



Chimie de l'atmosphère

QU'EST-CE QUE L'ATMOSPHÈRE ?

L'atmosphère terrestre est l'enveloppe gazeuse qui entoure la Terre. Sa limite externe est la



distance (théorique) à laquelle les molécules de gaz atmosphérique cessent de subir l'attraction terrestre et les interactions de son champ magnétique. Elle se situe à environ 1 000 km au-dessus de la surface.

Bien que ses gaz soient continuellement brassés, l'atmosphère n'est pas homogène. Sa composition varie selon l'altitude, mais aussi selon les zones géographiques et au cours du temps. 99 % de sa masse se trouve au-dessous de 31 km d'altitude. On distingue couramment différentes couches. La troposphère, jusqu'à 15 km en moyenne, renferme des êtres vivants. Dans la stratosphère au dessus, on trouve la couche d'ozone. Enfin, à partir de 50 km, ce sont la mésosphère puis la thermosphère, où les molécules deviennent très rares.

L'atmosphère est constituée d'environ 78 % d'azote, 20,95 % d'oxygène et de 0,934 % d'argon. Ce sont les gaz majeurs. Mais l'air n'est jamais aussi « propre » : avant même l'existence de l'homme, l'atmosphère contenait d'autres composés. Ces gaz mineurs, dont la proportion varie avec l'altitude, sont principalement la vapeur d'eau (0 à 4 %), le dioxyde de carbone (0,035 %), le dioxyde de soufre et l'ozone (0,000012 %).

HISTOIRE DE L'ATMOSPHÈRE

Après la formation de la Terre il y a 4,6 milliards d'années, la température diminuant, l'eau s'est condensée pour former les océans dans lesquels de nombreux gaz se sont dissous. L'atmosphère, après l'apparition de l'eau liquide, était composée de diazote (N_2), peu soluble dans l'eau, et de composés mineurs comme le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4) et l'ammoniac (NH_3), mais ne contenait pas de dioxygène (O_2). Celui-ci n'a commencé à s'accumuler que vers -600 millions d'années, lorsque son taux de production s'est mis à

dépasser son taux de consommation par les réactions chimiques. L'apparition du dioxygène dans l'atmosphère est déterminante : ce gaz a permis de nouvelles réactions biochimiques. Notamment dans la stratosphère, où s'est peu à peu formée la couche d'ozone (O_3). Celle-ci, en absorbant le rayonnement ultraviolet (UV) solaire, a permis le développement de la vie. A son tour, la vie a alors eu un impact sur la composition de l'atmosphère, contrôlant notamment son taux de dioxyde de carbone (CO_2) responsable d'un effet de serre maintenant une température propice à la vie. Depuis peu, à l'échelle géologique, un autre phénomène s'en mêle : la



pollution due à l'homme et notamment l'altération de la couche d'ozone et l'effet de serre additionnel.

RÔLE POUR LA VIE

Sans atmosphère, pas de vie possible sur Terre : l'effet de serre naturel et la couche d'ozone sont des éléments déterminants des équilibres fondamentaux de la planète.

Sans effet de serre, la température moyenne sur Terre serait de -18 °C, contre 15 °C actuellement. Comment ce phénomène chauffe-t-il la Terre ? Lorsque le rayonnement solaire atteint l'atmosphère, une partie est renvoyée vers l'espace. Les rayons non réfléchis sont absorbés par l'atmosphère et la surface terrestre, ce qui apporte de la chaleur, que la Terre restitue à son tour à l'atmosphère sous forme de rayons infrarouges. Ce rayonnement est alors piégé par certains gaz, comme il le serait par les vitres d'une serre, ce qui réchauffe l'atmosphère. C'est l'effet de serre. Globalement ce sont surtout la vapeur d'eau à 55 %, le CO_2 à 39 %, et le méthane, à 2 % qui y contribuent.

De plus, sans atmosphère, pas de couche d'ozone. Située dans la stratosphère, celle-ci rassemble près de 90 % de la quantité d'ozone de l'atmosphère et a permis le développement de la vie. En effet, en absorbant le rayonnement solaire entre 240 et 320 nm, l'ozone filtre le flux ultraviolet susceptible de détruire les structures moléculaires des organismes vivants.

FORCES QUI LA RÉGULENT

Il n'y a pas une chimie de l'atmosphère : la stratosphère et la troposphère ont des chimies distinctes. De plus, ces chimies dépendent de plusieurs facteurs : • Grâce aux mouvements de l'atmosphère, des propriétés physiques ou chimiques varient d'un point à l'autre. Sans ce transport, qui « gère » les sources et les récepteurs (ou puits), la composition chimique de l'atmosphère tendrait vers des équilibres locaux. Ces mouvements sont gouvernés par trois forces principales : verticalement, la gravité (dirigée vers le « bas ») et la force de gradient de pression (vers le « haut »), et horizontalement la force de Coriolis. Les températures et pressions qui en résultent déterminent la vitesse des réactions chimiques.

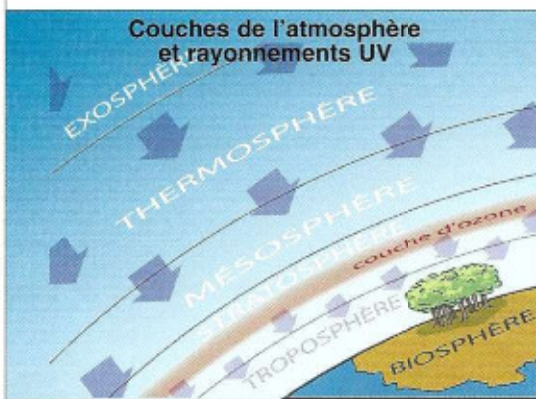
• Le rayonnement du soleil joue un rôle fondamental : il constitue la source initiale d'énergie pour de nombreux processus.

• Enfin, on ne peut parler de chimie de l'atmosphère sans évoquer les transformations chimiques qui s'y déroulent. L'atmosphère est un milieu oxydant et ces transformations conduisent à une oxydation progressive des éléments (du carbone en CO_2 , de l'hydrogène en H_2O , de l'azote en HNO_3 , du soufre en H_2SO_4). Ces processus impliquent des échelles de temps variables, de quelques fractions de seconde à plusieurs années.

CHIMIE STRATOSPHÉRIQUE, CHIMIE TROPOSPHÉRIQUE

Dans la stratosphère et au-dessus, les UV solaires arrivent en masse, pas encore filtrés par la couche d'ozone. Leur maximum de fréquence augmente donc. Ces rayons de l'ultraviolet lointain participent à la photochimie de l'ozone. Ils interfèrent avec les constituants atmosphériques en stimulant des réactions photochimiques qui seraient impossibles dans la basse atmosphère, où les rayons très énergétiques ne parviennent pratiquement pas. C'est surtout à cette altitude que l'on rencontre des réactions de photodissociation ou photolyse.

Dans la troposphère, plus bas, les UV sont plus faibles, la composition chimique varie beaucoup : il faut tenir compte des sources d'émission de surface, de la redistribution des espèces par les phénomènes météorologiques, de la présence d'eau et de particules fines qui



modifie la réactivité de l'atmosphère. Dans la troposphère, les réactions photochimiques sont à l'origine de la production de nombreux polluants secondaires, comme l'ozone O_3 .

RAYONNEMENT SOLAIRE ET RÉACTIONS

Le rayonnement du soleil joue un rôle fondamental : il constitue la



source initiale d'énergie pour de nombreuses réactions photochimiques. Le rayonnement est partagé en différents domaines en fonction des longueurs d'ondes : les UV (ultraviolets) de 10 à 400 nm, le visible de 400 à 760 nm, les IR (infrarouges) au-dessus de 760 nm. La photochimie étudie toute réaction s'accompagnant d'une absorption ou d'une émission de rayonnement électromagnétique : une telle réaction suppose un apport ou un dégagement d'énergie. Cette énergie est en partie au moins fournie ou dépensée par des photons. La lumière active par l'intermédiaire d'un photon (on parle de photo activation) un atome A qui devient alors excité. Cet état est très bref et lors du retour à l'état initial, il peut y avoir une émission sous forme de rayonnement, de chaleur ou une réaction chimique.

LA PHOTOLYSE DANS LA STRATOSPHÈRE

On appelle photolyse une réaction chimique dans laquelle un composé est décomposé par la lumière. Deux conditions doivent être remplies : d'une part les photons doivent être absorbés par les molécules, et

d'autre part ils doivent posséder suffisamment d'énergie pour rompre la liaison chimique ou pour pouvoir expulser un électron.

Plus une liaison chimique est forte, plus son énergie de dissociation est élevée et plus les longueurs d'ondes nécessaires pour couper les liaisons sont basses. La vitesse de photolyse dans l'atmosphère augmente avec l'altitude puisque plus on monte, plus il y a de rayons de faible longueur d'onde : les mêmes substances stables peuvent être détruites en altitude. C'est pourquoi ces réactions ont surtout lieu dans la stratosphère, où les UV sont peu filtrés.

Les molécules excitées par les photons peuvent s'isomériser, se dissocier, s'additionner... Suite à de telles réactions chimiques, des radicaux, atomes et molécules portant un électron libre, apparaissent.

Les deux plus importantes réactions photolytiques de la troposphère sont la dissociation de l'ozone en dioxygène et un atome d'oxygène excité. En présence d'eau, celui-ci donne deux radicaux hydroxyle OH. En second lieu la réaction de dissociation de NO_2 en NO et O, une réaction-clé dans la formation de l'ozone troposphérique. De plus, la photolyse est le processus par lequel les CFC (chlorofluorocarbones) sont brisés dans la stratosphère pour former des radicaux libres de chlore, destructeurs d'ozone.

LES RADICAUX OH DANS LA TROPOSPHÈRE

Dans la troposphère, où les rayons UV sont moins puissants, la destruction de composés a rarement lieu par photolyse. Ce sont majoritairement les radicaux OH qui déclenchent les chaînes de réactions importantes et qui déterminent donc la durée de vie de la plupart des polluants dans la troposphère. Ces radicaux proviennent de la photodissociation de l'ozone dans la

Chiffres atmosphériques

Environ 1 000 km

Limite externe de l'atmosphère. C'est la distance théorique à laquelle les molécules de gaz atmosphériques peuvent s'échapper de l'attraction terrestre.

99 %

Part de la masse de l'atmosphère qui se trouve au-dessous de 31 km d'altitude.

Composition de l'atmosphère

78 % d'azote

20,95 % d'oxygène

0,934 % d'argon

0 à 4 % de vapeur d'eau

0,035 % de dioxyde de carbone

-18 °C

Température moyenne sur Terre s'il n'y avait pas d'effet de serre.

L'azote

N₂

78 % des gaz de l'atmosphère

Le gaz le plus abondant

troposphère. Ces radicaux OH sont l'espèce chimique la plus réactive de la troposphère : ils oxydent la majorité des polluants et les transforment en composés solubles dans l'eau ensuite enlevés de l'air par les précipitations. Plus une molécule organique est grosse et complexe, plus elle offre un groupe d'atome à partir duquel une dégradation peut s'amorcer. Cependant, ce sont de petites molécules, CH_4 et CO , qui détruisent 90% des radicaux OH formés.

QUELQUES COMPOSÉS PRINCIPAUX ET LEUR CYCLE

L'AZOTE DANS L'ATMOSPHÈRE

L'atmosphère contient 78% de diazote N_2 , mais aussi différents oxydes d'azotes comme le monoxyde de diazote N_2O , le monoxyde d'azote NO , et le dioxyde d'azote NO_2 .

Le monoxyde de diazote est un gaz d'origine naturelle, non polluant. Chimiquement inerte dans la troposphère, il subit quelques réactions dans la stratosphère, permettant de former de l'ozone. D'origine essentiellement humaine (combustion des combustibles fossiles), NO et NO_2 sont des gaz polluants et toxiques. Le monoxyde d'azote est un gaz toxique et peu soluble. Dans l'air pur, NO est oxydé très lentement en NO_2 . Le dioxyde d'azote est un gaz soluble dans l'eau, toxique et constitue un milieu oxydant. En présence d'eau ou d' O_3 , le NO_2 forme de l'acide nitrique HNO_3 . Dans l'atmosphère proche de la Terre, les concentrations en NO et NO_2 s'équilibrent en permanence. Cet équilibre peut être interrompu, quand une vraie réaction de dégradation avec un composé tiers et un radical OH se produit. L'acide

L'OZONE

L'ozone (O_3) est une forme chimique de l'oxygène, très instable et réactive. C'est un gaz incolore, très toxique, et c'est le photo-oxydant qu'on trouve dans l'atmosphère.

La couche d'ozone, dans la stratosphère, représente schématiquement la partie de l'atmosphère où sa concentration est la plus élevée. Les teneurs volumiques maximales se trouvent à une altitude de 30 km. Là, la teneur en ozone résulte d'un équilibre entre sa formation et sa destruction sous la dépendance de l'activité solaire, de la température, de la présence d'autres substances chimiques. La majeure partie de l'ozone atmosphérique (environ 90%) se trouve dans la stratosphère. De plus, l'ozone est la seule substance de la stratosphère qui absorbe le rayonnement solaire compris entre 200 et 310 nm. Par conséquent, l'ozone protège les plantes, les animaux et les hommes de ces rayons UV riches en énergie. Si l'ozone est utile dans la stratosphère, où la fameuse couche filtre les rayons nocifs du soleil, ce gaz est en revanche toxique dans les basses couches de l'atmosphère où sa concentration augmente de façon considérable : entre 1880 et aujourd'hui, elle a été multipliée par 2.

nitrique résultant peut, suite à d'autres réactions, former aussi des nitrates d'ammonium. Ces produits provoquent des pluies acides.

LE CARBONE DANS L'ATMOSPHÈRE

Dans l'atmosphère, le carbone se trouve principalement sous forme de CO_2 , un gaz incolore, incombustible et soluble dans l'eau.

Le carbone pénètre en permanence dans l'atmosphère sous la forme de dioxyde de carbone, de méthane et d'autres gaz. En même temps, il est éliminé par les plantes vertes et les océans. L'équilibre de ce cycle joue un



rôle déterminant sur le climat de la planète car le CO_2 joue une grande importance dans l'effet de serre. Un puits de carbone, comme par exemple, les plantes vertes, permet de supprimer du carbone de l'atmosphère. La combustion de bois et de combustibles fossiles sont elles des sources de CO_2 . Les océans sont à la fois source et puits. Seulement le transport du CO_2 dans les océans depuis l'atmosphère se déroule lentement (en moyenne 7 à 8 ans) : ce puits ne peut pas capter de façon efficace les émissions de CO_2 par l'homme.

À noter aussi que la teneur en CO_2 varie. Le matin, quand la photosynthèse commence, la teneur en CO_2 diminue au-dessus des superficies recouvertes



de **verdures** et remonte la nuit. Les valeurs en CO_2 près du sol peuvent varier de façon importante selon l'ensoleillement et la croissance des plantes. La teneur

L'OXYGÈNE DANS L'ATMOSPHÈRE

Dans l'atmosphère, les atomes d'oxygène sont le plus souvent sous la forme de dioxygène O_2 . Celui-ci représente 21% (20,946% précisément) de l'air en volume. Indispensable au cycle de la vie, il est indissociable du cycle du carbone. La photosynthèse produit de l'oxygène. Puis la respiration brûle les composants carbonés produits par la photosynthèse pour redonner du gaz carbonique. Au final, photosynthèse et respiration sont à l'origine de la production et de l'équilibre des gaz atmosphériques que sont O_2 et CO_2 . Les deux mécanismes, $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{sucres} + \text{O}_2$ et inversement, conditionnent la circulation du carbone et de l'oxygène.

POLLUTION

LA COUCHE LIMITE

L'air que nous respirons n'a pas toujours une bonne qualité. Il contient parfois des gaz ou particules toxiques. On parle de pollution. Hormis la

pollution par les feux, présente depuis la préhistoire, la pollution atmosphérique existe depuis le XIX^{e} siècle en Europe. Mais ce n'est que vers le milieu du XX^{e} siècle que nos sociétés en ont pris conscience. Depuis, nous cherchons à surveiller la qualité de l'air et à contrôler les émissions polluantes. Siège de la pollution, la couche limite est la tranche d'atmosphère dans laquelle nous vivons. D'une épaisseur d'un à trois kilomètres, elle est influencée par les émissions polluantes que nous y injectons. Contrairement aux impacts climatiques des émissions de gaz à effet de serre qui se manifestent sur des dizaines ou centaines d'années, l'impact des émissions polluantes sur la qualité de l'air dans la couche limite est rapide : de quelques heures à quelques semaines.

PRINCIPAUX POLLUANTS

Outre les polluants naturels, comme les gaz et poussières issus du volcanisme, et le CO_2 et méthane produits par les



plantes et **animaux**, la pollution est majoritairement due aux activités humaines.

Il y a le plomb, les oxydes d'azote (NO , NO_2) provenant des voitures et des usines d'engrais, le dioxyde de carbone (CO_2) issu des combustions, les hydrocarbures (méthane, éthane, éthylène, propane, butanes, pentanes, acétylène) des gaz d'échappement, des procédés industriels, de l'incinération des déchets, et enfin les particules en suspension provenant des fumées et rejets divers.

Il y a également des polluants secondaires : des substances émises peuvent être transformées en d'autres composés. Citons l'acide nitrique ou encore l'ozone formé par réaction des oxydes d'azote, des hydrocarbures et de la lumière.

QUELQUES CONSÉQUENCES DE LA POLLUTION

PLUIES ACIDES

Une pluie propre devrait avoir un pH compris entre 5 et 5,6. Si le pH est inférieur, on parle de pluie acide. Cela se produit au contact du dioxyde de soufre et des oxydes d'azote contenus dans l'atmosphère et émis par les usines et les gaz d'échappement. Elles peuvent tomber à des centaines de kilomètres du lieu d'émission des polluants. Elles affectent gravement les écosystèmes et certains matériaux utilisés dans les bâtiments.

LES SMOG

Néfaste pour la santé et pour l'environnement, « **smog** » est la contraction de **smoke** et **fog**, fumée et brouillard en anglais. Au départ, il décrivait une combinaison

de fumées industrielles et de brouillard, mais aujourd'hui, il exprime la brume jaunâtre qui limite la visibilité au dessus des grandes villes. Pour que ce smog se forme, il faut des conditions d'inversion : un temps chaud, sec et sans vent où des masses d'air chaudes empêchent un échange vertical d'air. La circulation automobile produit des hydrocarbures et des oxydes d'azotes qui, piégés près du sol, réagissent avec le dioxygène ambiant pour donner de l'ozone. Celui-ci se mêle alors aux particules fines issues des gaz d'échappement : c'est le smog photochimique.

Il existe aussi un smog résultant de la condensation de l'eau sur des poussières en suspension. La fumée produite par les combustibles fossiles est composée de gaz et de poussières sur lesquelles se condense la vapeur d'eau contenue dans le brouillard.

TROU D'OZONE

On commence à parler de « trou » d'ozone en 1985 : il apparaît chaque printemps dans la couche d'ozone au-dessus de l'**Antarctique** et se résorbe



à l'automne. Dans ce trou, on constate une perte de 50% de l'ozone stratosphérique : les rayons ultraviolets les plus nocifs y sont donc moins filtrés, d'où des risques pour la vie terrestre. Comment disparaît la couche d'ozone ? Les composés à base de chlore, brome ou encore les oxydes d'azote présents dans la stratosphère, réagissent avec l'ozone en le détruisant. Par exemple, un atome de chlore peut détruire des dizaines de milliers de molécules d' O_3 avant d'être détruit ou éloigné de la stratosphère par des précipitations. Les responsables ? Les activités humaines via l'émission de ChloroFluoroCarbones (CFC), des molécules composées de carbone, de fluor et de chlore, si stables qu'elles peuvent atteindre la stratosphère.

Fin 2007, la superficie du trou de la couche d'ozone est de 24,7 millions de km^2 , à peu près la surface de l'Amérique du Nord. Il s'est résorbé de

30% par rapport à 2006. Variation naturelle ou signe de rétablissement ?

EFFET DE SERRE ADDITIONNEL ET RÉCHAUFFEMENT

Depuis le début de l'ère industrielle, l'homme a rejeté dans l'atmosphère des gaz qui augmentent artificiellement l'effet de serre : c'est l'effet de serre additionnel à qui l'on doit le réchauffement de la planète, d'environ 0,5 °C depuis 1950. Il pourrait atteindre 1,4 °C à 5,8 °C au cours du siècle à venir.

Quels sont les gaz responsables ? Essentiellement le dioxyde de carbone et le méthane, mais aussi la vapeur d'eau, l'ozone, l'oxyde nitreux et les CFC. Depuis le début de l'ère industrielle, les teneurs atmosphériques en CO_2 et en méthane ont augmenté respectivement de 30% et de 145%. Et c'est un cercle vicieux, car à moyen et long termes, les plantes devraient absorber moins de CO_2 puisque leur croissance serait influencée de manière négative par la hausse des températures.

PROTECTION DE L'AIR

En décembre 1997, au Japon, 180 nations signent un traité selon lequel 38 pays industrialisés s'engagent à réduire leurs émissions des six gaz à effet de serre accusés de provoquer un réchauffement global. C'est le traité de Kyoto. Pour y parvenir, les pays concernés doivent développer les énergies renouvelables et nucléaires et promouvoir les économies d'énergie. Les pays en développement ne sont pour le moment tenus à aucune réduction. Cependant, ce traité se heurte à de nombreux obstacles économiques et politiques : les États-Unis ont jusqu'ici refusé de le ratifier. Pourtant ce pays est responsable du quart des émissions mondiales de CO_2 alors qu'il ne représente que 4% de la population mondiale. Bien sûr, outre des mesures à grande échelle, des actions régionales, locales et individuelles peuvent contribuer à réduire la pollution de l'air : moins prendre sa voiture, préférer le train à l'avion, économiser l'énergie, choisir des énergies propres...

Destruction de la couche d'ozone par les CFC

