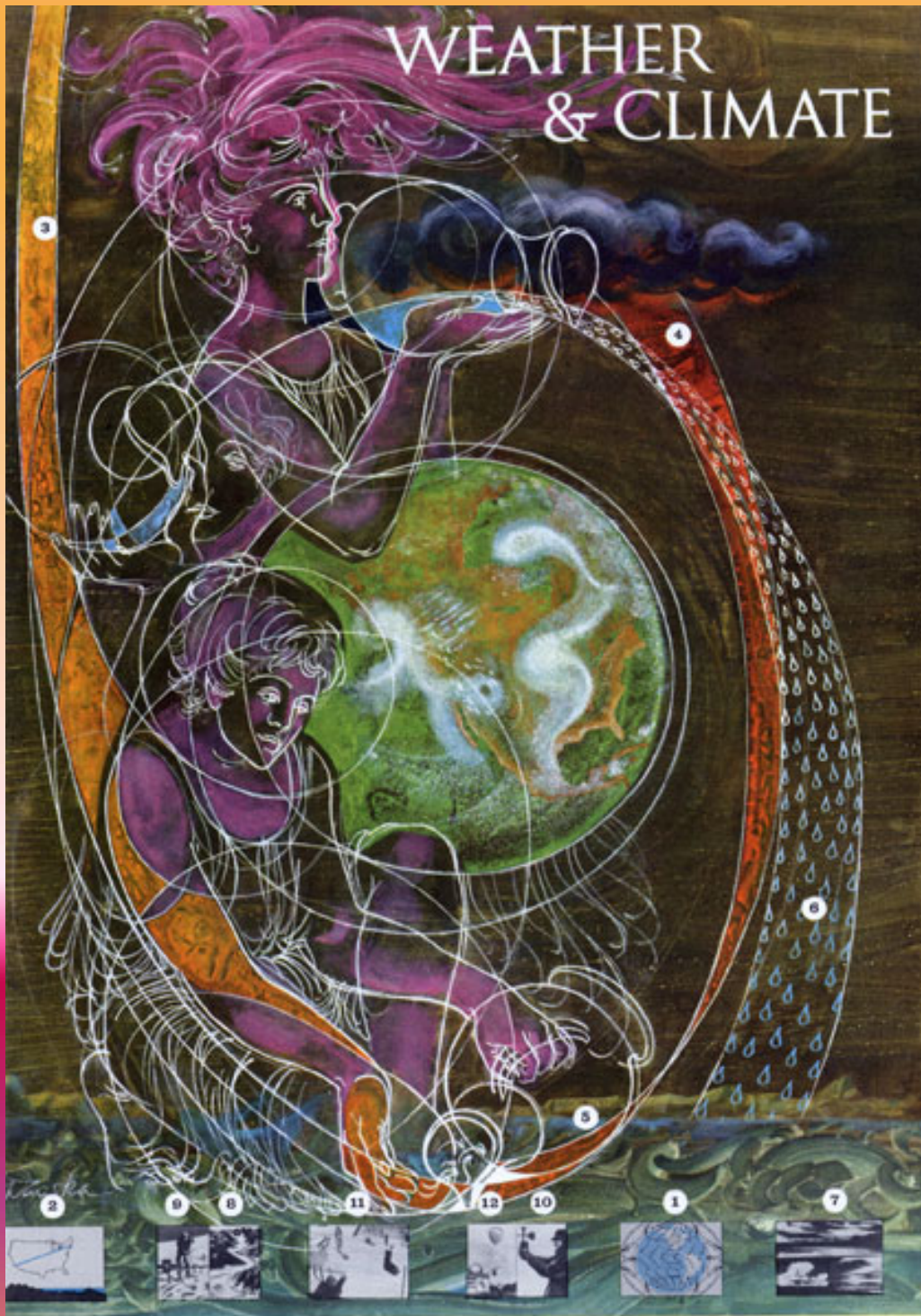


# Chapitre 1



*"The air moves like a river  
and carries the clouds with it." DA VINCI*

# Expositions Nomades ULB: Infosciences

<http://www.ulb.ac.be/infosciences/index.html>

Informations pratiques:

Infosciences

02 650 50 24

infosciences@ulb.ac.be

Période d'exposition: novembre 2007, de janvier à avril 2008

Une participation financière sera demandée à l'école.

ULB

Faculté des Sciences

## Maîtrise du CO<sub>2</sub>: une guerre à gagner!

The diagram illustrates the Carbon Cycle with the following components and values:

- Atmosphere: 750 GtC (CO<sub>2</sub>)
- Vegetation: 610 GtC
- Soils: 1,500 GtC
- Land Use Change: 1.4 GtC
- Fossil Fuels & Cement Production: 5.5 GtC
- Respiration: 60 GtC
- Decomposition: 60 GtC
- Photosynthesis: 120 GtC
- Land-Sea Exchange: 10 GtC
- Sea-Atmosphere Exchange: 90 GtC
- Respiration: 60 GtC
- Sediments: 100 GtC
- Storage in OAC: 100 GtC
- Fluxes in GtC/yr: 120

Le CO<sub>2</sub> atmosphérique est indispensable à la vie:

- source de matière vivante produite par la fonction chlorophyllienne;
- le plus grand responsable de l'effet de serre qui rend notre Terre habitable.

Au cours des dernières décennies, la concentration du CO<sub>2</sub> atmosphérique n'a cessé d'augmenter. Les scientifiques s'accordent pour considérer que cette augmentation est liée aux activités humaines et qu'elle entraînera un réchauffement climatique important. L'humanité est donc face à des choix qui engagent l'avenir.

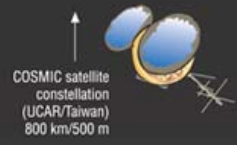
Sciences nomades

## 1.1 Atmosphère





# Earth's Atmosphere



500° C 900° F  
during solar minimum  
1700° C 3260° F  
during solar maximum

km mi  
300 186

200 124

100 62

50 31

25 16

20 12

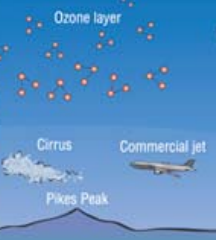
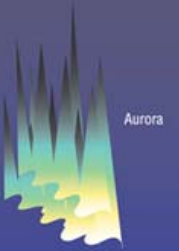
15 9

10 6

5 3

0 0

-5 -3



F-region ionosphere

E-region ionosphere

D-region ionosphere

Elves

Mesospheric rocket

Noctilucent clouds

Weather balloon

Gulfstream V

ER-2

Driftsonde

Marine stratocumulus

Thermosphere

Mesosphere

Stratosphere

Troposphere

15° C 59° F

-90° C -130° F

0° C 32° F

-70° C -94° F

## Evolution verticale

## Troposphère



La troposphère est la couche atmosphérique la plus proche du sol terrestre. Son épaisseur est variable: 7 kilomètres de hauteur au-dessus des pôles, 18 kilomètres au-dessus de l'équateur. C'est dans cette couche qu'on retrouve la plus grande partie des phénomènes météorologiques. Au fur et à mesure qu'on s'élève dans la troposphère la température décroît de façon régulière d'environ 6 degrés Celsius tous les 1000 mètres pour atteindre  $-56\text{ °C}$  à la tropopause (zone séparant la troposphère de la stratosphère) à la verticale des pôles et  $-80\text{ °C}$  à la verticale de l'équateur.

## Stratosphère



C'est une couche calme et très stable située en moyenne entre 10 et 50 km d'altitude. La température s'y stabilise puis y augmente avec l'altitude d'environ  $-56\text{ °C}$  à la base à  $0\text{ °C}$  au sommet, la stratopause. La stratopause sépare la stratosphère de la mésosphère. La stratosphère contient l'ozonosphère.

## Mésosphère

La mésosphère est au-dessus de la stratosphère. Dans cette couche, la température recommence à décroître avec l'altitude pour atteindre  $-90\text{ °C}$  à son sommet 90 km, appelé mésopause.



## Thermosphère

Elle s'étend de la mésopause à environ 500 km d'altitude. Dans cette couche, la température augmente fortement avec l'altitude. Elle contient l'essentiel de l'ionosphère, couche complexe fortement ionisée par les rayonnements solaire et cosmique, les UV et les rayons X. C'est la région où près des pôles se forment les aurores boréales et australes.

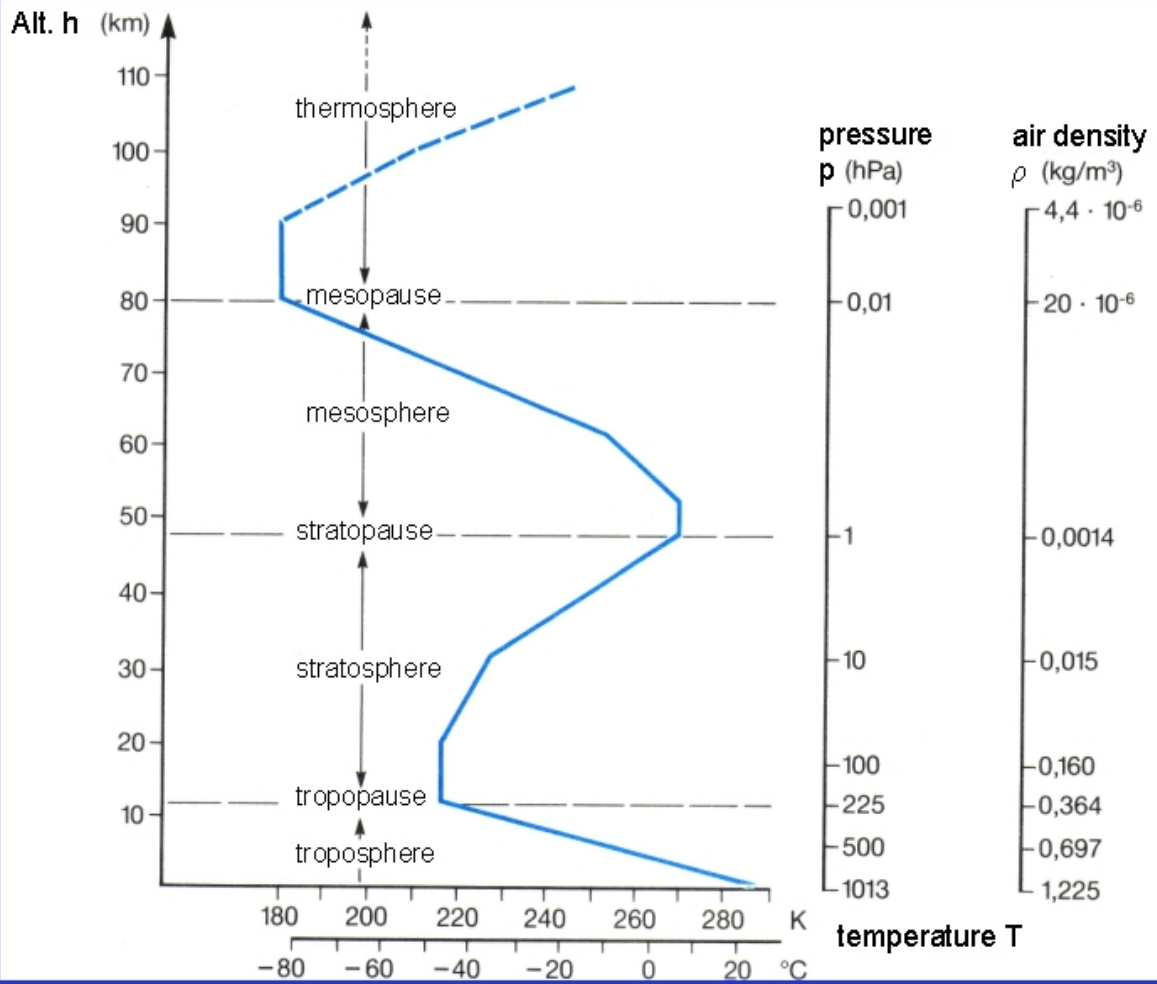


## Exosphère

Cette couche réalise la transition entre l'atmosphère et l'espace libre. Sa limite inférieure est appelée exobase. Les molécules d'air y deviennent indépendantes les unes des autres et la notion de température perd sa signification intuitive.



# Variation de la température et de la pression

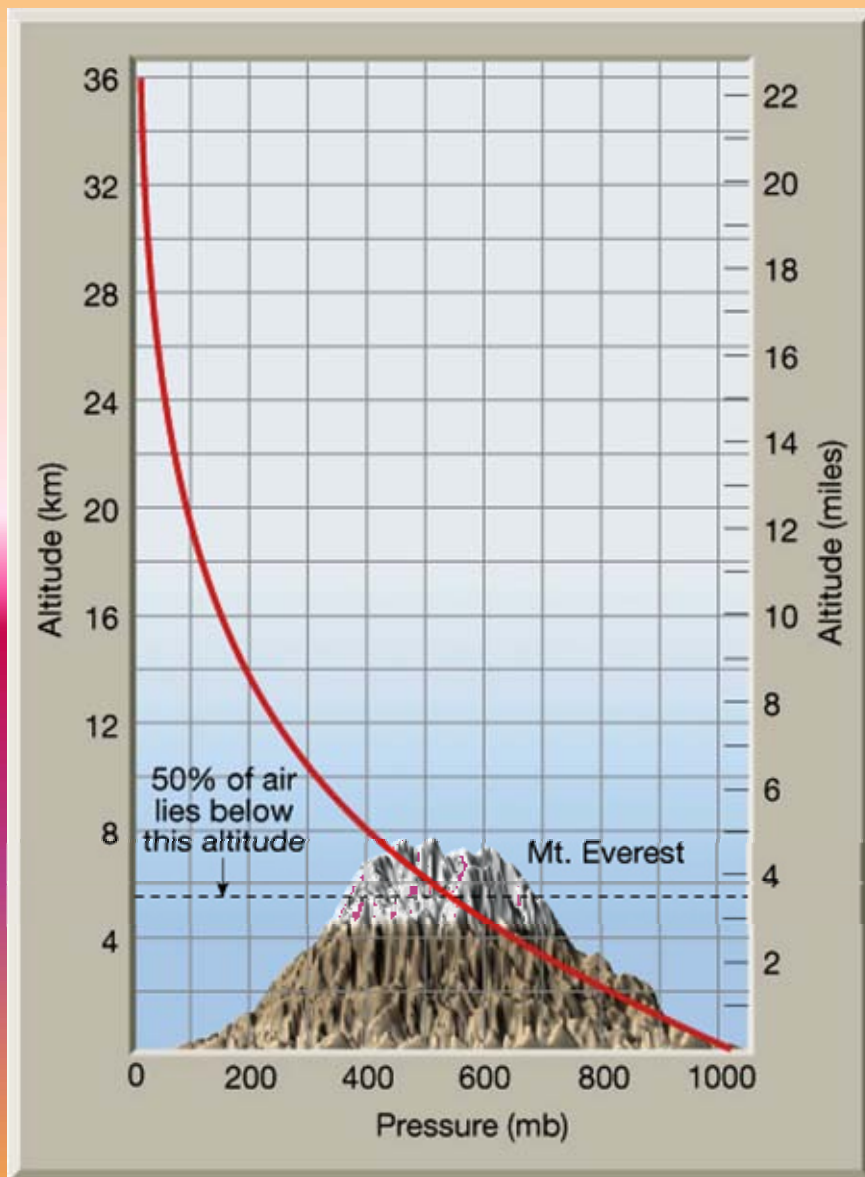


## Variation de la pression

Rappel: pression est la force par unité de surface  
(Newton par mètre carré  $\text{N/m}^2 = \text{kg /ms}^2 = \text{Pa} = \text{Pascal}$ )

1 hecto pascal = 1 hPa = 100 Pa = 1 millibar = 1 mB  
et 1 mmHg = 1,33 hPa

En moyenne la pression décroît **exponentiellement** avec l'altitude





## Pourquoi?

A la différence de l'eau, l'air est compressible. Une colonne d'air est comme une colonne de coussins très légers. Vous pouvez avoir dix coussins dans la première couche et un seul dans la 8<sup>ème</sup> même si chaque coussin a le même poids!



En équation!

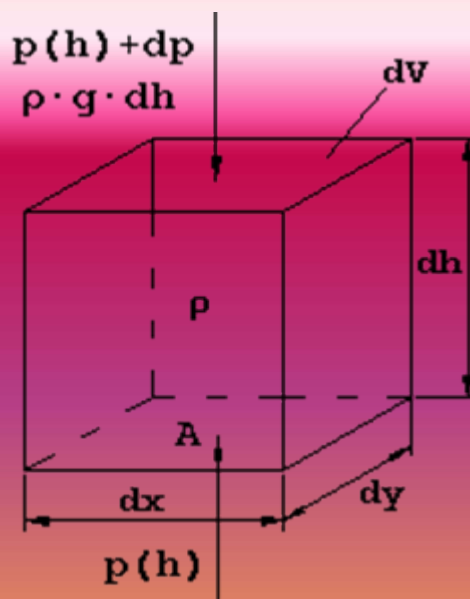
Rappel: Masse et Poids!

La masse est directement reliée à la quantité de matière dans un objet. La masse est une propriété fondamentale de l'objet.

Le poids est la force que subit un objet placé dans le champ de gravitationnel de la Terre ou de la planète de votre choix.

$$w = mg \qquad g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}.$$

Revenons à la pression atmosphérique et prenons un volume élémentaire dans la colonne d'air



La pression atmosphérique exerce une force vers le haut

$$PA \rightarrow \text{surface}$$

et vers le bas

$$-(P + dP)A$$

donc

$$PA - (P + dP)A = w$$

masse volumique

or

$$w = \rho dV g = \rho A dh g$$

et donc

constante gravitationnelle

$$\frac{dP}{dh} = -\rho g$$

Que vaut la masse volumique  $\rho$

$$\rho = \frac{m}{V}$$

→ volume

or

$$m = nM$$

→ masse molaire

← nombre de moles

et

$$V = \frac{nRT}{P}$$

donc

$$\rho = \frac{PM}{RT}$$

et finalement

$$\frac{dP}{dh} = -\frac{PMg}{RT}$$



Masse molaire de l'air?

Estimation rapide 20% O<sub>2</sub> et 80% N<sub>2</sub> → M= 0.0288 kg/mol

Nous avons donc établi une relation qui décrit de quelle quantité  $dP$  la pression atmosphérique varie pour une petite variation  $dh$  de l'altitude. Si l'on désire des valeurs explicites de la pression, il va nous falloir intégrer!

$$\int_{p(h_0)}^{p(h_1)} \frac{dp}{p} = - \int_{h_0}^{h_1} \frac{Mg}{RT} dh$$

Ce qui nous donne, si l'on considère la température comme constante

$$p(h_1) = p(h_0) e^{-\frac{Mg}{RT} \Delta h}$$



pression au niveau de la mer= 1013 hPa

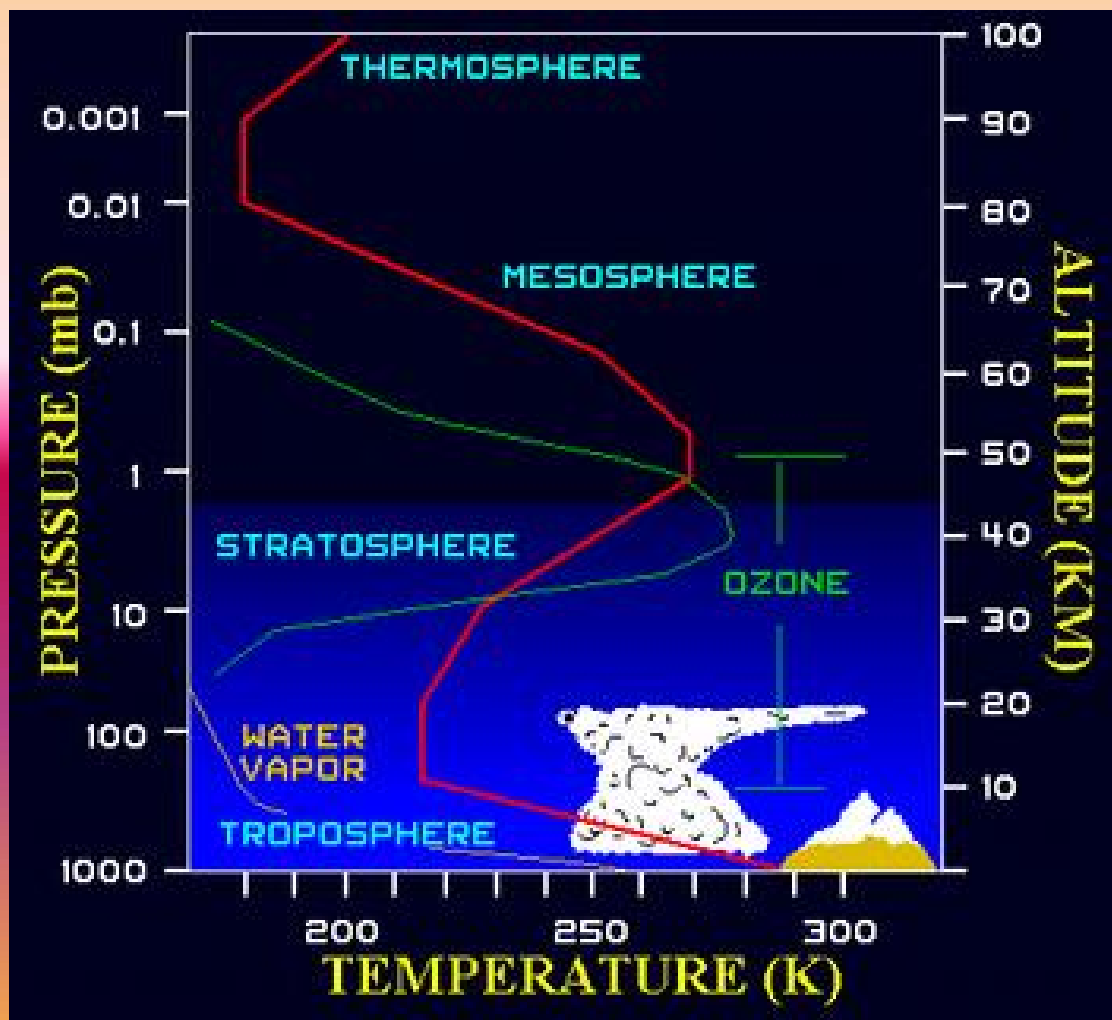
Altitude en mètres	Température en degrés Centigrades (°C)	Pression en hectopascals (hPa)	Décroissance de la pression pour 1000m d'altitude en hPa
0	15°0	1 013	114
1 000	8°5	899	104
2 000	2°0	795	94
3 000	- 4°5	701	85
4 000	-11°0	616	76
5 000	-17°5	540	68
6 000	-24°0	472	62
7 000	-30°5	410	53
8 000	-37°0	357	50
9 000	-43°5	307	43
10 000	-50°0	264	37
15 000	-56°5	120	13
20 000	-56°5	55	4

## Variation de la Température (beaucoup plus compliqué!)

1. Le soleil réchauffe la Terre. Au plus on s'éloigne de cette source de chaleur au plus la température décroît. Ceci explique la décroissance de la température dans la troposphère. La température y décroît d'environ  $6^\circ/\text{km}$  jusqu'à approximativement  $-60^\circ\text{C}$ .

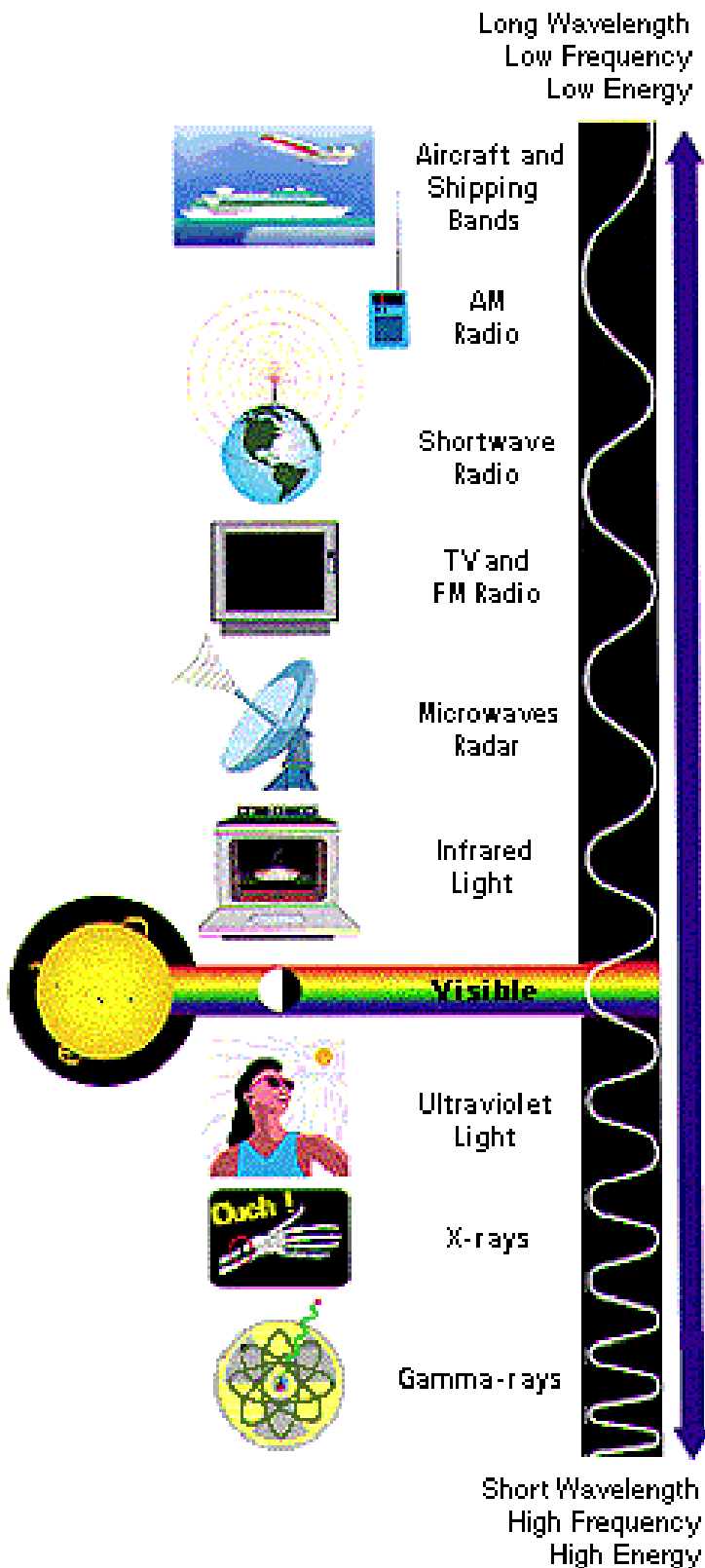
2. Effet radiatif (directement lié à l'absorption du rayonnement solaire par les gaz atmosphériques.

A. Le rôle de l'ozone dans le réchauffement de la stratosphère



Rappel:

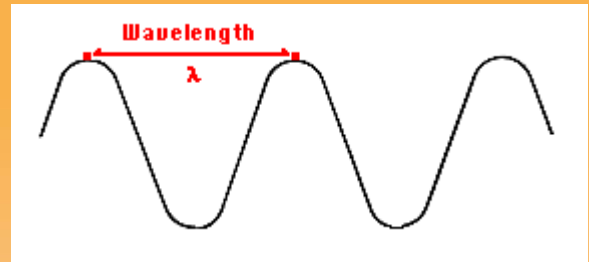
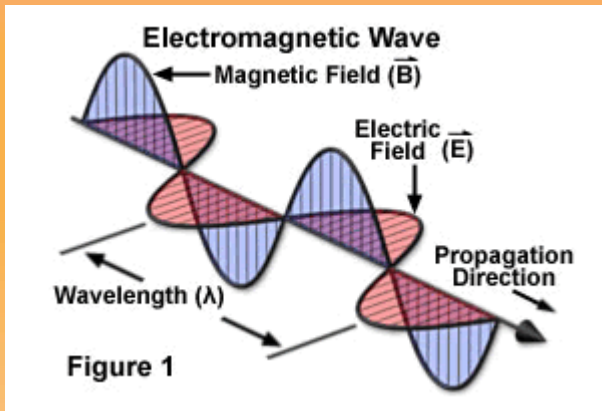
# Spectroscopies : Absorption - émission



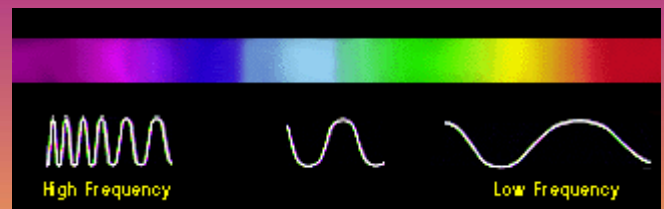
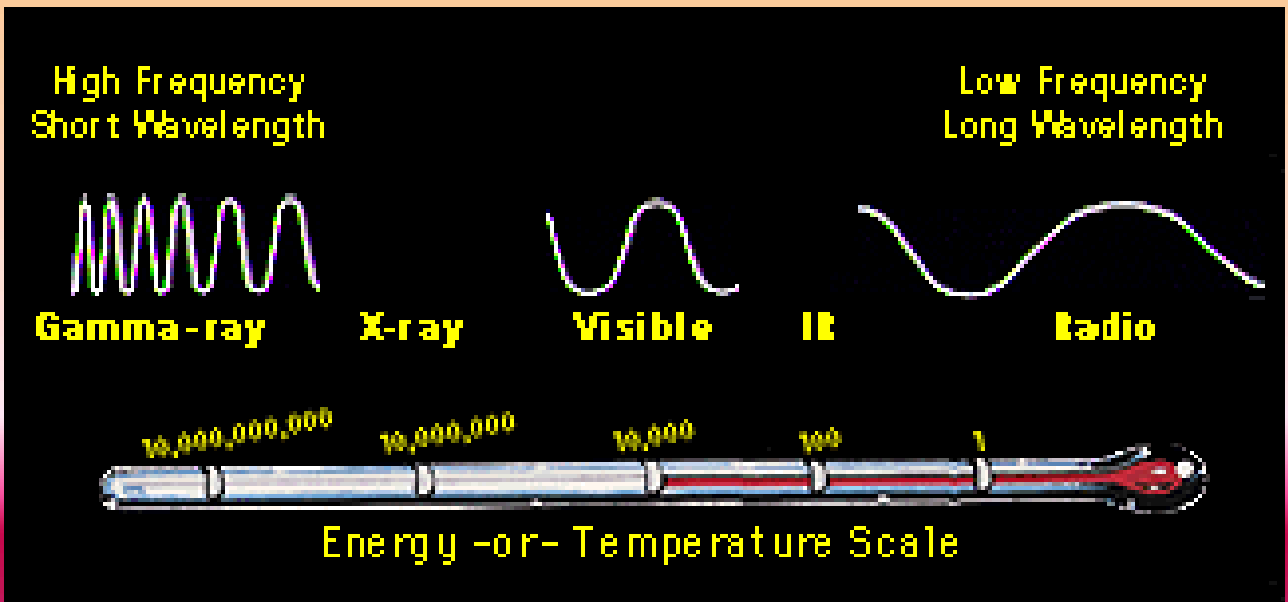
Spectre électromagnétique

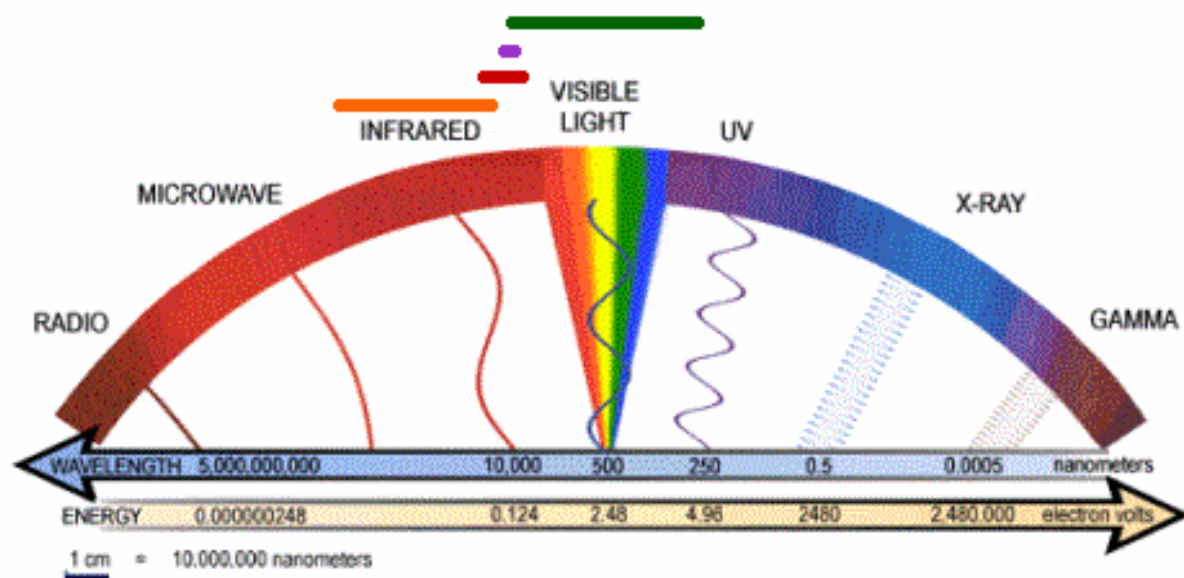


# Champ électromagnétique



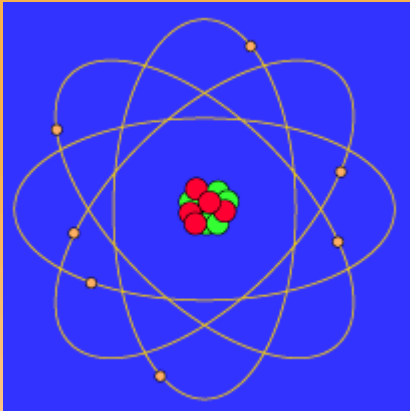
Longueur d'onde





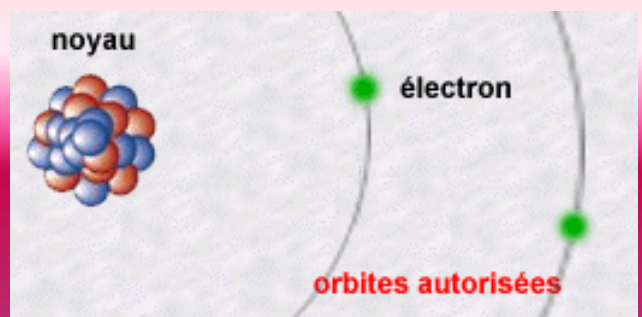
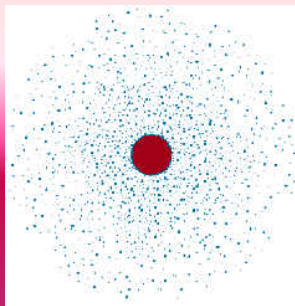
### Approximate Wavelengths Covered by TMT's Science Instruments

- **Approx. 0.8-2.5 microns: IRIS, IRMOS, PFI, WIRC**
- **5-28 microns: MIRES**
- **1-5 microns: NIRES**
- **Approx. 0.31-1.8 microns: HROS, WFOS**



L'atome planétaire

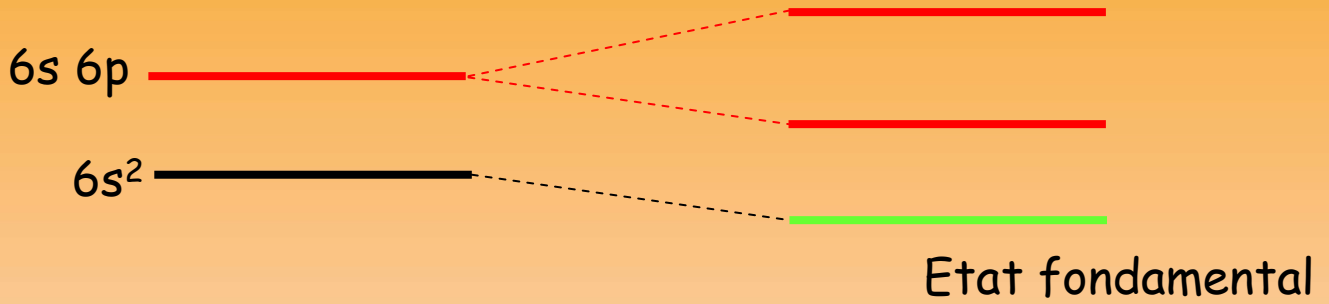
L'atome quantique



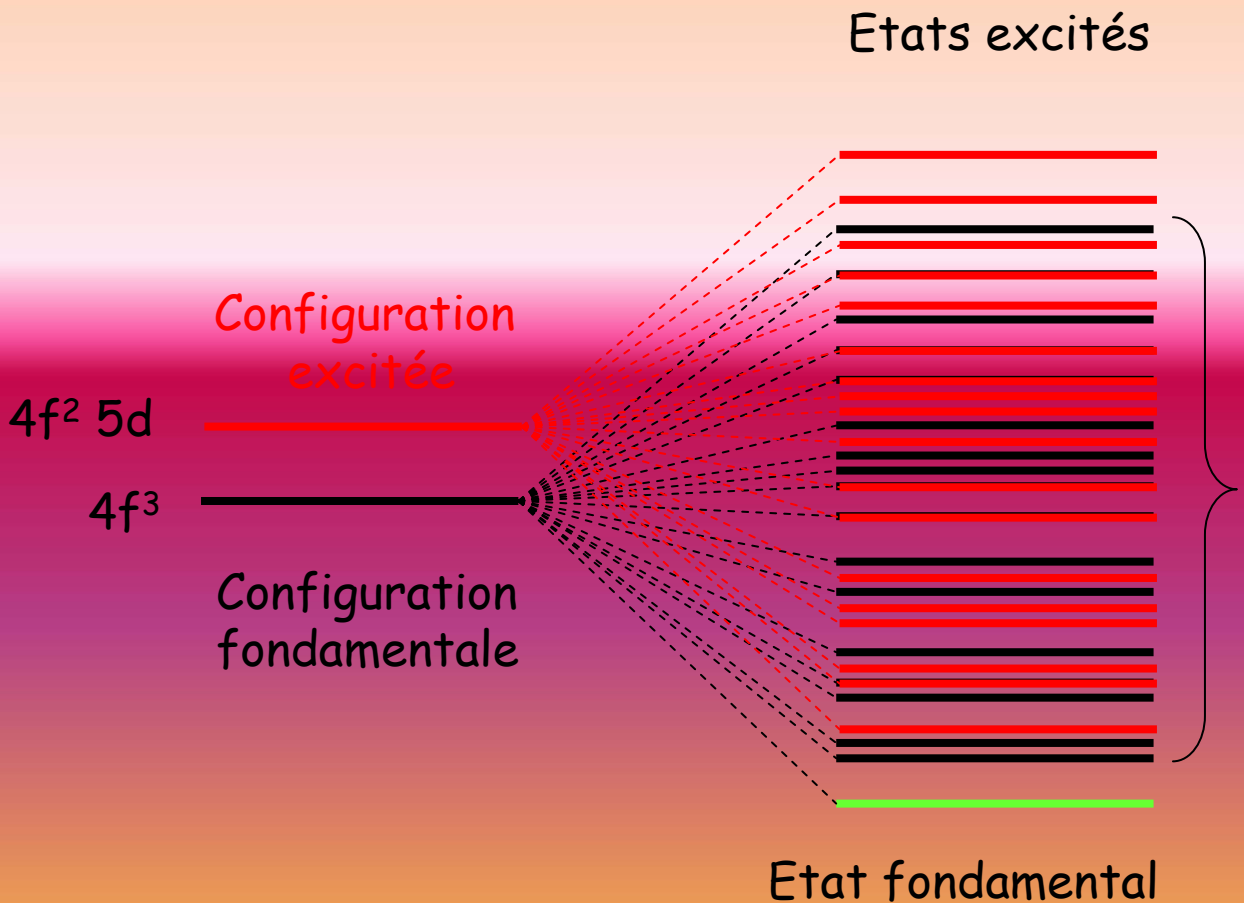
1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s 4p 4d 4f ...

# Les états de l'atome

Ex 1: **Ba**  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$

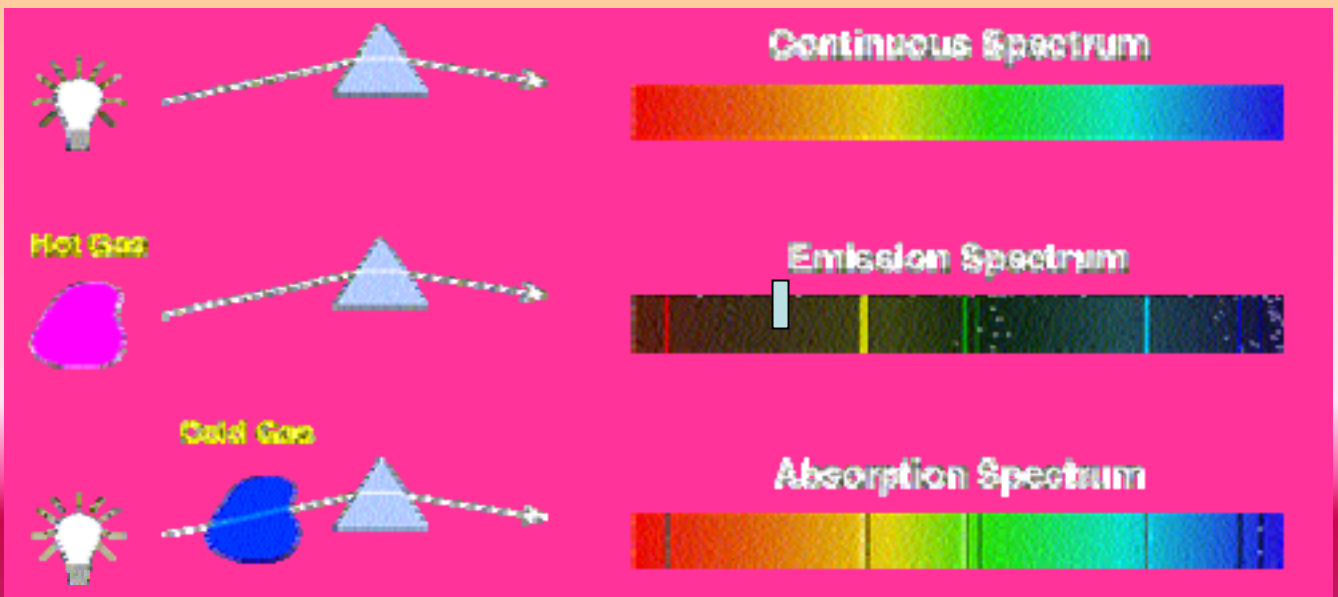
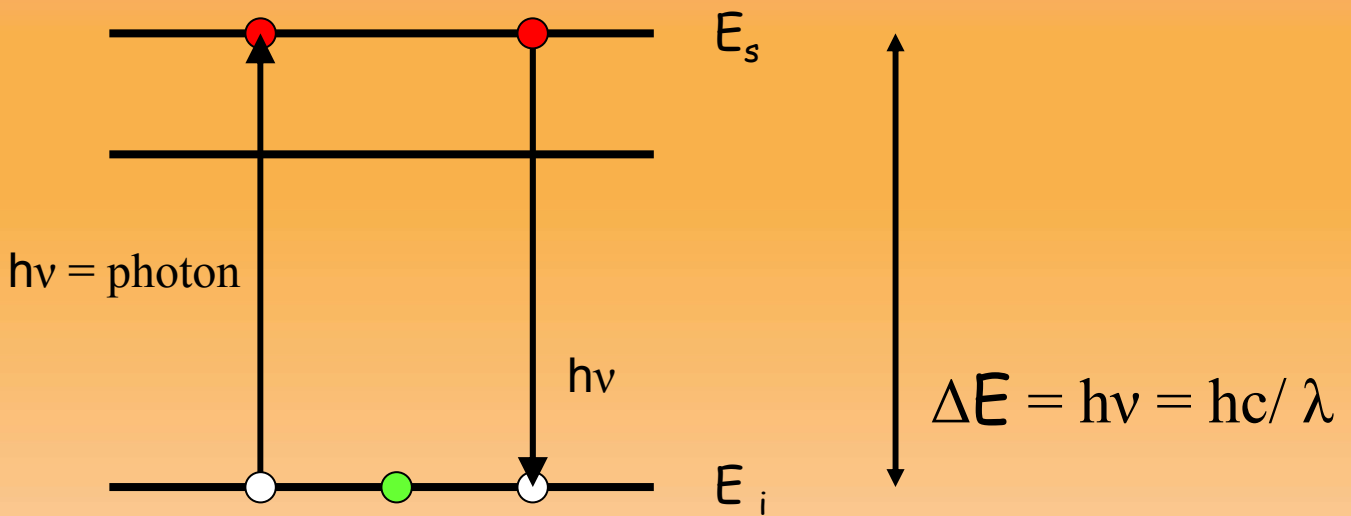


Ex 2: **Pr**  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2 4f^3$

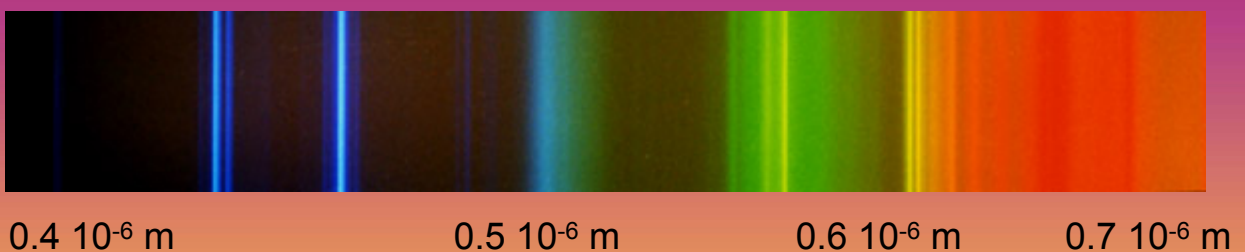




# Excitation et désexcitation radiative

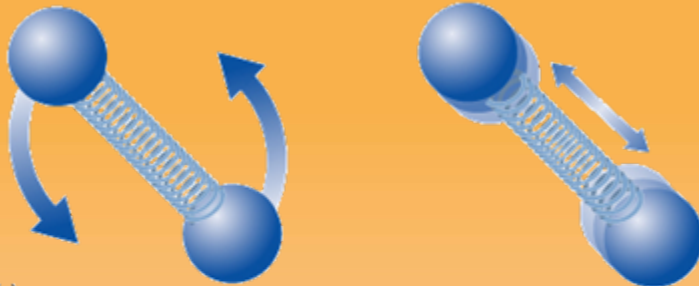


## Spectre du mercure dans le visible



rotation

vibration



(a)

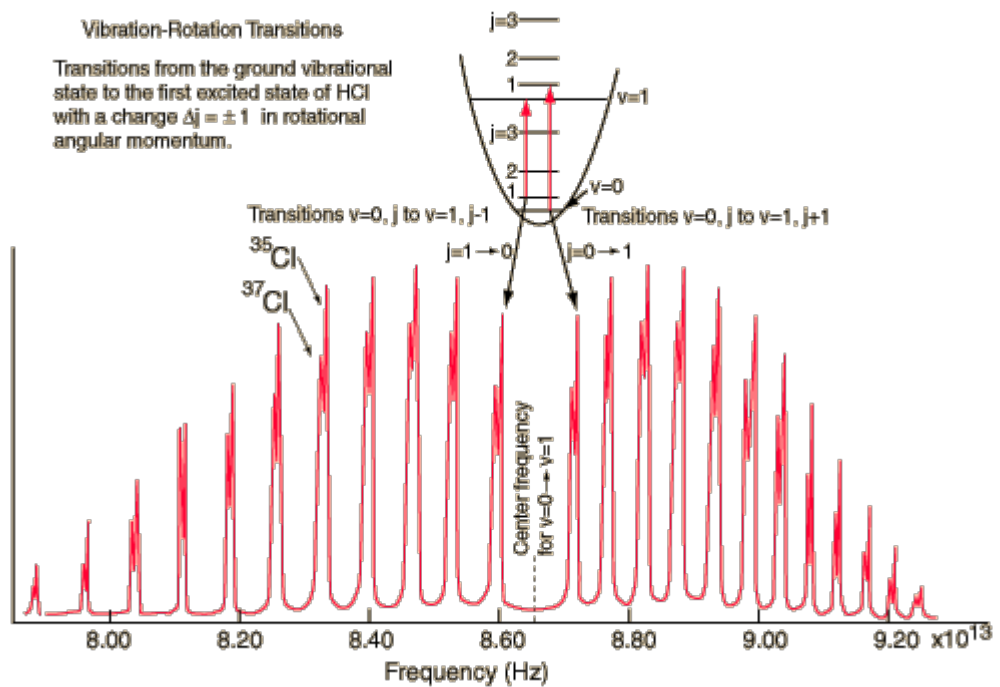


(b)

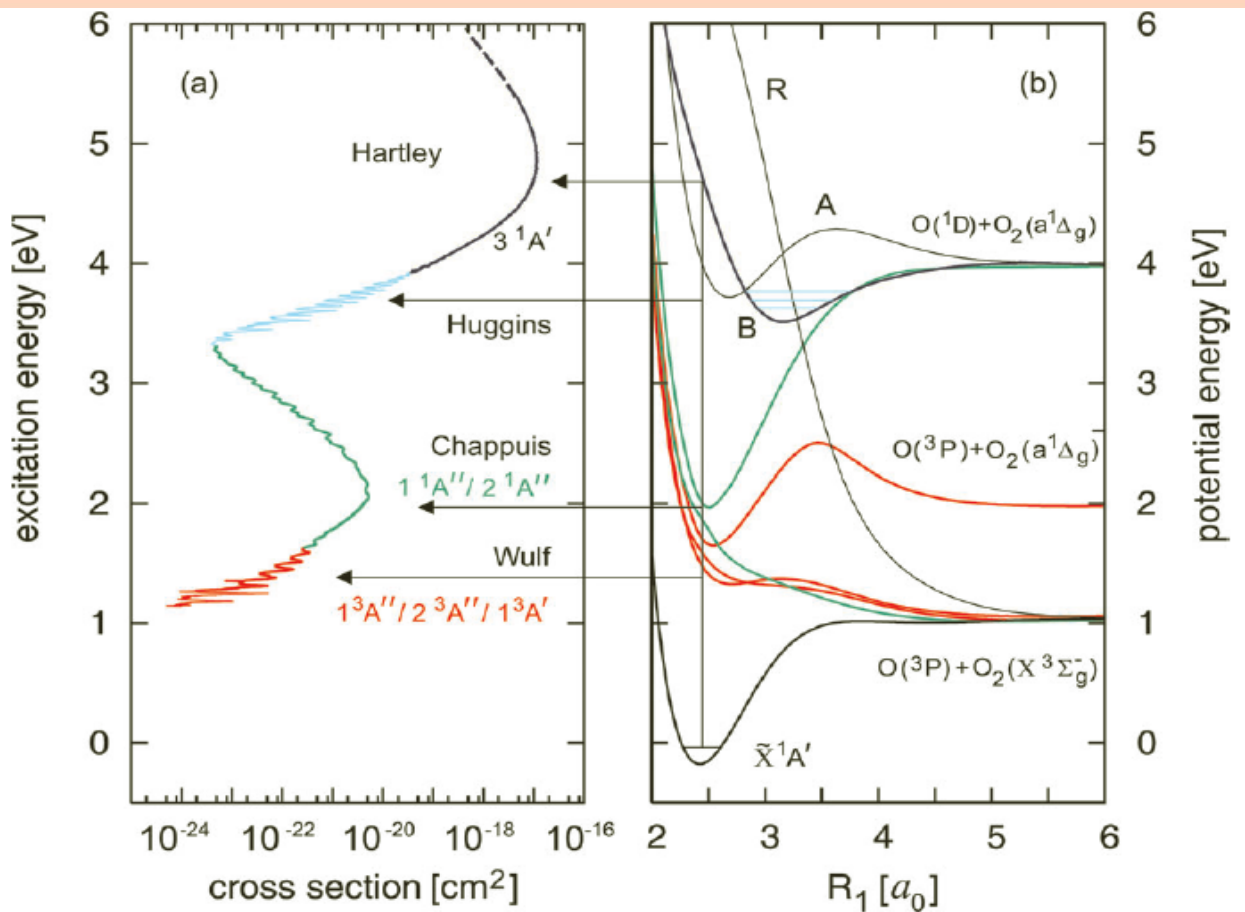
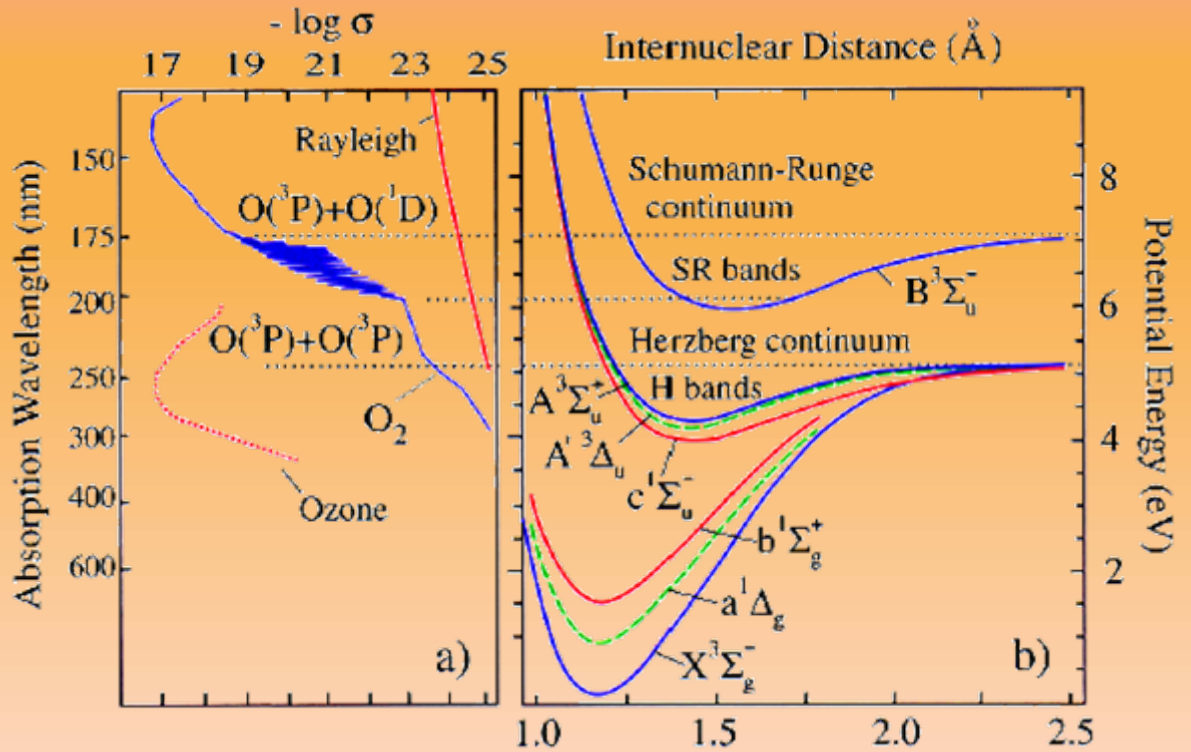
Copyright © Addison Wesley

### Vibration-Rotation Transitions

Transitions from the ground vibrational state to the first excited state of HCl with a change  $\Delta j = \pm 1$  in rotational angular momentum.

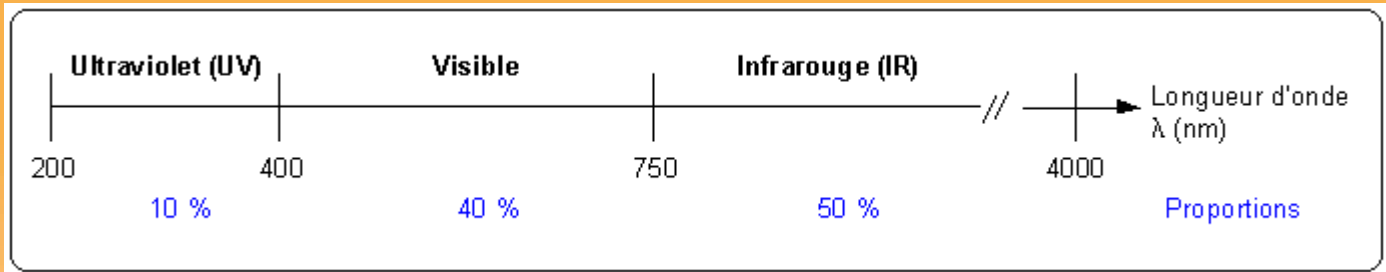


# Qu'est ce qu'une photodissociation?



# Retour à l'ozone stratosphérique

## Répartition du rayonnement solaire



Le rayonnement UV est potentiellement nocif pour les êtres vivants du fait de sa haute énergie. On subdivise les UV émis par le soleil en trois classes en fonction de leur activité biologique et du pouvoir de pénétration dans la peau humaine.

Les UV-A : 315-400 nm, responsables du bronzage immédiat et du vieillissement de la peau. Ils ont un effet cancérigène, longtemps ignoré, mais aujourd'hui prouvé, qui reste toutefois très inférieur à celui des UV-B.

Les UV-B : 280-315 nm, responsables du bronzage à retardement et des coups de soleil, ils favorisent également le vieillissement de la peau et l'apparition de cancers cutanés.

Les UV-C : 200-280 nm. Ce sont les UV les plus énergétiques et les plus nocifs ; ils sont toutefois totalement filtrés par l'atmosphère. Leur effet germicide est exploité pour stériliser des objets ou l'eau.

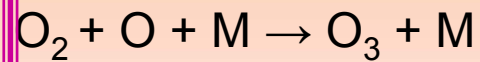


## Chimie de l'ozone stratosphérique : cycle de Chapman

(1) Les UV-C sont responsables pour les longueurs d'onde inférieure à 242 nm de la réaction de photodissociation du dioxygène dont la contribution à l'absorption des UV-C devient déterminante :



(2) Notons que l'oxygène produit est excité et très réactif. Ce sont les atomes d'oxygène ainsi formés qui vont permettre la formation de l'ozone stratosphérique par réaction sur le dioxygène :

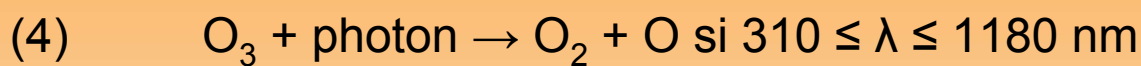


C'est cette réaction qui est à l'origine du réchauffement de la température dans la stratosphère!

(3) Dans le cas de l'ozone, l'énergie requise pour la dissociation d'une liaison covalente entre deux atomes d'oxygène est de l'ordre de  $100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Cela correspond à un rayonnement de longueur d'onde 1180 nm qui se situe dans l'infrarouge. En pratique, l'absorption est observée dès que la longueur d'onde des photons incidents sur l'ozone est inférieure à 1180 nm ce qui déclenche la réaction de dissociation suivante :



Le rayonnement UV étant de longueur d'onde inférieure à 400 nm, il possède une énergie largement suffisante pour provoquer photodissociation de l'ozone. Il faut signaler que dans le cas d'une longueur d'onde inférieure à 310 nm, la photodissociation libère à nouveau un atome d'oxygène excité. Un tel atome est noté  $O^*$  et on écrit la réaction de dissociation de deux façons différentes suivant la longueur d'onde absorbée :



La photodissociation (4) est responsable de l'absorption d'une partie des UV-A et la réaction (5) explique l'absorption de la quasi-totalité des UV-B dans la stratosphère.

Enfin, ces atomes d'oxygène peuvent également réagir sur l'ozone pour former du dioxygène selon (6) :



L'ozone est donc au cœur d'un équilibre dynamique au sein duquel il est continuellement créé et détruit. C'est le cycle de Chapman dont le bilan est l'équilibre (7) :



## Le Cycle de Catalyse du Chlore!

Les CFC (ChloroFluoroCarbones) font partie de la famille des haloalcanes. Ce sont des alcanes dont un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par des atomes d'halogène. Les gaz Fréon 11 et Fréon 12 sont parmi les CFCs les plus connus.

trichlorofluorométhane,  $\text{CCl}_3\text{F}$

dichlorodifluorométhane,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$

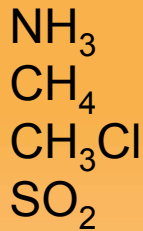


Thomas Midgley (1889-1944), est un chimiste américain travaillant pour la multinationale General Motors.

C'est en 1928 qu'il déposa le brevet des CFC, mais seulement en 1930 que sorti le premier CFC, le Fréon 12. Ce produit fût testé pendant plus d'un an sans que personne ne trouve quelque chose à redire contre cette nouvelle substance qualifiée de miraculeuse. Et comme à son habitude, pour démontrer l'intoxicité et l'ininflammabilité de son nouveau produit devant la société chimique américaine, il inhala, devant des yeux ébahit, et exhala le gaz sur une bougie qui s'éteignit aussitôt dans un tonnerre d'applaudissements. Les temps des CFC étaient venus!

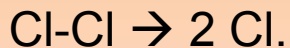
Un historien écrivit de lui « he had more impact on the atmosphere than any other single organism in earth history »

Remarque: avant les CFCs, les gaz utilisés étaient soit toxiques soit hautement inflammables



et ont été à l'origine de très nombreux accidents mortels!

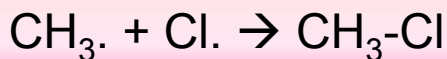
Exemple de mécanisme de chlorination du méthane



Initiation



Propagation



Terminaison



Dans les années 80, les CFC étaient utilisés dans plusieurs secteurs industriels :

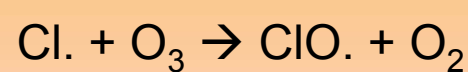
- 1) l'industrie du froid ;
- 2) l'industrie des nettoyants industriels ;
- 3) l'industrie des propulseurs ;
- 4) l'industrie des mousses isolantes.

Les CFCs sont des gaz inertes. Ils sont produits dans la troposphère mais peuvent atteindre la stratosphère. On estime que les temps de demi vie des Fréon 11 et 12 dans l'atmosphère sont de 75 et 140 ans, respectivement.

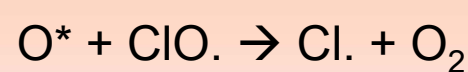
Dans la stratosphère, ces molécules peuvent se photodissocier sous l'action des rayons solaires



L'ion peut soit directement attaquer l'ozone



soit s'associer à l'atome d'oxygène excité

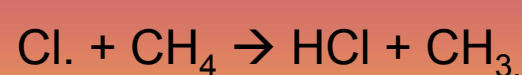


Chaque ion de chlore peut détruire des milliers de molécules d'ozone!

Pourquoi reste-t-il de l'ozone stratosphérique?

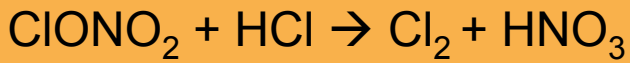
Les réactions réservoirs !!

Il existe des réactions qui stabilise l'ion chlore



Ces réservoirs sont stables jusqu'à un certain point...

En effet, aux températures très basses, lorsque de la glace peut se former dans la stratosphère, les deux réservoirs peuvent interagir

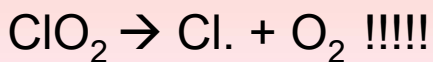


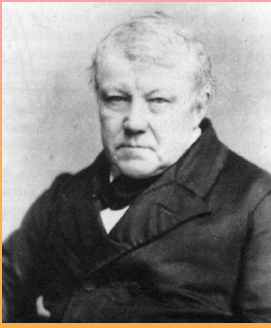
$\text{HNO}_3$  se condense et avec l'eau et forme les PSC (Polar Stratospheric Clouds).

Une série de réactions interviennent à ce stade mais qui conduit clairement à la formation de  $\text{ClOOCl}$ . Lors de l'arrivée du printemps, les rayons solaires sont assez énergétiques pour photodissocier ce dimère



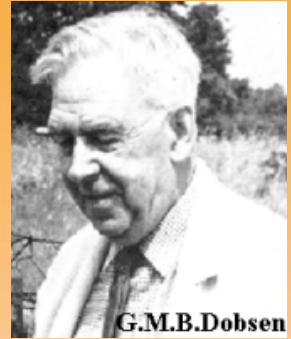
et



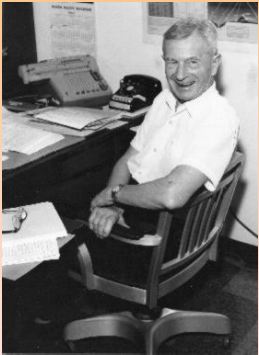


Christian Friedrich Schönbein identifie l'ozone à partir de son odeur lors de décharges électriques dans l'air (1840).

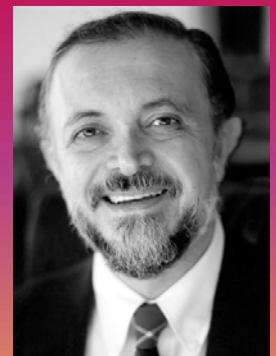
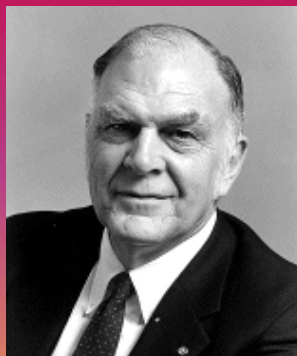
Gordon M. B. Dobson développe une méthode spectroscopique permettant de mesurer la colonne d'ozone atmosphérique (dans les années 1920).



Sidney Chapman propose le cycle de formation et de destruction de l'ozone impliquant essentiellement l'oxygène (1929).

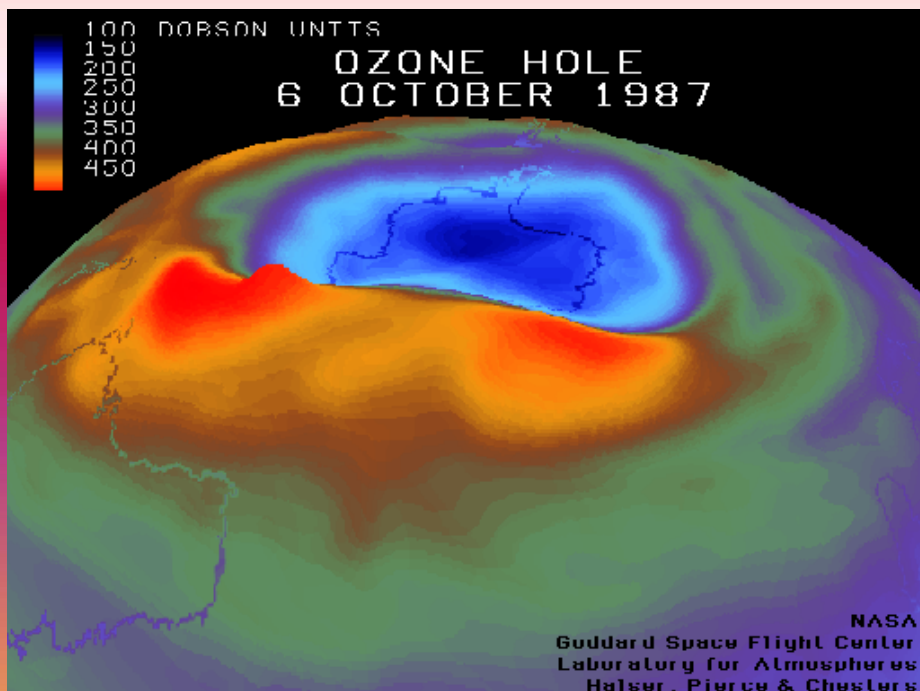
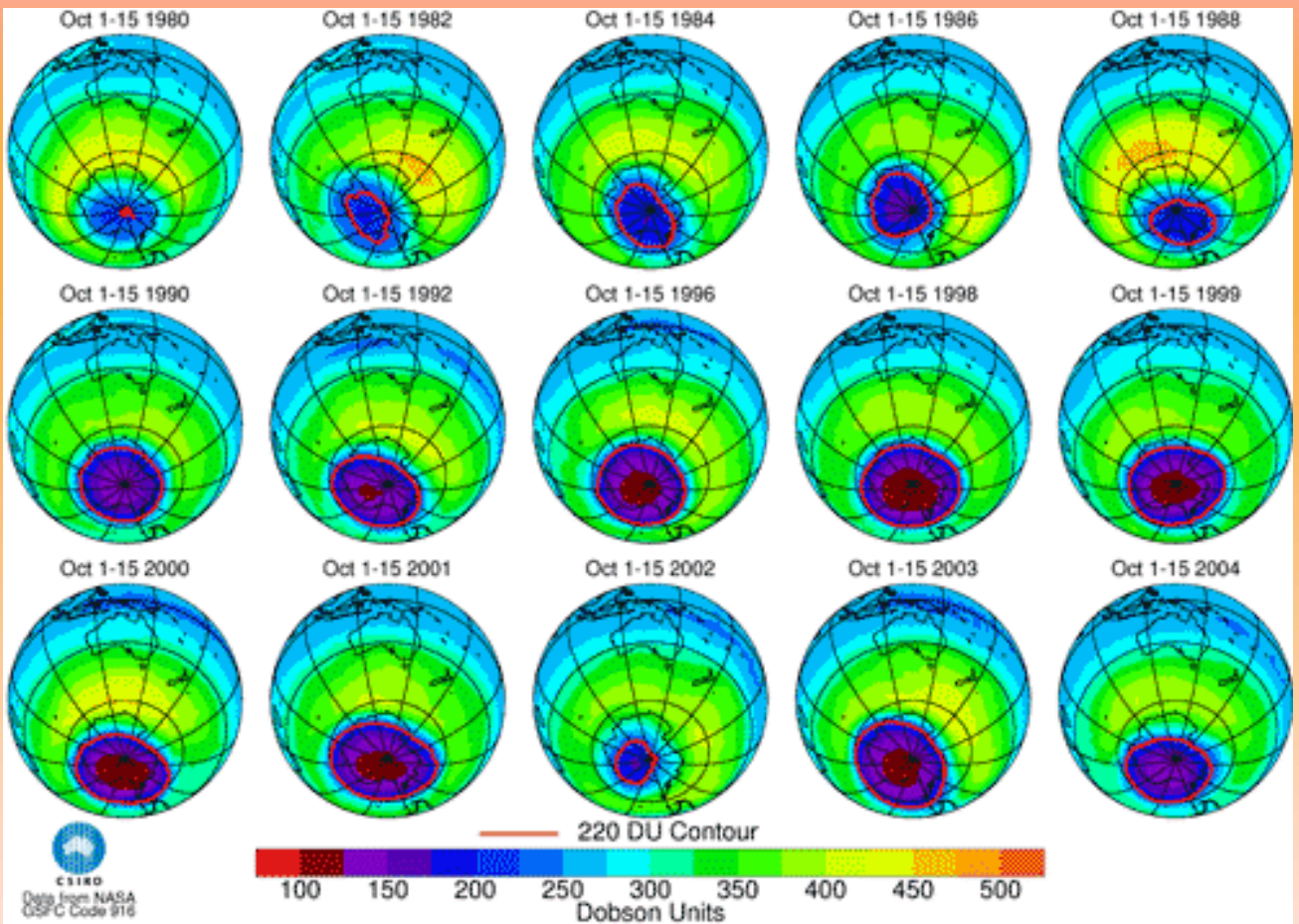


Paul Crutzen, Sherwood Rowland and Mario Molina mettent en évidence le rôle des catalyseurs dans la destruction de l'ozone. Ils reçoivent le Prix Nobel de chimie en 1995.





# Trou d'ozone dans l'Antarctique



# Trou d'ozone dans l'Arctique

TOMS Total Ozone Monthly Averages

