

Les processus multiphasiques

Philippe Mirabel* professeur

L'atmosphère est généralement considérée comme étant un milieu gazeux et, de ce fait, il n'est pas surprenant que son étude ait surtout concerné les sources, puits et transformations photochimiques des innombrables gaz qui y sont présents à l'état de traces. Bien sûr, la présence de matière condensée sous forme d'hydrométéores (gouttelettes ou cristaux de glace en suspension dans les brouillards et les nuages) est facilement notable, mais ces mêmes hydrométéores ont surtout été étudiés sous leur aspect microphysique (formation des gouttelettes, déclenchement de la pluie, etc.) et beaucoup moins pour leur participation à la chimie atmosphérique. Sans doute plus méconnu est le rôle que peuvent jouer les aérosols atmosphériques, particules en suspension dans l'atmosphère, et dont la concentration extrêmement faible (rapport de mélange volume des particules/volume d'air $\approx 10^{-10}$), ne laisse pas supposer qu'ils peuvent jouer un rôle considérable dans l'équilibre radiatif et physico-chimique de l'atmosphère. Encore une fois, c'est pour leur influence sur la microphysique de formation ou de transformation des hydrométéores (ils portent alors le nom de noyaux de condensation, noyaux glaçogènes, etc.) que leur étude a commencé et, dès 1881, Aitken, un pionnier de la physique atmosphérique affirmait : « *Without the dust particles in the atmosphere, there will be no haze, no fog, no clouds and therefore probably no rain* ». On pourrait d'ailleurs rajouter « aucune vie sur la terre », du moins sous la forme que nous connaissons à l'heure actuelle. En effet, en l'absence de certaines catégories d'aérosols, les propriétés de l'eau dans l'atmosphère seraient considérablement modifiées, la température de congélation passant à environ - 41 °C. Comme nous venons de l'indiquer, les « particules » dans l'atmosphère sont surtout connues pour le rôle qu'elles jouent en facilitant les transitions de phase de l'eau atmosphérique. Par contre, leur influence sur la chimie est un sujet d'étude récent. D'abord jugés peu efficaces (par manque de surfaces ou de volumes disponibles pour les réactions hétérogènes), puis trop compliqués (mélanges d'aérosols aux multiples propriétés mal définies), les processus hétérogènes ont vu leur rôle devenir prépondérant lorsqu'il a fallu, par exemple, expliquer la formation du « trou d'ozone » stratosphérique.

La matière condensée dans l'atmosphère

Le terme très général de matière condensée recouvre en fait une très large variété de particules, liquides ou solides, qui diffèrent par leur taille, morphologie, composition chi-

mique, origine, etc. Ces particules se distinguent aussi par leurs qualificatifs qui diffèrent en général selon le champ d'application (aérosol, noyaux d'Aitken, noyau de condensation, aérosol ultrafin, mode nucléation, hydrométéores, poussières, fumées, suies, etc.).

De plus, la matière condensée comprend des particules dont la taille s'étend sur plusieurs ordres de grandeur (tableau I), depuis les particules ultrafines (de quelques nanomètres) jusqu'aux particules constitutives des nuages ou brouillards (liquide surfondu ou non, solide) et dont la taille peut atteindre plusieurs dizaines de microns (mais plus de 90 % des aérosols en suspension dans l'atmosphère ont des dimensions inférieures à 0,1 μm) (figure 1). Ici réside déjà une des difficultés majeures puisqu'il n'existe aucune technique propre à caractériser complètement la taille, la forme et la surface de cet aérosol. De plus, les modes de production sont eux-mêmes très variés (volcanisme, érosion, embruns marins, combustions, conversion gaz-particules, condensation, congélation, etc.), ce qui influe énormément sur leurs propriétés physiques, sur leurs compositions chimiques et donc sur leur réactivité (tableau II). Chaque particule est donc une entité unique, difficile à caractériser complètement.

Il existe toutefois des circonstances où l'aérosol est relativement bien caractérisé, c'est le cas notamment de l'aérosol sulfaté stratosphérique ou encore de l'aérosol marin (troposphérique). Pour illustrer l'importance des réactions hétérogènes sur les aérosols, nous prendrons comme exemple l'explication de la formation du « trou d'ozone ».

Tableau 1 - Diamètres et rapports volumiques (gaz/matière condensée) typiques des aérosols présents dans la troposphère et la stratosphère.

Particules	Diamètres (μm)	Rapport volumique
Troposphère		
Noyaux de condensation	0,001-0,1	
Brouillards	1-50	10^{-7} - 10^{-6}
Nuages	1-50	10^{-7} - 10^{-6}
Aérosols marins	5-10	10^{-10}
Précipitations	10- 1000	$> 10^{-6}$
Combustions	0,001-1	
Émissions industrielles	3-100	
Poussières	10-100	
Stratosphère		
Couche de Junge	0,01-0,3	10^{-14}
Éruptions volcaniques	0,01-0,3	10^{-13} - 10^{-12}
Nuages polaires	0,1-8	10^{-13} - 10^{-10}

* Université Louis Pasteur, Centre de géochimie de la surface, 1, rue Blessig, 67084 Strasbourg. Tél. : 03.88.35.86.98. Fax : 03.88.36.72.35. E-mail : mirabel@illite.u-strasbg.fr

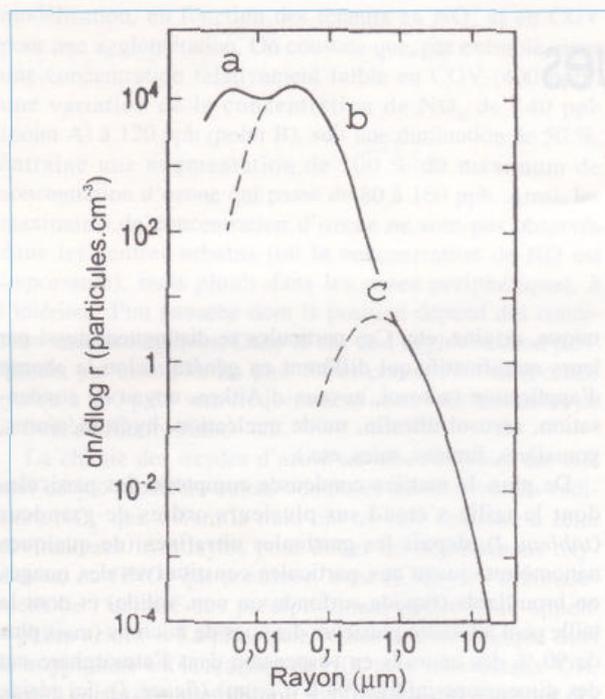


Figure 1 - Distribution en taille de l'aérosol atmosphérique. La partie a de la courbe correspond au mode nucléation, c'est-à-dire à la génération de l'aérosol par transition gaz/particule ; la partie b correspond au mode accumulation dû à la coagulation du mode précédent ; la partie c correspond à l'émission directe dans l'atmosphère de « grosses » particules (érosion, volcanisme, etc.).

Tableau II - Estimation des émissions annuelles de matière particulaire dans l'atmosphère.

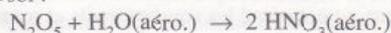
	Émissions annuelles estimées (Tg/an)
Sources naturelles	
Érosion des sols	50-250
Combustion de la biomasse (feux de forêt, savane, etc.)	1-50
Aérosol marin (principalement NaCl)	300
Éruptions volcaniques	25-150
Aérosol secondaire*	345-1100
Sources anthropiques	
Combustion et processus industriels	13
Émissions non industrielles	110-370
Transports	1,3

* L'aérosol primaire est celui qui est émis directement dans l'atmosphère. L'aérosol secondaire se forme lui dans l'atmosphère, généralement à partir de précurseurs gazeux.

L'aérosol stratosphérique

Dès 1971, la présence d'un aérosol submicronique ($r < 0,3 \mu\text{m}$, rayon moyen $0,06 \mu\text{m}$, concentration 1 à $10/\text{cm}^3$) a été notée dans la stratosphère. Sa composition, déterminée à partir de ballons sondes a révélé la présence d'une solution d'eau-acide sulfurique dont la composition massique en acide varie de 60 à 80 % environ selon la température. Cet aérosol, omniprésent dans la basse stratosphère et dont la concentra-

tion peut être grandement affectée par les éruptions volcaniques, se forme probablement par co-condensation (nucléation binaire) des vapeurs d'acide sulfurique et d'eau, l'acide lui-même résultant de l'oxydation de SO_2 rejeté par les volcans ou par oxydation de composés soufrés émis par le milieu marin (OCS en particulier). La présence de cet aérosol permet l'hydrolyse du pentaoxyde de diazote N_2O_5 formé par réaction entre NO_2 et le radical NO_3 . N_2O_5 qui est une molécule relativement peu réactive dans la stratosphère (elle finit par se redécomposer en NO_2 et NO_3) joue le rôle de molécule réservoir pour les NO_x . Toutefois, en présence d'aérosols, l'hydrolyse se produit formant de l'acide nitrique qui reste piégé dans l'aérosol :



L'inclusion de cette réaction capitale dans les modèles, qui avait été ignorée lors des premières évaluations de l'effet d'une flotte de supersoniques sur la couche d'ozone, réduit très sensiblement leur impact lorsqu'elle est prise en compte.

En 1979, un satellite d'observation (SAM II) chargé d'étudier l'aérosol stratosphérique révèle, en plus de l'aérosol sulfaté habituel, la présence d'« aérosols » beaucoup plus massifs. Ceux-ci, jusqu'alors inconnus, semblent se développer particulièrement au-dessus de l'Antarctique, durant l'hiver austral. Un nom est alors attribué à ces aérosols : nuages polaires stratosphériques (polar stratospheric clouds ou PSC) qui vont jouer un rôle éminent dans la destruction de l'ozone polaire.

Le « trou » d'ozone et les PSC

Cette expression familière se réfère à des diminutions importantes des concentrations en ozone qui ont été observées pour la première fois au début des années 80 au-dessus du continent antarctique, à la fin de l'hiver austral. Cette destruction massive qui touche surtout les couches entre 10 et 20 km d'altitude où se trouve en temps normal le maximum d'ozone (figure 2), peut atteindre 95 % de la quantité totale d'ozone. L'endroit de cette découverte était assez surprenant, et on se serait davantage attendu à ces destructions à des latitudes plus moyennes. Ce phénomène, que les modèles de l'époque basés uniquement sur les réactions chimiques en phase gazeuse ne pouvaient en aucun cas expliquer, a été le point de départ d'une intense activité scientifique, dont les résultats soulignent encore une fois l'importance des réactions hétérogènes dans la stratosphère.

En comparant les pressions des vapeurs d'eau et d'acide nitrique dans la stratosphère polaire au diagramme de phase liquide-vapeur du système $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ à basse température (190-195 K), Crutzen et Arnold (1987) ont montré que ces conditions étaient compatibles avec la formation d'une solution de composition $\text{HNO}_3-(\text{H}_2\text{O})_3$ correspondant au trihydrate d'acide. Une fois formée, cette solution devenue célèbre sous le nom de NAT (nitric acid trihydrate) ou de PSC de type I gèle et procure les surfaces nécessaires aux réactions chimiques hétérogènes. Si la température se refroidit encore un peu (188-190 K), la formation de glace pure peut se produire, conduisant à des PSC dits de type II. La situation réelle est bien sûr un peu plus compliquée et, par

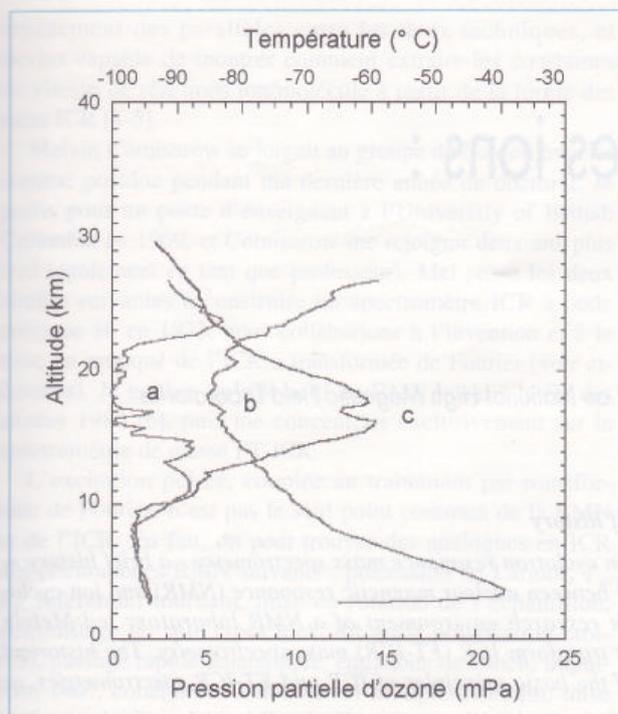
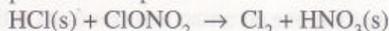


Figure 2 - Distribution verticale de l'ozone (courbe a) et de la température (courbe b) au-dessus de l'Antarctique le 1^{er} octobre 1999. Pour comparaison, la courbe c montre la concentration d'ozone avant la formation du « trou » (28 juillet 1999).

exemple, les PSC de type I ont eux-mêmes été divisés en deux sous-groupes. Le mode de formation et la détermination exacte de la composition de ces particules fait toujours l'objet d'intenses observations scientifiques.

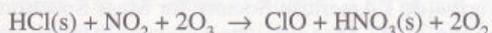
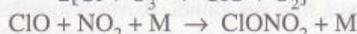
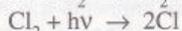
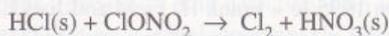
Une fois ces PSC formés, toute une chimie hétérogène particulièrement efficace va pouvoir se développer, dont la première étape est l'adsorption de HCl par les surfaces ainsi créées.

Cette étape est suivie par :



Cette réaction produit Cl_2 qui, rapidement photolysable, produit des atomes de chlore. L'acide nitrique lui, reste dans la glace et de cette manière contribue également à la destruction de l'ozone en soustrayant des NO_x du système qui pourraient autrement réagir avec ClO pour former la molécule réservoir ClONO_2 rendant le chlore de cette molécule temporairement « inactif ».

La réaction globale peut se schématiser de la façon suivante :



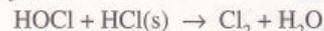
D'autres réactions peuvent également se produire en présence de « surfaces » :



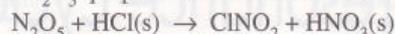
produisant HOCl qui, par photolyse, va produire des atomes de chlore :



HOCl peut également réagir avec les surfaces en produisant du chlore moléculaire susceptible lui aussi de se dissocier par photolyse :



sans oublier N_2O_5 qui peut convertir HCl en chlore actif :



car le chlorure de nitrile ClONO_2 lui-même est aisément photolysable, produisant à nouveau des atomes de chlore.

Toutes ces réactions hétérogènes conduisent donc au relargage dans la phase gazeuse d'un excès d'espèces Cl/ClO particulièrement actives vis-à-vis de la destruction de l'ozone stratosphérique (cf. le paragraphe : la chimie de l'ozone stratosphérique). La formation du « trou » d'ozone est donc la résultante de deux conditions : des températures très basses, plus basses qu'une température seuil d'environ 195 K permettant aux transitions de phase de se produire et de former les PSC, et des radiations solaires suffisantes pour initier la photochimie. L'Antarctique bénéficie d'un climat tout à fait favorable à la formation des PSC. En hiver, des vents violents tournent avec une grande régularité autour de ce continent en formant un « vortex » ou tourbillon qui isole les masses d'air qui peuvent alors atteindre des températures très basses, de l'ordre de 183 K. Ces températures sont tout à fait favorables à la formation de nuages polaires stratosphériques stables. Au-dessus du pôle Sud, la destruction massive d'ozone n'intervient donc qu'au début du mois d'octobre, quand la lumière solaire réapparaît après 6 mois de nuit permanente. Tout s'enchaîne alors rapidement et la concentration en ozone stratosphérique peut baisser de 2 % par jour. En particulier, la perte peut atteindre plus de 95 % à des altitudes comprises entre 16 et 21 km. Quelques semaines plus tard, des masses d'air chaud remontant en force des tropiques viennent mettre fin à ce cycle destructeur et le « trou » d'ozone se dilue aux latitudes moyennes.

La situation est pour le moment moins dramatique dans le vortex arctique au-dessus du pôle Nord où la réduction cumulée d'ozone a varié entre 5 % et 32 % durant les sept derniers hivers. Les situations météorologiques hivernales des deux régions polaires sont en effet très différentes. La présence de la Scandinavie perturbe le développement du vortex polaire au-dessus de l'Arctique, ce qui conduit à des températures hivernales moyennes moins basses (10 K plus élevées en moyenne). Les destructions d'ozone y sont donc moins massives. Toutefois, durant l'hiver 1999-2000, des destructions importantes d'ozone ont été observées, très certainement liées au fait que les hivers arctiques ont actuellement tendance à se refroidir.

Enfin, il semble nécessaire de rappeler que la formation du « trou » d'ozone n'est qu'un exemple choisi pour illustrer l'importance des réactions hétérogènes. Beaucoup d'autres processus se manifestent qui influencent la chimie atmosphérique, surtout dans nos régions tempérées. On pourrait en particulier citer le rôle des nuages dans le transport et la redistribution des composés minoritaires. En effet, la phase liquide constitue souvent un puits pour les espèces solubles (HCHO , H_2O_2 , radicaux OH, HO_2 par exemple). En conséquence, des réactions importantes en phase gazeuse peuvent être modifiées, voire inhibées en présence de phase liquide.