

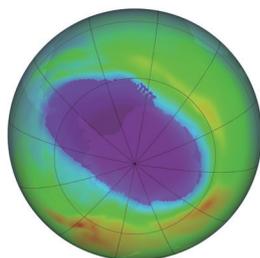
La découverte de l'ozone atmosphérique

Une histoire marseillaise...

Maurice Santelli

Résumé	Cet article relate la découverte de la couche d'ozone en 1913 par Charles Fabry et Henri Buisson à la Faculté des sciences de Marseille. Fabry prédit de plus que cette couche d'ozone devait être dans la troposphère. En complément, quelques données modernes expliquent la génération d'ozone qui est un gaz à effet de serre.
Mots-clés	Histoire, ozone, couche d'ozone, pollution.
Abstract	The ozone layer discovery: a Marseilles story... The ozone layer discovery occurred at the Faculty of sciences of Marseilles in 1913 by Charles Fabry and Henri Buisson. Moreover, Fabry predicted that this ozone layer was present in the troposphere. A short comment concerning the ozone generation as a greenhouse gas is given.
Keywords	History, ozone, ozone layer, pollution.

Depuis les années 1970, la disparition partielle en Antarctique de l'ozone de la stratosphère souligne les effets de la pollution chimique. La mise en évidence de cette couche d'ozone a été une aventure scientifique qui s'est concrétisée en grande partie à la Faculté des sciences de Marseille au début du siècle dernier.



En 1879, Alfred Cornu, professeur à l'École Polytechnique, montrait que la lumière solaire ne comporte pas de rayonnement ultraviolet (le spectre solaire est limité au-dessous de 3 000 Å) [1]. Il en déduisit que l'absence de la lumière ultraviolette était due à son absorption par l'atmosphère

terrestre. Afin de le prouver, il fit des mesures en altitude à 2 570 m dans le massif du mont Rose (Suisse), mais il constata que les résultats étaient comparables à ceux observés à Paris [2]. Parallèlement, en 1881, le physicien anglais Hartley mettait en évidence l'existence d'une forte bande d'absorption de l'ozone dans l'ultraviolet (raie Hartley à 2 536 Å [3]). Cette observation le conduisit à émettre l'hypothèse que la limitation du spectre solaire était due à la présence d'ozone dans l'atmosphère. Mais il fallut attendre 1913 pour que cette hypothèse soit démontrée par des mesures physiques effectuées par Charles Fabry⁽¹⁾ et Henri Buisson à la Faculté des sciences de Marseille [4]. Ils observèrent que l'ozone est particulièrement opaque au rayonnement ultraviolet : vers 2 550 Å, « à égalité de masse, l'ozone est plus absorbant que les métaux dans le spectre visible », et « une couche de gaz de seulement 25 µm d'épaisseur réduit l'intensité de moitié. » Pour la radiation solaire à 3 000 Å, la proportion de lumière transmise est de l'ordre du centième. Ils calculèrent que la présence d'une couche de 5 mm d'ozone pur à la pression atmosphérique justifie cette absorption. Comme preuve supplémentaire, ils constatèrent que le spectre solaire était similaire à celui de l'arc au fer photographié à travers une couche de 5 mm d'épaisseur d'ozone pur [5]. Autre illustration, si la quantité d'ozone était uniformément répartie dans l'atmosphère, la proportion en volume serait de 0,6 mL par m³

d'air. Ils émirent alors l'hypothèse (en 1913 !) que « l'ozone existe seulement dans la très haute atmosphère, où il serait produit par la partie extrême du rayonnement ultraviolet solaire, qui, étant fortement absorbée par l'oxygène, ne peut agir que sur les premières couches de l'atmosphère. » Cette idée a été confirmée en 1918 par Lord Rayleigh⁽²⁾, qui montra qu'à basse altitude, l'atmosphère était transparente à la lumière ultraviolette. Pour cela, il analysa la lumière émise par une lampe à vapeurs de mercure en quartz et située à 6,4 km de l'analyseur [6].

Les travaux de Fabry et Buisson ont été reconnus aux États-Unis dès 1914 [7] : « *Recently, Fabry and Buisson have measured the absorption coefficient α , [...] over the region between wave-lengths 3,500 and 2,200 and have applied their results to explain the form of the empirical relation of Cornu [...] Fabry showed that an expression of the same form as the empirical equation of Cornu results. In fact, not only is the form the same but the numerical constants are nearly identical.* » De même, une bibliographie sur l'ozone atmosphérique publiée en 1981 rend hommage à leurs travaux de pionniers : « *It is now almost 100 years since the discovery of the strong UV-absorption of ozone suggested that this gas was responsible for the cutoff of the solar spectrum near 300 nm, and some 60 years have passed since Fabry and Buisson proved this beyond doubt and provided at the same time a convenient method for measuring the total ozone content overhead -thus really getting research on atmospheric ozone started (after some scattered preceding efforts).* » [8].

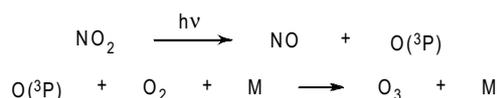
Après un arrêt dû à la Grande Guerre, l'étude de l'absorption de l'atmosphère terrestre s'est poursuivie à la Faculté de Marseille. En 1930, H. Buisson, C. Jausseran et P. Rouard⁽³⁾ mesurèrent la transparence de la basse atmosphère sur une distance de 2,5 km dans la vallée particulièrement sèche de l'Ouvèze (Vaucluse) et calculèrent la densité optique d'une

couche de 1 km d'air en fonction de la longueur d'onde de 5 780 à 2 482 Å. Ils constatèrent que l'absorption très faible s'accroît régulièrement à partir de 2 550 Å (mais sans la présence d'un maximum), et ils l'attribuèrent au commencement de la grande bande de l'oxygène [9]. À partir de ces données, Fabry et Buisson ont montré qu'à une absorption uniforme s'ajoute celle que produirait une couche d'ozone de 0,022 mm par kilomètre d'air [10].

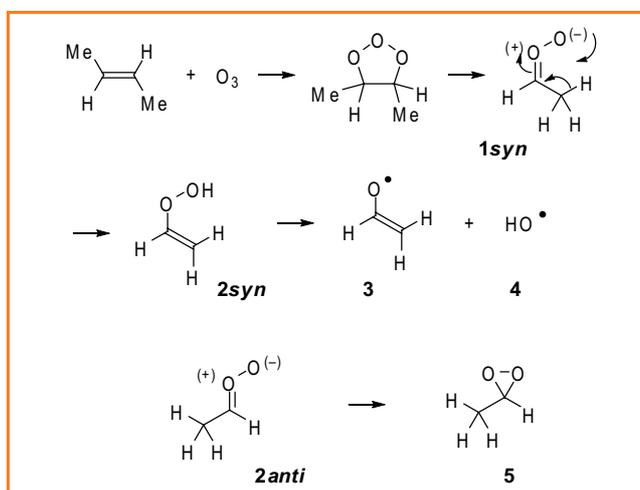
Ce bref rappel historique peut être complété par les données modernes qui indiquent que dans une troposphère normale, l'ozone est présent avec une concentration de 10 à 40 ppb (40 ppb ~ 1×10^8 molécules par mL sous 1 atm et à 20 °C) qui augmente avec l'altitude pour atteindre entre 30 et 100 ppb dans la stratosphère, à une altitude de 10 km suivant la saison et la latitude.

L'ozone de la haute atmosphère est produit par la recombinaison entre une molécule de dioxygène et un atome d'oxygène [11] avec l'aide d'un troisième corps qui peut être un atome ou une molécule. Mais cette recombinaison présente un très fort effet isotopique, de l'ordre de 50 %, en faveur des isotopes lourds de l'atome oxygène. De ce fait, l'ozone est enrichi en isotopes lourds par rapport au dioxygène [12].

L'ozone issu de la pollution proviendrait de la décomposition photochimique de NO₂, selon (M étant une molécule quelconque) [13] :



Par ailleurs, l'atmosphère contient des hydrocarbures éthyléniques faisant partie des composés organiques volatils (COV). Ainsi, l'isoprène, qui provient en particulier du métabolisme des arbres à feuilles caduques, peut être présent à la concentration de ~ 500 ppb dans les forêts durant les mois d'été [14]. Ces hydrocarbures éthyléniques réagissent en phase gazeuse avec l'ozone (chimie de l'atmosphère), le carbonyle-oxyde formé **1** est très activé (en phase condensée, il se désactive par chocs thermiques avec les molécules de solvant). Suivant sa géométrie, il va évoluer pour conduire à des espèces très réactives [15]. L'isomère **1syn**, à la suite d'un transfert intramoléculaire d'hydrogène, conduit à un hydroperoxyde **2** qui est dans un état excité (son excès d'énergie serait de l'ordre de 10-12 kcal/mole). Il se décompose spontanément en radical acyle **3** et radical hydroxyle **4** [16], tandis que l'isomère **1anti** se cycliserait en dioxirane **5** [17].



La formation du radical hydroxyle la nuit à partir d'ozone et d'hydrocarbures éthyléniques est ainsi expliquée. Le rendement en radical hydroxyle est bien dépendant du nombre d'atomes d'hydrogène disponibles en α de l'oxyde de carbonyle. Le radical hydroxyle, très réactif, contribue à la pollution en oxydant les autres polluants comme NO_x, SO₂ et les hydrocarbures. L'isomère **1anti** pourrait conduire également à la formation du radical hydroxyle **4** par isomérisation du dioxirane **5** et fragmentation [18].

Ainsi, l'existence de la couche du « bon » ozone était confirmée il y a presque un siècle, et c'est malheureusement le progrès technique qui a donné naissance au « mauvais » ozone qui est le résultat de l'activité anthropique.

Notes et références

- (1) Charles Fabry (Marseille, 1867-Paris, 1945) a été professeur à la Faculté des sciences de Marseille de 1894 à 1921. Membre du laboratoire d'Alfred Pérot auquel il succéda en 1904, il a participé à la création de l'interféromètre de Pérot-Fabry. Il vint ensuite à Paris comme titulaire de la chaire de physique à la Faculté des sciences.
- (2) Robert John Strutt, 4^e Baron Rayleigh, était le fils de Lord Rayleigh, prix Nobel en 1904.
- (3) Le professeur Pierre Rouard sera doyen de la Faculté des sciences de 1958 à 1968 et élu à l'Académie des sciences en 1971 ; voir Aillaud G., Georgelin Y., Tachoire H., *Marseille, 2 600 ans de découvertes scientifiques*, publication de l'Université de Provence, 2002.
- [1] Cornu A., Sur la limite ultra-violette du spectre solaire, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1879**, *88*, p. 1101.
- [2] Cornu A., Observation de la limite ultra-violette du spectre solaire à diverses altitudes, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1879**, *89*, p. 808 ; Cornu A., Sur la limite ultra-violette du spectre solaire, d'après des clichés obtenus par le Dr O. Simony au sommet du pic de Ténériffe, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1890**, *111*, p. 941.
- [3] Hartley W.N., On the absorption spectrum of ozone, *J. Chem. Soc.*, **1881**, *39*, p. 57 et On the absorption of solar rays by atmospheric ozone, *J. Chem. Soc.*, **1881**, *39*, p. 111.
- [4] Fabry C., Buisson H., Sur l'absorption de l'ultra-violet par l'ozone et l'extrémité du spectre solaire, *C.R. Acad. Sci.*, **1913**, *156*, p. 782.
- [5] Fabry C., Buisson H., L'absorption de l'ultra-violet par l'ozone et la limite du spectre solaire, *J. de Physique*, **1913**, *série 5, t. III*, p. 196.
- [6] Strutt R.J., Ultra-violet transparency of the lower atmosphere and its relative poverty in ozone, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1918**, *94*, p. 260.
- [7] Lyman T., The absorption of the atmosphere for ultraviolet light, *Monthly Weather Review*, **1914**, *42*, p. 487.
- [8] Düttsch H.U., Ozone research-past-present-future, *Bulletin of the American Meteorological Society*, **1981**, *62(2)*, p. 213.
- [9] Buisson H., Jausseran C., Rouard P., Sur la transparence de la basse atmosphère, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1930**, *190*, p. 808.
- [10] Fabry C., Buisson H., Sur l'absorption des radiations dans la basse atmosphère et le dosage de l'ozone, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **1931**, *192*, p. 457.
- [11] Schinke R., Fleurat-Lesard P., The transition-state region of the O(³P)+O₂(³Σ_g⁻) potential energy surface, *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*, p. 5789.
- [12] Babikov D., Kendrick B.K., Walker R.B., Pack R.T., Fleurat-Lesard P., Schinke R., Metastable states of ozone calculated on an accurate potential energy surface, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *118*, p. 6298.
- [13] Atkinson R., Carter W.P.L., Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions, *Chem. Rev.*, **1984**, *84*, p. 437.
- [14] Gutbrod R., Kraka E., Schindler R.N., Cremer D., Kinetic and theoretical investigation of the gas-phase ozonolysis of isoprene: carbonyl oxides as an important source of OH radicals in the atmosphere, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, p. 7330.
- [15] Horie O., Moortgat G.K., Gas-phase ozonolysis of alkenes. Recent advances in mechanistic investigations, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, p. 387.
- [16] Kroll J.H., Clarke J.S., Donahue N.M., Anderson J.G., Demerjian K.L., Mechanism of HO_x formation in the gas-phase ozone-alkene reaction. 1. Direct pressure-dependent measurements of prompt OH yields, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, p. 1554 ; Kroll J.H., Sahay S.R., Anderson J.G., Demerjian K.L., Donahue N.M., Mechanism of HO_x formation in the gas-phase ozone-alkene reaction. 2. Prompt versus thermal dissociation of carbonyl oxides to form OH, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, p. 4446.
- [17] Adam W., Curci R., Edwards J.O., Dioxiranes: a new class of powerful oxidants, *Acc. Chem. Res.*, **1989**, *22*, p. 205.
- [18] Kroll J.H., Donahue N.M., Cee V.J., Demerjian K.L., Anderson J.G., Gas-phase ozonolysis of alkenes: formation of OH from anti carbonyl oxides, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 8518.



Maurice Santelli

est professeur à l'Université Paul Cézanne (Aix-Marseille 3) et membre du Laboratoire Chimie Provence (Aix-Marseille 1)*.

* Laboratoire Chimie Provence, associé au CNRS n° 6264, Faculté des Sciences de Saint-Jérôme, Avenue Escadrille Normandie-Niemen, F-13397 Marseille Cedex 20.
Courriel : m.santelli@univ-cezanne.fr