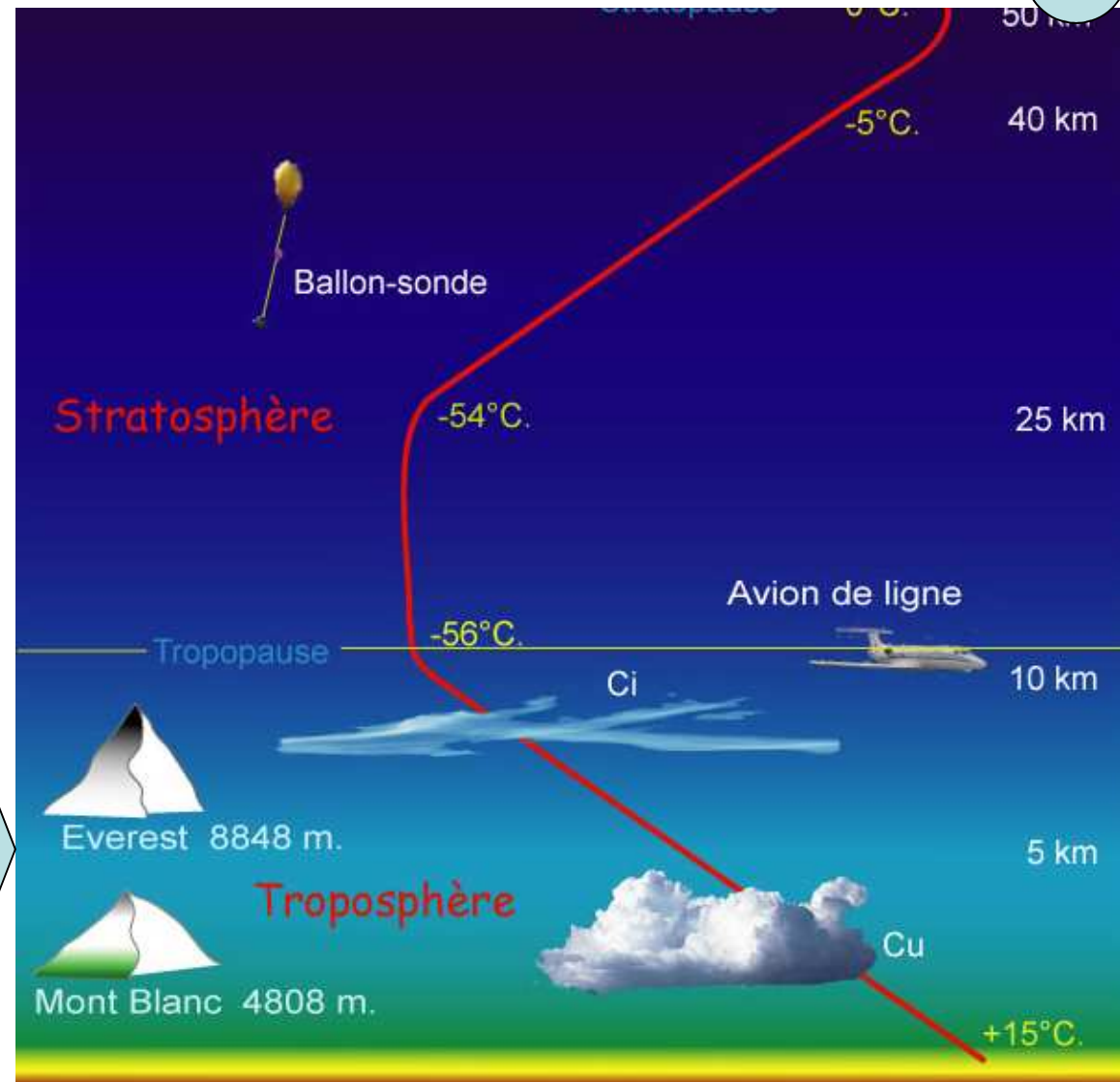
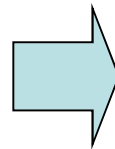


La chimie atmosphérique...



Régions et caractéristiques de l'atmosphère

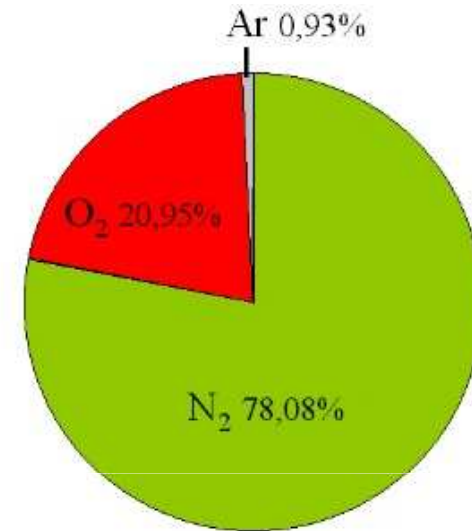
- Multitude de composés chimiques sont présents dans la troposphère



La composition de l'air de la troposphère...

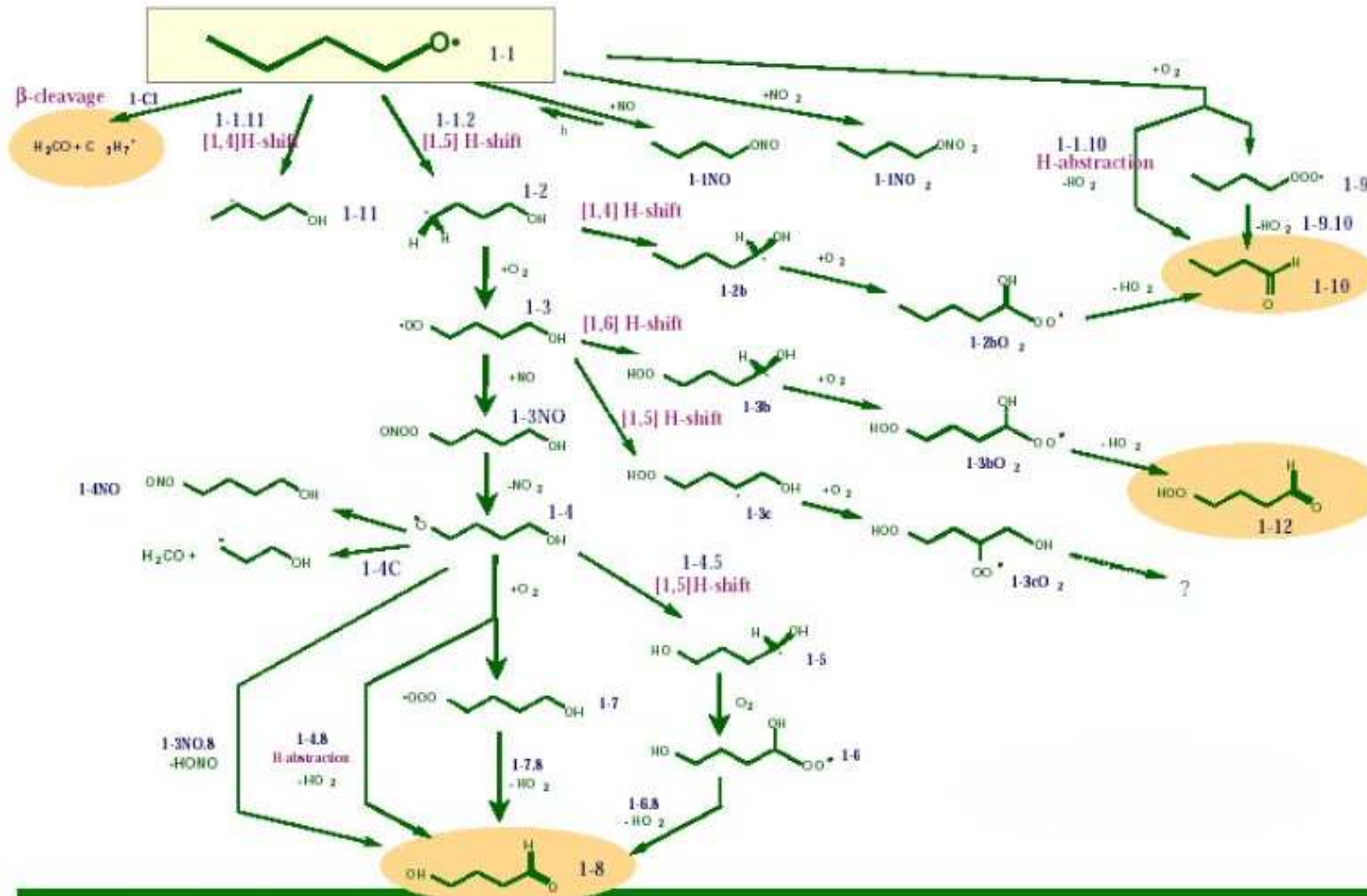
- Les gaz

- O₂, N₂, Ar gaz majoritaires
- H₂O (0.1 - 4%)
- Les gaz traces (ppm voir ppb)
 - Gaz à effet de serre (CO₂, CH₄, N₂O, CFC)
 - Ozone O₃
 - Les radicaux (OH, NO, NO₂, NO₃)
 - Composés inorganiques (SO₂, NH₃, HNO₃...)
 - Composés organiques volatils ou semi volatils (COV) naturels ou anthropiques

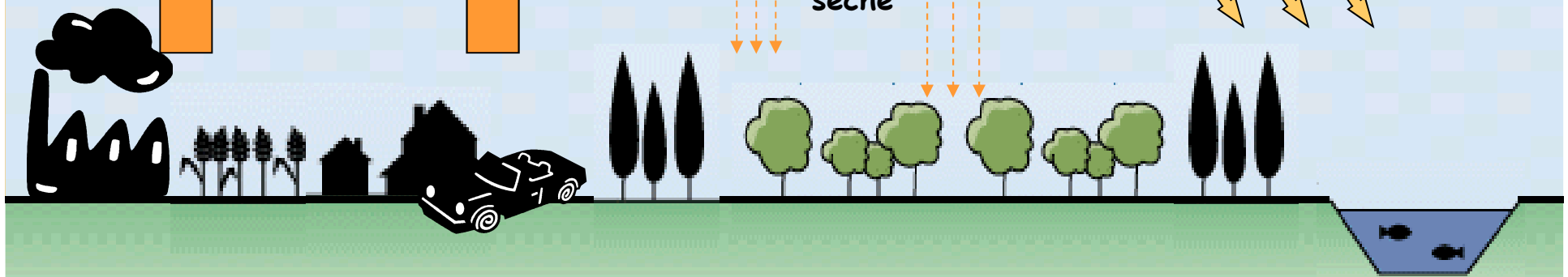
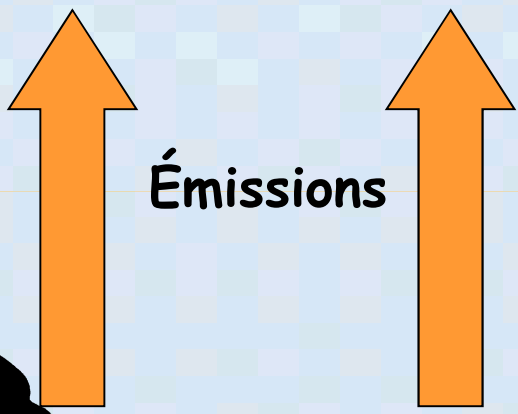
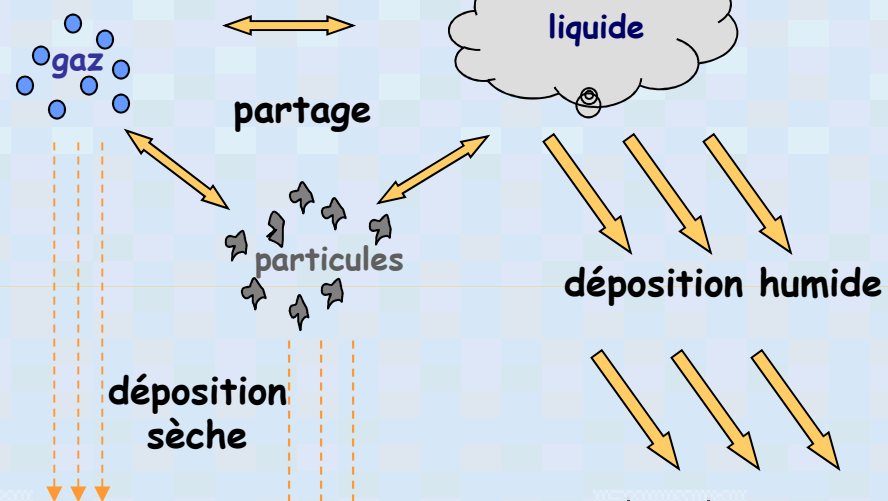
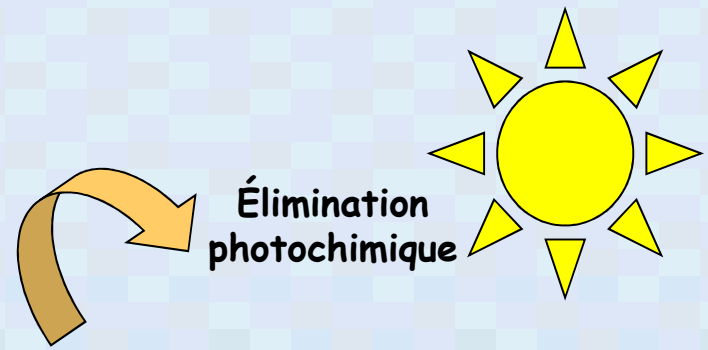


Réactions complexes
(photochimiques,
hétérogènes..)

La complexité de la chimie atmosphérique...

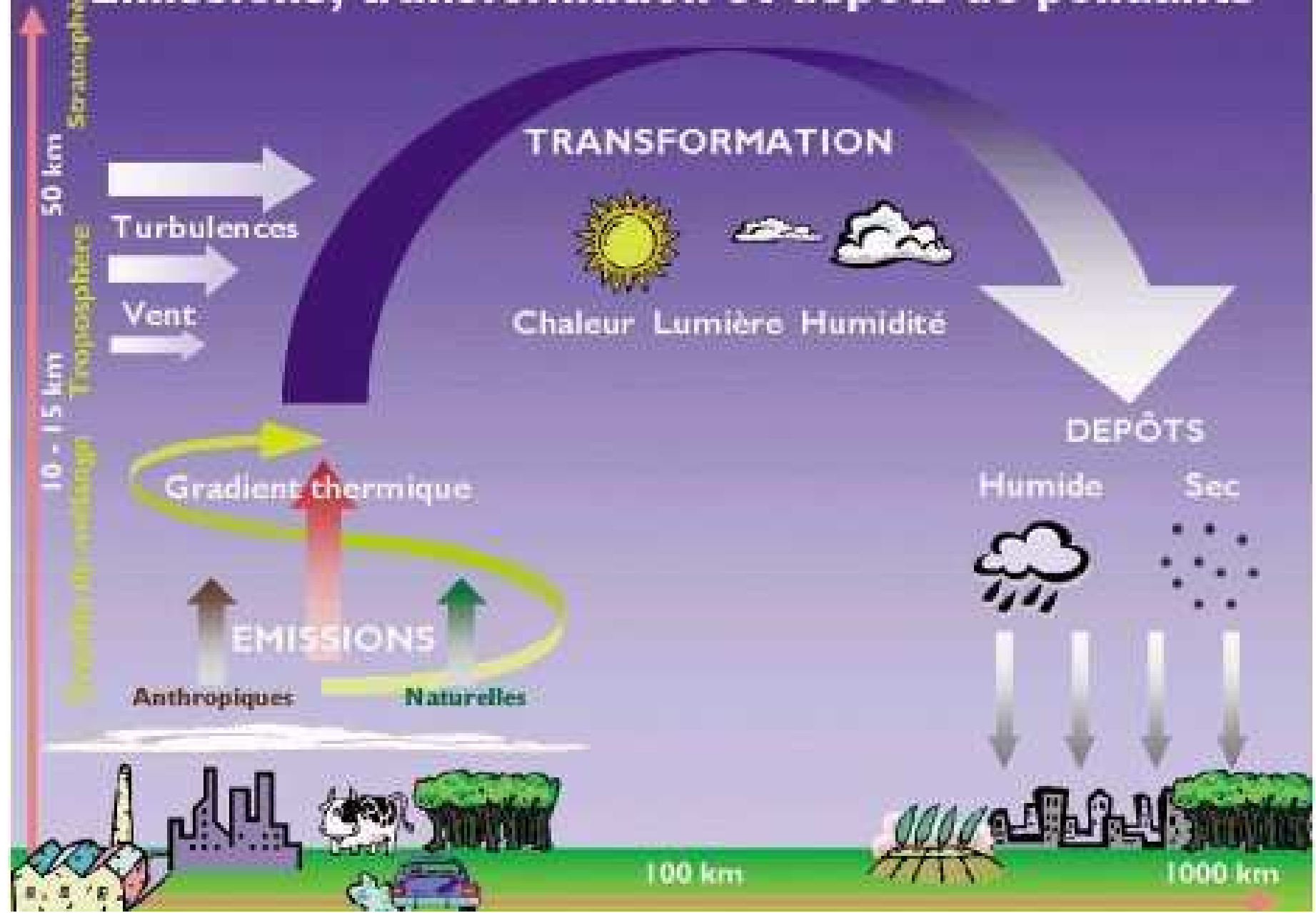


atmosphère



sol

Emissions, transformation et dépôts de polluants



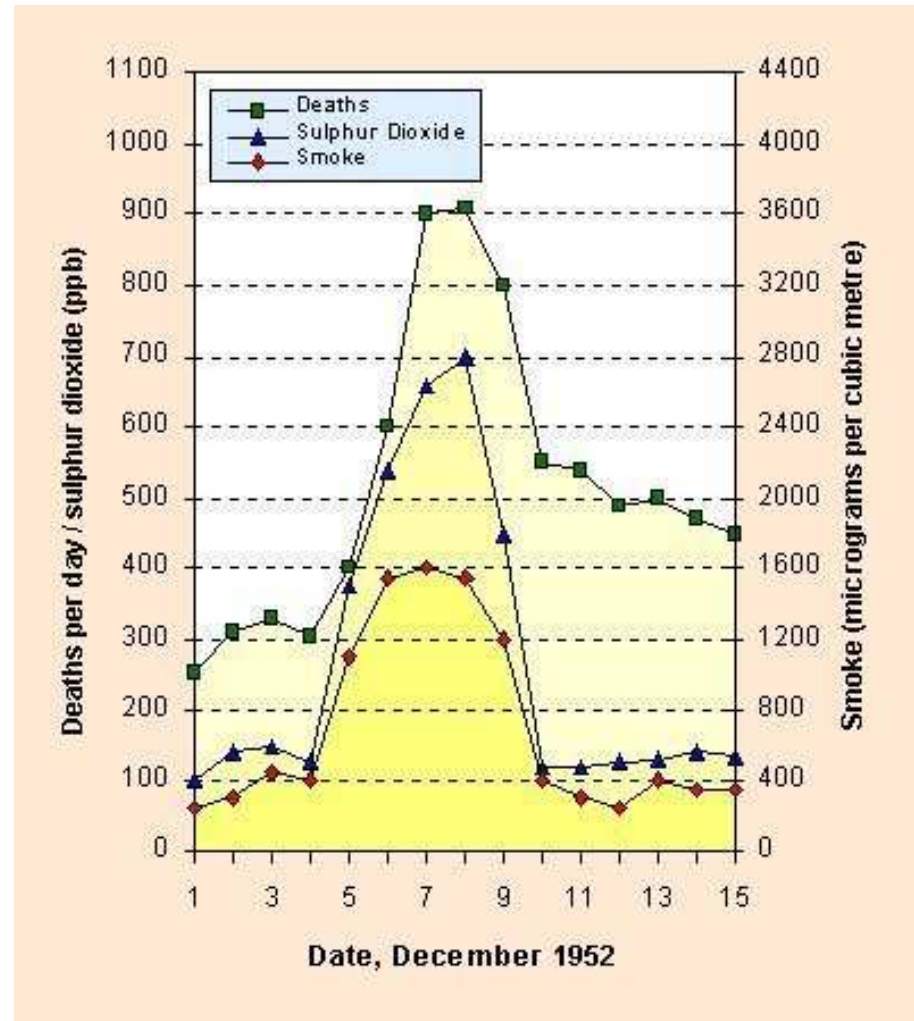
Les feux.. Première source de pollution anthropique

- La pollution n'a cessé d'augmenter
 - Augmentation de la population humaine
 - Diversification des énergies fossiles utilisées pour les centrales électriques, l'industrie ou les transports



La principale cause de la pollution que les humains génèrent est l'utilisation des énergies fossiles

Le « smog » de Londres en 1952...



« smog »: contraction des mots « fog » et « smoke »

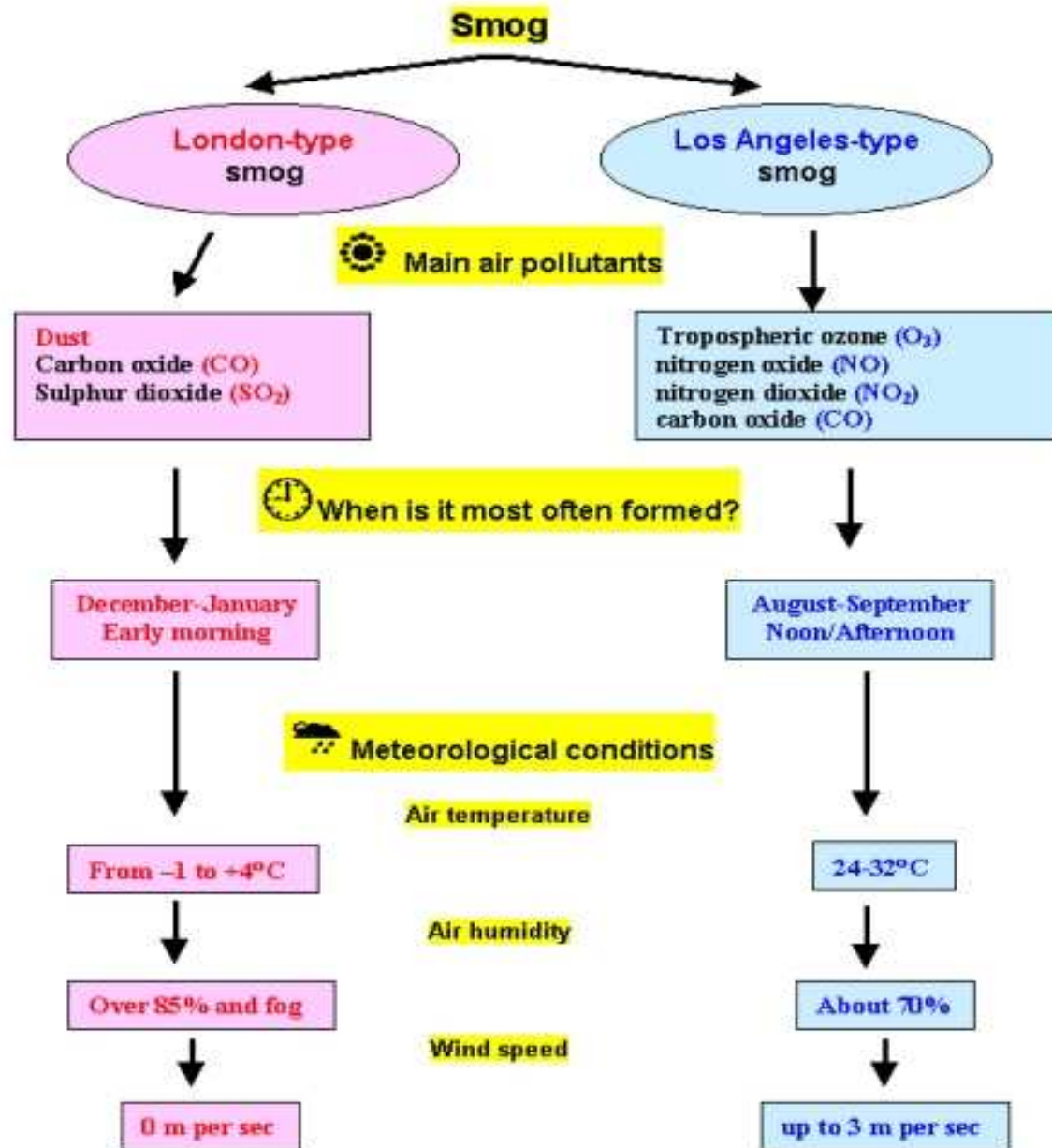
Exemple de smog moderne à Houston...Le smog « photochimique »



L'ozone formé peut atteindre des concentrations du même ordre de grandeur que dans la couche d'ozone (de l'ordre du ppm)

Quand et comment se forme le smog?

What is smog and when is it formed?

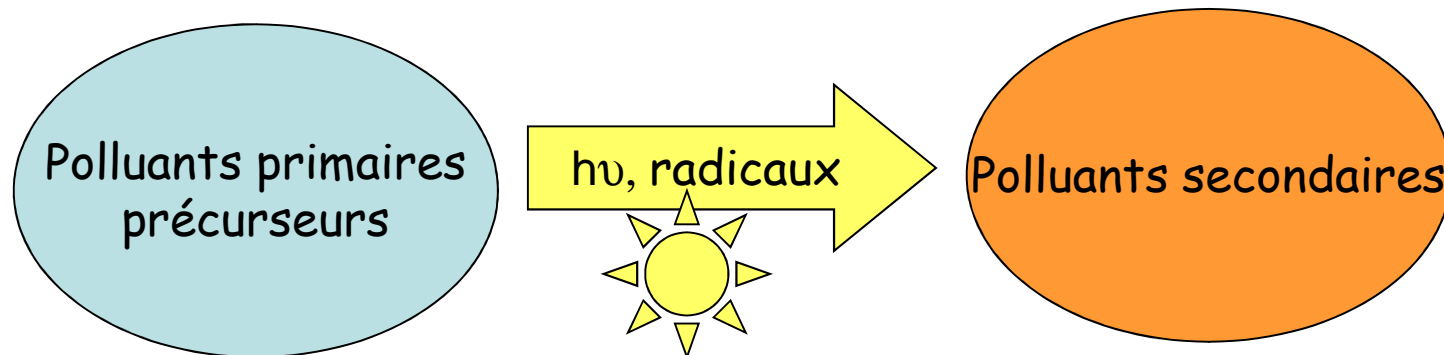


Différentes échelles

- Echelle locale
 - Pollution de proximité (zones urbaines)
 - Echelle de temps ~heure
 - Echelle régionale
 - Pollution longue distance (100-1000km des sources)
 - Echelle de temps ~jour
 - Echelle globale
 - Pollution planétaire (effet de serre, trou dans la couche d'ozone)
 - Echelle de temps ~mois-année
- Pollution photochimique
-

La photochimie dans la troposphère

- Pollution photochimique (photo-oxydante)
 - Ensemble de phénomènes conduisant à la formation d'ozone et d'autres composés oxygénés (aldéhydes, peroxyde d'hydrogène etc...)
 - A partir de polluants primaires (NO_x, COV) ou précurseurs
 - Rayonnement ultra-violet du soleil (photochimie directe)
 - Radicaux oxydants (photochimie indirecte)



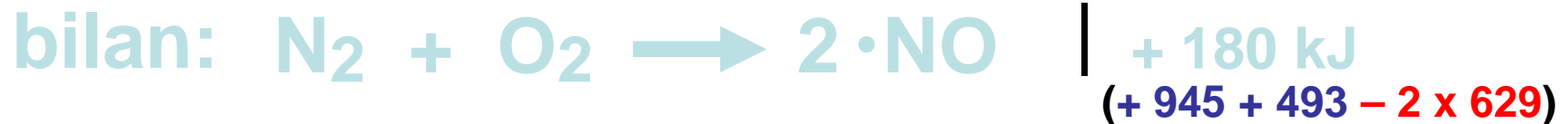
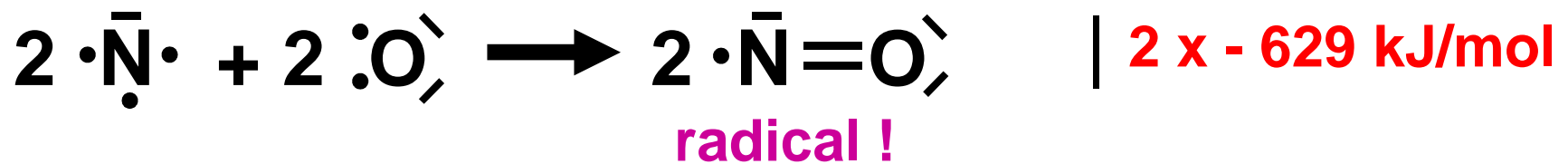
Le grand cycle photochimique de la troposphère

- Cycle des oxydes d'azote joue un rôle central dans la chimie atmosphérique :
Cycle de Leighton
- Equilibre entre les espèces :
 - Radical monoxyde d'azote $\text{NO}\cdot$
 - Radical dioxyde d'azote $\text{NO}_2\cdot$
 - La molécule d'ozone O_3

Le grand cycle photochimique de la troposphère

- Source du radical NO.

- Provient de la dégradation de N₂ et O₂



Le grand cycle photochimique de la troposphère

- Source du radical NO.



- A cause de son endothermicité, la formation de NO exige une température très élevée

- Origine naturelle
 - foudre, feux de forêts

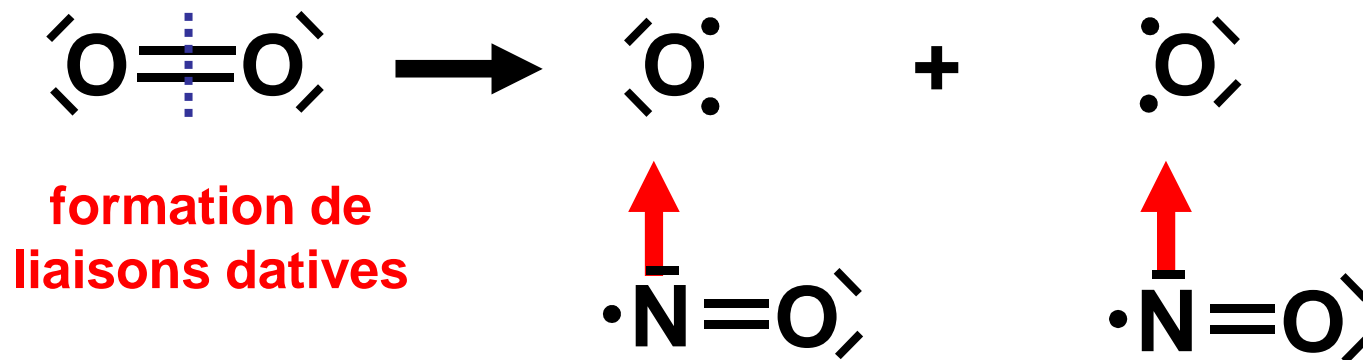


- Origine anthropique
 - Combustion, majoritairement dans les moteurs



Le grand cycle photochimique de la troposphère

- Source du radical NO₂
 - Dans ces sources à très hautes températures: NO se transforme spontanément en NO₂.



Le grand cycle photochimique de la troposphère

- Equilibre photochimique

- NO_2 se photolyse très facilement en NO

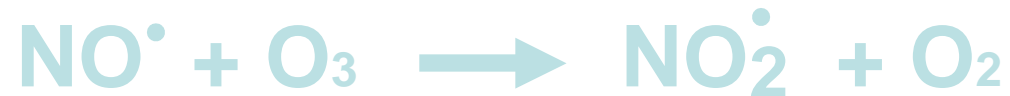


longueurs d'ondes <424nm

- Formation de l'ozone



- Oxydation de NO par l'ozone reformant NO_2



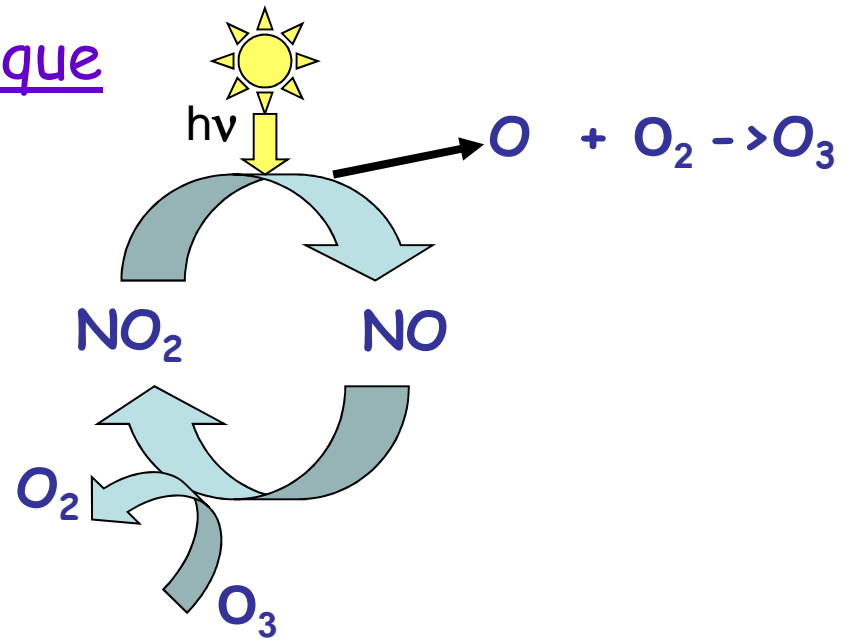
NO est indissociable de $\text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 = \text{NO}_x$

Le grand cycle photochimique de la troposphère

- Source de l'ozone troposphérique

- 90% proviennent de l'équilibre photostationnaire naturel de formation/destruction de l'ozone par les NOx

- 10% proviennent de l'échange troposphère/stratosphère



A notre altitude, l'O radical nécessaire pour former O₃ est fourni par la dégradation de NO₂

Les oxydants de l'atmosphère...

- Les trois oxydants majeurs de l'atmosphère
 - le radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$
 - la molécule d'ozone O_3
 - le radical nitrate $\text{NO}_3\cdot$
- Ils réagissent avec la plupart des gaz émis dans l'atmosphère, en permettant plus facilement leur élimination de l'atmosphère
- On les appelle les « détergents » de l'atmosphère

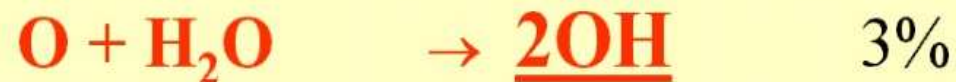
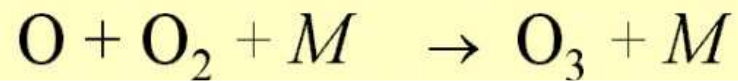
OH : radical le plus important et le plus réactif de l'atmosphère
Durée de vie < 1 seconde

Le radical oxydant majeur $\cdot\text{OH}$

- Sources des radicaux OH



- Photolyse de l' O_3



- Photolyse de l'acide nitreux HONO



Le radical oxydant majeur .OH

Sources des radicaux OH

- Photolyse du formaldéhyde HCHO



chaque molécule de HCHO génère 2 radicaux OH.

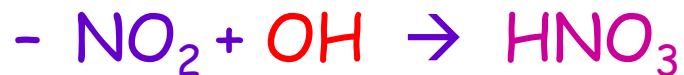
Le radical oxydant majeur .OH

- Puits des radicaux OH

- Réaction avec composés organiques

- Paragraphe suivant

- Réaction avec NO₂

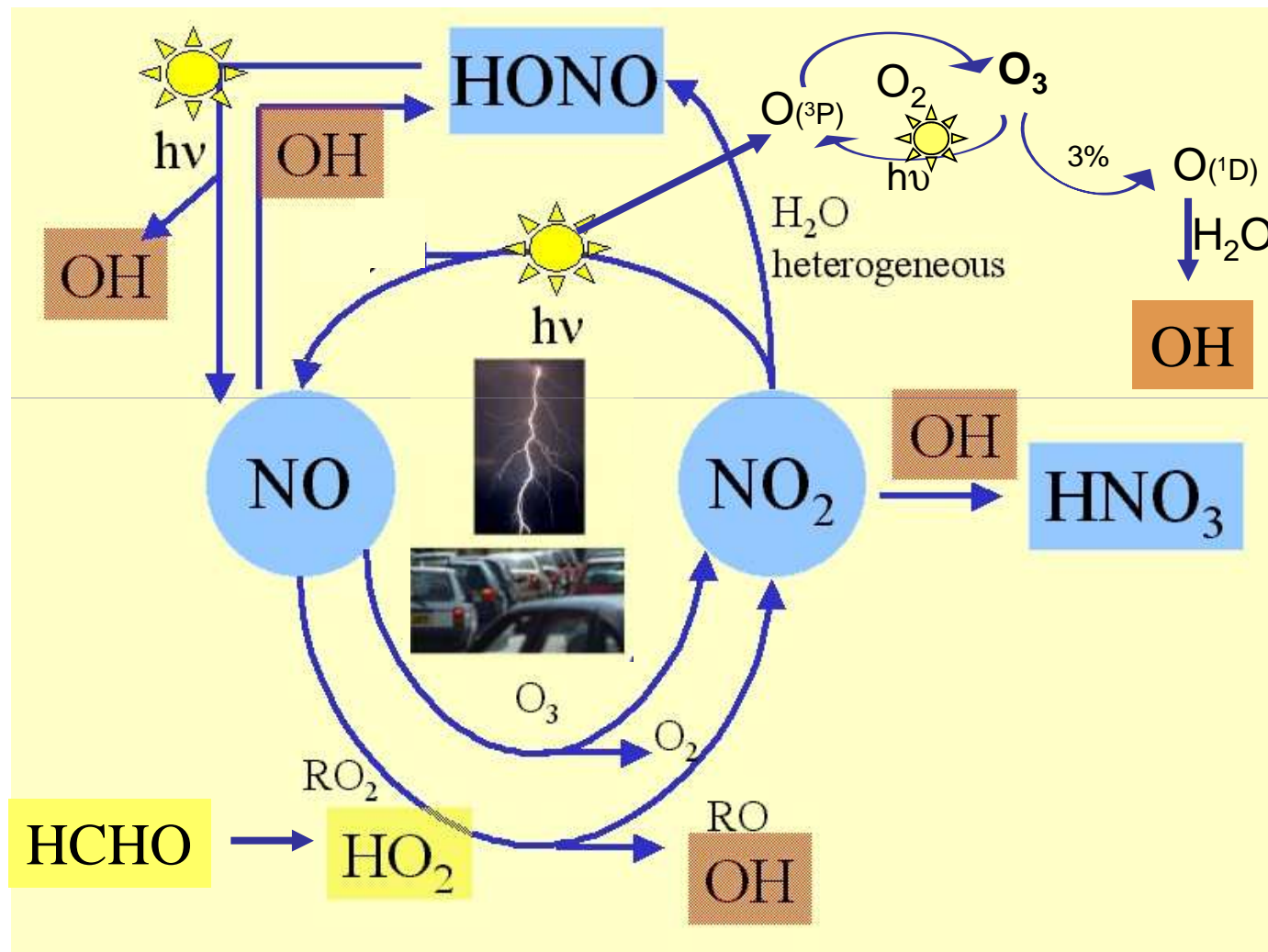


- Réaction avec SO₂



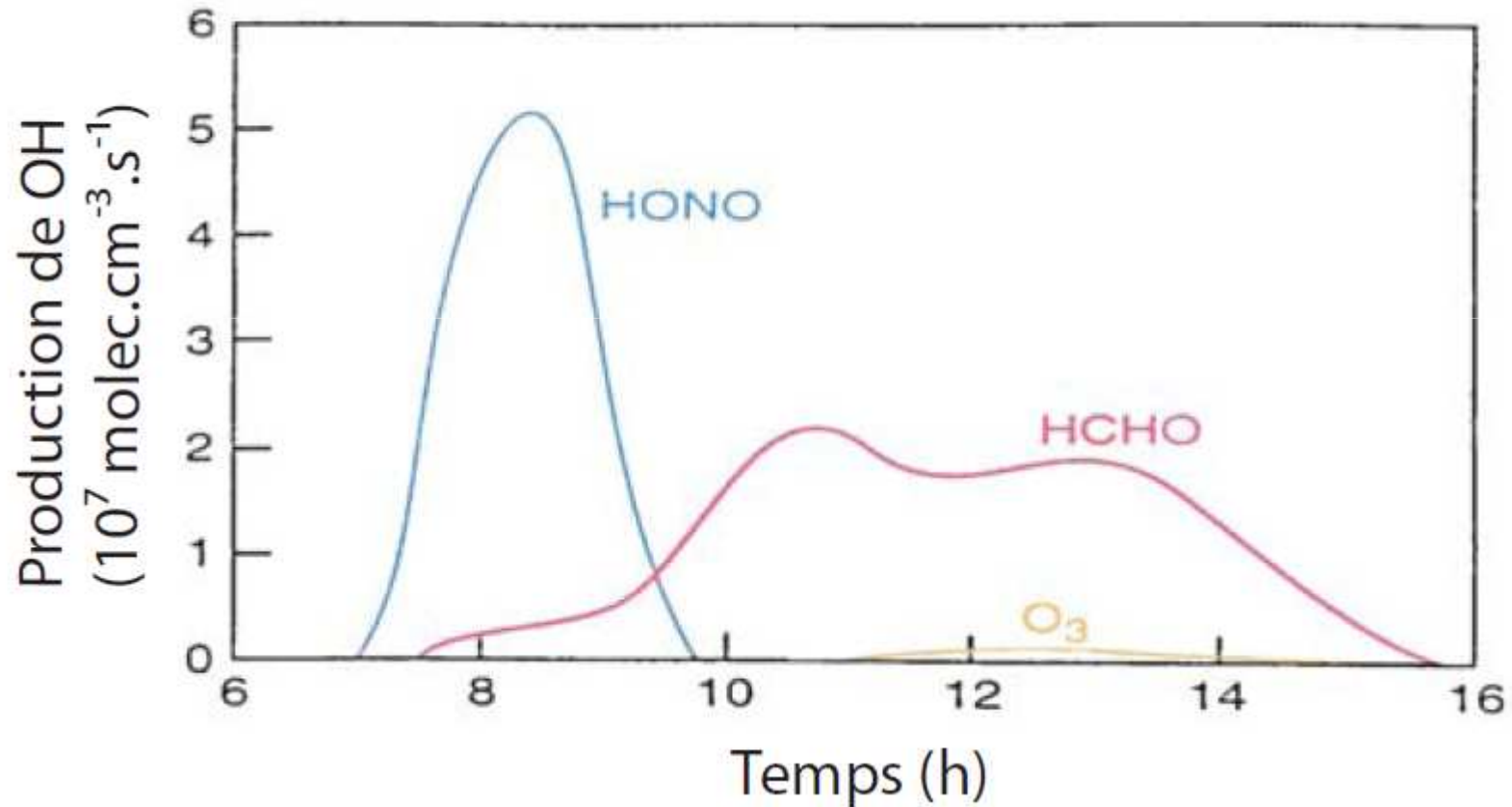
Pluies acides

Le cycle de OH et des oxydes d'azote (NOx)



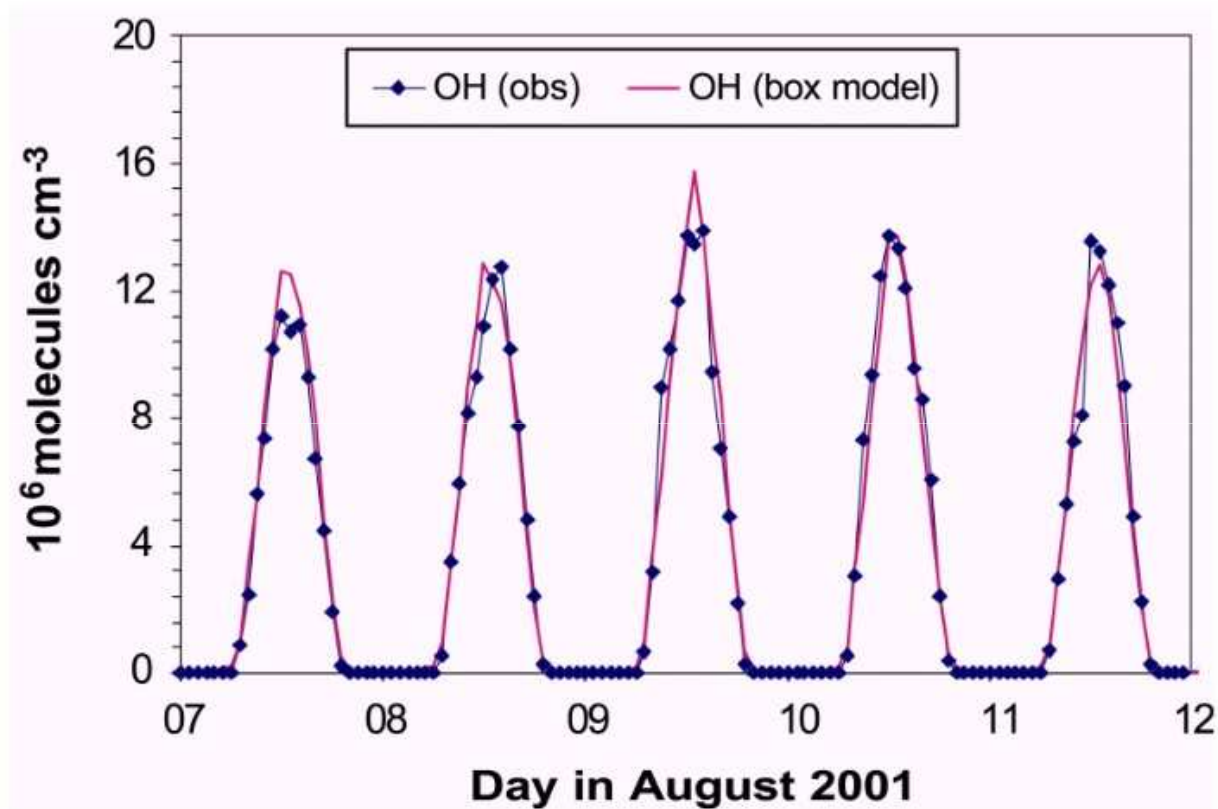
Le radical oxydant majeur .OH

- Sources des radicaux OH



Les variations journalières de [OH]

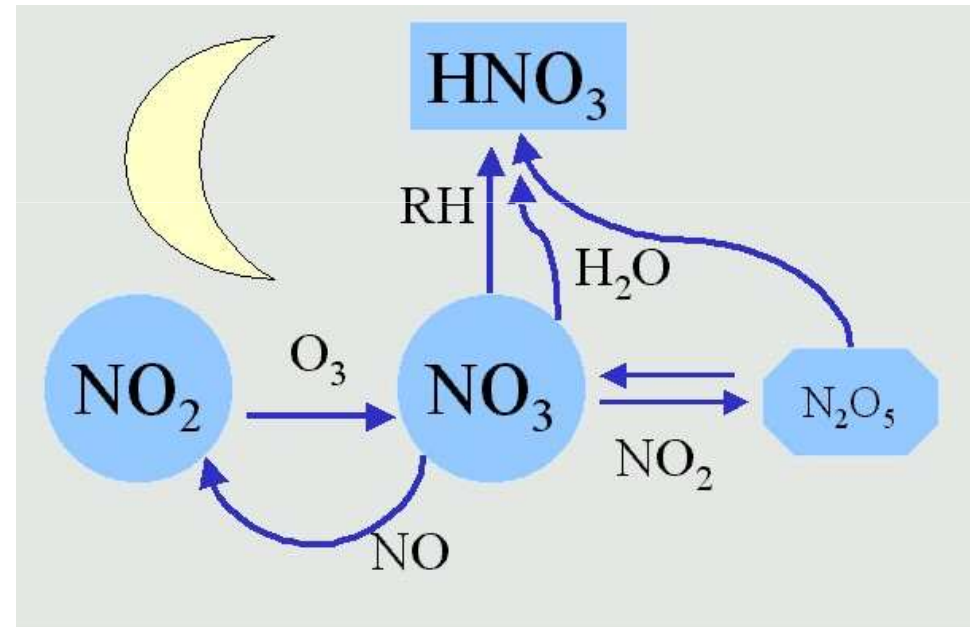
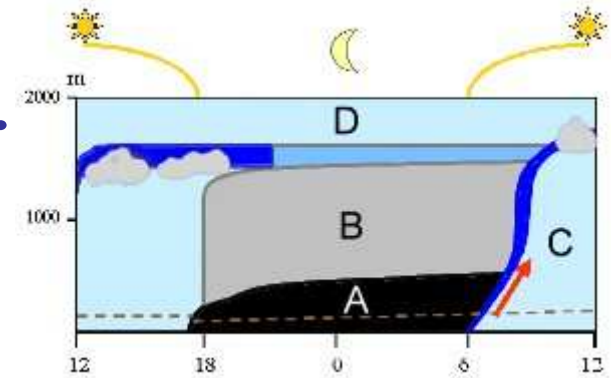
OH measurements on Crete



- Concentration des radicaux OH :
 10^6 molec/cm^3 (milieu rural) à 10^7 molec/cm^3 (milieu pollué) (0.04ppt)

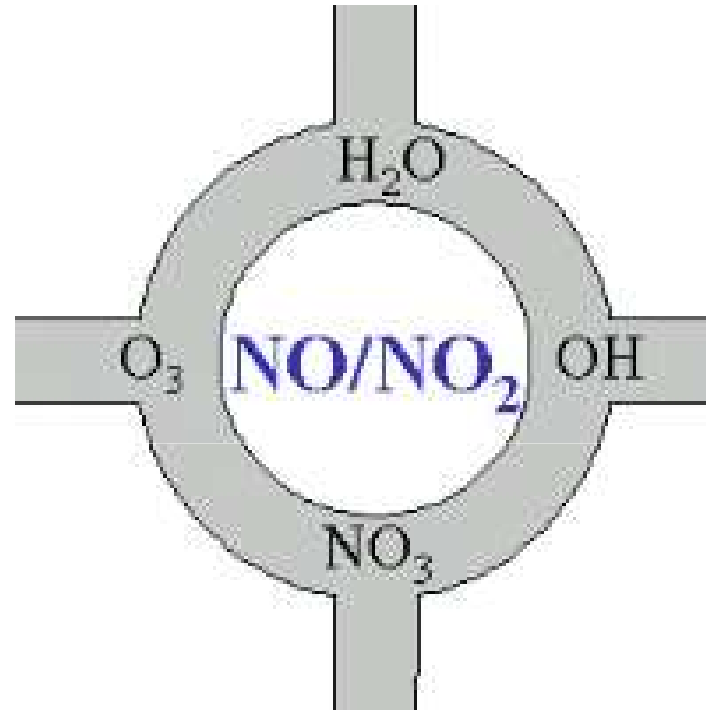
Le radical oxydant nocturne NO_3 .

- Le radical NO_3 , oxydant nocturne
- Sources
 - $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$
- Puits
 - La nuit
 - $\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2$
 - Réactions avec les COV
 - Le jour (photochimie)
 - $\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$
- Equilibre
 - $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$



Role central des NO_x dans la chimie atmosphérique...

- Les NO_x jouent un rôle majeur dans la régulation des oxydants de l'atmosphère puisqu'ils interviennent dans leur cycle de formation/destruction



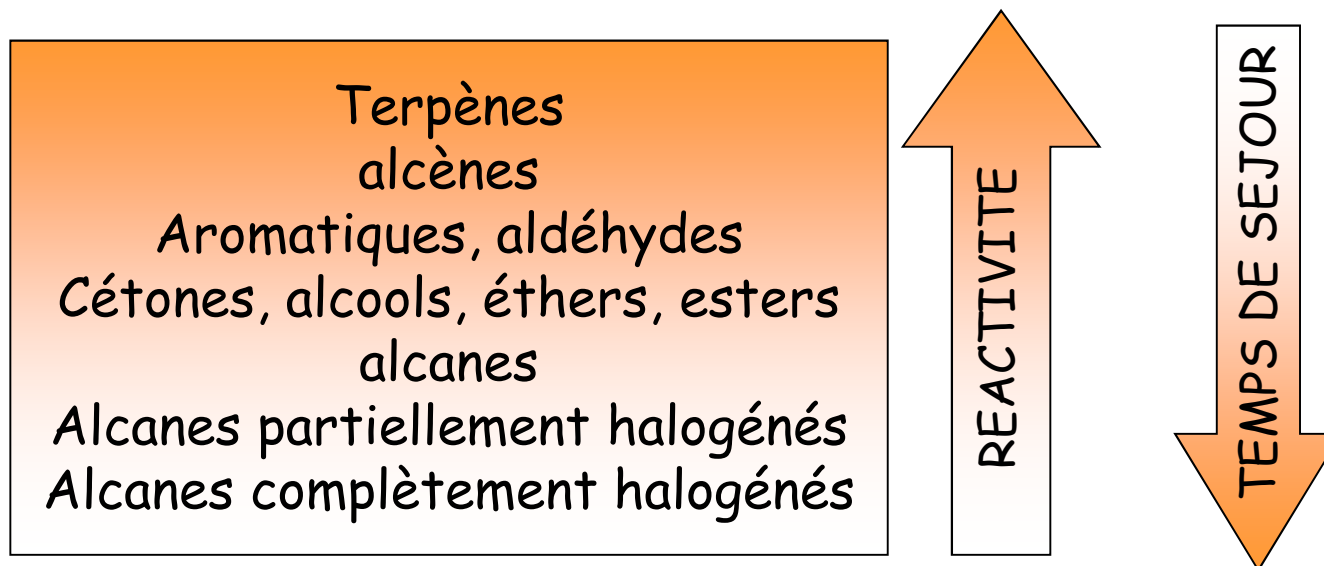
Les NO_x régulent la capacité oxydante de l'atmosphère

Les Composés Organiques Volatils (COV)

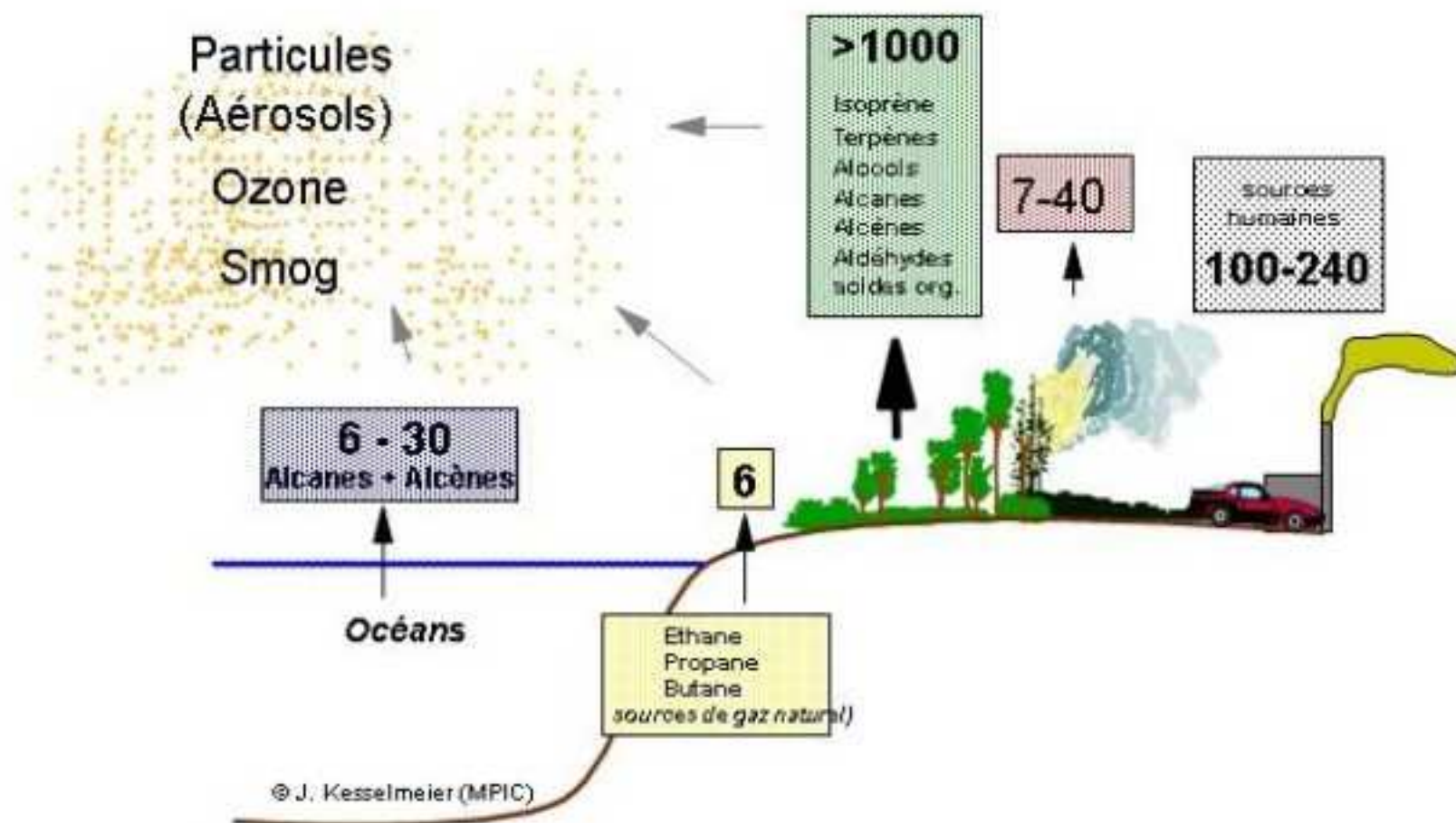
- Définition selon la directive 1999/13/CE du Conseil européen du 11 mars 1999 :
 - Tout composé organique (contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogènes, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et bicarbonates inorganiques) ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K

Les Composés Organiques Volatils (COV)

- Les COV peuvent être classés suivant leurs familles chimiques, donc suivant leur réactivité photochimique (temps de séjour dans l'atmosphère)
- Dans une famille chimique, la réactivité augmente avec l'augmentation de la chaîne carbonée.



Emissions planétaires des composés organiques volatils non méthaniques (NMVOC) en Téra grammes/an



Les cas particuliers

- **Le monoxyde de carbone CO (30-250ppb)**
 - Composé inorganique du carbone
 - Durée de vie atmosphérique ~mois
 - Sources: processus de combustion et produits de dégradation de certains COV
 - Puits principal : réaction avec le radical OH
- **Le méthane CH₄ (1.7-1.8ppm)**
 - Le méthane est souvent classé à part à cause de sa durée de vie importante (~10ans)
 - Pour le distinguer, on notera les autres COV, les COVNM (composés organiques volatils non méthaniques)
 - Puits principal : réaction avec le radical OH

La réactivité des COV

- Arrachement d'un H et formation rapide du peroxyde
 - $RH + \cdot OH \rightarrow R\cdot + H_2O$
 - $R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot$
- Devenir des peroxydes
 - Si [NO] est suffisante:
 - $RO_2\cdot + NO \rightarrow RO\cdot + NO_2$
 - $RO\cdot + O_2 \rightarrow R'CHO + HO_2\cdot$ aldéhyde ou cétones (plus R' est grand, plus l'oxydation continue)
 - Si [NO] est faible:
 - $RO_2\cdot + HO_2\cdot \rightarrow ROOH + O_2$ peroxyde
- ou
 - $RO_2\cdot + RO_2\cdot \rightarrow RO\cdot + RO\cdot + O_2$
 - $RO\cdot + O_2 \rightarrow R'CHO + HO_2\cdot$

La réactivité des COV

- NO_3 . prend le relais de OH. la nuit et forme les mêmes produits d'oxydation
 - $\text{RH} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{R} \cdot + \text{HNO}_3$
 - $\text{R} \cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2 \cdot$
- O_3 s'attaque principalement aux composés portant des doubles liaisons (alcènes, composés aromatiques)
 - Ozonolyse pour former peroxydes et aldéhydes (cétones)

La réactivité des COV

| Espèce | oxydation par OH | oxydation par O ₃ | oxydation par NO ₃ |
|-----------------|------------------|------------------------------|-------------------------------|
| méthane | 1837 j | - | - |
| éthane | 48 j | - | 2690 j |
| butane | 4.8 j | - | 391 j |
| éthène | 1.4 j | 6.7 j | 107 j |
| propène | 10.6 h | 1.1 j | 2.3 j |
| isoprène | 2.8 h | 20.2 h | 45 min |
| β -pinène | 3.5 h | 17.2 h | 12 min |
| limonène | 1.6 h | 1.3 h | 3 min |

TAB.: Temps de vie chimiques à 298 K pour quelques COV (*j* pour jour, *h* pour heure et *min* pour minute). On a pris pour valeurs indicatives des concentrations des oxydants : $[\text{OH}] = 10^6 \text{ molécule cm}^{-3}$, $[\text{O}_3] = 10^{12} \text{ molécule cm}^{-3}$ (50 ppb) et $[\text{NO}_3] = 5.4 \times 10^8 \text{ molécule cm}^{-3}$ (20 ppt). Source : [?].

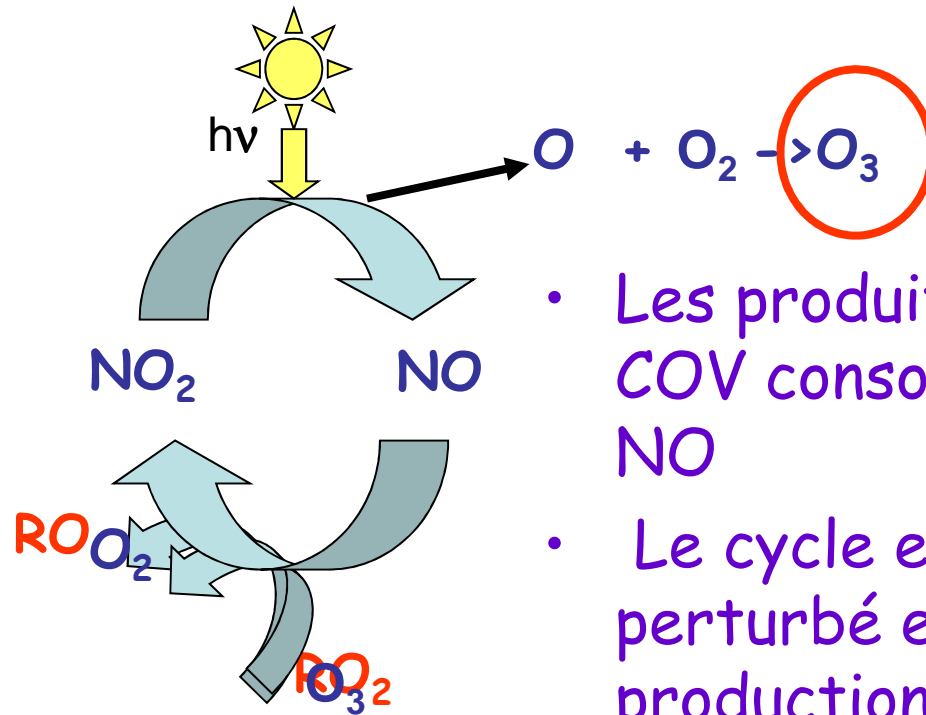
La réactivité des COV

- Plus la chaîne carbonée augmente plus le nombre de produits d'oxydation augmente
- Les mécanismes d'oxydation dans l'atmosphère transforment les molécules qui deviennent
 - De moins en moins volatiles (peuvent former des aérosols secondaires)
 - De plus en plus solubles (incorporation dans les nuages, lessivage par les pluies)

➡ Elles sont plus facilement éliminées de l'atmosphère

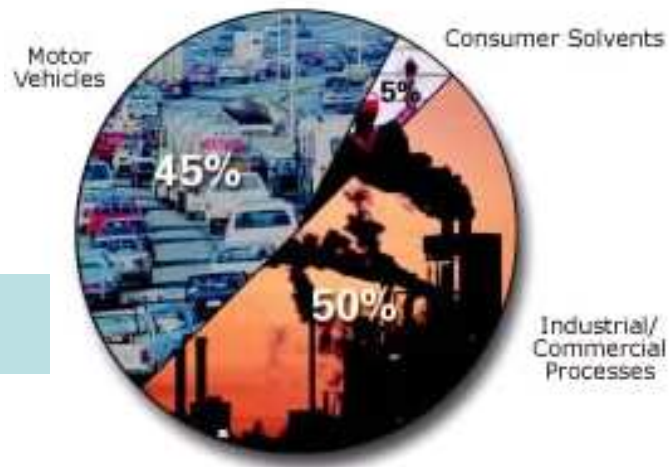
La réactivité des COV

Si [NO] est suffisante:

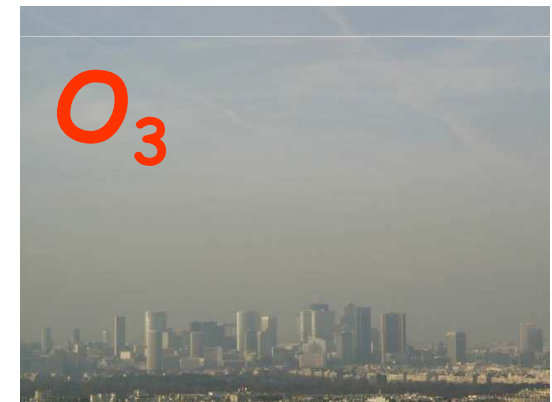
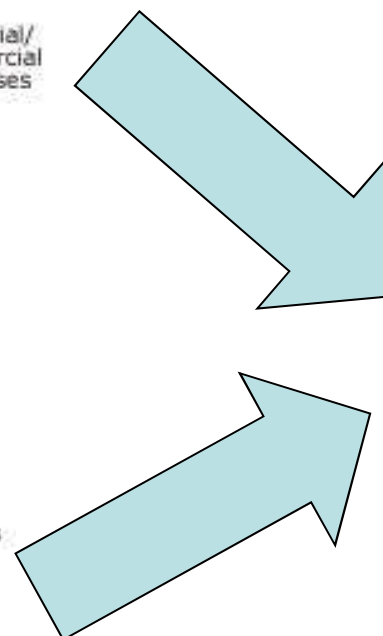
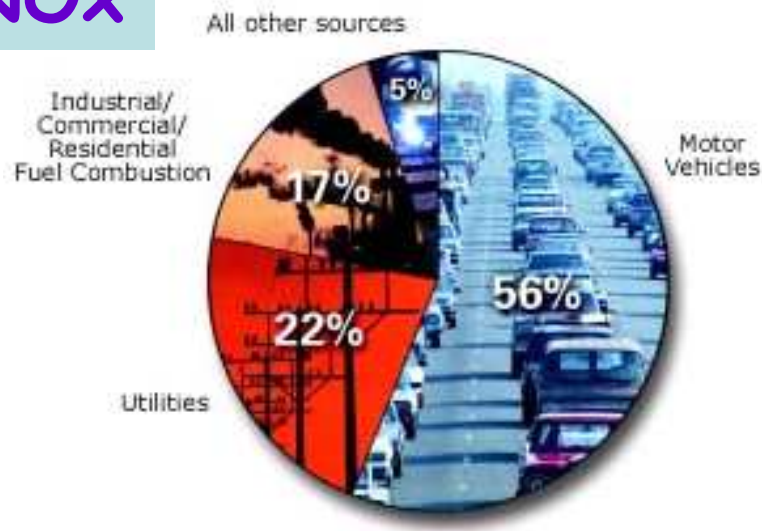


- Les produits des COV consomment NO
- Le cycle est perturbé et il y a production accrue d'ozone

COV



NOx



Temps de vie de l'ozone dans la troposphère

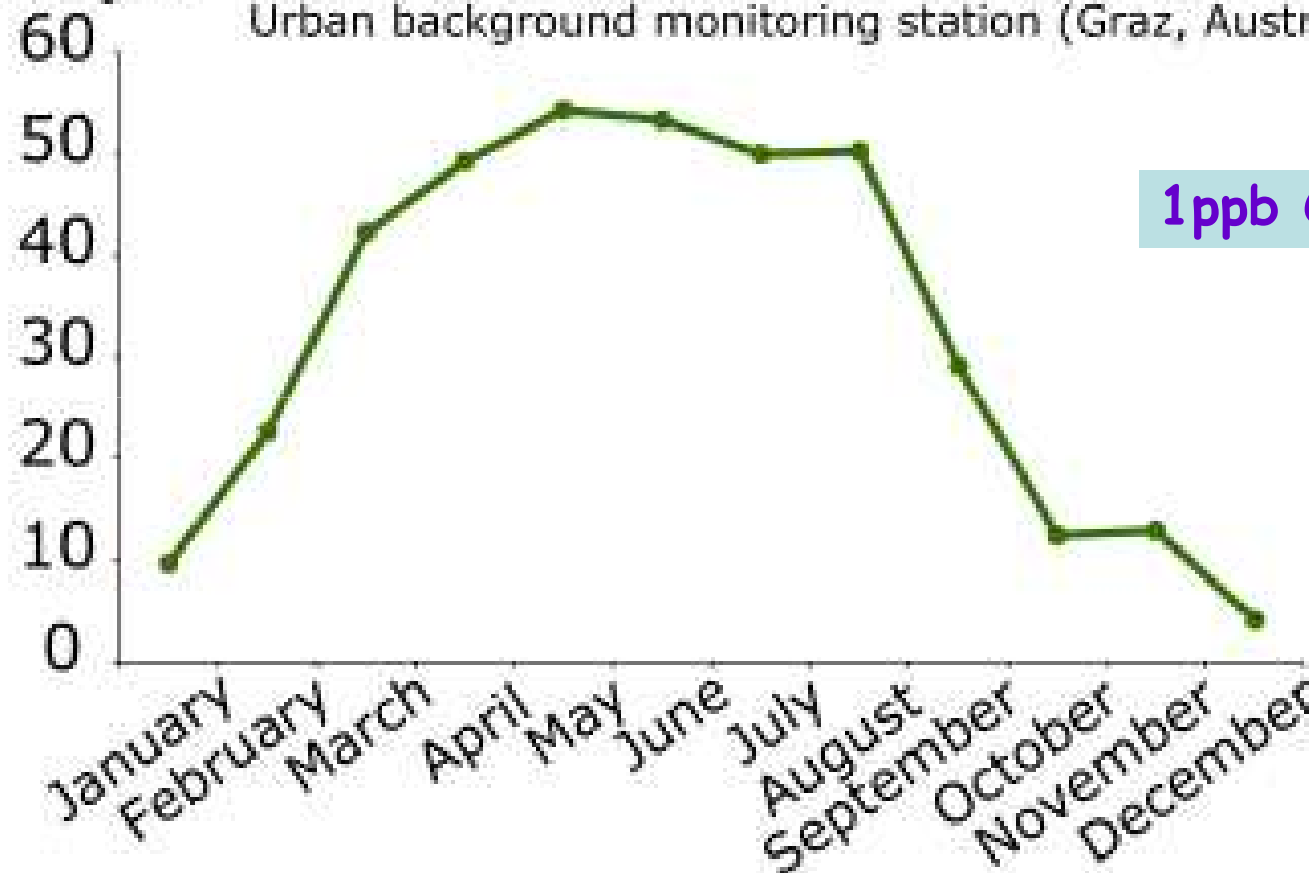
- Dépend des concentrations des précurseurs
 - (COV, NOx)
- Dépend de la température et de l'ensoleillement

| Saison | 20°N | 40°N |
|--------|----------|-----------|
| été | 5 jours | 10 jours |
| hiver | 15 jours | 100 jours |

TAB.: Estimation des temps de vie de l'ozone dans la basse troposphère (à une altitude de 5 kilomètres). En été et sur les tropiques, le temps de vie est plus faible du fait d'un plus grand rayonnement solaire disponible. Source : [?].

Concentration annuelle...

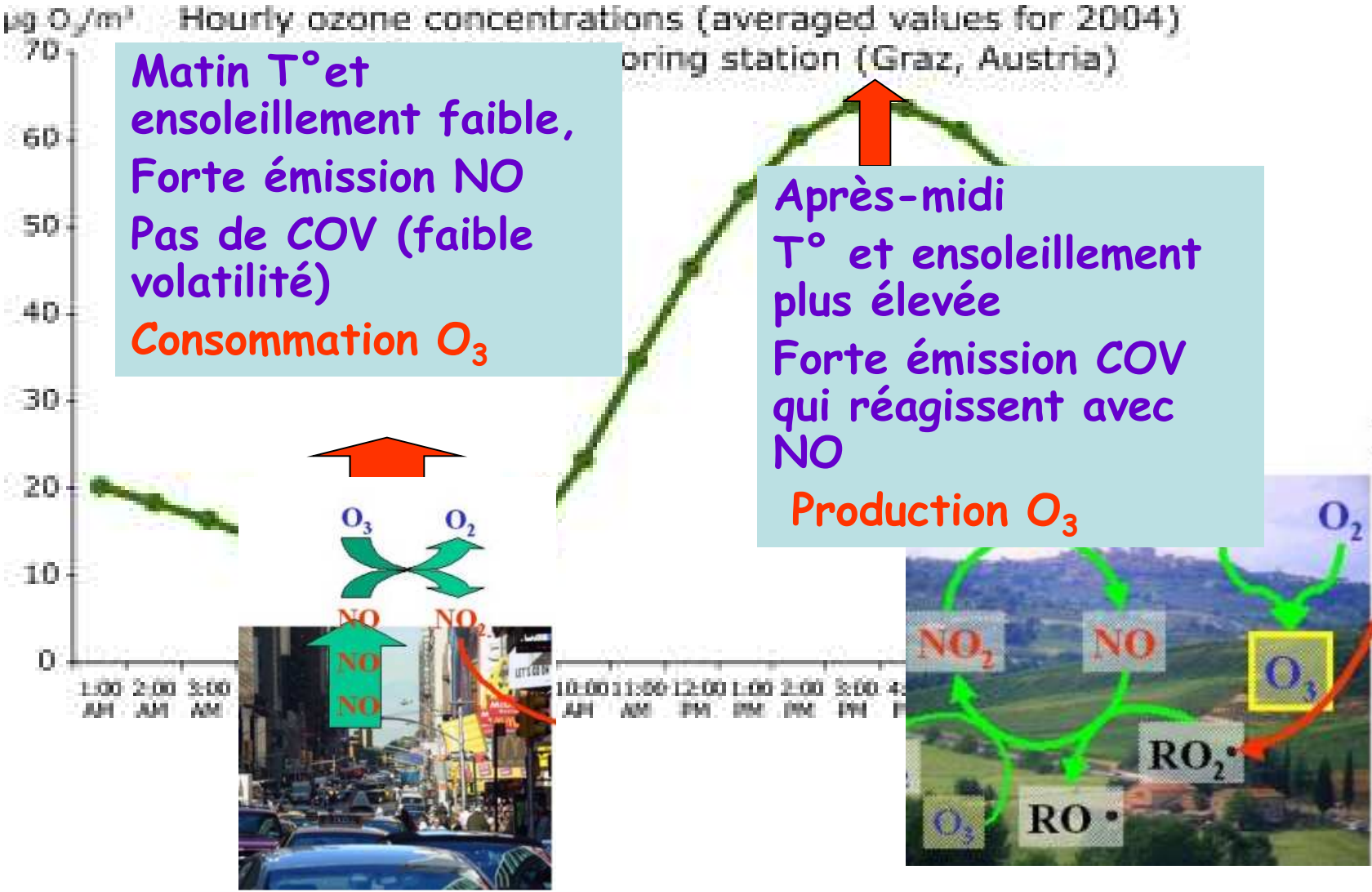
$\mu\text{g O}_3/\text{m}^3$ Monthly ozone concentrations 2004 (averaged values)
Urban background monitoring station (Graz, Austria)



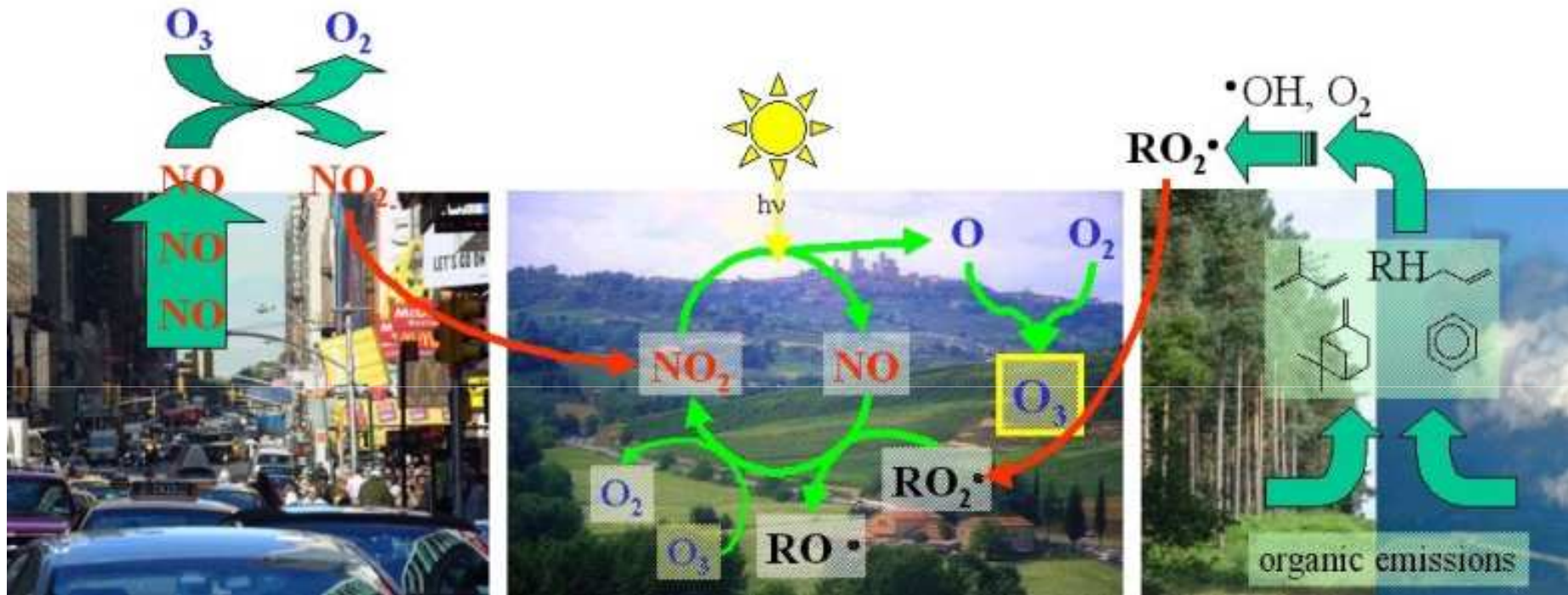
1 ppb $\text{O}_3 = 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Concentration $\text{O}_3 = f(\text{précurseurs, ensoleillement, température})$

Concentration journalière

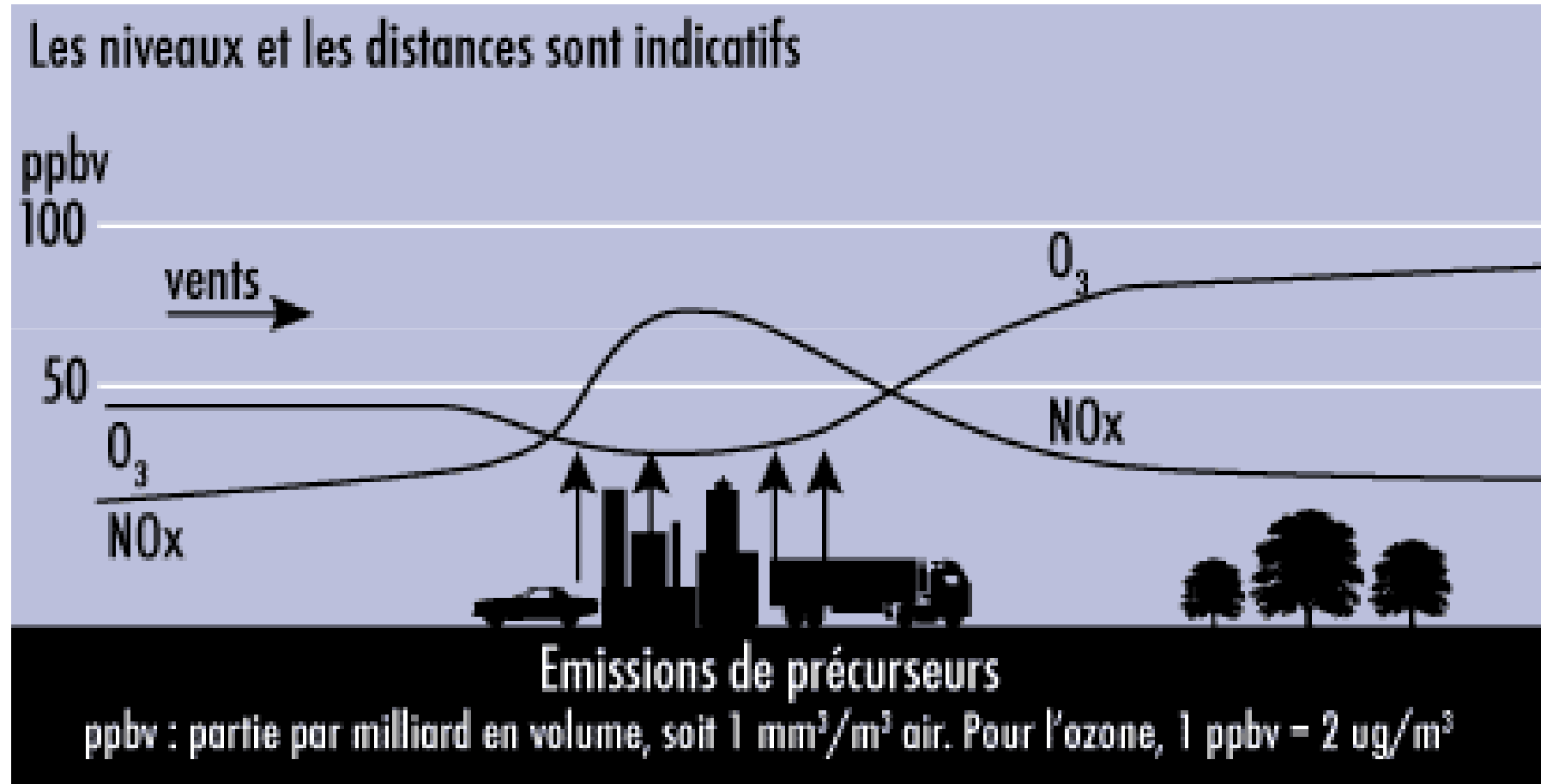


De l'ozone loin des sources...



- Équilibre photostationnaire NO_x est perturbé
- NO₂ formé, emmené loin des sources catalysé par la présence de nombreux COV naturels favorise ainsi la production du « mauvais » ozone

De l'ozone loin des sources



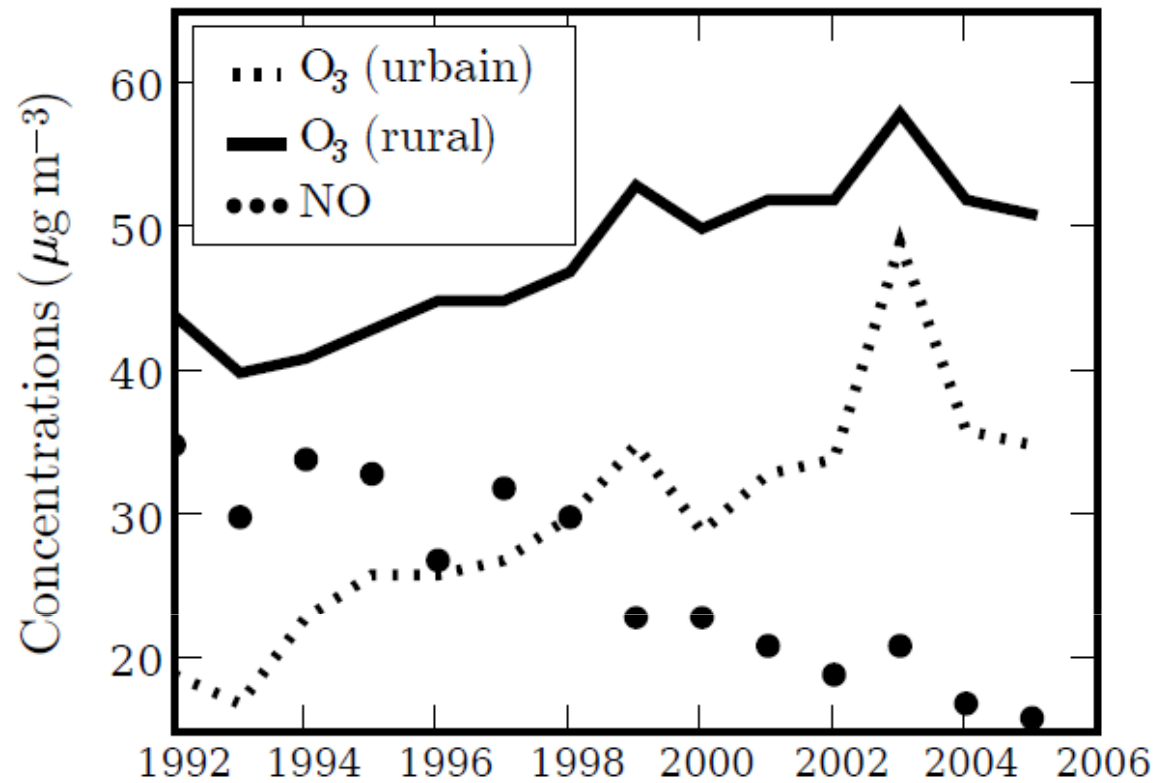
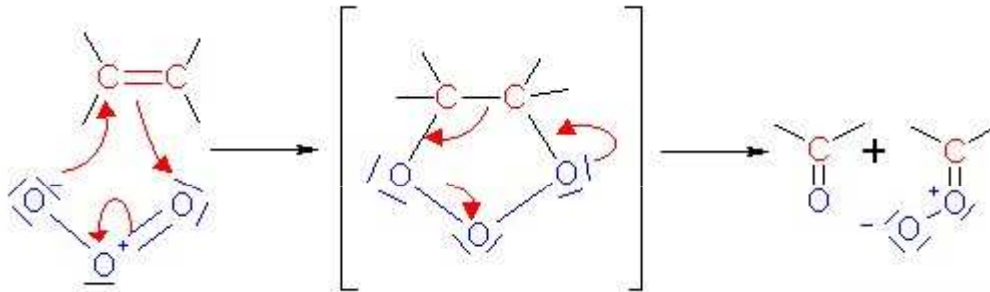


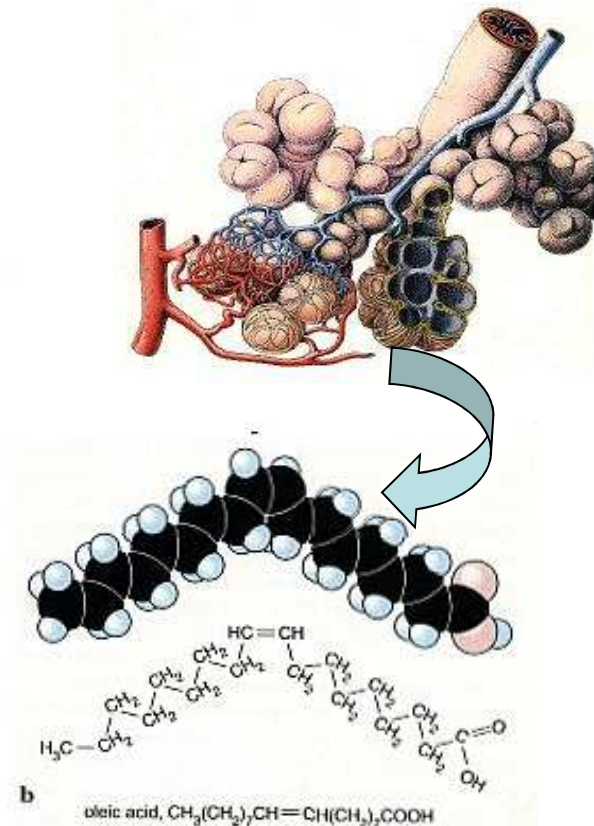
FIG.: Évolution sur la période 1992-2005 des concentrations mesurées d'ozone et de monoxyde d'azote sur la région parisienne. Les concentrations sont moyennées sur les parcs de stations de mesures représentatives des conditions « rurales » et urbaines (parcs constants sur la période). Le pic d'ozone pour l'année 2003 est lié à la vague de chaleur de l'été 2003. Source : Airparif.

Pourquoi l'ozone est-il dangereux?

- Sur la santé
- Oxydant très agressif: réaction d'ozonolyse (casse les doubles liaisons)



- Ozone peu soluble va jusque dans les alvéoles pulmonaires et réagit avec les acides gras présents dans les poumons
 - Inflammation
 - Asthme



Pourquoi l'ozone est-il dangereux?

- Sur l'environnement

- Déclin des forêts, fleurs, arbuste : nécrose
- Diminution de la production des végétaux

- Les plantes répondent à tout stress (blessures, parasites, sécheresse, exposition à l'ozone) par une libération de VOCs.

- Cette sécrétion de VOCs induit les plantes voisines à augmenter aussi la sécrétion de VOCs.

- Augmentation de la concentration d'ozone



Les pluies acides...

- Les pluies sont naturellement acides
 - $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
 - $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 - $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$
- Les activités humaines augmentent l'acidité des pluies
 - L'acide sulfurique provient de composés soufrés :
 - $\text{SO}_2 + \text{.OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\text{.} + \text{SO}_3$
 - $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
 - L'acide nitrique vient des oxydes d'azote :
 - $\text{NO}_2 + \text{.OH} \rightarrow \text{HNO}_3$

Le pH naturel
de la pluie
pH=5.6

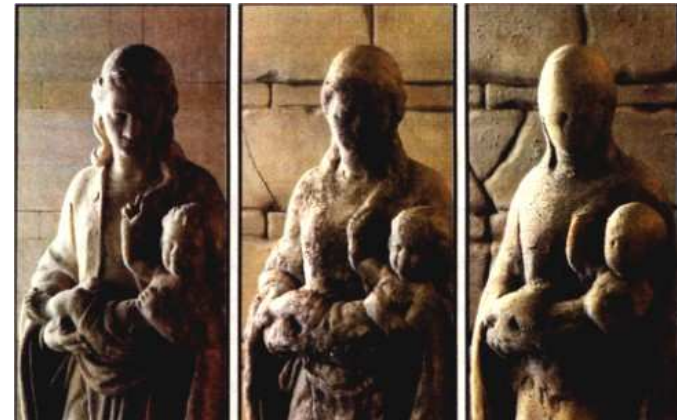
Pluie acide
pH<5

Les conséquences des pluies acides

- Acidification des cours d'eau
 - Menace pour les écosystèmes
- Destruction progressive des espèces végétales
- Altération des roches

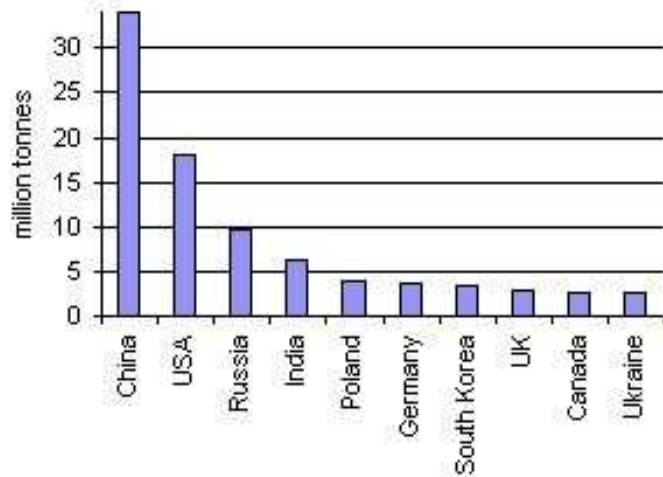


Les pluies acides, en modifiant les caractéristiques chimiques, réduisent la diversité et la vitalité des populations d'êtres vivants de certains milieux, en particulier les forêts et les milieux d'eau douce.

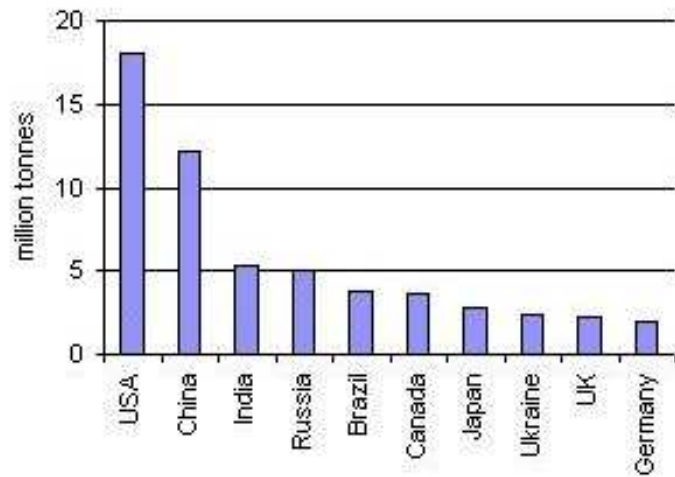


Émissions contribuant aux pluies acides

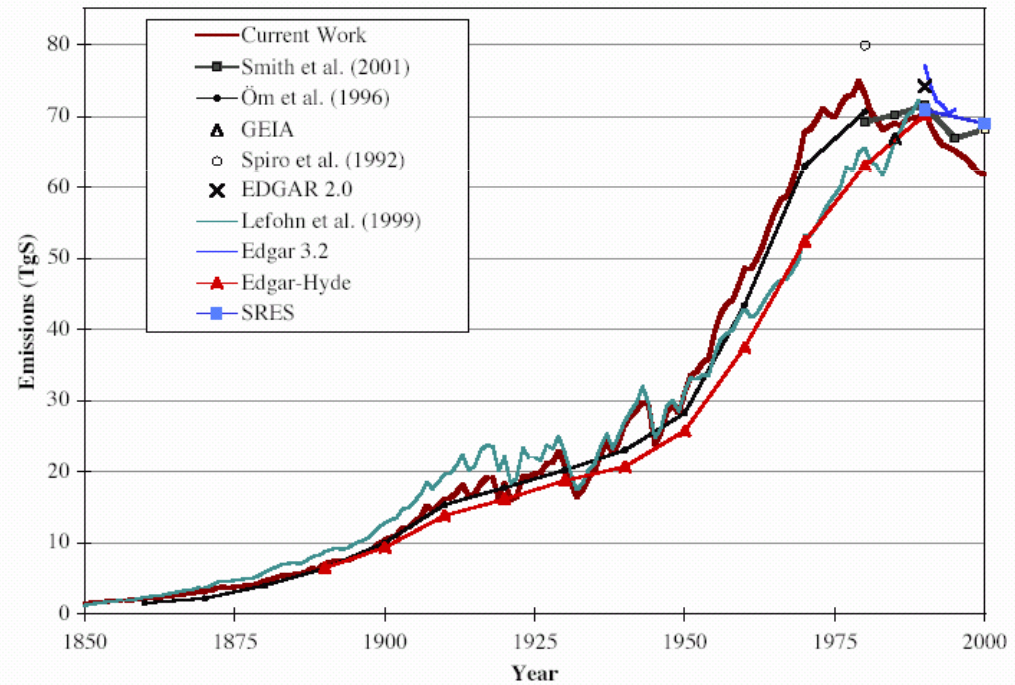
Emissions of SO₂
Global emission: 142 million tonnes



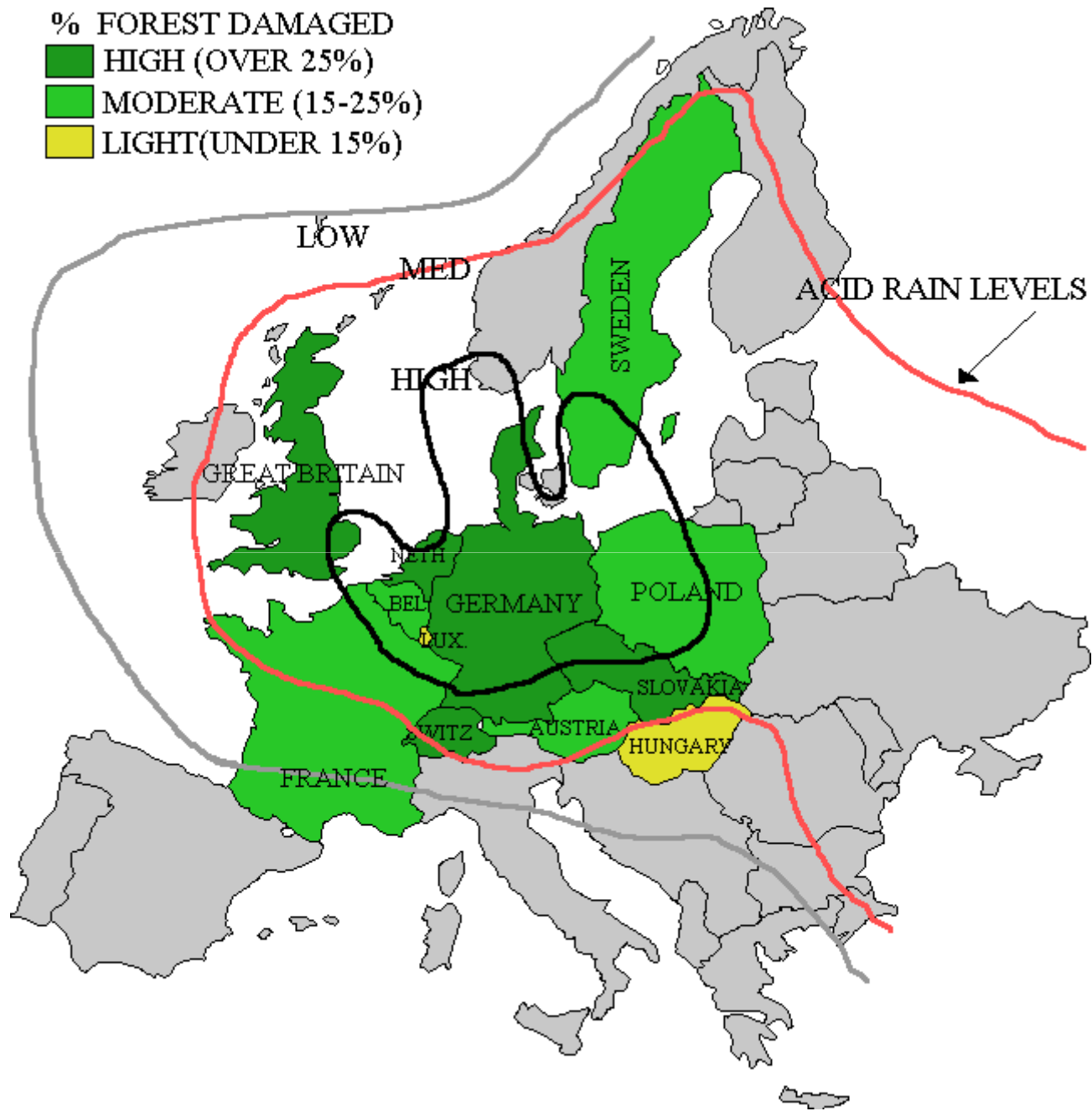
Emissions of NO_x
Global emission: 99.3 million tonnes



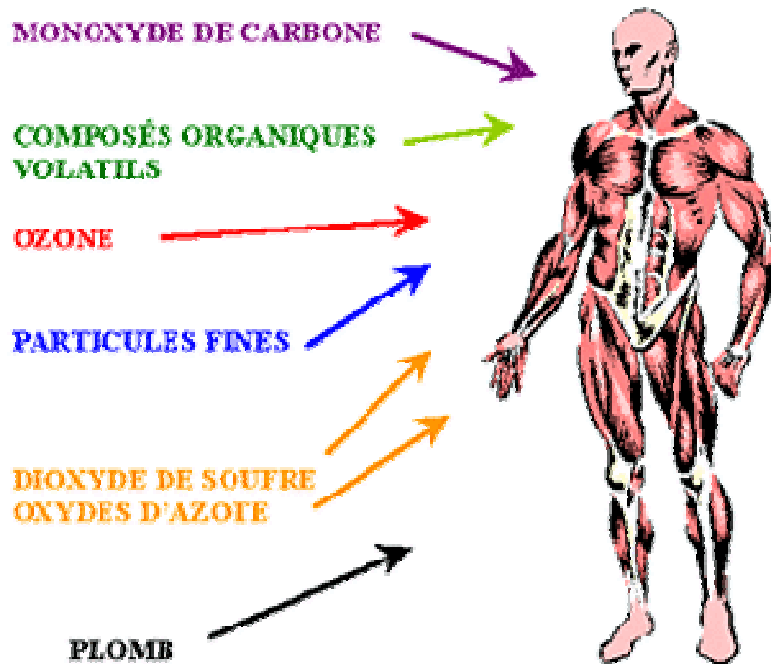
Global Anthropogenic Sulfur Emissions



% FOREST DAMAGED
■ HIGH (OVER 25%)
■ MODERATE (15-25%)
■ LIGHT (UNDER 15%)



Les effets de la pollution sur la santé...

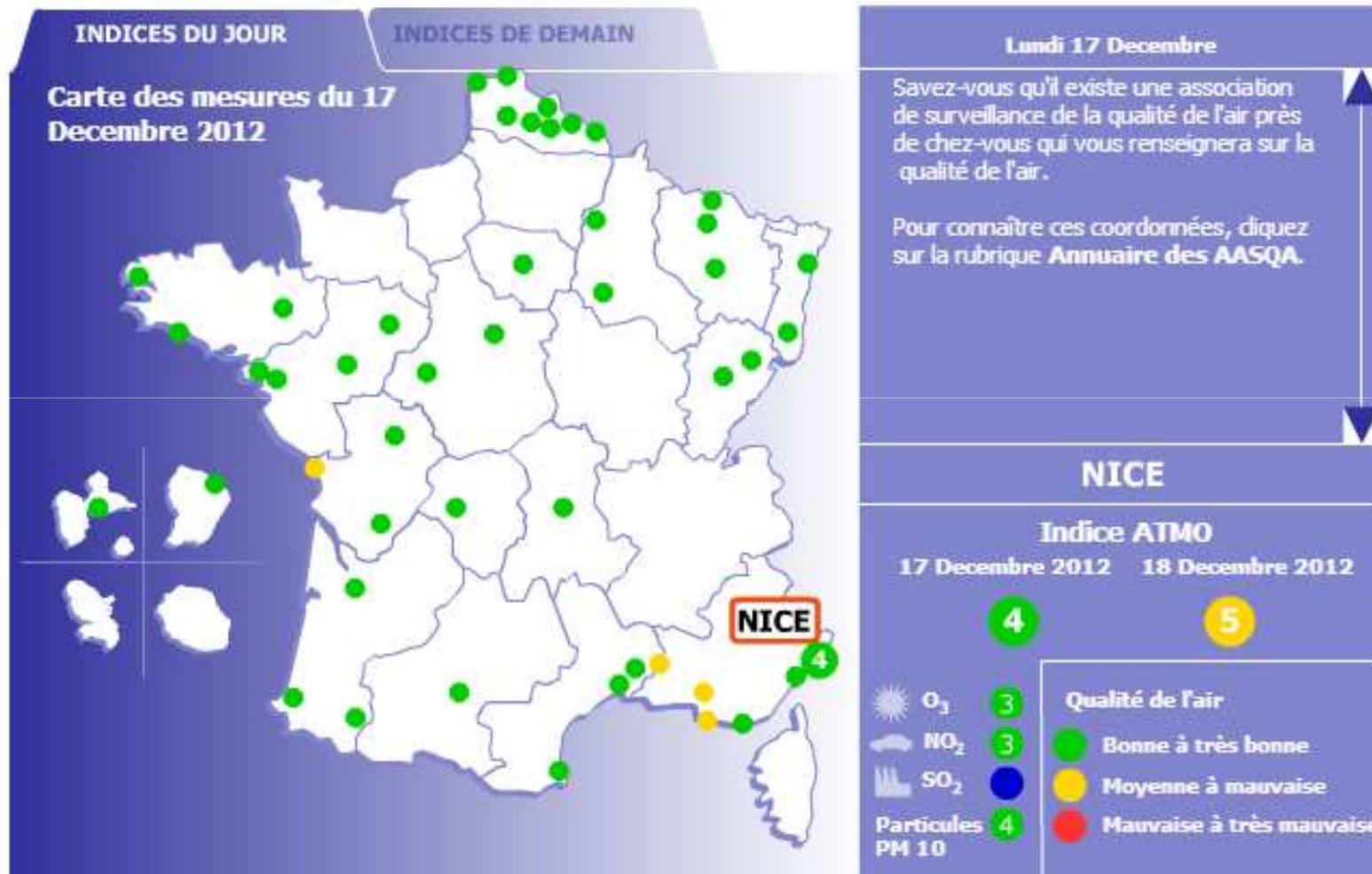


- Poison du sang, migraine, vertige, mortel à forte concentration
- Gênes olfactives
Effets cancérigènes possibles
- Toux, migraine, irritations oculaires et pulmonaires
- Transport de composés toxiques jusqu'aux voies respiratoires inférieures
- Irritants, maladies respiratoires chroniques
- Se fixe sur les os , toxique du sang, problèmes neuropsychiques

Les indicateurs de pollution...

| Polluants | Sources naturelles | Sources anthropiques |
|---|--|--|
| NOx (oxydes d'azote) | Forêts, volcans, orages | Transports, industries |
| SO₂ (dioxyde de soufre) | Océans, volcans | Chauffage (par combustion d'énergie fossile), transports, industries |
| PM10 Particules fines | Pollens, végétaux (fleurs, arbres, graminées) | Transports (véhicules diesel), industries, combustion, incinération de déchets |
| CO (monoxyde de carbone) | | Chauffage (par combustion d'énergie fossile), transports, industries |
| CO₂ (dioxyde de carbone) | Respiration, feux de biomasse | Chauffage (par combustion d'énergie fossile) |
| COV (Composés Organiques Volatils) dont le benzène et les hydrocarbures | Forêts | Industries (utilisation de solvants dans les peintures, moquettes, circuits de refroidissement) Transports |
| CH₄ (méthane) | Ruminants, rizières, marais | Activité agricole, traitement des déchets |
| Métaux lourds | Volcans, érosion, gisements de minerais | Industries (As, Pb, Hg, Ni) (sidérurgie (Cd), métallurgie (As)), processus de combustion (As, Cd, Hg, Ni), incinération de déchets (Cd, Hg, Ni). |
| NH₃ (ammoniaque) | | Activité agricole |
| HCl (acide chlorhydrique) | | Traitement des déchets |

Les réseaux de surveillance de la qualité de l'air...



Réseau Surveillance PACA
<http://www.atmopaca.org/>

<http://www.buldair.org/category/arborescence-du-site/qualite-de-l-air-exterieur/dispositif-de-surveillance-reglementaire-11>