

---

# Cours VET

## « Environnement atmosphérique et qualité de l'air »

### Couche d'ozone stratosphérique

Christian Seigneur

Cerea

# Effets visuels du transfert radiatif dans l'atmosphère

---



Diffusion par des particules grossières



Diffusion Rayleigh Diffusion par des particules fines

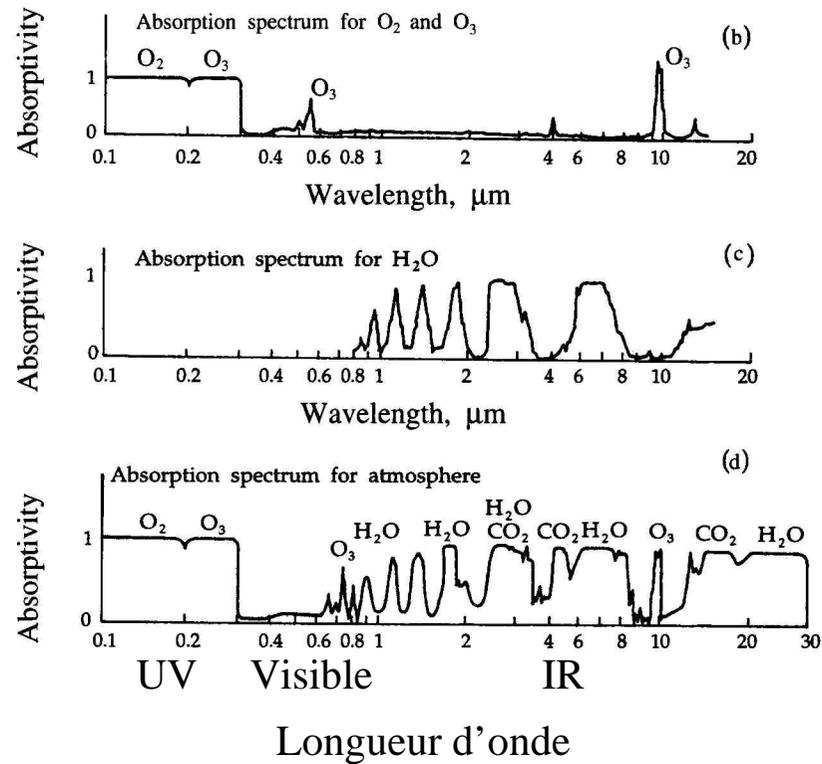


Absorption par des particules de suie



Diffusion par des particules ultra fines

# Transfert radiatif dans l'atmosphère



Spectres d'absorption du rayonnement pour  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$

# 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 (UV) ; trop d'UV peut augmenter le risque de cancers de la peau (carcinomes et mélanome)
- 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 (m<sup>3</sup>)

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 moles / m<sup>3</sup>

N = 6,02 x 10<sup>23</sup> molécules par mole ; 1 atm = 2,46 x 10<sup>25</sup> molec m<sup>-3</sup>

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

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

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

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

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

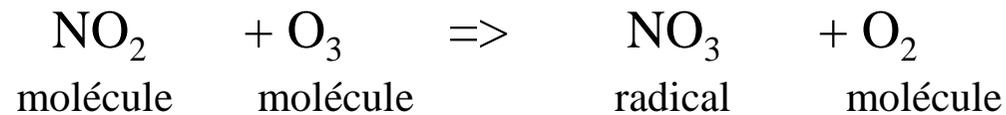
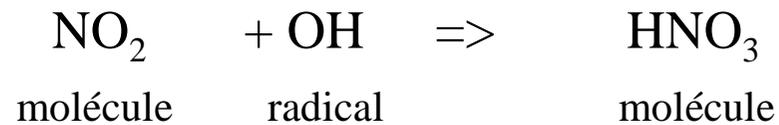
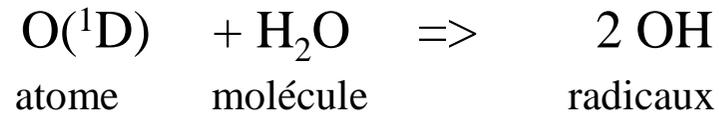
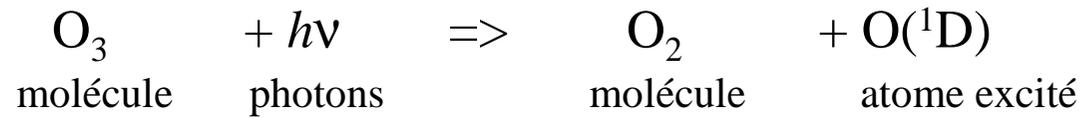
# Types d'espèces chimiques

---

- Molécules : par exemple, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, etc. ; pas d'électrons libres => espèces stables chimiquement
- Radicaux : par exemple, OH, HO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, etc. ; électrons libres => espèces très réactives, concentrations très faibles
- Atomes : par exemple, O(<sup>3</sup>P), Hg<sup>0</sup> ; espèces plus ou moins réactives selon leur état électronique
- Espèces excitées : par exemple, O(<sup>1</sup>D) ; 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

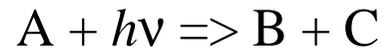
# Cinétique chimique

---

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

- Réactions monomoléculaires :

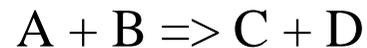
- Dissociation photolytique (due au rayonnement solaire)



- Dissociation thermique



- Réactions bimoléculaires :



- Réactions trimoléculaires :



où M est O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>

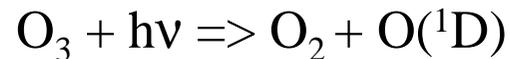
# Cinétique chimique

---

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

- Réactions monomoléculaires :

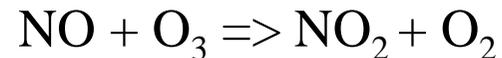
- Dissociation photolytique (due au rayonnement solaire)



- Dissociation thermique



- Réactions bimoléculaires :



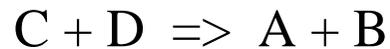
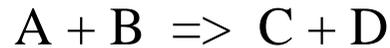
- Réactions trimoléculaires :



# 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  $\text{K}$ .

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  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  sont les coefficients stoechiométriques

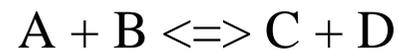
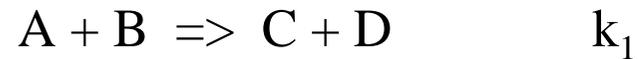
$$\xi = k [A]^\alpha [B]^\beta$$

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

# 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



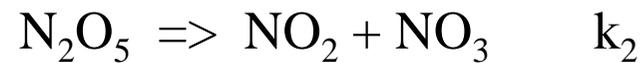
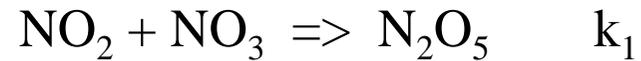
$$K = [C] [D] / [A] [B] = k_1 / k_2$$

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

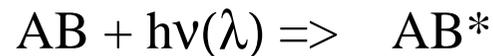


$$K = [\text{N}_2\text{O}_5] / [\text{NO}_2] [\text{NO}_3] = k_1 / k_2$$

# Réactions photochimiques

---

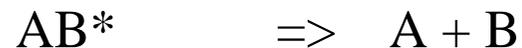
- Absorption d'un photon du rayonnement solaire par une molécule :



soit perte d'énergie par collision :



soit dissociation de la molécule :



- C'est la photolyse de la molécule.

Elle dépend du rayonnement solaire (longueur d'onde) et donc de l'angle zénithal (latitude, saison, heure) et de l'altitude

$h$  : constante de Planck ( $6,6 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$ ) ;  $\nu(\lambda)$  : fréquence du photon ;

$\lambda$  : longueur d'onde  $\Rightarrow$  Énergie d'un photon :  $h\nu = hc/\lambda = 5 \times 10^{-19} \text{ J}$  à 400 nm

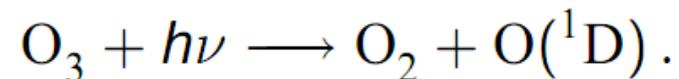
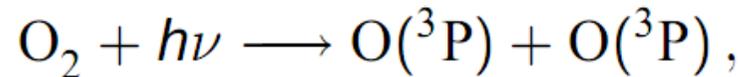
Énergie de dissociation de l'oxygène  $\approx 500 \text{ kJ/mole} = 8,3 \times 10^{-19} \text{ J/molécule}$

# Exemple : l'oxygène atomique

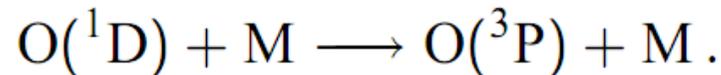
---

Différents états de l'atome d'oxygène :

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



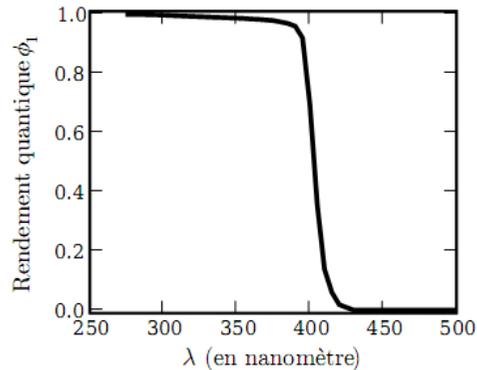
Stabilisation de  $O(^1D)$  par collision avec « l'air » ( $O_2$  et  $N_2$ ) :



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

# Constante cinétique photolytique

Constante cinétique pour la photolyse à la longueur d'onde  $\lambda$



**FIG.:** Rendement quantique en fonction de la longueur d'onde pour la dissociation de  $\text{NO}_2$ .

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

avec

- $\sigma_{\text{AB}} \simeq$  propriétés d'absorption de la molécule AB = section efficace d'absorption du rayonnement de longueur d'onde  $\lambda$  ( $\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ )
- $I(\lambda) \simeq$  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

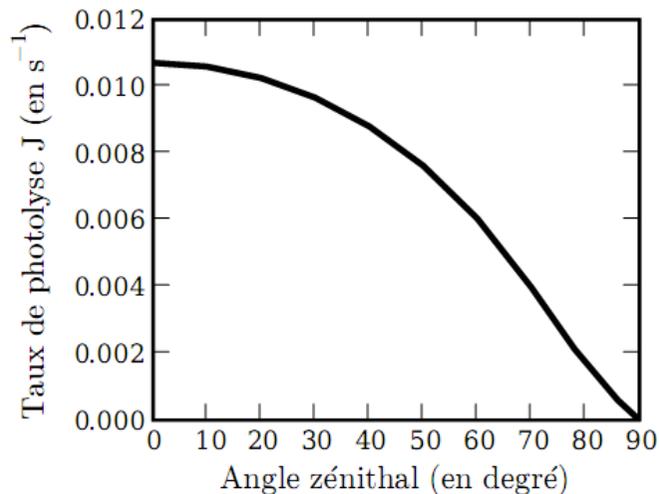


FIG.:  $J(\theta)$  pour  $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$  en ciel clair.

- $J = 0$  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 :
  - O<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> bloquent le rayonnement solaire ultraviolet ( $\lambda < 290$  nm)
  - Source d'oxygène atomique pour former O<sub>3</sub> :  
$$\text{O}_2 + h\nu \Rightarrow \text{O} + \text{O} \quad \lambda < 242 \text{ nm}$$
- Troposphère
  - Le rayonnement suffisant pour la photolyse est dans la fourchette  
 $290 \text{ nm} < \lambda < 730 \text{ nm}$
  - Source d'oxygène atomique pour former O<sub>3</sub> :  
$$\text{NO}_2 + h\nu \Rightarrow \text{NO} + \text{O} \quad 300 < \lambda < 420 \text{ nm}$$

# 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 HO<sub>2</sub>

# Cycle de Chapman

---

- Photolyse de l'oxygène (lente)



- Production d'ozone (rapide)



- Photolyse de l'ozone (rapide)



- Destruction d'ozone (lente)



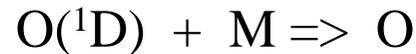
# Ozonolyse

---

- Photolyse de l'ozone

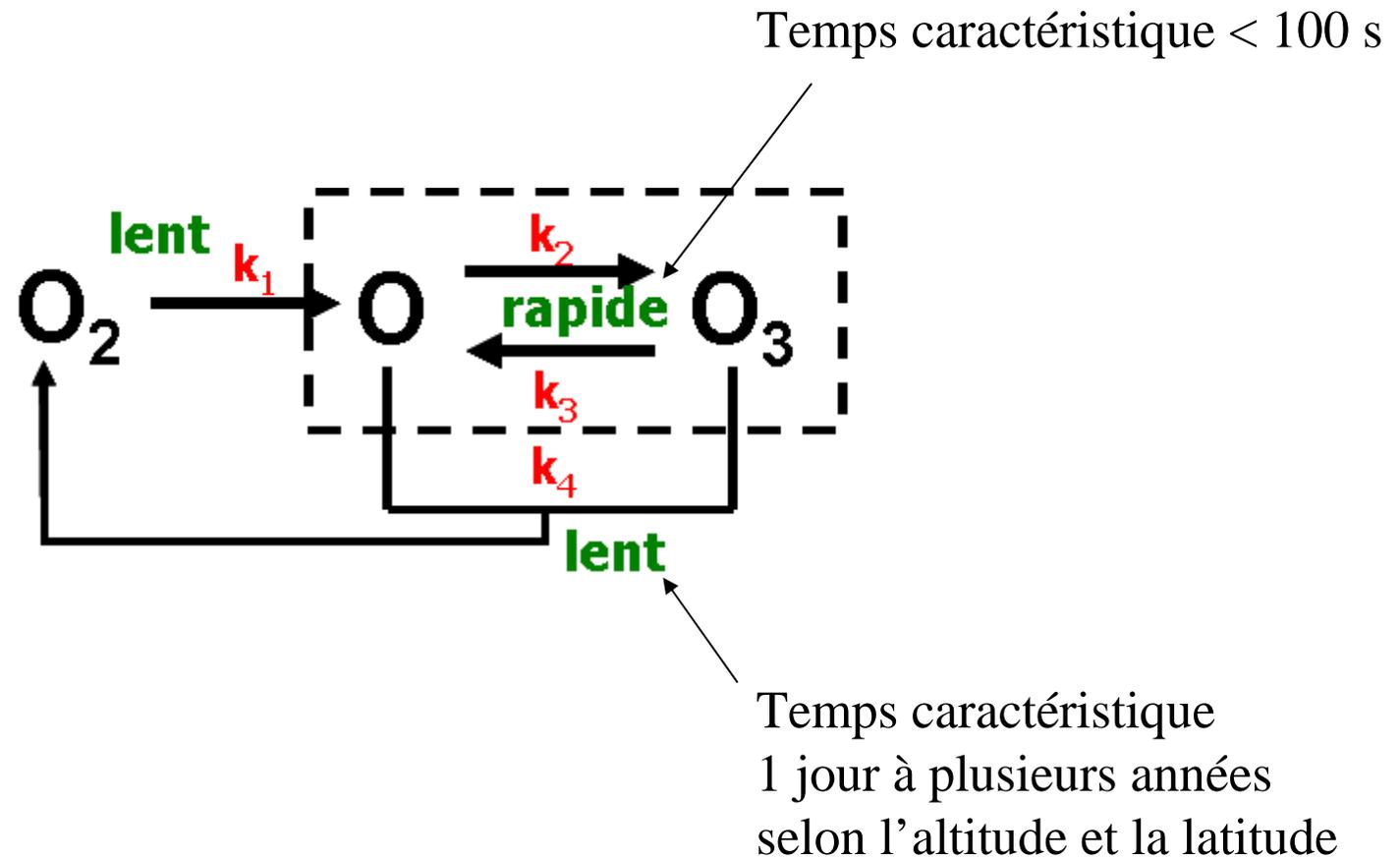


- Production d'ozone



- 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)

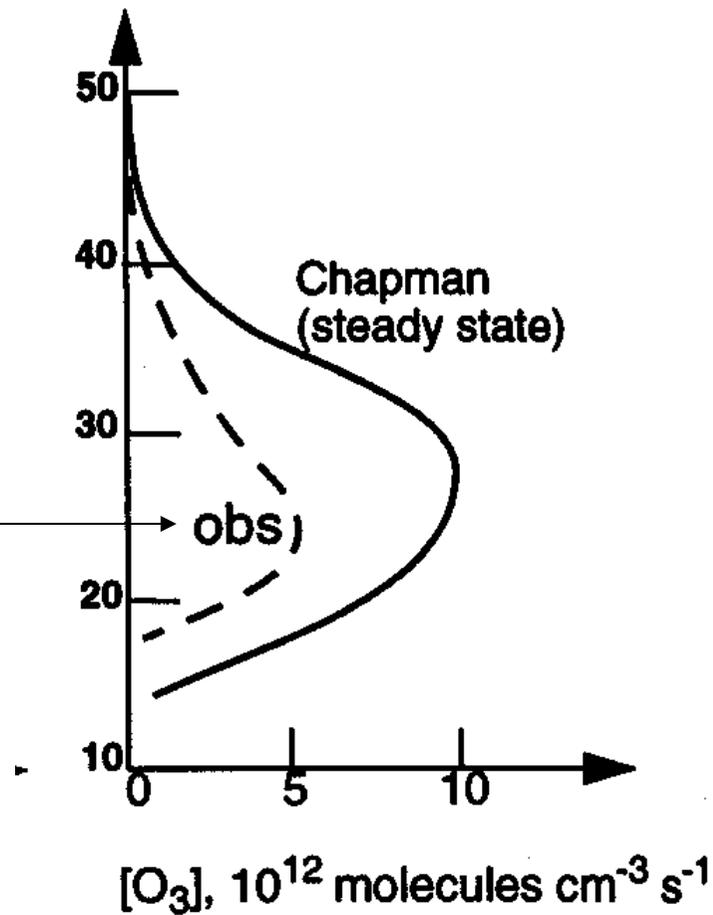
- L'état quasi-stationnaire entre les deux réactions lentes donne :

$$2 k_4 [O] [O_3] = k_1 [O_2] \Rightarrow [O_3] = k_1 [O_2] / (2 k_4 [O])$$

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

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

# 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 ( $\text{NO}_x$ ) ; un mécanisme chimique suggère une possible destruction de  $\text{O}_3$  par un cycle catalytique impliquant  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  (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 O<sub>3</sub> par catalyse avec les CFC

---

ClO<sub>x</sub> (et BrO<sub>x</sub>) 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 :

CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : CFC 12

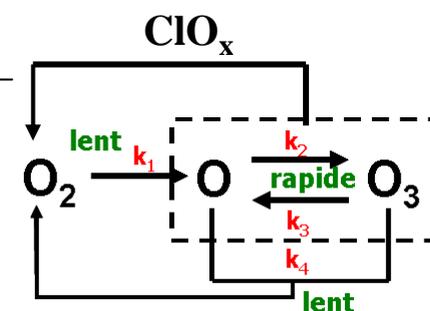
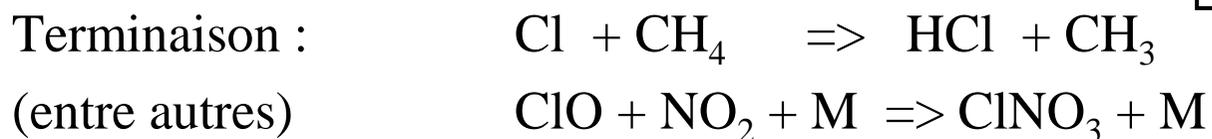
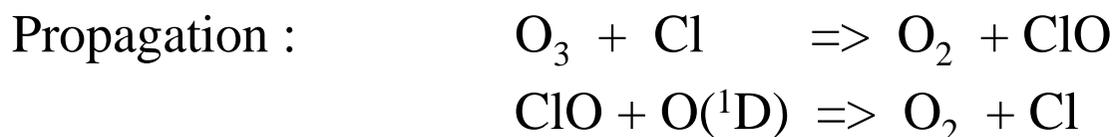
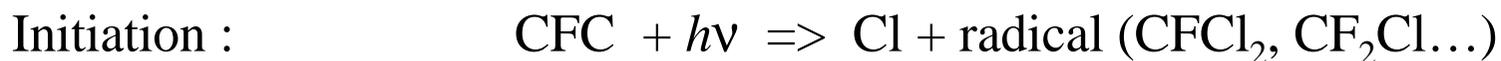
CFCl<sub>3</sub> : CFC 11

CHFCl<sub>2</sub> : HCFC 21

CHF<sub>2</sub>Cl : HCFC 22

# Destruction de O<sub>3</sub> 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 :

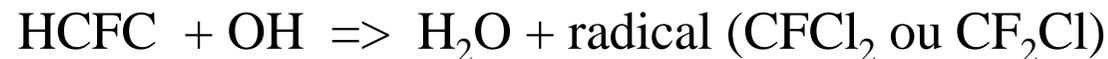


# Destruction de O<sub>3</sub> par catalyse avec les CFC

---

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

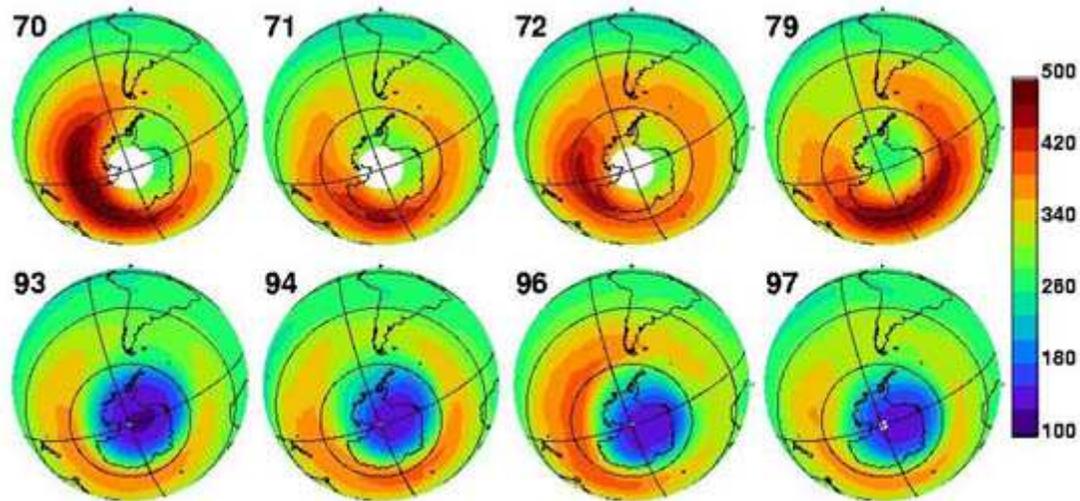
## Historique

---

- 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 O<sub>3</sub> STP =  $2.69 \times 10^{16}$  molécules O<sub>3</sub> cm<sup>-2</sup>  
1 DU km<sup>-1</sup> =  $2.69 \times 10^{11}$  molécules O<sub>3</sub> cm<sup>-3</sup>

# 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

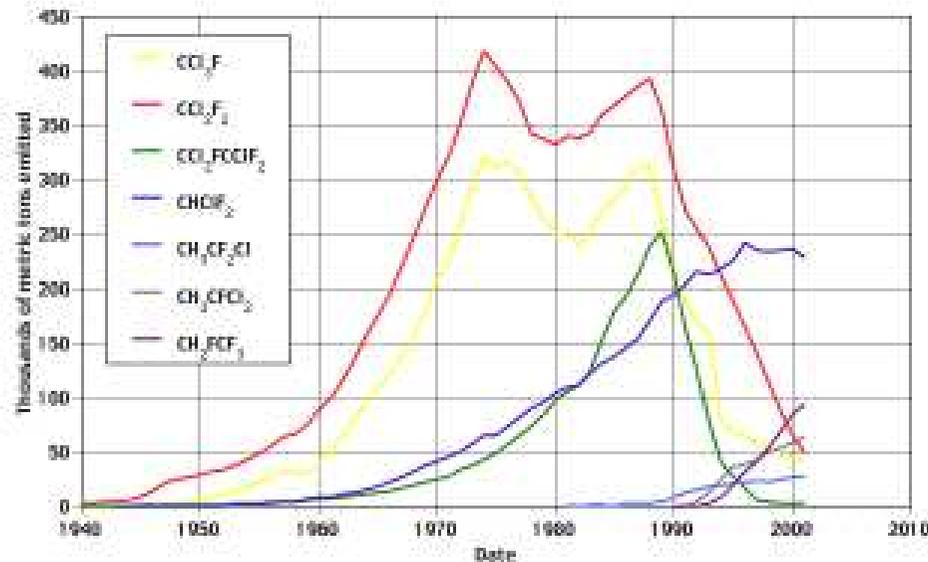


Paul Crutzen  
Max Planck Institut

# 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

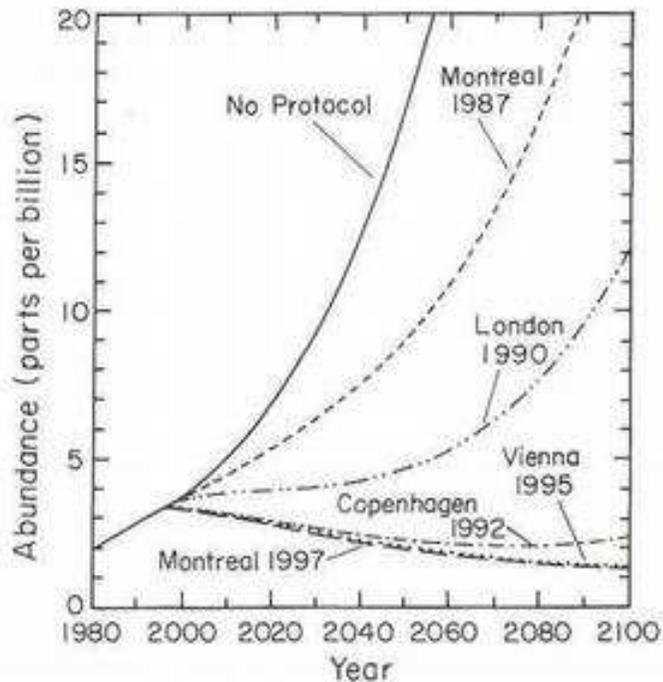
Amendement de Montréal, 1997

Amendement de Pékin, 1999

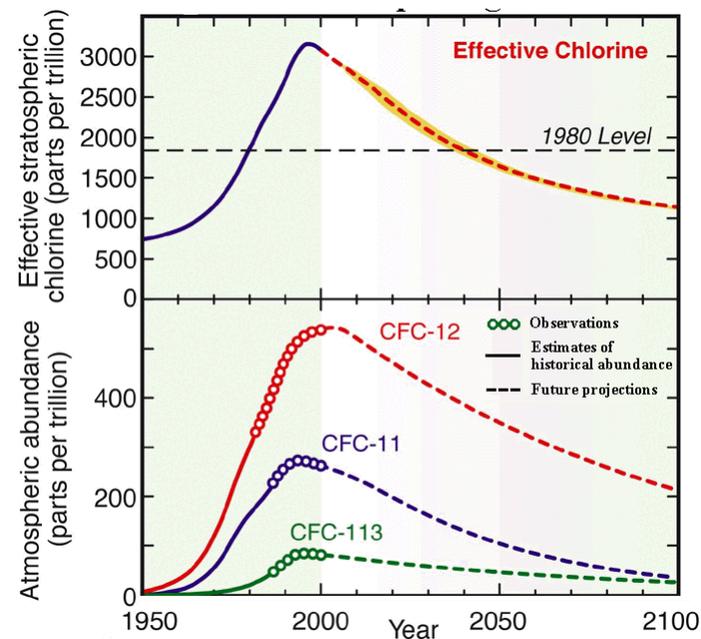
# Chimie stratosphérique de l'ozone

## 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

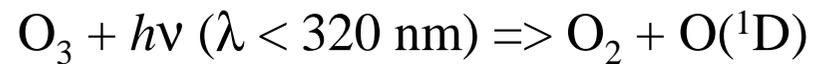
---

- Informations supplémentaires sur les perturbations du cycle de Chapman
  - Perturbation naturelle par les radicaux OH et HO<sub>2</sub>
  - Perturbation anthropique par les avions supersoniques et leurs émissions d'oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>)
  - Amplification de la destruction de la couche d'ozone par les réactions hétérogènes lors du printemps en Antarctique

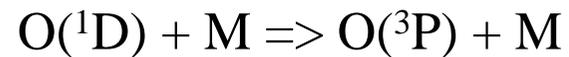
# Production de radicaux OH

---

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



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

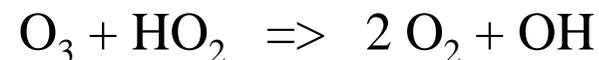
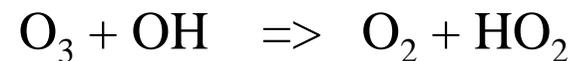


# Destruction de O<sub>3</sub> par catalyse avec HO<sub>x</sub>

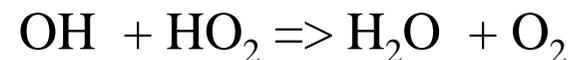
---

HO<sub>x</sub> représente les radicaux OH et HO<sub>2</sub> (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 :

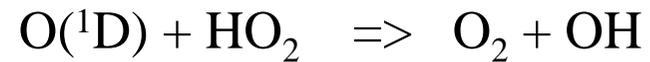
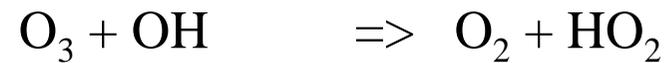


# Destruction de $O_3$ par catalyse avec $HO_x$

---

Différents cycles catalytiques ont lieu à différentes altitudes

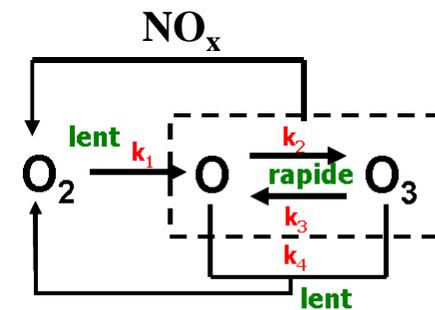
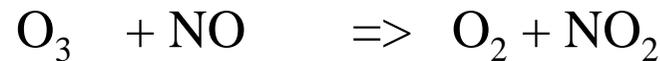
Autre cycle important des  $HO_x$  (< 40 km)



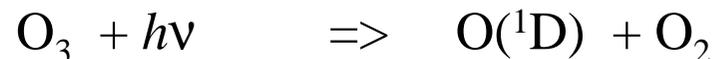
# Destruction de O<sub>3</sub> par catalyse avec NO<sub>x</sub>

NO<sub>x</sub> représente les oxydes d'azote NO et NO<sub>2</sub> (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(<sup>1</sup>D) proviennent de la photolyse de O<sub>3</sub> :



# Destruction de O<sub>3</sub> par catalyse avec NO<sub>x</sub>

---

Les réactions de terminaison du cycle catalytique des NO<sub>x</sub> :

De jour :

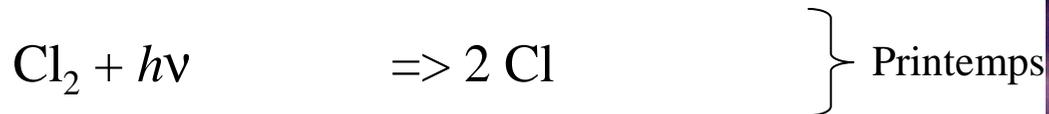
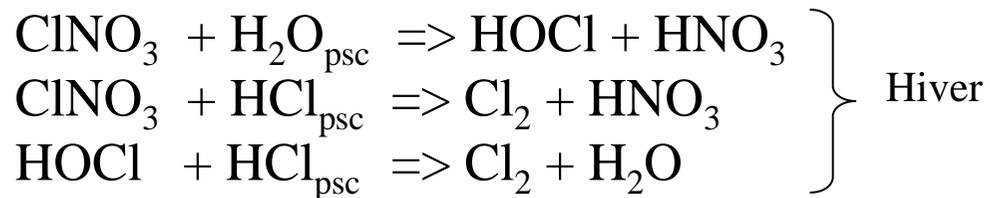


De nuit :



# 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



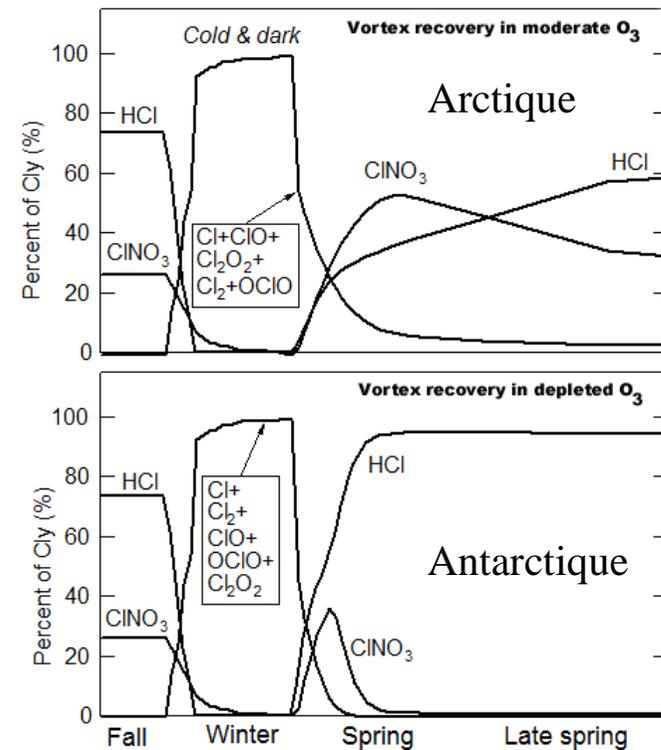
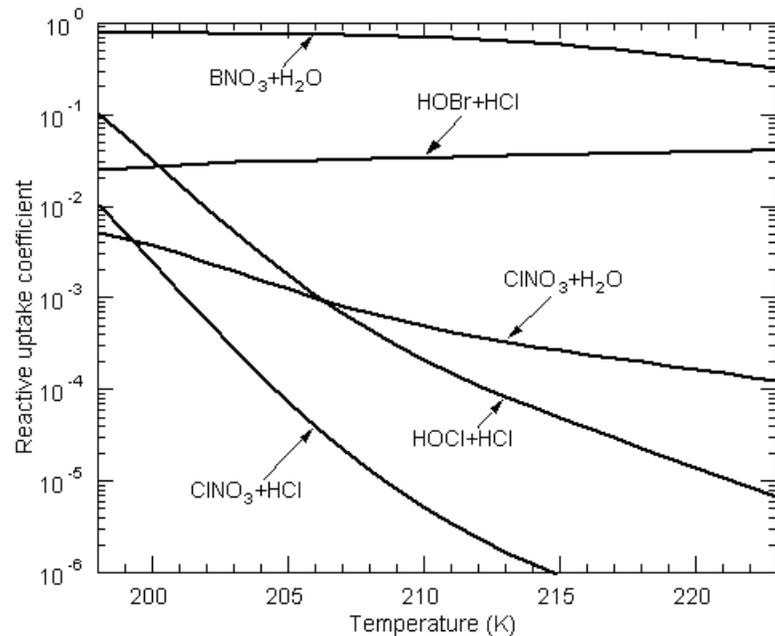
# Chimie stratosphérique dans l'Antarctique

## Variation saisonnière des composés chlorés

Baisse de température,  
début de la chimie  
hétérogène

Ensoleillement,  
photolyse de  $\text{Cl}_2$ ...,  
trou d'ozone

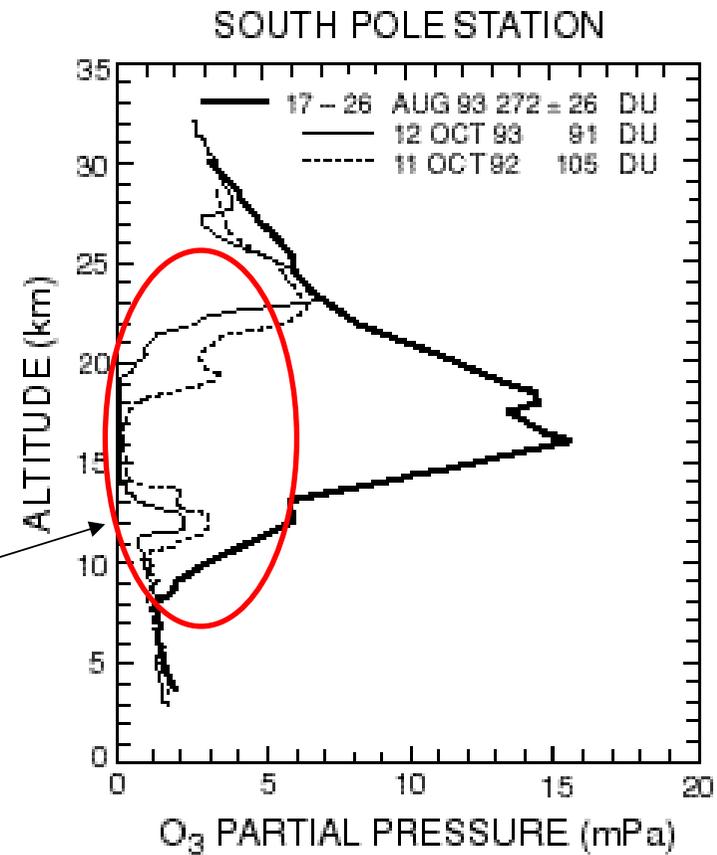
### Dépendance des réactions hétérogènes de la température



# Chimie stratosphérique dans l'Antarctique

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

Trou d'ozone



# 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)

