

Chimie atmosphérique

Bruno Sportisse, sportiss@cerea.enpc.fr

CEREA, Joint Laboratory Ecole des Ponts/EDF R&D
INRIA/ENPC CLIME project

2007

Historique

-350	Aristote : l'eau est un composé de l'air.
XV-XVII ^e	Une composante de l'air favorise le feu (L. de Vinci et J. Mayow : « <i>fire-air</i> »).
XVIII ^e	Cette composante est isolée. Elle est appelée <i>oxygène</i> par A. L. Lavoisier. Découverte du CO ₂ vers 1750 (J. Black) puis du N ₂ (D. Rutherford).
XIX ^e	Découverte de l'ozone (C. Schönbein, 1840). Identification du méthane dans l'air (J. B. Boussingault, 1862).
fin XIX ^e	Identification de l'argon (Lord Rayleigh, W. Ramsay) puis d'autres gaz inertes.
XX ^e	Identification de H ₂ (1900-1920 : J. Dewar, G. Claude puis P. Schuftan). Identification de N ₂ O (1939, G. Adel). Détection de CO (1949, M. Migeotte), de HNO ₃ (1968, D. Murcray), etc. Présence de CFC dans l'atmosphère (1971, J. Lovelock).

TAB.: Quelques étapes de la compréhension de la composition chimique de l'air. Source : [?].

Rendement quantique

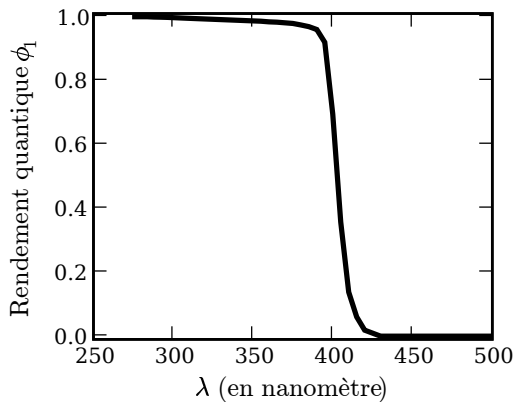


FIG.: Rendement quantique en fonction de la longueur d'onde pour la dissociation de NO_2 .

Oxydation des COV

Espèce	oxydation par OH	oxydation par O ₃	oxydation par NO ₃
méthane	1837 j	-	-
éthane	48 j	-	2690 j
butane	4.8 j	-	391 j
éthène	1.4 j	6.7 j	107 j
propène	10.6 h	1.1 j	2.3 j
isoprène	2.8 h	20.2 h	45 min
β -pinène	3.5 h	17.2 h	12 min
limonène	1.6 h	1.3 h	3 min

TAB.: Temps de vie chimiques à 298 K pour quelques COV (*j* pour jour, *h* pour heure et *min* pour minute). On a pris pour valeurs indicatives des concentrations des oxydants :
[OH] = 10^6 molécule cm^{-3} , [O₃] = 10^{12} molécule cm^{-3} (50 ppb) et
[NO₃] = 5.4×10^8 molécule cm^{-3} (20 ppt). Source : [?].

Temps de vie de l'ozone

Saison	20°N	40°N
été	5 jours	10 jours
hiver	15 jours	100 jours

TAB.: Estimation des temps de vie de l'ozone dans la basse troposphère (à une altitude de 5 kilomètres). En été et sur les tropiques, le temps de vie est plus faible du fait d'un plus grand rayonnement solaire disponible. Source : [?].

Complexité

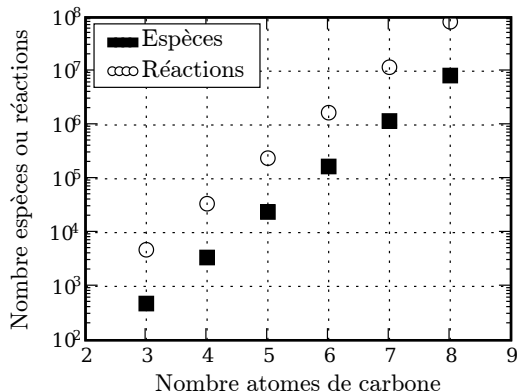


FIG.: Évolution, en fonction du nombre d'atomes de carbone considéré, du nombre de COV et de réactions chimiques pris en compte dans un mécanisme chimique explicite. Source : [?].

Temps de vie des CFC

Espèce	Symbole	Temps de vie
Chlorofluorocarbures (CFC)		
CFC-11	CCl_3F	45
CFC-12	CCl_2F_2	100
CFC-13	CClF_3	640
CFC-113	$\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$	85
CFC-114	CF_3CClF_2	300
Hydrochlorofluorocarbures (HCFC)		
HCFC-21	CHCl_2F	2
HCFC-22	CHClF_2	11.9
HCFC-123	CF_3CHCl_2	1.4
Hydrofluorocarbures (HFC)		
HFC-23	CHF_3	260
HFC-32	CH_2F_2	5
HFC-41	CH_3F	2.6

TAB.: Temps de vie (en années) de quelques CFC, HCFC et HFC. Source : [?].

Trou d'ozone

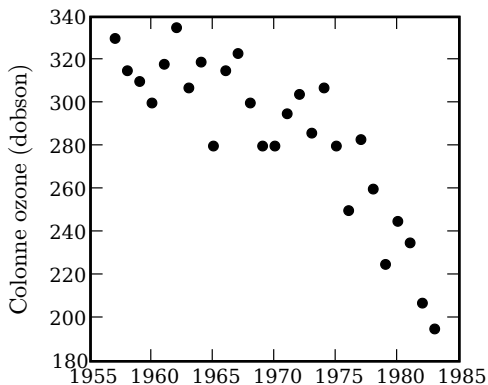


FIG.: Évolution de la colonne d'ozone mesurée sur la station de Halley Bay (en Dobson), pour le mois d'octobre sur la période 1957-1983. Source : [?] (article original de Farman *et al*).

Trou d'ozone

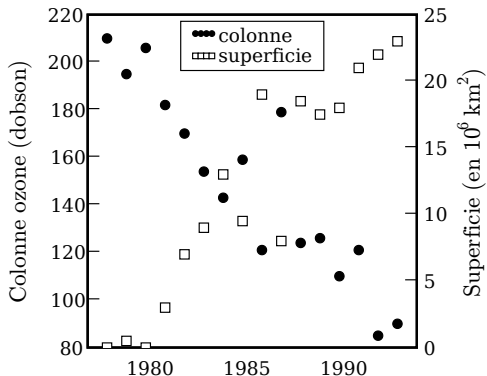


Fig.: Évolution de 1979 à 1994 du minimum de la colonne d'ozone (en Dobson) et de l'extension horizontale du « trou d'ozone » (en 10^6 km^2). Région antarctique (80° - 90°). Mois de septembre, octobre et novembre. Source : données NASA, Goddard Space Flight Center.

Trou d'ozone

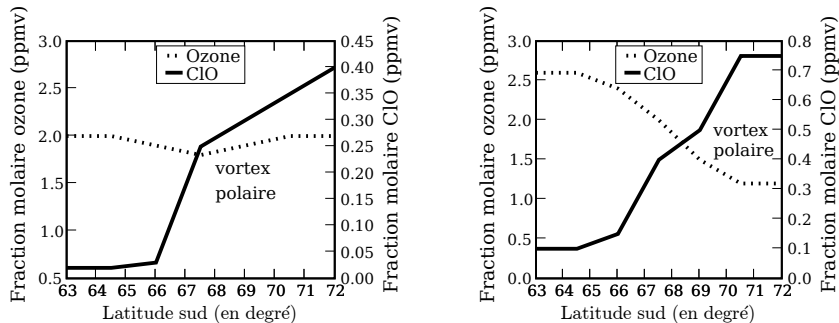


FIG.: Fractions de mélange typiques de l'ozone et de ClO au pôle Sud : à gauche en août, à droite en septembre.

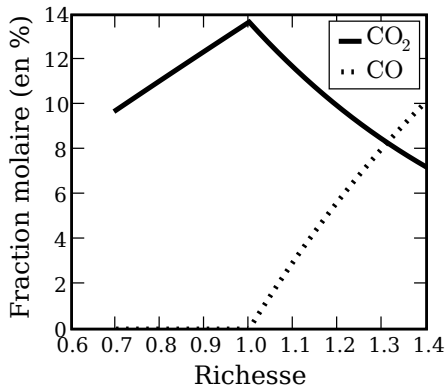


FIG.: Évolution théorique des émissions de CO et de CO₂ dans les gaz d'échappement pour un carburant CH_{1.75} (similaire à une essence classique). Source : [?].

Émissions

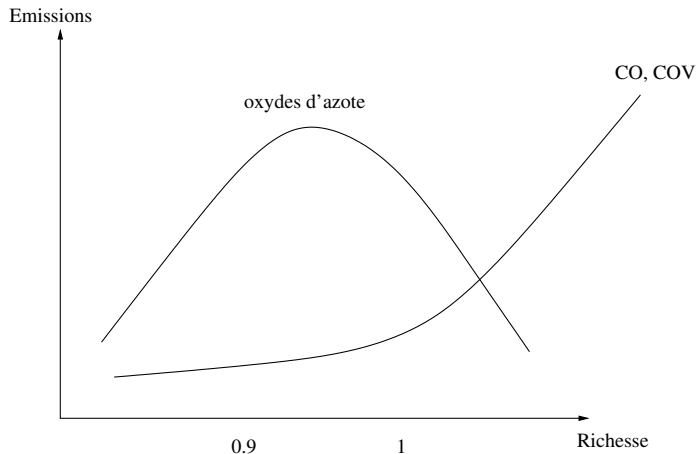


FIG.: Évolution typique des émissions de NO, de CO et d'hydrocarbures imbrûlés (sous forme de COV) en fonction de la richesse du mélange. Source : [?].

Régimes chimique de l'ozone troposphérique

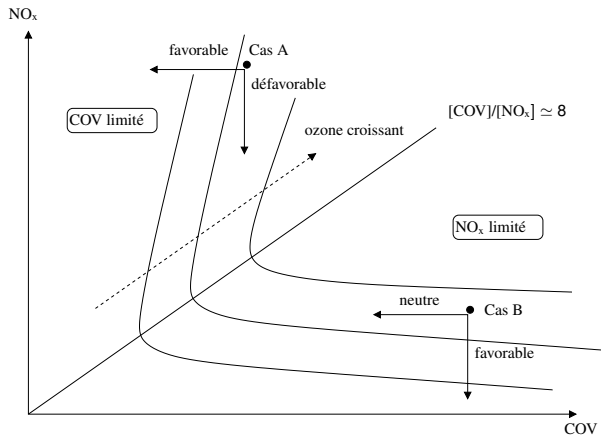


FIG.: Régimes chimiques pour l'ozone. *Isoleths* d'ozone (isovaleurs, typiquement de concentration maximale horaire) en fonction des concentrations de NO_x et de COV. On parle généralement de modèle EKMA (pour *empirical kinetic modeling approach*). Le ratio $[COV]/[NO_x] \approx 8$ est indicatif de la situation américaine.

Évaluation des stratégies de réduction de l'ozone

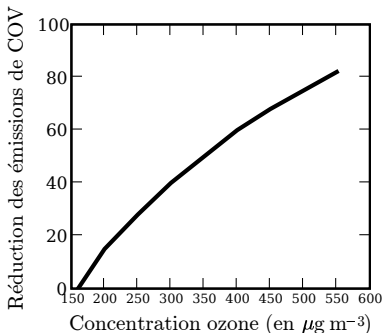


FIG.: Réduction (en %) des émissions de COV à appliquer en fonction du pic d'ozone pour atteindre la cible NAAQS (*National Ambient Air Quality Standard*) de $160 \mu\text{g m}^{-3}$ (recommandation de l'US EPA, 1971). Source : [?].

« To substantially reduce O_3 concentrations [...] the control of NO_x emissions will probably be necessary in addition to, or instead of, the control of VOCs. » (NRC, 1991).

Régimes en Europe

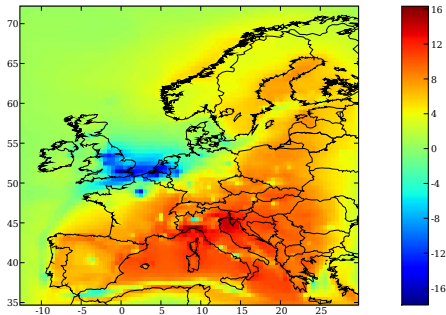


FIG.: Différence moyenne (en $\mu\text{g m}^{-3}$), pour l'été 2001, des impacts sur la concentration d'ozone d'une réduction de 35 % des émissions de NO_x et d'une réduction similaire pour les COV. Une valeur positive (respectivement négative) indique un régime NO_x -limité (respectivement COV-limité). Simulation avec le système POLYPHEMUS. Crédit : Yelva Roustan, CEREAs.

Biocarburants

Espèce	E85 <i>versus</i> Essence	Signe
COV (total)	[+34, +95] %	+
Méthane	[+43, +340] %	+
Formaldéhyde (HCHO)	[+7, +228] %	+
Acétaldéhyde (CH ₃ CHO)	[+1250, +4340] %	+
Monoxyde de carbone (CO)	[-38, +320] %	?
NO _x	[-59, +17] %	-
PM en masse	+ 31 %	+
PM en nombre	+100 %	+

TAB.: Évolution des émissions d'un véhicule lors du passage d'un carburant essence classique à un biocarburant type E85 (éthanol). *PM* désigne les particules (*particulate matter*). Source : [?].

Pollution photochimique régionale

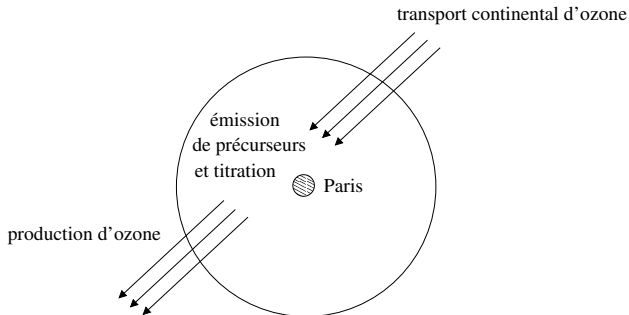


FIG.: Développement des épisodes de pollution photochimique sur la région Île-de-France : transport continental, production d'ozone et titration.

Évolution des émissions de NO

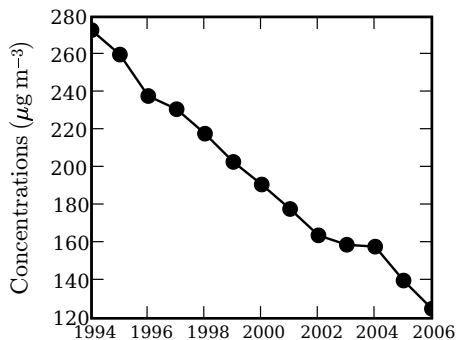


FIG.: Évolution sur la période 1994-2006 des concentrations mesurées de NO sur les stations « trafic » de la région parisienne. Source : Airparif (réseau de mesure de la qualité de l'air sur l'Île-de-France).

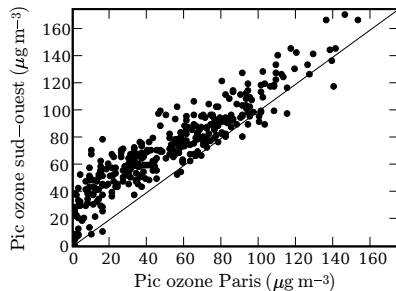
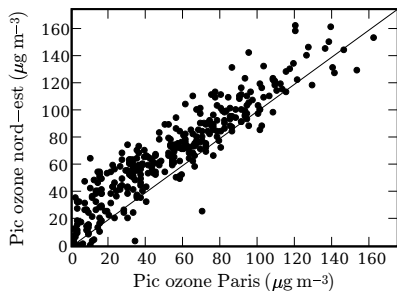


FIG.: Corrélation entre les pics de concentrations d’ozone (pris à 15 heures) au cours de l’année 2005 pour une station parisienne (Châtelet-Les Halles) et : à gauche, une station rurale au nord-est de Paris (Montgé-en-Goële), à droite, une station rurale au sud-ouest de Paris (Rambouillet). Source : Airparif.

Ozone et titration

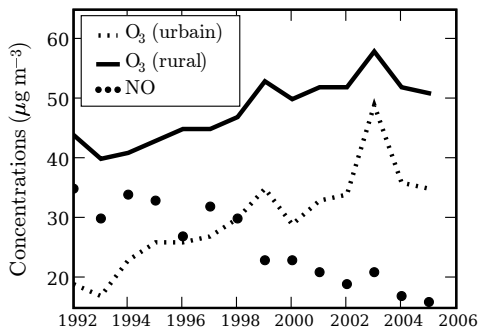


Fig.: Évolution sur la période 1992-2005 des concentrations mesurées d'ozone et de monoxyde d'azote sur la région parisienne. Les concentrations sont moyennées sur les parcs de stations de mesures représentatives des conditions « rurales » et urbaines (parcs constants sur la période). Le pic d'ozone pour l'année 2003 est lié à la vague de chaleur de l'été 2003. Source : Airparif.