

Titre : Chimie atmosphérique expérimentale

Porteur du projet : Bruno Jourdain / Stéphan Houdier (LGGE)

Résumé d'une dizaine de lignes :

Le projet proposé visait à renforcer la synergie et la complémentarité qui existait entre deux unités d'enseignement de la chimie atmosphérique, l'une théorique, l'autre à visée d'application expérimentale, qui étaient jusqu'ici dispensées en M1 STE. Autour d'une thématique centrale, préalablement étudiée en cours et dédiée à la compréhension des processus chimiques qui sont à l'origine des pics de pollution que connaissent aujourd'hui nos centres urbains, nous nous proposons de renforcer les moyens du module d'application de façon à permettre une approche expérimentale globale des différents facteurs intervenant dans l'établissement de ces épisodes de pollution. C'est en ce sens que nous avons proposé dans cet AO l'acquisition de différents instruments permettant de réaliser l'objectif pédagogique décrit ci-dessus.

L'instrumentation demandée était de pointe, conforme aux attentes du secteur professionnel. Le thème abordé est également en prise directe avec des sujets de société et des problématiques environnementales contemporaines : cycle photochimique fondamental conduisant à la production d'ozone - polluant atmosphérique majeur - et de radicaux libres.

Montant accordé :

- 35 000 € en 2012
(2 tranches : première tranche en juillet 2012 à hauteur de 5 000 € pour permettre les opérations de jouvence du matériel existant, puis seconde attribution de 30 000 € supplémentaires fin octobre 2012 pour l'achat des équipements nécessaires à la mise en place du nouveau format de la formation proposée)
- 4 400 € en 2015 (jouvence de matériel)

Détail de l'utilisation du budget accordé :

- 2012 : premier versement de 5 000 € :

Consommable pour jouvence du matériel existant pour les TP de chimie atmosphérique (pompes, compteurs volumétriques, tuyaux, raccords, verrerie, pipettes...)

- 2012 : second versement de 30 000 € :

- Analyseur d'ozone Thermo Environnement 49i et accessoires (8 120 €)
- Analyseur d'oxydes d'azote Thermo Environnement 42i et accessoires (10 160 €)
- Fluorimètre Jenway Model 6270 et accessoires (6 466 €)
- Consommables et produits chimiques pour mise en place de la nouvelle manip peroxydes (3 666 €)
- Caisses pour rangement et transport des équipements (1 379 €)
- Réalisation d'un support de communication (Poster A0) utilisé en TP pour faire le lien entre les paramètres mesurés expérimentalement et les notions vues en cours (37 €)
- La somme résiduelle (172 €) a été utilisée pour acquérir du matériel consommable de laboratoire complémentaire (verrerie).

- 2015 : versement de 4 400 € :

Consommable pour jouvence du matériel existant pour les TP de chimie atmosphérique après 3 années de fonctionnement (pompes, flacons de prélèvement en verre, petit matériel de laboratoire...)

Court bilan des actions entreprises :

Tout d'abord, les deux modules à visées théoriques et pratiques cités plus haut ont été fusionnés en un module unique de 6 ECTS (PSTE4240 devenu depuis PSTE4234) qui associe désormais cours/TD/TP. Stéphan Houdier, responsable du cours et des TDs, a, dans un premier temps, adapté ses enseignements théoriques et dirigés pour les recentrer sur les thématiques « pollution urbaine » étudiées lors de la phase pratique. Les travaux pratiques de chimie atmosphérique ont été effectués sous forme de 4 journées entières consécutives. Les étudiants ont été séparés en deux groupes qui ont effectué ces TP lors de deux semaines de mars et avril. Ce choix de dédoubler la partie pratique a été rendu indispensable pour limiter chaque groupe de travail à 3 étudiants. Au total 24 étudiants se sont inscrits au module PSTE4240 en 2013, 24 en 2014, 23 en 2015, 20 en 2016, 14 en 2017. On notera que le module de Chimie Atmosphérique (cours/TD) qui prévalait avant la fusion des deux modules accueillait, ces dernières années entre 10 et 15 étudiants, le module pratique n'ayant pas été ouvert en 2011 et 2012 en raison d'effectifs trop limités.

Durant ces 4 journées consécutives, chaque groupe d'étudiants a eu la responsabilité de la réalisation de la mesure, depuis l'échantillonnage jusqu'à l'analyse, d'un composé (ou famille de composés) intervenant dans le système très complexe de pollution photochimique urbaine (*figure 1*) : mesure de l'ozone, du dioxyde d'azote, des aldéhydes et des peroxydes (nouvelle manip financée dans le cadre de ce projet).

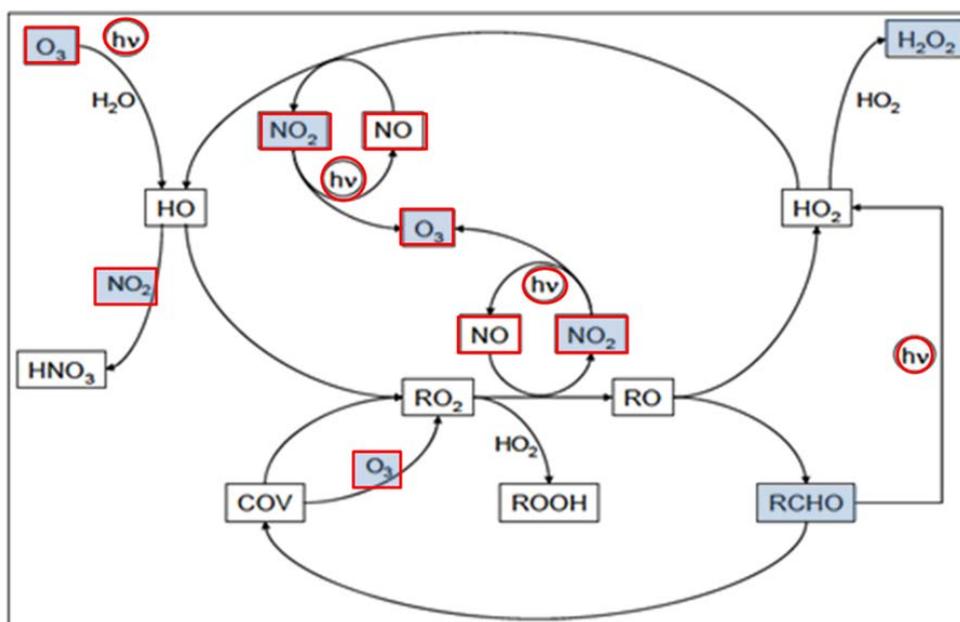


Figure 1 : schéma réactionnel simplifié du réacteur atmosphérique étudié



Figure 2 : prélèvements des différents composés étudiés devant la Halle de TP



Figure 3 : prélèvements réalisés près d'une source automobile

En parallèle aux tests et mesures réalisés par les étudiants, un suivi continu des teneurs en ozone et oxydes d'azote a été réalisé tout au long de la période des TP sur le site même des expériences, grâce aux analyseurs Thermo-Scientific acquis dans le cadre de ce projet.



Figure 4 : mesure en continu de l'ozone et des oxydes d'azote sur le site du TP au cours des deux semaines grâce aux analyseurs Thermo-Scientific

Ce suivi continu a présenté plusieurs intérêts au cours du module :

- Comparaison directe avec les mesures expérimentales de NO_2 et O_3 réalisées par les étudiants, permettant d'aider à la discussion critique des méthodes employées et de discuter des artéfacts potentiels ;
- Aide à la stratégie d'échantillonnage : les cycles journaliers observés grâce aux analyseurs ont permis de souligner l'importance de commencer les mesures avant 8h pour bien appréhender l'influence des véhicules sur la chimie urbaine ;
- Illustration en temps réel de situations typiques telles que présentées en cours. On remarquera par exemple les épisodes typiques dits de « week end effect » enregistrés les week-end de Pâques et le suivant (figure 5). Ces épisodes sont caractérisés par :
 - o des concentrations de monoxyde d'azote NO quasi nulles durant le week-end mais présentant des pics très marqués le matin chaque jour de semaine ;
 - o Des concentrations d'ozone O_3 plus marquées le week-end qu'en semaine au cours de laquelle l'ozone est chimiquement consommé par le monoxyde d'azote et se retrouve régulièrement à des concentrations nulles.
- L'influence des paramètres météorologiques sur les teneurs atmosphériques peut également être discutée grâce à ces enregistrements continus. Les cas d'étude typiques identifiés au cours de ces TP serviront à alimenter le cours et les TDs l'année prochaine.
- Enfin, le temps de réponse très rapide de ces analyseurs (quelques secondes, contre plus d'1/2h pour nos mesures expérimentales) ainsi que certaines de

leurs fonctions (génération externe d'ozone possible avec l'analyseur 49i) nous a permis de les utiliser pour étudier des artefacts de nos lignes de collecte ou encore pour tenter de valider le développement d'une nouvelle mesure complémentaire (NO) (figure 6), ou encore selon les idées des groupes d'étudiants d'essayer d'estimer des flux de NOx par des sols, engrais...

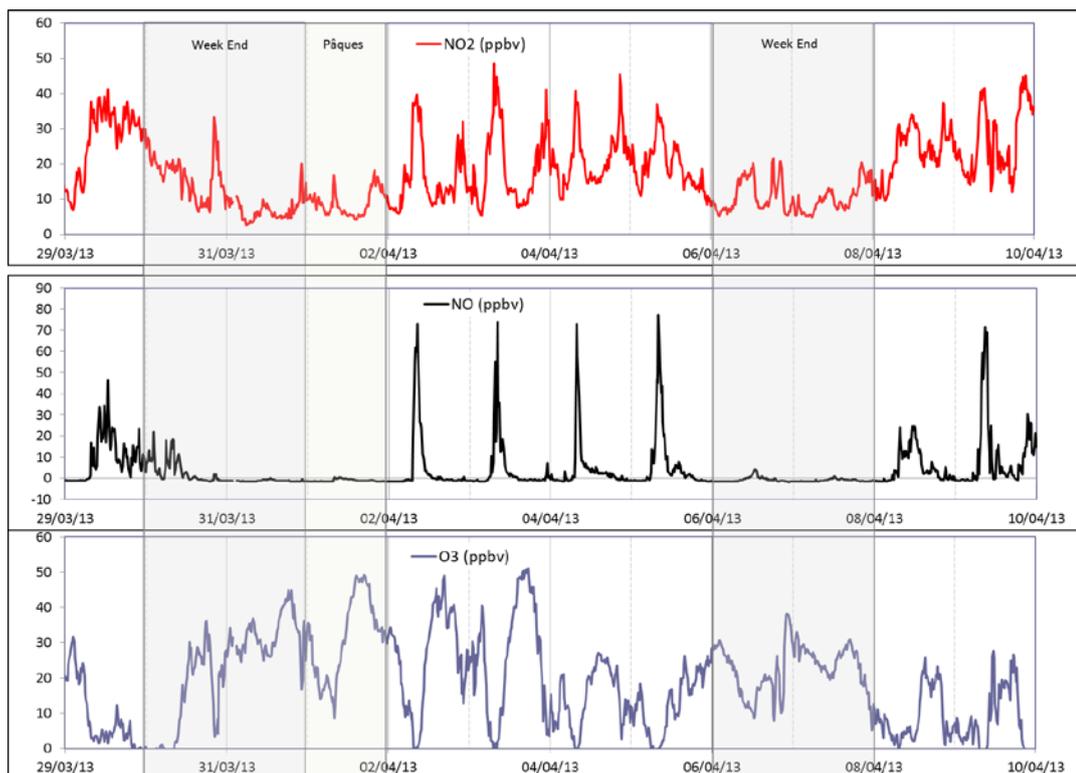


Figure 5 : mesure en continu de l'ozone et des oxydes d'azote sur le site du TP au cours des deux semaines grâce aux analyseurs Thermo-Scientific



Figure 6 : tentative de mise au point expérimentale de la mesure du NO à l'aide des analyseurs Thermo-Scientific

En conclusion, à travers l'étude expérimentale de polluants atmosphériques, la partie pratique de ce module nous aura permis d'illustrer, non seulement les schémas chimiques étudiés en cours, mais aussi bon nombre des difficultés qui sont celles que l'on rencontre lorsque l'on conduit des études expérimentales dans le milieu environnemental : problématique de l'échantillonnage (efficacité de collecte, conservation de l'échantillon, contaminations éventuelles), de sa représentativité spatiale et temporelle, problématique liée à l'analyse de l'échantillon : calibration de l'appareillage, artéfacts de mesure, contamination, effets de matrice, limites de détection ...

D'une manière plus générale, ce module aura aussi permis à des étudiants plutôt « non-chimistes » de voir l'intérêt, à travers l'étude d'une problématique environnementale très concrète, de nombreuses parmi les notions de physico-chimie générale entrevues théoriquement au cours de leur cursus universitaire : réactivité et cinétique chimiques, thermodynamique, pH-métrie, réaction d'oxydo-réduction, équilibres et changements de phases, spectroscopies (absorption UV-visible, fluorescence, chimie-luminescence)...