

La réactivité chimique de l'atmosphère

Gilles Poulet* professeur

Le rayonnement solaire et la photodissociation des gaz traces

On peut considérer l'atmosphère terrestre comme un gigantesque réacteur dans lequel l'énergie solaire va non seulement gouverner les processus dynamiques, mais également initier de multiples transformations chimiques, dites photochimiques. Si l'intensité totale moyenne du rayonnement solaire arrivant à l'extérieur de l'atmosphère est relativement constante (bien que des fluctuations existent), c'est le flux solaire qui est utilisé dans les calculs photochimiques.

Ce flux varie avec l'altitude et la longueur d'onde. Arrivant aux confins de l'atmosphère, le flux solaire correspond approximativement à l'émission d'un corps noir à une température d'environ 6 000 K. L'absorption ou la diffusion des photons solaires par les constituants atmosphériques modifie la distribution spectrale de ce flux. Ainsi, en traversant l'atmosphère, le flux solaire est atténué par la présence de l'oxygène, de l'ozone, de la vapeur d'eau, etc. qui absorbent les photons solaires dans différentes régions spectrales. Le flux est également atténué par la diffusion, en particulier celle due à la présence de l'aérosol atmosphérique. Et c'est ainsi que, dans la basse atmosphère, seul le rayonnement de longueur d'onde supérieure à environ 300 nm parviendra et sera « actif » pour produire des réactions photochimiques : on parle de « flux actinique ».

Ce flux actinique dépend évidemment de l'angle zénithal (inclinaison solaire par rapport à la verticale), ainsi que du pouvoir réfléchissant de la surface terrestre, appelé albédo, dont la grandeur dépend du type de surface (océans, sols nus ou couverts, etc.) et dont la valeur moyenne globale est de 0,30.

Finalement, on peut calculer la distribution spectrale de ce flux actinique, pour différentes altitudes, comme l'illustre la figure 1. Cette distribution du flux solaire permet d'expliquer toutes les réactions chimiques intervenant dans les différentes couches de l'atmosphère. Ainsi, la forte absorption du rayonnement solaire est essentiellement due à l'oxygène et à l'ozone (par O_2 pour des longueurs d'onde inférieures à 200 nm et par O_3 pour celles inférieures à 300 nm), ce qui a les conséquences suivantes :

1) aux basses altitudes, le rayonnement ultraviolet est totalement filtré par l'ozone et seuls les photons de faible

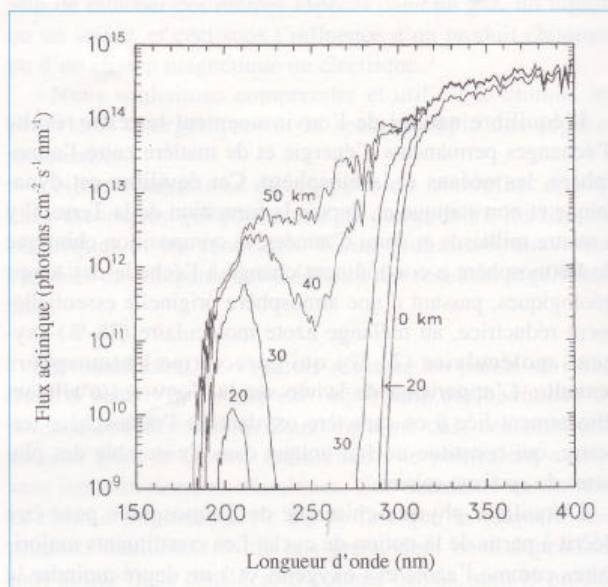


Figure 1 - Distribution spectrale du flux solaire lors de sa pénétration dans l'atmosphère (de 50 km à 0 km d'altitude).

énergie ($\lambda > 300$ nm) pourront initier des réactions chimiques dans la troposphère, telles celles qui conduisent à la production d'ozone lors des « pics » de pollution urbaine ;

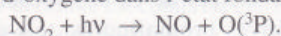
2) dans la stratosphère, un certain fléchissement autour de 200 nm de l'absorption par l'oxygène et l'ozone entraîne la pénétration de photons de forte énergie jusqu'à 20 km d'altitude, ce qui va provoquer toute la chimie de l'ozone stratosphérique, et en particulier sa destruction par les composés d'origine anthropique.

Les principaux mécanismes chimiques atmosphériques présentés plus loin résultent de la photodissociation (ou photolyse) d'un certain nombre de molécules, relativement peu nombreuses par rapport à la multitude des gaz traces présents dans l'atmosphère. Ces molécules « photo-actives » possèdent des spectres d'absorption caractéristiques à partir desquels on peut calculer la vitesse de la réaction de photolyse. Par exemple, pour la molécule d'ozone (dont le maximum d'absorption est autour de 250 nm, dans le domaine dit « des bandes de Hartley »), la réaction de photolyse : $O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2(^1\Delta_g)$ produit des espèces dont la notation spectroscopique indique qu'elles sont dans des états excités. La vitesse de cette réaction s'exprime simplement : $-d[O_3]/dt = j [O_3]$, où le coefficient de photodissociation j , exprimé en s^{-1} , peut être calculé par l'intégration suivante : $j = \sum \sigma(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot I(\lambda) \delta\lambda$.

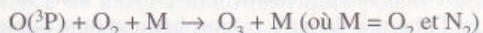
* Université d'Orléans, LPCE CNRS, 3A, avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2. Tél. : 02.38.25.52.62. Fax : 02.38.49.46.72.
E-mail : poulet@cnrs-orleans.fr

Dans cette expression, $\sigma(\lambda)$ est la section efficace d'absorption de la molécule d'ozone (connue expérimentalement), $\Phi(\lambda)$ est appelé le rendement quantique de photodissociation (nombre de molécules dissociées par photon absorbé) et $I(\lambda)$ est l'intensité du flux actinique à l'altitude considérée. Pour O_3 , la valeur du rendement quantique, voisine de 1 jusqu'à 290 nm, chute à une valeur nulle aux plus grandes longueurs d'ondes. Toutefois, des expériences récentes en laboratoire ont montré que cette valeur n'était pas complètement nulle au-delà de 290 nm, c'est-à-dire que la dissociation de O_3 produisant des atomes d'oxygène excités n'est pas négligeable dans ce domaine spectral, ce qui a un impact significatif sur la photochimie de la basse atmosphère.

Une autre molécule atmosphérique photochimiquement active est le dioxyde d'azote dont la photodissociation produit des atomes d'oxygène dans l'état fondamental :



Ce processus, très important pour la chimie atmosphérique, est très efficace au-delà de 300 nm (donc dans la troposphère) et jusqu'à 400 nm (longueur d'onde au-delà de laquelle le rendement quantique de cette réaction devient nul). La formation de l'oxygène atomique $O(^3P)$ est instantanément suivie dans l'atmosphère de la réaction trimoléculaire :



C'est pourquoi, en milieu pollué où sont présentes de fortes concentrations d'oxydes d'azote, la photodissociation de NO_2 sera la source d'ozone. Ceci est développé plus loin.

Le formaldéhyde ($HCHO$) et l'acide nitreux ($HONO$) sont deux autres molécules qui se photodissocient dans la troposphère, la première possédant deux voies réactionnelles :

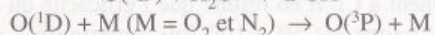
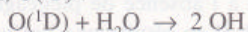


et l'autre pouvant être une source additionnelle de OH :



Enfin, dans la stratosphère, donc dans la région spectrale voisine de 200 nm, d'autres molécules peuvent subir des réactions de photodissociation, comme les molécules de chlorofluorocarbures, ce qui produira des atomes de chlore initiant la destruction de l'ozone (décrite plus loin).

La conséquence commune de toutes ces réactions photochimiques est la production de fragments moléculaires, atomes ou radicaux libres, espèces éminemment réactives et responsables de toute la chimie atmosphérique. L'espèce clé de cette chimie est le radical libre OH, qui est majoritairement produit à la suite de la réaction de photolyse de l'ozone. En effet, les atomes d'oxygène excités, $O(^1D)$, vont instantanément réagir avec des molécules de vapeur d'eau atmosphérique pour produire des radicaux OH. En fait, cette réaction est en compétition avec un processus de désexcitation ramenant une fraction des atomes d'oxygène excités à l'état fondamental, $O(^3P)$:

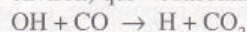


Les radicaux OH ainsi formés réagissent très rapidement avec d'autres molécules, ce qui confère à ces radicaux des concentrations dans l'atmosphère excessivement faibles (des fractions de ppt ou de 10^{-12}), concentrations que l'on peut facilement estimer par application du principe de l'état quasi

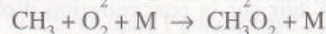
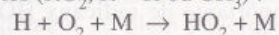
stationnaire, classique en cinétique chimique. Par ailleurs, nombre de mécanismes chimiques dans l'atmosphère, engendrés par les réactions de ces radicaux libres, seront de nature cyclique : en effet, agissant en catalyseurs de ces mécanismes en chaînes, les radicaux sont régénérés dans des étapes de propagation avant d'être piégés, par une étape de terminaison de chaîne, sous forme de molécules plus ou moins stables, appelées réservoirs. C'est pourquoi les espèces chimiques atmosphériques sont habituellement réparties, à l'intérieur de chaque famille, entre espèces actives et espèces réservoirs. Ces réservoirs sont définitifs si la molécule stable est éliminée de l'atmosphère (par exemple, par dissolution dans une gouttelette d'eau), ou temporaires si la molécule relargue, au bout d'un certain temps, le radical libre. Des exemples de cycles catalytiques sont donnés plus loin.

L'oxydation dans la troposphère « naturelle »

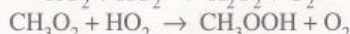
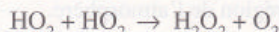
Les radicaux OH, dont on vient de voir le mode de production atmosphérique, vont réagir dans la troposphère non polluée, c'est-à-dire loin des sources d'émissions anthropiques, avec des espèces traces atmosphériques. Ce sont essentiellement les réactions avec CO et CH_4 (respectivement à 75 et 25 % environ) qui « consommeront » OH :



Ces étapes constituent par ailleurs l'initiation de l'oxydation du monoxyde de carbone et du méthane, dont le mécanisme se poursuit en produisant d'autres radicaux libres, les radicaux peroxy (RO_2 , $R = H$ ou CH_3) :



En atmosphère « propre », ces nouveaux radicaux vont réagir entre eux pour produire des espèces moléculaires plus stables :



Les radicaux HO_x ($HO_x = OH + HO_2$) peuvent également être interconvertis par la réaction :



Ainsi, en présence du flux solaire, la concentration diurne à l'état stationnaire des radicaux OH en troposphère non polluée peut être calculée à partir des concentrations des gaz traces moléculaires ci-dessus et des paramètres cinétiques des réactions concernées. La valeur obtenue par ce simple calcul, $[OH] \approx 1 \times 10^6$ molécule cm^{-3} , a été vérifiée par des mesures directes actuellement possibles des radicaux OH dans la troposphère (par des techniques d'absorption ou de fluorescence, par exemple).

Puisque les radicaux OH sont très réactifs, ils vont également initier l'oxydation de la majorité des composés organiques volatils (COV) présents dans l'atmosphère. La connaissance de la constante de vitesse (k) de la réaction initiale : $OH + COV \rightarrow$ produits, permet de déterminer la durée de vie atmosphérique de ces COV : $\tau = 1/k \times [OH]$. Ces durées de vie varient de quelques heures (pour l' α -pinène, émis par la végétation) à quelques années (environ 10 pour

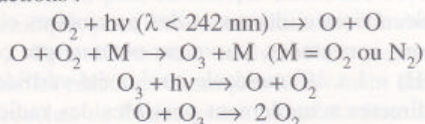
le méthane). Une telle variation est directement liée à la variation de la réactivité chimique des COV vis-à-vis de OH, elle-même dépendant de la structure moléculaire des COV : ainsi la réaction d'abstraction par OH d'un atome d'hydrogène des molécules d'hydrocarbures saturés sera lente, alors que l'addition de OH sur un COV possédant une double liaison ou un noyau aromatique sera rapide.

La teneur moyenne en radicaux HO_x de la troposphère dépend donc du flux radiatif solaire (par la photolyse de O_3) et du contenu de la troposphère en CH_4 , CO et autres COV. La répartition du méthane, du fait de sa grande durée de vie, est homogène dans l'atmosphère : il n'y a pas de disparité entre les deux hémisphères. Le contenu actuel de l'atmosphère en méthane est de 1,7 ppm, alors qu'il était de 0,7 ppm avant l'ère industrielle. Cette accumulation (de 1% en moyenne par an) résulte des sources anthropiques croissantes (par les ruminants, par les rizières, par les feux de biomasse, etc.). Pour le monoxyde de carbone et un grand nombre de COV aux durées de vie chimiques plus courtes, il n'y a pas d'homogénéisation par la dynamique des masses d'air atmosphérique. Ainsi CO, qui possède également une large part d'émissions d'origine anthropique, sera plus abondant dans l'hémisphère nord que dans l'hémisphère sud (typiquement d'un facteur 2).

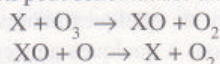
Si CH_4 et CO régulent globalement la teneur atmosphérique en radicaux OH, d'autres sources ont été récemment suggérées dans la haute troposphère, en particulier aux latitudes tropicales où la convection rapide peut introduire des COV à relativement courtes durées de vie. Ainsi, des teneurs inattendues en COV oxygénés (tels que l'acétone) ont été mesurées dans cette haute troposphère où les processus photochimiques subis par ces composés conduisent à une source additionnelle importante de radicaux HO_x . Ceci a pour conséquence d'agir sur la concentration d'ozone dans la haute troposphère. Or, les calculs de transfert radiatif, appliqués à l'évaluation du rôle de l'ozone comme gaz à effet de serre, montrent une très grande sensibilité à la concentration de O_3 dans cette région de l'atmosphère.

La chimie de l'ozone stratosphérique

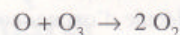
Dans la plus haute atmosphère (stratosphère), l'ozone joue également un rôle primordial. Sa concentration stationnaire résulte de la photodissociation de l'oxygène et de trois autres réactions :



La couche d'ozone résulte donc d'un équilibre entre ses réactions de formation et de disparition. A partir de ce mécanisme (cycle de Chapman proposé en 1930) et utilisé dans les modèles prenant en compte la chimie et le transport, les concentrations calculées pour l'ozone sont supérieures aux valeurs mesurées. D'autres processus de disparition de l'ozone doivent donc être considérés. Ce sont des cycles catalytiques que l'on peut schématiser ainsi :

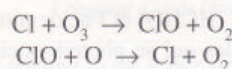


Bilan :

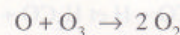


Les espèces actives X et XO, qui sont les catalyseurs de ces cycles, sont essentiellement OH (et HO_2), NO (et NO_2), Cl et Br (et ClO et BrO). Les précurseurs de ces espèces X et XO sont majoritairement transportés dans la stratosphère à partir de la troposphère. Pour OH, la source est essentiellement la réaction de $\text{O}(^1\text{D})$ avec la vapeur d'eau, bien que celle-ci soit présente à des teneurs très faibles dans la stratosphère, milieu extrêmement déshydraté (on admet que la moitié de la teneur en eau de la stratosphère provient indirectement de l'oxydation du méthane). Pour les NO_x , c'est le protoxyde d'azote N_2O qui, par réaction avec $\text{O}(^1\text{D})$, est la source majeure de NO.

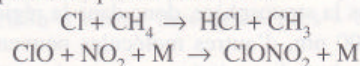
Enfin, pour les espèces halogénées, ce sont les dérivés chlorés et chlorofluorés du méthane, CH_3Cl , CCl_4 , CF_2Cl_2 et CFCl_3 qui seront sources de Cl et le bromure de méthyle CH_3Br et les dérivés bromofluorés, tels que CF_3Br , qui seront sources de Br. Pour chaque cycle, les espèces vont se répartir entre leurs formes actives et leurs réservoirs. A titre d'exemple, considérons le cycle des halogènes. Les atomes Cl sont donc produits dans la stratosphère par photodissociation autour de 200 nm des espèces sources principales (voir le début de l'article), CCl_4 et les CFC : CF_2Cl_2 et CFCl_3 , qui sont intégralement transportées dans la stratosphère en l'absence de puits troposphérique (une faible fraction de CH_3Cl atteint la stratosphère du fait de sa réaction avec OH dans la troposphère). Le cycle suivant prend alors place :



Bilan :



Les principales espèces réservoirs de Cl et ClO sont HCl et ClONO_2 produites par les réactions :

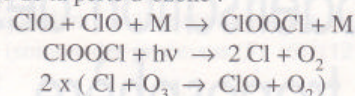


A côté du chlore, du brome actif est également produit sous forme d'atomes de brome par la photodissociation de CF_3Br et d'autres dérivés bromofluorés, ainsi que par l'oxydation de CH_3Br initiée par le radical OH. Les dérivés bromofluorés (Halons) utilisés comme agents extincteurs sont intégralement transportés dans la stratosphère tandis que CH_3Br ne l'est que partiellement. Ce dernier composé possède des sources anthropiques, étant utilisé comme agent de fumigation des sols. Les espèces Br et BrO, ainsi produites dans la stratosphère, vont catalyser des cycles de destruction de l'ozone semblables à ceux du chlore. Toutefois, bien que le brome et le chlore appartiennent à la même famille chimique, leur réactivité est différente et les cycles initiés par Br seront beaucoup plus longs que ceux du chlore. Ceci est principalement dû à l'absence de piégeage de Br par CH_4 , contrairement à Cl. Il en résulte que l'efficacité du brome à détruire l'ozone est 50 à 100 fois supérieure à celle du chlore, par unité moléculaire. Heureusement, le contenu en brome de la stratosphère est notablement plus faible que celui en chlore (actuellement, la charge en brome de la stratosphère est d'environ 15 pptv (ou $15 \text{ mm}^3/\text{m}^3$), celle en chlore de 3,5 ppbv (ou $3,5 \text{ cm}^3/\text{m}^3$)).

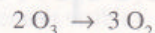
Des cycles catalytiques similaires existent dans la stratosphère pour les autres espèces HO_x et NO_x . Des cycles mixtes sont également à considérer, où interviennent à la fois des espèces de deux familles (par exemple celle des ClO_x et celle des NO_x). Ainsi, en prenant en compte tous les cycles catalytiques ainsi que les concentrations mesurées des espèces sources de X et XO, on reconstitue correctement les profils verticaux de l'ozone stratosphérique. L'importance relative de chacun des cycles initiés par les différentes espèces est fonction de l'altitude. Mais ce sont les cycles catalysés par les halogènes qui ont principalement conduit à la diminution de la couche d'ozone, du fait de l'accroissement de la concentration atmosphérique des précurseurs. Cette chimie simplifiée est celle qui se produit dans la stratosphère dite globale dont on sait que la teneur en ozone a diminué significativement depuis que la charge en chlore a augmenté. Ainsi, la diminution d'ozone par décennie est comprise entre 2 et 6 %, suivant les bandes de latitudes considérées.

Des disparitions d'ozone plus marquées se produisent dans la stratosphère polaire qui est le siège des fameux « trous d'ozone », observés d'abord dans l'Antarctique, depuis une vingtaine d'années. Ces phénomènes n'ont pu être interprétés par la simple prise en compte de la chimie radicalaire en phase gazeuse résumée ci-dessus. En effet, l'existence de nuages stratosphériques polaires provoque une chimie hétérogène qui aura pour conséquence, entre autres, de modifier la nature des réservoirs des composés chlorés. Ceci est détaillé plus loin. Il en résulte une photochimie particulière qui, lors du printemps polaire, va provoquer une augmentation spectaculaire de la concentration des radicaux ClO. Et une destruction massive de l'ozone va alors se produire, jusqu'à une disparition totale à certaines altitudes. Là encore, ce sont des mécanismes cycliques en phase gazeuse initiés par les radicaux ClO (et différents de ceux décrits plus haut) qui vont prendre place. Il s'agit d'une

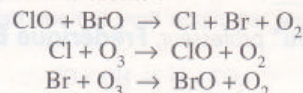
part du cycle suivant (dit du dimère de ClO) qui explique environ 70 % de la perte d'ozone :



Bilan :



La part restante de la perte d'ozone provient du cycle couplant le chlore et le brome :



Bilan :



Conclusion

On constate donc que les transformations chimiques se produisant dans n'importe quelle partie de l'atmosphère mettent systématiquement en jeu des radicaux libres, catalyseurs de multiples cycles conduisant, par exemple, à l'oxydation des COV dans la troposphère ou à la destruction de l'ozone dans la stratosphère. Le rayonnement solaire est à l'origine de la production de ces radicaux. Pour mieux comprendre cette photochimie, il faut d'une part étudier la réactivité de ces radicaux (en particulier ceux provenant des molécules plus complexes présentes dans la troposphère, comme les COV oxygénés ou aromatiques) et, d'autre part, mesurer plus systématiquement leurs concentrations atmosphériques. Ceci est possible grâce aux études en laboratoire (couplées à des calculs de chimie théorique) et aux mesures *in situ* - actuellement en plein développement - de ces espèces dont la teneur dans l'atmosphère est extrêmement faible.

SANOFI-SYNTHELABO

www.sanofi-synthelabo.fr