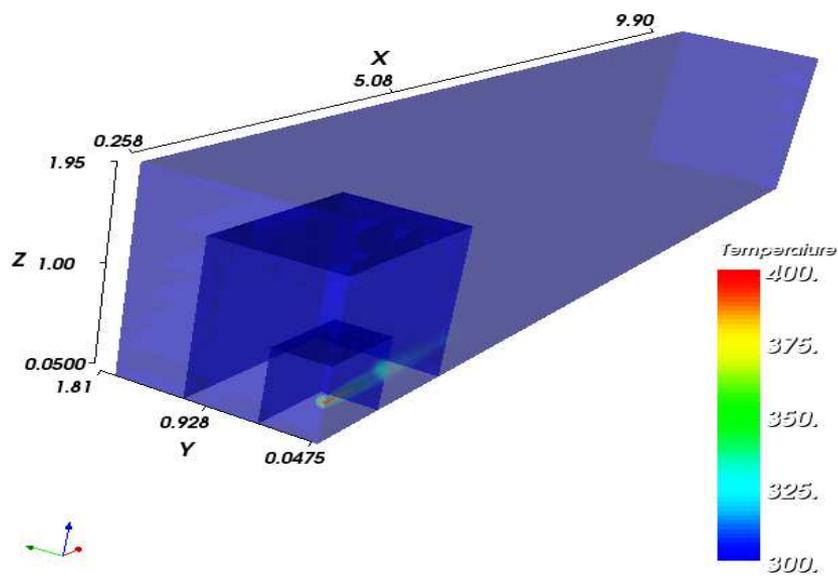


FIG. D.7 – Champ tridimensionnel de la température (en K) dans le panache d'échappement. Simulation hivernale avec le jeu d'émission II et une dilution lente.

Liste des tableaux

5.1	Emissions massiques des différentes espèces pour une émission de 1g de CO ₂ . Source GENEMIS pour les gaz et CITEPA pour les particules. . .	100
5.2	Caractéristiques physiques des espèces organiques	102
5.3	Jeux d'émissions I.1 et I.2.	103
5.4	Jeu d'émission II.1 et II.2.	103
6.1	Sensibilité au ratio d'émission d'acide sulfurique	120
7.1	Données des simulations du rejet d'échappement d'un véhicule pour les jeux d'émissions I et II (voir chapitre 5).	132
7.2	Impact de la coagulation sur le nombre et la taille de particules. Données extraites des simulations hivernales, avec le jeu d'émission I.	146
7.3	Potentiel des espèces organiques semi-volatiles pour la croissance des nanoparticules.	155
8.1	Décroissance de la concentration en nombre, d'après les mesures effectuées dans Zhu et al. [2004], au bord de l'autoroute 405 à Los Angeles. .	163
8.2	Décroissance de la concentration en nombre (dans les modes I et J) avec l'éloignement à la source sur les diverses simulations.	166
8.3	Croissance en taille du mode J par coagulation brownienne en fonction de l'éloignement à la source sur les diverses simulations.	167
B.1	Exemples de valeurs d'émissions pour des véhicules essence	190
B.2	Exemples de valeurs d'émissions pour des véhicules diesel	190

Table des figures

1.1	Le smog de Londres en 1952 (à gauche) et celui de New-York en 1963 (à droite) en photos (voir note de bas de page pour les sources).	10
1.2	Quelques images d'aérosols.	11
1.3	La pollution atmosphérique (source : www.citepa.org).	13
1.4	Impact sanitaire des particules sur le système respiratoire.	15
1.5	Figure extraite de Zhu et al. [2004]. Mesures de la distribution en nombre des particules (en cm^{-3}) à différentes distances de l'autoroute 405 à Los Angeles en été (a) et en hiver (b).	19
1.6	Figure extraite de Zhu et al. [2004]. Mesures de la distribution en nombre des particules (en cm^{-3}) à différentes distances de l'autoroute 710 à Los Angeles en été (a) et en hiver (b).	20
2.1	Processus pilotant la dynamique des aérosols (figure adaptée de Raes et al. [2000]).	30
2.2	Coefficient Kelvin en fonction du diamètre humide des aérosols, à différentes températures pour trois espèces inorganiques (NH_3 , NO_3 et HCl) et une classe d'espèce organique semi-volatile (ARO_1). La densité moyenne de l'aérosol est prise à $1.4 \times 10^{-6} \mu\text{g} \cdot \mu\text{m}^{-3}$	35
2.3	Exemples de discrétisation modale et sectionnelle d'une distribution d'aérosols.	51
2.4	Architecture de développement de MAM et SIREAM.	51
3.1	Représentation schématique de la convention d'Ackermann pour la coagulation intra-mode.	60

3.2	Représentation schématique de la division du mode de nucléation en cas de forte nucléation et coagulation simultanément.	66
3.3	Figures extraites de l'article Sartelet et al. [2006]. Simulations 0D incluant condensation, coagulation et nucléation ternaire de Napari. A gauche, après 1 heure de simulation et à droite après 12 heures. En haut l'algorithme de séparation de modes (<i>splitting scheme</i>) n'est pas activé dans MAM contrairement aux figures du bas.	68
3.4	Somme (au sens somme des moments 2 à 2) du mode de nucléation avec une distribution de même diamètre médian (1 nm). Sur la gauche, avec un nombre total identique (1×10^{14}) et sur la droite avec un nombre total de 1×10^{10} (Somme1 = Mode nucl + Mode1 ; Somme 2 = Mode nucl + Mode2).	75
3.5	Somme du mode de nucléation avec une distribution dont le diamètre médian vaut 5 nm. Sur la gauche, avec un nombre total identique (1×10^{14}) et sur la droite avec un nombre total de 1×10^{10}	75
3.6	Somme du mode de nucléation avec une distribution dont le diamètre médian vaut 10 nm. Sur la gauche, avec un nombre total identique (1×10^{14}) et sur la droite avec un nombre total de 1×10^{10}	75
3.7	Concentrations de fond en particules pour la situation du 11 janvier 2001 (en haut) et pour celle du 25 juin 2001 (en bas).	76
3.8	En haut, diamètre de coupure pour l'algorithme de transfert entre modes égal à $Dm_i + 2\sigma_i$, au milieu $Dm_i + 2.5\sigma_i$ et en bas $Dm_i + 3\sigma_i$. Simulations sur le 11 janvier 2001, nucléation binaire. Distributions à 10 mètres de la route sous le vent.	77
3.9	En haut, diamètre de coupure pour l'algorithme de transfert entre modes égal à $Dm_i + 2\sigma_i$, au milieu $Dm_i + 2.5\sigma_i$ et en bas $Dm_i + 3\sigma_i$. Simulations sur le 25 juin 2001, nucléation ternaire. Distributions à 10 mètres de la route sous le vent.	78
4.1	Possibilité de raffinement local en maillage non structuré à raccord non conforme (à droite).	85
4.2	Exemple d'un maillage non structuré raffiné autour d'une source de pollution.	85
5.1	Image d'une particule de suie diesel (Source : www.mpch-mainz.mpg.de).	96

5.2	Figure extraite de Kittelson et al. [2000]. Distribution en nombre mesurée pour un moteur Cummins de 1988 (old engine) et un moteur de la même famille de 1991 (new engine).	99
6.1	Schéma du domaine pour les simulations en bords de route.	109
6.2	Evolution du nombre (à gauche) et du diamètre (à droite) des modes I (en haut) et J (en bas) en fonction de l'éloignement de la route. Situation du 11 janvier 2001. Jeu d'émission I.	114
6.3	Idem figure 6.2 mais situation du 25 juin 2001.	114
6.4	Impact de la chimie gazeuse sur la distribution d'aérosols. En haut, sur la situation hivernale et en bas sur la situation estivale. A gauche, jeu d'émission I et à droite, jeu d'émission II.	117
6.5	Evolution du nombre (à gauche) et du diamètre (à droite) des modes I (en haut) et J (en bas) en fonction de l'éloignement de la route. Situation du 11 janvier 2001. Jeu d'émission I.	125
6.6	Idem figure 6.5 mais jeu d'émission II.	125
6.7	Idem figure 6.5 mais situation du 25 juin 2001.	126
6.8	Idem figure 6.5 mais situation du 25 juin 2001 et jeu d'émission II. . . .	126
6.9	Sensibilité aux émissions d'espèces organiques semi-volatiles (voir chapitre 5 pour la définition des jeux d'émissions). Evolution des diamètres médians des mode I (à gauche) et J (à droite) en fonction de l'éloignement de la route. Situation du 11 janvier 2001. Jeux d'émission I.1 (en haut) et I.2 (en bas).	127
6.10	Idem figure 6.9 mais jeux d'émission II.1 (en haut) et II.2 (en bas). . . .	127
6.11	Sensibilité aux émissions d'espèces organiques semi-volatiles (voir chapitre 5 pour la définition des jeux d'émissions). Evolution des diamètres médians des mode I (à gauche) et J (à droite) en fonction de l'éloignement de la route. Situation du 25 juin 2001. Jeu d'émission I.1 (en haut) et I.2 (en bas).	128
6.12	Idem figure 6.11 mais jeux d'émission II.1 (en haut) et II.2 (en bas). . . .	128
7.1	Maillage du domaine de rejet d'un pot d'échappement d'un véhicule. . . .	131
7.2	Profils de vent utilisés pour le cas de vent fort et de vent faible respectivement.	133

7.3	Evolution du flux de nucléation en fonction de la concentration en acide sulfurique.	135
7.4	Influence de la paramétrisation de la nucléation sur la situation de vent faible en hiver. Jeu d'émission I. Evolution du nombre de particules (à gauche) et du diamètre médian (à droite) des modes I (en haut) et J (en bas) dans le panache d'échappement.	140
7.5	Idem figure 7.4 mais avec un vent fort.	140
7.6	Influence de la paramétrisation de la nucléation sur la situation de vent faible en été. Jeu d'émission I. Evolution du nombre de particules (à gauche) et du diamètre médian (à droite) des modes I (en haut) et J (en bas) dans le panache d'échappement.	141
7.7	Idem figure 7.6 mais avec un vent fort.	141
7.8	Sensibilité au paramètre d'émission d'acide sulfurique sur la situation de vent faible en hiver. Jeu d'émission I	142
7.9	Idem figure 7.8 mais avec un vent fort.	142
7.10	Sensibilité au paramètre d'émission d'acide sulfurique sur la situation de vent faible en été. Jeu d'émission I	143
7.11	Idem figure 7.10 mais avec un vent fort.	143
7.12	Sensibilité au paramètre d'émission d'acide sulfurique sur la situation de vent faible en hiver. Jeu d'émission II	144
7.13	Idem figure 7.12 mais en été.	144
7.14	Tests de sensibilité sur les émissions de suies. On compare une émission à un diamètre de 20 nm plutôt qu'à 80 nm, et un taux d'émission 5 fois supérieur au taux de référence. Situation hivernale, vent faible et avec le jeu d'émission de référence II.	147
7.15	Jeu d'émission I.1 en hiver. Evolution du diamètre médian des modes I et J dans le panache d'échappement sur la situation de vent faible (en haut) et sur la situation de vent fort (en bas).	156
7.16	Idem figure 7.15 mais jeu d'émission I.2.	156
7.17	Idem figure 7.15 mais jeu d'émission II.1.	157
7.18	Idem figure 7.15 mais jeu d'émission II.2.	157

7.19	Jeu d'émission II.1 en hiver, dilution lente. Evolution des masses totales et de chaque espèce organique émise dans le mode J.	158
7.20	Idem figure 7.19 mais jeu d'émission II.2.	158
7.21	Jeu d'émission I.2 en été. Evolution du diamètre médian des modes I et J dans le panache d'échappement sur la situation de vent faible (en haut) et sur la situation de vent fort (en bas).	159
7.22	Idem figure 7.21 mais jeu d'émission II.2.	159
7.23	Jeu d'émission II.2 en été, dilution lente. Evolution des masses totales et de chaque espèce organique émise dans le mode J.	160
8.1	Maillage du domaine en bordure de route.	162
8.2	Décroissance du nombre total de nanoparticules (mode I + mode J) avec l'éloignement de la source. A gauche, épisode hivernal et à droite, épisode estival.	165
8.3	Evolution du diamètre médian des modes I (à gauche) et J (à droite) en fonction de l'éloignement de la route et avec les jeux d'émission I (référence), I.1 et I.2. Situation hivernale. En haut, une dilution lente, et en bas, dilution rapide.	170
8.4	Idem figure 8.3 mais avec les jeux d'émission II (référence), II.1 et II.2.	170
8.5	Evolution du diamètre médian des modes I (à gauche) et J (à droite) en fonction de l'éloignement de la route et avec les jeux d'émission I (référence), I.1 et I.2. Situation estivale. En haut, une dilution lente, et en bas, dilution rapide.	171
8.6	Idem figure 8.5 mais avec les jeux d'émission II (référence), II.1 et II.2.	171
8.7	Distribution en nombre à différentes distances de la route en hiver. A gauche, situation de vent faible. A droite, situation de vent fort. De bas en haut respectivement, simulation de référence (jeu I), avec jeu d'émission I.1 et avec jeu d'émission I.2.	172
8.8	Distribution en nombre à différentes distances de la route en hiver. A gauche, situation de vent faible. A droite, situation de vent fort. De bas en haut respectivement, simulation de référence (jeuII), avec jeu d'émission II.1 et avec jeu d'émission II.2.	173

8.9	Distribution en nombre à différentes distances de la route en été. A gauche, situation de vent faible. A droite, situation de vent fort. De bas en haut respectivement, simulation de référence (jeu I), avec jeu d'émission I.1 et avec jeu d'émission I.2.	174
8.10	Distribution en nombre à différentes distances de la route en été. A gauche, situation de vent faible. A droite, situation de vent fort. De bas en haut respectivement, simulation de référence (jeuII), avec jeu d'émission II.1 et avec jeu d'émission II.2.	175
9.1	Figure extraite de Grose et al. [2006]. Mesures moyennes réalisées grâce à un SMPS sur un moteur diesel Caterpillar 3176 C-12. Deux types de carburant sont utilisés : l'un avec une teneur en soufre de 50 ppm, et l'autre de 15 ppm. Même avec des teneurs en soufre du carburant relativement faibles, de fortes concentrations en nombre de nanoparticules peuvent être observées.	181
9.2	Simulation de l'impact d'une diminution de la teneur en soufre du carburant dans le trainée d'échappement d'un véhicule avec le code CFD Mercure_Saturne, couplé avec MAM. Situation de vent fort. A gauche, en hiver et à droite, en été.	182
A.1	Tableau de mesures des différents hydrocarbures d'une camionnette américaine sur un cycle de conduite urbain extrait de Schauer et al. [1999].	187
A.2	Résumé des mesures présentées dans le tableau précédent, extrait de Schauer et al. [1999].	188
B.1	Exemple de cycles de conduite différents. Extraits de Joumard et al. [2004].	191
C.1	Evolution des concentrations des espèces émises en fonction de l'éloignement de la route. Situation du 11 janvier 2001. Jeu d'émission I.	194
C.2	Evolution des concentrations des espèces émises en fonction de l'éloignement de la route. Situation du 11 janvier 2001. Jeu d'émission II.	195
C.3	Evolution des concentrations des espèces émises en fonction de l'éloignement de la route. Situation du 25 juin 2001. Jeu d'émission I.	196
C.4	Evolution des concentrations des espèces émises en fonction de l'éloignement de la route. Situation du 25 juin 2001. Jeu d'émission II.	197

D.1	Distribution en nombre à différentes distances du pot en hiver. A gauche, situation de vent faible. A droite, situation de vent fort. De bas en haut respectivement, simulation de référence, avec jeu d'émission I.1 et avec jeu d'émission I.2.	200
D.2	Distribution en nombre à différentes distances du pot en hiver. A gauche, situation de vent faible. A droite, situation de vent fort. De bas en haut respectivement, simulation de référence, avec jeu d'émission II.1 et avec jeu d'émission II.2.	201
D.3	Distribution en nombre à différentes distances du pot en été. A gauche, situation de vent faible. A droite, situation de vent fort. De bas en haut respectivement, simulation de référence, avec jeu d'émission I.1 et avec jeu d'émission I.2.	202
D.4	Distribution en nombre à différentes distances du pot en été. A gauche, situation de vent faible. A droite, situation de vent fort. De bas en haut respectivement, simulation de référence, avec jeu d'émission II.1 et avec jeu d'émission II.2.	203
D.5	Champ tridimensionnel de la concentration en nombre de particules (en m^{-3}) dans le panache d'échappement. Simulation hivernale avec le jeu d'émission II et une dilution lente.	205
D.6	Champ tridimensionnel de la concentration gazeuse en acide sulfurique (en molécules. cm^{-3}) dans le panache d'échappement. Simulation hivernale avec le jeu d'émission II et une dilution lente.	205
D.7	Champ tridimensionnel de la température (en K) dans le panache d'échappement. Simulation hivernale avec le jeu d'émission II et une dilution lente.	206

Bibliographie

- I.J. Ackermann and al. Modal aerosol dynamics model for europe : development and first applications. *Atmospheric Environment*, 32 :2981–2999, 1998.
- F. Archambeau, N. Mechtoua, and M. Sakiz. Code_saturne : A finite volume code for the computation of turbulent incompressible flows - industrial applications. *International Journal of Finite Volumes*, 2003.
- F. Arnold, L. Pirjola, H. Aufmhoff, T. Schuck, T. Lahde, and K. Hameri. First gaseous sulfuric acid measurements in automobile exhaust : Implications for volatile nanoparticle formation. *Atmospheric Environment*, 38, 2006.
- S. Arya. *Air pollution meteorology and dispersion*. Oxford University Press, 1999.
- F.S. Binkowski and S.J. Roselle. Models-3 community multiscale air quality (cmaq) model aerosol component. 1. model description. *Journal of Geophysical Research*, 108, 2003.
- J. Boutahar. *Méthodes de réduction et de propagation d'incertitudes : application à un modèle de chimie-transport pour la modélisation et la simulation des impacts*. PhD thesis, ENPC, 2004.
- E. Bouzereau. *Représentation des nuages chauds dans le modèle météorologique Mercure : Applications aux panaches d'aéroréfrigérants et aux précipitations orographiques*. PhD thesis, Université Paris VI, 2004.
- T. Chan, G. Dong, C. Cheung, C. Leung, C. Wong, and W. Hung. Monte carlo simulation of nitrogen oxides dispersion from a vehicular exhaust plume and its sensitivity analysis. *Atmospheric environment*, 35 :6117–6127, 2001.
- U. Corsmeier, D. Imhof, M. Kohler, J. Kuhlwein, R. Kurtenbach, M. Petra, E. Rosenbohm, B. Vogel, and U. Vogt. Comparison of measured and model-calculated real-world traffic emissions. *Atmospheric Environment*, 39 :5760–5775, 2005.
- B. Dahneke. *Simple Kinetic Theory of Brownian Diffusion in Vapors and Aerosols (in Theory of Dispersed Multiphase Flow)*. Meyer, R.E. Academic Press, 1983.

- E. Debry. *Modélisation et simulation numérique de la dispersion des aérosols atmosphériques*. PhD thesis, ENPC, 2004.
- E. Debry and B. Sportisse. Reduction of the condensation/evaporation dynamics for atmospheric aerosols : theoretical and numerical investigation of hybrids methods. *Journal of Aerosol Science*, 378 :950–966, 2006.
- E. Demaël and B. Carissimo. A comparison between eulerian cfd and gaussian plume models on prairie grass dispersion experiment. *à paraître dans J. Appl. Meteorol.*, 2006.
- R.V. Dingenen and al. A european aerosol phenomenology - 1 : physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in europe. *Atmospheric Environment*, 38 :2561–2577, 2004.
- N.A. Fuchs. *Mechanics of Aerosols*. Pergamon,N.Y., 1964.
- GENEMIS. *GENEMIS (generation and evaluation of emission data) - Annual report 1999*. EUROTRAC-2, 1999.
- L. Gidhagen, C. Johansson, J. Strom, A. Kristensson, E. Swietlicki, L. Pirjola, and H.-C. Hansson. Model simulation of ultrafine particles inside a road tunnel. *Atmospheric Environment*, 37 :2023–2036, 2003.
- L. Gidhagen, C. Johansson, J. Langner, and G. Olivares. Simulation of nox and ultrafine particles in a street canyon in stockholm, sweden. *Atmospheric Environment*, 38 : 2029–2044, 2004.
- R. Griffin, D. Dabdub, M. Kleeman, M. Fraser, G. Cass, and J. Seinfeld. Secondary organic aerosol 3. urban/regional scale model of size- and composition-resolved aerosols. *Journal of Geophysical Research*, 107, 2002a.
- R. Griffin, D. Dabdub, and J. Seinfeld. Secondary organic aerosol 1. atmospheric chemical mechanism for production of molecular constituents. *Journal of Geophysical Research*, 107, 2002b.
- M. Grose, H. Sakurai, J. Savstrom, M. Stolzenburg, W. Watts, C. Morgan, I. Murray, M. Twigg, D. Kittelson, and P. Mc Murry. Chemical and physical properties of ultrafine diesel exhaust particles sampled downstream of a catalytic trap. *Environmental Science and Technology*, 40 :5502–5507, 2006.
- T. Held, D.P.Y. Chang, and D.A. Niemeier. Ucd 2001 : an improved model to simulate pollutant dispersion from roadways. *Atmospheric Environment*, 37 :5325–5336, 2003.
- D. Imhof and al. Vertical distribution of aerosol particles and nox close to a motorway. *Atmospheric Environment*, 39 :5710–5721, 2005.

- M.Z. Jacobson and J.H. Seinfeld. Evolution of nanoparticle size and mixing state near the point of emission. *Atmospheric Environment*, 38 :1839–1850, 2004.
- M.Z. Jacobson, D.B. Kittelson, and W.F. Watts. Enhanced coagulation due to evaporation and its effect on nanoparticule evolution. *Environmental Science and Technology*, 39 :9486–9492, 2005.
- A. Jaecker-Voirol, X. Montagne, P. Mirabel, and T.X. Nguyen Thi. Modelling particle formation : An helpful tool to interpret measurement results. *Environment & Transports - Actes INRETS*, 107 :223–230, 2006.
- European Commission Joint Research Center. *A european aerosol phenomenology*. European Commission, 2003.
- R. Jourard, J.M. André, I. Caplain, L. Paturel, F. Cazier, A. Mercier, E. Combet, O. Devos, H. Nouali, R. Vidon, P. Tassel, P. Perret, S. Lacour, M. Hugot, and J.C. Dechaux. *Campagne de mesure des émissions unitaires de polluants non réglementés des véhicules particuliers*. Rapport n LTE 0408 - INRETS, 2004.
- D.L. Kim, M. Gautam, and D. Gera. Modeling nucleation and coagulation modes in the formation of particulate matter inside a turbulent exhaust plume of a diesel engine. *Journal of Colloid and Interface Science*, 249 :96–103, 2002a.
- D.L. Kim, M. Gautam, and D. Gera. Parametric studies on the formation of diesel particulate matter via nucleation and coagulation modes. *Aerosol Science*, 33 :1609–1621, 2002b.
- D. Kittelson, J. Johnson, W. Watts, Q. Wei, M. Drayton, D. Paulsen, and N. Bukowiecki. *Diesel aerosol sampling in the atmosphere*. SAE Technical paper series - 2000-01-2212, 2000.
- D. Kittelson, W. Watts, and J.P. Johnson. On-road and laboratory evaluation of combustion aerosols - part i : Summary of diesel engine results. *Journal of Aerosol Science*, 37 :913–930, 2006.
- M. Kulmala, A. laaksonen, and L.Pirjola. Parameterizations for sulfuric acid/water nucleation rates. *Journal of Geophysical Research*, 103(D7) :8301–8307, 1998.
- S. Lacour. *Modèle eulérien de la dispersion réactive de gaz et de particules en champ proche*. Report CERE, 2005.
- S. Lacour, H. Schmidtt-Foudhil, and B. Carissimo. Numerical simulations of pollutant dispersion in an idealized urban area, for different meteorological conditions. *soumis à Atmospheric Environment*, 2006.
- M. Lemmetty, L. Pirjola, J.M Makela, T. Ronkko, and J. Keskinen. Computation of maximum rate of water-sulfuric acid nucleation in diesel exhaust. *Journal of Aerosol Science*, 37 :1596–1604, 2006.

- V. Mallet. *Estimation de l'incertitude et prévision d'ensemble avec un modèle de chimie-transport*. PhD thesis, ENPC, 2005.
- M. Milliez. *Modélisation micro-météorologique en milieu urbain : dispersion des polluants et prise en compte des effets radiatifs*. PhD thesis, ENPC, 2006.
- M. Milliez and B. Carissimo. Numerical simulations of pollutant dispersion in an idealized urban area, for different meteorological conditions. *à paraître dans Boundary-Layer Meteorol.*, 2006.
- I. Napari, M. Noppel, H. Vehkamäki, and M. Kulmala. An improved model for ternary nucleation of sulfuric acid-ammonia-water. *Journal of chemical physics*, 116 :4221–4227, 2002.
- A. Nenes, S.N. Pandis, and C. Pilinis. Isorropia : A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols. *Aquatic Geochemistry*, 4 : 123–152, 1998.
- T.X. Thi Nguyen. *Etude physico-chimique de la formation et de l'évolution des particules dans la ligne d'échappement des véhicules : modélisation et expérimentation*. PhD thesis, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2005.
- W. Ott. A physical explanation of the lognormality of pollutant concentrations. *Journal Air Waste Management Association*, 40 :1378–1383, 1990.
- C. Pilinis, K.P. Capaldo, A. Nenes, and S.N. Pandis. Madm – a new multicomponent aerosol dynamics model. *Aerosol Science and Technology*, 32 :482–502, 2000.
- M. Pohjola, L. Pirjola, J. Kukkonen, and M. Kulmala. Modelling of the influence of aerosol processes for the dispersion of vehicular exhaust plumes in street environment. *Atmospheric Environment*, 37 :339–351, 2003.
- W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky, and W.T. Vetterling. *Numerical Recipes in Fortran 77 : The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 2001.
- Primequal-Predit. *Quels sont les facteurs influençant les émissions des véhicules ?* La documentation française, 2002.
- Primequal-Predit. *Pollution par les particules atmosphériques : état des connaissances et perspectives de recherche*. La documentation française, 2005.
- B.K. Pun, R.J. Griffin, C. Seigneur, and J.H. Seinfeld. Secondary organic aerosol. 2. thermodynamic model for gas/particle partitioning of molecular constituents. *Journal of Geophysical Research*, 107, 2002.
- F. Raes, R.V. Dingenen, E. Vignati, J. Wilson, J.P. Putaud, J.H. Seinfeld, and P. Adams. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric environment*, 34 :4215–4240, 2000.

- A.L. Robinson, S.N. Pandis, E. Lipsky, C. Stanier, N. Anderson, S. Takahama, and S. Rees. *Sampling, analysis, and properties of primary PM-2.5 : Application to coal-fired utility boilers*. Final Technical Report, Carnegie Mellon University, 2003.
- E. Rosenbohm and al. Particulate size distributions and mass measured at a motorway during the bab ii campaign. *Atmospheric Environment*, 39 :5696–5709, 2005.
- K. Sartelet, H. Hayami, B. Albriet, and B. Sportisse. Development and preliminary validation of a new modal aerosol model for tropospheric chemistry : Mam. *Aerosol Science and Technology*, 40 :118–127, 2006.
- J. Schauer, M. Kleeman, and G. Cass and B. Simoneit. Measurement of emission from air pollution sources. 2. c_1 through c_{30} organic compounds from medium duty diesel trucks. *Environmental Science & Technology*, 33 :1578–1587, 1999.
- J. Schauer, M. Kleeman, and G. Cass and B. Simoneit. Measurement of emission from air pollution sources. 5. c_1 - c_{32} organic compounds from gasoline-powered motor vehicles. *Environmental Science & Technology*, 36 :1161–1180, 2002.
- B. Schell, I.J. Ackermann, H. Hass, F.S. Binkowski, and A. ebel. Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model system. *Journal of Geophysical Research*, 106 :28,275–28,293, 2001.
- J. Seinfeld and S. Pandis. *Atmospheric chemistry and physics : From air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- W. Stockwell, F. Kirchner, M. Kuhn, and S. Seefeld. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *Journal of Geophysical Research*, 102 :25,847–25,879, 1997.
- P.J. Sturm and al. Roadside measurements of particulate matter size distribution. *Atmospheric Environment*, 37 :5273–5281, 2003.
- F. Troude. *Simulation de situations météorologiques propices à des épisodes de pollution sur Paris pendant la campagne ECLAP*. PhD thesis, Université de Clermont-Ferrand, 1999.
- H. Vehkamäki, M. Kulmala, I. Napari, K.E.J. Lehtinen, C. Timmreck, M. Noppel, and A. Laaksonen. An improved parameterization for sulfuric acid-water nucleation rates for tropospheric and stratospheric conditions. *Journal of Geophysical Research*, 107 (D22) :4622, 2002.
- H. Vehkamäki, M. Kulmala, and K.E.J. Lehtinen. Modelling binary homogeneous nucleation of water-sulfuric acid vapours : Parameterizations for high temperature emissions. *Environmental Science & Technology*, 37 :3392–3398, 2003.

- K.M. Zhang and A.S. Wexler. A hypothesis for growth of fresh atmospheric nuclei. *Journal of Geophysical Research*, 107, 2002.
- K.M. Zhang and A.S. Wexler. Evolution of particle number distribution near roadways-part i : analysis of aerosol dynamics and its implications for engine emission measurement. *Atmospheric Environment*, 38 :6643–6653, 2004.
- K.M. Zhang, A.S. Wexler, Y. Zhu, W. Hinds, and C. Sioutas. Evolution of particle number distribution near roadways-part ii : the road-to-ambient process. *Atmospheric Environment*, 38 :6655–6665, 2004.
- Y. Zhu, W.C. Hinds, S. Kim, S. Shen, and C. Sioutas. Study of ultrafine particles near a major highway with heavy-duty diesel traffic. *Atmospheric Environment*, 36 : 4323–4335, 2002.
- Y. Zhu, W.C. Hinds, S. Shen, and C. Sioutas. Seasonal and spatial trends in fine particulate matter. seasonal trends of concentration and size distribution of ultrafine particles near major highways in los angeles. *Aerosol Science and Technology*, 38 : 5–13, 2004.