

Corrigé type

Caractérisation et traitement de la pollution gazeuse

Niveau : M2EFA

Date de l'examen : 20/01/2026

Durée : 1h30min

Partie I : Choisissez la bonne réponse (9pts)

1. **Quel est l'effet le plus direct des particules fines sur la santé humaine ?**
 - a. Elles bloquent uniquement les rayons ultraviolets et protègent la peau des cancers.
 - b. Elles provoquent surtout des brûlures visibles et immédiates sur la peau et les yeux.
 - c. Elles renforcent le système immunitaire et réduisent les allergies.
 - d. Elles pénètrent profondément dans les poumons et augmentent les risques de maladies cardiovasculaires et respiratoires. ✓
2. **Dans la formation de O_3 troposphérique en milieu urbain, quelle affirmation décrit le mieux le régime de production en fonction des concentrations de NO_x et de COV ?**
 - a. L'ozone troposphérique est uniquement d'origine stratosphérique et ne dépend pas des COV anthropiques.
 - b. La production d'ozone dépend non linéairement de NO_x et des COV, avec des régimes limités tantôt par les COV, tantôt par les NO_x . ✓
 - c. La production d'ozone augmente toujours avec NO_x et est indépendante des COV.
 - d. La présence de NO détruit systématiquement l'ozone et ne peut jamais contribuer à sa formation.
3. **Dans un épisode de smog photochimique estival en milieu urbain, quel ensemble de conditions favorise le plus la formation d'ozone troposphérique O_3 ?**
 - a. Faibles émissions de COV, fortes émissions de NO_x , ciel couvert et vents forts
 - b. Forte humidité, pluie continue et faible rayonnement solaire
 - c. Niveaux élevés de SO_2 uniquement, indépendamment des COV et du rayonnement
 - d. Forts niveaux de COV réactifs et de NO_x , en présence d'un fort ensoleillement et de vents faibles ✓
4. **Quel indicateur est le plus pertinent pour évaluer l'exposition chronique de la population urbaine aux particules fines ?**
 - a. La concentration horaire maximale des particules fines lors d'un épisode extrême
 - b. Le nombre de jours de dépassement d'un seuil journalier de O_3
 - c. La moyenne annuelle des particules fines sur la zone urbaine ✓
 - d. La concentration de particules ultrafines $<0,1 \mu m$ pendant une seule journée
5. **Dans une ville urbaine, quel mécanisme explique principalement l'augmentation des concentrations d'ozone troposphérique en aval de la ville par rapport au centre-ville, en conditions estivales ensoleillées ?**
 - a. L'absorption directe du rayonnement solaire par le dioxyde de soufre
 - b. La formation photochimique d'ozone à partir des précurseurs NO_x et COV transportés ✓
 - c. La destruction d'ozone par les oxydes d'azote émis en ville
 - d. La sédimentation gravitationnelle accrue des particules en aval de la ville
6. **Dans l'évaluation d'un modèle de qualité de l'air pour un site urbain de fond, quelle stratégie est la plus appropriée pour identifier un biais systématique dans la représentation de l'ozone troposphérique ?**
 - a. Analyser des statistiques sur une longue période (biais moyen, RMSE, corrélation) en utilisant une série temporelle continue ✓
 - b. Comparer seulement les concentrations de nuit pour éviter l'influence de la photochimie diurne
 - c. Se focaliser sur un seul épisode extrême afin de tester la capacité du modèle à reproduire les pics

d. Comparer uniquement la concentration maximale d'ozone sur un jour représentatif entre modèle et observations

Partie II (11pts)

Réponse 1 (4pts)

Le choix entre prélèvement par lavage en bulleurs et piégeage sur adsorbants solides pour l'analyse par chromatographie ionique des émissions pétrochimiques dépend des propriétés physico-chimiques des polluants gazeux, comme la solubilité, la volatilité et la réactivité. Ces contraintes guident une sélection adaptée pour une caractérisation fine des mélanges complexes, typiques des procédés pétrochimiques impliquant gaz acides et ions inorganiques. Le document joint met en évidence comment ces propriétés conditionnent les méthodes d'échantillonnage dynamique.

Solubilité

Les gaz à haute solubilité dans l'eau ou solutions absorbantes, tels que SO_2 , NO_2 (après oxydation), HCl , HF ou NH_3 , privilégient le lavage en bulleurs pour une capture efficace par absorption. Cette méthode dissout les polluants solubles dans des solutions réactives ou neutres, facilitant leur analyse ionique post-prélèvement. Pour les composés peu solubles, les adsorbants solides évitent les pertes par non-absorption.

Volatilité

Les polluants très volatils ou COV organiques (comme BTEX) sont mieux piégés sur sorbants solides (charbon actif, Tenax), car le lavage en bulleurs risque des pertes par évaporation lors du passage gazeux. Dans les émissions pétrochimiques complexes, cette haute volatilité rend les tubes adsorbants préférables pour conserver l'intégrité avant désorption et analyse, contrairement aux gaz peu volatils mieux adaptés aux bulleurs.

Réactivité

La réactivité élevée des gaz acides ou réactifs favorise les bulleurs avec solutions spécifiques pour piéger et stabiliser les espèces (ex. : oxydes de soufre/azote), minimisant les réactions indésirables en phase gazeuse. Les adsorbants solides conviennent aux composés moins réactifs ou organiques, évitant une adsorption chimique non désirée qui compliquerait la désorption pour chromatographie ionique. Dans les matrices pétrochimiques, un séquençage (filtres puis adsorbants/laveurs) optimise la séparation.

Application aux émissions pétrochimiques

Pour une caractérisation fine par chromatographie ionique, les bulleurs excellent pour les anions/cations solubles des gaz inorganiques acides prédominants en pétrochimie, tandis que les adsorbants ciblent les traces organiques ou peu solubles. Le document recommande un prélèvement dynamique combiné (filtres, cartouches, laveurs) pour missions complexes, assurant représentativité et conformité aux normes analytiques.

Réponse 2 (3pts)

Les dépôts acides se forment par incorporation multiphasique de gaz acides (SO_2 , NO_x), d'aérosols et d'acides dans les gouttelettes nuageuses, puis par capture lors de la chute des gouttes pluviales, abaissant le pH sous 5,6. L'agriculture domine les sources avec 35% via l'ammoniac (NH_3), malgré son caractère alcalin qui atténue paradoxalement l'acidité gazeuse dominante des NO_x et SO_2 issus des transports (26%) et de l'industrie.

Mécanisme multiphasique

Les gaz comme SO_2 s'oxydent en SO_3 puis H_2SO_4 en phase gazeuse ou aqueuse, tandis que NO_x forment HNO_3 ; ces espèces solubles et aérosols acides (sulfates, nitrates) servent de noyaux de condensation lors de la formation des gouttelettes nuageuses par activation des particules en suspension avec vapeur d'eau. Dans les gouttelettes (phase liquide), des réactions chimiques multiphasiques (gaz-liquide-solide) accélèrent l'acidification, avec auto-limitation par baisse de pH freinant l'oxydation. Les gouttes pluviales descendantes captent ensuite gaz et aérosols résiduels par diffusion et impaction, concentrant les acides et diminuant le pH des précipitations sous 5,6 (pluie acide).

Hierarchie des sources

L'agriculture arrive première (35%) via NH_3 issu des engrais et élevage, formant des aérosols ammonium (sulfate/nitrate d'ammonium). Les transports suivent (26%), surtout urbains via NO_x de combustion ; centrales électriques et industrie (émanations SO_2 , chimie) complètent, avec SO_2 à 60% et NO_x à 30% des acides. Globalement, agriculture > transports > industrie/énergie, NH_3 anthropique dominant en Europe (94% agricole).

Paradoxe de l'ammoniac

NH_3 alcalin neutralise partiellement les acides gazeux (H_2SO_4 , HNO_3) en formant des sels neutres comme $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou NH_4NO_3 , atténuant l'acidité immédiate des dépôts. Paradoxalement, ces aérosols NH_4^+ augmentent les noyaux de nuages, favorisant précipitations acides et acidification à long terme des sols par dépôt d'azote. Ainsi, malgré neutralisation gazeuse, NH_3 contribue à 35% des dépôts acides, amplifiant les impacts malgré sa basicité.

Réponse 3 (4pts)

Les processus photochimiques de l'ozone troposphérique polluant diffèrent selon les régimes atmosphériques, avec le NO_2 comme pivot central dans le cycle de production malgré sa consommation. Dans les zones non polluées, la formation est limitée par les NO_x , tandis qu'en zones urbaines, elle est limitée par les COV. En air industrialisé, cela pose des défis pour la qualité de l'air en raison de la non-linéarité des réactions.

Formation photochimique

L'ozone troposphérique (O_3) se forme par photolyse du NO_2 sous l'effet des UV : $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$, suivie de $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$, où M est une molécule tierce comme N_2 . Le NO recycle le NO_2 via $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$, mais les peroxy-radicaux (HO_2 , RO_2) issus de l'oxydation des COV et CO convertissent NO en NO_2 sans consommer O_3 : $\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{RO} + \text{NO}_2$. Ce cycle rend le NO_2 pivotale, car sa photolyse initie la production nette d' O_3 malgré sa consommation cyclique.

Régime non pollué

Dans les environnements non pollués, le régime est NO_x -limité : la production d' O_3 dépend principalement des NO_x , car les COV sont abondants. Réduire les NO_x diminue efficacement l' O_3 , avec une production croissante quand les NO_x augmentent jusqu'à des niveaux intermédiaires. Les flux stratosphériques contribuent aussi, mais la photochimie locale domine en présence de radicaux.

Régime urbain

En zones urbaines, le régime est COV-limité : hauts NO_x titrent l' O_3 via NO proche des sources ($\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$), rendant la formation sensible aux COV. Réduire les NO_x peut paradoxalement augmenter l' O_3 en favorisant le régime NO_x -limité downwind, tandis que contrôler les COV est plus efficace localement. Les émissions de trafic et solvants accélèrent la conversion NO vers NO_2 .

Implications air industrialisé

Dans l'air industrialisé, les émissions élevées de NO_x (combustion) et COV (industries chimiques) maintiennent un régime COV-limité, où le NO_2 agit comme pivot mais son excès cause titration et formation d'aérosols/acides. La consommation cyclique du NO_2 complique les stratégies : réduire NO_x seul risque d'augmenter O_3 , nécessitant un contrôle conjoint NO_x -COV pour éviter le "piège de titration".