

Modélisation de la pollution atmosphérique.
Cours de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.

Bruno Sportisse ¹

¹Centre d'Enseignement et de Recherche en Environnement Atmosphérique, Laboratoire Commun EDF R&D-ENPC. E-mail: sportiss@cerea.enpc.fr

Table des matières

1	Pollution(s) atmosphérique(s) : éléments de classifications. Quelques ordres de grandeur bons à connaître	11
1	Composition chimique de l'atmosphère	11
1.1	Espèces traces	11
1.2	Phases de la matière	12
1.3	Les principales espèces considérées	12
1.4	Espèces primaires, espèces secondaires	13
2	Structure verticale de l'atmosphère	13
2.1	Couches de l'atmosphère	13
2.2	Pression atmosphérique	15
2.3	Distribution verticale de l'ozone	16
3	Quelques échelles de temps	16
3.1	Temps de transport	16
3.2	Temps de résidence d'une espèce chimique	18
2	Quelques éléments sur la Couche Limite Atmosphérique	21
1	Notion d'échelles en météorologie	22
2	Couche Limite Atmosphérique	22
2.1	Généralités	22
2.2	Classification	23
3	Stratification thermique et stabilité de la CLA	26
3.1	Quelques notions bien utiles	27
3.2	Stabilité atmosphérique	28
3.3	Evolution typique de la stabilité au cours d'une journée	31
4	Description de la turbulence dans la CLA	32
4.1	Turbulence dans la CLA	32
4.2	Quelques rappels (rapides) sur la modélisation de la turbulence	33
4.3	Energie cinétique turbulente	34
5	Quelques éléments de dynamique	37
5.1	Rappel sur les équations de la dynamique	37
5.2	Ecoulement dans la CLA	40
3	Chimie atmosphérique	47
1	Quelques caractéristiques de la chimie atmosphérique	48
1.1	Rappels de cinétique chimique	48
1.2	Réactions photochimiques	49
1.3	L'atmosphère, milieu oxydant	54
1.4	Temps de vie d'une espèce	55
1.5	Domaines de validité des modèles	58

2	Chimie stratosphérique de l’ozone	59
2.1	Destruction et production naturelle d’ozone stratosphérique	59
2.2	Destruction d’ozone catalysée par les composés bromés et chlorés	61
2.3	Trou d’ozone polaire	63
3	Chimie troposphérique de l’ozone	64
3.1	Cycle de Chapman et équilibre naturel	67
3.2	Chaînes d’oxydation des COV	67
3.3	Régimes chimiques : <i>high</i> NO _x / <i>low</i> NO _x	70

Introduction

“Le réchauffement de la planète est une conséquence très prévisible des atteintes portées à la couche d’ozone, suscitées par une industrialisation croissante.”
(un journal de la presse régionale, août 2003)

Effet de serre, trou d’ozone et qualité de l’air

Une certaine confusion existe parfois avec l’utilisation du terme générique de «pollution atmosphérique». Celui-ci peut recouvrir des phénomènes bien distincts :

- l’effet de serre additionnel provoqué par les gaz à effet de serre (comme le dioxyde de carbone) et ses conséquences éventuelles sur le changement climatique ;
- la destruction de l’ozone stratosphérique (notamment aux pôles) par des composés comme les CFCs (Chloro-fluoro-carbones) ;
- la qualité de l’air avec les problématiques de pollution photochimique (ozone et oxydes d’azote), de pluies acides (liées au soufre et aux aérosols sulfatés), plus généralement de pollution transfrontière multi-polluants ;
- les impacts de rejets accidentels (chimiques ou nucléaires) dans l’atmosphère ;
- etc.

La nature des espèces chimiques concernées et les échelles spatiales et temporelles de l’impact d’émission dans l’atmosphère permettent de *classifier* ces thèmes, qui ont en commun leur lien avec la *composition chimique de l’atmosphère* et la *dispersion atmosphérique*.

Le rapide historique d’une compréhension de plus en plus fine

La mention de la pollution atmosphérique (même si elle n’apparaît pas sous cette dénomination bien entendu) est relativement ancienne (tableau 1).

Dès l’Antiquité, des auteurs, comme Lao Tseu, s’inquiète des impacts de l’activité humaine sur l’environnement (notamment l’air). Un magistrat romain réglemente les émissions liées à un abattoir et à une brasserie à York dès le IV^{ème} siècle.

La littérature historique fait habituellement débiter aux écrits du physicien et médecin Moses Maimonides (vers 1200) une description documentée de la qualité de l’air : “the air becomes stagnant, turbid, thick, misty and foggy” (en reprenant les termes des traductions anglo-saxonnes, [8]).

Des réglementations contre l’usage du charbon à proximité du palais royal sont édictées par Edouard I, sur les plaintes de sa femme (“whosoever shall be found guilty of burning coa shall suffer the loss of his head”). A plus grande échelle, Richard II réglemente l’usage du charbon à Londres ([12]).

Le premier ouvrage entièrement consacré à la question est le traité de John Evelyn : "Fumigium or the Inconvenience of the Air and Smoke of London Dissipated", qui paraît en 1648 (alors que l’Europe et l’Angleterre ont d’autres sujets de préoccupation). C’est bien sûr les débuts de

500 BC	Lao Tseu (impact de l'activité humaine sur l'environnement)
300	régulation locale à York (abattoir et brasserie)
1200	Moses Maimonides décrit la pollution
1272	Edouard I interdit l'usage du charbon à proximité du palais royal
1390	Richard II régule l'usage du charbon à Londres
1648	"Fumigium or the Inconvenience of the Air and Smoke of London Dissipated" de John Evelyn
1692	"A general history of the Air" de Robert Boyle
1734	étude de l'impact d'une fonderie sur la qualité de l'air locale par Linne (Suède)
1772	traité sur la pluie et la rosée (Hales). Lien avec l'acidité et les particules soufrées.
1852	distinction de diverses zones de pollution par Robert Angus Smith
1872	"Air and Acid Rain : the Beginnings of a chemical climatology" de R.A.Smith
1880	mesures de l'ozone en milieu urbain par Christian Schönbein
30s	Sidney Chapman propose un mécanisme pilotant l'ozone stratosphérique
1951	Arie Haagen-Smith étudie la composition du smog de Los Angeles
70s	mécanismes d'ozone stratosphérique (Crutzen, Rowland, Molina, ...)
1986	Atmospheric Chemistry and Physics (J.H.Seinfeld, une somme sur le sujet, [9])

TAB. 1 – Une compréhension de plus en plus fine de la pollution atmosphérique

la "Pré-Révolution" industrielle avec une utilisation croissante du charbon comme combustible pour l'industrie et le chauffage.

Alors que les mentions étaient jusque là uniquement cantonnées au domaine de la description et des impacts "sanitaires", la réflexion sur la composition chimique commence à émerger avec Boyle (1692) dans son "General history of the Air", où il évoque le "nitros et salinos-sulphurus spiritus". Hales (1772) fait le lien avec l'eau atmosphérique ("the air is full of acid and sulphurus particles") dans son ouvrage sur la pluie et la rosée.

En 1852, Robert Angus Smith note que la nature de la pollution est différente selon la localisation (et de fait l'éloignement aux sources) : ammonium en "open country", sulfates "in suburbs", soufre et acide sulfurique "in towns". Le terme de pluie acide apparaît avec son ouvrage de 1872 ("Air and Acid Rain : the Beginnings of a chemical climatology").

Les choses s'accélérent ensuite avec d'une part la montée en puissance de la physique et de la chimie, d'autre part l'accroissement des émissions (liées à l'industrialisation croissante ou au début de l'automobile).

Alors que l'ozone commence à être mesuré dès le dernier quart du XIXème siècle (notamment avec Christian Schönbein), des mécanismes chimiques sont proposés tout au long du XXème siècle pour expliquer la composition chimique de l'atmosphère. Sidney Chapman propose dans les années 30 un premier mécanisme décrivant l'ozone stratosphérique. Arie Haagen-Smith décrit la composition probable du "smog" photochimique de Los Angeles au début des années 50s (un mélange d'ozone, d'oxydes d'azote et de composés organiques volatiles).

La perception de l'atmosphère comme un milieu chimique réactif est définitivement installée par les travaux de Crutzen, Rowland et Molina (parmi d'autres, mais le Prix Nobel récompensera ces trois scientifiques en 1985) sur l'ozone stratosphérique dans les années 70s. L'écart entre les mesures et ce qu'impliquait le cycle de Chapman est notamment expliqué par le rôle des émissions de CFCs.

Aux thématiques “classiques” (smog, smog photochimique, ozone stratosphérique) se sont alors greffées dans les années 70 et 80s tout un ensemble de thématiques (pluies acides, pollution particulaire, pollution transfrontière, effet de serre additionnel, plus généralement composition chimique de l’atmosphère) avec une compréhension croissante de la part des communautés scientifiques.

Accidents, impacts et corpus réglementaire

En parallèle à cette compréhension, les manifestations de la pollution ont parfois été extrêmement violentes, avec plusieurs accidents à très forte mortalité (voir le tableau 2). Les bilans de de certains épisodes de pollution au soufre se chiffrent ainsi à plusieurs centaines, voire plusieurs milliers de morts en quelques jours (Londres 1952, 4000 morts en cinq jours), lorsque les conditions d’émissions et de météorologie sont réunies. Le terme de “smog” (contraction de “smoke” et “fog”) est ainsi utilisé pour la première fois par le médecin Harold Antoine des Voeux après un épisode à Glasgow en 1909.

Mais les impacts de la pollution atmosphérique vont au delà des seuls impacts sanitaires. Les travaux de Haagen-Smith portent ainsi originellement sur l’impact en terme de baisse de rendement agricole du smog photochimique. Les pluies acides, dans les années 70-80, vont principalement se manifester par les atteintes aux écosystèmes (dépérissement des forêts et eutrophisation).

1873	Londres, 200-1000 morts.
1909	Glasgow, 1000 morts. "Smog" (Harold Antoine des Voeux)
1948	Donora (USA, 26-31 octobre), 20 morts.
1952	Londres (5-9 décembre), 4000 morts.
1966	New-York (24-30 Novembre), 168 morts.
1984	Bhopal (Inde), 2000 morts.
1986	Chernobyl.

TAB. 2 – Quelques “grands accidents” de la pollution atmosphérique.

Un corpus réglementaire (plus systématique que les initiatives historiques déjà citées) se met en place peu à peu. Les anglais réglementent les émissions liées aux locomotives dès 1848 (Public Health Act), et à l’industrie du savon en 1863 (Alkaly Act). Les Etats-Unis “réglementent” les émissions liées à ... l’automobile en 1895, souhaitant rendre illegal “the showing of visible vapor as exhaust from steam automobiles”.

La croissance du smog de Los Angelès conduit à la création du premier réseau de surveillance en 1947 (Los Angeles Air Pollution Control District). Suite à l’épisode de Londres (1952), le British Clean Air Act (CAA) est édicté en 1956 (en 1963 aux Etats-Unis, avec un volet spécial pour les automobiles en 1965).

En Europe, les problématiques de pollution transfrontière commencent à être abordées de manière très visible par le Forum Pollution Transfrontière de Genève en 1979. Le sujet sera générateur de nombreuses directives dans les années suivantes (directive “SO₂” en 1980, directive “Poussières”, directive “ozone” en 1992), avec les transcriptions en droit national appropriées (la LAURE, Loi sur l’Air et l’Utilisation Rationnelle de l’Energie, transcription française de la directive “ozone” en 1996). Dépassant une approche un peu “segmentée” de ces thématiques, le protocole de Goeteborg propose d’adopter une approche multi-polluants et multi-milieux (eau-air-sol) en 1999.

Parallèlement, les thématiques globales sont prises en charge par des cycles de conférences internationales qui aboutissent au Protocole de Montréal en 1987 et de Kyoto en 1997, respectivement pour l’ozone stratosphérique et l’effet de serre. Il est à noter que “seulement” une douzaine d’années sépare la compréhension du rôle joué par les émissions de CFCs sur la destruction de l’ozone stratosphérique et une traduction réglementaire (l’interdiction progressive des CFCs).

1848	Public Health Act (UK)
1863	Alkaly Act (UK)
1895	réglementation US sur les fumées d’automobiles
1947	Los Angeles Air Pollution Control District
1956	British Clean Air Act
1963	US Clean Air Act
1965	Title II US CAA (Motor Vehicle Air Pollution Control Act)
1979	Forum Pollution Transfrontière (Genève)
1980	Directive SO2 (UE)
1987	Protocole de Montréal (ozone stratosphérique)
1992	Directive Ozone (UE)
1996	LAURE (Loi sur l’Air et l’Utilisation Rationnelle de l’Energie)
1997	Protocole de Kyoto
1999	Protocole de Goeteborg (multi-polluants, multi-milieus)

TAB. 3 – Historique du cadre réglementaire

Rôle de l’expertise et de la modélisation numérique

L’expertise technique et scientifique a joué (et continue à jouer) un rôle crucial dans le “domaine de la pollution atmosphérique”. Ceci comprend “historiquement” à la fois :

- la compréhension des phénomènes en jeu (comment expliquer les processus menant à un impact -sanitaire, environnemental- observé ? comment isoler la contribution de l’activité humaine de phénomènes “naturels” ? etc) ;
- la définition de moyens de mesures appropriés que ce soit pour aider l’application de mesures réglementaires (les réseaux de surveillance de la qualité de l’air par exemple) ou pour affiner la connaissance scientifique (l’observation de la Terre et de la composition chimique par les satellites).

Aux côtés de ces composantes “classiques” de l’expertise, la modélisation numérique est devenue un outil central pour l’évaluation de la pollution atmosphérique. L’utilisation des modèles recoupe en réalité de nombreux aspects :

- la *compréhension des processus* (on est ici au niveau du travail scientifique).
- la *prévision environnementale*, à l’instar de la météorologie : comment prévoir un épisode de pollution photochimique ? comment estimer la dispersion d’un rejet accidentel ? etc
- les *études d’impact* : comment estimer l’impact de scénarii de réduction d’émission sur la qualité de l’air, que ce soit au niveau européen par exemple (plafonnement d’émission par pays et par secteur économique) ou bien au niveau local (impact d’un Plan de Déplacement Urbain) ?
- les *études “climatique”* sur le devenir de la composition chimique de l’atmosphère et les couplages avec l’effet de serre additionnel et le changement climatique.

- la *modélisation inverse des flux d'émission* (comment estimer à partir de mesures de concentrations dans l'air des émissions mal connues, éventuellement réglementées?).
- etc.

Objectifs du cours

Ce cours a pour objectif de donner les principaux éléments de compréhension des “pollutions atmosphériques” et de présenter quelques aspects de la modélisation.

Il est bien entendu hors de question de présenter ici un panorama complet de questions nécessitant la connaissance de nombreuses disciplines scientifiques (mécanique des fluides, chimie atmosphérique, transfert radiatif, physique des aérosols et des nuages, etc). Des ouvrages scientifiques de référence et relativement accessibles existent par ailleurs (par exemple l'incontournable [10] mais aussi [1, 4, 5]).

Le but de cette présentation est bien plus de donner quelques “règles du jeu” et de présenter des thématiques scientifiques à un public maîtrisant les «sciences de l'ingénieur», pour aller au delà d'une connaissance “grand public”.

Organisation du cours

Le cours est organisé de la manière suivante.

Les principaux éléments de compréhension sont donnés dans le premier chapitre, en essayant notamment de classer les différents types de pollution atmosphérique en fonction des échelles d'impact. La composition chimique de l'atmosphère est précisée et on rappelle brièvement les grands cycles biogéochimique. Quelques ordres de grandeurs sont donnés afin de fixer les idées.

Le second chapitre dresse le contexte atmosphérique en terme de bilans d'énergie et d'interaction matière-rayonnement. Ceci permet notamment d'aborder rapidement la problématique de l'effet de serre. La matière scientifique essentielle de ce chapitre est issue de la théorie du transfert radiatif.

Le troisième chapitre résume brièvement la description des écoulements atmosphériques, notamment dans la *couche limite atmosphérique* (les premiers kilomètres). On utilise ici essentiellement la mécanique des fluides (et sa déclinaison atmosphérique, la météorologie). L'accent est notamment porté sur la stabilité verticale et le rôle joué par les conditions météorologiques dans le développement d'un épisode de pollution photochimique.

Le quatrième chapitre présente une (petit) synthèse de ce qu'il est utile de comprendre de la chimie atmosphérique. Les applications à la chimie de l'ozone stratosphérique et à la pollution photochimique (“pics d'ozone”) sont données.

Le cinquième chapitre traite des phénomènes multiphasiques avec la description des aérosols (les particules), des processus pilotant leur évolution et de leurs interactions avec la phase gazeuse et les nuages.

Le dernier chapitre présente brièvement les outils modernes de modélisation numérique (ce que l'on appelle usuellement les “Modèles de Chimie-Transport”), qui reprennent les processus décrits auparavant. Des applications et des thématiques actuelles de modélisation sont également données.

Chapitre 1

Pollution(s) atmosphérique(s) : éléments de classifications. Quelques ordres de grandeur bons à connaître

L'objectif de ce chapitre est de donner quelques éléments de compréhension globale en réponse aux questions naturelles suivantes :

- quelle est la composition chimique de l'air ?
- quelles sont les espèces concernées ?
- quelles sont les échelles de temps caractéristiques du transport dans l'atmosphère ?
- quels sont les temps de résidence atmosphérique dans l'atmosphère ?
- quelles sont les échelles d'impact des divers polluants ?

Ceci permet notamment de donner une "classification" des pollutions atmosphériques, de préciser quelques ordres de grandeur et de fixer la terminologie que l'on emploiera par la suite.

1 Composition chimique de l'atmosphère

1.1 Espèces traces

L'air est principalement composé d'azote moléculaire (N_2) et d'oxygène moléculaire (O_2). On peut se référer au tableau 1 pour la composition chimique de l'air sec.

Espèce	Symbole	Fraction molaire
Azote	N_2	780 000 ppmv
Oxygène	O_2	210 000 ppmv
Argon	Ar	9300 ppmv
Dioxyde de Carbone	CO_2	365 ppmv
Ozone	O_3	1 ppb-10 ppmv
Méthane	CH_4	1.8 ppmv
Protoxyde d'azote	N_2O	310 ppbv

TAB. 1 – Composition chimique de l'air sec

Si C_X désigne la *fraction molaire* du composé X, définie comme le ratio du nombre de moles de X sur le nombre de moles d'air, rappelons que l'on a typiquement $C_{N_2} = 0.78$ mol/mol et $C_{O_2} = 0.21$ mol/mol. L'Argon est le troisième composé par importance avec $C_{Ar} = 0.0093$ mol/mol.

Si l'on excepte l'eau (H_2O), dont les fractions molaires sont très variables (de 10^{-6} à 10^{-2} selon les conditions), l'ensemble des autres espèces peuvent être considérées comme des *espèces traces*, selon la terminologie consacrée.

Leur fraction molaire est ainsi de l'ordre du ppmv (10^{-6} mol/mol, *parts per million volume*) voire du ppbv (10^{-9} mol/mol, *parts per billion volume*). Par exemple, pour le dioxyde de carbone $C_{\text{CO}_2} \simeq 365$ ppmv, actuellement, pour l'ozone $C_{\text{O}_3} \simeq 5$ ppmv et pour le méthane $C_{\text{CH}_4} \simeq 1.7$ ppmv.

En supposant que l'air est un gaz parfait, il est aisé de se ramener en concentration massique (masse de l'espèce par volume d'air), notée ρ_X pour l'espèce X :

$$\rho_X = C_X \frac{M_X P}{RT} \quad (1)$$

avec M_X la masse molaire de l'espèce, P la pression et T la température, $R = 8.314$ USI (constante des gaz parfaits). Dans cette expression, la concentration massique est en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et la fraction molaire en ppb pour ne pas avoir de facteur de conversion.

Pour l'ozone ($M_{\text{O}_3} = 48 \text{ g}/\text{m}^3$), on trouve ainsi dans des conditions thermodynamiques standard, ρ_{O_3} (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)/ C_{O_3} (en ppb) $\simeq 2$. Pour des valeurs de 50 ppb d'ozone, on a donc pour mémoire des concentrations massiques de l'ordre de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Pour des espèces comme le mercure ou les métaux lourds, les concentrations massiques typiques sont de l'ordre du nanogramme et du picogramme par mètre cube d'air.

1.2 Phases de la matière

On rappelle pour mémoire que la matière atmosphérique est composée de gaz et de matière condensée : eau liquide ou eau solide (glace, neige) et aérosols (liquides ou solides).

Pour mémoire, une goutte de pluie a un diamètre de l'ordre de 0.1 mm, une goutte de nuage un diamètre de 10 à 100 micromètres.

Un aérosol peut être, en première approximation, considéré comme une sphère. Les diamètres vont de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres (pour les aérosols formés à partir de grains de sable). Les diamètres typiques de l'aérosol "urbain" sont de l'ordre du micromètre.

1.3 Les principales espèces considérées

Les pollutions atmosphériques vont se distinguer selon les espèces considérées. On peut citer notamment :

- le soufre SO_2 , sous forme gazeuse, lié par exemple à la combustion du charbon ;
- les espèces liées à la photochimie : ozone O_3 et oxydes d'azote NO et NO_2 , composés organiques volatiles (COV), sous forme gazeuse ;
- métaux lourds (plomb, cadmium, zinc) liés à des process industriels, sous forme particulaire ;
- mercure sous forme gazeuse ou dissoute ;
- aérosols (particules) composés (figure 1) d'un mélange de sulfate (SO_4 particulaire), de nitrate (NH_4 particulaire), d'ammonium (NO_3 particulaire), de composés organiques secondaires, de sable, de sels de mer, ...
- radio-éléments, d'origine naturelle (comme le Radon Ra), lié à des essais nucléaires (radio-éléments "militaires" comme le Strontium, ^{90}Sr), à des accidents sur les centrales nucléaires (iode I et césium Cs) ou aux process dans les centrales (krypton, Kr) ;
- gaz à effet de serre comme les oxydes de carbone CO et CO_2 , le méthane CH_4 , le protoxyde d'azote N_2O , etc ;

- Polluants Organiques Persistants (POPs), chaînes organiques complexes avec de grands temps de vie (pesticides, dioxine) ;
- etc.

Chaque type de pollution considérée va donc se caractériser par une classe d'espèces particulières et des propriétés spécifiques : sources d'émission, mécanismes physico-chimiques, temps caractéristiques.

1.4 Espèces primaires, espèces secondaires

On distingue habituellement les espèces *primaires* (celles qui sont émises) des espèces *secondaires* (celles qui sont formées dans l'atmosphère suite à des processus physico-chimiques).

Par exemple, pour le cas de la photochimie, les oxydes d'azote sont émis (espèces primaires) contrairement à l'ozone (qui n'est qu'une espèce secondaire).

Parmi les émissions, on distingue :

- les émissions *biogéniques*, liées à l'activité naturelle : par exemple émissions liées aux éruptions volcaniques, à l'érosion du sable sous l'action du vent, aux sels de mer, à l'activité photosynthétique, etc.
- les émissions *anthropiques*, liées à l'activité humaine (transport, production d'énergie, process industriels, etc).

2 Structure verticale de l'atmosphère

Avant de préciser les principales échelles de temps associées aux phénomènes de transport (horizontal et vertical), on rappelle brièvement la structure verticale de l'atmosphère.

2.1 Couches de l'atmosphère

L'atmosphère peut être schématiquement découpée en quatre zones selon l'altitude :

- la *troposphère* pour les altitudes inférieures à 8 kilomètres au dessus des pôles, 18 kilomètres au dessus de l'Equateur.

La température y est essentiellement décroissante jusqu'à 220 K au dessus des pôles (190 K au dessus de l'Equateur). Le gradient négatif de température est donc de l'ordre de -6.5 K km^{-1} .

- la *stratosphère* jusqu'à 50 kilomètres.

La température est d'abord constante puis croît du fait de l'absorption par l'ozone O_3 et par l'oxygène moléculaire O_2 des UV solaires (jusqu'à 270 K environ).

L'existence de cette couche d'inversion directement au dessus de la troposphère est une caractéristique essentielle de la Terre.

- la *mésosphère* jusqu'à 85 kilomètres.

La température y est décroissante jusqu'à 170 K (le point le plus froid de l'atmosphère), du fait de la décroissance des profils verticaux d'ozone et d'oxygène.

- enfin la *thermosphère* puis l'*ionosphère* (jusqu'à environ 150 kilomètres).

La température augmente, les rayonnements UV dissocient N_2 et O_2 et ionisent les molécules ; il n'y a plus d'équilibre thermodynamique et on ne peut plus définir une température unique. Au delà, la force d'attraction de la Terre est négligeable. Les gaz deviennent raréfiés et les densités sont de l'ordre de $10^{13} \text{ mol cm}^{-3}$ (contre 10^{19} au niveau de la mer).

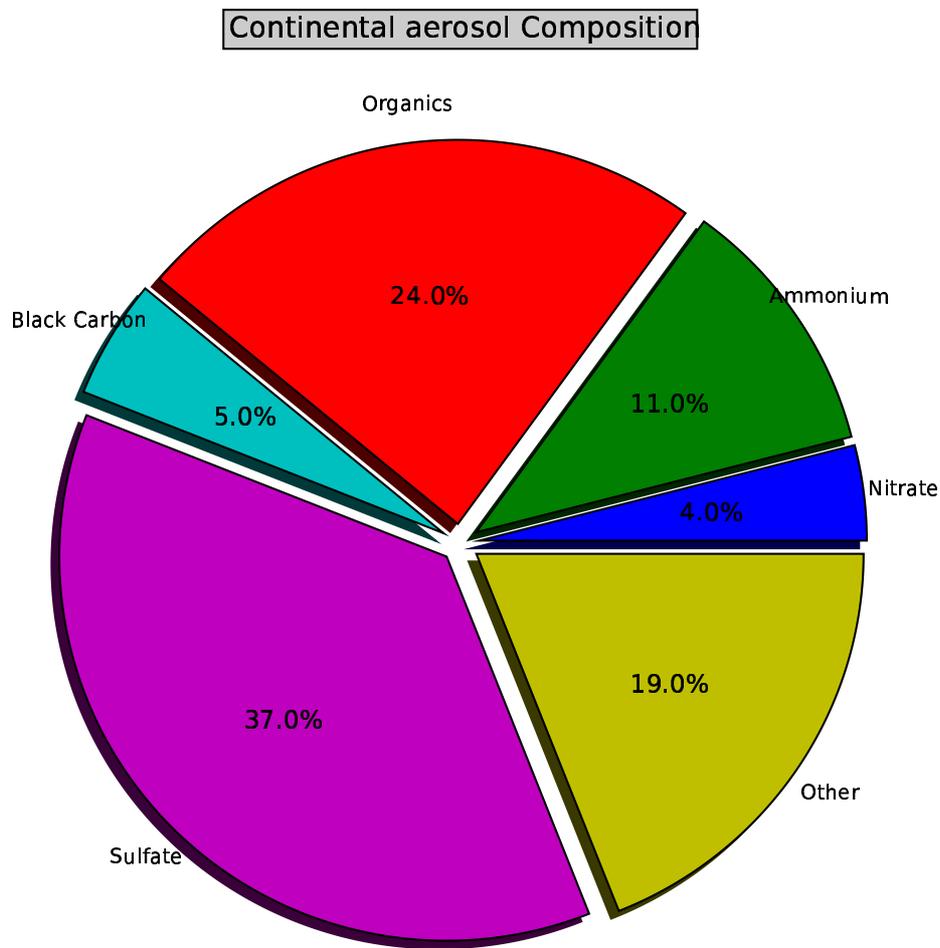


FIG. 1 – Composition typique de l'aérosol continental

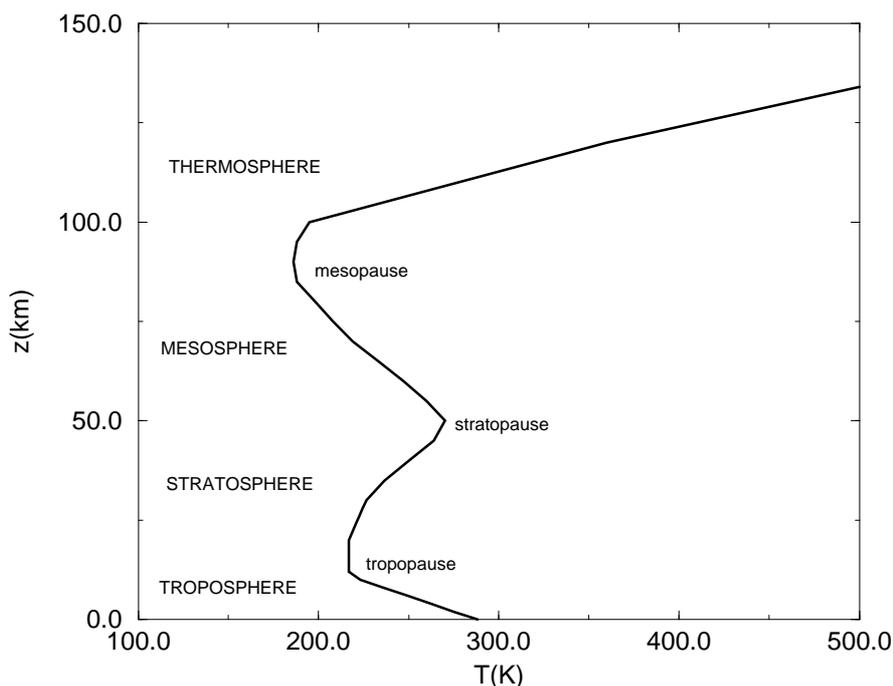


FIG. 2 – Profil vertical de température

L’atmosphère présente donc deux zones d’inversion de température qui correspondent à des gradients positifs de température : la stratosphère et l’ionosphère. Des phénomènes d’absorption du rayonnement solaire se produisent dans ces couches (qui jouent le rôle de filtre), ce qui explique l’augmentation de température constatée. On peut donc «lire» sur le profil vertical de température la distribution des molécules absorbantes.

Parallèlement à cette description selon le profil de température, d’autres caractéristiques permettent de différencier les diverses couches de l’atmosphère.

La dynamique de l’atmosphère est ainsi également différente selon les zones considérées : dans les zones à gradient positif de température, l’atmosphère est stable (voir le chapitre consacré à la Couche Limite Atmosphérique)¹ et la turbulence atmosphérique joue un rôle négligeable en première approximation.

De même, au dessus de la mésosphère, les effets de gravité l’emportent sur les effets dynamiques, et la distribution de particules est fonction de la masse des particules (les particules les plus légères sont aux altitudes supérieures) : on parle alors d’*hétérosphère* (à opposer à l’*homosphère*, aux altitudes inférieures).

2.2 Pression atmosphérique

La pression (P) est définie comme le poids par unité de surface exercée par l’atmosphère au dessus d’une surface.

Si l’on considère une volume de hauteur dz , de surface horizontale S , à l’altitude z , un bilan

¹...ce que l’on peut appréhender en pensant au principe de la montgolfière : l’air chaud est ascendant.

des forces exercées donne :

$$(P(z + dz) - P(z))S + \rho_a S dz g = 0 \quad (2)$$

avec g la constante de gravité et ρ_a la densité de l'air. Finalement :

$$\frac{dP}{dz} = -\rho_a g \quad (3)$$

On suppose que l'air est un gaz parfait :

$$P = \rho_a \frac{R}{M_a} T \quad (4)$$

avec R la constante des gaz parfaits, M_a la masse molaire de l'air et T la température.

En première approximation, la température peut être considérée comme constante, ce qui donne aisément après intégration :

$$P(z) = P(0) \exp\left(-\frac{z}{H}\right), \quad H = \frac{RT}{M_a g} \quad (5)$$

Pour $g \simeq 10$, $M_a \simeq 28.10^{-3}$, $R \simeq 8.314$ et une température de l'atmosphère de l'ordre de 250 K, on trouve $H \simeq 7.4$ kilomètres.

Pour une pression au sol de l'ordre de 1000 hPa, on trouve donc pour indication $P(2 \text{ km}) \simeq 760$ hPa, $P(14 \text{ km}) \simeq 150$ hPa et $P(50 \text{ km}) \simeq 1$ hPa.

2.2.1 Exercice

Quelle est la masse de l'atmosphère? En prenant pour altitude moyenne de la troposphère 14 kilomètres, calculez la proportion que représentent respectivement la troposphère et la stratosphère.

2.3 Distribution verticale de l'ozone

Une distribution verticale typique de l'ozone est donnée dans la figure 3 pour la latitude 30° Nord et le mois de Mars. La majeure partie de l'ozone est donc contenue dans la stratosphère.

3 Quelques échelles de temps

Pour déterminer l'impact d'une espèce chimique émise ou formée dans l'atmosphère, un point clé est de comparer les temps de transport atmosphérique et le temps de résidence atmosphérique de l'espèce.

Si le temps de résidence est de l'ordre du temps de transport caractéristique de l'échelle continentale (Europe par exemple), alors l'impact de l'espèce sera a minima continental. Si le temps de résidence est comparable au temps de transfert de la troposphère à la stratosphère, alors la pollution touchera aussi la stratosphère, etc.

3.1 Temps de transport

3.1.1 Transport horizontal

Le moteur du transport horizontal est le vent. Une vitesse caractéristique du vent *longitudinal* (Ouest/Est) est de l'ordre de $U_{lon} \simeq 10$ m/s. Pour le vent *méridional* (Sud/Nord), la vitesse est plus faible de l'ordre de $U_{merid} \simeq 1 - 2$ m/s.

Sur cette base, il est aisé de calculer des temps de transport caractéristique pour une espèce émise à moyenne latitude (typiquement Europe ou Amérique du Nord). En fonction de l'échelle spatiale considérée (L), avec $\tau = L/U$, on obtient :

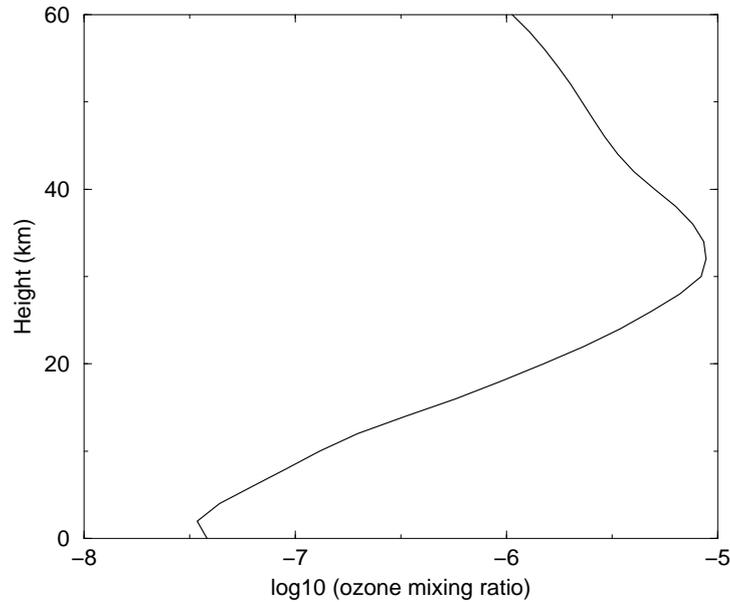


FIG. 3 – Distribution verticale typique de $\log_{10}CO_3$, 30° Nord, Mars.

- transport continental : quelques jours ;
- transport intercontinental (transatlantique, transpacifique) : une à deux semaines ;
- mélange hémisphérique : de 1 à 2 mois ;
- transport au Pôle ou à l'Equateur : de 1 à 2 mois.

Un point clé est le fonctionnement très disjoint des deux hémisphères (Sud et Nord), le passage d'un hémisphère à l'autre étant rendu difficile par la zone de convergence tropicale (ICTZ : Intertropical Convergence Zone) : zone de "convergence" avec ascendance de masses d'air chaud humide. En pratique, le temps de transfert interhémisphérique est de l'ordre de 1 an (le transfert entre hémisphères s'effectuant via des ouragans, via les déplacements saisonniers de l'ICTZ ou via des ruptures locales de l'ICTZ -mousson par exemple-).

3.1.2 Transport Vertical

Les vents verticaux sont beaucoup plus faibles que les vents horizontaux (de 3 à 4 ordres de grandeur).

De plus, la diffusion moléculaire dans l'air est trop faible pour jouer un rôle (de l'ordre de $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$).

Un mécanisme beaucoup plus efficace est lié aux effets de *flottabilité* : l'air chaud est plus léger et les gradients de température induisent des mouvements turbulents ascendants. Ceci peut être représenté par des mécanismes de diffusion turbulente. Une valeur moyenne typique de coefficient de diffusion turbulente est de l'ordre de $K_z \simeq 10 - 20 \text{ m}^2/\text{s}$.

Les temps de transport associés à l'échelle spatiale L sont donnés par $\tau = L^2/K_z$ et on obtient alors comme ordres de grandeur :

- transport dans la couche limite atmosphérique : de quelques heures à un jour ;
- transport troposphérique (jusqu'à la tropopause) : de l'ordre du mois.

On a vu que le profil de température présentait une inversion au niveau de la tropopause. Ceci rend plus difficile le passage de la troposphère vers la stratosphère (temps caractéristique de l'ordre de 5 à 10 ans) ; le temps de passage de la stratosphère vers la troposphère est de l'ordre

de 2 à 3 ans.

L'ensemble des temps de transport atmosphérique est synthétisé dans le tableau 2.

Transport	Temps caractéristique
Continental	1 semaine
Intercontinental	2 semaines
Hémisphérique	1 mois
Inter-hémisphérique	1 année
Couche limite atmosphérique	1 heure-1 journée
Troposphère libre ($\simeq 5000$ m)	1 semaine
Troposphère	1 mois
Echange troposphère vers stratosphère	5 à 10 ans
Echange stratosphère vers troposphère	1 à 2 ans

TAB. 2 – Temps caractéristiques du transport atmosphérique

3.1.3 Exercices

1. Montrez que le ratio des temps de passages entre troposphère et stratosphère est donné par le ratio des masses des deux couches.
2. Le coefficient de diffusion moléculaire croît avec l'altitude, inversement à la pression. Avec une diffusion au sol de l'ordre de 2.10^{-5} m²/s, à quelle altitude, ce mécanisme devient supérieur à la diffusion turbulente (supposée constante à 10 m²/s)?

3.2 Temps de résidence d'une espèce chimique

Les temps de résidence dans l'atmosphère s'expliquent par les processus de perte qui affectent les espèces chimiques :

- destruction chimique (ou photochimique) ;
- filiation radioactive (pour les radioéléments) ;
- dépôts secs à la surface ;
- *lessivages humides* pour les espèces solubles (par les précipitations/pluies ou à l'intérieur des nuages) ;
- sédimentation gravitationnelle pour les aérosols assez lourds.

Il est à noter que les pertes hors de l'atmosphère (vers l'espace) sont faibles et concernent essentiellement l'hydrogène H₂.

Par exemple (on reviendra sur ce point dans le chapitre consacré à la chimie atmosphérique), un point clé pour déterminer les temps de résidence de la plupart des espèces chimiques est la *capacité oxydante de l'atmosphère*, essentiellement déterminée par le radical hydroxyl OH.

L'ensemble de ces processus peut être représenté (de manière exacte ou en première approximation) par des cinétiques du premier ordre, caractérisées par des évolutions de la concentration c en fonction du temps t selon :

$$\frac{dc}{dt} = -k c \quad (6)$$

avec k une constante "cinétique". Ceci définit bien entendu le temps caractéristique $\tau = 1/k$.

Pour l'ensemble des processus caractérisés par des constantes k_i (et de manière associée des temps caractéristiques τ_i), on peut donc définir un temps global selon :

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad (7)$$

Espèce	temps de vie
CFC 12 (CF ₂ Cl ₂)	102 ans
CFC 11 (CF ₃ Cl)	50 ans
CFC 113	85 ans
CFC 114	300 ans
CFC 13	640 ans

TAB. 3 – Temps de vie de quelques CFC (d'après [1]).

Les temps de résidence typiques des principales espèces atmosphériques peuvent être trouvés dans la figure 4.

- Sur cette base, il est à présent aisé de classifier les impacts des divers types d'espèces émises :
- les CFCs sont extrêmement stables et ont un temps de vie de plusieurs dizaines d'années dans l'atmosphère (tableau 3) : l'impact sera donc global et stratosphérique ;
 - le mercure (cela dépend en réalité de ses formes chimiques) a un temps de vie de l'ordre de 1 à 2 ans : l'impact sera donc global et troposphérique ;
 - l'ozone troposphérique a un temps de vie de quelques jours : l'échelle pertinente de la pollution photochimique est donc a minima continentale ;
 - le temps de vie chimique de SO₂ est de l'ordre de 2 jours (il est oxydé en H₂SO₄) : l'impact direct de l'émission est donc relativement local. Par contre, le temps de vie de H₂SO₄ (piloté par le lessivage) est de l'ordre de 5 jours : l'échelle typique d'une pluie acide est donc continentale.

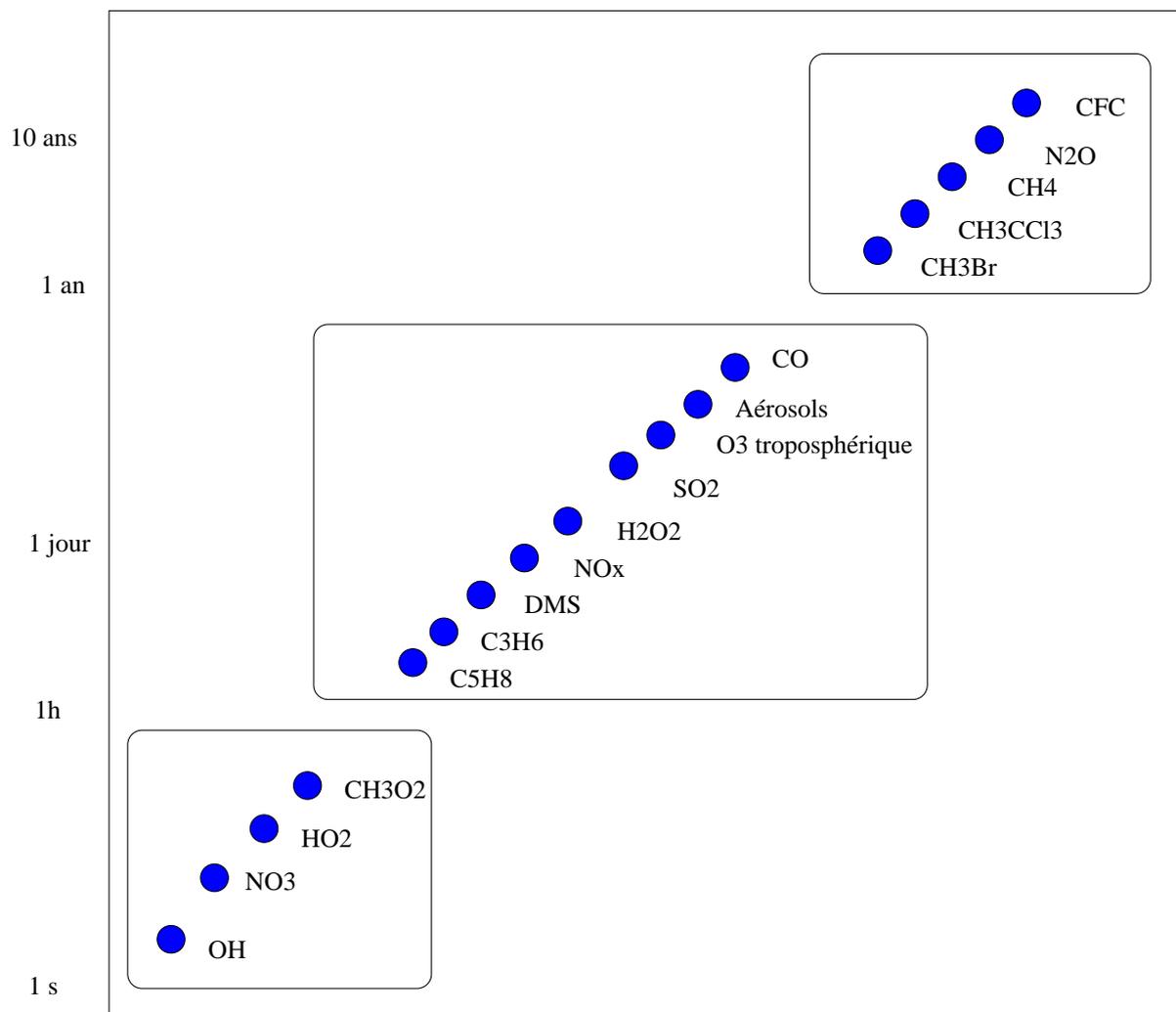


FIG. 4 – Temps de résidence des principales espèces atmosphériques.

Chapitre 2

Quelques éléments sur la Couche Limite Atmosphérique

Les conditions météorologiques conditionnent pour une large part le niveau de pollution dans les basses couches de la troposphère. Les polluants émis sont en effet plus ou moins rapidement dispersés selon deux phénomènes :

- le transport *horizontal* par le champ de vent, qui explique le déplacement des polluants les plus stables sur de longues distances ;
- le brassage *vertical* par la turbulence atmosphérique liée aux effets de couche limite.

Les effets de couche limite ont une double origine : *dynamique* avec le cisaillement vertical de vent induit par la condition d'adhérence au sol (vent nul), et *thermique* avec le gradient vertical de température (le sol est chauffé en cours de journée puis se refroidit pendant la nuit).

La Couche Limite Atmosphérique (CLA - PBL pour *Planetary Boundary Layer* en anglais), est définie comme la partie de la troposphère directement soumise à l'influence de la surface terrestre. Son étude est donc essentielle pour la compréhension des épisodes de pollution.

Un des paramètres déterminants est la hauteur du volume dans lequel le brassage vertical a habituellement lieu (la *hauteur de mélange*) car ceci fixe un volume de dilution pour la masse de polluants émis. On distingue ainsi habituellement trois états de la CLA :

- la CLA *neutre* ;
- la CLA *instable*, pour laquelle les polluants sont fortement brassés par la turbulence ;
- la CLA *stable* (souvent nocturne) où les polluants restent accumulés au niveau du sol.

Cette classification, de manière classique pour des écoulements présentant une stratification thermique (un gradient de température dans un champ de gravité), est étroitement liée aux effets de flottabilité (la conjonction de la force de gravité et de la poussée d'Archimède) et au gradient vertical de température.

L'objectif de ce chapitre est de donner les principaux éléments de description des phénomènes pilotant la CLA. Ce chapitre est ainsi organisé de la manière suivante.

On précise rapidement dans un premier temps la notion d'échelle en météorologie (section 1), puis la description phénoménologique des principaux phénomènes survenant dans la CLA (section 2). Des critères de stabilité de l'atmosphère sont donnés dans la section 3 en considérant les effets de flottabilité. Ceci est repris avec la description de la turbulence dans la section 4. Les principales bases de la dynamique de la CLA, fondées sur l'approximation de Boussinesq, sont précisées dans la section 5.

Le lecteur désireux d'aller plus loin peut consulter les ouvrages [11, 3, 2].

1 Notion d'échelles en météorologie

La circulation atmosphérique comprend un grand nombre d'*échelles* (en temps et en espace), et, selon le problème traité, les processus qui dominent diffèrent et des modélisations appropriées doivent être utilisées.

La dimension horizontale (L , en kilomètres) est primordiale pour classer les échelles spatiales, et on distingue usuellement :

- les écoulements à l'échelle synoptique ou planétaire ($L > 1000$) ;
- les écoulements à l'échelle régionale ou méso ($20 < L < 1000$) ;
- les écoulements à l'échelle urbaine ($L < 20$).

Chaque échelle peut être, selon les auteurs, subdivisée en plusieurs sous-échelles, différenciées selon les phénomènes physiques prépondérants.

Il est possible d'avoir une bonne appréciation de ces échelles en considérant les fréquences fondamentales des écoulements atmosphériques, essentiellement :

- la *fréquence de Brunt-Vaisala* (N) qui est associée aux oscillations verticales dans une atmosphère stratifiée ;
- la *fréquence inertielle* (f) associée au mouvement de rotation de la Terre et à la force de Coriolis ;
- la *fréquence planétaire* (P) associée à l'effet β (variation de la force de Coriolis selon la latitude).

On reviendra par la suite sur les deux premières fréquences.

Ces trois fréquences sont respectivement associées à des périodes essentiellement de l'ordre de la minute, de l'heure et de la journée :

$$N = \sqrt{\frac{g}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial z}} \sim 10^{-2} s^{-1}, \quad f = 2\Omega \sin \phi \sim 10^{-4} s^{-1}, \quad P = \sqrt{U\beta} \sim 10^{-6} s^{-1} \quad (1)$$

où z désigne la coordonnée verticale, g la constante de gravité, θ la température potentielle (définie un peu plus loin), Ω le module du vecteur de rotation de la Terre sur elle-même, ϕ la latitude, U un module de vent moyen et β le taux de variation de la force de Coriolis avec la latitude.

On peut alors définir les échelles météorologiques selon la fréquence F , qui correspond à l'inverse d'un temps de réponse de l'écoulement à un forçage :

- petite échelle : $F > N$
- méso : $f < F < N$
- synoptique : $P < F < f$
- planétaire : $F < P$

En réalité les échelles se superposent et l'interaction entre échelles globales et locales conduit aux phénomènes ondulatoires observés dans l'atmosphère.

L'accent de ce chapitre est sur la petite échelle et l'échelle méso.

2 Couche Limite Atmosphérique

2.1 Généralités

La CLA est la partie de l'atmosphère qui est directement soumise aux effets de surface. Le temps de réponse à un forçage (transfert de chaleur, évaporation, effet de friction) y est de l'ordre de l'heure ([11]). Il est beaucoup plus élevé au dessus de la CLA, dans l'*Atmosphère Libre* (AL).

Un bon exemple est fourni par le cycle diurne de la température dans la CLA. Alors que la température est quasiment constante dans l'AL, elle est soumise à la succession du jour et de la

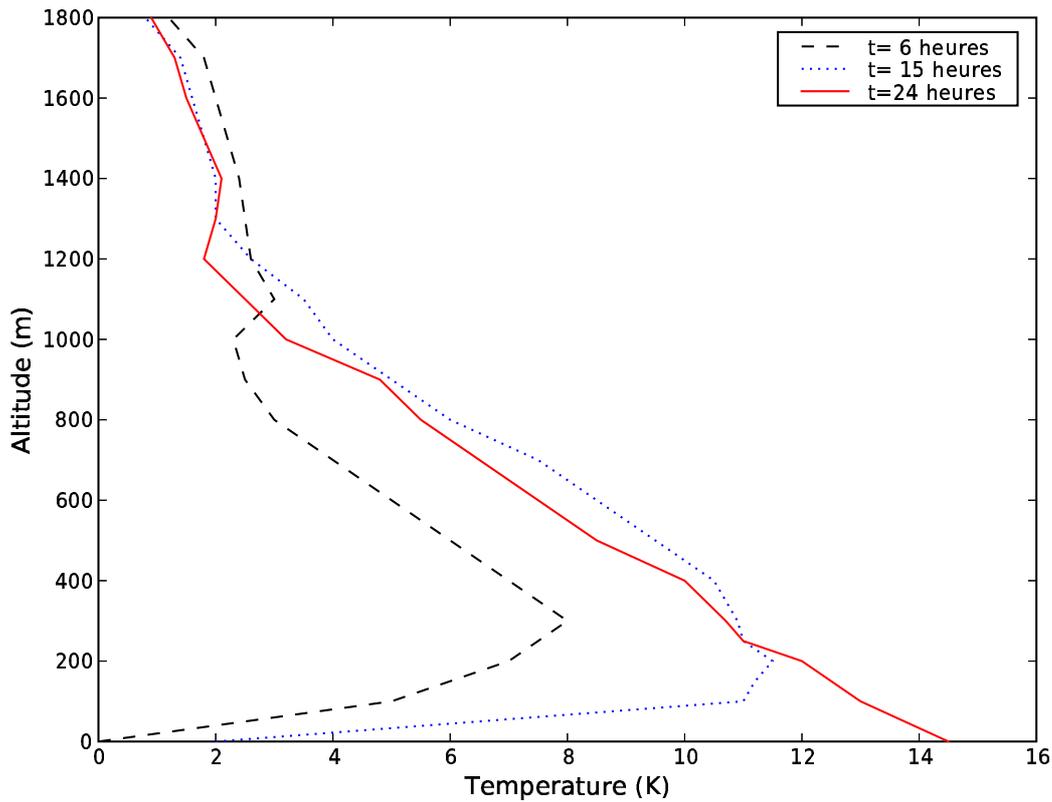


FIG. 1 – Evolution typique du profil de température au cours d’une journée.

nuit dans la CLA. Cette variation n’est pas due au cycle du rayonnement solaire absorbé dans la CLA (puisque la quasi-totalité de ce rayonnement est transmise au sol), mais à la variation du flux turbulent de chaleur généré au niveau du sol :

- le jour, le sol est chauffé et par transport turbulent de chaleur réchauffe la CLA ;
- la nuit, le sol se refroidit et ce transport de chaleur n’existe plus.

Sur la figure 1, on peut constater que la température reste à peu près constante au cours de la journée au delà de 1500 mètres d’altitude, ce qui fournit une estimation d’une hauteur typique de la CLA.

La CLA est un milieu particulièrement complexe en raison des effets de surface : effet de relief, propriétés radiatives du sol, rotation terrestre, forte turbulence, ...

La turbulence joue un rôle essentiel dans les échanges verticaux... voire vital puisqu’elle permet les échanges de chaleur (ce qui refroidit le sol) et le mélange des polluants. Cette influence permanente de la turbulence constitue une spécificité de la CLA, l’AL n’étant turbulente que de manière intermittente.

2.2 Classification

La CLA présente systématiquement au niveau du sol une *sous-couche laminaire*, d’une épaisseur de l’ordre du centimètre, où la viscosité moléculaire est importante et la turbulence peut être négligée.

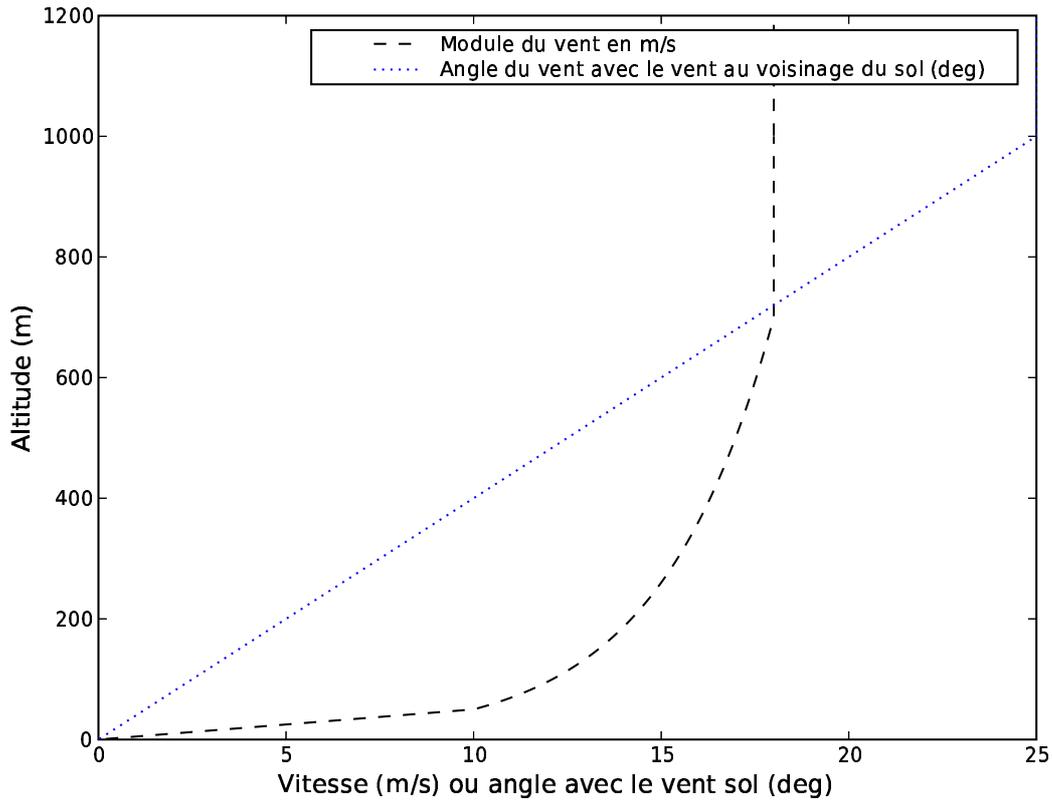


FIG. 2 – CLA neutre.

En limite supérieure, la CLA rejoint les conditions d’atmosphère libre (vent géostrophique déterminé par l’égalité des forces de Coriolis et de pression).

Selon l’intensité de la turbulence, on distingue alors trois états de la CLA :

1. **Etat neutre** (figure 2)

Dans une couche de surface (Couche Limite de Surface CLS), d’une épaisseur de quelques dizaines de mètres, les forces de Coriolis et de pression peuvent être négligées. Le vent est horizontal, garde une direction constante et son module varie selon un profil logarithmique :

$$u(z) \propto \ln\left(\frac{z}{z_0}\right) \quad (2)$$

où z_0 désigne une longueur de rugosité (hauteur à laquelle le vent est nul). Typiquement, z_0 est d’un ordre de grandeur inférieur à la dimension caractéristique des éléments rugueux (les obstacles à l’écoulement).

Au dessus de cette couche limite, la direction du vent horizontal varie pour rejoindre la valeur géostrophique (condition limite supérieure dans l’atmosphère libre). C’est *la couche d’Ekman*, dans laquelle le vent horizontal suit une spirale (*la spirale d’Ekman*).

Cet état est rarement réalisé (au dessus de la mer ou lorsque la couverture nuageuse est totale).

2. **Etat instable** (figure 3)

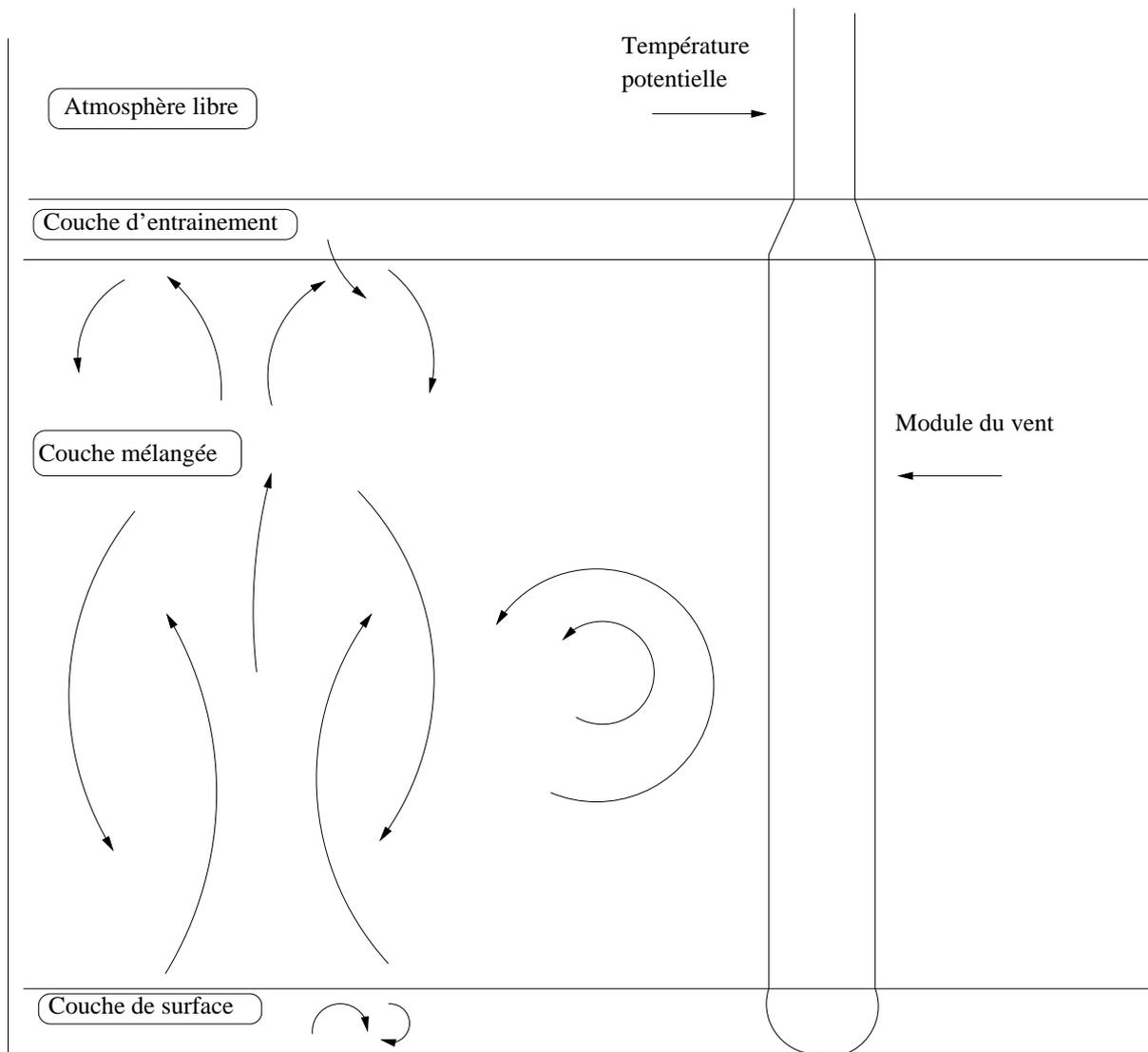


FIG. 3 – CLA instable.

Au voisinage du sol, la température potentielle est décroissante et il y a production thermique de turbulence (échange turbulent de chaleur du sol vers l'air).

Au dessus, dans *la couche de mélange* (ou *convective*), une très forte turbulence règne et contribue à homogénéiser les grandeurs (profils verticaux de température potentielle et de vent quasiment constants).

Enfin, en limite supérieure, une *couche d'entraînement* (ou *d'inversion*) stabilise la CLA, en présentant une inversion de température.

Cet état se rencontre fréquemment en journée, du fait de l'échauffement du sol par absorption du rayonnement solaire.

3. **Etat stable** (figure 4)

La température du sol est inférieure à la température de l'air au dessus : le flux de chaleur sensible est alors dirigé vers le sol et il y a destruction de la turbulence dynamique.

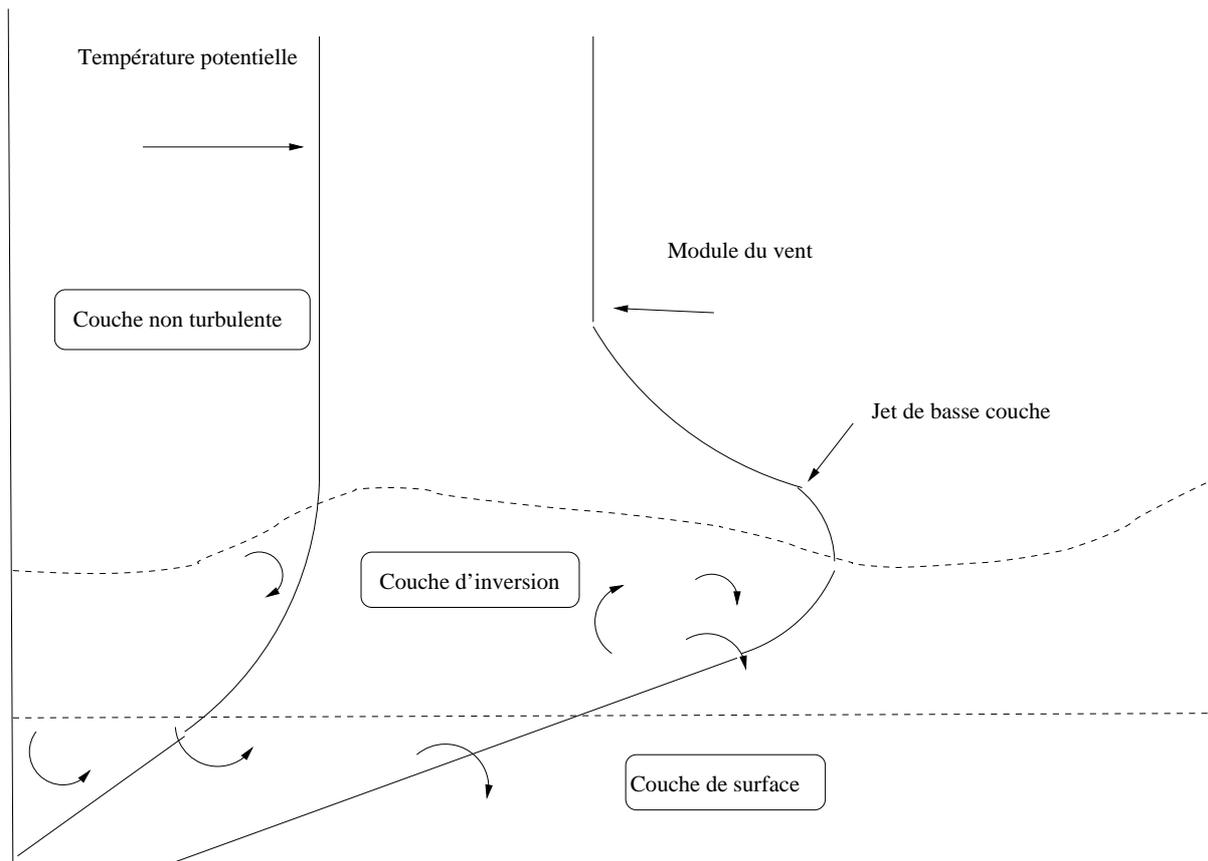


FIG. 4 – CLA stable.

Le mélange est peu turbulent et il y a une accumulation des polluants dans les basses couches de l'atmosphère.

Une *couche d'inversion* présente au dessus une forte augmentation du module de vent horizontal. Ce module peut même dépasser en limite supérieure la valeur géostrophique (on parle alors de *jet de basses couches*).

Cet état se rencontre souvent la nuit.

3 Stratification thermique et stabilité de la CLA

L'objectif de cette section est de retrouver par une approche simple la classification de l'état de la CLA. L'approche utilisée est d'étudier la stabilité de la CLA : quel est le devenir d'un petit mouvement vertical sous l'effet de la flottabilité (la conjonction de la gravité et de la poussée d'Archimède) ?

Pour simplifier, on va négliger l'influence des nuages et faire systématiquement une hypothèse d'air sec (pas d'humidité dans l'air). Les mouvements convectifs sont donc uniquement liés ici à la stratification thermique (aucun effet de l'humidité).

3.1 Quelques notions bien utiles

3.1.1 Température potentielle

Pour une transformation infinitésimale, la première loi de la thermodynamique exprime la variation d'énergie interne U selon :

$$dU = -PdV + \delta Q \quad (3)$$

avec P la pression, V le volume et δQ les échanges de chaleur. En définissant l'enthalpie $H = U + PV$, une expression équivalente est :

$$dH = VdP + \delta Q \quad (4)$$

Si c_p est la chaleur spécifique à pression constante du gaz considéré, on a par ailleurs :

$$dH = m c_p dT \quad (5)$$

avec m la masse du gaz et T la température.

Pour un gaz idéal subissant une transformation *adiabatique* (dans laquelle aucun échange de chaleur ne se produit avec son environnement), la première loi de la thermodynamique s'écrit donc sous la forme :

$$c_p dT - \frac{dP}{\rho} = 0 \quad (6)$$

où $\rho = m/V$ est la masse volumique. En utilisant la loi des gaz parfaits :

$$P = \rho r T \quad (7)$$

avec $r = R/M_{air}$ ($R = 8.314$ constante des gaz parfaits et $M_{air} = 28\text{g/mol}$ la masse molaire de l'air sec), on obtient aisément :

$$d \left(\ln(T P^{-\frac{r}{c_p}}) \right) = 0 \quad (8)$$

La *température potentielle*, notée θ , est alors définie comme la température qu'aurait au sol un gaz ramené de manière adiabatique au sol à partir d'un état (T, P) . En notant P_s la pression au sol (de l'ordre de 1000 hPa), on a alors :

$$\theta(P, T) = T \left(\frac{P_s}{P} \right)^{\frac{r}{c_p}} \quad (9)$$

Dans le cas de l'air sec, avec $c_p = 1005\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $r/c_p \simeq 0.286$.

3.1.2 Gradient adiabatique de température

Notons que la température potentielle est une *quantité conservée* au cours d'un processus adiabatique. Dans une atmosphère supposée être adiabatique, la température potentielle est donc constante. En dérivant de manière logarithmique θ par rapport à l'altitude z , on a :

$$\frac{1}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{r}{c_p} \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial z} \quad (10)$$

Le gradient adiabatique de température est alors donné avec $\frac{\partial \theta}{\partial z} = 0$ par :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{ad} = T \frac{r}{c_p} \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial z} \quad (11)$$

et on a finalement (pour toute distribution verticale) :

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} = \frac{\theta}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial z} - \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{ad} \right) \quad (12)$$

Le gradient de température potentielle mesure donc un *écart à une situation adiabatique*, ce qui va justifier son emploi systématique dans la suite.

3.1.3 Cas hydrostatique

Considérons maintenant *l'équation hydrostatique* qui relie en première approximation la pression avec le poids de la colonne d'air au dessus, selon :

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -\rho g \quad (13)$$

Si on suppose maintenant que l'atmosphère est adiabatique (aucun échange de chaleur ne se produisant), on obtient à partir de (11) :

$$\frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{\rho r T}{P} \frac{g}{c_p} = -\frac{g}{c_p} \quad (14)$$

en utilisant l'hypothèse de gaz parfait. Ceci définit le gradient adiabatique de température pour l'air sec, noté habituellement $-\Gamma$, de l'ordre de 9.8 K.km^{-1} .

C'est l'écart à ce gradient adiabatique idéalisé qui va déterminer la stabilité atmosphérique.

Remarque 3.1 (Air humide)

Comme la chaleur spécifique à pression constante est plus forte dans le cas humide, on a aisément :

$$\Gamma_{hum} < \Gamma_{sec} \quad (15)$$

L'écart est évidemment fonction du degré d'humidité. Par exemple, au niveau des zones tropicales, on a

$$\Gamma_{hum} \sim \frac{\Gamma_{sec}}{3} \quad (16)$$

tandis qu'on a une quasi-égalité aux pôles.

3.2 Stabilité atmosphérique

3.2.1 Notion de parcelle d'air

On utilise couramment en météorologie de la CLA la notion (idéalisée) de *parcelle d'air*, définie comme un ensemble homogène de particules d'air vérifiant les propriétés suivantes :

- la parcelle se déplace de manière *adiabatique*, les échanges de chaleur n'ayant pas le temps d'avoir lieu ;
- la parcelle d'air a une température propre, différente de celle de son environnement ;
- les pressions s'équilibrent à l'interface.

3.2.2 Effets de flottabilité

Considérons à présent le *déplacement adiabatique* vertical d'une parcelle d'air de volume unité. Soit (T_P, ρ_P) et (T, ρ) l'état thermodynamique de la parcelle et de l'air, respectivement.

La parcelle subit une force de flottabilité, résultante de son poids et de la poussée d'Archimède

$$\vec{F} = (\rho - \rho_P) \vec{g} \quad (17)$$

où \vec{g} est dirigée vers le haut.

Son accélération vérifie $\rho_P \vec{a} = \vec{F}$ et est donc donnée par :

$$\vec{a} = \left(\frac{\rho}{\rho_P} - 1\right)\vec{g} = \left(\frac{T_P}{T} - 1\right)\vec{g} \quad (18)$$

en utilisant l'égalité des pressions à l'interface $\rho T = \rho_P T_P$.

C'est le principe de la montgolfière : l'air chaud, plus léger, a tendance à monter.

Considérons à présent un déplacement infinitésimal δz à partir d'une position d'équilibre à l'altitude z_0 . On suppose qu'à l'altitude initiale la parcelle est "bien mélangée" et que sa température est celle de l'air ($T_P(z_0) = T(z_0)$) et on va étudier si la force de flottabilité amplifie ou atténue le déplacement.

La masse d'air subit un déplacement *adiabatique*, donné par un gradient de température $(\partial T/\partial z)_{ad}$ tandis que l'atmosphère est définie par son gradient $(\partial T/\partial z)$. En linéarisant :

$$T_P \simeq T(z_0) + \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{ad} \delta z, \quad T \simeq T(z_0) + \frac{\partial T}{\partial z} \delta z \quad (19)$$

On obtient alors aisément :

$$\vec{a} = -\frac{\frac{\partial T}{\partial z} - \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{ad}}{T} \delta z \vec{g} = -\frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\delta z}{\theta} \vec{g} \quad (20)$$

en utilisant l'expression du gradient de température potentielle (12).

L'étude de stabilité revient à étudier le signe de la force de flottabilité pour des déplacements donnés : on a stabilité si la composante verticale de \vec{a} est de signe opposé à δz . La classification est donc fonction du signe du gradient de température potentielle (figure fig :classif-CLA) :

1. si $\frac{\partial \theta}{\partial z} > 0$, l'atmosphère est **stable**.

On parle aussi de *profil sous-adiabatique* ($\frac{\partial T}{\partial z} > \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{ad}$).

2. si $\frac{\partial \theta}{\partial z} < 0$, l'atmosphère est **instable**.

On parle aussi de *profil sur-adiabatique* ($\frac{\partial T}{\partial z} < \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{ad}$).

3. si $\frac{\partial \theta}{\partial z} = 0$, l'atmosphère est **neutre**.

On parle évidemment aussi de *profil adiabatique* ($\frac{\partial T}{\partial z} = \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{ad}$).

Remarque 3.2 (Inversion de température)

Lorsque le gradient de température présente une inversion ($\frac{\partial T}{\partial z} > 0$), la situation est donc particulièrement stable (on rappelle que le gradient adiabatique hydrostatique est négatif).

On distingue essentiellement deux types d'inversion de température :

- l'*inversion de surface* qui correspond à un refroidissement du sol (par exemple la nuit),
- ou le réchauffement des couches supérieures (par passage en altitude de masses chaudes : vent du Sud...).

Un profil isotherme ($\frac{\partial T}{\partial z} = 0$) correspond également à une situation stable.

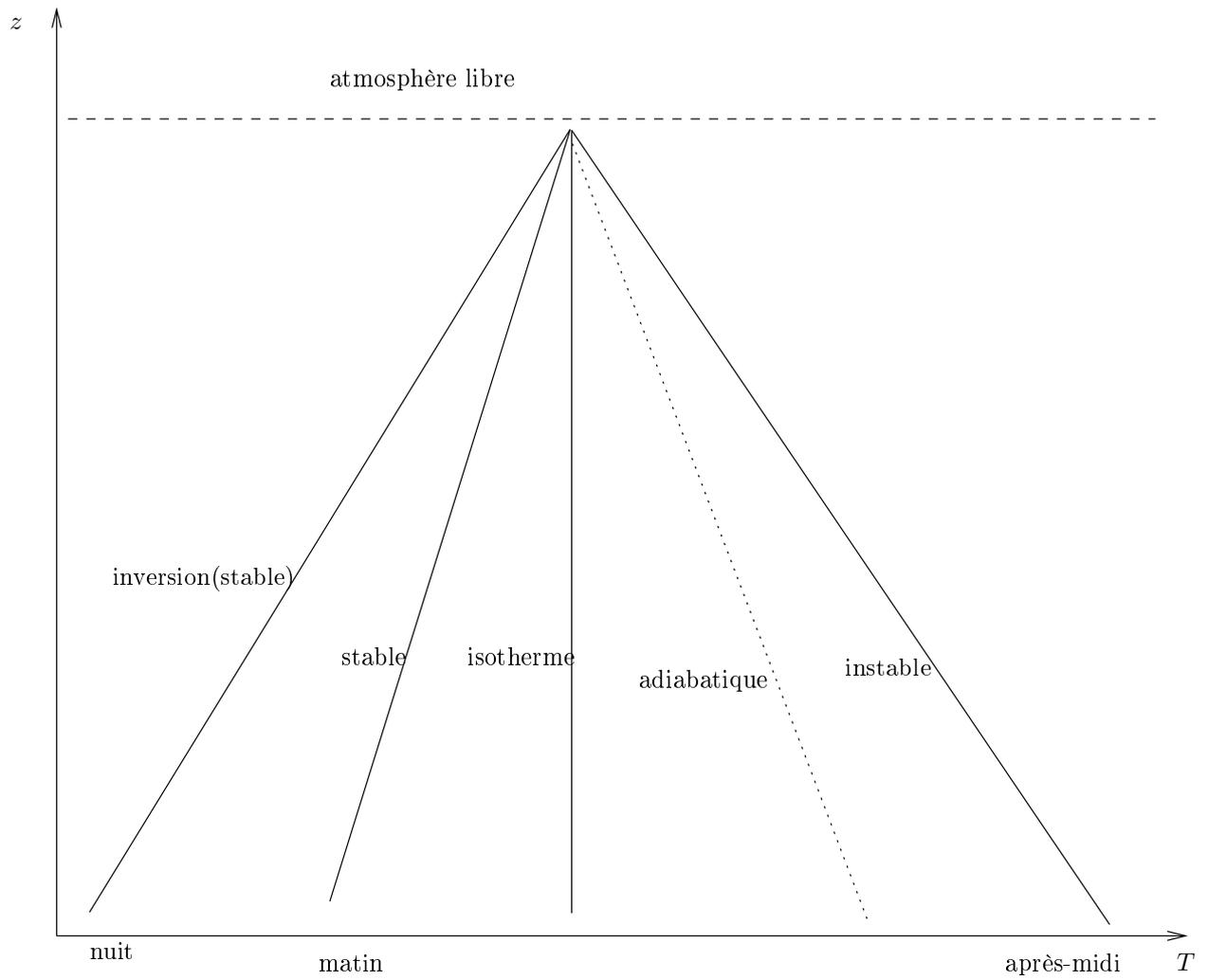


FIG. 5 – Stabilité de la CLA. Tous les profils à “gauche” (resp. à “droite”) du profil adiabatique sont stables (resp. instables).

Troposphère libre

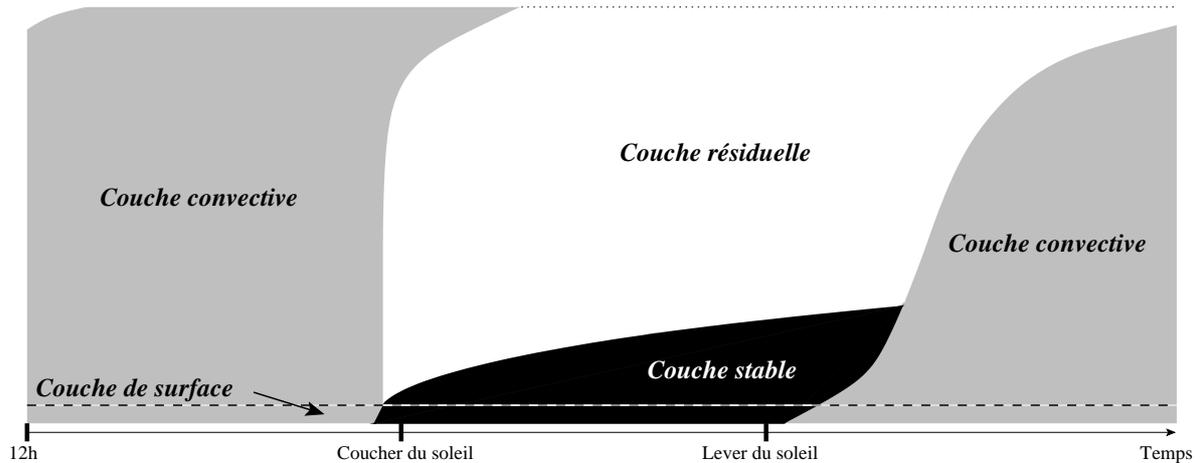


FIG. 6 – Evolution typique de la stabilité de la CLA au cours de la journée (d'après [11]).

Remarque 3.3 (Fréquence de Brunt-Vaisala)

Remarquons que l'on a obtenu :

$$\frac{d^2 \delta z}{dz^2} = -N^2 \delta z \quad (21)$$

où N est la fréquence de Brunt-Vaisala déjà définie (N^2 est une notation et peut être négatif). La solution est bien entendu une exponentielle réelle ou imaginaire selon le signe de N^2 .

Ceci constitue un bon exemple des calculs de stabilité ondulatoire mené en météorologie (ici : ondes de gravité associées à une stratification thermique).

Remarque 3.4 (Influence de l'humidité)

Dans le cas d'un champ hydrostatique, on a vu que le gradient de température adiabatique était plus négatif dans le cas sec. Une atmosphère sèche est donc plus stable puisque des gradients de température sont plus facilement sous-adiabatique (voir la pente du profil adiabatique humide dans la figure 5).

3.3 Evolution typique de la stabilité au cours d'une journée

Ces éléments permettent de comprendre l'évolution typique de la stabilité au cours d'une journée (figure 6).

Précisons deux propriétés essentielles avant de la commenter :

- le rayonnement solaire est essentiellement absorbé par le sol et non par les basses couches de l'atmosphère ;
- le sol a une meilleure conductivité thermique que les basses couches de l'atmosphère.

Pendant la nuit, une inversion de surface se développe, du fait du refroidissement du sol (qui perd de l'énergie par rayonnement thermique). La CLA est très stable (ce qui favorise la concentration de polluants au niveau du sol).

A partir du lever du soleil, le sol est chauffé par rayonnement solaire et on se rapproche d'une situation adiabatique. En cours de journée, le profil devient sur-adiabatique (instable) et le brassage turbulent des polluants est favorisé. En fin d'après-midi, le profil redevient adiabatique puis sous-adiabatique (stable) au début de la nuit.

4 Description de la turbulence dans la CLA

La description de la turbulence dans la CLA permet de retrouver les critères de stabilité. On rappelle d’abord brièvement quelques propriétés d’un écoulement turbulent avant de détailler la turbulence dynamique et thermique de la CLA.

4.1 Turbulence dans la CLA

Une caractérisation de la turbulence pour un écoulement est l’existence de mouvements (visualisés par des “tourbillons”) balayant un large spectre d’échelles spatiales et temporelles. Ceci conduit à augmenter les propriétés de brassage de l’écoulement en transférant de l’énergie cinétique des grandes échelles vers les petites échelles, où cette énergie est dissipée en chaleur (via la diffusion moléculaire).

Les effets de couche limite induisent la forte turbulence de la CLA. On distingue en réalité deux effets distincts :

- *la couche limite dynamique* liée aux effets de frottement sur le sol induite par la condition d’adhérence pour le vent ($V = V_{sol}$ au sol) ;
- *la couche limite thermique* liée aux cycles de température du sol.

4.1.1 Couche Limite dynamique

Ce phénomène est associé à un effet de ralentissement du champ horizontal de vitesse au voisinage du sol (du fait de la propagation de la condition d’adhérence $V = 0$, ou $V = V_{mer}$ au dessus de la mer) : il est donc essentiellement lié à la stratification verticale du champ de vitesse horizontal.

Au dessus de cette couche limite dynamique, le champ horizontal de vent est à peu près constant et déterminé par les gradients horizontaux de pression (*vent géostrophique*).

Le bon indicateur de turbulence est alors le nombre de Reynolds qui apparaît comme le rapport des forces d’inertie (convection et pression), déstabilisatrices, sur les forces d’origine visqueuse (diffusion), stabilisatrices, dans l’équation d’évolution $\partial u/\partial t + u \cdot \nabla u = \nu \Delta u + \dots$ (u vitesse du vent, ν viscosité cinématique) :

$$Re = \frac{(u \cdot \nabla)u}{\nu \Delta u} \sim \frac{U L}{\nu} \quad (22)$$

Avec les ordres de grandeur dans la CLA, $U \simeq 10 \text{ m.s}^{-1}$, $L \simeq 1000 \text{ m}$ et $\nu \simeq 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, on obtient une valeur de Reynolds $Re \sim 10^9$, qui indique un milieu fortement turbulent.

4.1.2 Couche Limite thermique

L’expérience classique illustrant ce phénomène est celle de Bénard, consistant à chauffer progressivement deux plaques horizontales séparées d’une longueur L aux températures T (plaque inférieure) et $T + \Delta T$ (plaque supérieure).

Si $\Delta T > 0$, le profil de densité de l’air entre les deux plaques est stable (l’air chaud, plus léger, est au dessus). Ce profil est instable dans le cas contraire et on a génération de *mouvements convectifs* du haut vers le bas.

Un bon indicateur de turbulence est alors le nombre de Rayleigh :

$$Ra = \frac{g}{T} \frac{L^3}{\nu} \frac{\Delta T}{\nu_\theta} \quad (23)$$

où ν_θ est la diffusion thermique. L’écoulement est turbulent pour des valeurs de Ra fortement négatives (par exemple inférieures à -50000).

	turbulence dynamique	turbulence thermique
Atmosphère Libre	occasionnelle	occasionnelle
CLA	toujours	dépend du gradient de température

TAB. 1 – Turbulence dans l’atmosphère.

Une simple application numérique à la CLA avec $T = 300\text{K}$ et $\nu_\theta = 2.10^{-5}\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ conduit alors à une valeur critique de différentiel de température de l’ordre de 10^{-12}K qui est évidemment amplement dépassé en réalité : dès que le gradient vertical de température est négatif (on a vu en réalité que la bonne notion est plutôt celle de *température potentielle*), la turbulence (le brassage convectif) se développe très facilement.

Dans le cas instable, les deux effets génèrent de la turbulence (tableau 1). Dans le cas stable, seuls les effets dynamiques génèrent de la turbulence, qui peut même être détruite par les effets de flottabilité, comme on va le voir à présent.

4.2 Quelques rappels (rapides) sur la modélisation de la turbulence

Dans un écoulement turbulent dynamiquement, l’analyse de Kolmogorov donne une estimation du ratio des échelles selon :

$$\frac{L}{l} \sim Re^{3/4} \quad (24)$$

où Re est le nombre de Reynolds dont on rappelle la définition dans la sous-section suivante.

Dans la CLA, les “grandes échelles” (de longueur caractéristique L) sont limitées par la hauteur de la CLA (de l’ordre de 1000 mètres), tandis que les petites échelles (de longueur caractéristique l) peuvent descendre à quelques millimètres.

En terme de modélisation, il devient donc impossible pour des valeurs élevées de Re de représenter l’ensemble des échelles et des approches de moyennisation sont donc nécessaires. Si Ψ est un champ (température, vitesse, etc), on le représente alors généralement en le décomposant en sa moyenne $\langle \Psi \rangle$ (dont la définition reste à préciser) et une fluctuation Ψ' :

$$\Psi = \langle \Psi \rangle + \Psi' \quad (25)$$

Les équations d’évolution de Ψ sont alors réécrites avec cette décomposition puis moyennées (en utilisant des propriétés comme la commutation avec les dérivées, $\langle \Psi' \rangle = 0$, etc). On parle souvent de modèle RANS (Reynolds Averaged Navier Stokes) qui donnent l’évolution des grandeurs moyennes $\langle \Psi \rangle$.

Le point clé est la notion de *fermeture* des modèles turbulents. En effet, les termes non-linéaires du modèle initial, par exemple $\Psi_1\Psi_2$ font apparaître des corrélations entre fluctuations selon :

$$\langle \Psi_1\Psi_2 \rangle = \langle \Psi_1 \rangle \langle \Psi_2 \rangle + \langle \Psi'_1\Psi'_2 \rangle \quad (26)$$

et le terme $\langle \Psi'_1\Psi'_2 \rangle$ doit être exprimé en fonction des grandeurs moyennes pour “fermer” le système. Des exemples de fermeture pour l’expression des flux turbulents verticaux sont donnés par la suite.

4.3 Energie cinétique turbulente

4.3.1 Compétition entre les effets dynamique et thermique

La turbulence augmente les capacités de mélange du système. Son intensité est classiquement mesurée par l'énergie cinétique turbulente (Turbulent Kinetic Energy) :

$$TKE = \frac{1}{2} \left(\langle u'^2 \rangle + \langle v'^2 \rangle + \langle w'^2 \rangle \right) \quad (27)$$

où u' , v' , et w' désignent les fluctuations des composantes du vecteur vitesse.

On distingue classiquement les sources et les puits de turbulence en considérant l'équation d'évolution de TKE :

$$\frac{d(TKE)}{dt} + \text{div}(\langle V \rangle TKE) = P_d + P_t + Tr - \varepsilon \quad (28)$$

où P_d et P_t désignent respectivement les termes de production dynamique et thermique (sans signe a priori malgré la terminologie employée), Tr la redistribution par les phénomènes de transport et ε la dissipation de l'énergie aux petites échelles par diffusion moléculaire ($\varepsilon > 0$).

L'expression des termes de productions dynamique et thermique peut se dériver à partir des équations d'évolution du système.

Pour la production thermique, on a :

$$P_t = \langle \theta' w' \rangle \frac{g}{\theta} \quad (29)$$

Le signe de P_t est donc celui de $\langle \theta' w' \rangle$, qui s'interprète comme un flux turbulent vertical de température potentielle.

Ce signe est étroitement associé à la stabilité thermique. Si on considère par exemple un écoulement de gradient vertical de température potentielle positif (cas stable), un raisonnement phénoménologique (figure 7) conduit aisément à $\langle w' \theta' \rangle < 0$.

Une fluctuation de vitesse verticale est en effet corrélée négativement avec une fluctuation de température potentielle : l'air ascendant ($w' > 0$) a tendance à diminuer la température de son environnement après mélange ($\theta' < 0$). A l'inverse, à une fluctuation de vitesse verticale négative est associée une fluctuation de température positive : l'air descendant a tendance à réchauffer son environnement.

On retrouve donc les critères de stabilité déjà proposés en fonction du gradient de température potentielle. La notion essentielle est bien celle d'effet de flottabilité :

- si la force de flottabilité amplifie les mouvements verticaux, la turbulence est amplifiée et on a *instabilité* : $P_t > 0$.
- si la force de flottabilité atténue ces déplacements, la turbulence dynamique peut même être inhibée : il y a stabilité et $P_t < 0$.
- si elle a des effets nuls, on est dans un cas neutre pour lequel la turbulence a une seule origine dynamique ($P_t = 0$).

Pour la production dynamique, on obtient de même :

$$P_d = - \langle u' w' \rangle \frac{\partial \langle u \rangle}{\partial z} - \langle v' w' \rangle \frac{\partial \langle v \rangle}{\partial z} \quad (30)$$

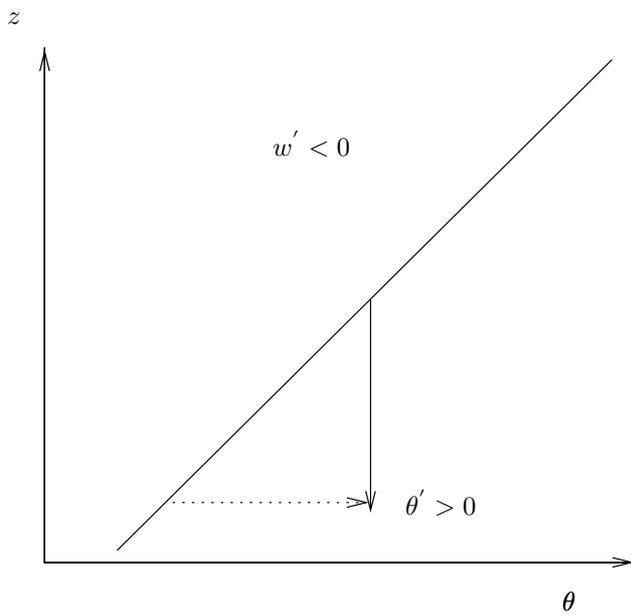
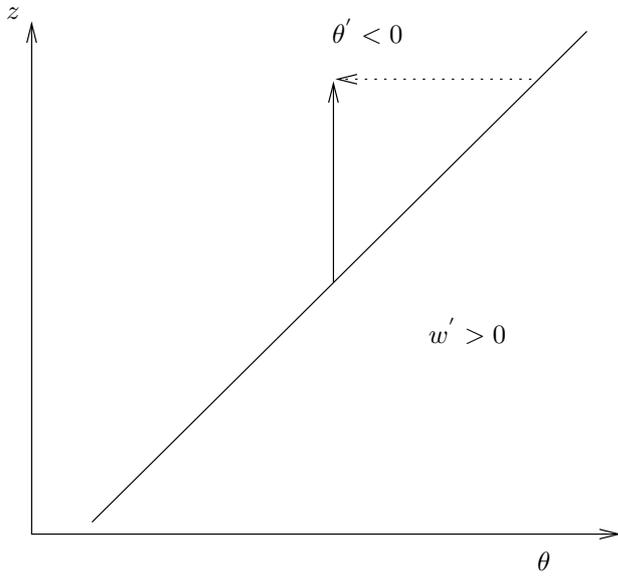


FIG. 7 – Signe du flux turbulent de θ en fonction de la stabilité (ici un gradient positif de $\theta(z)$).

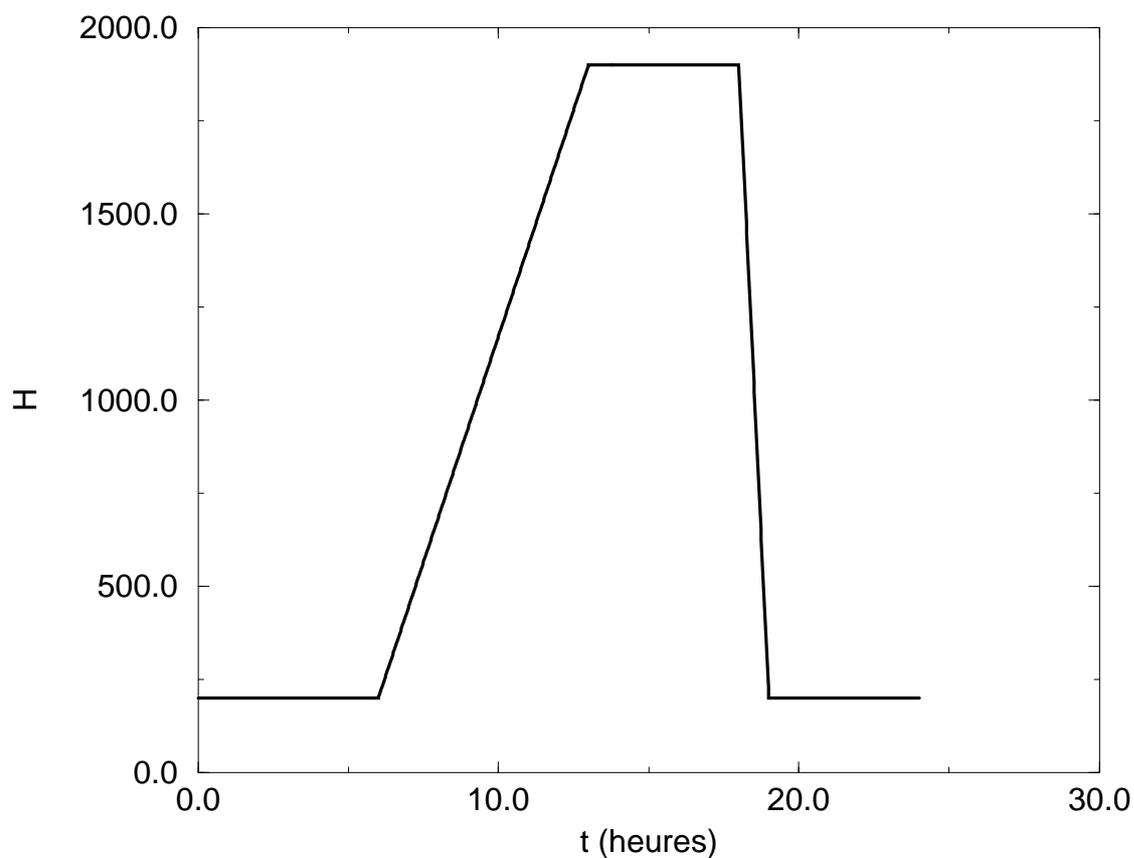


FIG. 8 – Evolution de la hauteur de mélange au cours de la journée.

En reprenant le même raisonnement que précédemment pour les corrélations, on vérifie que le signe du flux vertical turbulent d'une quantité transportée est opposé à celui du gradient moyen de cette quantité (ici u et v).

La production dynamique est donc *toujours* positive. Le cisaillement vertical du vent génère donc bien toujours de la turbulence.

4.3.2 Hauteur de mélange

On définit habituellement la *hauteur de mélange* comme l'altitude à laquelle TKE devient négligeable. Cette altitude définit de fait le volume dans lequel les polluants émis au sol sont brassés. Elle varie au cours de la journée de manière cohérente avec ce qui a déjà été vu (figure 8).

4.3.3 Indicateurs de la turbulence

Une mesure de degré de turbulence (de brassage des polluants) est alors donnée dans le cas stable (destruction de turbulence par les effets convectifs) par le *nombre de Richardson de flux* :

$$R_f = -\frac{P_t}{P_d} \quad (31)$$

R_f mesure le degré de destruction de la turbulence par effet thermique. Dans le cas stable, $R_f \geq 0$ et on admet généralement que dès que $R_f \leq 0.25$, l'écoulement devient effectivement assez turbulent.

De tels indicateurs, couplés avec la mesure de l'intensité de la turbulence (fournie par TKE) permettent alors d'estimer la hauteur de la couche de mélange (et donc du degré de brassage des polluants).

5 Quelques éléments de dynamique

L'objectif de cette section à caractère plus technique est de donner les principaux éléments de calcul de l'écoulement (notamment pour préciser les champs de vent) dans la couche limite atmosphérique et dans l'atmosphère libre.

Les mécanismes prépondérants sont différents selon l'altitude :

- dans l'atmosphère libre, les gradients de pression et la force de Coriolis s'équilibrent et définissent le *vent géostrophique* ;
- dans la CLA, les effets de surface deviennent prépondérants et on utilise une simplification des équations de la dynamique des fluides, *l'approximation de Boussinesq*.

5.1 Rappel sur les équations de la dynamique

5.1.1 Equation de la dynamique

Si on se place dans un repère lié à la Terre, les forces auxquelles l'air est soumis sont la force de Coriolis, notée pour le moment F_c , la force liée au gradient de pression et la gravité.

L'équation de la dynamique s'écrit alors :

$$\frac{D\vec{V}}{Dt} = \partial_t \vec{V} + \vec{V} \cdot \nabla \vec{V} = -\frac{\nabla P}{\rho} + \vec{F}_c - \vec{g} + \nu \Delta \vec{V} \quad (32)$$

avec \vec{V} la vitesse du vent et ν la constante de diffusion cinématique. \vec{g} est compté positivement pour les altitudes croissantes.

La force de Coriolis, induite par la rotation de la Terre sur elle-même, s'écrit $\vec{F}_c = -2\vec{\Omega} \wedge \vec{V}$ où $\vec{\Omega}$ est le vecteur de rotation angulaire de la Terre (aligné sur l'axe de rotation).

A cette équation se rajoute l'équation de continuité :

$$\partial_t \rho + \text{div}(\rho \vec{V}) = 0 \quad (33)$$

avec ρ la densité de l'air.

On suppose ici que la pression (ou de manière équivalente la température) est donnée par ailleurs.

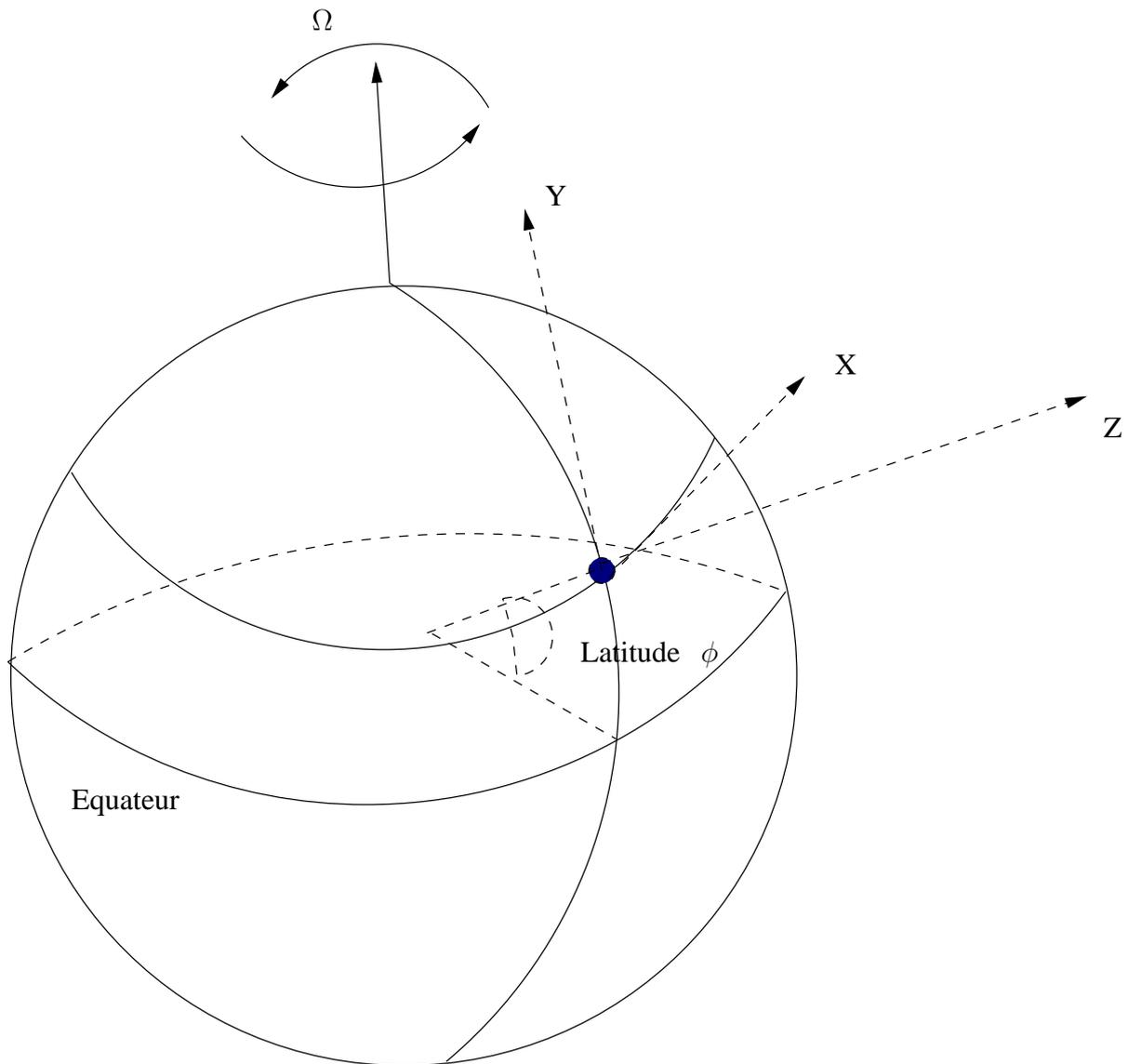


FIG. 9 – Repère latitude-longitude-altitude.

5.1.2 Projection dans un système latitude-longitude-altitude

On considère un repère terrestre (figure 9) avec l'axe des x dirigé vers l'Ouest (longitude), l'axe des y vers le Nord (latitude), et l'axe des z selon la verticale ascendante (altitude). Notons que ce repère n'est pas cartésien et qu'il faut calculer un terme de courbure associé à la rotation du repère sur la Terre. Ces termes sont négligés dans cette présentation.

On obtient alors aisément comme système d'évolution dans ce repère, avec $\vec{V} = (u, v, w)$:

$$\begin{cases} \partial_t \rho + \partial_x \rho u + \partial_y \rho v + \partial_z \rho w = 0 \\ \partial_t u + u \partial_x u + v \partial_y u + w \partial_z u = -\frac{1}{\rho} \partial_x P + (F_c)_x + \nu \Delta u \\ \partial_t v + u \partial_x v + v \partial_y v + w \partial_z v = -\frac{1}{\rho} \partial_y P + (F_c)_y + \nu \Delta v \\ \partial_t w + u \partial_x w + v \partial_y w + w \partial_z w = -\frac{1}{\rho} \partial_z P + (F_c)_z + \nu \Delta w - g \end{cases} \quad (34)$$

Avec $\vec{\Omega} = (0, \Omega \cos \phi, \Omega \sin \phi)$ (ϕ désigne la latitude du point considéré, angle entre le plan de l'Equateur et la verticale), la force de Coriolis est donnée par :

$$\begin{cases} (F_c)_x = -2\Omega(w \cos \phi - v \sin \phi) \\ (F_c)_y = -2\Omega u \sin \phi \\ (F_c)_z = 2\Omega u \cos \phi \end{cases} \quad (35)$$

A haute altitude, la composante verticale w peut être négligée par rapport aux composantes horizontales et on trouve :

$$(F_c)_x \simeq f v, \quad (F_c)_y = -f u, \quad (F_c)_z = 2\Omega u \cos \phi \quad (36)$$

où l'on a noté $f = 2\Omega \sin \phi$ le *paramètre de Coriolis* (homogène à une fréquence). A nos latitudes ($\phi \sim 45^\circ$ degrés), f est de l'ordre de 10^{-4}s^{-1} .

Dans l'hémisphère Nord, $\phi > 0$, et le phénomène de déviation vers l'Est est justifié par $(F_c)_x > 0$. La situation est inversée dans l'hémisphère Sud.

5.1.3 Analyse d'ordre de grandeur

Une rapide analyse d'ordre de grandeur est menée classiquement sur la base des vitesses caractéristiques suivantes : $U \simeq 10 \text{m.s}^{-1}$ (composante horizontale de vitesse) et $W \simeq 1 \text{cm.s}^{-1}$ (composante verticale de vitesse).

On va distinguer les composantes horizontales avec comme échelle spatiale $L \simeq 1000 \text{km}$ et la composante verticale (hors de la couche limite) avec comme échelle spatiale $H \simeq 10 \text{km}$. L'échelle de temps associée est $T = L/U = 10^5 \text{s}$. Le terme de pression est défini à partir de $\delta P/L \simeq 10^{-3} \text{m}^2 \text{s}^{-2}$ (ce qui correspond à 1 hPa pour 10 kilomètres) pour la composante horizontale. Le terme vertical est adimensionné avec une pression sol de l'ordre de $P_0 \simeq 1000 \text{hPa}$.

L'ordre de grandeur des différents termes de l'équation d'évolution est donné dans les tableaux 2 et 3, respectivement pour les composantes horizontales et verticales.

Terme	Ordre de grandeur	Estimation (m.s^{-2})
Dérivée en temps Du/Dt	U^2/L	10^{-4}
Force de Coriolis	fU	10^{-3}
Pression	$\delta P/(\rho L)$	10^{-3}
Diffusion	$\nu U/L^2$	10^{-12}

TAB. 2 – Analyse d'ordre de grandeur : composantes horizontales

Cette analyse d'ordre de grandeur permet de justifier, pour les composantes horizontales, l'approximation du *vent géostrophique*, valable à grande échelle et au dessus de la couche limite

Terme	Ordre de grandeur	Estimation ($m.s^{-2}$)
Dérivée en temps Dw/Dt	UW/L	10^{-7}
Force de Coriolis	fU	10^{-3}
Pression	$P_0/(\rho H)$	10
Gravité	g	10
Diffusion	$\nu W/H^2$	10^{-15}

TAB. 3 – Analyse d’ordre de grandeur : composante verticale

atmosphérique :

$$u \simeq u_G = -\frac{1}{\rho f} \partial_y P, \quad v \simeq v_G = \frac{1}{\rho f} \partial_x P \quad (37)$$

Le vent géostrophique (horizontal) est donc tangent aux isobares (les surfaces de pression constante).

Sur la verticale, l’*approximation hydrostatique* est également vérifiée avec $\partial_z P \simeq -\rho g$.

5.2 Ecoulement dans la CLA

On décrit à présent l’écoulement dans la CLA, qui est donné par une simplification, l’*approximation de Boussinesq*. On traite ensuite trois applications en décrivant la *spirale d’Ekman*, le *jet de basse couche* d’origine inertiel ou thermique, et enfin la Couche Limite de Surface.

5.2.1 Approximation de Boussinesq

Au niveau de la CLA, la densité reste relativement proche de la densité donnée par l’approximation hydrostatique. De plus cette densité reste elle-même quasiment constante.

On pourrait alors être tenté de traiter la densité comme une densité uniforme. Ceci n’est cependant pas possible, essentiellement du fait de l’importance des *variations verticales de densité pour les effets de flottabilité*, comme on l’a vu précédemment dans l’étude de la stabilité statique. L’approximation de Boussinesq revient en fait à traiter la densité comme constante partout sauf dans le terme de gravité.

Il est courant en météorologie de mener des calculs de *perturbation*, foncièrement liés à une hiérarchie de modèles (et d’échelles). On suppose alors que l’état du système Ψ est proche d’un *état de référence* Ψ_r , la fluctuation $\Psi_1 = \Psi - \Psi_r$ étant supposé petite. Le système obtenu par la décomposition de toute grandeur Ψ selon $\Psi = \Psi_r + \Psi_1$ est alors linéarisé en négligeant tous les termes quadratiques de la forme $\Psi_1 \Psi_1$ et en ne conservant que les termes linéaires de la forme $\Psi_1 \Psi_r$.

Notons que la situation est complètement inversée dans le cas de la dérivation de modèles turbulents : on néglige les termes linéaires (qui disparaissent après moyennisation) et on conserve les termes quadratiques (pour lesquels va se poser le *problème de fermeture*).

L’état de référence pour l’air est défini de la manière suivante :

- au repos : $\vec{V}_r = 0$,
- hydrostatique : $\partial_z P_r = -\rho_r g$,
- adiabatique : $\partial_z T_r = -\frac{g}{c_p}$,
- loi des gaz parfaits : $P_r = \rho_r r T_r$.

Les variables thermodynamiques (ρ_r, T_r, P_r) sont alors parfaitement définies pour toute altitude z . Comme annoncé initialement, on constate de plus expérimentalement que l’écart relatif

à une valeur moyenne sur la CLA (de hauteur H) :

$$\Psi_0 = \frac{1}{H} \int_0^H \Psi_r(z) dz \quad (38)$$

est très faible :

$$\Psi_r = \Psi_0 + \Delta\Psi_r, \quad \frac{\Delta\Psi_r}{\Psi_0} \ll 1 \quad (39)$$

On a donc finalement :

$$\Psi = \Psi_r + \Psi_1 = \Psi_0 + \Delta\Psi_r + \Psi_1 \quad (40)$$

et on fait les hypothèses que les écarts relatifs de la solution de référence à la solution uniforme, et de la solution à la solution de référence sont faibles :

$$\frac{\Delta\Psi_r}{\Psi_0} \ll 1, \quad \frac{\Psi_1}{\Psi_0} \ll 1 \quad (41)$$

Un développement relativement direct¹ conduit alors au système suivant :

$$\begin{cases} \partial_x u + \partial_y v + \partial_z w = 0 \\ \partial_t u + u\partial_x u + v\partial_y u + w\partial_z u = \frac{\mu}{\rho_0} \Delta u - \frac{1}{\rho} \partial_x P_1 + (F_c)_x \\ \partial_t v + u\partial_x v + v\partial_y v + w\partial_z v = \frac{\mu}{\rho_0} \Delta v - \frac{1}{\rho} \partial_y P_1 + (F_c)_y \\ \partial_t w + u\partial_x w + v\partial_y w + w\partial_z w = \frac{\mu}{\rho_0} \Delta w - \frac{1}{\rho} \partial_z P_1 + \frac{T_1}{T_0} g + (F_c)_z \\ \rho_0 c_p (\partial_t T_1 + u\partial_x T_1 + v\partial_y T_1 + w\partial_z T_1) = Q + k\Delta T_1 \end{cases} \quad (42)$$

où Q désigne les sources éventuelles de chaleur, k est la conductivité thermique et μ est la viscosité dynamique.

Ceci constitue un système de cinq équations pour les cinq inconnues (u, v, w, P_1, T_1) , qui a la propriété d'être linéaire en les variables thermodynamiques (ce qui était une propriété recherchée).

Remarque 5.1 (Température potentielle)

Une équation identique à celle de la température T_1 peut être obtenue pour la température potentielle $\theta_1 = \theta - \theta_r$:

$$\rho_0 c_p (\partial_t \theta_1 + u\partial_x \theta_1 + v\partial_y \theta_1 + w\partial_z \theta_1) = Q + k\Delta \theta_1 \quad (43)$$

la remarque essentielle étant que la température potentielle mesure un écart à un état adiabatique (conformément à ce qui a déjà été vu) : $\theta_1 \sim T - T_0$.

De même, en première approximation, le terme $\frac{T_1}{T_0} g$ qui apparaît dans l'équation d'évolution de la composante verticale de vitesse w peut être remplacé par $\frac{\theta_1}{\theta_0} g$.

5.2.2 Moyenne de Reynolds pour la CLA turbulente

L'écoulement dans la CLA est en réalité fortement turbulent, comme on a déjà pu le vérifier en calculant les nombres de Reynolds et de Rayleigh. A moins de vouloir calculer toutes les échelles de l'écoulement, on est donc obligé d'adopter une approche par moyennisation en décomposant toute grandeur physique Ψ en une partie moyenne $\langle \Psi \rangle$ et une partie fluctuante Ψ' : $\Psi = \langle \Psi \rangle + \Psi'$.

¹... mais que l'on omettra au grand soulagement du lecteur... et du rédacteur !

On moyenne alors les équations obtenues précédemment en utilisant les propriétés de l'opérateur de moyenne :

$$\begin{cases} \partial_x \langle u \rangle + \partial_y \langle v \rangle + \partial_z \langle w \rangle = 0 \\ \frac{D \langle u \rangle}{Dt} = \frac{\mu}{\rho_0} \Delta \langle u \rangle - \frac{1}{\rho} \partial_x \langle P_1 \rangle + \langle (F_c)_x \rangle - \text{div}(\langle u' \vec{V}' \rangle) \\ \frac{D \langle v \rangle}{Dt} = \frac{\mu}{\rho_0} \Delta \langle v \rangle - \frac{1}{\rho} \partial_y \langle P_1 \rangle + \langle (F_c)_y \rangle - \text{div}(\langle v' \vec{V}' \rangle) \\ \frac{D \langle w \rangle}{Dt} = \frac{\mu}{\rho_0} \Delta \langle w \rangle - \frac{1}{\rho} \partial_z \langle P_1 \rangle + \langle (F_c)_w \rangle + \frac{\langle \theta_1 \rangle}{\theta_0} g + \langle (F_c)_z \rangle - \text{div}(\langle w' \vec{V}' \rangle) \\ \rho_0 c_p \frac{D \langle \theta_1 \rangle}{Dt} = Q + k \Delta \langle \theta_1 \rangle - \text{div}(\langle \theta_1' \vec{V}' \rangle) \end{cases} \quad (44)$$

où l'on a défini la dérivée totale d'une grandeur moyenne $\langle \Psi \rangle$ selon :

$$\frac{D \langle \Psi \rangle}{Dt} = \partial_t \langle \Psi \rangle + \langle u \rangle \partial_x \langle \Psi \rangle + \langle v \rangle \partial_y \langle \Psi \rangle + \langle w \rangle \partial_z \langle \Psi \rangle \quad (45)$$

et la divergence des corrélations avec le vecteur \vec{V}' de fluctuation de la vitesse :

$$\text{div}(\langle \Psi' \vec{V}' \rangle) = \partial_x \langle \Psi' u' \rangle + \partial_y \langle \Psi' v' \rangle + \partial_z \langle \Psi' w' \rangle \quad (46)$$

Les flux turbulents $\langle \Psi' \vec{V}' \rangle$ doivent être modélisés : c'est le *problème de la fermeture* des modèles turbulents (ici : 9 corrélations inconnues).

Une approche classique est par exemple fournie par la *théorie K*. Les flux turbulents de la grandeur Ψ sont alors proportionnels (par analogie avec la diffusion moléculaire) aux gradients de la valeur moyenne $\langle \Psi \rangle$ dans la direction considérée. Par exemple, pour les flux verticaux :

$$\langle \Psi' w' \rangle \simeq -K_{\Psi,z} \partial_z \langle \Psi \rangle \quad (47)$$

où le coefficient de proportionnalité, $K_{\Psi,z}$ (un coefficient de diffusion turbulente), reste à modéliser... Pour un coefficient positif, notons que ceci est cohérent avec le raisonnement phénoménologique mené à la section précédente.

En réalité, en dehors des régions présentant des inhomogénéités horizontales, on ne considère souvent que les flux verticaux (ce qui réduit à 4 le nombre de corrélations), et on définit alors :

$$\begin{cases} \langle \vec{V}' w' \rangle = -K_m \partial_z \langle \vec{V}' \rangle \\ \langle \theta_1' w' \rangle = -K_h \partial_z \langle \theta_1 \rangle \end{cases} \quad (48)$$

où K_m est la viscosité dynamique turbulente (prise égale pour les trois directions) et K_h la viscosité turbulente de chaleur (qui sont *essentiellement* des coefficients positifs, sauf dans les modèles spécifiques dits à "contre-gradient"). Ces coefficients sont modélisés comme fonction de l'altitude et du temps, afin de décrire l'évolution de la turbulence et de la couche de mélange en cours de journée selon $K = K(z, t)$ (les paramétrisations utilisées dépassent le cadre de ce cours).

Ce modèle est *local*, d'autres modélisations plus sophistiquées (non locales) pouvant être utilisées.

5.2.3 Exemples d'application

5.2.3.1 La spirale d'Ekman On considère un champ de vent horizontal ($\langle w \rangle = 0$), homogène horizontalement ($\langle u \rangle(z)$ et $\langle v \rangle(z)$). On suppose la CLA adiabatique ($\langle \theta_1 \rangle = 0$) : c'est donc le cas de "neutralité" statique.

Les équations deviennent alors en utilisant la théorie K pour fermer le modèle et en négligeant la diffusion moléculaire par rapport à la diffusion turbulente :

$$\begin{cases} \partial_t \langle u \rangle = -\frac{1}{\rho} \partial_x \langle P_1 \rangle + f \langle v \rangle + K_m \partial_{zz}^2 \langle u \rangle \\ \partial_t \langle v \rangle = -\frac{1}{\rho} \partial_y \langle P_1 \rangle - f \langle u \rangle + K_m \partial_{zz}^2 \langle v \rangle \end{cases} \quad (49)$$

Au sommet de la CLA, les variations diurnes sont faibles ($\partial_t \sim 0$), et les effets de surface sont négligeables (la turbulence est faible : $K_m \sim 0$). Ceci définit les composantes du vent géostrophique selon :

$$\langle u \rangle_G = -\frac{1}{\rho f} \partial_y \langle P_1 \rangle, \quad \langle v \rangle_G = \frac{1}{\rho f} \partial_x \langle P_1 \rangle \quad (50)$$

En supposant que les gradients horizontaux de pression sont constants, on obtient alors :

$$\begin{cases} \partial_t \langle u \rangle = -f (\langle v \rangle_G - \langle v \rangle) + K_m \partial_{zz}^2 \langle u \rangle \\ \partial_t \langle v \rangle = f (\langle u \rangle_G - \langle u \rangle) + K_m \partial_{zz}^2 \langle v \rangle \end{cases} \quad (51)$$

Pour simplifier, on considère que l'axe des x est aligné sur le vent géostrophique, ce qui revient à prendre $\langle v \rangle_G = 0$. Les solutions stationnaires de ce système ($\partial_t = 0$), avec comme conditions aux limites au sol la condition d'adhérence ($\langle u \rangle(0) = \langle v \rangle(0) = 0$) sont alors aisément calculées en passant en variables complexes $\langle u \rangle + i \langle v \rangle$:

$$\begin{cases} \langle u \rangle(z) = \langle u \rangle_G (1 - \cos(az)) e^{-az} \\ \langle v \rangle(z) = \langle u \rangle_G \sin(az) e^{-az} \end{cases} \quad (52)$$

où l'on a défini $a = \sqrt{\frac{f}{2K_m}}$.

On définit alors la hauteur H de la CLA comme la première altitude à laquelle le champ de vitesse s'aligne sur le champ géostrophique (l'axe des x). Elle est évidemment donnée par $aH = \Pi$, soit :

$$H = \pi \sqrt{\frac{2K_m}{f}} \quad (53)$$

On retrouve le résultat physique déjà présenté : plus l'effet de surface est fort (K_m élevé), plus la hauteur de la couche de mélange augmente. Une application numérique avec les valeurs typiques de $f \sim 10^{-4} \text{s}^{-1}$ et $K_m \sim 10 \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ conduit à une valeur crédible de $H \sim 1500 \text{m}$.

A cette altitude, la composante horizontale est à peu près égale à celle du vent géostrophique, puisque $\langle u \rangle(H) = \langle u \rangle_G (1 + e^{-\Pi}) \sim \langle u \rangle_G$.

L'évolution de l'angle du vent avec la direction du vent géostrophique est l'angle avec l'axe des x, $\alpha(z)$, qui vérifie :

$$\tan \alpha(z) = \frac{\langle v \rangle}{\langle u \rangle} \quad (54)$$

ce qui permet de tracer l'hodographe d'Ekman qui représente l'évolution avec l'altitude de cet angle (figure 10).

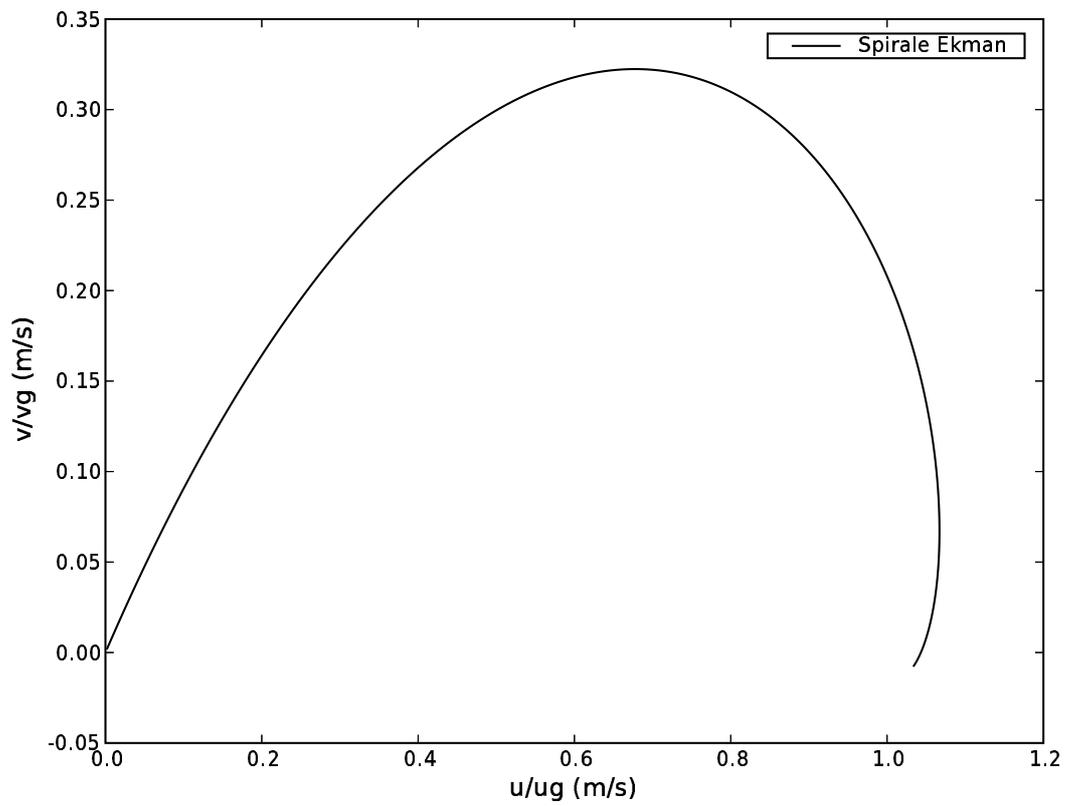


FIG. 10 – Hodographe des composantes du vent (spirale d'Ekman) pour $v_G = 0$.

On trouve aisément comme angle au sol $\alpha(0) = 45$ degrés. En réalité, cette angle varie de 25 à 30 degrés, comme on a pu le constater dans la figure 2. On reviendra sur les limitations de ce modèle en définissant la Couche Limite de Surface dans un des exemples suivants.

5.2.3.2 Les jets de basse couche On va essayer de retrouver le phénomène de jet de basse couche nocturne, qui a déjà été présenté. Ce phénomène est lié aux oscillations inertielles de fréquence f .

On reprend le modèle précédent avec le vent géostrophique aligné sur l'axe des x ($\langle v \rangle_G = 0$) :

$$\begin{cases} \partial_t \langle u \rangle = f \langle v \rangle + K_m \partial_{zz}^2 \langle u \rangle \\ \partial_t \langle v \rangle = f(\langle u \rangle_G - \langle u \rangle) + K_m \partial_{zz}^2 \langle v \rangle \end{cases} \quad (55)$$

On va à présent étudier une évolution en temps (et non plus selon la verticale). On suppose qu'un état stationnaire $\langle u \rangle_J(z), \langle v \rangle_J(z)$ est réalisé la journée :

$$\begin{cases} f \langle v \rangle_J + K_m \partial_{zz}^2 \langle u \rangle_J = 0 \\ f(\langle u \rangle_G - \langle u \rangle_J) + K_m \partial_{zz}^2 \langle v \rangle_J = 0 \end{cases} \quad (56)$$

Cet état est donc donné par la solution calculée précédemment pour la spirale d'Ekman.

La nuit, la turbulence est négligeable, et on a :

$$\partial_t \langle u \rangle_N = f \langle v \rangle_N, \quad \partial_t \langle v \rangle_N = f(\langle u \rangle_G - \langle u \rangle_N) \quad (57)$$

avec pour condition initiale (à $t = 0$) : $\langle u \rangle_N(0) = \langle u \rangle_J$ et $\langle v \rangle_N(0) = \langle v \rangle_J$.

On trouve aisément les solutions de nuit :

$$\begin{cases} \langle u \rangle_N(t) = \langle u \rangle_J \cos(ft) + \langle v \rangle_J \sin(ft) + \langle u \rangle_G (1 - \cos(ft)) \\ \langle v \rangle_N(t) = \langle v \rangle_J \cos(ft) + (\langle u \rangle_G - \langle u \rangle_J) \sin(ft) \end{cases} \quad (58)$$

On a alors une période d'oscillations, liée au paramètre de Coriolis f ($f \sim 10^{-4} s^{-1}$), de l'ordre de $2\pi/f \simeq 17$ heures, qui peut conduire de nuit à un vent surgéostrophique.

5.2.3.3 Couche Limite de Surface (CLS) Le modèle d'Ekman ne correspond pas à la réalité observée et n'est qu'une approximation. Une des limitations concerne notamment la Couche Limite de Surface, définie comme une "couche à flux nul" à proximité du sol (quelques dizaines de mètres). Les profils des principaux champs peuvent être calculés dans la CLS.

On définit la *vitesse de friction*, notée u^* , à partir du flux turbulent de surface (supposé constant dans la CLS) :

$$(u^*)^2 = |\langle u' w' \rangle|_s \quad (59)$$

La terminologie est "logique" : plus le sol est rugueux, plus une force de friction génère de la turbulence. La valeur de u^* est typiquement de quelques dizaines de centimètres par seconde.

Une première approche pour calculer le gradient de vent dans la CLS *neutre* est d'adopter une analyse dimensionnelle. Au sein de la CLS, les deux variables physiques sont u^* et z (l'altitude, c'est à dire l'éloignement à la "paroi"). Le gradient est donc de la forme :

$$\frac{d \langle u \rangle}{dz} = \frac{u^*}{\kappa z} \quad (60)$$

avec κ une constante sans dimension (que l'on place au dénominateur pour respecter les conventions classiques : la constante κ est la constante de Von Karman, de l'ordre de $0.35 - 0.4$).

Par intégration, on obtient donc un profil logarithmique :

$$\langle u \rangle (z) = \frac{u^*}{\kappa} \ln \left(\frac{z}{z_0} \right) \quad (61)$$

avec z_0 la *hauteur de rugosité* définie par $u(z_0) = 0$. Typiquement z_0 est de l'ordre de quelques mètres (un dixième environ des obstacles).

Une seconde approche, pour le cas neutre, est fondée sur la théorie de la longueur de mélange (Prandtl). Si on note ξ' la longueur sur laquelle une parcelle ne se mélange pas avec son environnement lors d'un déplacement vertical (ξ' a un signe en fonction du sens de son déplacement), ce déplacement crée par exemple une fluctuation de composante de vitesse horizontale :

$$u' \simeq -\xi' \frac{d\langle u \rangle}{dz} \quad (62)$$

avec au voisinage du sol $\frac{d\langle u \rangle}{dz} > 0$.

Pour la fluctuation de vitesse verticale, on a par contre :

$$w' = \xi' \frac{du}{dz} \quad (63)$$

car un déplacement vers le haut ($\xi' > 0$) est associé à une fluctuation de vitesse verticale positive ($w' > 0$). On a alors :

$$\langle u' w' \rangle = -\langle (\xi')^2 \rangle \left(\frac{d\langle u \rangle}{dz} \right)^2 \quad (64)$$

Avec (59), on obtient :

$$u^* = \sqrt{\langle (\xi')^2 \rangle} \frac{d\langle u \rangle}{dz} \quad (65)$$

Un choix "logique" pour la longueur de mélange $\sqrt{\langle (\xi')^2 \rangle}$ est κz (la taille des tourbillons est donnée par l'éloignement au sol) et on conclut.

L'approche dimensionnelle se généralise au cas général (stable ou instable). D'autres variables physiques interviennent (notamment pour les effets de flottabilité) et on a :

$$\langle u \rangle (z) = \frac{u^*}{\kappa} \ln \left(\phi \left(\frac{z}{L_{MO}} \right) \right) \quad (66)$$

avec ϕ une fonction et L_{MO} la longueur de Monin-Obukhov qui se calcule à partir des grandeurs physiques.

Chapitre 3

Chimie atmosphérique

La composition chimique de l'atmosphère détermine pour une large part son comportement radiatif :

- l'ozone stratosphérique filtre, par ses propriétés d'absorption, le rayonnement solaire ultra-violet ;
- les gaz à effet de serre (CO_2 , méthane, ozone, ...) absorbent le rayonnement infra-rouge de la Terre et de ce fait contribuent à une augmentation de température.

Autant cette interaction entre rayonnement et composition chimique est connue depuis le milieu du 19^{ième} siècle ¹, autant la prise de conscience que l'atmosphère est un *milieu chimiquement réactif* est plus récente (fondamentalement depuis les années 70 avec les travaux sur les cycles de destruction de l'ozone stratosphérique).

Un point clé est le *pouvoir oxydant* de l'atmosphère, des composés minoritaires (des espèces traces) y jouant un rôle essentiel en catalysant des chaînes de réaction. L'oxydation des composés émis par l'activité humaine (au premier rang desquels les hydrocarbures imbrûlés) est un processus "positif" puisqu'il permet de "nettoyer" l'atmosphère en transformant des espèces toxiques en des espèces non toxiques ou lessivables (par le dépôt ou la pluie) ou sous des formes à temps de résidence plus court (aérosols).

L'objectif de ce chapitre est de donner les éléments de compréhension des grands cycles de la chimie atmosphérique.

La première section précise, au delà de quelques rappels élémentaires de cinétique chimique, les caractéristiques essentielles de la chimie atmosphérique :

- l'importance des chaînes d'oxydation, catalysées par des radicaux (comme les composés hydrogénés, OH et HO_2 , et les oxydes d'azote, NO et NO_2).
- le rôle des réactions *photolytiques*, qui induisent la dépendance de constantes cinétiques à l'activité solaire. Ceci permet notamment d'éclairer les relations entre chimie et rayonnement solaire, et par voie de conséquence la distinction entre chimie diurne et chimie nocturne d'une part, et chimie troposphérique et chimie stratosphérique d'autre part.
- les notions clés de *temps de vie* d'une espèce et d'*espèce réservoir*.

La deuxième section donne des éléments sur les mécanismes qui pilotent l'évolution de l'ozone stratosphérique (notamment ses catalyses de destruction) ainsi que sur les processus physico-chimiques conduisant au fameux "trou d'ozone antarctique". Cette partie est une bonne illustration des étapes successives de la compréhension des cycles chimiques.

Une troisième section précise la chimie de l'ozone troposphérique et les interactions avec les Composés Organiques Volatiles (COV) dans la troposphère "polluée". Ceci procure un exemple

¹John Tyndall mesure l'absorption par les "gaz à effet de serre" (vapeur d'eau, CO_2 , CH_4) du rayonnement terrestre dès 1859 et Svante Arrhénius estime, en 1896, qu'un doublement de la concentration de CO_2 induirait une augmentation de la température moyenne de la Terre de 5-6 degrés.

de la complexité de la chimie atmosphérique (effets de non-linéarités) et de la notion de *régimes chimiques* (le comportement, notamment en terme de sensibilité aux émissions, pouvant être radicalement modifié selon les niveaux de concentrations).

Pour conclure cette introduction, le lecteur intéressé pourra trouver tous les compléments qu'il désire dans les deux rapports de l'Académie des Sciences sur l'ozone ([7, 6]) et dans l'incontournable [10].

1 Quelques caractéristiques de la chimie atmosphérique

1.1 Rappels de cinétique chimique

On se place pour simplifier dans le cas d'une cinétique entre espèces en phase gazeuse. Un *mécanisme chimique* décrit un ensemble de réactions entre les espèces chimiques considérées. Soit n_e le nombre d'espèces (d'indice i associé au symbole chimique X_i) et n_r le nombre de réactions (d'indice r).

Les réactions à envisager se distinguent selon le nombre de *réactants* (les espèces qui réagissent entre elles) et sont, en général :

– *monomoléculaires*

Elles impliquent alors une seule molécule et sont liées à une dissociation photolytique (voir plus loin) :



avec $h\nu$ le rayonnement absorbé dans une certaine gamme de longueurs d'onde et X^* l'état excité qui en résulte.

– *bimoléculaires*

Elles impliquent alors deux molécules, par exemple :



– *trimoléculaires*

Elles impliquent deux molécules et un élément abondant, le *tiers corps*, de notation M ("l'air", c'est à dire en pratique N_2 ou O_2) :



L'évolution des réactants et des produits est alors déterminée à partir de la *stoechiométrie* des réactions. L'évolution d'un composé liée à la cinétique d'une réaction r écrite sous la forme générale



est alors :

$$\left(\frac{d[X_i]}{dt} \right)_r = (s_{ir}^+ - s_{ir}^-) \omega_r \quad (1)$$

avec ω_r le taux de réaction chimique de la réaction r . $[X_i]$ désigne une concentration molaire ou moléculaire.

ω_r est donné par la loi d'Action de Masse en fonction des concentrations des réactants :

– pour le cas monomoléculaire :

$$\omega_r = J_r [X] \quad (2)$$

avec J_r la constante photolytique.

– pour les cas bimoléculaire et trimoléculaire :

$$\omega_r = k_r [X_1] [X_2], \quad \omega_r = k_r [X_1] [X_2] [M] \quad (3)$$

avec k_r la constante cinétique de la réaction.

Pour une réaction *thermique* (les cas bimoléculaires et trimoléculaires), la constante cinétique est généralement paramétrisée en fonction de la température T via une loi dite d'Arrhénius :

$$k_r(T) = A_r T^{B_r} \exp\left(-\frac{E_{ar}}{RT}\right) \quad (4)$$

avec R la constante des gaz parfaits, A_r la constante préexponentielle, B_r le facteur exponentiel et E_{ar} l'énergie d'activation.

Dans le cas d'une *réaction élémentaire*, c'est à dire qui a lieu effectivement (et qui n'est pas une concaténation de réactions, on parle alors de *réaction globale*), des arguments thermodynamiques justifient que la réaction est réversible :



Avec des notations évidentes, la loi de Van't Hoff donne à partir de l'équilibre thermodynamique le rapport des constantes cinétiques des réactions dans le sens direct et inverse selon :

$$\frac{k_r^+(T)}{k_r^-(T)} = K_r^{eq}(T) \quad (5)$$

où $K_r^{eq}(T)$ est la constante d'équilibre de la réaction.

L'ensemble des termes de production liés aux réactions chimiques s'ajoutent et l'évolution de l'espèce i pour le mécanisme complet est alors :

$$\frac{d[X_i]}{dt} = \sum_{r=1}^{r=n_r} \left(\frac{d[X_i]}{dt} \right)_r = (S\omega)_i \quad (6)$$

où S est la matrice de stœchiométrie de dimension $n_e \times n_r$ et ω est le vecteur des n_r vitesses de réaction.

1.2 Réactions photochimiques

La chimie atmosphérique est une chimie "froide", contrairement à la chimie de la combustion ; la température y joue un rôle beaucoup moins important, à deux exceptions notables près :

- dans la troposphère, des effets d'altitude pilotant la stabilité des espèces sont liés au gradient vertical de température (voir le chapitre consacré à la météorologie de la couche limite atmosphérique) ;
- dans la stratosphère, les basses températures jouent un rôle essentiel dans la formation des nuages stratosphériques polaires, qui catalysent les réactions de destruction de l'ozone.

C'est l'absorption d'une partie du rayonnement solaire (suffisamment énergétique) qui joue un rôle déterminant en dissociant des molécules.

1.2.1 Absorption d'un photon

L'apport d'énergie qui permet d'initier de nombreuses chaînes de réactions n'est donc pas dû à une élévation de température mais à l'absorption d'un photon (*réaction photochimique*) par une molécule, que l'on note par exemple AB (A et B désignant des atomes ou des molécules), conduisant à un état excité AB^* :



où ν désigne la fréquence du photon absorbé.

Plusieurs processus concurrents peuvent ensuite avoir lieu, l'état excité AB^* étant instable :

1. réaction de dissociation :



2. réaction de ionisation :



3. réaction chimique directe avec une espèce C pour donner des réactants (disons par exemple D et E) :



4. réaction de fluorescence avec réémission d'un photon :



5. réaction de désactivation collisionnelle (*quenching*) avec un tiers corps :



6. transferts d'énergie inter- (impliquant une autre molécule) ou intra-moléculaire, ne conduisant pas à une modification chimique.

Dans l'atmosphère, la dissociation photolytique est l'issue la plus significative sur le plan chimique.

Remarque 1.1 (Oxygène atomique)

La dissociation de l'oxygène moléculaire O_2 et de l'ozone O_3 conduisent à des états différents de l'atome d'oxygène, respectivement l'état *triplet* $O(^3P)$ et l'état (plus excité) *singlet* $O(^1D)$:



La stabilisation de $O(^1D)$ se fait par collision avec "l'air" (O_2 et N_2) via :



Dans toute la suite, on notera O l'état $O(^3P)$.

1.2.2 Constante cinétique photolytique

On notera désormais $h\nu(\lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_2)$ le rayonnement absorbé pour l'intervalle de longueurs d'onde $[\lambda_1, \lambda_2]$.

Soit $k_{AB,\lambda}$ le nombre de photons de longueur d'onde λ absorbés par les molécules AB par unité de temps et par volume. Il dépend des propriétés d'absorption de la molécule AB, du rayonnement reçu (longueur d'onde et intensité) et de la concentration moléculaire de AB selon :

$$k_{AB,\lambda} = \sigma_{AB}(\lambda) I(\lambda)[AB] \quad (7)$$

où $\sigma_{AB}(\lambda)$ est la section efficace d'absorption du rayonnement de longueur d'onde λ par AB (exprimée en $\text{cm}^2/\text{molecule}$), et $I(\lambda)$ mesure le flux de nombre de photons par unité de surface et unité de temps à la longueur d'onde λ (on parle de *flux actinique*, exprimé en $\text{photons}/\text{cm}^2/\text{s}$). $[AB]$ est exprimée ici en $\text{molecule}/\text{volume}$.

On appelle alors *rendement quantique* du mécanisme j (avec $j = 1 \dots 6$) la fraction de l'état excité qui participe au mécanisme considéré (en $\text{molecule}/\text{photon}$). On le note $\Phi_j(\lambda)$, et la somme des rendements quantiques est bien entendu égale à 1.

Le taux de réaction associé au processus j est donc (en concentration par unité de temps) $k_{AB,\lambda}\Phi_j(\lambda) = \sigma_{AB}(\lambda) I(\lambda)\Phi_j(\lambda)[AB]$. Ceci définit une constante cinétique pour la photolyse à la longueur d'onde λ :

$$j_\lambda = \sigma_{AB}(\lambda) I(\lambda)\Phi_j(\lambda) \quad (8)$$

exprimée en s^{-1} .

Pour l'ensemble du rayonnement (sur toutes les longueurs d'onde), on utilise la distribution de rayonnement notée $i(\lambda)$ ($I(\lambda) = i(\lambda)d\lambda$). La constante de dissociation photolytique (associée au processus $j = 1$), notée classiquement J , a alors pour expression :

$$J = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{AB}(\lambda) i(\lambda, t) \Phi_1(\lambda) d\lambda \quad (9)$$

Il s'agit donc à présent de connaître ou d'approcher les lois $\sigma_{AB}(\lambda)$ (données par les propriétés spectroscopiques de la molécule AB) et le rendement quantique $\Phi_1(\lambda)$ (voir par exemple la figure 1 pour le cas du NO_2). σ_{AB} et $\Phi_1(\lambda)$ dépendent de la température.

La distribution de flux actinique i est fonction de l'angle zénithal du soleil (donc de l'heure, du jour et de la longitude), de l'état atmosphérique (présence d'aérosols, nuages, ...) et de l'altitude (pour la température). Ceci rend le calcul de J particulièrement difficile.

Remarque 1.2 (Rendement quantique)

Le rendement quantique devient négligeable pour les rayonnements de longueur d'onde supérieure à 730 nm. Ceci explique pourquoi on ne tient compte que du rayonnement solaire pour l'activité photolytique, le rayonnement thermique (terrestre) n'étant pas assez énergétique : on rappelle en effet que l'énergie d'un rayonnement de corps noir est une fonction décroissante de la longueur d'onde (dépendance en λ^{-5}) et que le Soleil et la Terre peuvent être assimilés à des corps noirs de température respective 6000 K et 255 K.

En pratique, ceci signifie que $J = 0$ la nuit.

Remarque 1.3 (Paramétrisation des constantes photolytiques)

Les constantes photolytiques sont souvent tabulées en fonction de l'angle zénithal θ (angle du rayonnement solaire avec la verticale) selon $J(\theta) = A \exp(-\frac{B}{\cos \theta})$ où A et B sont deux constantes positives qui dépendent de la réaction considérée et θ est donnée comme une fonction du temps.

On a bien entendu une fonction décroissante en l'angle zénithal (figure 2) : $\theta = 0$ correspond au rayonnement solaire maximal, $\theta = \Pi/2$ au coucher ou au lever du soleil.

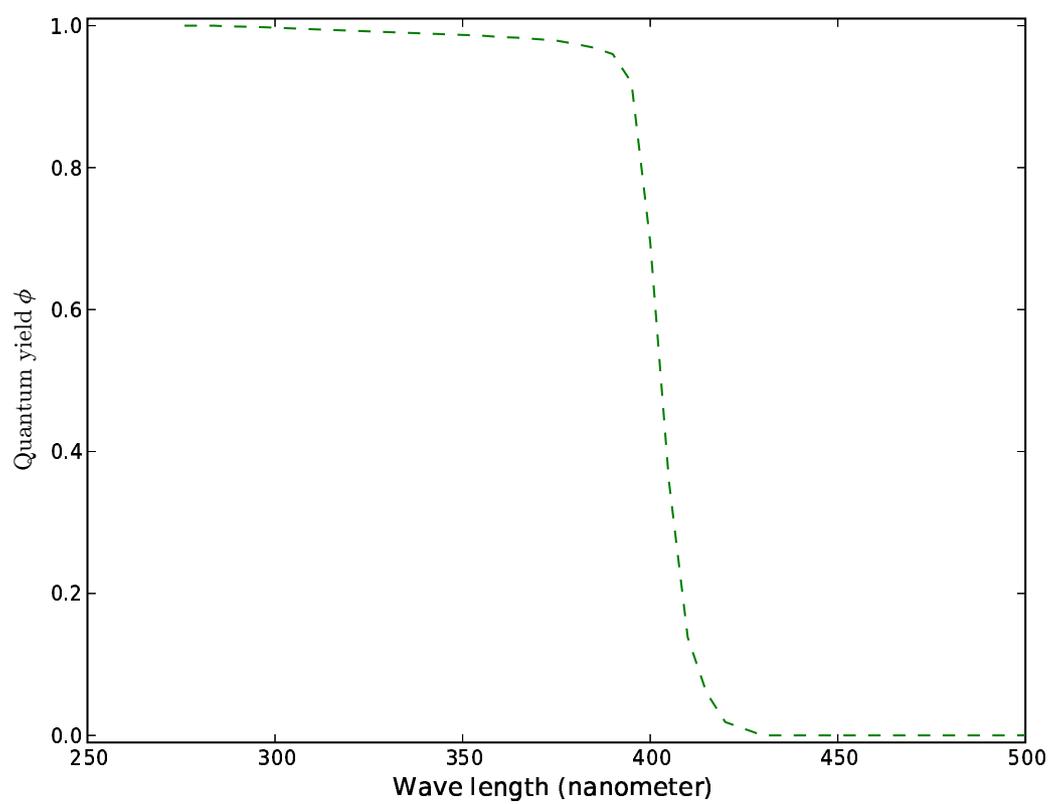


FIG. 1 – Rendement quantique pour la dissociation de NO_2 (données de Demerjian et al (1980))

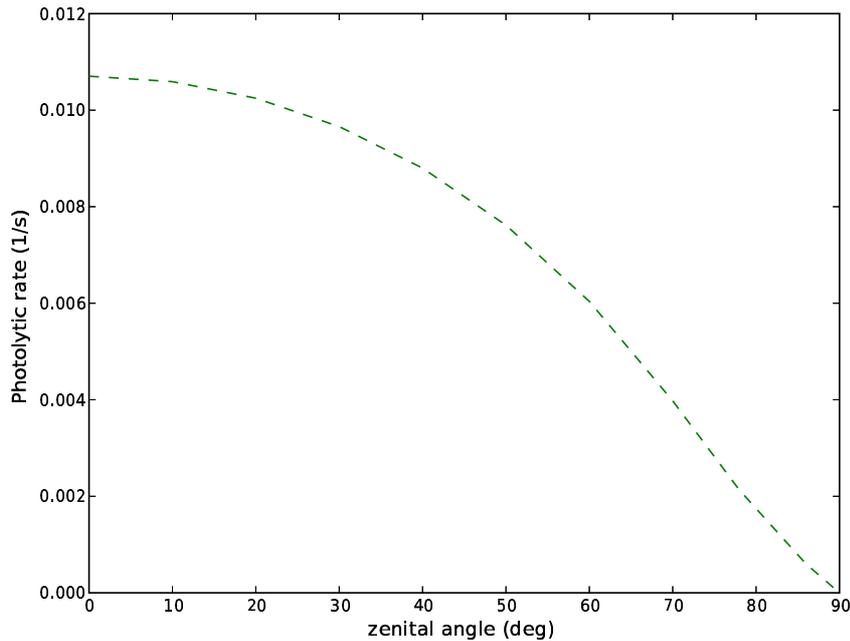


FIG. 2 – Tabulation typique en ciel clair de $J(\theta)$ pour $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$

1.2.3 Conséquences de la dépendance au rayonnement

1.2.3.1 Chimie diurne versus chimie nocturne Puisque seul le rayonnement solaire est “utile” (car suffisamment énergétique), il est nécessaire de distinguer une chimie “de jour” d’une chimie “de nuit”, pour laquelle les réactions de dissociation photolytique ne se produisent pas.

Dans la troposphère, la chimie de l’ozone qui est très fortement liée au radical hydroxyl OH (produit suite à la dissociation photolytique de l’ozone) va ainsi radicalement différer de jour et de nuit.

De même, dans la stratosphère, les réactions photolytiques qui libèrent les composés chlorés catalysant les cycles de destruction de l’ozone ne peuvent avoir lieu pendant la nuit polaire.

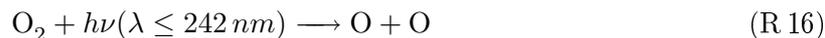
1.2.3.2 Chimie troposphérique versus chimie stratosphérique La dépendance au rayonnement motive également la nécessité de considérer des mécanismes différents selon l’altitude : la *chimie troposphérique* est différente de la *chimie stratosphérique* (ou plus exactement les processus prépondérants ne sont pas les mêmes).

En effet, comme l’oxygène et l’ozone stratosphériques bloquent le rayonnement solaire ultraviolet ($\lambda \leq 290$ nm) et que le rendement quantique pour les grandes longueurs d’onde est nul ($\lambda \geq 730$ nm), le rayonnement utile pour les dissociations photolytiques dans la troposphère est donc dans la bande $290 \text{ nm} \leq \lambda \leq 730 \text{ nm}$.

Ceci a un impact pour les sources d’oxygène atomique, essentiel pour la formation d’ozone selon :



Une source possible est fournie par la dissociation photolytique de l’oxygène moléculaire :



Une telle réaction n'est donc possible que dans la stratosphère, du fait des longueurs d'onde concernées. Dans la troposphère, une source naturelle est alors la dissociation photolytique de NO_2 :



1.3 L'atmosphère, milieu oxydant

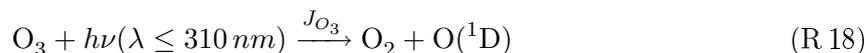
1.3.1 Pouvoir oxydant de l'atmosphère et liens entre OH et O_3

L'atmosphère est un *milieu oxydant* : le devenir d'un hydrocarbure est ainsi une suite de réactions d'oxydation le conduisant aux produits finaux CO_2 et H_2O .

Ces processus sont clés pour "lessiver" l'atmosphère (les concentrations en hydrocarbures seraient sinon à des niveaux élevés de toxicité).

Les 3 principaux oxydants (ce qui justifie l'importance qui leur est accordé) sont au premier rang OH puis O_3 et NO_3 .

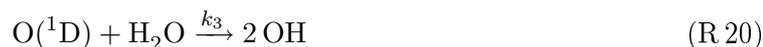
La capacité oxydante de l'atmosphère est donc foncièrement donnée par le niveau de concentration de OH (de l'ordre de 10^6 molec/cm³ dans la troposphère). L'ozone O_3 joue un rôle crucial dans la production de OH via sa dissociation photolytique :



L'état excité de l'oxygène atomique $\text{O}({}^1\text{D})$ peut se stabiliser sous la forme $\text{O}({}^3\text{P})$ via



ou produire OH via



Le point clé est que seul l'état excité $\text{O}({}^1\text{D})$ de l'oxygène atomique arrive à réagir avec la vapeur d'eau (très stable), ce qui associe directement la production de OH à la photolyse de l'ozone.

Le bilan global est :



Le taux de production de OH est obtenu directement à partir d'une hypothèse de quasi-stationnarité (section 1.4) sur $\text{O}({}^1\text{D})$ (avec $k_2 \gg k_3$) :

$$P_{\text{OH}} \simeq \frac{2 J_1 k_3 [\text{H}_2\text{O}]}{k_2 [\text{M}]} [\text{O}_3] \quad (10)$$

1.3.2 Chaînes d'oxydation

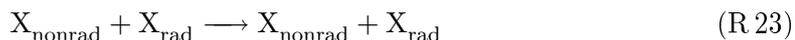
Les réactions les plus "fréquentes" impliquent des radicaux (des espèces qui ont des électrons libres dans leur dernière couche, ce qui les rend très réactifs : typiquement OH ou HO_2). Une chaîne d'oxydation peut ainsi être généralement décomposée de la manière suivante :

1. *étape d'initiation* : une espèce stable, (non radicalaire, disons X_{nonrad}) est dissociée (photolytiquement) en un ou des radicaux (X_{rad})



Typiquement, (R 18) constitue un exemple d'initiation.

2. *étape de propagation* : les radicaux formés vont réagir avec des espèces stables (X_{nonrad} par abus de notation) pour former d'autres espèces stables (toujours notées X_{nonrad}) et d'autres radicaux (par abus de notation X_{rad}).



3. *étape de branchement* : les espèces stables formées peuvent être dissociées photolytiquement et générer d'autres radicaux selon des réactions similaires à (R 22).
4. *étape de terminaison* : les espèces radicalaires peuvent réagir entre elles pour donner une espèce stable, ce qui termine le cycle de réactions



Les espèces stables oxydées de cette manière apparaissent donc comme un "carburant" pour l'oxydation (c'est le cas typiquement des COVs, de CO et de CH_4).

1.4 Temps de vie d'une espèce

Une autre notion essentielle est celle de *durée de vie d'une espèce*, qui est un indicateur de sa stabilité chimique.

En reprenant le formalisme général de la cinétique chimique, il est aisé de vérifier que le terme de production pour la concentration de l'espèce i peut se mettre sous la forme dite communément de "production-consommation" :

$$\frac{d[X_i]}{dt} = P_i - L_i [X_i] \quad (11)$$

où P_i et L_i sont respectivement les termes (positifs ou nuls) de production et de consommation (qui dépendent a priori de l'ensemble des réactions). Sous forme vectorielle, on a comme terme source chimique $P([X]) - L([X])[X]$ où P est le vecteur de production (par abus de langage) et L la matrice diagonale (positive ou nulle) de consommation.

Par analogie avec un comportement exponentiel (si les termes sont constants), on définit usuellement le temps caractéristique de l'espèce i comme

$$\tau_i = \frac{1}{L_i} \quad (12)$$

qui dépend d'une manière générale des autres concentrations. Notons qu'une notion rigoureuse fait intervenir les valeurs propres de la matrice jacobienne du terme source.

Comme les réactions les plus importantes vont être en général des réactions d'oxydation (essentiellement par OH, O_3 et NO_3 dans la troposphère par exemple), il est aisé de vérifier que

le temps de vie va être déterminé par des réactions d'oxydation du type $X_i + \text{OH} \xrightarrow{k_{\text{OH}_i}} \dots$, avec $k_{\text{OH}_i}(T)$ la constante cinétique d'oxydation par OH. Dans ces conditions :

$$\tau_1 \simeq \frac{1}{k_{\text{OH}_i}(T)[\text{OH}]} \quad (13)$$

Ce temps de vie détermine pour une bonne part l'échelle en temps (et donc via les phénomènes de transport en espace) de son impact éventuel sur l'environnement. Il dépend d'une part de la réactivité propre de l'espèce (à ce titre, plus l'espèce sera "fonctionnalisée", plus elle sera réactive et son temps de vie faible), de la température (une augmentation de la température conduisant à plus de réactivité) et de la capacité d'oxydation du système (ici via la concentration du radical hydroxyl).

Remarque 1.4 (Quasi-stationnarité)

Pour les espèces les plus réactives, $L_i \gg 1$ et en général également $P_i \gg 1$. L'hypothèse de quasi-stationnarité (QSSA pour *Quasi Steady State Approximation*) conduit alors à remplacer l'équation d'évolution (11) par :

$$[X_i]_{\text{QSSA}} \simeq \frac{P_i}{L_i} \quad (14)$$

Ceci définit en général un système non-linéaire des concentrations, les termes de production et de consommation étant fonction des concentrations.

La justification mathématique peut s'illustrer par un simple adimensionnement avec $P_i = \tilde{P}_i/\varepsilon$ et $L_i = \tilde{L}_i/\varepsilon$ ($\varepsilon \ll 1$). On a alors :

$$\varepsilon \frac{d[X_i]}{dt} = \tilde{P}_i - \tilde{L}_i [X_i] \quad (15)$$

et asymptotiquement ($\varepsilon \rightarrow 0$), on retrouve l'approximation (14).

1.4.1 Estimation du temps de vie de quelques COVs dans la basse troposphère

On peut se reporter au tableau 1 pour les constantes d'oxydation de quelques COVs. Il est à noter que les réactions avec OH sont de loin les plus rapides et contrôlent effectivement le temps de résidence dans l'atmosphère. On vérifie que la fonctionnalisation des molécules augmente la réactivité.

espèce	$10^{12} k_{\text{OH}}$	$10^{18} k_{\text{O}_3}$	$10^{16} k_{\text{NO}_3}$
méthane	0.0063	-	0.004
éthane	0.24	-	0.08
butane	2.4	-	0.55
éthène	8.5	1.6	2.0
propène	26	10.	95
isoprène	100	12.8	6800
β -pinène	79	15	25000
limonène	170	200	120000

TAB. 1 – Constantes d'oxydation à 298 K pour quelques COVs (en $\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

1.4.2 Impact local versus impact régional dans la troposphère

Si le temps de vie d'une espèce émise est très faible (espèce très réactive), son impact est simplement local. Sinon l'espèce peut être transportée sur de plus longues distances. Ceci justifie le caractère non local des pics de pollution à l'ozone, l'ozone étant relativement stable.

1.4.3 Impact troposphérique versus impact stratosphérique

Les temps de transport vertical de la troposphère vers la stratosphère s'échelonnent typiquement de 7 à 10 ans. Selon son temps de vie, une espèce émise au sol aura donc ou non le temps d'arriver dans la stratosphère. C'est typiquement le cas des CFC (voir le tableau 2) qui peuvent donc participer aux réactions de destruction de l'ozone stratosphérique.

1.4.4 Effet différé

Une autre notion liée à l'existence de temps de vie très longs est celle d'*effet différé*. Une espèce émise peut avoir un impact environnemental pendant une période de plusieurs dizaines d'années, si son temps de vie le permet : c'est malheureusement le cas de certains gaz à effet de serre et des CFC. Notons que leurs substituts, les HCFC, ont des temps de vie plus faibles, l'addition de H les rendant aptes à être oxydés et donc plus réactifs .

1.4.5 Espèce puits/espèce réservoir

1.4.5.1 Puits Une espèce dont le temps de vie est faible joue de fait le rôle de *puits* pour ses précurseurs (les espèces qui ont contribué à sa formation) puisque ceux-ci ne sont pas "recyclés".

Un exemple est fourni par l'acide nitrique HNO_3 (qui participe à l'acidité des nuages), dont la durée de vie troposphérique est de quelques jours du fait de sa solubilité et qui peut donc être considéré comme un puits de NO_x ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) à partir desquels il est formé.

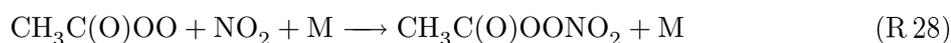
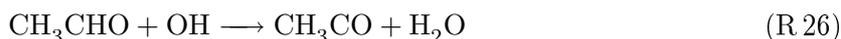
Un second exemple est le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , soluble (de temps de résidence atmosphérique de l'ordre de quelques jours), puits de OH et HO_2 , via sa réaction de formation :



HO_2 étant lui-même produit de l'oxydation de COVs par OH.

1.4.5.2 Réservoir A contrario, des espèces chimiques instables (à durée de vie courte) peuvent avoir un impact non local (en temps et en espace). Elles peuvent en effet être transformées en des espèces chimiques plus stables (jouant le rôle de *réservoir*), qui dans certaines conditions (après transport ou après un laps de temps) pourront former de nouveau les espèces initiales.

Un bon exemple est celui des PAN (nitrates de peroxyacétydes) dont le premier ² est le nitrate de peroxyacétyle $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ formé à partir des produits de l'oxydation des COV et de NO_2 selon :



²Que le lecteur se rassure : on s'arrêtera à ce premier spécimen.

Ces espèces sont non solubles, peu réactives et peu photolysables. Leur réactivité est par contre très sensible à la température et elles constituent un réservoir potentiel de NO_2 par décomposition thermique selon :



a durée de vie τ du PAN est liée à la température, et en particulier à l'altitude. Par exemple, pour une pression de 1 atm, on a typiquement :

- $\tau \simeq 30$ minutes à 298 K,
- $\tau \simeq 30$ heures à 273 K,
- $\tau \simeq 70$ jours à 258 K.

Pour fixer les idées, on rappelle que le gradient vertical adiabatique de température est de l'ordre de -10 degrés par kilomètre. Une température de 273 K correspond donc à une altitude de 2 à 3 kilomètres au dessus du niveau du sol.

Lorsqu'elle est produite dans la CLA, il suffit que cette espèce soit transportée vers de plus hautes couches de l'atmosphère (plus froides) pour être stabilisée. Elle peut alors être transportée vers des régions pauvres en NO_x émis, où elle libérera éventuellement du NO_2 .

1.4.6 L'acide chlorydrique réservoir de chlore

Dans la stratosphère, l'acide chlorydrique HCl joue le rôle de réservoir pour le chlore Cl qui participe aux réactions de destruction de l'ozone.

Le chlore est en effet transformé par action du méthane selon :



HCl est beaucoup plus stable que Cl et peut régénérer le chlore dans des conditions de forte activité oxydante (mesurée par le taux de radicaux OH), selon :



rendant alors le chlore disponible pour détruire l'ozone.

1.5 Domaines de validité des modèles

Les mécanismes prépondérants à considérer sont étroitement liés aux conditions atmosphériques rencontrées (météorologiques, radiatives et chimiques), qui peuvent changer de manière radicale les comportements.

Un premier exemple est fourni par le rôle des NO_x dans l'évolution de l'ozone : ils catalysent en général sa production dans la troposphère (section 3), sa destruction dans la stratosphère (section 2).

Un second exemple est l'existence de deux *régimes chimiques* pour l'ozone troposphérique (section 3). Lorsque le milieu est pauvre en NO_x , l'émission de COVs conduit à la destruction d'ozone alors que lorsque le milieu est riche en NO_x , elle conduit à la formation d'ozone (c'est la situation classique du pic d'ozone lors d'un épisode de pollution urbaine).

Après cette présentation générale de la chimie troposphérique, on va détailler plus spécifiquement la chimie de l'ozone, d'abord dans la stratosphère puis dans la troposphère.

Pour faciliter la compréhension, les réactions les plus importantes seront mises en exergue. Il faut garder à l'esprit que ceci est pour une part artificiel puisque les mécanismes réels comportent des centaines (milliers) d'espèces et de réactions.

2 Chimie stratosphérique de l’ozone

2.1 Destruction et production naturelle d’ozone stratosphérique

Comme on l’a vu, l’ozone stratosphérique joue un rôle essentiel comme bouclier contre le rayonnement solaire ultra-violet.

Sa dynamique est gouvernée par l’équilibre entre réactions de formation et de destruction, les phénomènes d’échange avec l’ozone troposphérique étant à ce niveau négligeables.

L’historique de la compréhension de la chimie de l’ozone stratosphérique procure un bon exemple des tâtonnements scientifiques du domaine :

- Sidney Chapman a proposé dès 1930 un cycle de réaction particulièrement simple pour justifier les hauts niveaux de concentration d’ozone dans la stratosphère ;
- la surestimation par rapport aux niveaux effectivement mesurés a conduit les chimistes à chercher des puits pour l’ozone stratosphérique (en l’occurrence les catalyses de destruction par les HO_x -OH et HO_2 -, mises en avant dans les années 50) ;
- dans les années 60, la montée en puissance du trafic aérien a conduit à exhiber des cycles de catalyse de destruction comparables impliquant les NO_x (P.Crutzen) ;
- dans les années 70, d’autres cycles de catalyse de destruction sont découverts impliquant les CFC (M.Molina et Rowland, qui partageront avec Crutzen le prix Nobel en 1985) ;
- la découverte d’une diminution marquée des niveaux d’ozone stratosphérique sur le Pôle Sud au début des années 80 conduit à proposer des mécanismes complémentaires associant étroitement températures froides et chimie hétérogène (à la surface de cristaux de glace ou d’aérosols, au sein des nuages stratosphériques polaires).

2.1.1 Cycle de Chapman stratosphérique

La seule réaction de production de l’ozone est donnée par :



L’oxygène atomique O provient de la photolyse de l’oxygène moléculaire O_2 :



Il peut également réagir avec l’ozone selon :



Le bilan global de ce cycle de trois réactions est nul. La dernière réaction de destruction de l’ozone constitue près de 20% de la destruction naturelle d’ozone.

2.1.2 Autres réactions de destruction

Ce mécanisme ne permet pas de rendre compte de la composition de la stratosphère “naturelle” en ozone et conduit à une surestimation par rapport aux observations. Deux autres mécanismes complètent la description de la destruction naturelle d’ozone stratosphérique.

2.1.2.1 Catalyse de destruction par les HO_x Une première voie (proposée dans les années 50) est catalysée par les HO_x (radicaux hydrogénés) et participe pour 10% à la destruction d’ozone stratosphérique.

- L’initiation est effectuée par la génération de OH et HO_2 .

– Les réactions de propagation sont :



de bilan global



les radicaux étant régénérés lors des réactions.

– La terminaison est typiquement une recombinaison entre les radicaux :



2.1.2.2 Catalyse de destruction par les NO_x La seconde voie est *catalysée* par les NO_x et a été proposée dans les années 60 par P. Crutzen.

– Les réactions de propagation sont :



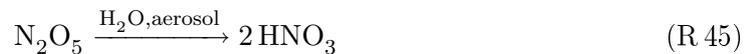
de bilan global



– Les réactions de terminaison sont “de jour” :



De “nuit”, le radical OH est peu disponible (car non produit par la photolyse). La terminaison a lieu selon :



Les espèces HNO_3 et N_2O_5 ont des temps de vie plus élevés et jouent le rôle d’espèces réservoirs.

Cette voie représente près de 70% de la destruction d’ozone stratosphérique.

L’oxygène atomique résulte de la photolyse de l’oxygène moléculaire ou de l’ozone.

La source naturelle des NO_x stratosphériques est l’oxydation par l’oxygène atomique excité de l’oxyde nitreux N_2O selon :

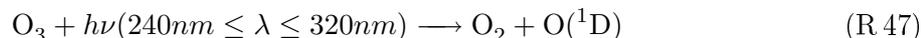


L’oxyde nitreux intervient dans le cycle de l’acide nitrique HNO_3 et est généré par exemple par le travail des bactéries dans les sol.

La source anthropique du NO stratosphérique est constituée par les avions (ce qui justifie le travail d’estimation de l’impact des avions sur la destruction de l’ozone stratosphérique).

2.1.3 Ozonolyse et inversion de température

Une autre source de destruction potentielle d'ozone stratosphérique est fournie par la réaction d'ozonolyse :



Cette réaction photolytique participe au rôle de bouclier de la stratosphère contre les rayonnements ultraviolets. Elle joue également un rôle sur le plan énergétique : elle ne participe que de manière mineure à la dynamique de l'ozone, car elle est équilibrée par la réaction de recombinaison



suite à la desexcitation de $\text{O}({}^1\text{D})$ en $\text{O}({}^3\text{P})$.

Cette dernière réaction est exo-énergétique. Sur le plan chimique, le bilan est donc nul, alors que sur le plan énergétique, l'énergie radiative a été convertie en énergie thermique, ce qui explique l'inversion de température constatée dans la stratosphère.

2.2 Destruction d'ozone catalysée par les composés bromés et chlorés

Dans les années 70, Molina et Rowland ont mis en évidence d'autres cycles chimiques de destruction impliquant des composés extrêmement stables, notamment les CFC.

2.2.1 Catalyse de destruction

Les composés chlorés (ClO_x) et bromés (BrO_x), d'origine essentiellement anthropique, jouent un rôle identique aux composés NO_x et HO_x .

– Les réactions d'initiation sont liées à la photolyse des CFC :



qui libèrent le radical Cl.

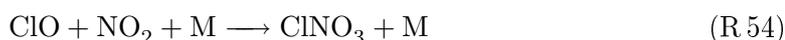
– Les réactions de propagation sont par exemple pour le chlore :



de bilan global :



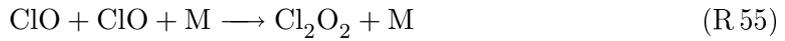
– Les réactions de terminaison sont liées à la conversion en des espèces plus stables :



Ces catalyses de destruction sont en réalité très nonlinéaires et la mise en évidence de la conjonction (notamment au Pôle Sud) d'une destruction accrue de l'ozone et de hauts niveaux de ClO a conduit à proposer d'autres mécanismes, les niveaux de concentration en oxygène atomique au Pôle ne permettant pas d'expliquer par le mécanisme précédent les observations.

- un premier mécanisme implique un branchement (photolyse d'un composé créant une source de radicaux supplémentaires) pour l'action des composés bromés ou chlorés pris isolément.

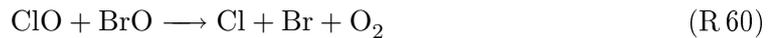
Par exemple pour le chlore :



de bilan global



- un second mécanisme implique l'action couplée des composés bromés et chlorés selon :



de bilan global



Remarque 2.1 (Vitesse de destruction)

En faisant une hypothèse de quasi-stationnarité sur les radicaux ClO et BrO, on trouve aisément que la vitesse de disparition de l'ozone est proportionnelle au carré de ClO (ou de BrO) ou bien au produit des deux radicaux, selon le mécanisme envisagé.

La destruction est donc un phénomène particulièrement non linéaire et ceci justifie l'importance des effets de seuil (voir figure 4).

2.2.2 Sources de chlore ou de brome

Les sources naturelles des organo-halogénés sont essentiellement filtrées dans la troposphère et rien n'arrive dans la stratosphère. Il s'agit principalement :

- des sels dissous provenant des océans (Cl_2 et HCl), dont le temps de vie est de l'ordre de la semaine ;
- de l'acide chlorydrique HCl provenant de l'activité volcanique. Celui-ci ne peut parvenir dans la stratosphère que dans le cas d'explosions cataclysmales avec expulsion à des altitudes supérieures à 10 kilomètres, comme ce fut le cas pour les volcans Krakatoa (1883), Mont Agung (1963), Fuego (1974), El Chichon (1988) et Pinatubo (1991).

Les principales sources anthropiques sont les chloro- et bromofluorocarbures (les CFCs de symbole chimique $C_aH_bCl_cF_d$ ou $C_aH_bBr_cF_d$). Ces composés ont été beaucoup utilisés dans l'industrie car ils sont stables chimiquement et non toxiques : propulseurs d'aérosols, isolants, climatisation, solvants, ...

Leur temps de vie troposphérique (voir le tableau 2) varie de 10 ans à plusieurs dizaines d'années et ils peuvent donc parvenir à la stratosphère, où par dissociation photolytique ils libèrent du chlore ou du brome catalyseurs de la destruction de l'ozone.

Les dérivés substitués, comme les hydrochloro- et bromofluorocarbures (les HCFC) ont l'avantage d'avoir une durée de vie plus courte, l'addition de H facilitant l'oxydation par le radical OH.

espèce	temps de vie (ans)	espèce	temps de vie (ans)
CFC 11 (CF_3Cl)	50	HCFC 22 (CHF_2Cl)	13.3
CFC 12 (CF_2Cl_2)	102	CH_2Cl_2	0.4
CFC 13 (CF_3Cl)	640		
CFC 113 ($CF_2ClCFCl_2$)	85		
CFC 114 (CF_2ClCF_2Cl)	300		

TAB. 2 – Temps de vie de quelques CFC (d'après [1])

2.3 Trou d'ozone polaire

La notion de *couche d'ozone* est en réalité un concept idéalisé où l'on a ramené l'ensemble de l'ozone stratosphérique à une couche d'épaisseur équivalente pour ce qui concerne les propriétés radiatives (voir la théorie des couches de Chapman au chapitre 1). L'unité utilisée est souvent le *Dobson* qui correspond à 0.01 mm réduit.

De 1957 à 1978, l'épaisseur réduite a été de 300 Dobson (à la variabilité naturelle près). A l'issue des grands programmes de télédétection spatiale, une forte baisse a ensuite été constatée : cette épaisseur était par exemple de 120 Dobson en 1987, 1989 et 1990.

Surtout, une très forte diminution est mesurée à l'automne au dessus de l'Antarctique (beaucoup plus qu'au Pôle Nord). Ce phénomène est la résultante de plusieurs mécanismes physiques d'origine diverse et est foncièrement lié aux très basses températures de la stratosphère au Pôle Sud et à l'activité des nuages stratosphériques qui jouent le rôle de réacteurs chimiques catalysant la production de chlore et de brome.

1. Température froide de la stratosphère au Pôle Sud et vortex polaire :

De juin à septembre, le rayonnement solaire reçu est nul. De plus, la topographie du Pôle Sud (un continent isolé au milieu des mers) entraîne la formation d'un vortex polaire parfaitement circulaire (des vents qui isolent la masse d'air froide polaire de toute intrusion d'air chaud).

Du fait de son caractère circulaire, le vortex polaire antarctique conduit à un confinement quasi-total et les températures stratosphériques sont très négatives (de 15 à 20 degrés de moins qu'au Pôle Nord).

2. Formation des nuages stratosphériques polaires :

Cette température très froide permet la formation de nuages stratosphériques (PSC : Polar Stratospheric Clouds) à des altitudes de l'ordre de 20 kilomètres par condensation sous forme de cristaux solides de la vapeur d'eau ou d'autres constituants (acide chlorhydrique HCl, acide nitrique HNO_3 , acide sulfurique H_2SO_4).

Alors que la cristallisation de l'acide sulfurique est classique sous toutes les latitudes (elle a lieu en dessous de -55 degrés), celle de l'acide chlorhydrique ne peut avoir lieu qu'à des températures beaucoup plus basses (en dessous de -75 degrés), atteintes dans la stratosphère antarctique.

3. Chimie hétérogène à la surface des cristaux :

Des réactions en phase hétérogène ont lieu alors à la surface des cristaux. Elles reviennent essentiellement à transformer des composés relativement stables (pentoxyde d'azote N_2O_5 , nitrate de chlore $ClNO_3$) en des composés potentiellement moins stables (acide hypochloreux $HOCl$, chlore moléculaire Cl_2). Typiquement :



4. Libération photolytique du chlore et du brome à l'automne :

Lorsque les réactions photolytiques peuvent avoir lieu (à l'issue de la nuit polaire), les composés moins stables libèrent du chlore :



et les catalyses de destruction de l'ozone peuvent avoir lieu.

Le même type de phénomènes se produit pour le brome.

Remarque 2.2 (Variabilité naturelle)

La diversité des phénomènes physiques en jeu (de natures météorologique, physico-chimique en phase hétérogène, ...) permet d'appréhender la difficulté à exhiber une influence de l'activité humaine. Les modèles et les simulations doivent en effet être capable de mettre en lumière des tendances évolutives de quelques % alors que la *variabilité naturelle* peut atteindre 100 % (cycle solaire, circulation des masses d'air, ...).

Remarque 2.3 (Conventions internationales)

La prise en compte de l'existence du trou d'ozone et de ses conséquences éventuelles a conduit à une intense activité diplomatique à partir des années 80 pour réglementer l'émission de gaz comme les CFC (protocole de Montréal en 1987) puis les interdire complètement (1996).

Remarque 2.4 (Impact du changement climatique)

Des interrogations subsistent sur ces cycles chimiques, notamment du fait du refroidissement de la stratosphère induit par la présence des gaz à effet de serre, qui conduit à augmenter les occurrences de PSCs.

3 Chimie troposphérique de l'ozone

On va maintenant s'attacher à décrire plus spécifiquement la chimie de l'ozone dans la troposphère. Une particularité est l'existence de deux régimes chimiques : lorsque le milieu est pauvre en NO_x , l'émission de COV conduit à la destruction d'ozone alors que lorsque le milieu est riche en NO_x , elle conduit à la formation d'ozone (c'est la situation classique du pic d'ozone lors d'un épisode de pollution urbaine).

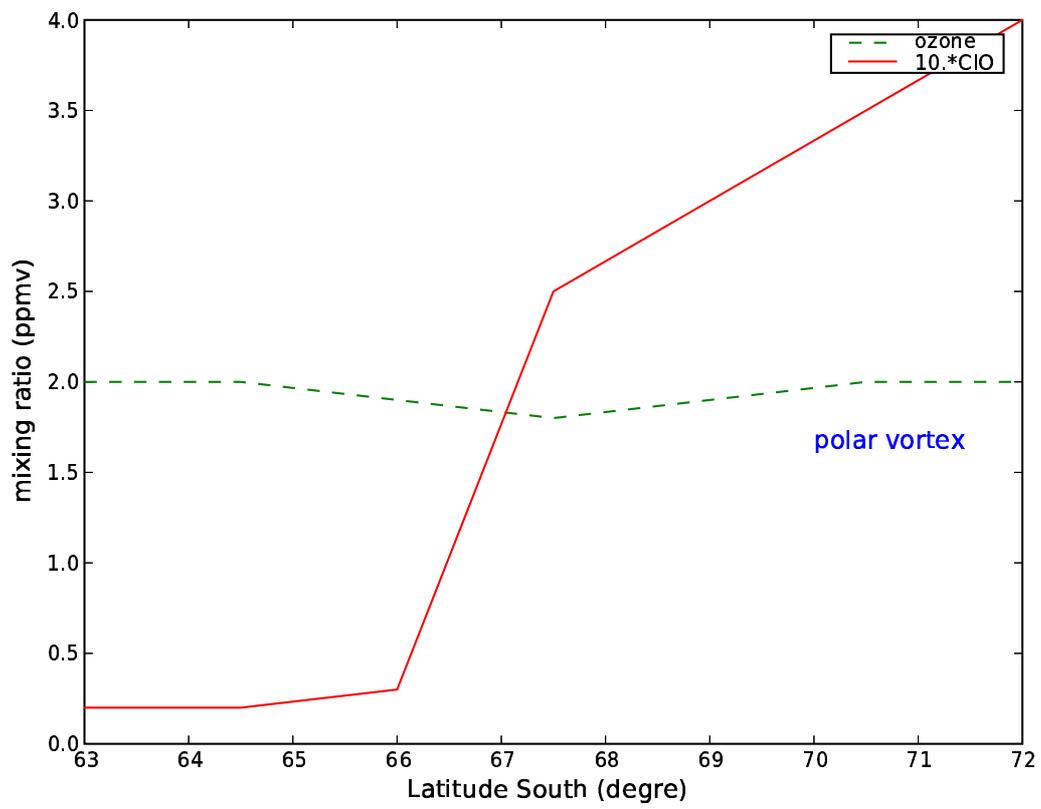


FIG. 3 – Fractions de mélange typiques de l’ozone et de ClO au Pôle Sud en Août

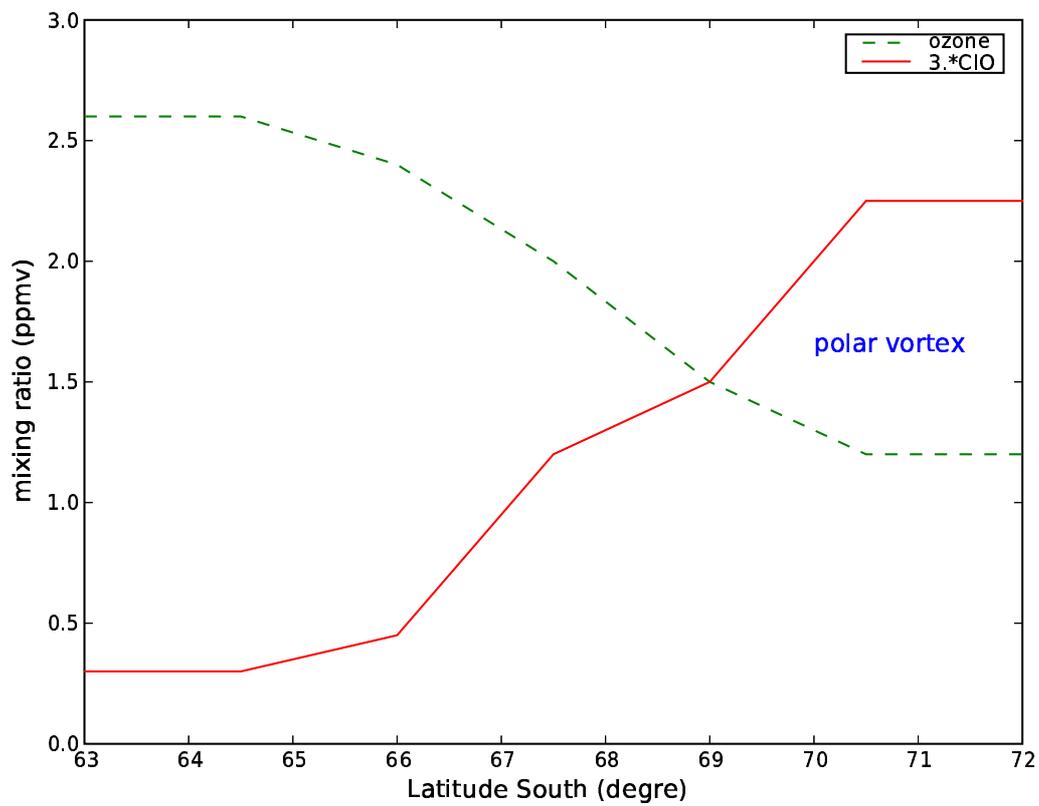


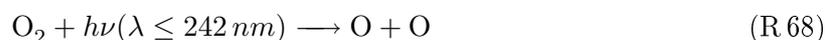
FIG. 4 – Fractions de mélange typiques de l’ozone et de ClO au Pôle Sud en Septembre

3.1 Cycle de Chapman et équilibre naturel

La seule réaction de production de l'ozone met en jeu l'oxygène atomique O selon :



Une source possible d'oxygène atomique est fournie par la dissociation photolytique de l'oxygène moléculaire :



Une telle réaction n'est possible que dans la stratosphère, du fait des longueurs d'onde concernées. Dans la troposphère, la source naturelle est la dissociation photolytique de NO_2 :



ce qui explique de manière immédiate les liens entre l'ozone et les oxydes d'azote dans la troposphère.

La réaction de destruction de l'ozone par oxydation de NO :



permet d'équilibrer le cycle, de bilan nul, formé avec les réactions (R 67) et (R 69) : c'est le cycle de Chapman dans la troposphère.

L'accumulation éventuelle d'ozone est causée par une oxydation accrue de NO en NO_2 par d'autres oxydants que l'ozone, ce qui conduit à déséquilibrer le cycle en faveur de la réaction (R 67).

Les espèces chimiques qui participent à ce déséquilibre sont des espèces oxydantes, comme les radicaux peroxy HO_2 et RO_2 qui résultent de la dégradation des résidus de combustion émis dans la troposphère (COV, méthane CH_4 et monoxyde de carbone CO).

3.2 Chaînes d'oxydation des COV

On décrit dans un premier temps l'oxydation d'un hydrocarbure générique (RH) avant de détailler les cas du monoxyde de carbone (CO) et du méthane (CH_4).

Ces chaînes d'oxydation sont *initiées* par les HO_x et *catalysées* par les NO_x et conduisent à une production d'ozone.

La différence avec la stratosphère (où les NO_x catalysent la destruction d'ozone) est la plus faible concentration en oxygène excité $\text{O}(^1\text{D})$ de la troposphère (du fait des plus faibles concentrations d'ozone). La réaction (R 40) est donc négligeable au premier ordre.

3.2.1 Oxydation d'un hydrocarbure

Soit RH une chaîne hydrocarbonée générique. L'oxydation par OH va conduire à la formation de composés fonctionnalisés comme les radicaux *peroxy* (RO_2), *oxy* (RO) et *carbonyl/aldéhyde* ($\text{R}'\text{CHO}$ avec R' une chaîne contenant moins d'atomes de carbone que la chaîne initiale).

Cette chaîne va être catalysée par les NO_x et contribuer à la production d'ozone.

Les réactions de propagation s'écrivent de la manière suivante :





Le dioxyde d'azote ainsi formé, ici deux molécules à partir d'une molécule de RH via les réactions (R 73) et (R 75), contribue ensuite à produire de l'ozone :



Le bilan global de ce cycle est alors :



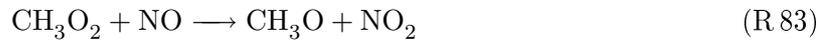
Les réactions de terminaison sont données par la formation de H_2O_2 et HNO_3 selon :



En réalité, cette chaîne peut être "amplifiée" par des réactions de branchement liées à la photolyse de $\text{R}'\text{CHO}$, comme on va le voir à présent pour le méthane (ce qui génère trois molécules d'ozone supplémentaires). De plus, l'oxydation continue à partir de $\text{R}'\text{CHO}$.

3.2.2 Oxydation du méthane

De manière similaire à la chaîne générique, avec $\text{R}=\text{CH}_3$ (méthyl), on obtient :



A ce niveau, le branchement est fourni par la photolyse du formaldéhyde HCHO selon :





4 molécules de HO₂ ont été produites à ce stade à partir des réactions (R 84), (R 85), (R 86) et (R 88), et peuvent ensuite rentrer dans les réactions de production de NO₂ :



Le dioxyde d'azote ainsi formé (1 molécule par (R 83) et 4 molécules par (R 89), soit 5 molécules, à partir d'une molécule de méthane) contribue ensuite à produire de l'ozone :



Le bilan global de ce cycle est alors :



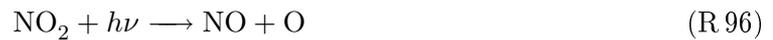
3.2.3 Oxydation du monoxyde de carbone

Le cas du monoxyde de carbone est comparable mais l'efficacité en production d'ozone est plus faible (le COV ne contient pas d'atome d'hydrogène).

Les réactions de propagation sont :



HO₂ oxyde NO en NO₂ disponible pour la production d'ozone selon :



Le bilan global est alors :



3.3 Régimes chimiques : *high NO_x/low NO_x*

La capacité du milieu à régénérer les oxydants (OH, HO₂) est donc liée à la concentration en NO_x. Dans les chaînes précédentes, nous nous sommes implicitement placés dans un cas où ces concentrations étaient suffisamment élevées (on parle souvent de régime *high NO_x*), la réaction clé étant :



ce qui conduisait in fine à une production accrue d'ozone.

Dans un milieu pauvre en NO_x (régime *low NO_x*), la réaction de terminaison

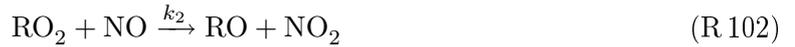
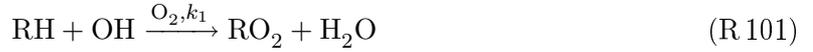


va dominer (R 99), ce qui va inhiber in fine la production d'ozone (milieu moins oxydant).

L'issue de la compétition entre les deux réactions (R 99) et (R 100) est en réalité liée au rapport [COV]/[NO_x].

Le petit exemple suivant (repris de [4]) va l'illustrer.

On reprend la chaîne d'oxydation liée à RH (sans branchement pour simplifier) :



Dans toute la suite, on fait l'hypothèse que les réactions (R 101)-(R 102)-(R 103)-(R 104) sont rapides et on fait une hypothèse QSSA sur les espèces RO₂, RO et HO₂ à partir de ces réactions. Ceci revient à considérer que les taux de réaction sont égaux :

$$\omega_1 \simeq \omega_2 \simeq \omega_3 \simeq \omega_4 \quad (16)$$

La production d'ozone est directement liée à celle de NO₂ et est alors donnée par :

$$P_{\text{O}_3} \simeq (k_2[\text{RO}_2] + k_4[\text{HO}_2])[\text{NO}] \simeq 2 k_4[\text{HO}_2][\text{NO}] \quad (17)$$

La concentration en HO₂ s'exprime à partir de la production de radicaux HO_x, P_{HO_x} , supposée donnée par ailleurs (ceci définit la capacité oxydante du milieu), en faisant une hypothèse QSSA sur les HO_x.

Avec les hypothèses utilisées, les réactions de propagation (R 101)-(R 102)-(R 103)-(R 104) ont un bilan nul pour les HO_x (production et consommation sont égales). Il y a par contre une perte des radicaux HO_x selon les réactions (R 105)-(R 106). L'équilibre entre production et perte (hypothèse QSSA) s'écrit alors :

$$P_{\text{HO}_x} \simeq 2 k_5[\text{HO}_2]^2 + k_6[\text{NO}_2][\text{OH}] \quad (18)$$

Notons d'autre part que les hypothèses QSSA sur les réactions de propagation conduisent avec $\omega_1 \simeq \omega_4$ à :

$$[\text{OH}] \simeq \frac{k_4[\text{HO}_2][\text{NO}]}{k_1[\text{RH}]} \quad (\text{R } 19)$$

Finalement :

$$P_{\text{HO}_x} \simeq 2k_5[\text{HO}_2]^2 + \frac{k_4k_6[\text{NO}_2][\text{NO}]}{k_1[\text{RH}]}[\text{HO}_2] \quad (\text{R } 20)$$

Ceci définit une équation du second degré pour $[\text{HO}_2]$. Il est aisé de vérifier avec $P_{\text{HO}_x} > 0$ qu'il existe une unique racine positive.

En milieu *low* NO_x , on a $[\text{HO}_2] \propto \sqrt{P_{\text{HO}_x}}$ et finalement pour la production d'ozone :

$$P_{\text{O}_3} \propto \sqrt{P_{\text{HO}_x}}[\text{NO}] \quad (\text{R } 21)$$

On parle souvent de régime "NO_x limité" car la production d'ozone est limitée par la disponibilité en NO_x.

En milieu *high* NO_x , on a $[\text{HO}_2] \propto P_{\text{HO}_x} \frac{[\text{RH}]}{[\text{NO}][\text{NO}_2]}$ et finalement pour la production d'ozone :

$$P_{\text{O}_3} \propto P_{\text{HO}_x} \frac{[\text{RH}]}{[\text{NO}_2]} \quad (\text{R } 22)$$

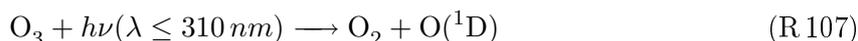
On parle souvent de régime "COV limité" car la production d'ozone est limitée par la disponibilité en COV.

Remarque 3.1 (Rôle du radical OH)

On a vu que le radical hydroxyl OH joue un rôle fondamental comme espèce chimique initiatrice. On qualifie souvent ce radical de *détergent* (*scavenger*) de l'atmosphère, du fait de son pouvoir oxydant qui conduit à la formation des radicaux péroxydes.

Pour mesurer l'activité du milieu, il est donc nécessaire de disposer d'une estimation fine des sources et des puits du radical hydroxyl.

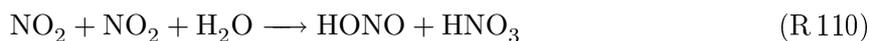
On a vu qu'une de ses sources principales est l'ozonolyse



Une autre source importante est constituée de la photolyse des aldéhydes ou de HONO :



HONO étant produit par des réactions hétérogènes :



HONO s'accumule donc la nuit et constitue à l'aube un réservoir de radicaux OH (qui au cours de la journée seront de préférence produits par ozonolyse).

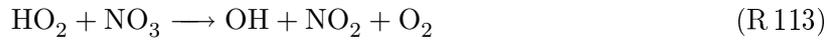
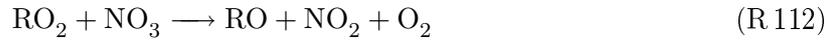
Remarque 3.2 (Chimie de nuit)

Même si la photolyse n'est plus active de nuit, la chimie nocturne a une incidence non négligeable, en particulier du fait de NO₃ qui joue un rôle analogue au radical hydroxyl le jour.

Le jour, cette espèce n'existe pas, sa photolyse étant très rapide :



La nuit, les réactions



conduisent à une situation riche en OH et NO₂ alors que les sources photolytiques sont annulées.

Bibliographie

- [1] G.P. Brasseur, J.J. Orlando, and G.S. Tyndall. *Atmospheric chemistry and Global Change*. Oxford University Press, 1999.
- [2] J.R. Garrat. *The Atmospheric Boundary Layer*. Cambridge University Press, 1992.
- [3] J.R. Holton. *An introduction to dynamic meteorology*. Academic Press, 1992.
- [4] D.J. Jacob. *Introduction to Atmospheric chemistry*. Princeton University Press, 1999.
- [5] Mark Z. Jacobson. *Fundamentals of atmospheric modeling*. Cambridge University press, Oxford, 1999.
- [6] G. Megie. *Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère*. Lavoisier, 1993.
- [7] G. Megie. *L'ozone stratosphérique*. Lavoisier, 1998.
- [8] F. Rosner. The life of Moses Maimonides, a prominent medieval physician. *Einstein Quart.J.Bio.Med.*, 19 :125 :128, 2002.
- [9] J.H. Seinfeld. *Atmospheric Physics and Chemistry of Air Pollution*. Wiley, 1985.
- [10] J.H. Seinfeld and S.N. Pandis. *Atmospheric Chemistry and Physics*. Wiley-interscience, 1998.
- [11] R.B. Stull. *An introduction to Boundary Layer Meteorology*. Kluwer Academic Publishers, 1988.
- [12] R.P. Turco. Air pollution : a Los Angeles case study, 2003. Teaching notes.