

# Introduction aux processus chimiques atmosphériques

**Gérard Mégie\*** professeur, président du CNRS

L'équilibre naturel de l'environnement terrestre résulte d'échanges permanents d'énergie et de matière entre l'atmosphère, les océans et la biosphère. Cet équilibre est dynamique et non statique et, depuis la formation de la Terre, il y a quatre milliards et demi d'années, la composition chimique de l'atmosphère a continuellement changé à l'échelle des temps géologiques, passant d'une atmosphère originelle essentiellement réductrice, au mélange azote moléculaire (78 %)-oxygène moléculaire (21 %) qui caractérise l'atmosphère actuelle. L'apparition de la vie sur la Terre est d'ailleurs directement liée à ce caractère oxydant de l'atmosphère terrestre, qui constitue un fait unique dans l'ensemble des planètes du système solaire.

L'équilibre physico-chimique de l'atmosphère peut être décrit à partir de la notion de cycle. Les constituants majoritaires comme l'azote et l'oxygène, et à un degré moindre la vapeur d'eau, mais aussi minoritaires, en ce sens que leur concentration relative ne dépasse pas quelques millièmes voire quelques millionnièmes de l'abondance totale, comme le gaz carbonique (350 ppm), le méthane (1,75 ppm), les oxydes d'azote (0,3 ppm), trouvent leur source à la surface de la Terre. Ils sont émis vers l'atmosphère par des processus physiques ou biologiques, et diffusent vers les altitudes supérieures, conséquence du brassage permanent horizontal et vertical des masses d'air. Sous l'influence du rayonnement solaire se produisent alors des interactions chimiques qui conduisent à une différenciation en fonction de l'altitude de la composition en constituants minoritaires, marquée par la formation de constituants réactifs, espèces radicalaires et oxydées, et de constituants plus stables, le plus souvent sous forme d'acides. Ces derniers constituent la dernière étape du cycle atmosphérique en étant éliminés de l'atmosphère par dépôt et destruction à la surface, ou, du fait de leur solubilité, par lessivage par les pluies. Cette compétition permanente entre mécanismes de photodissociation, de plus en plus intenses au fur et à mesure que l'on s'élève en altitude, et mécanismes d'oxydation qui, eux diminuent en fonction du contenu en oxygène de l'air caractérise les équilibres chimiques de l'atmosphère. Ceux-ci sont parfaitement illustrés par l'étude d'un constituant particulier, l'ozone, qui est formé par interaction photochimique directement dans

l'atmosphère. Ainsi, dans la stratosphère<sup>1</sup> où réside 90 % de l'ozone, c'est le rayonnement solaire qui, en dissociant l'oxygène moléculaire, conduit à la formation d'ozone. Dans la troposphère<sup>2</sup>, ce sont les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures en présence d'oxydes d'azote et d'un rayonnement solaire moins intense qui conduisent principalement à la formation chimique des 10 % restant.

Jusqu'au début du XX<sup>e</sup> siècle, l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère, que les archives glaciaires et sédimentaires permettent de relier aux grandes oscillations climatiques, trouve son origine dans des phénomènes naturels. L'explosion démographique, le développement des activités industrielles et agricoles, la multiplication des moyens de transport ont entraîné au cours des cinquante dernières années un changement profond de notre environnement, traduit notamment par une modification de la composition chimique de l'atmosphère. En ce qui concerne l'ozone, celle-ci se traduit par une diminution des concentrations observées dans la stratosphère à des échelles de temps décennales, liées à la destruction catalytique par les composés chlorés d'origine anthropique. En revanche, dans la troposphère, l'augmentation des concentrations en hydrocarbures et oxydes d'azote ont conduit à une augmentation d'un facteur 4 des concentrations d'ozone à la surface dans l'hémisphère Nord et aux phénomènes de pollution oxydante qui atteignent maintenant la plupart des agglomérations urbaines.

Les trois parties qui suivent ont pour but de mettre en évidence le fonctionnement de la machine chimique atmosphérique qui tire son énergie de la source solaire et son efficacité des cycles catalytiques. Le premier article introduit les grands principes de la chimie atmosphérique - photodissociation, oxydation, cycles catalytiques - explicités par référence au cas de l'ozone. Le second traite de la complexité des schémas chimiques, en particulier lorsqu'il s'agit de traiter des mécanismes en atmosphère polluée, et fait le lien avec la chimie de la combustion. Le troisième est lui consacré aux processus de chimie multiphasiques, dont l'importance sera illustrée par les mécanismes de destruction de l'ozone stratosphérique dans les régions polaires.

## Notes

- <sup>1</sup> Stratosphère : région de l'atmosphère entre la troposphère et la mésosphère, qui est épaisse d'une quarantaine de km.
- <sup>2</sup> Troposphère : région de l'atmosphère la plus voisine du sol, dont l'épaisseur augmente du pôle (8 km) à l'équateur (17 km).

\* Institut Pierre Simon Laplace, Service d'Aéronomie CNRS, Université Pierre et Marie Curie, B 102, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél. : 01.44.27.39.83. Fax : 01.44.27.37.76. E-mail : gerard.megie@aero.jussieu.fr