

La chimie des nuages

Christian Seigneur

Cerea

Laboratoire commun École des Ponts ParisTech / EDF R&D

Ce chapitre présente les processus menant à la formation de polluants dans les nuages et brouillards par transformations chimiques aqueuses. Malgré le faible volume occupé par les gouttelettes d'eau, des réactions chimiques importantes ont lieu dans les nuages qui modifient la composition de l'atmosphère. On présente d'abord quelques généralités sur les nuages et brouillards, puis sur la chimie de la phase aqueuse. On décrit ensuite les transformations qui mènent à la formation de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique, deux précurseurs des pluies acides (si le nuage précipite) ou de particules inorganiques (si le nuage s'évapore). On mentionne ensuite brièvement la chimie des nuages pour les composés organiques. Finalement, les stratégies de réduction des émissions pour réduire les pluies acides sont discutées.

1. Généralités sur les nuages et brouillards

Les nuages et brouillards se forment dans l'atmosphère lorsque la concentration en vapeur d'eau dépasse sa pression de vapeur saturante (qui dépend de la température et de la pression). La vapeur d'eau se condense alors sur des particules hygroscopiques qui croissent et forment donc les gouttelettes de nuage ou de brouillard.

Pour les nuages, ce dépassement de la pression de vapeur saturante a généralement lieu lorsque la masse d'air s'élève et rencontre un environnement plus froid (en terme de température potentielle, c'est-à-dire en tenant compte du changement adiabatique de la masse d'air) qui mène à une pression de vapeur saturante plus faible. Une vitesse verticale faible de la masse d'air mène à des nuages comme les stratus alors qu'une forte vitesse verticale (convection) mènera à la formation de cumulus. Le terme nimbus est utilisé pour dénoter les nuages précipitants : nimbostratus et cumulonimbus.

Un brouillard est un nuage qui est en contact avec la surface de la Terre. On distingue les brouillards radiatifs et les brouillards d'advection. Un brouillard radiatif se forme quand la température de l'atmosphère diminue par rayonnement. Par exemple le refroidissement du sol la nuit à cause de la perte d'énergie thermique associée au rayonnement infra-rouge mène à une diminution de la température des basses couches de l'atmosphère qui sont en contact avec la surface. Un brouillard d'advection se forme lorsqu'une masse d'air rencontre une surface plus froide. C'est le cas par exemple des zones côtières où l'océan est particulièrement froid (par exemple San Francisco en Californie) ; la masse d'air humide entre alors en contact avec les eaux de surface froides, ce qui mène à la condensation de vapeur d'eau.

La précipitation d'un nuage (pluie ou neige) a lieu lorsque la vitesse de chute de la goutte d'eau (qui dépend de la force de gravité et de la force de frottement ; voir le chapitre suivant) est supérieure à la vitesse verticale de la masse d'air. Puisque la vitesse verticale d'une masse d'air menant à un stratus est moindre que celle d'une masse d'air

menant à un cumulus, les gouttes de pluie d'un cumulonimbus seront généralement plus grosses que celles d'un nimbostratus.

Les teneurs en eau liquide varient selon les nuages et brouillards. Les stratus ont des teneurs en eau liquide de l'ordre de $0,1 \text{ g d'eau par m}^3 \text{ d'air}$; les cumulus sont plus chargés en eau avec des teneurs pouvant atteindre 1 g/m^3 . Un nuage précipitant aura un contenu en eau liquide supérieur à son homologue non-précipitant puisque la teneur des gouttes de pluie intervient. La teneur en eau liquide d'un brouillard est généralement faible (par exemple de l'ordre de 10 mg/m^3) et la précipitation des gouttelettes de brouillard est faible comparée à une précipitation nuageuse.

Un nuage contient principalement de l'air : pour un stratus avec une teneur en eau liquide de $0,1 \text{ g/m}^3$, la masse d'eau dans un m^3 d'air est environ 10^{-4} fois la masse de cet air (1 m^3 d'air pèse 1 kg au niveau du sol, un peu moins quand on s'élève en altitude). Le volume occupé par les gouttelettes de ce stratus est seulement une fraction égale à 10^{-7} fois le volume de la masse d'air (étant donné qu'à une pression de 1 atm , la masse volumique de l'eau est environ 1000 fois celle de l'air).

Les gouttelettes de nuage et de brouillard sont plus grosses que les particules atmosphériques, mais suffisamment petites pour que leur vitesse de chute reste inférieure à la vitesse ascendante de la masse d'air. Par exemple, une gouttelette de nuage aura un diamètre de l'ordre de $40 \mu\text{m}$ et une gouttelette de brouillard un diamètre de l'ordre de $10 \mu\text{m}$. Une goutte de pluie sera plus grosse avec un diamètre pouvant atteindre 1 mm .

2. Chimie de la phase aqueuse

Plusieurs processus doivent être pris en compte dans la chimie de la phase aqueuse :

- le transfert d'espèces chimiques entre la phase gazeuse et la phase liquide
- les réactions et équilibres chimiques en phase aqueuse
- la non-idéalité des solutions aqueuses concentrées
- l'électroneutralité de la solution aqueuse

2.1 Transfert d'espèces chimiques entre la phase gazeuse et la phase liquide

Le transfert d'une espèce chimique de la phase gazeuse vers la phase liquide peut être décomposé en trois étapes :

- le transfert de la phase gazeuse vers la surface de la gouttelette par diffusion moléculaire
- l'équilibre thermodynamique entre les concentrations en phase gazeuse et en phase aqueuse à la surface de la gouttelette
- le transfert de la surface de la gouttelette vers la phase aqueuse de l'intérieur de la gouttelette par diffusion moléculaire

Ces processus ont lieu en sens inverse pour le cas d'une espèce chimique qui se volatilise de la phase aqueuse.

Dans la plupart des modèles de chimie des nuages, le système est supposé être à l'équilibre et les deux étapes de transfert de masse sont alors négligées. Il est cependant important de les prendre en compte pour l'absorption de polluants par les gouttes de pluie lors de la précipitation sous le nuage (lessivage) et aussi pour les réactions hétérogènes qui ont lieu à la surface des gouttelettes.

2.2 Loi de Henry

L'équilibre thermodynamique à la surface de la gouttelette est régi par la loi de Henry. La loi de Henry s'applique à des solutions aqueuses diluées. Elle relie la concentration d'une espèce chimique dans la phase gazeuse (représentée par sa pression partielle, P_i) à son activité dans la phase aqueuse de la manière suivante :

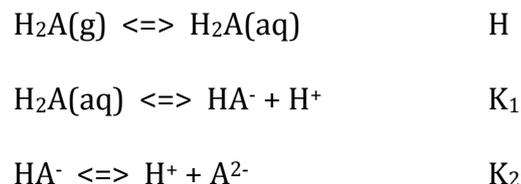
$$\gamma_i c_i = H_i P_i$$

où c_i est la concentration dans la particule en M (mole/litre), γ_i est le coefficient d'activité de l'espèce en phase aqueuse ($\gamma_i c_i$ est l'activité de l'espèce) et H_i est la constante de Henry (qui dépend de la température). La pression partielle est généralement exprimée en atm et la constante de Henry est alors exprimée en M/atm.

Si la solution est très diluée, on peut faire l'hypothèse que la solution est idéale, auquel cas les coefficients d'activité sont égaux à 1 (les concentrations des espèces chimiques en solution sont égales à leurs activités). Cette hypothèse est généralement appropriée pour les nuages qui ont un fort contenu en eau liquide, mais elle ne s'applique pas forcément aux brouillards qui peuvent avoir des concentrations plus élevées de polluants en solution aqueuse, surtout au moment de leur formation ou de leur évaporation.

2.3 Dissociations ioniques

En phase aqueuse, certaines espèces se dissocient en cations (charge positive) et anions (charge négative). Cette dissociation ionique mène à un déplacement de l'équilibre gaz/gouttelette si l'on considère la concentration aqueuse totale de l'espèce, c'est-à-dire la somme des concentrations de l'espèce non dissociée et des ions correspondants. Par exemple, pour un diacide, tel que l'acide sulfurique, H_2SO_4 , ou le dioxyde de soufre (qui s'hydrolyse en H_2SO_3) :



La concentration de l'espèce non-dissociée est obtenue avec la loi de Henry :

$$[H_2A](aq) = H [H_2A](g)$$

où H est la constante de Henry en M/atm, la concentration en phase aqueuse de H₂A est en mole/litre, soit M, et la concentration de H₂A en phase gazeuse est en atmosphère (atm).

Les équilibres de dissociation mènent à la formation de HA⁻ et A²⁻ et leurs concentrations sont reliées à celle de H₂A comme suit :

$$K_1 = [\text{HA}^-] [\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{A}](\text{aq})$$

$$K_2 = [\text{A}^{2-}] [\text{H}^+] / [\text{HA}^-]$$

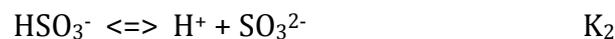
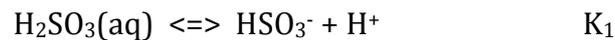
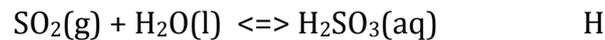
On peut alors définir l'ensemble des concentrations de l'espèce H₂A incluant les espèces ioniques HA⁻ et A²⁻ :

$$[\text{H}_2\text{A}]_{\text{total}} = [\text{H}_2\text{A}](\text{aq}) + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

Soit :

$$[\text{H}_2\text{A}]_{\text{total}} = [\text{H}_2\text{A}](\text{aq}) (1 + (K_1 / [\text{H}^+]) + ((K_1 K_2) / [\text{H}^+]^2))$$

Par exemple, dans le cas du dioxyde de soufre, H₂SO₃, A est SO₃ et l'on a :



On dénote généralement l'ensemble des espèces correspondant à SO₂(aq), S(IV), car le soufre est en état d'oxydation IV (les espèces correspondant à l'acide sulfurique sont dénotées S(VI) car le soufre y est en état d'oxydation VI).

$$\begin{aligned} [\text{S(IV)}] &= [\text{H}_2\text{SO}_3]_{\text{total}} = [\text{H}_2\text{SO}_3](\text{aq}) + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] \\ &= [\text{H}_2\text{SO}_3](\text{aq}) (1 + (K_1 / [\text{H}^+]) + ((K_1 K_2) / [\text{H}^+]^2)) \end{aligned}$$

Par conséquent, l'équilibre entre SO₂ présent en phase gazeuse et en phase aqueuse est :

$$[\text{S(IV)}] / [\text{SO}_2](\text{g}) = [\text{H}_2\text{SO}_3](\text{aq}) (1 + (K_1 / [\text{H}^+]) + ((K_1 K_2) / [\text{H}^+]^2)) / [\text{SO}_2](\text{g})$$

2.4 Constante de Henry effective

Une constante de Henry effective qui inclut toutes les espèces constituant S(IV) :

$$H_{\text{eff}} = H (1 + (K_1 / [\text{H}^+]) + ((K_1 K_2) / [\text{H}^+]^2))$$

Cette constante de Henry effective est proportionnelle à la constante de Henry classique, mais tient compte de la dissociation de l'espèce moléculaire en ses ions (à travers les constantes de dissociation K₁ et K₂) et dépend du pH de la solution (à travers [H⁺]). La constante de Henry effective est supérieure à la constante de Henry classique, ce qui reflète le fait que la dissociation d'une espèce en solution augmente sa solubilité.

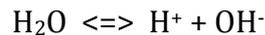
Pour un monoacide HA, par exemple l'acide nitrique :

$$H_{\text{eff}} = H (1 + (K_1/[H^+]))$$

Pour une base comme l'ammoniac :

$$H_{\text{eff}} = H (1 + (K_1/[OH^-])) = H (1 + (K_1[H^+]/K_{H_2O}))$$

Cette dernière égalité fait intervenir la dissociation de l'eau en protons (H^+) et ions hydroxyde (OH^-).



L'équilibre de cette réaction est :

$$K'_{H_2O} = [H^+] [OH^-] / [H_2O] = 1,82 \times 10^{-16} \text{ M}$$

Étant donné que $[H_2O]$ est constante. La masse volumique de l'eau à température et pression ambiantes est 1 g/cm^3 , soit 1000 g/litre ; la masse molaire de l'eau est 18 g/mole , donc :

$$[H_2O] = 1000 / 18 = 55,5 \text{ M}$$

On en déduit :

$$K_{H_2O} = [H^+] [OH^-] = 10^{-14} \text{ M}^2 \text{ à } 1 \text{ atm et } 25 \text{ °C}$$

2.5 Le pH et l'électroneutralité

Le pH est défini comme la valeur négative du logarithme décimal de l'activité du proton :

$$\text{pH} = -\log(\gamma_{H^+} [H^+])$$

où γ_{H^+} est le coefficient d'activité de H^+ . En solution diluée, on peut faire l'hypothèse que la solution est idéale ; le coefficient d'activité est alors égal à 1 et on a la formule généralement employée :

$$\text{pH} = -\log([H^+])$$

Une solution neutre (par exemple de l'eau distillée) aura un pH de 7 puisque l'on a alors autant d'ions H^+ que d'ions OH^- :

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ M}$$

Une solution acide aura davantage d'ions H^+ que d'ions OH^- et le pH sera donc inférieur à 7 ; une solution basique (aussi appelée alcaline) aura davantage d'ions OH^- que d'ions H^+ et le pH sera alors supérieur à 7. Une solution acide très concentrée (par exemple des gouttelettes de brouillard pollué) peut avoir un pH négatif.

L'électroneutralité consiste à ce que les charges des cations soient égales aux charges des anions. Par conséquent, si on a SO_2 dissous dans une solution aqueuse :

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_3^-] + 2 [\text{SO}_3^{2-}]$$

Le facteur 2 utilisé devant la concentration d'ions sulfites (SO_3^{2-}) tient compte du fait que chaque ion sulfite a deux charges négatives.

Exercice : Calculer le pH d'une pluie non polluée. La concentration de CO_2 dans l'atmosphère est supposée être 400 ppm.

Le dioxyde de carbone, CO_2 , est hydrolysé lors de son équilibre entre phases gazeuse et aqueuse :



C'est un diacide faible (c'est-à-dire qu'il se dissocie assez peu) qui mène à des ions bicarbonate, HCO_3^- , et carbonate, CO_3^{2-} .



On écrit l'équation d'électroneutralité :

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}]$$

On exprime les anions en fonction de $[\text{H}^+]$ (que l'on cherche) et de H_2CO_3 (que l'on connaît à partir de $\text{CO}_2(\text{g})$ et de la constante de Henry). On fait l'hypothèse que la fraction de CO_2 présente dans les gouttelettes est négligeable par rapport à la concentration en phase gazeuse (hypothèse qui devra être vérifiée).

$$[\text{H}_2\text{CO}_3](\text{aq}) = 3,4 \times 10^{-2} [\text{CO}_2(\text{g})] = 3,4 \times 10^{-2} \times 400 \times 10^{-6} = 1,36 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+] = [\text{H}_2\text{CO}_3](\text{aq}) \times 4,3 \times 10^{-7}$$

Donc : $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_2\text{CO}_3](\text{aq}) \times 4,3 \times 10^{-7} / [\text{H}^+]$

$$[\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] \times 4,7 \times 10^{-11}$$

Donc : $[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] \times 4,7 \times 10^{-11} / [\text{H}^+]$
 $= [\text{H}_2\text{CO}_3](\text{aq}) \times 4,3 \times 10^{-7} \times 4,7 \times 10^{-11} / [\text{H}^+]^2$

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ M}^2 ; \text{ soit : } [\text{OH}^-] = 10^{-14} / [\text{H}^+]$$

On réécrit donc l'électroneutralité en fonction de ces deux variables :

$$[\text{H}^+] = (10^{-14}/[\text{H}^+]) + ([\text{H}_2\text{CO}_3] \times 4,3 \times 10^{-7}[\text{H}^+]) + (2 [\text{H}_2\text{CO}_3]^2 \times 10^{-17}/[\text{H}^+]^2)$$

Négligeant le dernier terme (hypothèse à vérifier), on obtient une équation du deuxième degré en $[H^+]$:

$$[H^+]^2 = (10^{-14}) + ([H_2CO_3] \times 4,3 \times 10^{-7}) = (10^{-14}) + (1,36 \times 10^{-5} \times 4,3 \times 10^{-7})$$

$$[H^+] = (5,86 \times 10^{-12})^{1/2} = 2,42 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Soit : $\boxed{\text{pH} = 5,6}$

Vérification de la deuxième hypothèse (concentration de CO_3^{2-} négligeable par rapport à celle de HCO_3^-):

$$[HCO_3^-] = 2,15 \times 10^{-6} \text{ M} ; [CO_3^{2-}] = 4 \times 10^{-11} \text{ M}$$

Vérification de la première hypothèse (CO_2 est présent principalement en phase gazeuse) en supposant que la teneur en eau liquide est 1 g/m^3 , soit 10^{-3} l/m^3 :

$$\begin{aligned} [CO_2(aq)_{\text{total}}] &= 1,26 \times 10^{-5} + 2,15 \times 10^{-6} + 4 \times 10^{-11} = 1,48 \times 10^{-5} \text{ M} \\ &= 1,48 \times 10^{-5} \times 10^{-3} \text{ mole/m}^3 \text{ d'air} = 1,48 \times 10^{-8} / 40,9 \text{ atm} \\ &= 3,6 \times 10^{-10} \text{ atm} = 3,6 \times 10^{-4} \text{ ppm} = 0,0001 \% CO_2 \text{ gazeux} \end{aligned}$$

2.6 Transformations chimiques

Des réactions d'oxydation peuvent avoir lieu en phase aqueuse. Le radical hydroxyle est soluble et joue donc un rôle important, comme en phase gazeuse. De même, le radical nitrate peut être présent en phase aqueuse, quoique sa transformation en ion nitrate peut diminuer sa concentration de manière significative. D'autres oxydants tels que O_3 , H_2O_2 et O_2 peuvent aussi intervenir en solution aqueuse. Certaines transformations chimiques correspondent à des réactions élémentaires et, par conséquent, ont des cinétiques chimiques qui sont exprimés de manière similaire à celles de la phase gazeuse. D'autres transformations correspondent à des schémas chimiques plus compliqués et peuvent, par exemple, dépendre du pH ou des concentrations d'espèces servant de catalyseur.

La chimie des nuages implique donc initialement le transfert de polluants de la phase gazeuse vers la phase liquide, des réactions chimiques (équilibres et transformations) en phase aqueuse et le maintien de l'équilibre entre la phase aqueuse et la phase gazeuse soit par absorption d'espèces gazeuses ou volatilisation d'espèces en solution.

Il convient donc d'abord d'établir la composition chimique initiale des gouttelettes qui contient les particules qui ont pu servir de noyaux d'activation ou ont pu entrer en collision avec une gouttelette et les gaz qui se sont en partie dissous dans ces gouttelettes.

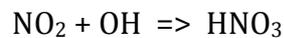
Les espèces chimiques principales seront donc l'eau et ses ions (H_2O , H^+ , OH^-), l'acide sulfurique et ses ions bisulfate et sulfate (donc, H_2SO_4 , HSO_4^- et SO_4^{2-}) provenant des particules contenant du sulfate, l'acide nitrique et l'ion nitrate (HNO_3 et NO_3^-) provenant des particules contenant du nitrate ou de l'absorption de l'acide nitrique gazeux, l'ammoniaque et l'ion ammonium (NH_4OH et NH_4^+) provenant des particules contenant

de l'ammonium ou de l'absorption de l'ammoniac gazeux, le dioxyde de carbone et ses ions bicarbonate et carbonate (H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-}), le dioxyde de soufre et ses ions bisulfite et sulfite (H_2SO_3 , HSO_3^- et SO_3^{2-}), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'ozone (O_3), l'oxygène (O_2) et des métaux servant de catalyseur (fer et manganèse par exemple). On peut aussi prendre en compte des espèces organiques solubles telles que les aldéhydes, par exemple le formaldéhyde (HCHO), et des radicaux (OH , NO_2 , HO_2 ...).

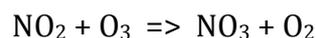
3. Transformations chimiques en phase aqueuse

3.1 Acide nitrique

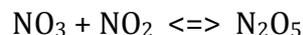
L'acide nitrique (HNO_3) peut être formé dans la phase gazeuse par les réactions suivantes. De jour, la réaction du dioxyde d'azote avec le radical hydroxyle a une cinétique assez rapide (durée de vie de NO_2 de l'ordre d'un jour) :



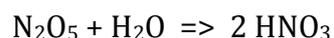
NO_2 peut aussi être oxydé par l'ozone (O_3) :



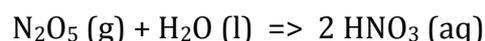
De jour, NO_3 est rapidement photolysé (donnant NO et NO_2 selon deux réactions de photolyse). De nuit, il peut être converti par réaction avec NO_2 en N_2O_5 (diazote pentoxyde) ;



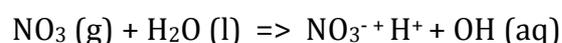
qui peut se dissocier en ses précurseurs ; un équilibre est donc atteint entre ces trois espèces. N_2O_5 peut aussi être hydrolysé par la vapeur d'eau pour former de l'acide nitrique.



Cette réaction en phase gazeuse est assez lente et ne contribue pas de manière significative à la formation d'acide nitrique, comparée à l'oxydation de NO_2 par OH . Cependant, cette réaction peut aussi avoir lieu avec l'eau liquide et si une molécule de N_2O_5 entre en contact avec une gouttelette de nuage ou de brouillard, alors son hydrolyse est très rapide. On a alors une réaction hétérogène impliquant une molécule gazeuse et une molécule liquide :



Par ailleurs, NO_3 peut aussi réagir rapidement quand il entre en contact avec une molécule d'eau liquide.

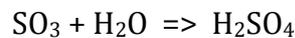
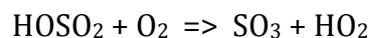
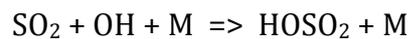


Dans cette notation, les ions (cations avec une charge positive et anions avec une charge négative) sont nécessairement en phase aqueuse et la notation (aq) n'est donc pas nécessaire.

En présence de nuages, la cinétique de formation d'acide nitrique par NO_3 et N_2O_5 est du même ordre de grandeur que celle de l'oxydation de NO_2 par OH en phase gazeuse.

3.2 Acide sulfurique

L'acide sulfurique est formé en phase gazeuse par une série de réactions qui implique aussi le radical OH.



Les deux dernières réactions sont très rapides et la cinétique de la première réaction gouverne donc la cinétique de formation de l'acide sulfurique. Cette cinétique est environ dix fois moins rapide que celle de l'oxydation de NO_2 par OH. Ce chemin réactif ne mène donc pas à une formation rapide d'acide sulfurique. On note que cet ensemble de réaction mène à la formation du radical hydroperoxyde qui peut ensuite réagir avec NO pour former de nouveau le radical OH (et NO_2).

C'est la chimie aqueuse qui mène à une transformation rapide de SO_2 en acide sulfurique (ou en ions bisulfate ou sulfate ; on utilisera ci-dessous le terme sulfate pour faire référence à l'ensemble de ces trois espèces chimiques). Trois oxydants peuvent convertir SO_2 en sulfate en phase aqueuse : le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'ozone (O_3) et l'oxygène (O_2). La dernière réaction doit être catalysée par des ions métalliques (tels que le fer ou le manganèse) pour avoir lieu rapidement.

La réaction avec H_2O_2 est très rapide et a lieu en quelques minutes dans un nuage. Par conséquent, elle se termine quand un des deux réactifs (SO_2 ou H_2O_2) est épuisé. On appelle ce genre de réaction rapide, une réaction de titrage. La quantité de sulfate formée est donc la quantité (en mole ou en ppb) initiale du réactif présent en plus faible quantité. Si 2 ppb de SO_2 réagissent avec 1 ppb de H_2O_2 , 1 ppb de sulfate sera formé et il restera 1 ppb de SO_2 .

La réaction avec O_3 est moins rapide que celle avec H_2O_2 , mais cependant plus rapide que celle de la phase gazeuse. La réaction avec O_3 est importante en hiver quand les concentrations de H_2O_2 sont très faibles.

La réaction avec O_2 peut aussi être significative, mais sa cinétique est plus incertaine que celles des deux réactions précédentes car on connaît mal les concentrations des métaux dans les gouttelettes.

Exercice : Calculer le temps de demi-réaction de NO₂ et de SO₂ en présence d'une concentration de radicaux OH de 10⁶ cm⁻³. Si on a initialement 1 ppb de NO₂ et 1 ppb de SO₂, combien (en ppb) de HNO₃ et de H₂SO₄ seront formés après 8 heures.

La constante cinétique pour l'oxydation de NO₂ est 16000 ppm⁻¹ min⁻¹ et celle de SO₂ est 1500 ppm⁻¹ min⁻¹.

Pour NO₂, on a : $d[\text{NO}_2] / dt = -k_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2] [\text{OH}]$

En intégrant entre le temps initial (t = 0) et un temps t :

$$[\text{NO}_2] = [\text{NO}_2]_0 \exp(-k_{\text{NO}_2} [\text{OH}] t)$$

où [NO₂]₀ est la concentration initiale de NO₂ (ici 1 ppb). Le temps de demi-réaction, t_{1/2}, correspond au temps quand la moitié du NO₂ initial a réagi. Par conséquent,

$$[\text{NO}_2] = [\text{NO}_2]_0 / 2$$

et : $t_{1/2} = \ln(2) / (k_{\text{NO}_2} [\text{OH}])$

On fait l'hypothèse que la pression atmosphérique est 1 atm et la température est 25 °C. La loi des gaz parfaits donne le nombre de moles d'air par m³.

$$n / V = P / (R T) = 1 / (8,2 \times 10^{-5} \times 298) = 40,9 \text{ moles} / \text{m}^3$$

Soit en molécules en multipliant par le nombre d'Avogadro :

$$\begin{aligned} N / V &= 40,9 \times 6,02 \times 10^{23} = 2,46 \times 10^{25} \text{ molécules} / \text{m}^3 \\ &= 2,46 \times 10^{19} \text{ molécules} / \text{cm}^3 \end{aligned}$$

Par conséquent, la concentration (en ppm) de OH est:

$$[\text{OH}] = 10^6 \text{ cm}^{-3} = 10^6 / 2,36 \times 10^{19} = 4 \times 10^{-14} \text{ atm} = 4 \times 10^{-8} \text{ ppm}$$

Donc, pour NO₂ : $t_{1/2} = \ln(2) / (k_{\text{NO}_2} [\text{OH}]) = 0,7 / (16000 \times 4 \times 10^{-8}) = 1094 \text{ min}$

$$t_{1/2} = 18 \text{ heures}$$

En moins d'une journée, la moitié du NO₂ initialement présent aura réagi.

De même, pour SO₂ on calcule le temps de demi-réaction :

$$t_{1/2} = \ln(2) / (k_{\text{SO}_2} [\text{OH}]) = 0,7 / (1500 \times 4 \times 10^{-8}) = 11667 \text{ min}$$

$$t_{1/2} = 194 \text{ heures} = 8 \text{ jours}$$

Après 10 heures, la quantité de NO₂ restante sera :

$$[\text{NO}_2] = [\text{NO}_2]_0 \exp(-k_{\text{NO}_2} [\text{OH}] t)$$

$$[\text{NO}_2] = 1 \exp(-16000 \times 4 \times 10^{-8} \times 8 \times 60)$$

$$[\text{NO}_2] = 0,74 \text{ ppb}$$

Par conséquent, la quantité de NO₂ consommée et la quantité de HNO₃ formée sera :

$$[\text{HNO}_3] = 1 - 0,74 = 0,26 \text{ ppb}$$

Environ un quart du NO₂ initial a été transformé en acide nitrique en 8 heures.

Pour SO₂ :

$$[\text{SO}_2] = [\text{SO}_2]_0 \exp(-k_{\text{SO}_2} [\text{OH}] t)$$

$$[\text{SO}_2] = 1 \exp(-1500 \times 4 \times 10^{-8} \times 8 \times 60)$$

$$[\text{SO}_2] = 0,97 \text{ ppb}$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 - 0,97 = 0,03 \text{ ppb}$$

Seulement 3% du SO₂ initial a été transformé en acide sulfurique après 8 heures.

3.3 Composés organiques

La chimie organique est également étudiée car l'oxydation de certains composés organiques solubles dans l'eau (par exemple aldéhydes) peut mener à des composés moins volatils qui, par conséquent, seront plus aptes à former des aérosols organiques secondaires (AOS) si le nuage ou le brouillard s'évapore. Cependant, les études menées jusqu'à présent montrent que la contribution de la chimie des nuages aux concentrations moyennes d'AOS est faible (<10%) comparée à leur oxydation en phase gazeuse (voir le chapitre précédent) ; elle peut être toutefois plus importante pour des périodes et endroits spécifiques.

4. Stratégies de réduction des pluies acides

La réduction des concentrations de sulfate et de nitrate, les deux principales espèces constituant les pluies acides (ou plus généralement les dépôts acides), implique la réduction de leurs précurseurs, qui sont le dioxyde de soufre (SO₂) et les oxydes d'azote (NO_x).

4.1 Non-linéarité de l'oxydation de SO₂ en sulfate

La formation du sulfate en phase gazeuse est proportionnelle à la concentration de SO₂, donc à ses émissions ; cependant, ce chemin d'oxydation est généralement mineur par rapport aux chemins d'oxydation aqueuse.

L'oxydation aqueuse de SO_2 par H_2O_2 est très rapide et est donc considérée comme une réaction de titrage. Si la concentration de SO_2 est supérieure à celle de H_2O_2 , une réduction de la concentration de SO_2 n'aura aucun effet sur la quantité de sulfate formée, puisque celle-ci est limitée par la concentration de H_2O_2 . Le système est donc non-linéaire puisqu'une réduction de SO_2 ne résultera pas en une réduction proportionnelle de sulfate.

L'oxydation aqueuse de SO_2 par O_3 et O_2 est aussi légèrement non-linéaire car ces réactions dépendent du pH : la cinétique de la réaction décroît quand le pH diminue. Par conséquent, ces deux réactions s'auto-limitent puisqu'au fur et à mesure que le sulfate est formé, le pH diminue (le sulfate est acide) et la cinétique décroît. Par ailleurs, si l'on diminue les concentrations de SO_2 initiales, la quantité de sulfate formée sera moindre ce qui implique un pH plus élevé et, par conséquent, une cinétique plus rapide. Par conséquent, la réduction de la formation de sulfate sera moindre que celle de la réduction de la concentration de SO_2 et le système est non-linéaire.

Exercice : Calculer la quantité d'acide sulfurique formée par titrage de SO_2 par H_2O_2 .

Supposons que la concentration de dioxyde de soufre (SO_2) est 1,5 ppb et que la concentration de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est 1 ppb. La réaction entre SO_2 et H_2O_2 se produit rapidement dans un nuage. Quelle est la quantité d'acide sulfurique formée (en ppb) ?

1 ppb puisque la formation d'acide sulfurique est limitée par la quantité de H_2O_2 .

Supposons maintenant que les émissions de la centrale électrique sont réduites de moitié et que la concentration de SO_2 est alors 0,75 ppb. Si la concentration de H_2O_2 est toujours 1 ppb, quelle est la quantité d'acide sulfurique formée ?

0,75 ppb puisque c'est maintenant la concentration de SO_2 qui limite la formation d'acide sulfurique. On voit que la quantité d'acide sulfurique formée a été réduite de 25% par rapport au cas précédent alors que la concentration de SO_2 a été réduite de 50%.

4.2 Non-linéarité de l'oxydation de NO_2 en nitrate

La diminution des concentrations de NO_x peut avoir différents effets sur les concentrations d'oxydants tels que ceux impliqués dans l'oxydation de NO_2 en acide nitrique (c'est-à-dire OH et O_3). En milieu riche en NO_x , une diminution des émissions de NO_x mènera généralement à une augmentation des concentrations d'oxydants et par conséquent la diminution de la concentration d'acide nitrique formée sera moindre que celle des émissions de NO_x (et dans certains cas, il peut y avoir une augmentation de la concentration d'acide nitrique si l'augmentation des oxydants est plus importante que la diminution de NO_2). En revanche, en milieu pauvre en NO_x , une diminution des émissions de NO_x mènera plutôt à une diminution des concentrations d'oxydants et la diminution d'acide nitrique pourrait être alors plus importante que celle des émissions de NO_x . On a donc un système non-linéaire qui peut être défavorable (en milieu riche en NO_x) ou favorable (en milieu pauvre en NO_x) à la réduction des concentrations d'acide nitrique.

4.3 Politique publique de réduction des pluies acides aux États-Unis

La loi sur l'air (« Clean Air Act ») a imposé des réductions des émissions de SO₂ et de NO_x des centrales électriques au charbon afin de réduire les pluies acides aux États-Unis. En dépit des réserves émises plus haut sur l'efficacité de la réduction de ces émissions sur la formation des acides en raison des non-linéarités existant dans la chimie atmosphérique, ces réductions ont été efficaces pour réduire les dépôts atmosphériques acides.

En effet, si l'oxydation de SO₂ par H₂O₂ rend la réduction de SO₂ inefficace quand la concentration de SO₂ est supérieure à celle de H₂O₂, elle devient proportionnelle quand la concentration de SO₂ devient inférieure à celle de H₂O₂. Par conséquent, à partir d'un certain niveau de réduction des émissions de SO₂, la réduction des concentrations de sulfate devient presque proportionnelle à celle des émissions de SO₂ (il y a une faible non-linéarité qui subsiste due à l'effet du pH sur les réactions avec O₃ et O₂). À noter que l'on est probablement aujourd'hui dans le scénario où [SO₂] > [H₂O₂] en Chine et les stratégies de réduction des émissions de SO₂ y sont encore assez peu efficaces.

La réduction des émissions de NO_x a quant à elle principalement mené à une réduction des oxydants car les centrales électriques sont situées dans des zones rurales, par conséquent dans des régions pauvres en NO_x (par rapport aux COV). Par conséquent, il est probable que l'on était dans une situation où une réduction des émissions de NO_x menait à une réduction de NO₂ et des oxydants et donc une diminution de nitrate plus importante que celles des émissions de NO_x.