
Cours VET

« Environnement atmosphérique et qualité de l'air »

Chimie stratosphérique

Christian Seigneur
Cerea

Effets visuels du transfert radiatif dans l'atmosphère



Diffusion par des
particules grossières



Diffusion Rayleigh Diffusion par des
particules fines

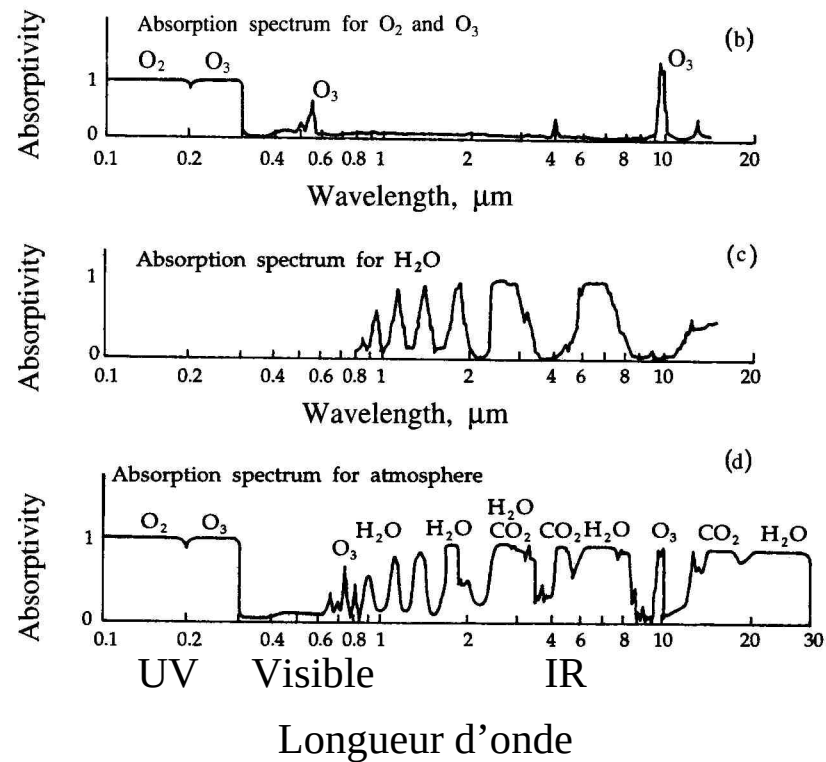


Absorption par des
particules de suie



Diffusion par des
particules ultra fines

Transfert radiatif dans l'atmosphère



Spectres d'absorption du rayonnement pour O_2 , O_3 , CO_2 et H_2O

Transfert radiatif dans l'atmosphère

Le transfert radiatif dans l'atmosphère dépend de la composition chimique de l'atmosphère :

- L'ozone stratosphérique filtre, par ses propriétés d'absorption, le rayonnement solaire ultraviolet
- Les gaz à effet de serre (eau, dioxyde de carbone, méthane, ozone, protoxyde d'azote...) absorbent le rayonnement infrarouge terrestre et contribuent à une augmentation de la température de l'atmosphère

Loi des gaz parfaits

Loi des gaz parfaits :

$$P V = n R T$$

P (atm)

V (m³)

T (K)

$$R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1} = 8,2 \times 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

À P = 1 atm et T = 298 K (25 °C) : $n / V = 40,9 \text{ moles / m}^3$

$N = 6,02 \times 10^{23} \text{ molécules par mole}$; $1 \text{ atm} = 2,46 \times 10^{25} \text{ molec m}^{-3}$

Conversion d'unités

$$1 \text{ atm} = 2,46 \times 10^{25} \text{ molecules m}^{-3} = 40,9 \text{ moles / m}^3$$

$$1 \text{ ppb} = 10^{-9} \text{ atm} = 2,46 \times 10^{10} \text{ molecules cm}^{-3} \quad (\text{ppb : parts per billion})$$

Conversion de $\mu\text{g/m}^3$ en ppb

(MM est la masse molaire de l'espèce chimique en g/mole) :

$$1 \mu\text{g/m}^3 = 10^{-6} / \text{MM mole/m}^3 = 10^{-6} / (40,9 \text{ MM}) \text{ atm} = 10^3 / (40,9 \text{ MM}) \text{ ppb}$$

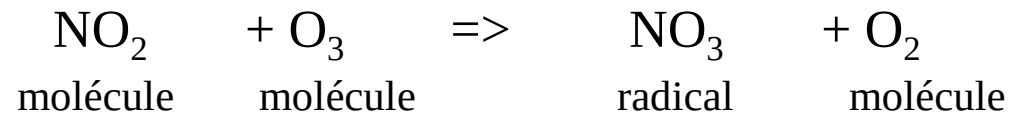
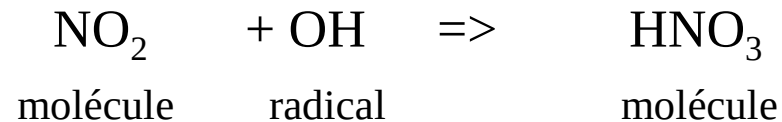
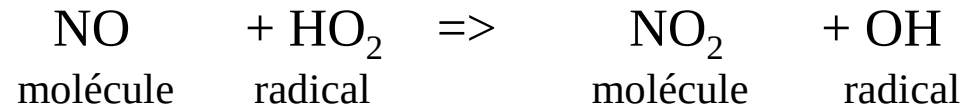
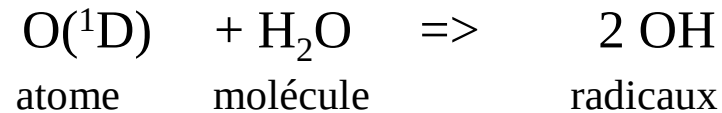
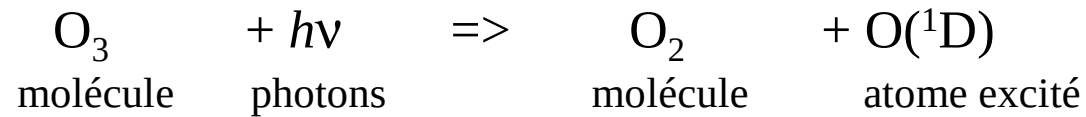
$$1 \text{ ppb} = (40,9 \text{ MM}) / 10^3 \mu\text{g/m}^3$$

Par exemple, pour l'ozone (MM = 48 g/mole) : $1 \text{ ppb} = 2 \mu\text{g/m}^3$

Types d'espèces chimiques

- Molécules : par exemple, NO, NO₂, O₃, etc. ; pas d'électrons libres => espèces stables chimiquement
- Radicaux : par exemple, OH, HO₂, NO₃, etc. ; électrons libres => espèces très réactives, concentrations très faibles
- Atomes : par exemple, O(³P), Hg⁰ ; espèces plus ou moins réactives selon leur état électronique
- Espèces excitées : par exemple, O(¹D) ; espèces extrêmement réactives, concentrations très faibles

Types d'espèces chimiques



Importance de l'ozone atmosphérique

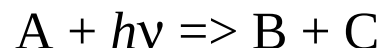
- Propriété radiative dans la haute atmosphère (stratosphère) : problème de la destruction de l'ozone stratosphérique
- Polluant dans les basses couches de l'atmosphère (troposphère) : effets néfastes sur la santé (irritant pulmonaire) et sur la végétation
- Gaz à effet de serre
- L'ozone est un précurseur de radicaux hydroxyles, OH, l'oxydant principal dans l'atmosphère

Cinétique chimique

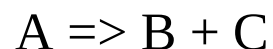
L'ordre d'une réaction chimique est défini par le nombre d'espèces chimiques qui réagissent

- Réactions monomoléculaires :

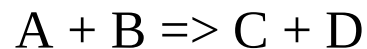
- Dissociation photolytique (due au rayonnement solaire)



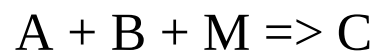
- Dissociation thermique



- Réactions bimoléculaires :



- Réactions trimoléculaires :



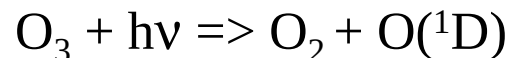
où M est O₂ ou N₂

Cinétique chimique

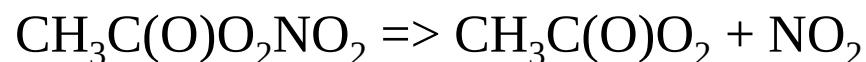
L'ordre d'une réaction chimique est défini par le nombre d'espèces chimiques qui réagissent

- Réactions monomoléculaires :

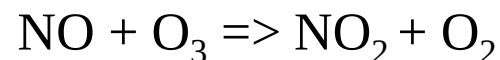
- Dissociation photolytique (due au rayonnement solaire)



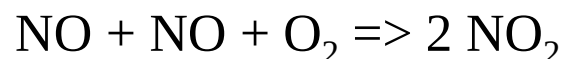
- Dissociation thermique



- Réactions bimoléculaires :



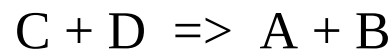
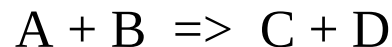
- Réactions trimoléculaires :



Cinétique chimique

- Réactions élémentaires : une réaction qui a lieu effectivement (et non pas une représentation de plusieurs réactions groupées)

- Principe de microréversibilité : toutes les réactions sont réversibles



- Dans la plupart des cas, l'une des deux cinétiques prévaut et on ne voit qu'une seule réaction irréversible

Cinétique chimique

- La « constante » de cinétique caractérise la vitesse à laquelle la réaction peut avoir lieu.
- La cinétique maximale est définie par la diffusion des molécules dans le milieu (air, eau...)
- La « constante » de cinétique dépend en réalité de la température

Cinétique chimique

- Loi d'Arrhénius

$$k = A T^B \exp(- E_a / (R T))$$

La constante de cinétique est donc définie par le facteur pré-exponentiel A , l'exposant de la température et l'énergie d'activation E_a ; R est la constante des gaz parfaits ($8,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$) et T est la température en K.

L'énergie d'activation représente l'énergie nécessaire pour que la réaction ait lieu. Si cette énergie est très faible, $E_a \ll RT$, soit $E_a \ll 1 \text{ kcal}$, alors $k \sim A T^B$

Cinétique chimique

- Vitesse d'une réaction chimique
 - La vitesse d'une réaction est définie de la façon suivante



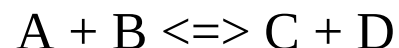
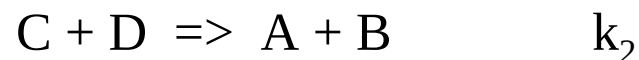
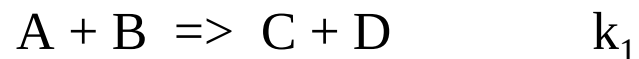
où α , β , γ et δ sont les coefficients stoechiométriques

$$\xi = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

$$- d[A] / (\alpha dt) = - d[B] / (\beta dt) = d[C] / (\gamma dt) = d[D] / (\delta dt) = \xi$$

Réactions réversibles

- Réaction réversible
 - Si les constantes de cinétiques d'une réaction et de sa réaction inverse sont du même ordre de grandeur, on verra alors une réaction réversible

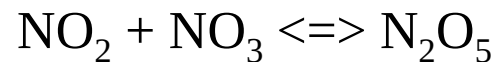
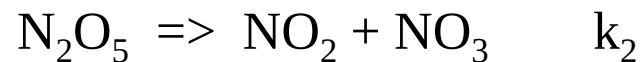
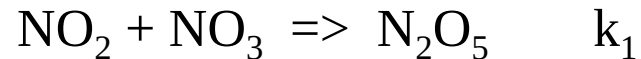


$$K = [C] [D] / [A] [B] = k_1 / k_2$$

où $[A]$ = concentration molaire ou moléculaire de l'espèce A

Réactions réversibles

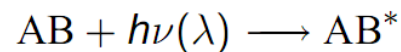
- Réaction réversible
 - Si les constantes de cinétiques d'une réaction et de sa réaction inverse sont du même ordre de grandeur, on verra alors une réaction réversible



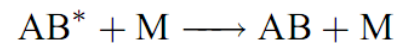
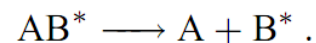
$$K = [\text{N}_2\text{O}_5] / [\text{NO}_2] [\text{NO}_3] = k_1 / k_2$$

Réactions photochimiques

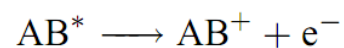
- Dissociation de molécules
- Absorption d'un photon du rayonnement solaire par une molécule



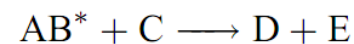
- AB une molécule (A et B = atomes ou molécules)
- λ = longueur d'onde du rayonnement absorbé
- ν = fréquence du photon absorbé
- AB^* = état excité de AB
- AB^* étant instable, on peut ensuite avoir
 - réaction de dissociation
 - collision



- réaction d'ionisation



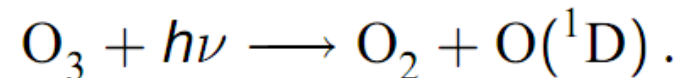
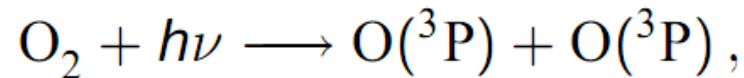
- réaction chimique directe



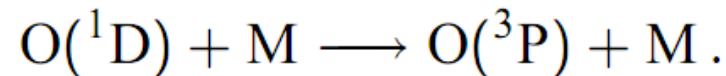
Exemple : l'oxygène atomique

Différents états de l'atome d'oxygène :

- Etat triplet $O(^3P)$
- Etat singlet $O(^1D)$ (plus excité et instable)



Stabilisation de $O(^1D)$ par collision avec « l'air » (O_2 et N_2) :



Dans toute la suite, $O = O(^3P)$.

Constante cinétique photolytique

Constante cinétique pour la photolyse à la longueur d'onde λ

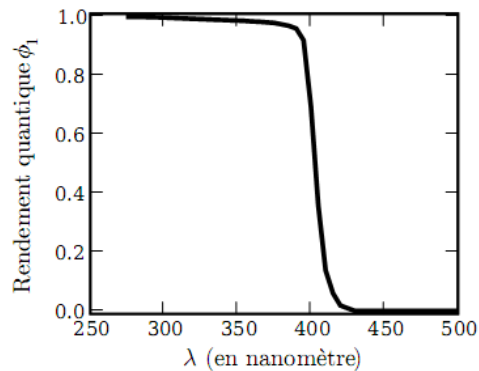


FIG.: Rendement quantique en fonction de la longueur d'onde pour la dissociation de NO_2 .

$$J_\lambda = \sigma_{\text{AB}}(\lambda) I(\lambda) \Phi_1(\lambda) .$$

avec

- $\sigma_{\text{AB}} \simeq$ propriétés d'absorption de la molécule AB = section efficace d'absorption du rayonnement de longueur d'onde λ ($\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$)
- $I(\lambda) \simeq$ rayonnement reçu = flux actinique en photons $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
- $\Phi_1(\lambda) =$ rendement quantique = fraction de AB qui participe à la réaction (molécule/photon)

Constante cinétique photolytique

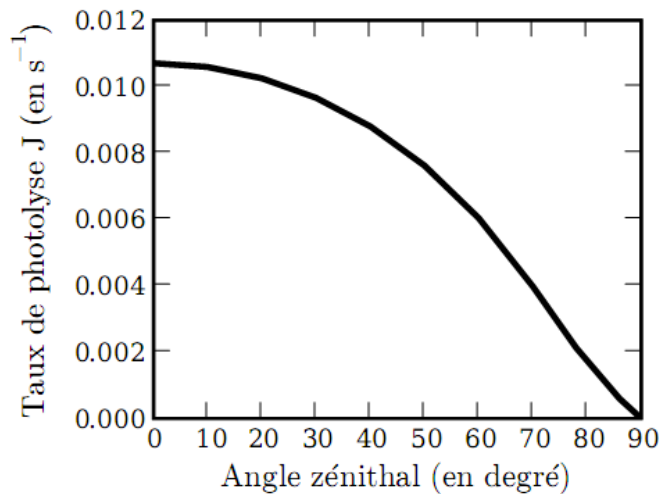


FIG.: $J(\theta)$ pour $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ en ciel clair.

- $J = 0$ la nuit car seul le rayonnement solaire est assez efficace ($\Phi_1(\lambda) = 0$ pour $\lambda > 730\text{nm}$).
- Le rayonnement reçu $I(\lambda)$ dépend de
 - Angle zénithal du soleil (angle du rayonnement solaire avec la verticale) : de l'heure, du jour, de la longitude et de la latitude
 - Etat atmosphérique (présence d'aérosols ou de nuages)
 - Altitude (température)

Chimie diurne et chimie nocturne

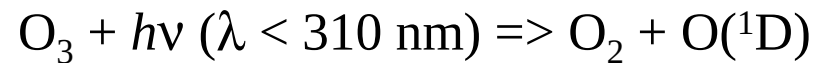
- Chimie diurne :
 - Photolyse => atomes et radicaux => grande réactivité chimique de l'atmosphère
- Chimie nocturne
 - Pas de photolyse => peu de radicaux => faible réactivité de l'atmosphère

Stratosphère et troposphère

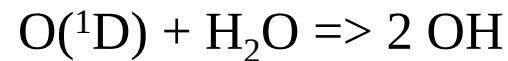
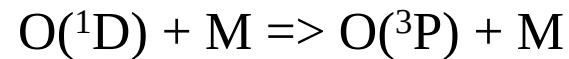
- Stratosphère :
 - O₂ et O₃ bloquent le rayonnement solaire ultraviolet ($\lambda < 290$ nm)
 - Source d'oxygène atomique pour former O₃ :
$$\text{O}_2 + h\nu \Rightarrow \text{O} + \text{O} \quad \lambda < 242 \text{ nm}$$
- Troposphère
 - Le rayonnement suffisant pour la photolyse est dans la fourchette
 $290 \text{ nm} < \lambda < 730 \text{ nm}$
 - Source d'oxygène atomique pour former O₃ :
$$\text{NO}_2 + h\nu \Rightarrow \text{NO} + \text{O} \quad 300 < \lambda < 420 \text{ nm}$$

Pouvoir oxydant de l'atmosphère

- Production de OH
 - La photolyse de l'ozone mène à la production de OH



L'atome d'oxygène excité se stabilise par réaction :



Temps de vie chimique d'une espèce

Indicateur de la stabilité chimique de l'espèce

Exemple : Réaction d'oxydation $X_i + OH \xrightarrow{k_{OH,i}} \dots$, avec $k_{OH,i}(T)$ la constante cinétique d'oxydation par OH.

- Terme de consommation $-k_{OH,i}[OH][X_i]$, d'où un temps caractéristique

$$\tau_i \simeq \frac{1}{k_{OH,i}[OH]}.$$

- Plus X_i est réactive, plus son temps de vie τ_i est faible
- Plus la température augmente, plus X_i est réactive, plus τ_i est faible
- Plus la capacité oxydante de l'atmosphère augmente, plus X_i est réactive, plus τ_i est faible

Ne pas confondre temps de vie et temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$

$$\tau_{1/2} = \tau_i \ln 2 = 0.7 \tau_i$$

Chimie stratosphérique de l'ozone

- La couche d'ozone stratosphérique joue un rôle protecteur contre le rayonnement ultraviolet (UV)
- L'absorption du rayonnement mène à une augmentation de la température dans la stratosphère => conditions stables
- Il y a donc peu d'échanges entre la stratosphère et la troposphère à cause de cette stabilité au niveau de la tropopause (la limite entre la stratosphère et la troposphère)
- La tropopause peut être définie par le changement du profil vertical de température (thermique), par celui du tourbillon potentiel (dynamique) ou par celui de la concentration d'ozone (chimique)

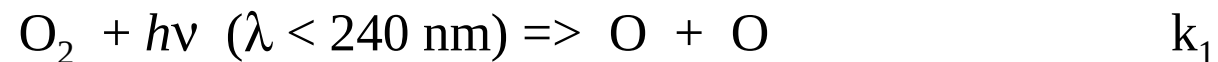
Chimie stratosphérique de l'ozone

Historique

- Sidney Chapman propose en 1930 un cycle de réactions pour expliquer les fortes concentrations d'ozone dans la stratosphère
- Une comparaison des calculs avec les mesures montre une légère surestimation : le mécanisme chimique est affiné dans les années 50 avec des réactions avec les radicaux OH et HO₂

Cycle de Chapman

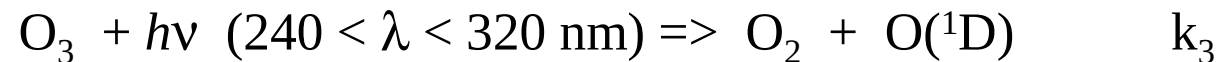
- Photolyse de l'oxygène (lente)



- Production d'ozone (rapide)



- Photolyse de l'ozone (rapide)

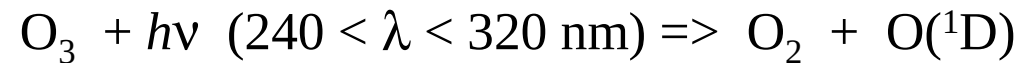


- Destruction d'ozone (lente)

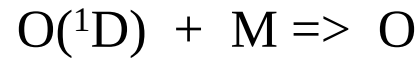


Ozonolyse

- Photolyse de l'ozone

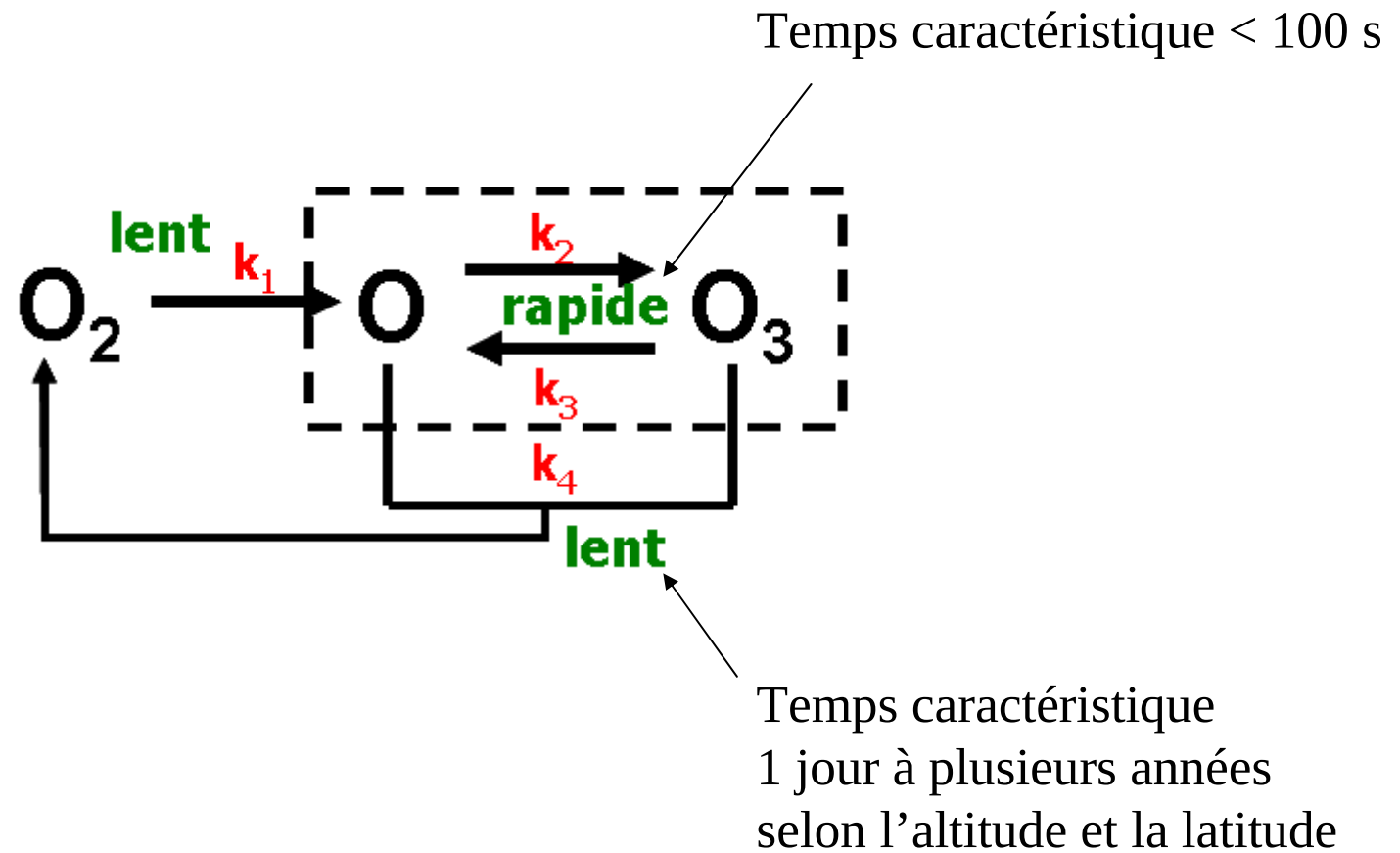


- Production d'ozone



- Bilan chimique : nul (production = destruction)
- Bilan énergétique : rayonnement $\Rightarrow$ chaleur (augmentation de température)

Cycle de Chapman



Cycle de Chapman

- L'état quasi-stationnaire entre les deux réactions rapides donne :

$$k_2 [O] [O_2] [M] = k_3 [O_3] \Rightarrow [O] / [O_3] = k_3 / (k_2 [O_2] [M])$$

On définit $[O_x] = [O_3] + [O] \sim [O_3]$ (oxygène impair ; x = 1 ou 3)

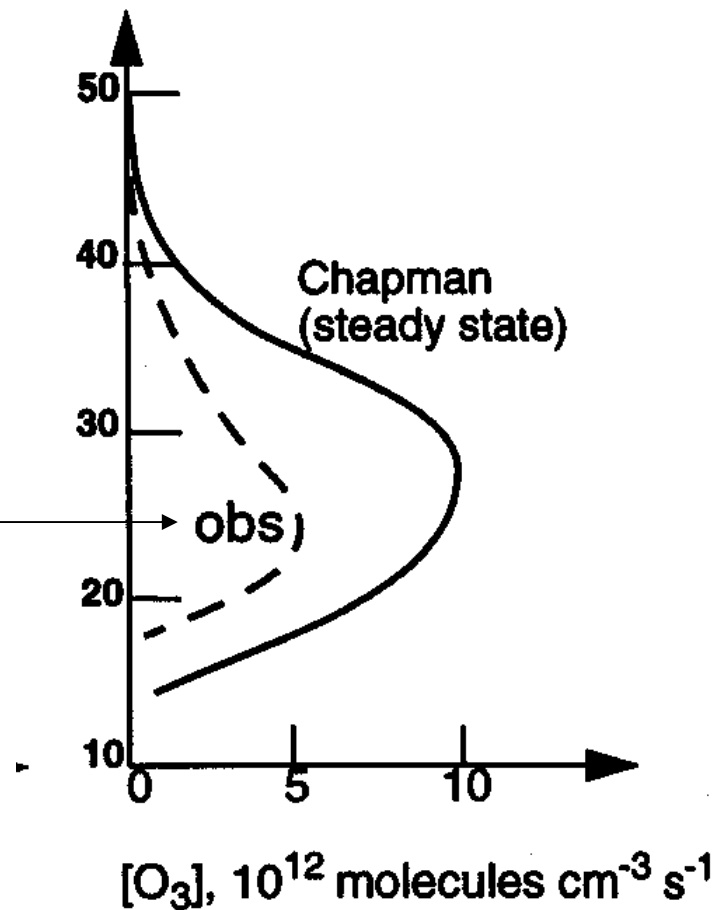
- L'état quasi-stationnaire entre les deux réactions lentes donne :

$$k_4 [O] [O_3] = k_1 [O_2] \Rightarrow [O_3] = k_1 [O_2] / (k_4 [O])$$

Substituant $[O]$ par sa valeur en fonction de $[O_3]$:

$$[O_3] = [O_2] (k_1 k_2 [M] / k_3 k_4)^{1/2}$$

Cycle de Chapman et observations



Les concentrations d'ozone calculées avec les réactions du cycle de Chapman surestiment les concentrations d'ozone observées dans la stratosphère ; on peut reproduire les valeurs observées en prenant en compte la vapeur d'eau

Chimie stratosphérique de l'ozone

Historique

- Dans les années 60, l'augmentation du trafic aérien mène à des émissions d'oxydes d'azote en haute altitude (NO_x) ; un mécanisme chimique suggère une possible destruction de O_3 par un cycle catalytique impliquant NO et NO_2 (P. Crutzen, National Center for Atmospheric Research (NCAR) ; H. Johnston, Université de Californie à Berkeley)
- Dans les années 70, l'utilisation de composés relativement inertes dans la troposphère, mais susceptibles d'être photolysés dans la stratosphère (les chlorofluorocarbures, CFC), est suggérée comme pouvant mener à une destruction de la couche d'ozone stratosphérique par un cycle de réactions catalytique (F.S. Rowland et M. Molina, Université de Californie à Irvine)

Destruction de O₃ par catalyse avec les CFC

ClO_x (et BrO_x) jouent le rôle de catalyseurs dans ce cycle de destruction de l'ozone stratosphérique (ClO et Cl, x = 0 ou 1) :

Les chlorofluorocarbures (CFC) et hydrochlorofluorocarbures (HCFC), utilisés par exemple comme réfrigérants et dans certaines bombes « aérosol », suivent la nomenclature suivante :

CFC ABC où A = nombre de C – 1 (omis si 0), B = nombre d'atomes d'hydrogène + 1 (omis si 0) et C = nombre d'atomes de fluor.

Par exemple :

CF₂Cl₂ : CFC 12

CFCl₃ : CFC 11

CHFCl₂ : HCFC 21

CHF₂Cl : HCFC 22

Destruction de O₃ par catalyse avec les CFC

Les CFC, qui n'ont pas d'atome d'hydrogène, sont peu réactifs dans la troposphère et sont transportés (lentement mais sûrement) vers la stratosphère où ils peuvent être photolysés :

Initiation : $\text{CFC} + h\nu \Rightarrow \text{Cl} + \text{radical (CFCl}_2, \text{CF}_2\text{Cl...)}$

Propagation :

$$\text{O}_3 + \text{Cl} \Rightarrow \text{O}_2 + \text{ClO}$$
$$\text{ClO} + \text{O}(^1\text{D}) \Rightarrow \text{O}_2 + \text{Cl}$$

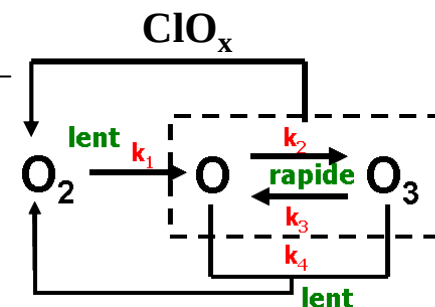
Bilan :

$$\text{O}_3 + \text{O}(^1\text{D}) \xRightarrow{\text{ClO}_x} 2 \text{O}_2$$

Terminaison :

$$\text{Cl} + \text{CH}_4 \Rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$$

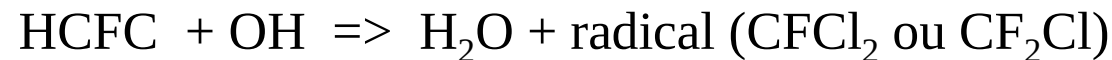
(entre autres)

$$\text{ClO} + \text{NO}_2 + \text{M} \Rightarrow \text{ClNO}_3 + \text{M}$$


Destruction de O₃ par catalyse avec les CFC

Les HCFC, qui comportent au moins un atome d'hydrogène, sont réactifs dans la troposphère où ils peuvent réagir avec des radicaux OH ; ils sont donc beaucoup moins transportés vers la stratosphère :

Oxydation :



La fraction qui est transportée dans la stratosphère peut aussi contribuer à la destruction de l'ozone stratosphérique mais leur impact global est moindre que celui des CFC

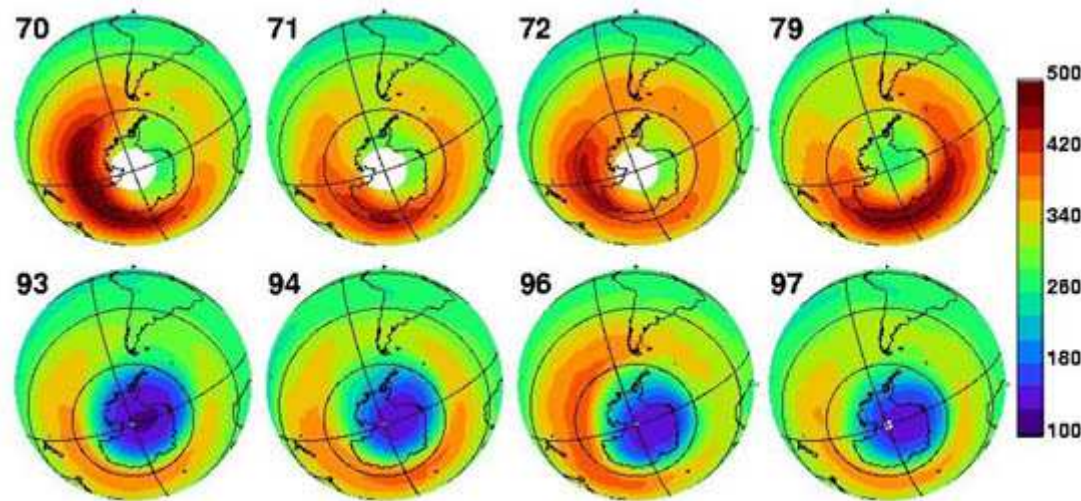
Chimie stratosphérique de l'ozone

Historique

- Dans les années 80, la destruction de la couche d'ozone stratosphérique est confirmée
- Cette destruction est plus importante au pôle sud : des mécanismes impliquant des réactions hétérogènes sur la surface des cristaux de glaces (nuages polaires stratosphériques) sont proposés pour expliquer les observations

Trou d'ozone dans l'Antarctique

Évolution du trou d'ozone stratosphérique dans l'Antarctique (Octobre)



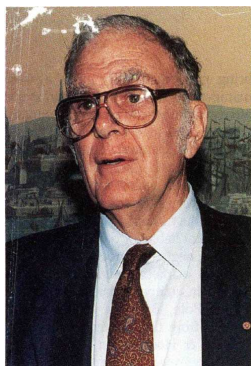
Source : Colonne d'ozone mesurée par TOMS, Jacob (1999)

1 unité Dobson (DU) = 10^{-3} atm cm = 0.01 mm O₃ STP = 2.69×10^{16} molécules O₃ cm⁻²
1 DU km⁻¹ = 2.69×10^{11} molécules O₃ cm⁻³

Chimie stratosphérique de l'ozone

Historique

- 1987 : Le Protocole de Montréal, qui vise à réduire les émissions de CFC, est signé par 24 pays et la Communauté économique européenne ; il est amendé en 1990, 1992, 1995, 1997 et 1999 (en 2009, 196 pays ont ratifié le protocole, 160 à 193 pays ont ratifié les amendements)
- 1995 : Prix Nobel de Chimie



F. Sherwood Rowland
Université de Californie à Irvine



Mario Molina
MIT

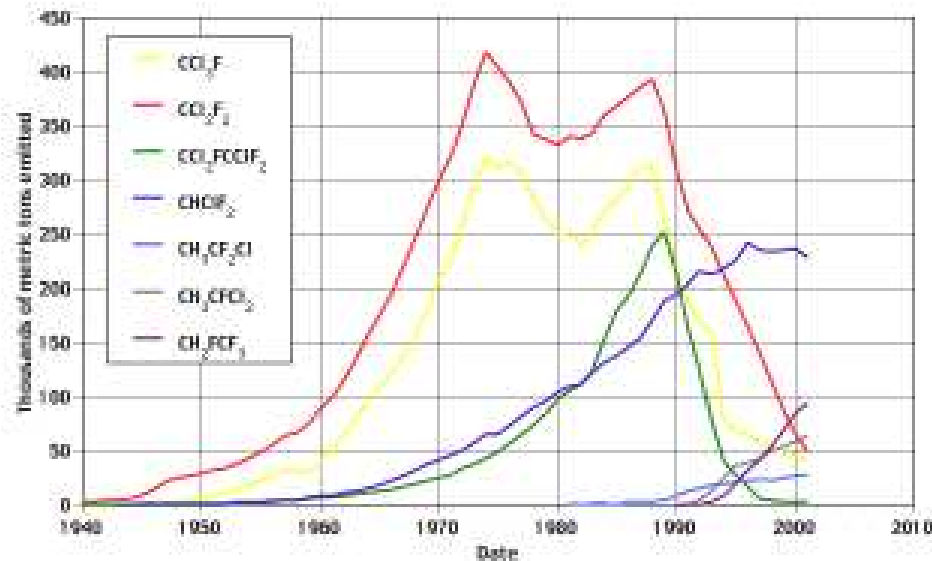


Paul Crutzen
Max Planck Institut

Chimie stratosphérique de l'ozone

Historique

Évolution des émissions de CFC et de HCFC

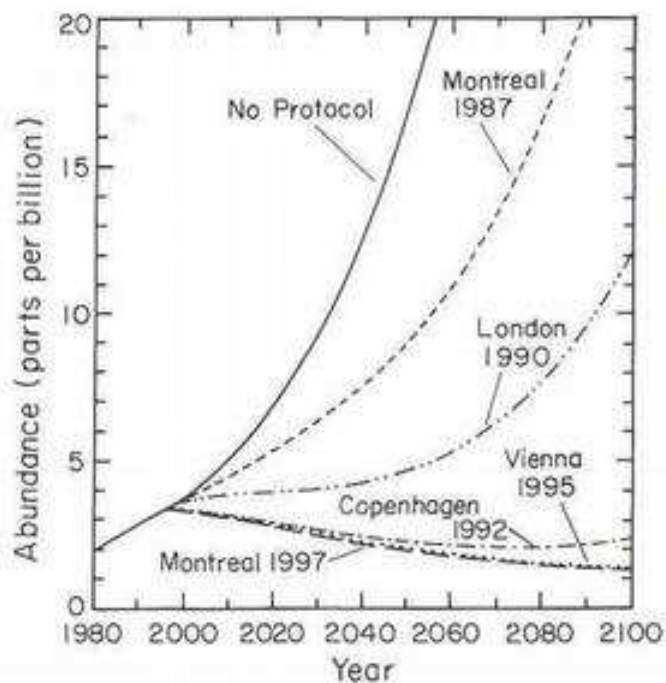


Protocole de Montréal, 1987
Amendement de Londres, 1990
Amendement de Copenhague, 1992
Amendement de Vienne, 1995
Amendement de Montréal, 1997
Amendement de Pékin, 1999

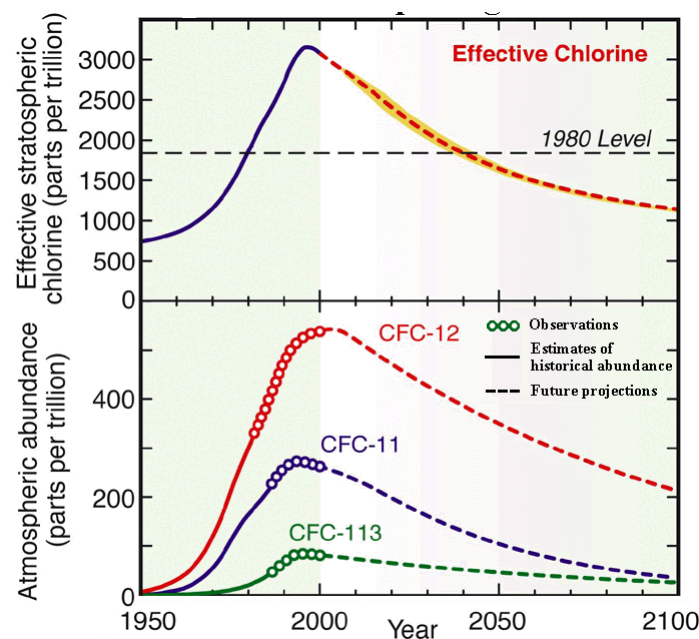
Chimie stratosphérique de l'ozone

Historique

Évolution des concentrations de CFC



Concentrations moyennes de CFC pour différentes projections d'émissions de CFC (exprimées en atomes de Cl)



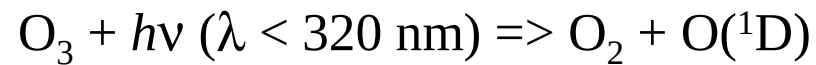
Concentrations moyennes de CFC (mesures et projections)

Annexe

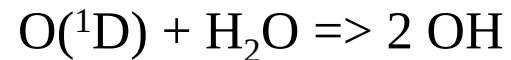
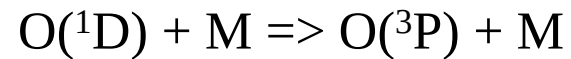
- Informations supplémentaires sur les perturbations du cycle de Chapman
 - Perturbation naturelle par les radicaux OH et HO₂
 - Perturbation anthropique par les avions supersoniques et leurs émissions d'oxydes d'azote (NO_x)
 - Amplification de la destruction de la couche d'ozone par les réactions hétérogènes lors du printemps en Antarctique

Production de radicaux OH

- La photolyse de l'ozone mène à la production de OH



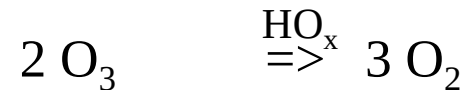
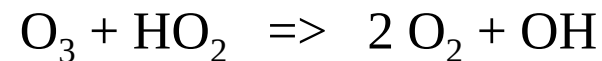
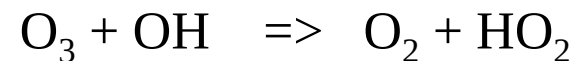
L'atome d'oxygène excité se stabilise par réaction :



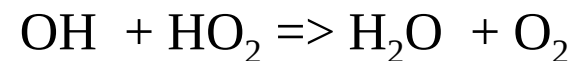
Destruction de O₃ par catalyse avec HO_x

HO_x représente les radicaux OH et HO₂ (x = 1 ou 2)

Ils sont impliqués dans les réactions de propagation suivantes (< 30 km)



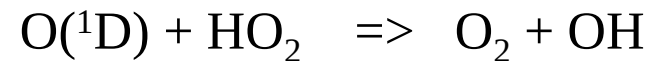
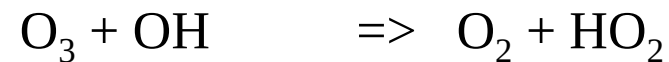
Les radicaux sont régénérés ce qui mène à une destruction catalytique de l'ozone jusqu'à ce que des réactions de terminaison consomment ces radicaux :



Destruction de O₃ par catalyse avec HO_x

Différents cycles catalytiques ont lieu à différentes altitudes

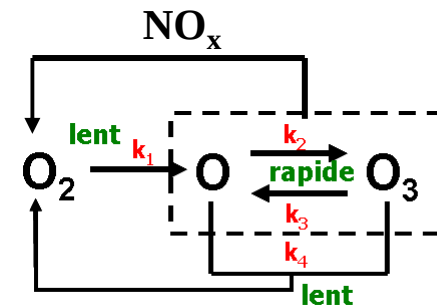
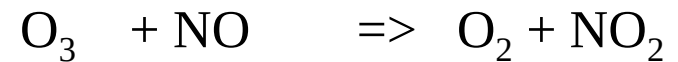
Autre cycle important des HO_x (< 40 km)



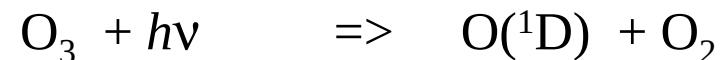
Destruction de O₃ par catalyse avec NO_x

NO_x représente les oxydes d'azote NO et NO₂ (x = 1 ou 2) émis principalement par les avions dans la haute atmosphère.

Dans la stratosphère, ils sont impliqués dans les réactions de propagation suivantes



Les atomes O(¹D) proviennent de la photolyse de O₃ :



Destruction de O₃ par catalyse avec NO_x

Les réactions de terminaison du cycle catalytique des NO_x :

De jour :

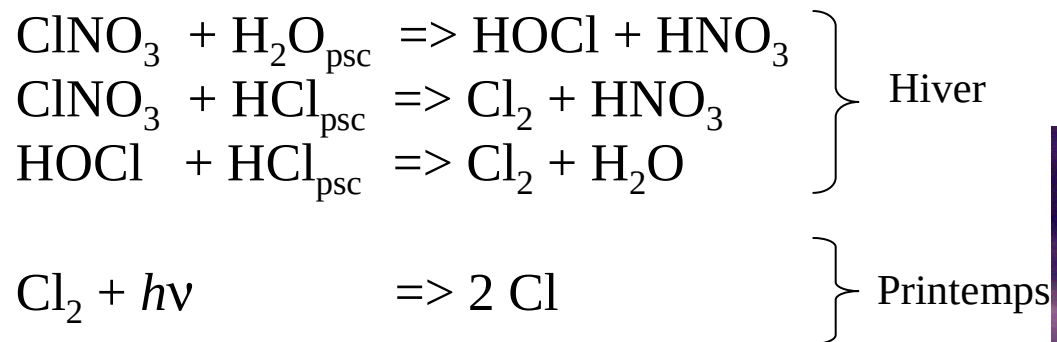


De nuit :



Chimie stratosphérique dans l'Antarctique

Réactions hétérogènes sur les cristaux de glace des nuages polaires stratosphériques



Les réactions hétérogènes sont beaucoup plus rapides à des températures très basses :

- Haute altitude
- Arctique ou Antarctique
- Vortex polaire

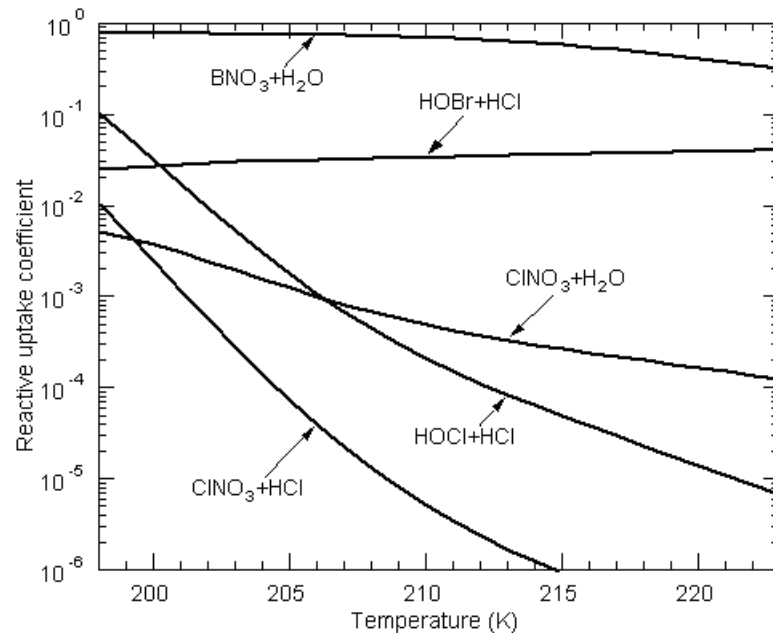
Importance des nuages polaires stratosphériques (« polar stratospheric clouds », PSC) dans l'Antarctique



Chimie stratosphérique dans l'Antarctique

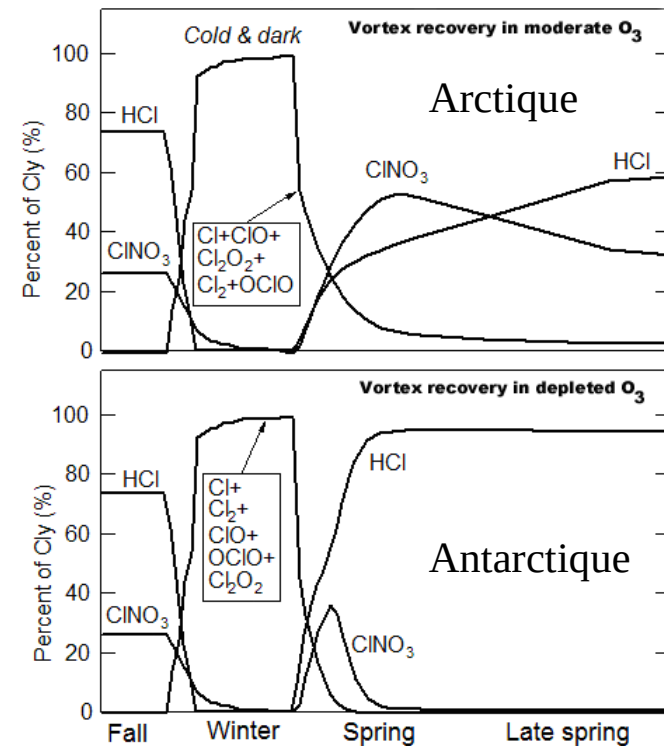
Variation saisonnière des composés chlorés

Dépendance des réactions hétérogènes de la température



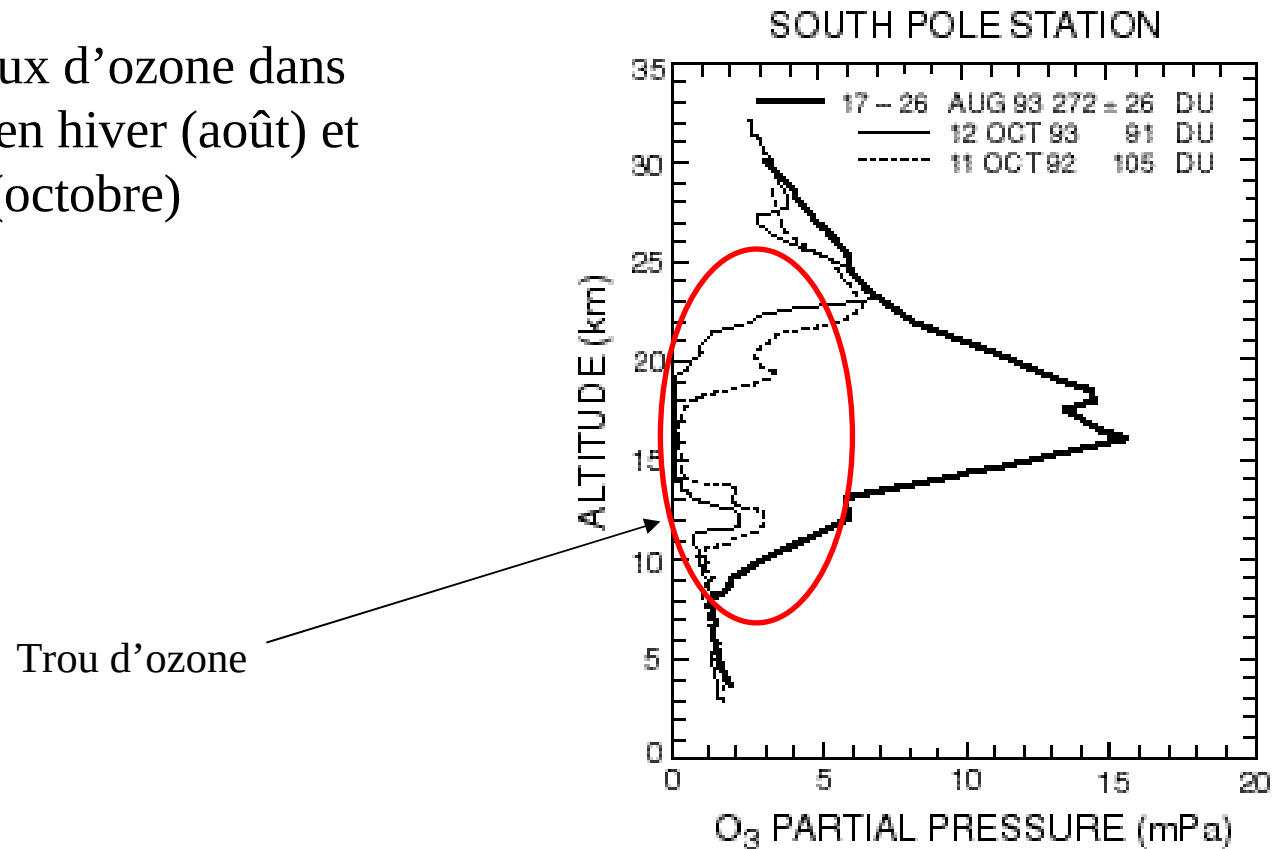
Baisse de température,
début de la chimie
hétérogène

Ensoleillement,
photolyse de Cl_2 ...,
trou d'ozone



Chimie stratosphérique dans l'Antarctique

Profils verticaux d'ozone dans l'Antarctique en hiver (août) et au printemps (octobre)



Chimie stratosphérique dans l'Antarctique

Mesures effectuées à bord de l'avion NASA ER-2 lors d'un vol de Punta Arenas, Chili, vers l'Antarctique le 16 septembre 1987 (Anderson et al., 1989)

