

Chimie atmosphérique

1. Concepts fondamentaux et ozone stratosphérique

Christian Seigneur
Cerea
Laboratoire commun École des Ponts ParisTech / EDF R&D

Ce chapitre présente d'abord les concepts fondamentaux de la chimie atmosphérique, puis décrit les processus qui gouvernent la couche d'ozone stratosphérique.

1. Concepts fondamentaux de cinétique chimique

Composition de l'atmosphère

L'atmosphère est composée principalement de molécules d'azote (78%) et de molécules d'oxygène (21%). L'argon constitue environ 1%. Le dioxyde de carbone, un gaz à effet de serre, constitue actuellement environ 0,04%.

Loi des gaz parfaits

La loi des gaz parfaits s'applique à un gaz idéal ce qui est le cas de l'atmosphère.

$$P V = n R T$$

où P est la pression atmosphérique (atm), V est le volume d'air (m^3), n est le nombre de moles d'air, T est la température (K) et R est la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ ou $8,2 \times 10^{-5} \text{ atm m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$).

Exercice : Quel est le nombre de moles d'air (donc, principalement N_2 et O_2) au niveau de la mer à 25°C .

À $P = 1 \text{ atm}$, donc au niveau de la mer, et $T = 298 \text{ K}$ (soit 25°C) :

$$n/V = 40,9 \text{ moles / m}^3$$

Conversions d'unités

Les conversions d'unités de concentrations d'espèces chimiques se font avec la loi des gaz parfaits et la masse molaire de l'espèce chimique concernée. En chimie atmosphérique, on utilise principalement les unités suivantes :

- moles par volume d'air

- molécules par volume d'air
- fraction molaire (ou rapport de mélange)
- masse par volume d'air

La conversion de moles par volume d'air en molécules par volume d'air se fait avec le nombre d'Avogadro. Le nombre d'Avogadro, N, est le nombre de molécules par mole :

$$N = 6,02 \times 10^{23} \text{ molécules/mole.}$$

Il y a 40,9 moles d'air par m³ à 1 atm et 25 °C, donc :

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

Les concentrations moléculaires sont généralement données en molécules/cm³ (ou molec/cm³).

La fraction molaire (appelée aussi rapport de mélange, « mixing ratio » en anglais) est le rapport du nombre de moles (ou de molécules) d'une substance et du nombre de moles (ou de molécules) d'air (azote + oxygène + argon). Donc la fraction molaire de l'air pur est 1. Pour un polluant gazeux, elle est bien sûr très inférieure à 1. La fraction molaire est généralement exprimée en ppm (parties par million), ppb (parties par milliard, « parts per billion » en anglais) ou ppt (parties par billion, « parts per trillion » en anglais ; on note qu'un billion français est égal à un trillion anglais). S'il y a une molécule d'une substance pour un million de molécules d'air, sa fraction molaire est alors 1 ppm. S'il y a une molécule d'une substance pour un milliard de molécules d'air, sa concentration est alors 1 ppb. En ppm, la fraction molaire de l'air pur au niveau de la mer est 10⁶ ppm, soit 10⁹ ppb et 10¹² ppt. Autrement dit :

$$1 \text{ atm} = 10^6 \text{ ppm} = 10^9 \text{ ppb} = 10^{12} \text{ ppt}$$

La conversion de la concentration molaire ou moléculaire en fraction molaire (ou l'inverse) se fait avec la loi des gaz parfaits. Cette conversion dépend donc de la pression et de la température. Par exemple, si C_{molec} est la concentration moléculaire en molécules par cm³, la fraction molaire en ppm, C_{ppm}, sera calculée ainsi :

$$\begin{aligned} C_{\text{ppm}} &= 10^6 \times C_{\text{molec}} / (N n / V) \\ &= 10^6 \times C_{\text{molec}} R T / (N P) \end{aligned}$$

Si une espèce chimique est parfaitement mélangée dans la troposphère, elle aura une fraction molaire constante. En revanche, sa concentration moléculaire diminuera avec l'altitude puisque la pression diminue avec l'altitude (la température diminue aussi, mais

moins rapidement que la pression).

La concentration massique se déduit de la concentration molaire ou de la concentration moléculaire au moyen de la masse molaire (MM). Si C_{mass} est la concentration massique d'une espèce chimique (généralement exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$), elle est calculée à partir de la concentration moléculaire, C_{molec} , ainsi :

$$C_{\text{mass}} (\mu\text{g}/\text{m}^3) = 10^{12} \times C_{\text{molec}} (\text{molecules}/\text{cm}^3) \text{ MM} / N$$

où le facteur 10^{12} correspond aux conversions de g en μg et de cm^3 en m^3 .

La conversion de la concentration massique en fraction molaire (ou l'inverse) se fait avec la loi des gaz parfaits et dépend donc de la pression et de la température. Par exemple, pour obtenir une fraction molaire en ppb à partir d'une concentration molaire en $\mu\text{g}/\text{m}^3$:

$$\begin{aligned} C_{\text{ppb}} &= 10^3 C_{\text{mass}} / (\text{MM} (n / V)) \\ &= 10^3 C_{\text{mass}} R T / (\text{MM} P) \end{aligned}$$

où le facteur 10^3 correspond aux conversions de atm en ppb et de μg en g.

Exercice : Calculer la fraction molaire en ppm d'acide sulfurique, H_2SO_4 , correspondant à $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à 1 atm et 25°C . Les masses molaires de H, S et O sont 1, 32 et 16 g/mole, respectivement.

La masse molaire de l'acide sulfurique est donc :

$$\text{MM}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = (2 \times 1) + 32 + (4 \times 16) = 98 \text{ g/mole}$$

$$C_{\text{ppm}} = 4 \times 8,2 \times 10^{-5} \times 298 / 98$$

$$C_{\text{ppm}} = 10^{-3} \text{ ppm}$$

Types d'espèces chimiques

Dans la phase gazeuse de l'atmosphère, on trouve :

- des molécules telles que le diazote, c'est-à-dire l'azote moléculaire ou tout simplement azote (N_2), et le dioxygène, c'est-à-dire l'oxygène moléculaire ou tout simplement oxygène (O_2). Les molécules n'ont pas d'électrons libres et sont stables chimiquement. Leur réaction entraîne la destruction d'une liaison entre deux atomes, ce qui demande de l'énergie.
- Des radicaux tels que le radical hydroxyle (OH), le radical perhydroxyle (HO_2) et le radical nitrate (NO_3). Les radicaux ont un ou plusieurs électrons libres (que l'on peut représenter en ajoutant un point à la formule chimique, par exemple $\text{HO}_2\cdot$) et sont donc très réactifs chimiquement car ils cherchent à stabiliser leur nuage

- électronique en y ajoutant un électron.
- Des atomes qui peuvent être chimiquement stables ou au contraire très réactifs. Certains atomes comme le mercure élémentaire (Hg^0) n'ont pas d'électrons libres et sont donc stables, alors que d'autres comme l'atome d'oxygène (O) ont un ou des électrons libres et sont donc très réactifs.
 - Des espèces excitées telles que l'atome d'oxygène excité $\text{O}^{\text{(1D)}}$ qui a davantage d'énergie que l'atome d'oxygène standard $\text{O}^{\text{(3P)}}$. L'excitation résulte d'une absorption d'énergie (provenant par exemple du rayonnement solaire via une réaction photolytique) ; l'espèce excitée cherche à perdre cette énergie avec une collision avec d'autres espèces.
 - En phase aqueuse, des ions tels que H^+ , OH^- , NO_3^- , etc. En solution aqueuse, les charges positives et négatives s'équilibrent et donnent un bilan électriquement neutre ; c'est l'électroneutralité.

Types de réactions chimiques

On distingue les réactions de photolyse (ou réaction photolytiques) et les réactions thermiques. Les réactions photolytiques correspondent à l'absorption d'énergie du rayonnement solaire par une molécule. Les réactions thermiques concernent une (rarement), deux (dans la majeure partie des cas) ou trois espèces chimiques (molécules, radicaux ou atomes).

Réaction photolytiques

L'énergie du rayonnement solaire est portée par des photons. Un photon a une quantité d'énergie égale à $h\nu$, où h est la constante de Planck ($6,6 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$) et ν est la fréquence du rayonnement. La fréquence du rayonnement pour une longueur d'onde donnée est égale à la vitesse de la lumière divisée par cette longueur d'onde, soit :

$$\nu = c / \lambda$$

Par conséquent, un rayonnement de longueur d'onde, λ , de 400 nm (lumière violette), donc $4 \times 10^{-7} \text{ m}$, a une fréquence de $7,5 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ et l'énergie par photon à cette longueur d'onde est d'environ $5 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2}$, soit $5 \times 10^{-19} \text{ J}$.

L'énergie de dissociation de la liaison d'une molécule d'oxygène (O-O) est 500 kJ/mole, soit $5 \times 10^5 / N \text{ J/molécule}$, où N est le nombre d'Avogadro (molécules/mole).

$$\begin{aligned} E_{\text{O}_2} &= 500 \text{ kJ/mole} = (5 \times 10^5 / 6,02 \times 10^{23}) \text{ J/molécule} \\ &= 8,3 \times 10^{-19} \text{ J/molécule} \end{aligned}$$

Par conséquent, un photon de la lumière violette n'a pas assez d'énergie pour dissocier une molécule d'oxygène. La lumière visible s'étend environ de 400 nm (violet) à 700 nm (rouge). L'énergie des photons diminue avec la longueur d'onde ; par conséquent, la

lumière rouge a moins d'énergie que la lumière violette et l'oxygène n'est pas photolysé par la lumière visible.

Exercice : Quelle est la longueur d'onde en-dessous de laquelle une molécule d'oxygène peut être photolysée ?

$$E_{O_2} = 8,3 \times 10^{-19} \text{ J/molécule} < h c / \lambda$$
$$8,3 \times 10^{-19} < (6,6 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8) / \lambda$$

soit : $\lambda < 2,4 \times 10^{-7} \text{ m} = 240 \text{ nm}$

Cependant, un photon ayant suffisamment d'énergie ne va pas toujours mener à la photolyse. En effet, la constante cinétique d'une réaction photolytique dépend de plusieurs caractéristiques de la molécule qui absorbe le rayonnement à une longueur d'onde donnée, λ . La constante cinétique d'une réaction de photolyse (réaction photolytique), J , est égale au produit de trois termes :

$$J = \sigma(\lambda) I(\lambda) \Phi(\lambda)$$

où $\sigma(\lambda)$ est la section efficace de la molécule qui représente sa capacité à absorber le rayonnement (en cm^2 par molécule), $I(\lambda)$ est le flux actinique qui représente le rayonnement reçu (en photons par cm^2 par s) et $\Phi(\lambda)$ est le rendement quantique qui représente la probabilité que la molécule soit photolysée quand un photon est absorbé par la molécule (molécule/photon).

Le flux actinique est maximum quand le soleil est au zénith et il est zéro la nuit. Il n'y a donc pas de réaction photolytiques la nuit (le rayonnement infra-rouge émis par la terre n'a pas suffisamment d'énergie, puisqu'il correspond à des longueurs d'ondes élevées, $> 700 \text{ nm}$, donc à des énergies faibles).

Le rendement quantique est zéro si l'énergie du photon est inférieure à l'énergie de la liaison moléculaire (c'est une approximation car il peut y avoir formation d'une espèce excitée après absorption du photon avec ensuite réaction de l'espèce excitée avec une autre molécule avant la dissociation d'une liaison ; l'énergie de la réaction de l'espèce excitée doit alors être prise en compte dans le calcul, c'est le cas par exemple pour la photolyse du dioxyde d'azote, NO_2). Le rendement quantique peut être égal ou proche de 1 à certaines longueurs d'ondes pour certaines molécules.

Puisque les espèces ayant des électrons libres sont plus réactives que les espèces moléculaires ou les atomes stables, la photolyse, qui génère des radicaux et des atomes avec des électrons libres (et aussi des espèces excitées encore plus réactives) va mener à une atmosphère plus réactive chimiquement. Par conséquent, la formation de polluants secondaires produits de réactions chimiques est plus importante quand il y a photolyse, c'est-à-dire le jour. La nuit, l'atmosphère est peu réactive car seules les réaction

thermiques ont lieu.

Réactions thermiques

Les réactions thermiques peuvent être groupées en trois catégories.

Les réactions monomoléculaires qui mènent à la dissociation d'une molécule par simple absorption d'énergie thermique. Dans l'atmosphère, l'énergie thermique qui peut être absorbée par une molécule est beaucoup plus faible que l'énergie du rayonnement solaire. Cependant, certaines molécules peuvent se dissocier par réaction thermique.

Une réaction d'intérêt est la dissociation du peroxyacétyle nitrate (PAN) qui peut se dissocier en dioxyde d'azote (NO_2) et un radical peroxyacétyle (CH_3COO_2). PAN est formé à partir de ces deux espèces et est donc considéré comme une espèce réservoir de NO_2 car PAN peut reformer NO_2 en se dissociant quand la température s'élève.

Les réactions bimoléculaires, ou plus généralement bi-espèces, sont les plus communes. Deux molécules ou une molécule et un radical ou une molécule et un atome entrent en collision et, avec une certaine probabilité, cette collision peut mener à la dissociation de certaines liaisons et à la formation de nouvelles espèces chimiques. Les espèces qui entrent en collision et réagissent sont appelées les réactifs et les espèces issues de la réaction sont appelées les produits. Les produits peuvent être un ou plusieurs.

Les réactions trimoléculaires, ou plus généralement tri-espèces, nécessitent la présence d'une troisième molécule pour que la réaction ait lieu. Dans l'atmosphère, cette troisième molécule est N_2 ou O_2 ; on la représente par M.

Pour qu'une réaction ait lieu, il faut qu'une liaison entre atomes se dissocie et il faut donc apporter une énergie supérieure à celle de l'énergie de dissociation de cette liaison. On définit donc pour chaque réaction une énergie d'activation, E_a , qui est l'énergie qu'il faut apporter pour que la réaction ait lieu. Une fois que la réaction a eu lieu, les produits ont des liaisons différentes des réactifs. On peut calculer la différence des énergies des produits et des réactifs à partir des énergies des liaisons (pour une molécule avec seulement deux atomes, l'énergie de la liaison est égale à l'énergie de dissociation de la liaison ; pour des molécules avec plus de deux atomes, l'énergie de la liaison est une valeur moyenne qui diffère de l'énergie de dissociation de cette liaison car il y a des interactions entre les différentes liaisons qui doivent être prises en compte). Si l'énergie des produits est supérieure à celle des réactifs, on parle de réaction endothermique (le bilan net demande un apport d'énergie thermique) ; si l'énergie des produits est inférieure à celle des réactifs, on parle de réaction exothermique (le bilan net mène à un dégagement d'énergie thermique). Par exemple, la combustion est exothermique.

L'énergie thermique moyenne d'un gaz est généralement trop faible par rapport à l'énergie d'activation d'une réaction. En effet, pour l'atmosphère, à 1 atm et 25 °C, on a

l'énergie thermique moyenne donnée par l'équation suivante :

$$E_t = 3/2 N k T$$

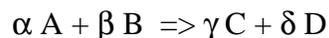
où k est la constante de Boltzman ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$). Donc, E_t est de l'ordre de 3,5 kJ/mole. Cependant, la théorie cinétique des gaz précise que les vitesses des atomes ou molécules constituant ce gaz (et par conséquent leurs énergies ; l'énergie cinétique des atomes ou molécules est liée à l'énergie thermique du gaz) ne sont pas toutes égales et suivent une distribution appelée distribution de Maxwell-Boltzman. Certaines espèces peuvent donc avoir des vitesses suffisamment élevées pour dépasser l'énergie d'activation de la réaction et donc pour que la réaction ait lieu.

La plupart des réactions ont une cinétique qui augmente avec la température car d'une part l'agitation du gaz augmente avec la température (et donc le nombre de collisions entre les espèces augmentent) et d'autre part la distribution des vitesses des espèces (molécules, radicaux, atomes) évolue et la probabilité de vitesses très élevées (nécessaires pour que l'énergie de ces espèces soit supérieure à l'énergie d'activation de la réaction) augmente.

La cinétique d'une réaction thermique est limitée par la diffusion des molécules, radicaux et atomes dans le gaz, puisque deux espèces doivent entrer en collision pour qu'il y ait possibilité de réaction. La théorie cinétique des gaz implique donc une cinétique maximale (chaque collision menant à une réaction entre les deux espèces) pour les réactions bimoléculaires de $4,3 \times 10^{-10} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Cinétique chimique des réactions thermiques

La cinétique chimique consiste à quantifier la vitesse à laquelle les réactions chimiques ont lieu. Elle est gouvernée par la loi d'action de masse qui s'exprime ainsi :



Les coefficients α , β , γ et δ sont les coefficients stoechiométriques. Ils sont généralement égaux à 1, dans certains cas ils peuvent être égaux à deux.

La cinétique de la réaction est :

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

où k est la constante cinétique de la réaction et les signes [] indiquent des concentrations.

Les évolutions temporelles des concentrations des espèces impliquées dans cette réaction sont définies comme suit :

$$\zeta = - 1/\alpha d[A]/dt = - 1/\beta d[B]/dt = + 1/\gamma d[C]/dt = + 1/\delta d[D]/dt$$

Les signes négatifs correspondent à la consommation des réactifs lors de la réaction et les signes positifs correspondent à la formation des produits de la réaction. Cette équation vérifie la conservation de la masse totale des réactifs et produits de la réaction.

La constante cinétique dépend de la température. La loi d'Arrhénius dans son expression générale définit cette fonction :

$$k = A_T T^{B_T} \exp(- E_a / (R T))$$

où A_T est un facteur pré-exponentiel, B_T est l'exposant de la température, E_a est l'énergie d'activation de la réaction, R est la constante des gaz parfaits et T est la température.

L'expression plus souvent donnée est la version simplifiée :

$$k = A_T \exp(- E_a / (R T))$$

Cependant, quand l'énergie d'activation est très faible, de l'ordre de 1 kJ/mole, le terme exponentiel est proche de 1 et la dépendance à la température est alors gouvernée par le terme pré-exponentiel T^{B_T} .

Principe de microréversibilité et équilibres chimiques

Toutes les réactions élémentaires sont réversibles ; c'est le principe de microréversibilité. On appelle réaction élémentaire une réaction d'une seule étape (on peut écrire des « réactions » qui regroupent plusieurs étapes, donc plusieurs réactions élémentaires, afin de simplifier la représentation des réactions chimiques). Ce principe repose sur le fait que le processus de la réaction peut être inversé dans le temps et que la réaction peut avoir lieu dans le sens inverse (les produits devenant les réactifs et les réactifs devenant les produits). Dans la plupart des cas, la cinétique de la réaction inverse est beaucoup plus lente que celle de la réaction directe, par conséquent on ne s'intéresse qu'à la réaction directe. Dans certains cas, les cinétiques sont du même ordre de grandeur. On a alors un équilibre chimique.



À l'équilibre, les cinétiques des deux réactions sont égales.

$$k_d [A] [B] = k_i [C] [D]$$

On définit la relation d'équilibre :

$$K = ([C] [D]) / ([A] [B]) = k_d / k_i$$

où K est la constante d'équilibre. Elle dépend de la température, puisque les constantes cinétiques k_d et k_i dépendent de la température à travers la loi d'Arrhénius. Si la réaction directe domine, l'équilibre est déplacé vers les espèces C et D, produits de cette réaction ; si la réaction inverse domine, l'équilibre est alors déplacé vers les espèces A et B, réactifs de la réaction directe.

2. Chimie de la couche d'ozone stratosphérique

La stratosphère est la partie de l'atmosphère dans laquelle la température augmente avec l'altitude. C'est donc une région stable, c'est-à-dire avec peu de mouvements verticaux des masses d'air. L'élévation de la température est due à l'absorption d'une partie du rayonnement solaire par les molécules d'oxygène (O_2) et d'ozone (O_3).

Cycle de Chapman

Comme on l'a vu plus haut, le rayonnement inférieur à une longueur d'onde d'environ 240 nm a suffisamment d'énergie pour dissocier les molécules d'oxygène et mener donc à la formation d'atomes d'oxygène.



Ces atomes d'oxygène peuvent réagir avec la molécule d'oxygène pour former de l'ozone ; c'est une réaction tri-espèces qui requiert une molécule d'air.



L'ozone peut lui-même être photolysé :



L'atome $O(^1D)$ est un atome d'oxygène excité qui peut perdre son excès d'énergie par réaction avec des molécules d'air (N_2 ou O_2) que l'on représente par M . (L'atome d'oxygène à son niveau d'énergie le plus bas est $O(^3P)$, que l'on représente ici simplement par O par défaut).



Par ailleurs, l'ozone peut réagir avec les atomes d'oxygène pour former de l'oxygène moléculaire :



L'ensemble de ces réactions constitue le cycle de Chapman, du nom du mathématicien et physicien britannique Sydney Chapman qui a identifié en 1930 ces réactions pour expliquer les concentrations élevées d'ozone dans la stratosphère.

Dans ce système de réactions, on peut en première approximation regrouper les réactions (3a) et (3b) en une seule réaction (faisant alors l'hypothèse que $\text{O}({}^1\text{D})$ ne réagit qu'avec les molécules d'air).



Dans ce système de quatre réactions du cycle de Chapman, les réactions (1) et (4) sont lentes, alors que les réactions (2) et (3) sont rapides.

Exercice : Calculer la concentration d'ozone dans la stratosphère à 25 km d'altitude.

On décompose le cycle de Chapman en deux groupes de réactions selon leurs vitesses. D'une part les réactions de cinétique lente (temps caractéristique de l'ordre de 1 jour à plusieurs années selon l'altitude et la latitude).



D'autre part les deux réactions rapides (temps caractéristique de l'ordre de la minute) :



Étant donné que ces deux réactions sont rapides, on fait l'hypothèse qu'il s'établit un équilibre quasi-stationnaire entre ces deux réactions. Par conséquent, à l'équilibre, les cinétiques des deux réactions sont égales :

$$k_3 [\text{O}_3] = k_2 [\text{O}_2] [\text{O}] [\text{M}]$$

On peut alors calculer la concentration d'atomes d'oxygène à partir de l'ozone :

$$[\text{O}] = [\text{O}_3] (k_3 / (k_2 [\text{O}_2] [\text{M}])))$$

On peut aussi écrire un équilibre à l'échelle de temps des deux réactions lentes.

$$k_1 [O_2] = 2 k_4 [O_3] [O]$$

En remplaçant la concentration [O] par son expression en fonction de [O₃], on obtient :

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

Et on en déduit [O₃] en fonction de [O₂] et [M] :

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

Exercice : Quelle est la concentration d'ozone à 25 km ?

À une altitude de 25 km, les conditions atmosphériques sont P = 0,025 atm et T = 221 K, soit -52 °C.

On donne :

$$\begin{aligned} k_1 &= 1,2 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1} \text{ à } 25 \text{ km d'altitude} \\ k_2 &= 6 \times 10^{-34} \times (300 / T)^{2,3} \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \\ k_3 &= 6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ à } 25 \text{ km d'altitude} \\ k_4 &= 8 \times 10^{-12} \exp(-2060 / T) \text{ molec}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

À T = 221 K, k₂ = 1,21 × 10⁻²³ molec⁻¹ cm³ s⁻¹ et k₄ = 7,16 × 10⁻¹⁶ molec⁻¹ cm³ s⁻¹. Par ailleurs, [M] = 0,025 × 2,45 × 10¹⁹ = 6,12 × 10¹⁷ molec cm⁻³. On calcule donc :

$$[O_3] = 10^{-4} [O_2]$$

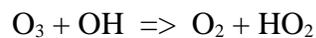
$$[O_2] = 0,21 [M] = 1,28 \times 10^{17} \text{ molec cm}^{-3}$$

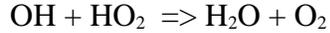
donc : $[O_3] = 1,32 \times 10^{13} \text{ molec cm}^{-3}$

En réalité, la concentration d'ozone calculée avec le cycle de Chapman surestime un peu les concentrations mesurées, par exemple avec des ballons sondes. On peut reproduire de manière satisfaisante les concentrations observées en prenant en compte la réaction de l'atome d'oxygène excité avec la vapeur d'eau.



où OH est le radical hydroxyle. Ce radical réagit rapidement et mène à d'autres réactions.





où HO_2 est le radical perhydroxyle. On voit que tant que les radicaux OH et HO_2 n'ont pas réagi entre eux, ils mènent à une conversion de l'ozone en oxygène moléculaire, ce qui explique la légère surestimation de l'ozone quand ces réactions ne sont pas prises en compte.

Une fois l'ensemble de ces réactions pris en compte, la théorie s'accorde bien avec la mesure.

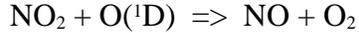
Rayons ultra-violet

La présence d'oxygène et d'ozone dans la stratosphère mène donc à une absorption du rayonnement ultra-violet (UV). Dans la troposphère, ce rayonnement est par conséquent fortement atténué. Les rayonnements UV sont catégorisés selon leur plages de longueur d'onde et on distingue, en partant du visible, les UV A (400 à 315 nm), B (315 à 280 nm) et C (280 à 153 nm). Cette catégorisation correspond aux dangers associés aux interactions des rayons UV avec la peau. Les rayons UV A pénètrent assez profondément. Ce sont ces rayons qui mènent au bronzage, mais ils mènent aussi au vieillissement de la peau et peuvent être dangereux, car pouvant provoquer des maladies de la peau tels que des cancers (carcinomes et mélanome). Les rayons UV B ne pénètrent pas très profondément. Ils mènent aux coups de soleil et sont dangereux pour les yeux car ils ne sont pas arrêtés par le cristallin. Ils mènent aussi au vieillissement de la peau. Les rayons UV C ont le plus d'énergie et peuvent pénétrer profondément ; cependant, ils sont complètement filtrés dans la stratosphère. La couche d'ozone protège de rayonnements UV et en particulier d'un excès de rayons UV A. Sa perturbation peut donc mener à des quantités de rayons UV A atteignant la surface de la Terre trop importantes avec des conséquences pour la santé publique telles qu'une augmentation du nombre de cancers de la peau.

Perturbations de la couche d'ozone stratosphérique

Les théories concernant la perturbation de la couche d'ozone stratosphérique ont été proposées en deux temps. Tout d'abord, dans les années 60, Paul Crutzen, un météorologue d'origine néerlandaise, alors au National Center for Atmospheric Research (NCAR) à Boulder, Colorado, États-Unis, et Harold Johnston, professeur de chimie à l'Université de Californie à Berkeley, États-Unis, ont suggéré que les émissions d'oxydes d'azote (NO_x) des avions supersoniques (de type « Concorde ») pouvaient réagir dans la stratosphère et mener à un cycle de réactions détruisant une partie de l'ozone stratosphérique. Les émissions d'oxydes d'azote sont principalement du monoxyde d'azote (NO). On a les réactions suivantes :



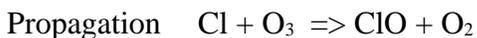
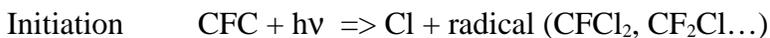


On voit que NO est converti en NO₂, qui est ensuite converti de nouveau en NO et le cycle de ces deux réactions peut donc continuer. Le bilan net est donc :



Ce cycle se termine par exemple quand NO₂ réagit avec OH pour former de l'acide nitrique (HNO₃). Dans l'ensemble, on voit qu'il en résulte une réduction des concentrations de O₃ (similaire à celle due au cycle impliquant les radicaux OH et HO₂) qui pourraient être importante si les émissions de NO dans la stratosphère devenaient importantes. Cependant, les vols commerciaux stratosphériques ont été limités et l'impact sur l'ozone stratosphérique négligeable.

Dans les années 70, une autre catégorie d'espèces chimiques, les chlorofluorcarbures (CFC, aussi appelés « fréons », leur nom commercial donné par la société américaine Dupont de Nemours) a été identifiée comme pouvant aussi mener à une destruction de la couche d'ozone stratosphérique. Les CFC étaient utilisés par exemple comme réfrigérants et dans certaines bombes aérosols. Les plus utilisés étaient CFCl₃ et CF₂Cl₂, aussi appelés CFC 11 et CFC 12 selon la nomenclature de Dupont de Nemours (cette nomenclature des CFC donne la numérotation abc où a est le nombre d'atomes de carbone – 1 (omis si c'est zéro), b est le nombre d'atomes d'hydrogène + 1 et c est le nombre d'atomes de fluor). Ces substances sont très stables chimiquement et, par conséquent, ont un temps de vie très long dans la troposphère. Ce sont le professeur de chimie Sherwood Rowland et le post-doctorant mexicain Mario Molina de l'Université de Californie à Irvine, États-Unis, qui sont les premiers à suggérer qu'en raison de leur stabilité chimique, ces espèces peuvent être transportées jusque dans la stratosphère où elles peuvent être photolysées à des longueurs d'onde qui ne sont pas disponibles dans la troposphère (en raison du filtrage de ces rayonnements par O₂ et O₃). Ils proposent le mécanisme suivant pour la stratosphère :



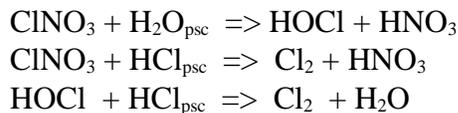
Le bilan net est donc une conversion d'ozone et d'atomes d'oxygène (équivalent à l'ozone en raison de l'état quasi-stationnaire, voir les réactions (2) et (3) plus haut) en oxygène moléculaire, donc une destruction partielle de la couche d'ozone stratosphérique. Ce cycle se termine quand les radicaux de chlore se stabilisent :





Dans les années 80, des mesures ont confirmé que ces CFC menaient bien à une destruction de la couche d'ozone et le prix Nobel de chimie a été décerné en 1995 à Paul Crutzen, Sherwood Rowland et Mario Molina (seulement trois personnes peuvent recevoir un prix Nobel en commun, donc Harold Johnston n'a pas été récompensé pour sa contribution initiale concernant l'effet des NO_x, qui a inspiré la théorie sur l'effet des CFC).

La destruction de la couche d'ozone est plus importante au pôle sud en raison de mécanismes impliquant des réactions hétérogènes sur la surface des cristaux de glace (nuages polaires stratosphériques ou psc pour « polar stratospheric clouds »). Le pôle sud est caractérisé par un vortex plus important qu'au pôle nord qui isole en hiver cette région (l'isolation est moins importante au pôle nord où la présence plus importante de masse continentale mène à davantage de perturbations dynamiques de l'atmosphère). Les réactions hétérogènes suivantes ont lieu en hiver lors de la nuit polaire :



Ces réactions hétérogènes sont plus rapides quand la température est très basse, donc quand les masses d'air polaires sont isolées des autres masses d'air moins froides. Elles sont donc plus importantes au pôle sud. Au printemps, le rayonnement solaire mène à la photolyse des molécules de chlore qui se sont accumulées :



Le cycle de destruction de la couche d'ozone s'enclenche alors avec la propagation décrite plus haut.

La réduction des émissions de CFC a fait l'objet de plusieurs protocoles internationaux dont le premier fut celui de Montréal en 1987 (signé initialement par 24 pays et la Communauté économique européenne). Il a ensuite été amendé en 1990 (Londres), 1992 (Copenhague), 1997 (Montréal) et 1999 (Pékin). Au 21 février 2013, 197 pays avaient ratifié le protocole et 188 à 197 pays ont ratifié les amendements. Les observations qui sont effectuées en continu (par exemple mesures satellitaires de la colonne atmosphérique d'ozone) montrent que le « trou » d'ozone après s'être approfondi commence à diminuer. Par conséquent, les réductions d'émissions de CFC commencent à être bénéfiques. Cependant, la longue durée de vie des CFC implique que la restauration de la couche d'ozone stratosphérique à son état d'origine (c'est-à-dire pré-CFC) se fera lentement.