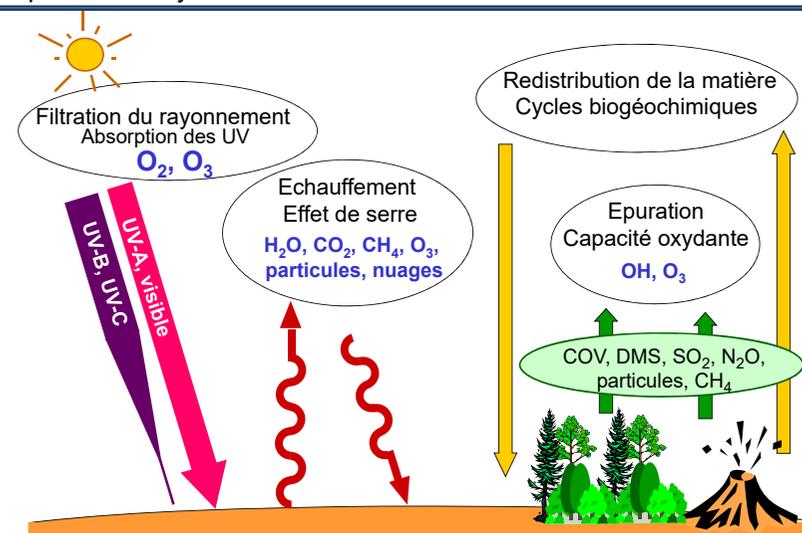


Chimie des systèmes réactifs gazeux

Bernard Aumont
aumont@lisa.ipsl.fr

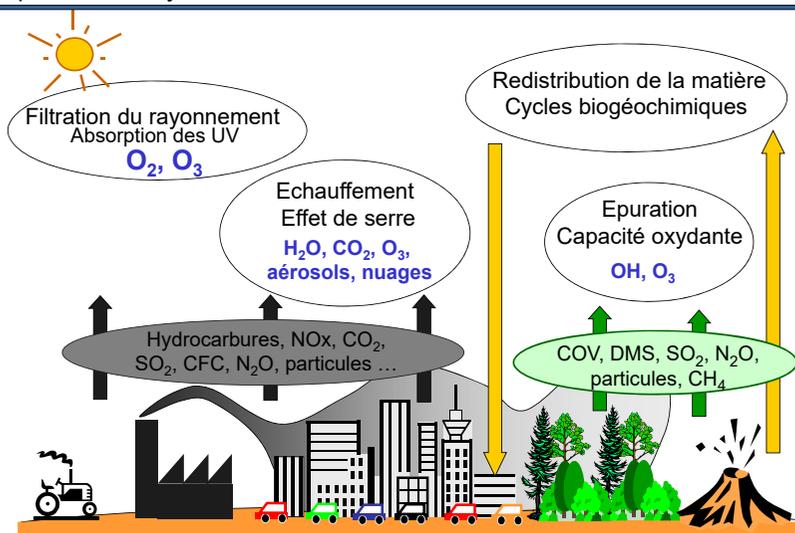
1

L'atmosphère et le système terre



2

L'atmosphère et le système terre



3

Fraction molaire - Rapport de mélange (mixing ratio)

Le rapport de mélange x_i d'un gaz i est défini comme le rapport du nombre de moles du composé i par mole d'air. Le rapport de mélange est également appelé la fraction molaire de l'espèce i .

$$x_i = \frac{\text{Nombre de moles du composé } i}{\text{Nombre de moles d'air}}$$

La pression atmosphérique est suffisamment faible pour que la loi des gaz parfaits soit vérifiée (l'écart à l'idéalité n'excède pas 1%). Le volume occupé par un gaz parfait est proportionnel au nombre de molécules contenues dans ce volume. Le rapport de mélange représente donc également le volume occupé par le gaz i dans le volume d'air considéré :

$$x_i \approx \frac{\text{Volume occupé par le composé } i}{\text{Volume d'air}}$$

Avantage de l'unité adimensionnelle :

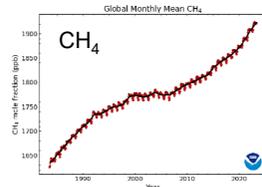
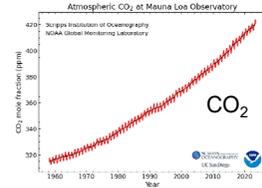
- donne directement l'abondance relative des espèces
- conservative lorsque la parcelle d'air change de T et P (par exemple lors de l'élévation d'une parcelle d'air)

Système d'unité pour l'expression des rapports de mélange :	1 %	→ une partie pour 100	(10 ⁻²)
	1 ppm	→ une partie pour 10 ⁶	(10 ⁻⁶)
	1 ppb	→ une partie pour 10 ⁹	(10 ⁻⁹)
	1 ppt	→ une partie pour 10 ¹²	(10 ⁻¹²)

4

Rapport de mélange pour de l'air sec

Gaz	Fraction molaire
Azote (N ₂)	78 %
Oxygène (O ₂)	21 %
Argon (Ar)	0.93 %
Dioxyde de carbone (CO ₂)	420 ppm
Neon (Ne)	18 ppm
Ozone (O ₃)	0.01 – 10 ppm
Helium (He)	5.2 ppm
Méthane (CH ₄)	1.9 ppm
Krypton (Kr)	1.1 ppm
Hydrogène (H ₂)	500 ppb
Protoxyde d'azote (N ₂ O)	310 ppb



La vapeur d'eau présente une forte variabilité dans le temps et l'espace. Le rapport de mélange est de l'ordre de 4% en zone océanique tropicale et de 0.1 ppm au pôle sud

5

La densité en nombre – la concentration moléculaire

La densité en nombre C_i d'un gaz i est définie comme le nombre de molécules i par unité de volume d'air. La densité en nombre est généralement exprimée en molécule.cm⁻³. Elle s'apparente donc à la concentration du composé i , la quantité de matière étant exprimée en molécule (et les volumes en cm³).

$$C_i = \frac{\text{Nombre de molécules du composé } i}{\text{Volume d'air}} \quad (\text{unité : molécules/cm}^3)$$

➔ La concentration moléculaire et le rapport de mélange sont liés par la relation : $x_i = \frac{C_i}{C_{air}}$

➔ La concentration moléculaire dépend de p et T . D'après la loi des gaz parfaits :

$$pV = n_{air}RT \quad \begin{cases} p : \text{pression de l'air} \\ T : \text{température} \\ R : \text{constante des G.P (8.32 J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}) \\ n_{air} : \text{nbre de moles d'air} \end{cases}$$

La concentration moléculaire de l'air est donc donnée par :

$$C_{air} = \frac{N_{air}}{V} = \frac{\mathcal{N}n_{air}}{V} = \frac{\mathcal{N}p}{RT} \quad \mathcal{N} : \text{nombre d'Avogadro (6,02.10}^{23} \text{ molécules.mole}^{-1})$$

Soit, pour un gaz i :

$$C_i = x_i C_{air} = \frac{\mathcal{N}p}{RT} x_i \quad \rightarrow \quad \text{La concentration moléculaire n'est pas conservée lorsque } p \text{ et/ou } T \text{ varient !}$$

6

la concentration massique

La concentration massique d'un composé i donné représente la masse de i par unité de volume d'air (souvent exprimé en µg/m³). La concentration massique et la concentration moléculaire sont reliées par la relation :

$$C_{m,i} = \frac{C_i M_i}{\mathcal{N}} \quad M_i : \text{masse molaire du composé } i \text{ (kg.mol}^{-1})$$

La masse molaire moyenne de l'air M_a est obtenu en moyennant la contribution de tous les constituants i :

$$M_a = \sum x_i M_i \approx x_{N_2} M_{N_2} + x_{O_2} M_{O_2} + x_{Ar} M_{Ar}$$

$$M_a = 28,96 \times 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$$

● Exercice : calculer la masse d'un m³ d'air aux conditions normales de température (298 K) et pression (1 atm).

Réponse : $C_{m,air} = 1,2 \text{ kg.m}^{-3}$

● Exercice : Le rapport de mélange de CO₂ dans l'atmosphère est 400 ppm. Quelle est la concentration moléculaire du CO₂ à P=1013 hPa et T=0°C

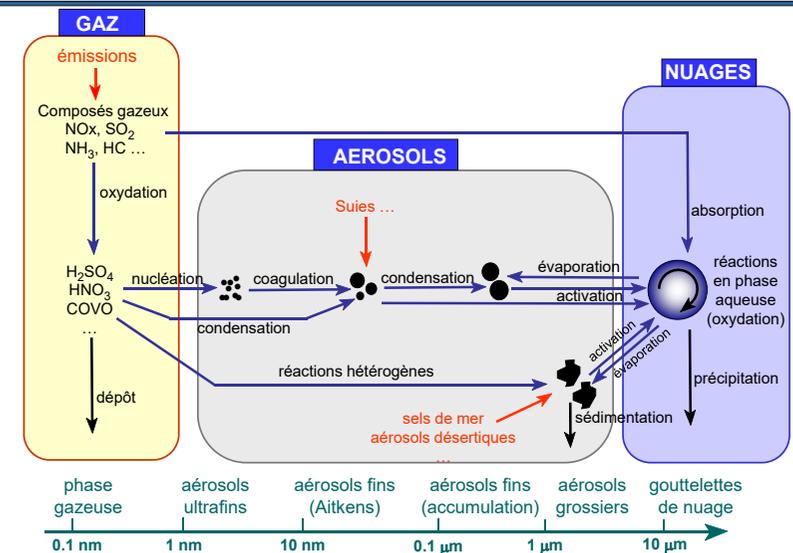
Réponse : $C_{CO_2} = 1,1 \times 10^{16} \text{ molécule.cm}^{-3}$

● Exercice : Une masse d'air humide contient 3 % (mol/mol) d'eau. Quelle est la masse molaire moyenne de l'air humide ?

Réponse : $M_{air} = 28,6 \times 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$

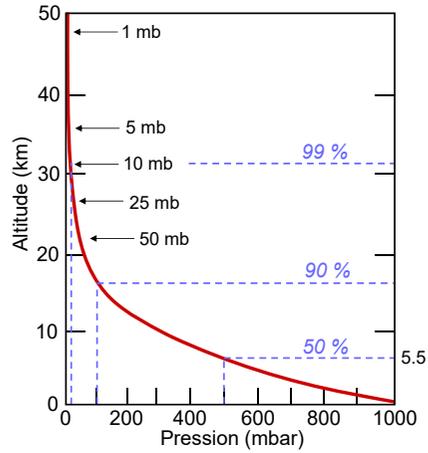
7

Les phases de l'atmosphère et leurs interactions

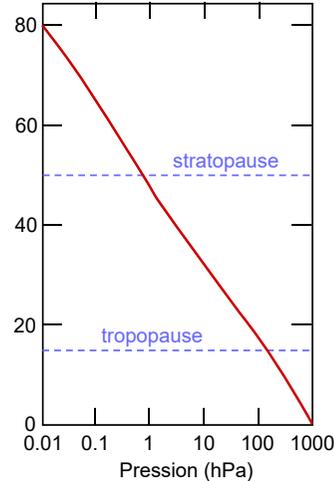


8

Profil vertical de pression



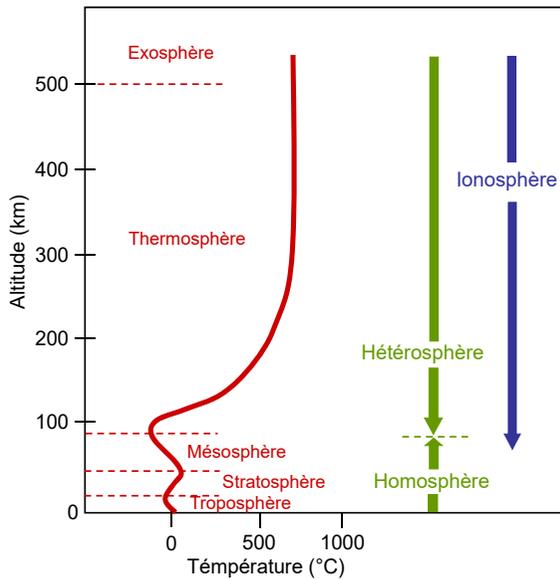
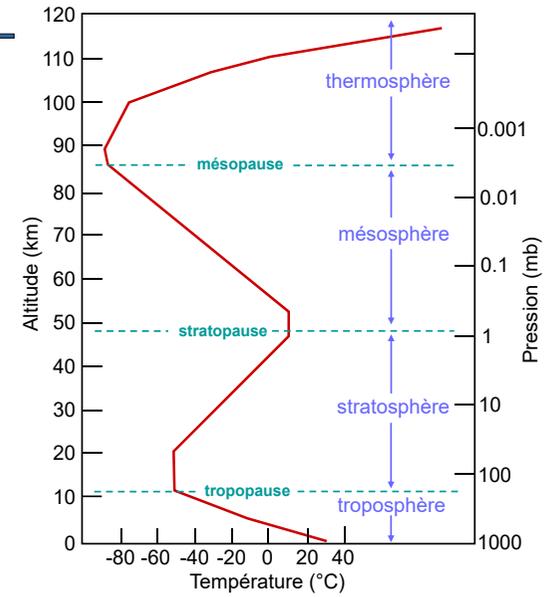
Variation de la pression avec l'altitude. Les pourcentages indiquent la masse de l'atmosphère comprise entre le sol et le niveau repéré.



Variation de la pression avec l'altitude (échelle logarithmique).

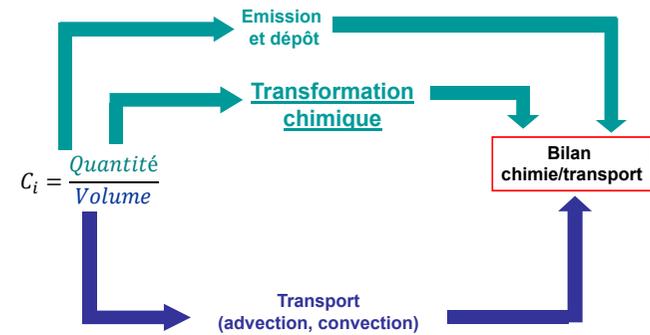
Profil vertical de température

La localisation des zones de transition (tropopause, stratopause) n'est pas fixée mais change dans l'espace (latitude) et dans le temps (saison)



Les couches de l'atmosphère basées sur la température (rouge), la composition (vert), et les propriétés électriques (bleu)

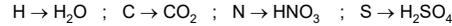
Chimie de l'atmosphère



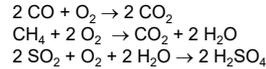
Chimie atmosphérique : principes généraux

Les transformations physico-chimiques jouent un rôle essentiel sur la composition de l'atmosphère en constituants traces. La grande majorité des espèces émises dans l'atmosphère est en effet éliminée par réactions chimiques. Ces processus contrôlent donc le temps de vie de ces espèces dans le réservoir atmosphérique. De plus, ces transformations chimiques sont à l'origine de certains polluants qui ne sont pas, ou peu, émis dans l'atmosphère. C'est par exemple le cas de l'ozone (O_3) ou des acides nitrique (HNO_3) et sulfurique (H_2SO_4).

L'atmosphère est un milieu oxydant et ces transformations conduisent donc, pour l'essentiel, à une oxydation progressive des éléments :



Du point de vue des bilans, l'oxydant mis en jeu est l'oxygène moléculaire (combustion) :



Du point de vue des mécanismes réactionnels, l'oxydation atmosphérique suit des chemins complexes, passant par de nombreuses étapes, notamment de catalyse, et impliquant une multitude d'espèces.

En phase gazeuse, les principaux acteurs des transformations chimiques sont des espèces radicalaires (espèces possédant un électron non apparié dans leur couche de valence). En raison de cet électron «célibataire», les radicaux possèdent un potentiel chimique (une énergie libre G) élevé et sont considérablement plus réactifs que les espèces non radicalaires (pour lesquelles tous les électrons sont appariés).

13

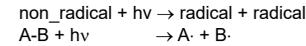
Réactions en chaînes – processus radicalaires

Identification des espèces radicalaires : si la somme des électrons de chaque atome constituant une molécule donnée est impaire, alors la molécule est un radical. Exemple :



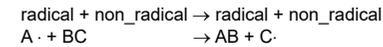
Initiation : la formation d'espèces radicalaires

L'énergie libre des espèces radicalaire étant élevée, leur formation nécessite une source externe d'énergie. Dans l'atmosphère, cette source est le rayonnement solaire :



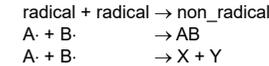
Propagation : réactions en chaînes

Transformation des espèces stables par réaction avec les espèces radicalaires selon un mécanisme en chaîne :

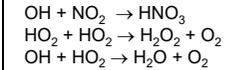
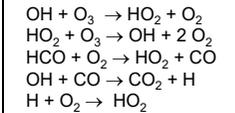
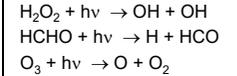


Terminaison : arrêt des chaînes radicalaires

L'arrêt des chaînes radicalaires implique la réaction de deux radicaux afin de produire des espèces non radicalaires :



Exemple :



14

Eléments de cinétique et photochimie

Eléments de physico-chimie appliqués aux sciences de l'atmosphère

Bernard Aumont, aumont@lisa.univ-paris12.fr
Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques
UMR CNRS 7583, Universités Paris 7 et Paris 12, 94010 Créteil
Septembre 2005

Référence du document :
"Physique et chimie de l'atmosphère"
sous la direction de R. Delmas, G. Mégie et V.H. Peuch
Editions Belin, octobre 2005

La plupart des espèces émises dans l'atmosphère est éliminée par des transformations chimiques. L'atmosphère est un milieu oxydant et ces transformations conduisent donc, pour l'essentiel, à une oxydation progressive des éléments (par exemple, du carbone en CO_2 , de l'hydrogène en H_2O , de l'azote en HNO_3 , du soufre en H_2SO_4). Du point de vue des bilans, l'oxydant mis en jeu est l'oxygène moléculaire O_2 . Du point de vue des mécanismes réactionnels, cette oxydation atmosphérique suit des chemins complexes, passant par de nombreuses étapes, notamment de catalyse, et impliquant une multitude d'espèces. Une description complète de l'ensemble de ces étapes est une tâche considérable. Les processus impliqués sont en effet de nature très diverses : oxydation radicalaire en phase gazeuse initiée par le rayonnement solaire, oxydation en phase aqueuse au sein des gouttelettes maragées, chimie hétérogène à la surface des aérosols (particules en suspension dans l'atmosphère)... De plus, ces transformations impliquent des échelles de temps (donc d'espace) extrêmement variables, depuis quelques fractions de seconde pour les espèces les plus réactives à plusieurs années pour les moins réactives.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les notions physico-chimiques qui permettent, d'une part, de comprendre comment les transformations chimiques se déroulent et, d'autre part, d'identifier les principaux facteurs qui contrôlent leur vitesse. Le chapitre est structuré en trois parties principales. La première partie (sections 1 à 3) aborde les principes de base de la cinétique chimique, des réactions photochimiques et de la catalyse. La seconde partie (section 4) aborde le concept de temps de vie et son influence sur la variabilité spatiale et temporelle des espèces. La dernière partie (sections 5 et 6) est consacrée aux processus multiphasiques et aborde, en particulier, les notions de vitesse d'échanges de matière entre la phase gazeuse et les phases condensées et de vitesse des réactions en phase aqueuse.

http://www.lisa.u-pec.fr/~aumont/content/enseignement/M2_SGE/cours_phys_chem.pdf

La théorie cinétique des gaz

Les fondements de la théorie cinétique

La plupart des gaz réels ont un comportement quasi idéal sur une large gamme de pression. Ils suivent ainsi la loi des gaz parfaits de façon fidèle.

La loi des gaz parfaits :

$$pV = nRT \quad n : \text{nombre de mole gazeuse}$$

$$R : \text{constante des gaz parfaits (8,32 J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$$

$$pV = NkT \quad N : \text{nombre de molécule gazeuse}$$

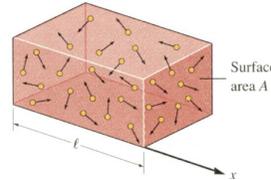
$$k : \text{constante de Boltzmann (} k = R/\mathcal{N} = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1})$$

La loi des gaz parfaits est strictement vérifiée par toutes les espèces lorsque p tend vers 0.

La théorie cinétique des gaz permet d'interpréter la loi des gaz parfaits en s'appuyant sur une analyse microscopique des gaz : la mécanique de Newton appliquée au mouvement des molécules.

La théorie cinétique des gaz s'appuie sur 3 hypothèses :

- Un gaz se compose de molécules en mouvement aléatoire incessant.
- La taille des molécules est négligeable (on considère que leur diamètre est très inférieur à la distance parcourue entre 2 collisions).
- Les molécules n'interagissent pas, sauf lors des collisions : leur énergie est indépendante de leur éloignement (l'énergie potentielle – l'énergie due à la position – est nulle).



L'énergie totale du système (l'énergie interne U) est la somme de toutes les énergies cinétiques des molécules présentes. Plus les molécules se déplacent rapidement (i.e. l'énergie cinétique E_c augmente), plus l'énergie totale (U) du gaz est élevée.

La pression d'un gaz

Le mouvement des molécules est aléatoire, donc sans direction préférentielle : $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$

Les directions x, y, z sont perpendiculaires, donc : $v_i^2 = v_{x,i}^2 + v_{y,i}^2 + v_{z,i}^2$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{\sum v_i^2}{N} = \frac{\sum (v_{x,i}^2 + v_{y,i}^2 + v_{z,i}^2)}{N} = \frac{\sum v_{x,i}^2}{N} + \frac{\sum v_{y,i}^2}{N} + \frac{\sum v_{z,i}^2}{N} = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle$$

Soit l'expression de la pression : $p = \frac{Nm}{V} \langle v_x^2 \rangle = \frac{Nm}{3V} \langle v^2 \rangle$

$$pV = \frac{1}{3} Nm \langle v^2 \rangle \Leftrightarrow pV = \frac{2N}{3} \left(\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \right) \Leftrightarrow pV = \frac{2N}{3} \langle \epsilon_{tr} \rangle$$

$\langle \epsilon_{tr} \rangle$: Énergie cinétique moyenne pour *une* molécule en translation

$$pV = \frac{2}{3} E_c$$

E_c : Énergie cinétique moyenne pour *une mole* de molécules en translation

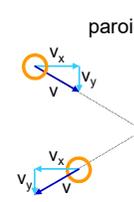
Par identification à la loi des gaz parfaits ($pV = NkT$) : $\langle \epsilon_{tr} \rangle = \frac{3}{2} kT$

➔ L'énergie cinétique moyenne d'un gaz parfait ne dépend que de T (elle est indépendante de la masse des molécules). La température « mesure » l'énergie cinétique moyenne associée au mouvement aléatoire des molécules.

➔ $v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}}$ v_{rms} est la **racine de la vitesse quadratique moyenne** (cette vitesse ne doit pas être confondue avec la vitesse moyenne, définie plus loin). Elle varie comme \sqrt{T}

La pression d'un gaz

Soit un mélange gazeux au sein d'un récipient de volume V (cf. figure précédente). Chaque collision exerce un bref impact sur la paroi du récipient. Un très grand nombre de collision ayant lieu chaque seconde, la paroi subit une force en apparence constante. Le gaz exerce ainsi une pression permanente.



On considère une molécule impactant la face de droite du récipient. On suppose la collision élastique : v_y est inchangée, v_x change de signe. La variation de la quantité de mouvement P est donc $\Delta P = 2mv_x$. Après la collision, aucun processus ne change v_x , jusqu'à ce que la molécule heurte la paroi de gauche et v_x est de nouveau inversée. La molécule revient donc à sa position d'origine sur un intervalle de temps $\Delta t = 2l/v_x$. D'après la loi de Newton ($F = dP/dt = m dv/dt$), la force moyenne \bar{F}_i exercée par une molécule i sur une paroi est :

$$\bar{F}_i = \frac{\Delta P}{\Delta t} = \frac{2mv_{x,i}}{2l/v_{x,i}} = \frac{mv_{x,i}^2}{l}$$

Par définition : $\text{pression} = \frac{\text{force}}{\text{surface}}$

$$\begin{aligned} 1 \text{ Pa} &= 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ kg.m.s}^{-2}/\text{m}^2 \\ 1 \text{ bar} &= 10^5 \text{ Pa} \\ 1 \text{ atm} &= 1,013 \text{ bar} \end{aligned}$$

La pression p exercée par les N molécules gazeuses présentes dans l'enceinte est donc :

$$p = \frac{\sum \bar{F}_i}{A} = \frac{\sum mv_{x,i}^2/l}{A} = \frac{m}{Al} \sum v_{x,i}^2 = \frac{m}{V} N \frac{\sum v_{x,i}^2}{N} = \frac{Nm}{V} \langle v_x^2 \rangle$$

Distribution des vitesses moléculaires

Toutes les molécules d'un gaz ne se déplacent pas à la même vitesse. Il y a un échange incessant des vitesses des molécules lors des collisions : à un instant donné, une molécule peut se déplacer plus vite que la moyenne, puis l'instant d'après, être amenée à une quasi immobilité après avoir télescopé une autre molécule.

Soit dN_v , le nombre de molécules possédant une vitesse comprise entre v et $v + dv$. Le nombre dN_v est infiniment petit devant le nombre total de molécule constituant un échantillon macroscopique (10^{23} molécules) mais grand devant 1. La fraction f des molécules ayant une vitesse comprise entre v et $v + dv$ est dN_v/N (N est le nombre total de molécule). Cette fraction doit être proportionnelle à l'intervalle dv considérée ($dN_v/N \propto dv$) et dépend de la vitesse considérée (par exemple, le nombre de molécule dans la gamme de vitesse comprise entre 432,0 et 432,1 m/s n'est pas égal au nombre de molécule dans la gamme 612,7 - 612,8 m/s). En conséquence, la fraction f des molécules possédant une vitesse comprise entre v et $v + dv$ est définie selon :

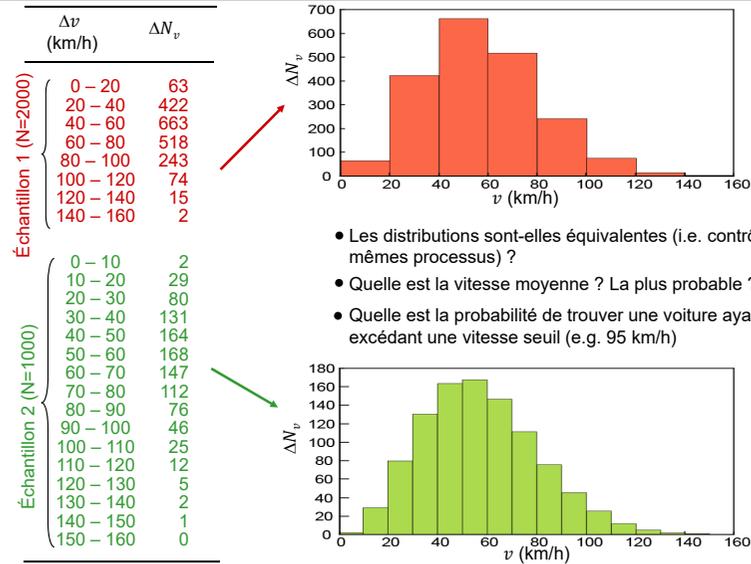
$$f = \frac{dN_v}{N} = G(v)dv$$

où $G(v)$ est la fonction recherchée de « **distribution des vitesses moléculaires** ».

La fraction dN_v/N représente également la probabilité qu'une molécule ait une vitesse comprise entre v et $v + dv$. La fonction $G(v)$ est donc également appelé la **densité de probabilité**. Une molécule doit nécessairement avoir une vitesse comprise entre 0 et ∞ , donc $G(v)$ doit vérifier :

$$\int_0^{\infty} G(v)dv = 1$$

Loi de distribution - Exemple : échantillonnage des vitesses sur un tronçon de route



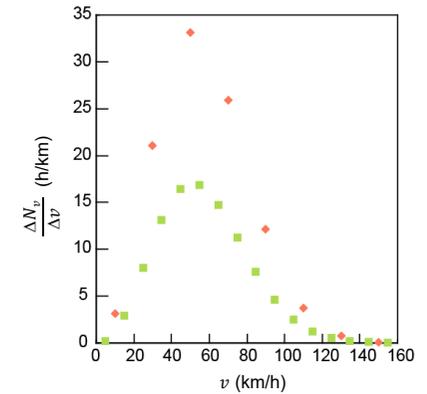
- Les distributions sont-elles équivalentes (i.e. contrôlées par les mêmes processus) ?
- Quelle est la vitesse moyenne ? La plus probable ?
- Quelle est la probabilité de trouver une voiture ayant une vitesse excédant une vitesse seuil (e.g. 95 km/h)

Loi de distribution - Exemple : échantillonnage des vitesses sur un tronçon de route

Δv (km/h)	ΔN_v	centre Δv (km/h)	$\Delta N_v / \Delta v$ (h/km)
0 - 20	63	10	3.15E+00
20 - 40	422	30	2.11E+01
40 - 60	663	50	3.32E+01
60 - 80	518	70	2.59E+01
80 - 100	243	90	1.22E+01
100 - 120	74	110	3.70E+00
120 - 140	15	130	7.50E-01
140 - 160	2	150	1.00E-01

Δv (km/h)	ΔN_v	centre Δv (km/h)	$\Delta N_v / \Delta v$ (h/km)
0 - 10	2	5	2.00E-01
10 - 20	29	15	2.90E+00
20 - 30	80	25	8.00E+00
30 - 40	131	35	1.31E+01
40 - 50	164	45	1.64E+01
50 - 60	168	55	1.68E+01
60 - 70	147	65	1.47E+01
70 - 80	112	75	1.12E+01
80 - 90	76	85	7.60E+00
90 - 100	46	95	4.60E+00
100 - 110	25	105	2.50E+00
110 - 120	12	115	1.20E+00
120 - 130	5	125	5.00E-01
130 - 140	2	135	2.00E-01
140 - 150	1	145	1.00E-01
150 - 160	0	155	0.00E+00

Normalisation du nombre ΔN_v de véhicule dans chaque plage de vitesse par la largeur Δv de la plage.

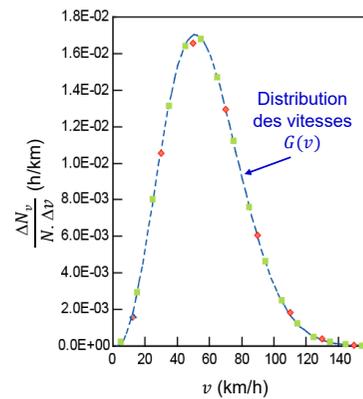


Loi de distribution - Exemple : échantillonnage des vitesses sur un tronçon de route

Δv (km/h)	ΔN_v	centre Δv (km/h)	$\Delta N_v / \Delta v$ (h/km)	$(\Delta N_v / \Delta v) / N$ (h/km)
0 - 20	63	10	3.15E+00	1.58E-03
20 - 40	422	30	2.11E+01	1.06E-02
40 - 60	663	50	3.32E+01	1.66E-02
60 - 80	518	70	2.59E+01	1.30E-02
80 - 100	243	90	1.22E+01	6.08E-03
100 - 120	74	110	3.70E+00	1.85E-03
120 - 140	15	130	7.50E-01	3.75E-04
140 - 160	2	150	1.00E-01	5.00E-05

Δv (km/h)	ΔN_v	centre Δv (km/h)	$\Delta N_v / \Delta v$ (h/km)	$(\Delta N_v / \Delta v) / N$ (h/km)
0 - 10	2	5	2.00E-01	2.00E-04
10 - 20	29	15	2.90E+00	2.90E-03
20 - 30	80	25	8.00E+00	8.00E-03
30 - 40	131	35	1.31E+01	1.31E-02
40 - 50	164	45	1.64E+01	1.64E-02
50 - 60	168	55	1.68E+01	1.68E-02
60 - 70	147	65	1.47E+01	1.47E-02
70 - 80	112	75	1.12E+01	1.12E-02
80 - 90	76	85	7.60E+00	7.60E-03
90 - 100	46	95	4.60E+00	4.60E-03
100 - 110	25	105	2.50E+00	2.50E-03
110 - 120	12	115	1.20E+00	1.20E-03
120 - 130	5	125	5.00E-01	5.00E-04
130 - 140	2	135	2.00E-01	2.00E-04
140 - 150	1	145	1.00E-01	1.00E-04
150 - 160	0	155	0.00E+00	0.00E+00

Normalisation du nombre ΔN de véhicule dans chaque plage de vitesse par la largeur Δv de la plage et par le nombre total N de véhicule échantillonné.



Loi de distribution - Exemple : échantillonnage des vitesses sur un tronçon de route

Loi de distribution des vitesses : $\lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{\Delta N_v}{N \times \Delta v} = \frac{dN_v}{N dv} = G(v)$

Probabilité qu'un véhicule est une vitesse comprise entre v et $v + dv$:

$$\frac{dN_v}{N} = G(v)dv$$

Probabilité P qu'un véhicule est une vitesse comprise entre v_1 et v_2 :

$$P = \int_{v_1}^{v_2} G(v)dv$$

Tous les véhicules ont une vitesse comprise entre 0 et l'infini, soit :

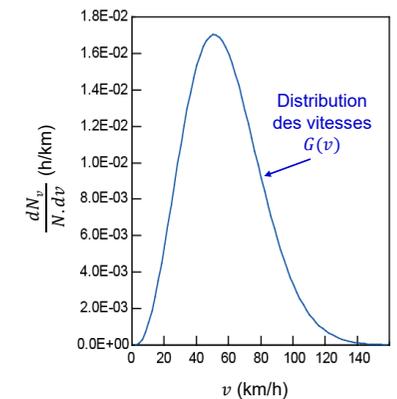
$$\int_0^{\infty} G(v)dv = 1$$

Vitesse moyenne ($\langle v \rangle$) des véhicules :

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \times G(v)dv$$

Énergie cinétique moyenne des véhicules :

$$\langle \epsilon \rangle = \int_0^{\infty} \frac{1}{2} mv^2 \times G(v)dv$$



Distribution de Maxwell des vitesses moléculaires

Sur la base des hypothèses de la théorie cinétique, Maxwell a déterminé l'expression de la distribution des vitesses moléculaires (en 1860).

Distribution des composantes de la vitesse

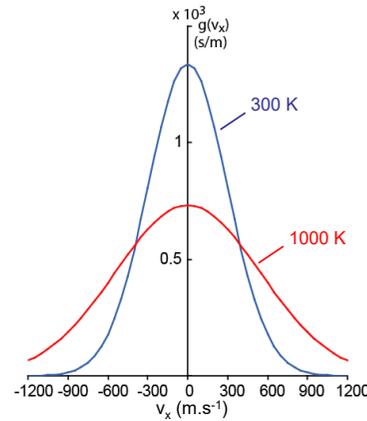
$$g(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}$$

avec v_x la composante de la vitesse selon x . Le mouvement des molécules n'ayant aucune direction préférentielle, la distribution est identique selon les trois composantes v_x , v_y et v_z . La fraction des molécules ayant une vitesse comprise entre v_x et $v_x + dv_x$ est donné par :

$$f_{v_x} = \frac{dN_{v_x}}{N} = g(v_x)dv_x$$

$g(v_x)$ a la dimension de l'inverse d'une vitesse (s/m). Les déplacements s'effectuent selon les deux directions possibles, v_x est compris entre $-\infty$ et $+\infty$, et $g(v_x)$ vérifie donc :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(v_x)dv_x = 1$$



Fonction de distribution de v_x pour N_2 à 300 K et 1000 K

Distribution de Maxwell des vitesses moléculaires

Distribution des vitesses moléculaires :

$$G(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

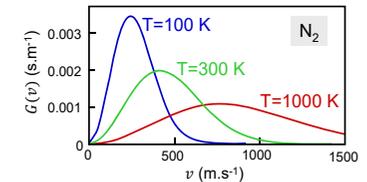
Remarque : $\frac{m}{k} = \frac{M}{R}$

La fraction f des molécules ayant une vitesse comprise entre v et $v + dv$ est donné par :

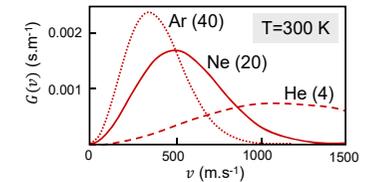
$$f = \frac{dN}{N} = G(v)dv$$

La vitesse moléculaire est comprise entre 0 et $+\infty$, et $G(v)$ vérifie donc :

$$\int_0^{+\infty} G(v)dv = 1$$



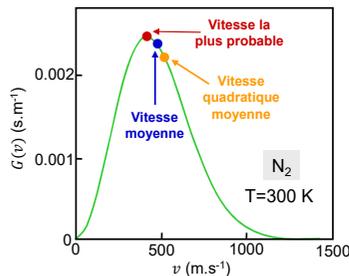
Fonction de distribution des vitesses pour N_2 à différentes températures



Fonction de distribution des vitesses pour différents gaz à 300 K. L'énergie cinétique moyenne (ϵ_{tr}) des différents gaz étant identique (ϵ_{tr} ne dépend que de T), la vitesse moyenne des molécules augmente lorsque la masse diminue

Distribution de Maxwell des vitesses moléculaires

Fonction de distribution des vitesses pour N_2 à 300 K



Vitesse moyenne $\langle v \rangle$:

$$\langle v \rangle = \int_0^{+\infty} vG(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

$$\langle v \rangle = \left(\frac{3kT}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Remarque : $\int_0^{+\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$

Vitesse la plus probable v_{pp} :

La vitesse la plus probable v_{mp} est la vitesse pour laquelle $G(v)$ est maximum. En posant $dG(v)/dv = 0$, on obtient :

$$v_{mp} = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Exercice

Quelle est l'énergie cinétique moyenne d'une molécule à $T = 300$ K ?

Calculer pour $T = 300$ K et pour N_2 et H_2 :

- sa vitesse quadratique moyenne v_{rms} .
- sa vitesse moyenne $\langle v \rangle$.
- sa vitesse la plus probable v_{mp} .

A l'aide de la distribution de Maxwell, calculer la fraction des molécules de N_2 ayant une vitesse comprise entre $\langle v \rangle - 5$ et $\langle v \rangle + 5$ m.s⁻¹.

Exercice

On considère une mole de CH_4 à 0°C. Quelle est la fraction des molécules possédant une vitesse comprise entre 90,000 et 90,002 m/s ? Quelle est le nombre de molécules dans cette gamme de vitesse.

Exercice

Utiliser la distribution de Maxwell pour vérifier que :

$$v_{rms} = \left(\frac{3RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Donnée :

$$\int_0^{+\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n)! \sqrt{\pi}}{2^{2n+1} n! a^{n+1/2}}$$

Exercice

Vérifier que la vitesse la plus probable v_{mp} est donnée par la relation :

$$v_{mp} = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$$

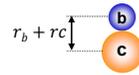
Exercice

En utilisant la feuille d'un tableau, tracer la distribution de Maxwell pour N_2 à 300K. Calculer la fraction des molécules possédant une vitesse supérieure à 2 fois la vitesse moyenne.

Les collisions moléculaires & fréquence de collision

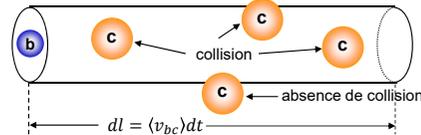
On considère un système de volume V renfermant un nombre N_b et N_c de molécules b et c , supposées identiques à des sphères de rayon r_b et r_c . La **fréquence des collisions** $z_b(c)$ est le nombre de collisions effectués par une molécule b donnée avec d'autres molécules c . Pour calculer $z_b(c)$, on suppose que toutes les molécules sont à l'arrêt, à l'exception de la molécule b qui se déplace avec une vitesse moyenne $\langle v_{bc} \rangle$. $\langle v_{bc} \rangle$ représente la vitesse relative des molécules b par rapport aux molécules c , lorsque l'ensemble des molécules sont en mouvement.

Les molécules b entrent en collisions avec les molécules c lorsque la distance d séparant leur centre est $d = r_b + r_c$



On imagine un cylindre de rayon $r_b + r_c$ centré sur la molécule b se déplaçant. Dans l'intervalle de temps dt , la molécule parcourt une distance $\langle v_{bc} \rangle dt$ et balaie donc le volume $dV_{cylindre} = \pi(r_b + r_c)^2 \langle v_{bc} \rangle dt$. La molécule b entre en collision avec toutes les molécules c dont le centre réside dans ce cylindre.

Les molécules c étant distribuées de façon homogène sur l'ensemble du volume V , le nombre dN_c de molécules c dans le cylindre est donné par $(dV_{cylindre}/V)N_c$. Ce nombre représente donc également le nombre de collisions sur l'intervalle de temps dt , soit :



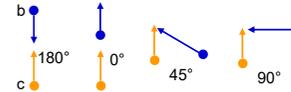
$$z_b(c) = \frac{dN_c}{dt} = \left(\frac{N_c}{V}\right) \pi(r_b + r_c)^2 \langle v_{bc} \rangle$$

Les collisions moléculaires & fréquence de collision

La vitesse relative de v_{bc} de b par rapport à c est donnée par :

$$\vec{v}_{bc} = \vec{v}_b - \vec{v}_c$$

Dans une collision $b-c$, les molécules peuvent approcher l'une de l'autre d'un angle quelconque compris entre 0 et 180°.



On montre que l'angle moyen d'approche est de 90°. La vitesse moyenne relative de b par rapport à c est donc donnée par la relation :

$$\langle v_{bc} \rangle^2 = \langle v_b \rangle^2 + \langle v_c \rangle^2 = \frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_b} + \frac{1}{M_c} \right)$$

Soit la fréquence des collisions :

$$z_b(c) = \pi(r_b + r_c)^2 \left(\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_b} + \frac{1}{M_c} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{N_c}{V} \right)$$

Le nombre total de collisions entre l'ensemble des molécules b et c est donné par le produit de $z_b(c)$ par le nombre total de molécules b . Le nombre de collisions Z_{bc} par unité de volume et de temps est donc donné par :

$$Z_{bc} = \frac{N_b}{V} \times z_b(c)$$

$$Z_{bc} = \pi(r_b + r_c)^2 \left(\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_b} + \frac{1}{M_c} \right) \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{N_b}{V} \right) \left(\frac{N_c}{V} \right)$$

Libre parcours moyen

La distance moyenne parcourue par une molécule entre 2 collisions est appelée « libre parcours moyen » λ . Soit un gaz constitué de molécules b . Pour une molécule b donnée, la fréquence des collisions $z_b(b)$ est donnée par :

$$z_b(b) = \sqrt{2} \pi d_b^2 \langle v_b \rangle \left(\frac{N_b}{V} \right) = \sqrt{2} \sigma \langle v_b \rangle \frac{p_b \mathcal{N}}{RT} \quad \begin{array}{l} d : \text{diamètre de collision} \\ \sigma : \text{section de collision } (\sigma = \pi d^2) \end{array}$$

Si une molécule entre en collision avec une autre molécule avec une fréquence z , elle passe un temps $1/z$ entre chaque collision. La distance parcourue par la molécule durant cette intervalle est donc $\langle v_b \rangle / z$. Le libre parcours moyen est donc donné par :

$$\lambda = \frac{\langle v_b \rangle}{z_b(b)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{RT}{\sigma p \mathcal{N}}$$

Sections de collision de quelques atomes et molécules

Espèces	σ (nm ²)
Ar	0.36
CH ₄	0.46
CO ₂	0.52
H ₂	0.27
N ₂	0.43
O ₂	0.40
SO ₂	0.58

Remarque : Lorsque la phase gazeuse contient plusieurs espèces, le libre parcours moyen dépend de l'espèce considérée. Par exemple, pour un mélange de molécules b et c , le libre parcours moyen λ_b et λ_c des molécules b et c est défini comme :

$$\lambda_b = \frac{\langle v_b \rangle}{z_b(b) + z_b(c)} \quad \text{et} \quad \lambda_c = \frac{\langle v_c \rangle}{z_c(b) + z_c(c)}$$

Nombre de Knudsen

Le libre parcours moyen λ permet de fixer une échelle de longueur pour appréhender les interactions gaz/particules. En comparant λ au rayon r_p des particules, 2 cas limites peuvent être identifiés. Ces 2 régimes sont discutés sur la base du nombre de Knudsen, défini comme $K_n = \lambda / r_p$:

Si $K_n \gg 1$: la particule ne se distingue pas notablement des molécules gazeuses environnantes. Le comportement dynamique de la particule s'apparente donc à celui du gaz environnant. Dans ce régime, les interactions gaz/particules peuvent être décrites à l'aide de la théorie cinétique des gaz (régime cinétique).

Si $K_n \ll 1$: l'échelle de longueur associée au mouvement des molécules gazeuses est petite devant la dimension de la particule. Du point de vue de la particule, le gaz se comporte comme un fluide continu.

Exercice

Combien de collisions une seule molécule d'azote provoque-t-elle par seconde aux conditions normales de température et de pression.

Exercice

A quelle pression le libre parcours moyen de l'air (modélisé comme une « molécule moyenne » de masse molaire 29 g.mol⁻¹ de $\sigma = 0,40$ nm²) à 25°C devient-il comparable à 10 fois le diamètre des molécules elles-mêmes ?

Exercice

Montrer que le libre parcours moyen des molécules d'air au niveau du sol ($p = 1$ atm, $T = 298$ K) est de l'ordre de 70 nm. Quel est l'ordre de grandeur de ce libre parcours moyen au niveau de la tropopause ($p = 100$ hPa, $T = 220$ K) ?

Cinétique chimique

GENERALITE

Cinétique chimique = étude des vitesses des réactions chimiques (variation de C avec t).

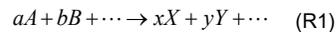
- A quelle vitesse sont consommés les réactifs et formés les produits ?
- Comment varie la vitesse d'une réaction en fonction des conditions (T, P, C ...) ?
- Quelles sont les étapes impliquées dans le déroulement d'une réaction ?

Les transformations chimiques dans l'environnement sont généralement des processus complexes impliquant de nombreuses étapes et espèces intermédiaires.

Mécanisme réactionnel = l'enchaînement des réactions (ou des étapes) qui permet de décrire les observations expérimentales. L'élucidation de ces mécanismes réactionnels est l'un des principaux objectifs des études de cinétique chimique. Ce sont ces mécanismes réactionnels qui permettent, le plus souvent, de décrire et de prévoir l'évolution chimique des espèces dans l'environnement.

Vitesse de réaction

Soit une réaction quelconque :



- A, B ... : les réactifs,
- X, Y ... : les produits,
- a, b, x, ... : les coefficients stœchiométriques.

La conservation de la masse au cours de la transformation impose (n_i = nombre de mole de l'espèce i) :

$$-\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = +\frac{dn_X}{x} = +\frac{dn_Y}{y} = d\xi$$

$\Rightarrow \xi$: avancement de la réaction

Sur un intervalle de temps dt , les taux de variation du nombre de moles de chaque constituant i suivent donc la relation :

$$-\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = +\frac{1}{x} \frac{dn_X}{dt} = +\frac{1}{y} \frac{dn_Y}{dt} = \frac{d\xi}{dt}$$

Convention : v_i est le coefficient stœchiométrique du constituant i tel que :

- $v_i < 0$ si le constituant est un réactif
- $v_i > 0$ si le constituant est un produit

On peut ainsi définir le taux de conversion J d'une réaction donnée selon :

$$J = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{d\xi}{dt} \quad (J > 0 \text{ par convention})$$

La vitesse v d'une réaction est définie comme le taux de conversion par unité de volume V :

$$v = \frac{J}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} \right)$$

Si V ne varie pas avec t , la vitesse de la réaction peut également être définie comme :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dC_i}{dt} \quad (1)$$

où C_i est la concentration molaire du constituant i à l'instant t .

Remarque : en chimie atmosphérique, les concentrations en phase gazeuse sont généralement exprimées en grandeur moléculaire (habituellement en molécule.cm⁻³) plutôt que molaire. Ceci ne modifie cependant pas la forme de l'équation.

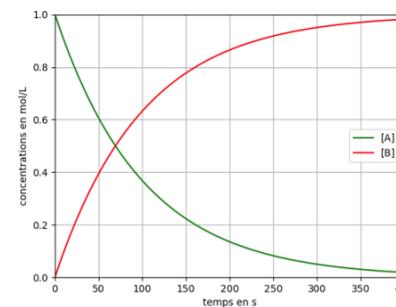
Vitesse de réaction

Soit la réaction : $A \rightarrow B$

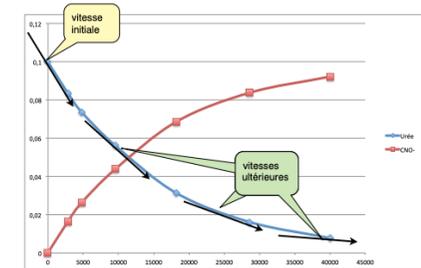
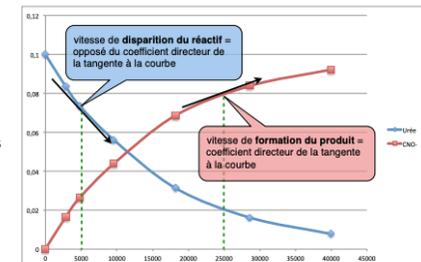
Par définition, la vitesse de la réaction est :

$$v = \frac{1}{v_i} \frac{d[i]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[B]}{dt}$$

La représentation la plus fréquente, celle qui correspond à la vitesse mesurée dans un réacteur à volume constant, montre la variation de la concentration d'un réactif ou d'un produit en fonction du temps :



Au temps t , l'expression de la vitesse est alors la pente de la courbe $[i] = f(t)$ (à pondérer du coefficient v_i le cas échéant):



Constante cinétique - ordre d'une réaction

Loi de vitesse = la relation qui donne la vitesse d'une réaction en fonction de la concentration des espèces du milieu.

De façon générale, la loi de vitesse peut être une relation quelconque et seule l'expérience permet d'en déterminer la forme.

Toutefois, pour de nombreuses réactions, l'observation expérimentale montre que la vitesse de la réaction est une fonction monôme des concentrations :

$$v = k[A]^n[B]^m \quad (2)$$

où n et m sont le plus souvent des nombres entiers ou des fractions de nombres entiers inférieurs à 3 (0, 1/2, 1, 3/2, -1, ...).

Constante cinétique k = la constante de proportionnalité, spécifique à la transformation considérée. Elle ne dépend ni du temps, ni de la concentration mais seulement de la température : $k = f(T)$.

Ordres partiels & ordre global : Les nombres $n, m \dots$ sont dénommés les **ordres partiels** de la réaction respectivement par rapport aux composés $A, B \dots$. La détermination des ordres partiels repose sur l'observation expérimentale et il n'existe *a priori* pas de relation directe entre la stœchiométrie de la réaction et les ordres partiels. L'**ordre global** de la réaction est défini comme la somme des ordres partiels.

Exemple - l'observation expérimentale montre que la vitesse de la réaction : $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ dépend de la concentration des espèces selon :

$$v = k[\text{O}_3]^1[\text{NO}]^1$$

La réaction est donc d'ordre 1 par rapport à NO et O₃. La réaction est ainsi d'ordre global 2.

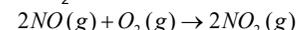
La combinaison des équations (1) et (2) permet d'exprimer la variation avec le temps des concentrations de chaque espèce par une équation différentielle. Par exemple, pour la réaction précédente:

$$v = -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -\frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k[\text{O}_3]^1[\text{NO}]^1$$

L'intégration de la loi de vitesse permet de décrire l'évolution temporelle des concentrations ³⁷

Exercice A :

Au voisinage d'émissions intenses de NO_x, NO peut-être oxydé en NO₂ selon :



Afin de déterminer l'ordre de cette réaction, une série d'expériences est réalisée à la même température. Chacune d'entre-elles consiste à mesurer la vitesse de la réaction pour différents jeux de concentrations initiales. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous.

- Déterminer les ordres partiels de la réaction et l'ordre global.

Exp.	Concentration initiale des réactifs (M)		Vitesse Initiale (M.s ⁻¹)
	O ₂	NO	
1	1,1.10 ⁻²	1,3.10 ⁻²	3,21.10 ⁻³
2	2,2.10 ⁻²	1,3.10 ⁻²	6,40.10 ⁻³
3	1,1.10 ⁻²	2,6.10 ⁻²	12,8.10 ⁻³
4	3,3.10 ⁻²	1,3.10 ⁻²	9,60.10 ⁻³
5	1,1.10 ⁻²	3,9.10 ⁻²	28,8.10 ⁻³

Exercice B :

On suit l'évolution de la décomposition de N₂O₅ dans une chambre de simulation atmosphérique. Le tableau ci-dessous donne les concentrations observées en N₂O₅ en fonction du temps. Quel est l'ordre de la réaction en N₂O₅ ?

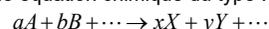
Temps (mn)	C _{N2O5} (M)
0	1,65.10 ⁻²
10	1,24.10 ⁻²
20	0,93.10 ⁻²
30	0,71.10 ⁻²
40	0,53.10 ⁻²
50	0,39.10 ⁻²
60	0,29.10 ⁻²

Exercice C

L'un des dangers des explosions nucléaires est la production de ⁹⁰Sr et son inoculation dans les os à la place du calcium. Ce nucléide a une période de 28,1 ans. Supposons qu'un nouveau-né en ait absorbé 1 µg. En supposant aucune perte de ⁹⁰Sr par le métabolisme, combien en restera-t-il après 20 ans ? Après 75 ans ?

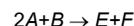
Mécanisme chimique – mécanisme réactionnel

Une équation chimique du type :

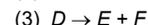
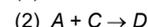


est une "**équation de bilan**" qui ne donne qu'une information sur les proportions relatives des espèces produites ou consommées par la transformation chimique. Cette écriture a une signification macroscopique : l'équation ne donne pas d'information sur les processus chimiques impliqués à l'échelle moléculaire dans la transformation des réactifs en produits. En particulier, la chronologie des différentes étapes de formation/rupture des liaisons chimiques ne peut être directement déduite de l'équation chimique. Il importe de documenter cette chronologie afin de faire le lien entre la stœchiométrie et la vitesse de la transformation chimique considérée.

Par exemple, la transformation :



peut éventuellement résulter de 3 réactions consécutives :



Les composés C et D sont des **intermédiaires de réactions** ; ils sont successivement produits et consommés de sorte que leur bilan est nul. La production/consommation de ces intermédiaires est indispensable à la transformation des réactifs (2A+B) en produits (E+F). La vitesse de la réaction globale 2A+B → E+F dépend naturellement de la vitesse de chacune des réactions (1), (2) et (3). Le jeu des réactions (1) à (3) est appelé le **mécanisme réactionnel** de la transformation globale 2A+B → E+F.

39

Réactions élémentaires

Chacune des réactions constituant le mécanisme réactionnel décrit un "événement" moléculaire unique, comme la rupture d'une liaison chimique ou encore la collision entre deux molécules. Elles sont appelées «réactions élémentaires». Elles représentent des processus intervenant entre espèces individuelles donc à l'échelle moléculaire. Par définition, les réactions élémentaires ne peuvent être décomposées en étapes plus simples. Le nombre de réactifs participant à une étape élémentaire définit la molécularité de la réaction.

Réaction unimoléculaire :

La réaction (3) du mécanisme réactionnel ci-dessus est une réaction unimoléculaire. Cette réaction se déroulant en une étape, sa vitesse doit nécessairement être directement proportionnelle à la concentration du réactif D :



Réaction bi moléculaire :

Les réactions (1) et (2) du mécanisme réactionnel sont bi-moléculaires. Elles impliquent la collision entre deux réactifs. Le nombre de collisions par unité de temps est proportionnel au produit des concentrations de chaque réactif. La vitesse d'une réaction bi moléculaire est donc proportionnelle au produit des concentrations de chaque réactif :



Réaction tri moléculaire :

Les réactions tri moléculaires sont rares car la probabilité d'une collision simultanée de trois molécules est faible. Il n'existe pas de réaction élémentaire connue de molécularité supérieure à trois.

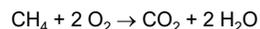
Remarques :

- La transformation globale 2A+B → E+F ne doit pas être assimilée à une réaction trimoléculaire. Cette réaction n'est en effet pas élémentaire et le concept de molécularité perd tout son sens.

- Lorsqu'une réaction est élémentaire, il existe évidemment un lien direct entre les coefficients stœchiométriques et les ordres partiels de la réaction (le nombre d'événements par unité de temps est proportionnel au produit des concentrations des réactifs).

Mécanisme complexe

Lorsque les transformations chimiques impliquent de nombreuses réactions élémentaires, il n'existe généralement pas de relation simple pour décrire l'évolution des concentrations dans le temps. C'est par exemple le cas du méthane qui est oxydé selon une équation de bilan global :



Cette transformation chimique ne peut clairement pas être un processus élémentaire :

- (1) les réactions trimoléculaires sont rares,
 - (2) elle suppose la rupture des quatre liaisons C-H de CH_4 et des liaisons de l'oxygène moléculaire O_2 pour former les 2 liaisons de CO_2 et les quatre liaisons O-H ($2 \text{H}_2\text{O}$), ce qui n'est guère réaliste en une seule collision.
- L'oxydation du méthane implique en fait plusieurs dizaines de réactions élémentaires et d'intermédiaires réactionnels.

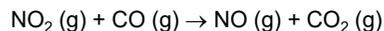
Décrire (et prédire) l'évolution de la concentration du méthane (dans l'atmosphère ou dans une chambre de combustion de moteur) impose de décrire l'évolution temporelle des différents intermédiaires de réactions. Pour ces systèmes chimiques complexes, il est en pratique nécessaire de :

- connaître l'ensemble des réactions élémentaires (et des constantes associées);
- écrire, à partir de ces réactions élémentaires, le système d'équations différentielles associées à la transformation de chaque espèce impliquée dans le mécanisme;
- intégrer le système couplé d'équations différentielles. Cependant, dès lors que le mécanisme excède quelques réactions, le système d'équations ne possède pas de solution analytique et l'intégration doit être effectuée numériquement.

41

Exercice D :

La transformation suivante est une transformation se déroulant dans les gaz d'échappement des moteurs à explosion :

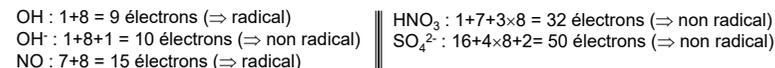


On souhaite évaluer si cette réaction est une réaction élémentaire. Dans ce but, on réalise une expérience pour différentes concentrations initiales et on mesure la vitesse de la réaction. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous. Déterminer l'ordre de la réaction. Conclure sur la possibilité d'une réaction élémentaire

Exp.	Concentration initiale des réactifs (M)		Vitesse Initiale (M.s ⁻¹)
	CO	NO ₂	
1	0,1	0,1	0,50.10 ⁻²
2	0,1	0,4	8,00.10 ⁻²
3	0,2	0,1	0,50.10 ⁻²

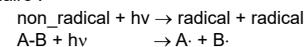
Réactions en chaînes – processus radicalaires

Identification des espèces radicalaires : si la somme des électrons de chaque atome constituant une molécule donnée est impaire, alors la molécule est un radical. Exemple :



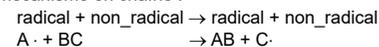
Initiation : la formation d'espèces radicalaires

L'énergie libre des espèces radicalaire étant élevée, leur formation nécessite une source externe d'énergie. Dans l'atmosphère, cette source est le rayonnement solaire :



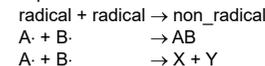
Propagation : réactions en chaînes

Transformation des espèces stables par réaction avec les espèces radicalaires selon un mécanisme en chaîne :

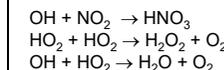
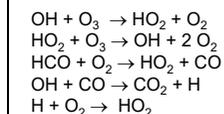
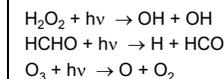


Terminaison : arrêt des chaînes radicalaires

L'arrêt des chaînes radicalaires implique la réaction de deux radicaux afin de produire des espèces non radicalaires :



Exemple :



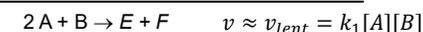
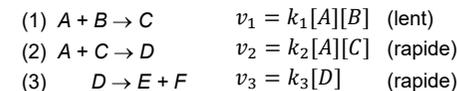
42

Etape cinétiquement déterminante. Etat quasi-stationnaire

La mesure expérimentale de la vitesse d'une transformation chimique fournit une information sur le mécanisme de cette transformation. La loi de vitesse observée doit en effet être en adéquation avec le mécanisme postulé. Néanmoins, même pour des mécanismes « simples » (quelques réactions élémentaires), déduire de façon exacte le lien entre la loi de vitesse observée pour la réaction globale et le jeu d'équations différentielles associées au mécanisme chimique n'est généralement pas possible. Deux approximations sont alors couramment introduites : l'hypothèse d'une étape cinétiquement déterminante et l'approximation de l'état quasi-stationnaire.

Etape cinétiquement déterminante :

Toutes les réactions d'un mécanisme donné n'ont pas la même vitesse. Il est fréquent qu'une réaction soit particulièrement lente en regard des autres réactions du mécanisme. Cette réaction est alors qualifiée d'étape (ou de réaction) cinétiquement déterminante. Elle contrôle la vitesse de la transformation globale: $v \approx v_{\text{lent}}$. Par exemple, en supposant que la réaction (1) est l'étape cinétiquement déterminante de la transformation $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{E} + \text{F}$, on obtient pour ce mécanisme :



Dans ce cas, le mécanisme proposé se trouve validé si l'observation expérimentale montre que la transformation $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{E} + \text{F}$ est effectivement d'ordre 1 par rapport à A et par rapport à B.

44

Approximation de l'état quasi-stationnaire :

Les transformations chimiques impliquant plusieurs réactions élémentaires font généralement intervenir des intermédiaires de réaction. Ces intermédiaires sont fréquemment des espèces très réactives : ils ne s'accumulent donc pas significativement dans le milieu réactionnel. Leur concentration reste donc négligeable devant celle des réactifs initiaux et des produits terminaux. Ces intermédiaires très réactifs atteignent rapidement un état d'équilibre dynamique : leur vitesse de consommation tend vers leur vitesse de production. On dit alors que l'espèce est à l'état quasi-stationnaire. Mathématiquement, appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) à une espèce revient donc à annuler la dérivée temporelle de sa concentration: $dC/dt \approx 0$.

Démarche pratique :

1. Initialiser le calcul en supposant la vitesse de la transformation égale à la vitesse de la réaction élémentaire conduisant aux produits.
2. Éliminer de l'expression de vitesse ainsi obtenue la concentration des intermédiaires C_i . Pour ce faire, appliquer $dC_i/dt = 0$ afin d'obtenir une expression pour C_i .
3. Répéter la deuxième étape jusqu'à l'élimination de la concentration de tous les intermédiaires dans l'expression de la vitesse.

Exemple :

on suppose que C et D sont des intermédiaires très réactifs de la transformation $2A+B \rightarrow E+F$.

La vitesse de la réaction s'écrit (point 1) :

$$v = \frac{d[E]}{dt} = \frac{d[F]}{dt} = v_3 = k_3[D]$$

L'expression de la vitesse de la réaction fait intervenir la concentration de l'intermédiaire D. L'AEQS sur D conduit à (point 2) :

$$\frac{d[D]}{dt} = 0 = k_2[A][C] - k_3[D] \quad \text{d'où} \quad v = k_2[A][C]$$

L'expression de v ainsi obtenue dépend de $[C]$. En appliquant de nouveau l'AEQS sur C (intermédiaire, point 3), on obtient :

$$\frac{d[C]}{dt} = 0 = k_1[A][B] - k_2[A][C] \quad \text{d'où} \quad v = k_1[A][B]$$

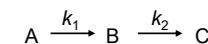
L'équation de vitesse obtenue pour la transformation globale $2A+B \rightarrow E+F$ est donc $v = k_1[A][B]$. On note que cette équation est en accord avec l'expression de la vitesse obtenue précédemment en supposant que la réaction (1) est l'étape cinétiquement déterminante de la transformation. Ceci résulte de ce que l'élimination progressive de toutes les espèces très réactives aboutit ici nécessairement à l'expression de l'étape lente.

Remarque :

Appliquer l'AEQS à une espèce est souvent source de confusion, car cette approximation laisse supposer que sa concentration n'évolue pas dans le temps ($dC/dt = 0$). En fait, on montre qu'après une courte période d'induction, la dynamique des espèces très réactives est "portée" par la dynamique des espèces "lentes". Par exemple, l'AEQS appliquée à l'espèce C dans le mécanisme proposé ci-dessus conduit à $[C] = (k_1/k_2)[B]$. La dynamique de l'intermédiaire C suit donc la dynamique "lente" du réactif B. En d'autres termes, [C] s'ajuste instantanément à toute modification de [B].

Exercice / exemple

On souhaite évaluer l'erreur induite par l'AEQS. On considère le mécanisme suivant, constitué des 2 réactions successives:



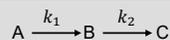
A $t = 0$, les concentrations initiales sont $[A]_0 = 1$ et $[B]_0 = [C]_0 = 0$ (u.a).

1. Donner le système d'équations différentielles régissant l'évolution des concentrations. Ce système a pour solution les équations algébriques suivantes :

$$\begin{cases} [A]_t = [A]_0 e^{-k_1 t} \\ [B]_t = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \\ [C]_t = [A]_0 - [A]_t - [B]_t \end{cases}$$

2. Tracer les profils de concentration de A, B et C en prenant : (a) $k_1 = 1$, $k_2 = 2$, (b) $k_1 = 1$, $k_2 = 50$ (unité arbitraire).
3. On applique l'AEQS à B. Donner le système d'équations régissant l'évolution des concentrations sous cette approximation. Tracer les profils de concentration de B et C ainsi calculés pour les cas ci-dessus ?
4. Quelle conclusion tirez-vous de ce calcul concernant la validité de l'AEQS ?

46



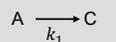
1 $v_g = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = v_2 = k_2[B]$

2 AEQS sur B : $\frac{d[B]}{dt} \approx 0 = v_1 - v_2 \quad (v_1 = v_2)$
 $k_1[A] - k_2[B] = 0 \quad [B] = \frac{k_1}{k_2}[A] \quad v_g = v_1 = k_1[A]$

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -v_1 = -k_1[A] \\ \frac{d[B]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1[A] - k_2[B] \\ \frac{d[C]}{dt} = v_2 = k_2[B] \end{cases}$$

$$\begin{cases} [A]_t = [A]_0 e^{-k_1 t} \\ [B]_t = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \\ [C]_t = [A]_0 - [A]_t - [B]_t \end{cases}$$

Note : Pour A et B, les équations différentielles sont équivalentes à celles obtenues en posant :



$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] = -v_1 \\ \frac{d[C]}{dt} = k_1[A] = v_1 \end{cases}$$

De même :

$$\begin{aligned} (1) \quad A \rightarrow B \quad v_1 &= k_1[A] \quad (\text{lent}) \\ (2) \quad B \rightarrow C \quad v_2 &= k_2[B] \quad (\text{rapide}) \end{aligned}$$

$$\text{net : } A \rightarrow C \quad v_g = v_{\text{lent}} = v_1$$

47

Temps de vie

Le temps de vie (τ) d'une espèce par rapport à un processus de consommation donné est défini selon :

$$\tau_A = \frac{C_A}{(-dC_A/dt)_{\text{perte}}}$$

Pour une réaction chimique :

$$\text{ordre global 1 : } A \xrightarrow{k_1} \text{produits} \quad \Rightarrow \quad -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad \tau_A = \frac{1}{k_1}$$

$$\text{ordre global 2 : } A+B \xrightarrow{k_2} \text{produits} \quad \Rightarrow \quad -\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B \quad \tau_A = \frac{1}{k_2 C_B}$$

Remarques :

$$\Rightarrow \text{d'après la définition de } \tau_A : \frac{dC_A}{C_A} = -\frac{dt}{\tau_A} \quad \text{soit} \quad \frac{C_A^t}{C_A^{t=0}} = e^{-\frac{t}{\tau_A}}$$

$$\text{donc pour } t = \tau \Rightarrow C_A^{t=\tau} = \frac{C_A^{t=0}}{e} \quad \Rightarrow \quad \tau_A \text{ est le temps nécessaire pour que la concentration initiale de A soit divisée par e (dans un système sans réapprovisionnement de A)}$$

\Rightarrow pour les réactions bi- ou tri-moléculaires, on suppose que les autres réactifs sont maintenus à une concentration constante

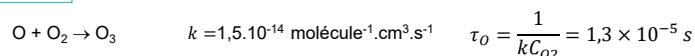
Temps de demi-vie

Le temps de demi-vie ($t_{1/2}$) est le temps requis pour que la concentration initiale du réactif soit divisée par 2. Pour une réaction d'ordre 1 :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

Exemples de temps de vie

Atome d'oxygène O



Remarque :

Il apparaît que l'addition de O₂ sur O est très rapide (quasi immédiate). La production de O₃ est ainsi limitée par les sources d'atomes O. Dans la troposphère, la source de O est la réaction NO₂+hv → NO+O. La consommation des atomes O étant très rapide, la vitesse de consommation de O est équivalente à sa vitesse de production (état quasi stationnaire), soit :

$$\begin{aligned} (1) \text{ NO}_2 + hv &\rightarrow \text{NO} + \text{O} \\ (2) \text{ O} + \text{O}_2 &\rightarrow \text{O}_3 \end{aligned} \quad \underbrace{k_2 C_O C_{O_2}}_{\text{vitesse de consommation}} \approx \underbrace{k_1 C_{NO_2}}_{\text{vitesse de production}} \Rightarrow C_O = \frac{k_1 C_{NO_2}}{k_2 C_{O_2}}$$

$$\text{soit pour } k_1 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ et } x_{NO_2} = 10 \text{ ppb} \Rightarrow C_O = 2,7 \cdot 10^3 \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Le radical hydroxyle OH

Exercice : Le radical hydroxyle réagit rapidement avec NO₂ (avec une constante $k = 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et avec les composés organiques (avec une constante de l'ordre de $k = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). La concentration de NO₂ et de composés organiques en milieu urbain est typiquement de l'ordre de 20 ppb et 100 ppb, respectivement. Calculer le temps de vie de OH en milieu urbain.

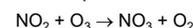
$$\text{Réponse : } \tau_{OH} = 0,08 \text{ s}$$

Volatile Organic Compound (VOC)

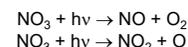
VOCs are oxidized by OH radicals (all VOCs), O₃ and NO₃ (unsaturated species only). Oxygenated VOC (carbonyls, nitrates, hydroperoxides) can also be removed via photolysis. Lifetime of VOCs ranges from a few hours for the most reactive species (e.g. isoprene) to a few months (e.g. ethane).

Note:

- The lifetime of O₃ is longer than a diurnal cycle => O₃ is a daytime and nighttime oxidant.
- The lifetime of OH is very short. Its production requires sunlight (with a few exceptions) => OH is mostly a daytime oxidant.
- The lifetime of NO₃ is short. Its production requires NO_x and O₃:



However, during daylight hours, NO₃ rapidly photolyses and its concentration remains low:



=> NO₃ is mostly a nighttime oxidant.

TABLE 6.8 Estimated Tropospheric Lifetimes of Organic Compounds

	Lifetime against reaction with			hv
	OH ^a	O ₃ ^b	NO ₃ ^c	
<i>n</i> -Butane	5.7 days	—	1.7 months	
Propene	6.6 h	1.6 days	5.9 h	
Benzene	12 days	—	—	
Toluene	2.4 days	—	1.1 month	
<i>m</i> -Xylene	7.4 h	—	10 days	
Formaldehyde	1.5 days	—	4 days	4 h
Acetaldehyde	11 h	—	20 h	5 days
Acetone	66 days	—	—	38 days
Isoprene	1.7 h	1.3 days	0.8 h	
α-Pinene	3.4 h	4.6 h	6 min	
β-Pinene	2.3 h	1.1 days	15 min	
Camphene	3.5 h	18 days	1.8 h	
2-Carene	2.3 h	1.7 h	1.8 min	
3-Carene	2.1 h	10 h	3.3 min	
<i>d</i> -Limonene	1.1 h	1.9 h	2.7 min	
Terpinolene	49 min	17 min	0.4 min	

^a12-h daytime OH concentration of $1.5 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$ (0.06 ppt).

^b24-h average O₃ concentration of $7 \times 10^{11} \text{ molecules cm}^{-3}$ (30 ppb).

^c12-h average NO₃ concentration of $4.8 \times 10^8 \text{ molecules cm}^{-3}$ (20 ppt).

Variabilité des échelles spatiales et temporelles

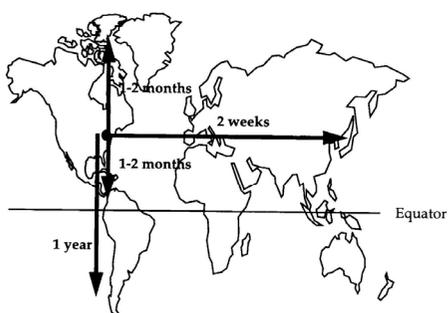


Fig. 4-12 Typical time scales for global horizontal transport in the troposphere.

Quelle est l'échelle spatiale couverte par une masse d'air durant le temps de vie d'un composé donné ? Apporter une réponse à cette question est souvent essentiel pour apprécier l'espace géographique potentiellement perturbé par une source de pollution donnée, mais également pour comprendre les processus contrôlant la variabilité spatiale et temporelle des espèces atmosphériques.

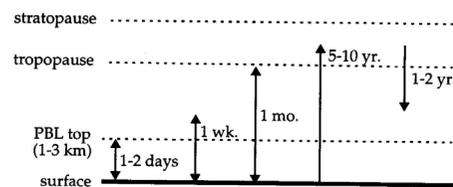
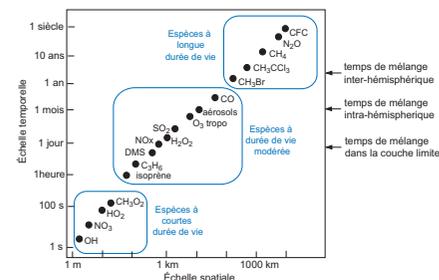
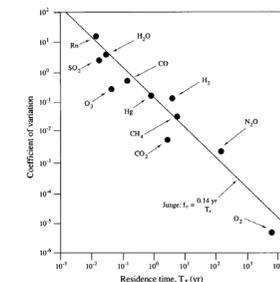


Fig. 4-24 Characteristic time scales for vertical transport.

Exemple :



Comparaison des temps de vie et des échelles spatiales pour quelques espèces atmosphériques.



Variabilité des concentrations atmosphériques (exprimée à partir du coefficient de variation des mesures) en fonction du temps de résidence

Le temps de vie du méthane dans l'atmosphère est de l'ordre de 10 ans. Ce temps est grand devant le temps requis pour mélanger un composé à l'échelle de la planète dans la troposphère (typiquement de l'ordre de 1 an). En conséquence, le méthane est une espèce bien mélangée dans l'ensemble de la troposphère et sa variabilité dans le temps (aux échelles interannuelles et saisonnières) est « faible ».

L'intervalle de temps séparant la production d'espèces radicalaires dans l'atmosphère (par exemple le radical OH) n'est que de l'ordre de la seconde (les espèces sont consommées où elles sont produites). Ces espèces présentent ainsi une forte variabilité spatiale est temporelle (notamment un cycle journalier prononcé).

Influence de la pression sur les transformations en phase gaz

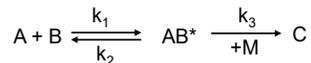
Des tiers corps (habituellement notés M) sont parfois impliqués dans le mécanisme de certaines réactions gazeuses, par exemple :



Ces tiers corps ne participent à la réaction que par transfert d'énergie lors de collisions. Pour les études atmosphériques, M représente essentiellement N₂ ou O₂ et [M] est directement liée à la pression selon la loi des gaz parfaits :

$$[M] = \frac{p}{RT}$$

Les réactions impliquant un tiers ne sont en fait que très rarement le résultat d'un processus élémentaire. Cela conduit à une paramétrisation particulière de la constante cinétique k . Ce type de réactions procède généralement selon le mécanisme réactionnel suivant, mettant en jeu un intermédiaire d'addition AB* dans un état vibrationnel excité :



En appliquant l'hypothèse de quasi-stationnarité sur AB* :

$$[AB^*] = \frac{k_1[A][B]}{k_2 + k_3[M]}$$

soit la vitesse de la réaction global :

$$v = k_3[AB^*][M] = \frac{k_1 k_3 [M]}{k_2 + k_3 [M]} [A][B] = k_{ap}[A][B]$$

$$\text{avec : } k_{ap} = \frac{k_1 k_3 [M]}{k_2 + k_3 [M]}$$

A basse pression ($[M] \rightarrow 0$)

$$v \rightarrow v_0 = \frac{k_1 k_3}{k_2} [M][A][B] \quad k_{ap} \rightarrow \frac{k_1 k_3}{k_2} [M] = k_0 [M]$$

La réaction se comporte comme une réaction d'ordre 3, linéairement dépendante de la pression

A haute pression ($[M] \rightarrow \infty$)

$$v \rightarrow v_\infty = k_1[A][B] \quad k_{ap} \rightarrow k_1 = k_\infty$$

La réaction se comporte comme une réaction d'ordre 2, indépendante de la pression

Lorsque, à la pression étudiée, le système se trouve entre le régime haute et basse pression, la substitution de k_0 et k_∞ dans l'expression de k_{ap} conduit finalement à l'expression de Lindeman-Hinshelwood de la constante d'ordre 2 (i.e. pour la réaction sous la forme A+B→C) :

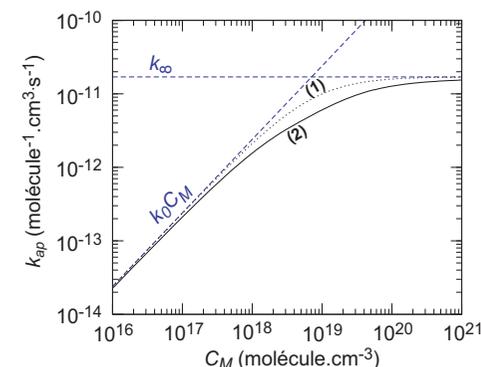
$$k_{ap} = \frac{k_0[M]}{1 + \frac{k_0[M]}{k_\infty}}$$

L'expression de Lindeman-Hinshelwood ne permet d'interpréter que qualitativement la variation de vitesse d'une réaction avec la pression car d'autres facteurs interviennent également (par exemple, plusieurs collisions sont généralement nécessaires à dissiper l'excès d'énergie de la réaction). Il existe de nombreuses paramétrisations semi-empiriques visant à «corriger» cette expression. L'expression la plus couramment utilisée est l'expression de Troe :

$$k = \frac{k_0[M]}{1 + \frac{k_0[M]}{k_\infty}} \times F_c^{(1 + \log^2(k_0[M]/k_\infty))^{-1}}$$

Facteur d'élargissement F

avec F_c une constante fonction de la réaction considérée



Variation de la constante cinétique apparente à 300 K de la réaction NO₂+OH+M→HNO₃+M en fonction de [M].
(1) : selon l'équation de Lindemann-Hinshelwood ;
(2) : selon l'équation de Troe.

Influence de la température sur la vitesse des réactions

La vitesse d'une réaction dépend très généralement de la température T . L'expérience montre que pour de nombreuses réactions, la variation de la constante cinétique k avec T peut être ajustée par une relation du type (**relation d'Arrhenius**, 1889) :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

où A et E_a sont des paramètres caractéristiques de la réaction (R est la constante des gaz parfaits). E_a a la dimension d'une énergie et est appelée l'**énergie d'activation d'Arrhenius**. A a la dimension de k (temps⁻¹ pour les réactions d'ordre 1, concentration⁻¹.temps⁻¹ pour les réactions d'ordre 2 ...) et est appelé le **facteur pré-exponentiel d'Arrhenius** (ou facteur de fréquence).

Deux théories ont été avancées pour interpréter la loi d'Arrhenius: la théorie des collisions et la théorie du complexe activé.

Remarque : Dans l'équation d'Arrhenius, A et E_a sont définis comme **des constantes empiriques** indépendantes de T . Les approches théoriques aboutissent, elles, à une expression similaire à l'expression d'Arrhenius, mais avec A (et E_a) fonction de T . Lorsque $E_a \gg RT$ (ce qui est généralement le cas), l'approximation $A=\text{constante}$ est une approximation satisfaisante (la variation du terme exponentiel est grande devant la variation de A avec T). Néanmoins, lorsque la réaction est étudiée sur une plage de températures importante (ou lorsque E_a est faible), la dépendance de A avec T doit être prise en compte. On utilise alors généralement la forme :

$$k = B \times T^n \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

où B , n et E_a sont des constantes indépendantes de T .

Exercice F :

L'exercice D montre que la vitesse de la réaction :

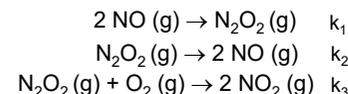
$$\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$$
est d'ordre 2 en NO₂ et d'ordre 0 en CO.
 Proposer un mécanisme réactionnel en adéquation avec cette observation.

Exercice G :

L'exercice A montre que la constante de vitesse de la réaction :

$$2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$$

est $k = 1,72 \cdot 10^3 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. La vitesse de cette réaction est trop rapide pour être interprétée comme une réaction tri moléculaire. Le mécanisme suivant a été proposé :



Ce mécanisme est-il cohérent avec les observations montrant que cette réaction se comporte comme une réaction de pseudo ordre 3 ? Dans quelles conditions ?

Exercice H :

La constante cinétique de la réaction en phase gazeuse du trans-2-butène avec les OH a été mesurée au laboratoire pour différentes températures. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous. En déduire l'énergie d'activation et le facteur pré exponentiel d'Arrhenius.

T (K)	k (molecule ⁻¹ .cm ³ .s ⁻¹)
260	8,2.10 ⁻¹¹
280	7,2.10 ⁻¹¹
300	6,1.10 ⁻¹¹
320	5,7.10 ⁻¹¹
340	5,0.10 ⁻¹¹

Exercice I :

Les aliments pourrissent environ 40 fois plus vite à 25°C qu'à 4°C. Evaluer l'énergie d'activation globale des processus responsables de la décomposition.

Interprétation qualitative de la vitesse des réactions

Interprétation qualitative de la vitesse d'une réaction élémentaire

Soit une réaction chimique bimoléculaire $A+B \rightarrow C+D$. Cette réaction ne peut se dérouler que si les deux réactifs A et B entrent en collision. La vitesse v d'une telle réaction doit donc être proportionnelle au nombre Z_{AB} de collisions par unité de temps entre les espèces A et B (la fréquence des collisions) :

$$v = \phi \times Z_{AB}$$

où le terme de proportionnalité ϕ est un facteur d'efficacité de la collision. La vitesse de réaction ne pouvant être plus grande que la fréquence des collisions, Z_{AB} fixe une limite haute aux vitesses possibles de sorte que: $0 < \phi < 1$.

La fréquence des collisions Z_{AB} est proportionnelle au produit $[A] \times [B]$. La vitesse d'une réaction élémentaire bimoléculaire est donc nécessairement d'ordre 1 par rapport aux réactifs :

$$v \propto [A][B] = k[A][B]$$

Pour des transformations en phase gazeuse, Z_{AB} peut être évalué à l'aide la théorie cinétique des gaz.

$$Z_{AB} = \underbrace{\pi(r_A + r_B)^2}_{\substack{\text{tailles (section} \\ \text{de collision)}}} \times \underbrace{\left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2}}_{\substack{\text{Vitesse moyenne relative} \\ \text{de déplacement de A par} \times \\ \text{rapport à B [m.s}^{-1}]}} \times \underbrace{[A][B]}_{\substack{\text{Concentration} \\ \text{[molec}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}]}}}$$

Nombre de collision entre A et B par m³ et par seconde

L'identification des termes de l'équation permet d'estimer la constante cinétique maximale ($\phi = 1$) d'une réaction bimoléculaire en phase gazeuse :

$$k_{max} = \pi(r_A + r_B)^2 \times \left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2}$$

Exercice

Montrer que k_{max} pour une réaction bimoléculaire en phase gazeuse à $T=298$ K est de l'ordre de 10^{-10} molécule⁻¹.cm³.s⁻¹. Pour le calcul, on prendra $r_A \approx r_B \approx 2.10^{-10}$ m, $M_A \approx M_B \approx 0,05$ kg.mol⁻¹.

Le facteur d'efficacité de la collision ϕ

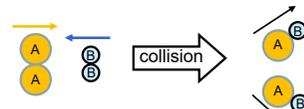
On peut retenir comme ordre de grandeur que les réactions bimoléculaires gazeuses ont des constantes k inférieures à $\approx 10^{-10}$ molécule⁻¹.cm³.s⁻¹.

L'expérience montre en fait que la plupart des réactions ont des constantes cinétiques considérablement plus faibles que k_{max} (donc $\phi \ll 1$). Toutes les collisions ne conduisent donc pas nécessairement à la formation de produits. Les raisons en sont évoquées ci-contre.

1. Les réactifs doivent être orientés dans l'espace dans une configuration permettant effectivement la création des liaisons. La vitesse de la réaction est donc proportionnelle à la probabilité P ($0 < P < 1$) que la collision ait lieu avec une orientation "correcte" des réactifs (**facteur stérique**).

Exemple: $A_2 + B_2 \rightarrow 2 AB$

Approche favorable – collision efficace



Approche défavorable – collision inefficace



2. Les réactifs doivent entrer en collision avec une quantité d'énergie cinétique excédant une énergie seuil. Cette énergie est liée à l'énergie nécessaire pour briser les liaisons des espèces réactives. Elle correspond à l'énergie d'activation E_a nécessaire à l'amorce de la réaction chimique.

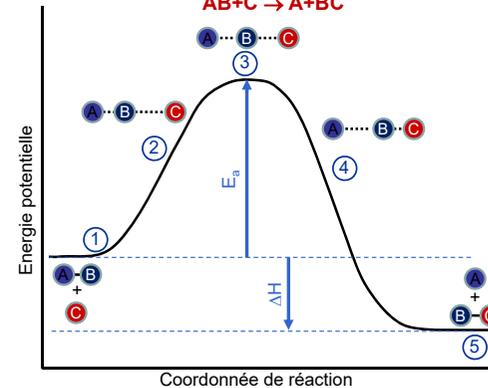
La fraction f des collisions d'énergie supérieure à E_a est donnée par (cf. théorie cinétique des gaz) :

$$f = e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

=> Le facteur ϕ inclut donc les effets "énergétiques" et "stériques" des collisions :

$$\phi = P \times f$$

Schématisation de la variation de l'énergie potentielle au cours d'une réaction bimoléculaire $AB+C \rightarrow A+BC$



1. Les molécules AB et C sont éloignées l'une de l'autre. Leurs interactions sont faibles et l'énergie potentielle dépend peu de leur position respective.
2. AB et C sont suffisamment proches pour que les nuages électroniques de AB et C se recouvrent notablement. Les forces de répulsion entrent en jeu : l'énergie cinétique des molécules entrant en collision est progressivement convertie en énergie potentielle. Si l'énergie cinétique n'est pas suffisante, AB et C se repoussent et la collision ne conduit pas à une réaction. Si la collision est suffisamment énergétique, une "liaison chimique" se forme progressivement, à mesure que C approche B. A l'inverse, la liaison entre A et B se "fragilise" et A tend à s'écartier de B.
3. Dans cette évolution progressive des réactifs vers les produits, "ABC" passe par un état d'énergie potentielle élevée qui ne ressemble plus véritablement aux réactifs (AB+C) ni aux produits (A+BC). Cet état est appelé l'état de transition de la réaction. L'énergie nécessaire pour atteindre l'état de transition à partir des réactifs correspond à l'énergie d'activation E_a de la réaction.

4. Les forces de répulsion écartent A de BC. L'énergie potentielle est reconvertie en énergie cinétique.

5. Les molécules A et BC sont éloignées l'une de l'autre et leurs interactions sont faibles.

Remarque 1 : la différence d'énergie potentielle entre les réactifs et les produits correspond à l'énergie libérée ou consommée par la réaction, généralement sous forme de chaleur ($\Delta H = Q_p$).

Remarque 2 : La réaction est réversible, la collision $A+BC$ pouvant restituer $AB+C$. Pour une réaction exothermique dans le sens direct (schématisé ici, $\Delta H < 0$), la barrière de potentielle E_a' à franchir dans le sens inverse (endothermique) est nécessairement supérieure ($E_a' = E_a + \Delta H$).

Interprétation qualitative de la vitesse d'une réaction élémentaire

En combinant les expressions précédentes, on obtient finalement l'expression de la constante cinétique k :

$$k = P \times \pi(r_A + r_B)^2 \times \left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Théorie des collisions})$$

$$k = A \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Loi d'Arrhénius})$$

Cette expression, établie sur des hypothèses à la base très simples, permet de montrer l'origine du terme $\exp(-E_a/RT)$ de l'expression empirique d'Arrhenius. Par identification des termes, elle montre également une dépendance du terme pré-exponentiel à la température.

Pour l'étude de nombreuses réactions, une description plus complète doit cependant être considérée (par exemple à l'aide de la théorie du complexe activé). L'approche présentée ici est plus qualitative que véritablement quantitative. Son intérêt principal réside dans l'interprétation des constantes cinétiques k .

Par exemple, la constante cinétique associée à la réaction $\text{CH}_4 + \text{OH}$ à 298 K est de $k = 6,3 \cdot 10^{-15} \text{ moléc}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. La constante cinétique maximale des réactions bimoléculaire étant de l'ordre de $10^{-10} \text{ molécules}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, seule une collision sur approximativement 10^5 collisions induit une réaction chimique. Cette faible efficacité est principalement due à une énergie d'activation élevée, de l'ordre de 15 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La réaction de l'atome d'oxygène excité ($\text{O}(^1\text{D})$) avec la vapeur d'eau présente en revanche une constante cinétique à 298 K de $k = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ molécules}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. La majorité des collisions conduit donc une transformation chimique, ce qui implique évidemment une énergie d'activation faible et un facteur stérique proche de 1.

61

Ordre de grandeur des énergies d'activation

L'énergie d'activation d'une réaction élémentaire varie fortement selon la nature des réactifs impliqués.

$\text{A} \cdot + \text{B} \cdot \rightarrow \text{AB}$

Les réactions d'association de deux espèces radicalaires du type $\text{A} \cdot + \text{B} \cdot \rightarrow \text{AB}$ ont des énergies d'activation proche de 0. Ces réactions sont souvent très exothermiques et des tiers corps sont généralement impliqués dans la réaction pour dissiper l'excès d'énergie (cf. précédemment l'influence de la pression).

$\text{A} \cdot + \text{BC} \rightarrow \text{AB} + \text{C} \cdot$

Les réactions exothermiques du type entre une espèce radicalaire et une molécule stable non radicalaire du type $\text{A} \cdot + \text{BC} \rightarrow \text{AB} + \text{C} \cdot$ ont typiquement des énergies d'activation entre 0 et 60 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ce type de réaction élémentaire est très fréquemment rencontré en chimie atmosphérique. Cependant, à T ambiante, une énergie d'activation de 30 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ conduit à $f \approx 5 \cdot 10^{-6}$. Seules les réactions dont l'énergie d'activation est inférieure à quelques dizaines de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ sont donc probable dans l'atmosphère.

$\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$

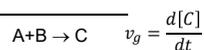
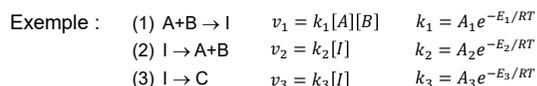
L'énergie d'activation des réactions entre deux espèces stables non radicalaires varie typiquement entre 80 et 200 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pour $E_a = 80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $f \approx 10^{-14}$! Les réactions entre 2 molécules stables sont donc «quasi-impossibles» dans l'atmosphère : elles mettent toujours en jeu une ou des espèces radicalaires intermédiaires.

Remarque:

Pour les réactions endothermiques ($\Delta H > 0$), l'énergie d'activation est nécessairement supérieure ou égale à la variation d'enthalpie associée à la transformation ($E_a > \Delta H$). Les réactions endothermiques sont donc a priori peu probables.

Energie d'activation de réactions globales

D'après l'interprétation de l'énergie d'activation proposée précédemment, la vitesse d'une réaction élémentaire doit croître avec T. Cependant, si toutes les vitesses des étapes élémentaires d'un mécanisme donné augmentent avec T, la vitesse d'une transformation globale n'est pour autant pas nécessairement plus rapide à T plus élevée.



L'AEQS appliquée à l'intermédiaire I conduit à la relation :

$$[\text{I}] = \frac{k_1}{k_2 + k_3} [\text{A}][\text{B}]$$

soit, pour la vitesse de la transformation globale :

$$v_g = \frac{d[\text{C}]}{dt} = v_3 = k_3[\text{I}] = \frac{k_3 k_1}{k_2 + k_3} [\text{A}][\text{B}] = k_g [\text{A}][\text{B}]$$

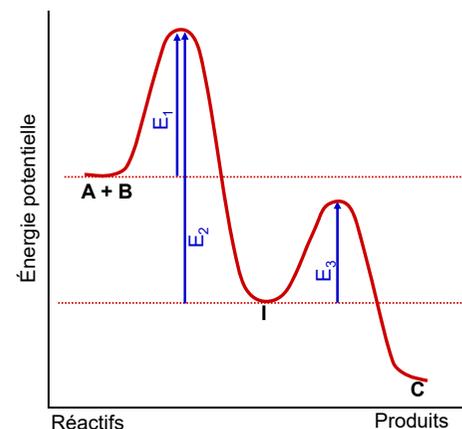
Si, pour la transformation considérée, $k_3 \ll k_2$, alors :

$$k_g = \frac{k_3 k_1}{k_2 + k_3} \approx \frac{k_3 k_1}{k_2}$$

La constante cinétique de la transformation globale peut alors s'écrire sous la forme d'une expression d'Arrhenius :

$$k_g = A_g e^{-E_g/RT} \quad \text{avec} \quad A_g = \frac{A_1 A_3}{A_2} \quad \text{et} \quad E_g = E_1 + E_3 - E_2$$

En conséquence, si $E_2 > E_1 + E_3$, alors $E_g < 0$ et v_g diminue lorsque T augmente.



Variation de l'énergie potentielle pour un mécanisme du type $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{I} \rightarrow \text{C}$. Dans l'exemple proposé ici, $E_2 > E_1 + E_3$. En conséquence, la vitesse de la transformation globale $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ décroît lorsque T augmente.

Des mécanismes analogues sont fréquemment rencontrés dans les transformations chimiques atmosphériques en phase gazeuse. Par exemple, les réactions de recombinaisons entre deux radicaux peroxy ($\text{RO}_2 + \text{RO}_2 \rightarrow \text{produits}$) présentent des énergies d'activation déterminées par l'expérience qui sont négatives. Ces réactions sont donc supposées se dérouler selon un mécanisme d'addition du type : $\text{RO}_2 + \text{RO}_2 \leftrightarrow \text{RO}_4\text{R} \rightarrow \text{produits}$

Exercice Q

L'expérience montre que la vitesse de la réaction $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$ obéit la relation d'Arrhenius dans le domaine de T compris entre 2400 et 3000K. Les paramètres d'Arrhenius observés expérimentalement sont :

- $A = 3,5 \cdot 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,
- $E_a = 51 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

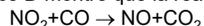
Le diamètre des molécules de CO et O₂ est de l'ordre de 0,37 nm et 0,36 nm. Calculer le facteur pré exponentiel d'Arrhenius A selon la théorie des collisions. Comparer le résultat avec l'observation expérimentale. Qu'en concluez-vous ?

Exercice R

La réaction $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2 \text{O}_2$ est une réaction clé dans la stratosphère. L'énergie d'activation de cette réaction est $E_a = 19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, la variation d'enthalpie est de $\Delta H = -392 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Tracer un diagramme d'énergie pour cette réaction et postuler un état de transition. La réaction inverse $2 \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}$ vous semble-t-elle possible ? Justifier votre réponse.

Exercice S

L'exercice D montre que la réaction:



est d'ordre 2 en NO₂ et d'ordre 0 en CO. Après avoir proposé un mécanisme réactionnel (cf. exercice F), tracer un diagramme d'énergie pour cette transformation.

Données : Enthalpies de formation de quelques espèces

Espèces	ΔH_f (kJ.mol ⁻¹)
N ₂	0
O ₂	0
NO	90
NO ₂	33
NO ₃	74
CO	-110
CO ₂	-393

Photochimie

La photochimie est l'étude des réactions induites par la lumière. L'absorption d'un photon par une molécule amène celle-ci dans un état électronique excité, plus propice à une transformation chimique que l'état fondamental. Dans une réaction photochimique, le photon fournit l'énergie requise pour surmonter la barrière de potentiel (énergie d'activation) associée à la transformation. Les réactions photochimiques se distinguent donc des réactions thermiques étudiées précédemment, où cette énergie est fournie par les collisions entre molécules.

Energie des photons

Soit un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ . L'énergie associée à un photon de ce rayonnement est :

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

où h est la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$) et c la vitesse de la lumière. Pour les transformations chimiques, les énergies sont généralement exprimées en grandeur molaire. L'énergie d'une mole de photon est donc :

$$E = N h \frac{c}{\lambda}$$

où N est le nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ molécules} \cdot \text{mol}^{-1}$). Les rayonnements de longueurs d'onde plus grandes que le rayonnement visible présentent peu d'intérêt en photochimie, ce rayonnement n'étant pas suffisamment énergétique pour amener les molécules dans un état électronique excité.

Energie des rayonnements UV et visible

	λ (nm)	E (kJ.mol ⁻¹)
Visible	700	170
	530	230
	420	280
UV proche	400	300
	290	410
	200	600
UV lointain	200	600
	50	2400

Rendement quantique primaire

Sauf cas exceptionnel, le nombre de photons absorbés est égal au nombre de molécules accédant à un état excité (loi de Stark-Einstein). La première étape d'un processus photochimique peut donc être représentée selon : $\text{AB} + h\nu \rightarrow \text{AB}^*$

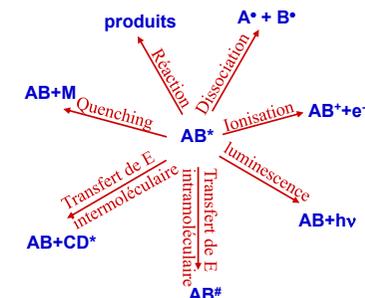
où AB* représente un état électronique excité de la molécule AB et $h\nu$ un photon (en fait l'énergie du photon) absorbé lors de la transition électronique. Une fois excitée, la molécule peut évoluer selon différents processus physiques et chimiques, entre autres :

- retourner au niveau fondamental par émission d'un photon (luminescence) : $\text{AB}^* \rightarrow \text{AB} + h\nu$
- se désactiver par collision (« quenching ») : $\text{AB}^* + \text{M} \rightarrow \text{AB} + \text{M}$
- expulser un électron (ionisation) : $\text{AB}^* \rightarrow \text{AB}^+ + e^-$
- induire une réaction bimoléculaire : $\text{AB}^* + \text{C} \rightarrow \text{produits}$
- induire la rupture de liaisons chimiques (dissociation) : $\text{AB}^* \rightarrow \text{A}^* + \text{B}^*$

On définit le **rendement quantique primaire** ϕ_i (molécule.photon⁻¹) du processus i selon :

$$\phi_i = \frac{\text{nombre de AB}^* \text{ évoluant selon le processus } i}{\text{nombre de photons absorbés}}$$

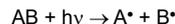
Une molécule excitée doit nécessairement évoluer selon l'un de ces processus (luminescence, quenching, ionisation, dissociation, ...) et en conséquence : $\sum \phi_i = 1$.



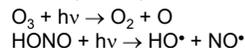
Les transformations conduisant à la perte d'excitation électronique.

La photolyse

Parmi l'ensemble des processus mentionnés au paragraphe précédent, la photolyse (ou photodissociation) présente un intérêt majeur en chimie atmosphérique : c'est en effet la principale source de radicaux. En général, elle conduit à la rupture d'une liaison chimique selon :



où A^{\bullet} et B^{\bullet} sont des fragments radicalaires ou des atomes. Par exemple, les réactions de photolyse de l'acide nitreux (HONO) et de l'ozone conduisent aux dissociations :



La photolyse d'une molécule n'est possible que si l'énergie du photon absorbé est supérieure ou égale à l'énergie de la liaison rompue. Par exemple, l'énergie de la liaison entre l'atome d'oxygène et d'azote de la molécule NO_2 est $E_{O-NO} = 300 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La photodissociation $NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$ n'est donc possible que pour $\lambda < 400 \text{ nm}$.

Remarque :

L'irradiation d'une molécule par des photons d'énergie supérieure aux énergies des liaisons ne conduit pas nécessairement à une photolyse : en effet, rien n'indique *a priori* que la molécule peut absorber les photons dans la gamme de longueur d'onde considérée.

Les produits de la réaction de photolyse peuvent eux même être produits dans un état électronique excité. Par exemple, la photolyse de l'ozone peut conduire à des atomes d'oxygène excités ($O(^1D)$) si $\lambda < 310 \text{ nm}$. Aux longueurs d'onde plus élevées, la photodissociation ne conduit qu'à la production d'atomes d'oxygène au niveau fondamental ($O(^3P)$) :



Energies de liaison associées à quelques molécules

Liaison	E (kJ.mol ⁻¹)
N≡N	946
O=O	497
H-OH	492
H-CH ₃	435
O-NO	300
Br-CH ₃	293
HO-OH	213
HO-NO	208

Vitesse des réactions de photolyse

Une réaction de photolyse peut être représentée comme un processus unimoléculaire :



où k_p est la **constante de photolyse**. k_p a la dimension d'un temps⁻¹ et est fréquemment qualifiée de «**fréquence de photolyse**». En chimie atmosphérique, la constante de photolyse k_p est habituellement notée J . Elle intègre de nombreux facteurs, notamment l'intensité du rayonnement solaire, l'efficacité d'absorption du rayonnement par la molécule AB et le rendement quantique primaire de dissociation. J est donc fonction du composé considéré et varie dans le temps et l'espace.

Vitesse des réactions de photolyse

Principe généraux

Soit un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ et d'intensité I_λ . Lorsque ce rayonnement traverse un milieu absorbant, la diminution d'intensité dI_λ par unité de longueur dl traversée est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{dI_\lambda}{dl} = -I_\lambda \sigma_\lambda [AB]$$

où σ_λ est la **section efficace d'absorption** de AB à la longueur d'onde λ considérée. Le produit $\sigma \times [AB]$ a la dimension de l'inverse d'une longueur. En phase gazeuse, $[AB]$ est généralement exprimée en molécule.cm⁻³ et, en conséquence, σ est donné en cm².molécule⁻¹. L'intensité du rayonnement est couramment exprimée en W.m⁻². Néanmoins, en photochimie, il est pratique de formuler l'intensité du rayonnement en flux de photon I_λ . I_λ est alors couramment exprimé en photon.cm⁻².s⁻¹ (les concentrations étant alors données par cm³ d'air).

D'après la loi de Stark-Einstein, le nombre de molécules effectuant une transition $AB \rightarrow AB^*$ par unité de temps et de volume est égal au nombre \mathcal{P}_λ de photons absorbés par unité de temps et de volume. \mathcal{P}_λ est directement lié à la loi de Beer-Lambert :

$$\mathcal{P}_\lambda = -\frac{dI_\lambda}{dl} = I_\lambda \sigma_\lambda [AB]$$

La vitesse de la transformation $AB \rightarrow AB^*$ s'exprime donc selon :

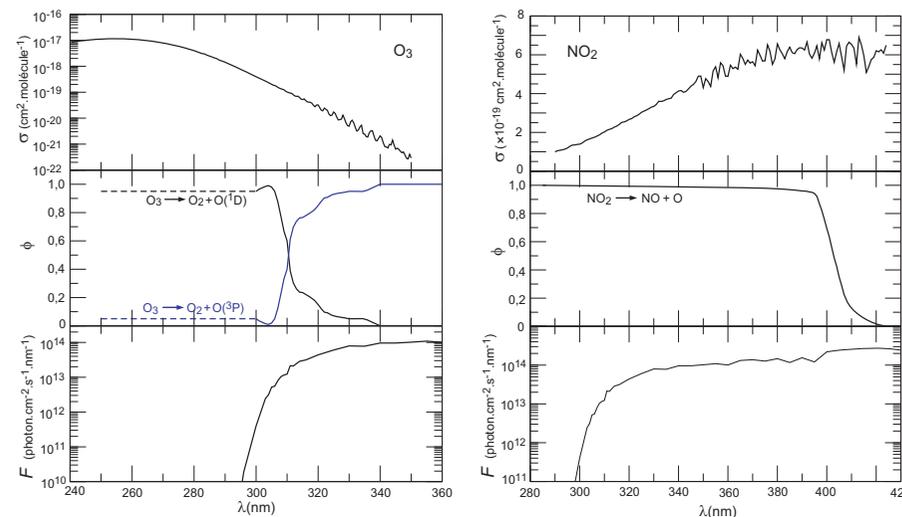
$$v = \frac{d[AB^*]}{dt} = \mathcal{P}_\lambda = I_\lambda \sigma_\lambda [AB]$$

Seule une fraction ϕ_λ des molécules excitées conduisent à la photodissociation. En appliquant l'AEQS à AB^* , la vitesse de photolyse associée à la transformation globale $AB + h\nu \rightarrow A + B$ s'exprime donc selon :

$$v = \frac{d[A]}{dt} = J_\lambda [AB] = I_\lambda \sigma_\lambda \phi_\lambda [AB]$$

Par identification des termes, on obtient :

$$J_\lambda = I_\lambda \sigma_\lambda \phi_\lambda$$



Section efficace d'absorption σ , rendement quantique ϕ de photodissociation pour la photolyse de O_3 et NO_2 et flux actinique F représentatif d'un angle zénithal θ de 40°.

Vitesse des réactions de photolyse – application à l'atmosphère

La direction des photons incidents sur les molécules n'a aucune influence sur les réactions photochimiques. La propriété radiative pertinente est donc le **flux actinique** (flux sphérique), qui représente le rayonnement total reçu, toutes directions confondues, par unité de surface. Lorsque le rayonnement est polychromatique, comme c'est le cas du rayonnement solaire, l'expression précédente de J_λ doit être intégrée sur l'ensemble du spectre. Soit $F(\lambda)d\lambda$ le flux de photon (photon.cm⁻².s⁻¹) dans le domaine de longueurs d'onde allant de λ à $\lambda + d\lambda$. $F(\lambda)$ (photon.cm⁻².s⁻¹.nm⁻¹ si $d\lambda$ est exprimé en nm), représente la distribution spectrale du rayonnement reçu. La constante de photolyse dans ce domaine de longueurs d'onde est donc donnée par :

$$dJ_\lambda = F(\lambda)\sigma(\lambda)\phi(\lambda)d\lambda$$

où $\sigma(\lambda)$ et $\phi(\lambda)$ sont respectivement la section efficace et le rendement quantique de photodissociation à la longueur d'onde λ .

La constante de photolyse s'obtient en intégrant cette expression sur l'ensemble des longueurs d'onde :

$$J = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} dJ_\lambda = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda)\sigma(\lambda)\phi(\lambda)d\lambda$$

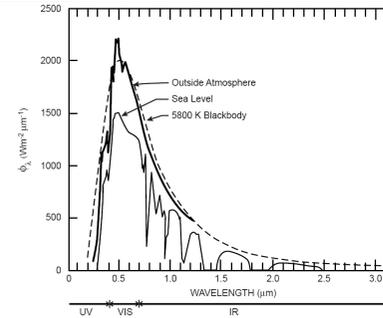
où λ_1 et λ_2 sont les limites inférieure et supérieure des longueurs d'onde entraînant la photodissociation.

Remarque

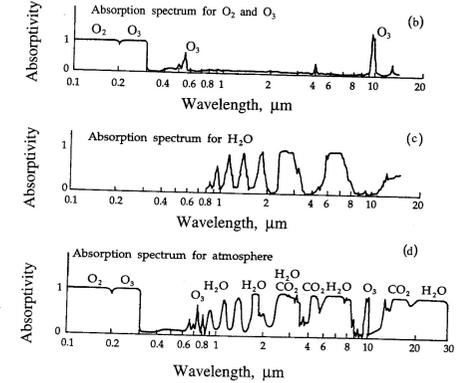
$\sigma(\lambda)$ et $\phi(\lambda)$ sont des propriétés intrinsèques aux molécules absorbantes. Ces propriétés sont mesurées expérimentalement en laboratoire. $\sigma(\lambda)$ et $\phi(\lambda)$ sont fonctions de la température. La pression joue également un rôle essentiel sur ϕ lorsque le quenching n'est pas un processus de désactivation négligeable.

Le flux du rayonnement solaire $F(\lambda)$ varie fortement avec l'altitude, l'angle zénithal et la couverture nuageuse. Comme le rayonnement UV de $\lambda < 290$ nm est totalement absorbé par l'ozone stratosphérique seul le domaine spectral de $\lambda > 290$ nm est disponible pour les réactions photochimiques dans la troposphère

Transmission du rayonnement solaire dans l'atmosphère

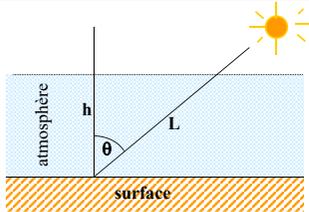


Emission solaire au sommet de l'atmosphère et au niveau de la mer. Les régions hachurées correspondent à l'absorption de F par les diverses molécules de l'atmosphère



Spectre d'absorption pour (b) l'oxygène moléculaire et l'ozone, (c) la vapeur d'eau et (d) l'atmosphère, exprimé sur une échelle de 0 à 1.

Variation du flux actinique avec l'angle zénithal



L : longueur du trajet optique dans l'atmosphère
 $\cos(\theta) \approx \frac{h}{L}$

N.B. : en pratique, il faut prendre en compte l'effet de la courbure de la terre. L'approximation « plan parallèle » est acceptable pour $\theta < 60^\circ$.

En notant la relation de Beer-Lambert sous la forme :

$$\frac{dI}{dt} = -bI \quad (b : \text{le coefficient d'extinction [m}^{-1}\text{)})$$

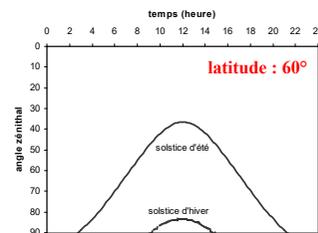
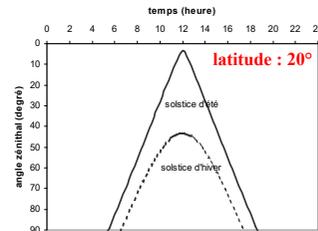
En supposant b constant le long du trajet optique et en notant I_0 l'intensité du rayonnement solaire au sommet de l'atmosphère :

$$I = I_0 e^{-bL}$$

$$I = I_0 e^{-\frac{bh}{\cos(\theta)}}$$

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\cos(\theta)}} \quad (t : \text{coefficient d'atténuation})$$

N.B. : pour $\theta = 0$, la transmission du rayonnement est maximale (I/I_0 est maximum) donc t représente l'atténuation minimale de l'atmosphère.



Variation journalière de l'angle zénithal à 20 et 60° de latitude et au solstice d'été et d'hiver.

Atténuation du rayonnement dans l'atmosphère

D'après l'expression de la loi de Beer-Lambert précédente :

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\cos(\theta)}}$$

L'atténuation du rayonnement est liée à l'absorption et à la diffusion par les gaz et les aérosols, soit :

$$t = t_{abs,gaz} + t_{abs,aer} + t_{dif,gaz} + t_{dif,aer}$$

- L'atténuation des UV-B (280-315 nm) dépend essentiellement de l'absorption par l'ozone. En pratique, le rayonnement de $\lambda < 290$ nm est « totalement » absorbé et ne pénètre pas dans la troposphère.
- L'atténuation des UV-A (315-400 nm) dépend principalement de la diffusion par les gaz (diffusion Rayleigh).
- L'atténuation dans le visible dépend de l'absorption et de la diffusion par les aérosols. C'est par exemple la principale cause de réduction de visibilité en atmosphère urbaine polluée.

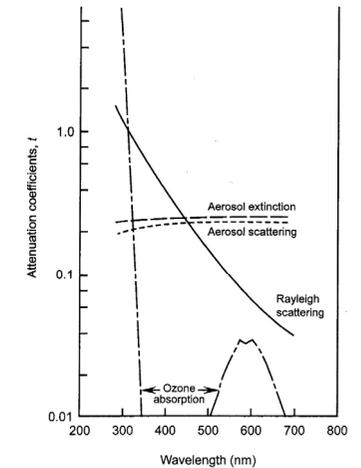
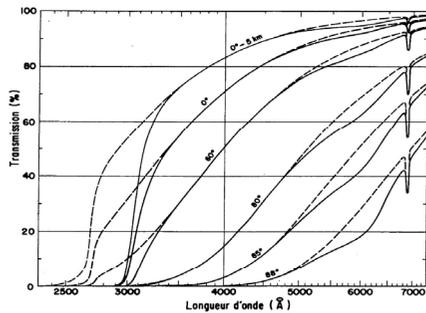


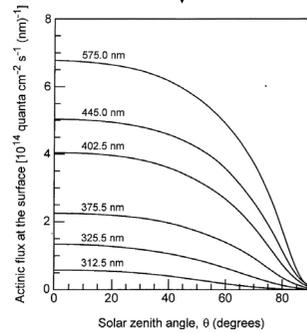
FIGURE 3.15 Attenuation coefficients (t) for light scattering (Rayleigh scattering) and absorption (ozone absorption) by gases and for scattering and scattering plus absorption (aerosol extinction) by particles [from Peterson (1976) and Demerjian *et al.* (1980)].

Variation du flux actinique avec l'angle zénithal



Pouvoir de transmission de l'atmosphère pour différents angles zénithaux. L'air est supposé sec et les transmissions sont données pour le niveau de la mer, sauf la courbe supérieure relative à l'altitude 5 km. Les courbes en pointillées représentent le pouvoir de transmission qu'aurait l'atmosphère en l'absence d'ozone.

Flux actinique au sol calculé pour différentes longueurs d'onde en fonction de l'angle zénithal



Variation du flux actinique avec l'altitude

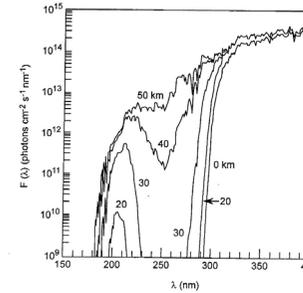


FIGURE 3.32 Calculated actinic fluxes as a function of altitude for a solar zenith angle of 30° and a surface albedo of 0.3. (From DeMore *et al.*, 1997.)

Effet des nuages sur le flux actinique

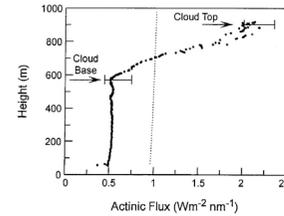


FIGURE 3.26 Vertical measurements of actinic fluxes below, in, and above a cloud. The dotted line shows calculated clear-sky values (from Vila-Guerau de Arellano *et al.*, 1994).

Effet des aérosols sur le flux actinique

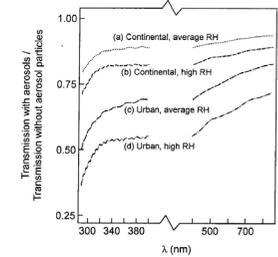
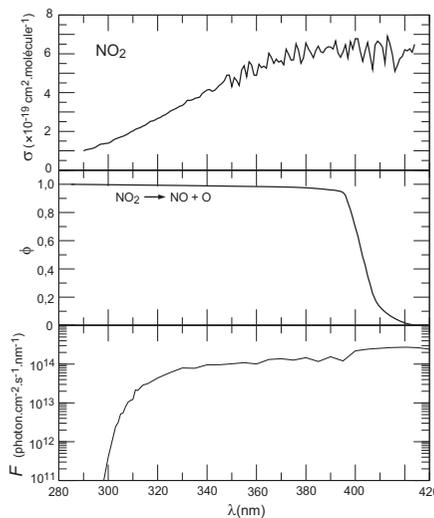
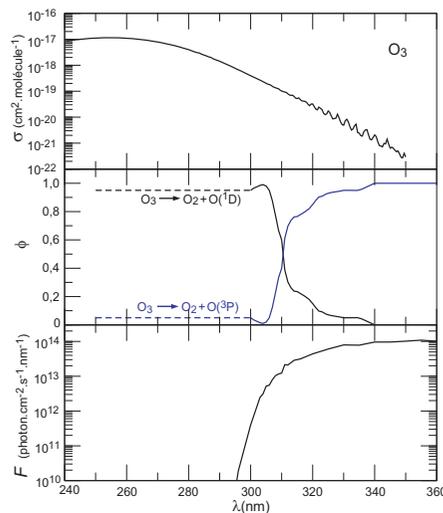


FIGURE 3.25 Calculated ratio of transmission of UV and visible light to the earth's surface in the presence of aerosol particles compared to that with no aerosol particles for typical continental aerosol particles at (a) average summer RH and (b) high summer RH and for urban aerosol particles with (c) average RH and (d) high RH. (Adapted from Erlick and Frederick, 1998.)



Section efficace d'absorption σ , rendement quantique ϕ de photodissociation pour la photolyse de O_3 et NO_2 et flux actinique F représentatif d'un angle zénithal θ de 40°.

Photolyse de l'ozone

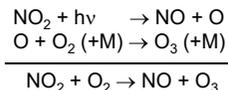
La figure précédente présente le spectre d'absorption de l'ozone dans l'ultraviolet. La bande d'absorption dans le domaine de longueurs d'onde allant de 200 à 300 nm est connue sous le nom de « bande de Hartley ». L'absorption est maximale dans cette bande (autour de 250 nm). L'absorption par la couche d'ozone, dans la stratosphère, est suffisamment efficace pour « filtrer » totalement le rayonnement solaire de $\lambda < 290$ nm. Seul le rayonnement de $\lambda > 290$ nm pénètre effectivement dans la troposphère. Les bandes d'absorption dans le domaine de longueurs d'onde allant de 300 à 360 nm sont appelées les « bandes de Huggins ». L'absorption dans ce domaine de longueurs d'onde est nettement plus faible que pour la bande de Hartley. Elle joue toutefois un rôle déterminant dans la chimie de la troposphère en provoquant la photodissociation de l'ozone, principale source de radicaux OH dans la troposphère.

La photolyse de l'ozone conduit à la formation d'oxygène atomique et moléculaire, chacun pouvant être produit dans un état électronique excité. La distinction entre la production d'un atome d'oxygène excité $O(^1D)$ ou à l'état fondamental $O(^3P)$ est essentielle pour l'étude des transformations chimiques atmosphériques. En effet, seul l'atome d'oxygène excité conduit à la formation de radicaux OH par réaction avec la vapeur d'eau : $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2 OH^*$. L'énergie seuil permettant la formation de $O(^1D)$ est associée à des photons de $\lambda < 310$ nm. L'observation expérimentale montre toutefois une production significative de $O(^1D)$ jusqu'à des longueurs d'onde de l'ordre de 330 nm. L'origine de cette production est attribuée à deux processus :

- l'absorption à partir d'un niveau vibrationnel excité de l'ozone, dans lequel l'énergie supplémentaire provient de l'énergie interne de vibration et de rotation de la molécule d'ozone ;
- un processus « interdit de spin », conduisant à la production de $O(^1D)$ et d'une molécule d'oxygène dans l'état fondamental $O_2(^3\Sigma_g^-)$.

Photolyse du dioxyde d'azote

La photodissociation de NO_2 joue un rôle clé dans la chimie de la troposphère. Cette transformation est en effet la seule source chimique effective d'ozone troposphérique selon :



La figure précédente présente le spectre d'absorption de NO_2 et le rendement quantique de dissociation. NO_2 absorbe dans l'ultraviolet et le visible, avec un maximum d'absorption autour de 400 nm. L'énergie minimale requise pour la production des fragments NO et O à partir de NO_2 est associée à des photons de $\lambda < 398$ nm. En deçà de cette valeur seuil, l'observation expérimentale montre que le rendement quantique ϕ de dissociation est proche de l'unité. En revanche, au delà de 398 nm, ϕ décroît rapidement et est nul pour $\lambda = 420$ nm. Dans le domaine allant de 400 à 420 nm, la photodissociation s'explique par l'absorption de NO_2 dans des niveaux d'énergie vibrationnelle et rotationnelle excités. Cette énergie interne s'ajoute à l'énergie fournie par le photon pour provoquer la dissociation.

Remarque

Le flux de rayonnement solaire $F(\lambda)$ dans l'UV proche est élevé. Dans ce domaine spectral, l'absorption $\sigma(\lambda)$ par NO_2 est maximale et $\phi(\lambda) \approx 1$. La fréquence de photolyse J_{NO_2} est donc élevée. Elle est typiquement de l'ordre de $J_{\text{NO}_2} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Exercice T :

Dans une expérience visant à mesurer le rendement quantique d'une transformation photochimique, un réactif a été exposé à une lumière de 490 nm issue d'une source de 100W pendant 45 mn. L'intensité de la lumière transmise est égale à 35% de l'intensité de la lumière incidente. Suite à l'irradiation, 0,297 mole du réactif s'est décomposée. Trouver le rendement quantique.

Réponse : $\phi = 0.41$

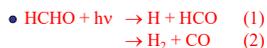
Exercice U :

Le tableau ci-contre présente le flux actinique F (photons $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$) mesuré lors d'une expérience sur le terrain, ainsi que les sections efficaces σ ($\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$) de O_3 et le rendement quantique ϕ associé à la transformation $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2$. Tracer le produit $F\sigma\phi$ en fonction de λ . Sur quelle bande de longueurs d'onde la transformation est-elle efficace ? Calculer la fréquence de photolyse (utiliser un tableau pour effectuer les calculs).

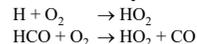
Réponse : $J = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

λ	F	σ	ϕ
290	1.0E+06	1.4E-18	0.95
292	8.4E+07	1.1E-18	0.95
294	1.4E+09	8.7E-19	0.95
296	1.9E+10	6.7E-19	0.95
298	1.2E+11	5.1E-19	0.95
300	4.0E+11	4.0E-19	0.95
302	2.0E+12	3.1E-19	0.97
304	3.1E+12	2.4E-19	0.99
306	5.5E+12	1.8E-19	0.95
308	1.0E+13	1.4E-19	0.77
310	1.2E+13	1.0E-19	0.60
312	2.1E+13	7.9E-20	0.30
314	2.9E+13	6.3E-20	0.24
316	3.1E+13	4.8E-20	0.22
318	4.0E+13	3.8E-20	0.19
320	4.4E+13	3.2E-20	0.15
322	5.0E+13	2.4E-20	0.10
324	5.9E+13	1.3E-20	0.08
326	6.6E+13	1.1E-20	0.07
328	7.2E+13	1.3E-20	0.06
330	8.0E+13	4.9E-21	0.05
332	7.9E+13	4.3E-21	0.05
334	7.8E+13	5.3E-21	0.05
336	8.1E+13	1.9E-21	0.04
338	8.9E+13	2.1E-21	0.02
340	9.6E+13	2.1E-21	0.00

Aldéhydes



suivi des réactions rapides :



suivi des réactions rapides :

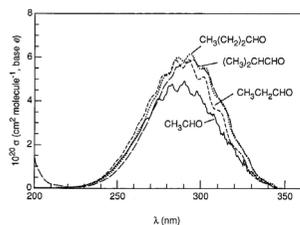
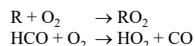


FIGURE 4.27 Absorption spectra for some simple aldehydes adapted from Martinez *et al.*, 1992.

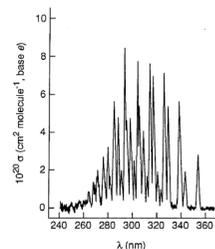


FIGURE 4.26 Absorption spectrum of HCHO at room temperature (adapted from Rogers, 1990).

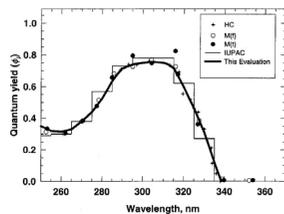


Figure VII-B-3 Quantum yields for $\text{HCHO} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{HCO}$ at room temperature. Data from Horowitz and Calvert (1978a,b) (HC), Moortgat *et al.* (1983) (as tabulated by Röth *et al.*, 1997) [M(O)], and table III of Moortgat *et al.* (1983) [M(O)]. Also shown are the evaluation by IUPAC (Atkinson *et al.*, 1997) (IUPAC) and the present evaluation (This evaluation).

Acide nitreux

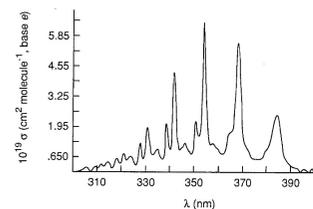


FIGURE 4.14 Absorption spectrum of HONO at 277 K (adapted from Bongartz *et al.*, 1991). Note that the absolute values of the cross sections shown here should be multiplied by 0.855 as recommended by Bongartz *et al.* (1994).

NO3

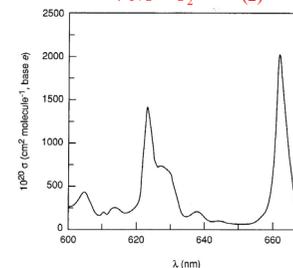
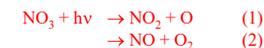


FIGURE 4.16 Absorption spectrum of NO_3 at 298 K (adapted from DeMore *et al.*, 1997 based on data from Ravishankara and Mauldin (1986), Sander (1986), and Canosa-Mas *et al.* (1987)).

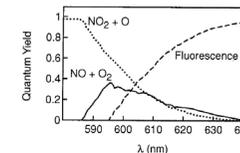


FIGURE 4.18 Quantum yields for NO_3 photolysis: dotted line, $\text{NO}_2 + \text{O}$; solid line, $\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$; dashed line, fluorescence quantum yields (adapted from Johnston *et al.*, 1996).

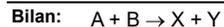
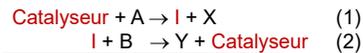
Fréquence de photolyse au niveau du sol et pour des conditions continentales (s⁻¹) de ciel clair

réaction	angle zénithal				
	0	20	40	60	78
NO ₂ → NO + O(³ P)	8.2E-03	7.8E-03	6.5E-03	4.2E-03	1.3E-03
O ₃ → O ₂ + O(¹ D)	3.0E-05	2.6E-05	1.4E-05	3.8E-06	2.7E-07
NO ₃ → NO + O ₂	1.3E-02	1.3E-02	1.2E-02	9.0E-03	4.0E-03
NO ₃ → NO ₂ + O(³ P)	2.5E-02	2.4E-02	2.2E-02	1.7E-02	7.4E-03
HNO ₂ → OH + NO	1.8E-03	1.7E-03	1.4E-03	9.0E-04	2.8E-04
HNO ₃ → OH + NO ₂	6.3E-07	5.7E-07	3.9E-07	1.7E-07	3.1E-08
H ₂ O ₂ → 2 OH	7.4E-06	6.9E-06	5.2E-06	2.7E-06	6.9E-07
HCHO → H + HCO	3.0E-05	2.7E-05	2.0E-05	1.0E-05	2.3E-06
HCHO → H ₂ + CO	4.3E-05	4.0E-05	3.2E-05	1.8E-05	5.1E-06
CH ₃ OOH → CH ₃ O + OH	5.4E-06	5.0E-06	3.8E-06	2.1E-06	5.4E-07
CH ₃ CHO → CH ₃ + CHO	6.1E-06	5.5E-06	3.7E-06	1.5E-06	2.4E-07
CH ₃ COCH ₃ → CH ₃ + CH ₃ CO	1.1E-06	9.8E-07	6.9E-07	3.1E-07	5.9E-08

Cycle catalytique

Catalyse - Principes généraux

De nombreuses transformations chimiques sont lentes, car elles impliquent le franchissement de barrières d'activation élevées (E_a). Un **catalyseur** est une substance qui permet d'effectuer la transformation plus rapidement via un mécanisme chimique alternatif. Le catalyseur est régénéré en fin de transformation : il ne participe donc pas au bilan de la transformation globale. Dans le cas le plus simple, le mécanisme associé à une réaction catalysée du type $A+B \rightarrow X+Y$ est :



Le catalyseur est consommé par l'un des réactifs pour former un intermédiaire I. La réaction de I avec le second réactif régénère le catalyseur. Le cycle (1)+(2) est appelé "cycle catalytique".

=> le catalyseur n'apparaît pas dans le bilan stœchiométrique : il doit rester inchangé à la fin de la réaction

Il suffit en principe de mettre en œuvre une petite quantité de catalyseur pour transformer une quantité "illimitée" de matière. En pratique, il existe le plus souvent une perte d'activité (décomposition, changement d'état physique...)

L'abaissement de la barrière d'activation est le principe fondamental de la catalyse homogène, hétérogène et enzymatique.

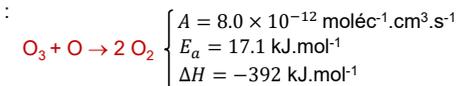
Par exemple, la réaction $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ présente une énergie d'activation de :

- 17 kcal/mol lorsque non catalysé,
- 10 kcal/mol lorsque catalysé par Fe²⁺,
- 12 kcal/mol lorsque catalysé par des particules de Pt,
- 2 kcal/mol lorsque catalysé par une enzyme.

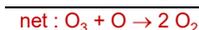
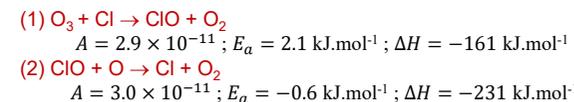
En supposant que le facteur A varie peu, diminuer E_a de 17 à 2 kcal/mol augmente k d'un facteur 10^{11} .

Exemple - Destruction catalytique de l'ozone

Le puits majoritaire d'ozone dans la stratosphère est lié à la réaction :

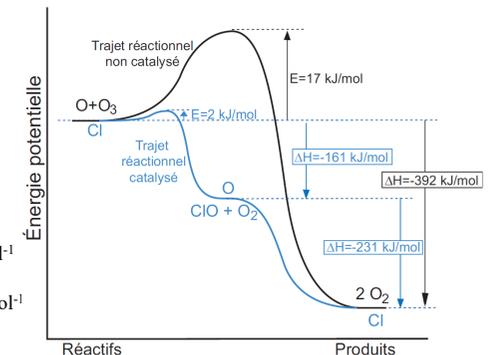


Cette réaction est lente, du fait de son énergie d'activation relativement élevée. Différentes espèces présentes dans la stratosphère peuvent catalyser cette transformation, notamment le chlore.



Les réactions du cycle catalytique ((1)+(2)) présentent toutes une énergie d'activation faible ($E_a < 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). La présence du couple d'espèces Cl+ClO augmente la vitesse de la transformation $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2 \text{O}_2$ en offrant un trajet réactionnel de plus basse énergie d'activation.

La notion de « famille chimique » est couramment utilisée pour désigner l'ensemble des espèces participant à un cycle catalytique donné. Pour l'exemple précédent, la réaction est dite catalysée par les ClOx (ici Cl et ClO).



Représentation qualitative de la variation d'énergie potentielle associée à la transformation $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2 \text{O}_2$, sans catalyseur, d'une part, et catalysée par le couple Cl+ClO, d'autre part.

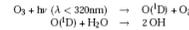
Chimie de la troposphère

Production d'ozone troposphérique et régimes chimiques

Bernard Aumont, aumont@lisa.univ-paris12.fr
 Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques
 UMR CNRS 7583, Universités Paris 7 et Paris 12, 94010 Créteil
 Septembre 2005

http://www.lisa.u-pec.fr/~aumont/documents/M2_cours_O3prod.pdf

L'ozone (O₃) est une espèce cible en matière de pollution atmosphérique. L'ozone est étudié aux échelles locales, où sa présence en concentration élevée dans les basses couches de la troposphère est nocive pour la santé humaine (notamment par irritation des voies aériennes supérieures). L'ozone a également des effets phyto-toxiques, altérant les principaux processus physiologiques des plantes et susceptibles de réduire significativement la productivité des cultures agricoles. Aux échelles régionale et globale, l'ozone est observé pour son rôle central dans le processus d'oxydation troposphérique. La capacité oxydante de la troposphère dépend en effet directement des concentrations du radical OH. Cette espèce très réactive joue le rôle de «détergent» de la troposphère en réagissant avec la plupart des espèces oxydables émises (en particulier les composés organiques, le monoxyde de carbone et les NO_x). L'une des sources principales de radicaux OH dans la troposphère est liée à la photodissociation de l'ozone selon :



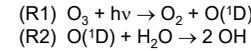
où O(¹D) est un atome d'oxygène dans un état électronique excité. L'ozone joue également un rôle direct d'oxydant, notamment en phase aqueuse pour la transformation du dioxyde de soufre en sulfate. Enfin, l'ozone représente un puissant gaz à effet de serre dans la troposphère moyenne et la haute troposphère. Le forçage radiatif global induit par l'augmentation des concentrations troposphériques d'ozone depuis le début de l'ère industrielle est évalué à 0.32 W.m⁻² en valeur globale moyenne.

Ce document tente de préciser les principaux mécanismes chimiques impliqués dans la formation de l'ozone et les principaux «ressorts» gouvernant sa production. La description exhaustive de l'ensemble des transformations impliquées dépasse cependant largement le cadre de ce document, essentiellement descriptif et qualitatif. L'accent est particulièrement porté sur la mise en évidence de différents régimes chimiques pilotant la production/consumation de l'ozone troposphérique. Ils illustrent de fait les liens principaux entre l'ozone et ses précurseurs chimiques.

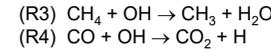
Le radical OH

Les oxydants les plus abondants dans l'atmosphère sont O₂ et O₃. Toutefois, les énergies de liaison de ces oxydants sont élevées ; ils sont donc peu réactifs. A quelques exceptions près, l'oxydation par O₂ et O₃ d'espèces non radicalaire peut être ignorée.

Le radical OH a été identifié dans les années 50 comme un oxydant fort de la stratosphère. OH réagit rapidement avec la plupart des espèces réduites, en particulier les composés portant des atomes H (conversion OH → H₂O). L'origine de OH dans la stratosphère est liée aux réactions :



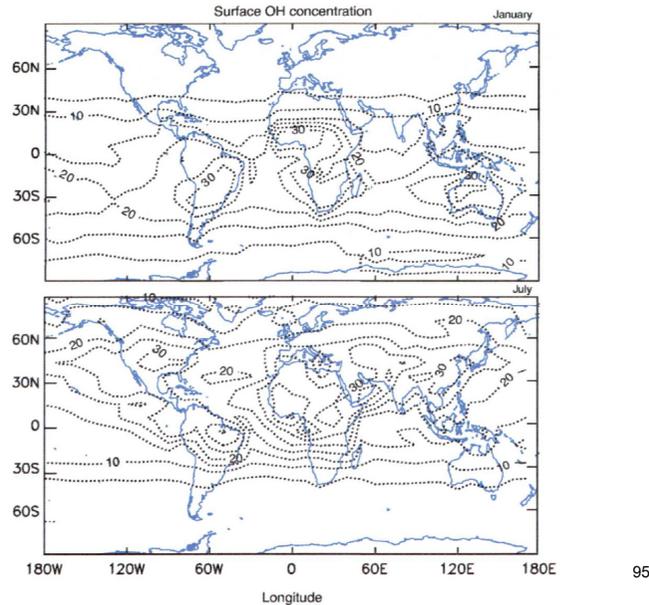
Avant les années 70, il était supposé que la production de O(¹D) (donc de OH) était négligeable dans la troposphère, du fait de l'absorption quasi totale du rayonnement UV par l'ozone stratosphérique. Il était alors supposé que l'oxydation des espèces émises en surface (par exemple CO et CH₄) nécessite un transport préalable vers la stratosphère, où peuvent se produire les réactions :



La découverte majeure des années 70 : les réactions (R1)-(R2) produisent des quantités suffisantes de OH pour permettre l'oxydation de CO et CH₄ dans la troposphère (cf. cours sur la photochimie). La concentration en OH estimée à l'aide de modèles prenant en compte le taux de pénétration UV dans la gamme 290-320 est ~10⁶ molécules.cm⁻³. Cet ordre de grandeur a depuis été confirmé par l'observation. Cette concentration est suffisante pour permettre l'oxydation de la plupart des espèces dans la troposphère. Le radical OH joue ainsi le rôle de «détergent» de l'atmosphère.

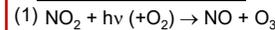
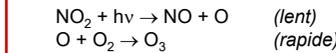
Le temps de vie de OH est bref (τ ≈ 0,01s). Les concentrations de OH présentent donc une forte variabilité spatiale et temporelle. La concentration moyenne (annuelle, saisonnière et journalière) de OH dans la troposphère est estimée à 1.10⁶ molécules.cm⁻³. Cette concentration se fonde sur l'observation de gaz à longue durée de vie (donc bien mélangés dans l'atmosphère) pour lesquels les sources et les puits sont parfaitement connus (e.g. CH₃CCl₃).

Concentration moyenne estimée de OH en janvier (en haut) et juillet (en bas) en surface. Les concentrations sont données en 10⁵ molécules/cm³



Le cycle photochimique de Leighton : NO, NO₂, O₃

Photolyse de NO₂

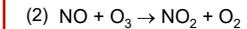


Pour un angle zénithal de ~30° :

$$J_{\text{NO}_2} = 7.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Temps de vie de NO}_2 : \tau_{\text{NO}_2} = \frac{1}{J_{\text{NO}_2}} \approx 140 \text{ s}$$

Oxydation de NO par O₃

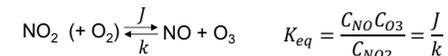


$$k = 1.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} (@T = 298 \text{ K})$$

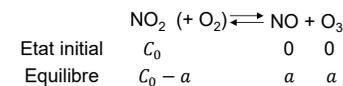
Temps de vie de NO (en prenant x_{O₃} = 40 ppb):

$$\tau_{\text{NO}} = \frac{1}{kC_{\text{O}_3}} \approx 60 \text{ s}$$

Etablissement, **en situation diurne**, d'un équilibre dynamique entre NO, NO₂ et O₃ (cycle de Leighton) :



Exemple : calcul de C_{O₃}^{eq} pour C_{NO₂}ⁱ⁼⁰ = C₀



$$K_{\text{eq}} = \frac{a^2}{C_0 - a} = \frac{J}{k} = 4 \times 10^{11}$$

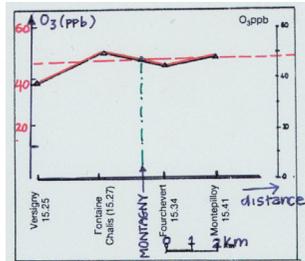
$$\text{soit pour } C_0 = 2.5 \times 10^{12} \text{ molécules.cm}^{-3} (\sim 100 \text{ ppb}) : \Rightarrow a = 8 \times 10^{11} \text{ molécules.cm}^{-3} (\sim 30 \text{ ppb})$$

Remarque 1:

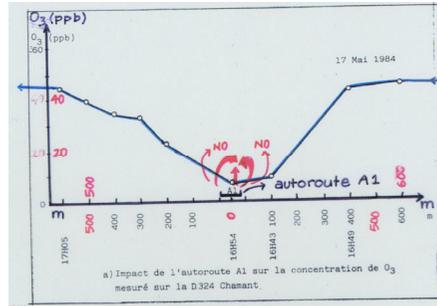
- ⇒ [O₃] observée est souvent bien supérieure à quelques dizaines de ppb
- ⇒ [O₃] n'est pas seulement gouvernée par les réactions (1) et (2)
- ↳ suppose l'existence d'un mécanisme chimique supplémentaire qui « déplace » l'équilibre (chimie des composés carbonés)

Remarque 2

A proximité de zones à fortes émissions de NO_x (zone urbaine, industrielle, routes à fort trafic, ...), on observe généralement une forte diminution de la concentration d'ozone. Ceci tient à ce que les émissions de NO_x se font généralement sous la forme de NO. L'équilibre se déplace donc dans le sens d'une consommation du NO alors en excès, donc dans le sens d'une diminution de la concentration d'ozone.



concentration d'ozone dans la région de Montagny le 17 mai 1984



97

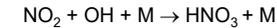
Le bilan des NO_x

Estimation des sources de NO_x à l'échelle globale (en TgN/an). D'après IPCC 2013.

Global Tropospheric NO _x Emissions (Tg N yr ⁻¹)	
Anthropogenic	
Fossil fuel combustion and industrial processes	28.3
Agriculture	3.7
Biomass and biofuel burning	5.5
Anthropogenic total	37.5
Natural sources	
Soils	7.3
Lightning	4
Natural total	11.3
Total	48.8

Les activités anthropiques sont des sources majeures de NO_x. Les NO_x sont principalement émis sous la forme de NO, mais sont rapidement convertis en NO₂ par réaction avec O₃ (cf. précédemment).

Le puits principal des NO_x est l'oxydation en HNO₃, par réaction avec OH:



HNO₃ est rapidement éliminé de l'atmosphère par les précipitations et par dépôt sec. Le temps de vie des NO_x est de l'ordre de la journée. Les émissions de NO_x ont donc un impact principalement aux échelles locales et régionales.

Représentation de la source majeure de NO_x en hiver (à gauche) et en été (à droite) pour différents niveaux verticaux.

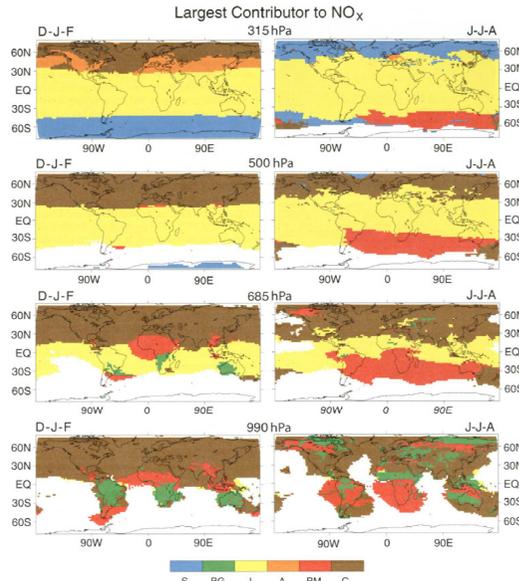
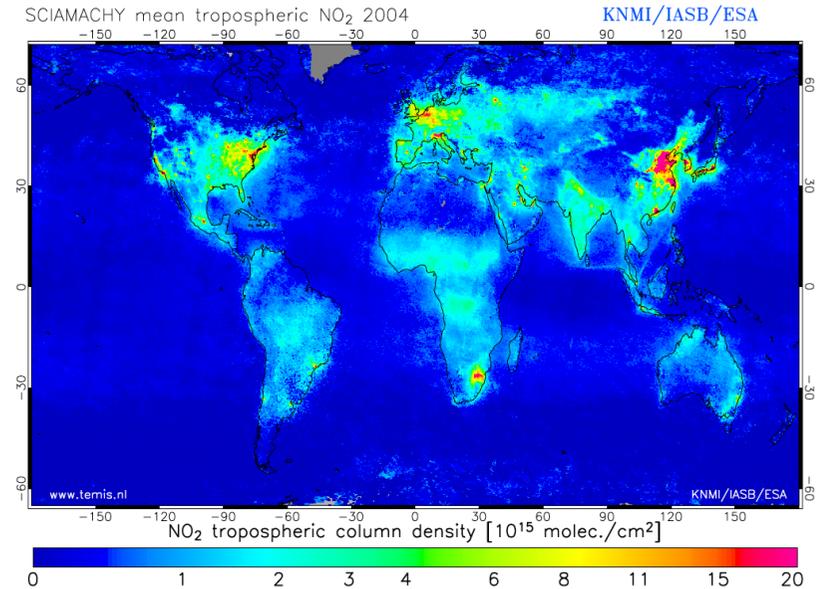


Fig. 3.5. Maps showing largest source contributor to NO_x by season and altitude (S = stratosphere; BG = biogenic; L = lightning; A = aircraft; BM = biomass burning; C = fossil-fuel combustion) (Levy et al. 1999)

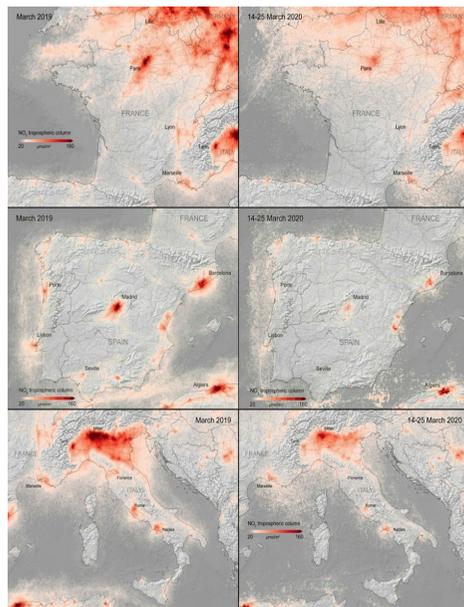
99

Colonne de NO₂ moyenne mesurée en 2004 par l'instrument Sciamachy embarqué sur satellite. Les sources urbaines et industrielles sont clairement identifiables.



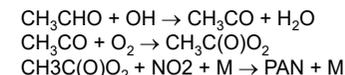
"Coronavirus effect" on the reduction of NOx Pollution

Colonne moyenne de NO₂ mesurée (imagerie satellitaire) en mars 2019 (figures de gauche) et pour la période 14-25 mars 2020 (figures de droite).



PAN : Un réservoir atmosphérique de NOx

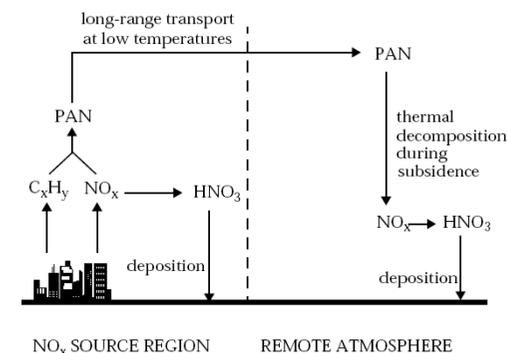
Remarque : Il existe un mécanisme chimique permettant un transport efficace des NOx sur de longues distances, via la formation d'une espèce «réservoir»: le PAN. Le PAN (CH₃C(O)OONO₂) est produit dans la tropo aux voisinages des sources intenses de NOx, durant l'oxydation des organiques :



Le puits principal du PAN est sa décomposition thermique selon : $\text{PAN} \rightarrow \text{CH}_3\text{C(O)O}_2 + \text{NO}_2$.

Le temps de vie τ du PAN est fonction de T :

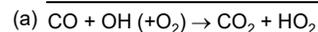
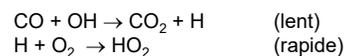
T	25°C	0°C	-20°C
τ	1/2 heure	1 jour	2 mois



Le PAN peut ainsi être transporté sur de longues distances dans la moyenne et haute tropo, puis être décomposé loin des sources pour restituer les NOx.

Oxydation du CO en CO₂

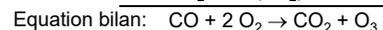
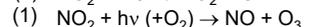
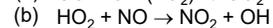
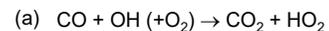
CO est « inerte » vis à vis de O₂, O₃, NO₃. Son seul puits notable est la réaction avec OH :



$$k_a = 2.4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{En prenant } C_{OH} \sim 10^6 \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3} : \\ \Rightarrow \tau_{CO} \approx 2 \text{ mois}$$

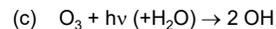
Oxydation en milieu « riche » en NOx



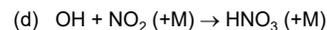
L'oxydation de CO en présence de NOx conduit à la « production » de O₃

Remarque :

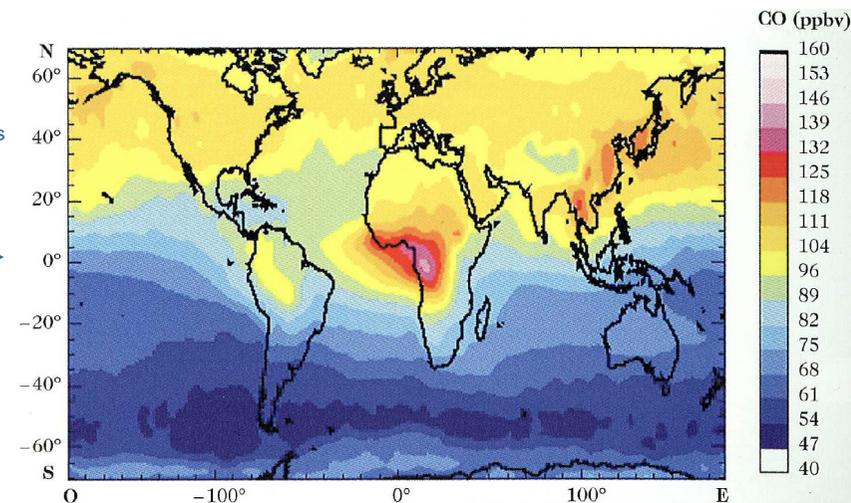
➔ Pour les conditions moyennes de la troposphère, la principale réaction d'initiation est liée à la photolyse de O₃ :



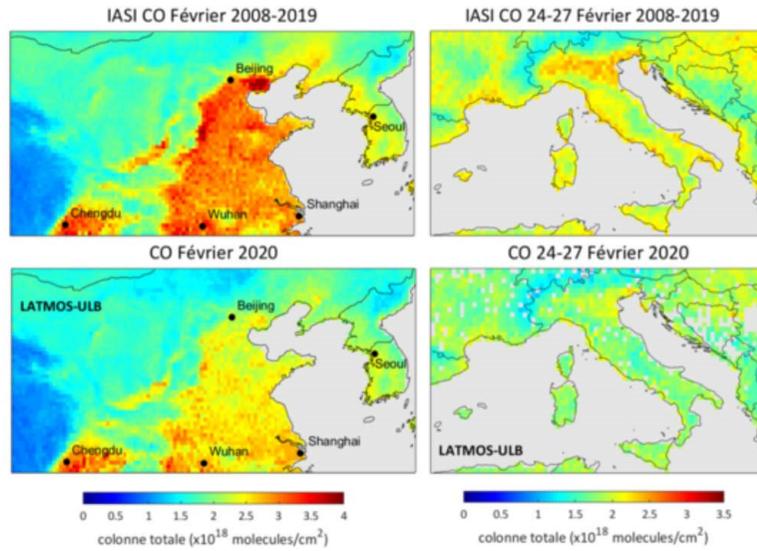
➔ Pour les milieux riches en NOx, la principale réaction de terminaison est :



Distribution moyenne de CO à 700 mbar et pour l'année 2004 (mesures effectuées par le radiomètre MOPITT, embarqué sur le satellite TERRA)

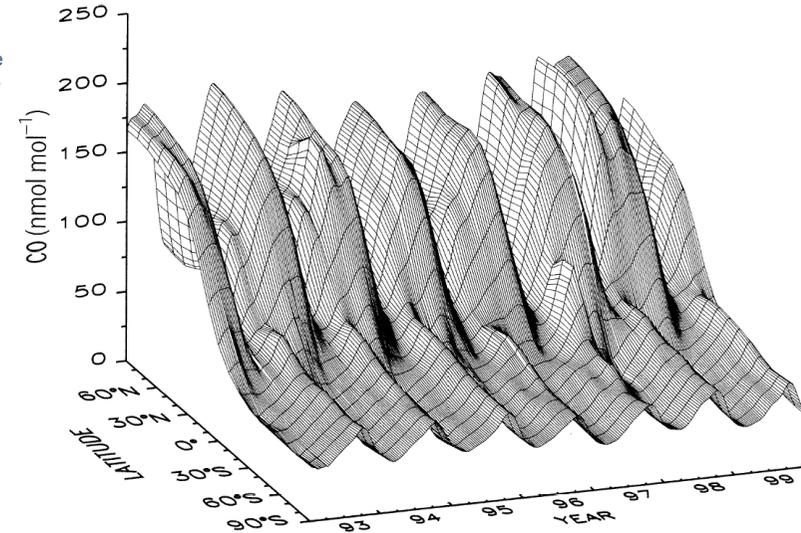


"Coronavirus effect" on the reduction of pollution in China and Italy

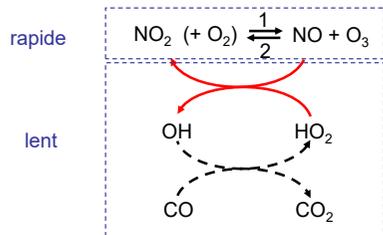


Column of CO measured from space by the IASI

Distribution du CO (ppb) dans la couche de surface océanique pour la période 1993-1999



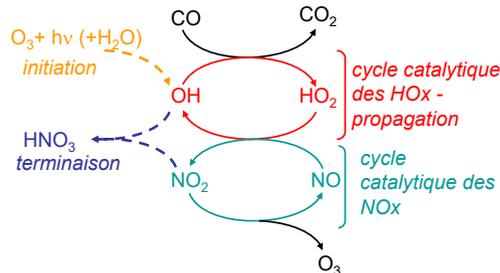
Interprétation qualitative du bilan



La conversion de NO en NO₂ par HO₂ conduit à « perturber » l'équilibre en consommant NO (qui devient alors en déficit) et en produisant NO₂ (qui devient alors en excès). L'équilibre de Leighton est rétablie par déplacement de l'équilibre chimique dans le sens 1, donc dans le sens de la production d'ozone. Le système NO, NO₂, O₃ reste donc dans un état proche de l'état d'équilibre malgré une production nette de O₃

Caractéristiques des différents chaînons

Remarque : il ne peut y avoir accumulation de O₃ que si la quantité produite (par conversion de NO en NO₂) est supérieure à la quantité consommée (par photolyse) pour l'initiation de la chaîne radicalaire. Dans un intervalle de temps donné, le nombre de cycles effectués doit être supérieur au nombre d'initiations.



Longueur de chaîne

$$L_c = \frac{\text{cycles effectués pendant } dt}{\text{cycles terminés pendant } dt} = \frac{\text{cycles effectués pendant } dt}{\text{cycles initiés pendant } dt} \Rightarrow L_c = \frac{v_b}{v_d} = \frac{v_b}{2v_c}$$

Remarque : l'égalité entre nombre d'initiations et de terminaisons tient au fait que les espèces radicalaires (OH, HO₂) sont très réactives et se trouvent en état quasi-stationnaire. La vitesse des réactions de terminaison est donc « égale » à la vitesse des réactions d'initiation.

$$\left. \begin{aligned} \text{AEQS sur OH: } \frac{d[OH]}{dt} \approx 0 &= 2v_c - v_d + v_b - v_a \\ \text{AEQS sur HO}_2: \frac{d[HO_2]}{dt} \approx 0 &= v_a - v_b \end{aligned} \right\} \Rightarrow \begin{cases} 2v_c - v_d \\ v_b = v_a \end{cases}$$

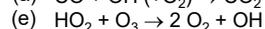
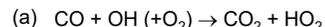
$$\text{AEQS sur HOx: } \frac{d[HO_x]}{dt} \equiv \frac{d[OH]}{dt} + \frac{d[HO_2]}{dt} \approx 0 = 2v_c - v_d \Rightarrow \text{Initiation } (2v_c) = \text{terminaison } (v_d)$$

Evaluation de L_c : $L_c = \frac{v_b}{v_d} = \frac{v_a}{v_d} = \frac{k_a[OH][CO]}{k_d[OH][NO_2]} \Rightarrow L_c = \frac{k_a[CO]}{k_d[NO_2]} = \frac{k_a x_{CO}}{k_d x_{NO_2}}$

Application numérique :

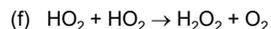
$x_{CO} = 100 \text{ ppb}$; $x_{NO_2} = 0.1 \text{ ppb}$; $k_a = 2.4 \times 10^{-13}$; $k_d = 1.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
 $\Rightarrow L_c \approx 20$

Oxydation en milieu « pauvre » en NOx

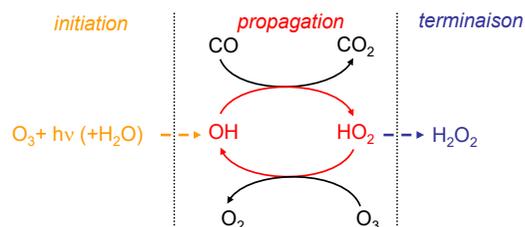


L'oxydation du CO en absence de NOx conduit à une « consommation » de O₃

Pour les milieux pauvres en NOx, la principale réaction de terminaison est :



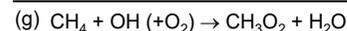
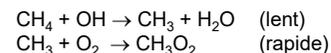
Caractéristiques des différents chaînons



109

Chimie du méthane

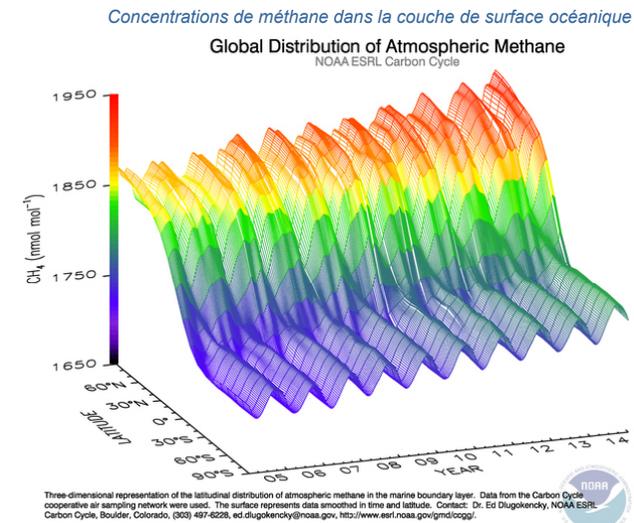
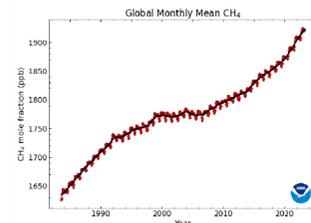
CH₄ : principal hydrocarbure dans la chimie de la troposphère libre



A 298 K:

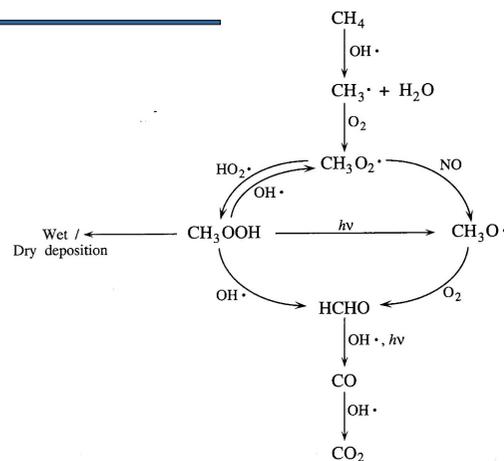
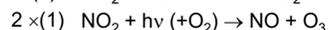
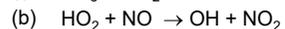
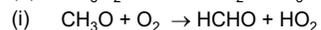
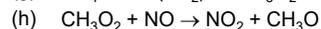
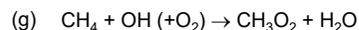
$$k_g = 6.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

En prenant $C_{\text{OH}} \approx 10^6 \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$ et pour une température troposphérique moyenne : $\tau_{\text{CH}_4} \approx 10 \text{ ans}$



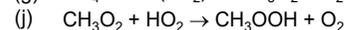
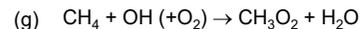
Chimie du méthane

Oxydation en milieu « riche » en NOx

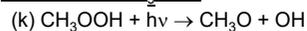


$$k_t = 5.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} ; \tau \approx 50 \text{ h}$$

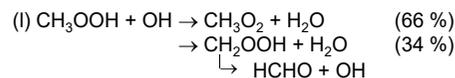
Oxydation en milieu « pauvre » en NOx



Evolution de CH₃OOH

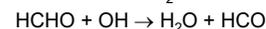
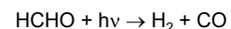
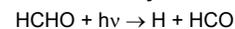


pour des conditions de fort ensoleillement,
 $J_k = 5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} ; \tau \approx 50 \text{ h}$

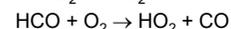
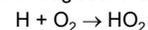


Chimie du méthane

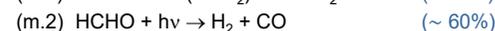
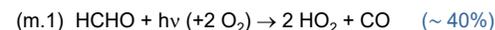
Chimie du formaldéhyde



H et HCO réagissent rapidement avec O₂ selon :

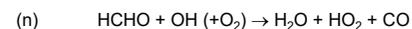


soit les réactions globales

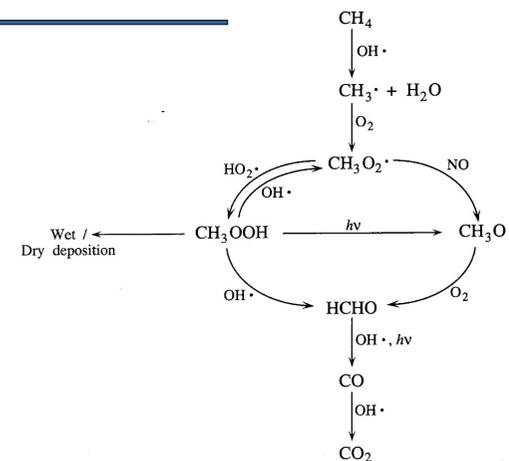


Pour des conditions de fort ensoleillement :

$$J_m \approx 10^{-4} \text{ s}^{-1} ; \tau \approx 3 \text{ h}$$



$$k_n = 9.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} ; \tau \approx 3 \text{ h}$$



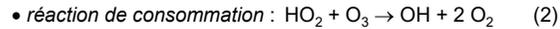
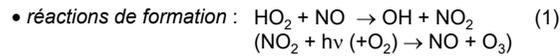
112

Transition entre production et consommation de O₃

Cette transition est essentiellement pilotée par la concentration en NO.

Estimation de la concentration seuil en NO

Production nette de O₃ si : vitesse de formation > vitesse de consommation

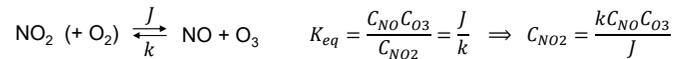


Soit une production nette si : $v_1 > v_2 \Rightarrow k_1 C_{\text{HO}_2} C_{\text{NO}} > k_2 C_{\text{HO}_2} C_{\text{O}_3} \Rightarrow C_{\text{NO}} > \frac{k_2}{k_1} C_{\text{O}_3} \Leftrightarrow x_{\text{NO}} > \frac{k_2}{k_1} x_{\text{O}_3}$

avec $k_1 = 8.3 \times 10^{-12}$ et $k_2 = 2.0 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, on obtient : $x_{\text{NO}} > 2.4 \times 10^{-4} x_{\text{O}_3}$

soit pour $x_{\text{O}_3} \approx 40 \text{ ppb}$: $x_{\text{NO}} > 10 \text{ ppt}$

Expression en terme de NO_x



Pour $x_{\text{NO}} = 10 \text{ ppt}$ et $x_{\text{O}_3} = 40 \text{ ppb} \Rightarrow x_{\text{NO}_2} = 25 \text{ ppt}$

soit finalement : $x_{\text{NO}_x} = x_{\text{NO}_2} + x_{\text{NO}} \approx 30 \text{ à } 40 \text{ ppt}$

113

Remarques :

- Le calcul précédent n'a de sens que si les réactions (1) et (2) sont respectivement les principales réactions de formation et de consommation de O₃.

Exemple de réactions supplémentaires :

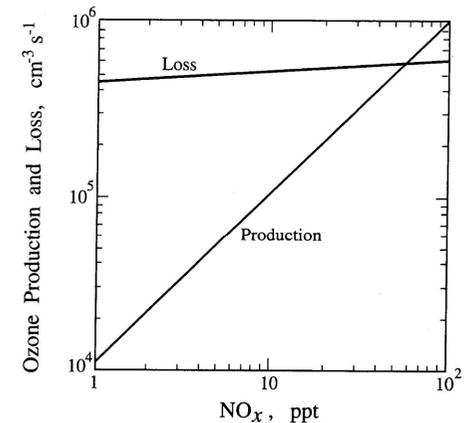
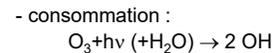
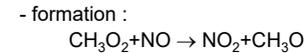


FIGURE 5.6 Calculated 24 hour average O₃ production and loss rates for the free troposphere above Hawaii during the MLOPEX as a function of the NO_x mixing ratio (Liu et al., 1992).

- $x_{\text{NO}_x} \approx$ quelques dizaines de ppt correspond à la concentration seuil généralement observée. Ce niveau de concentration est celui typiquement rencontré dans la troposphère libre.

114

Le bilan global de l'ozone

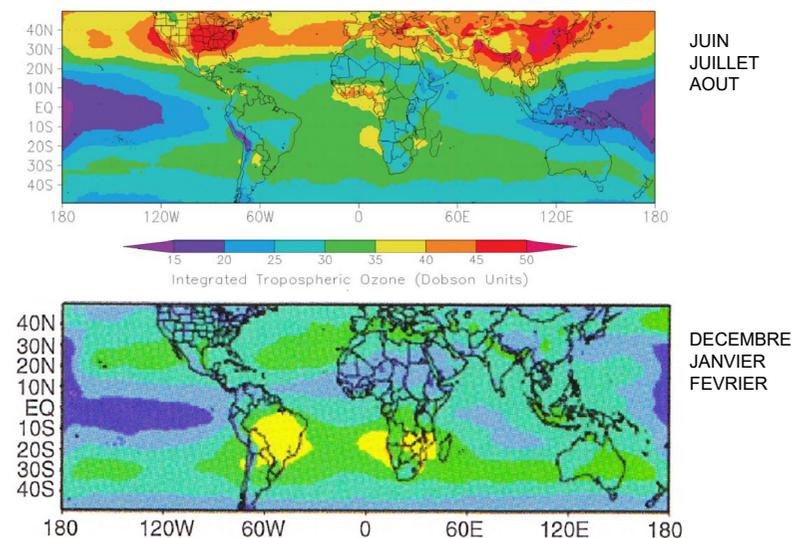
Le temps de vie de l'ozone dans la troposphère est typiquement de l'ordre de quelques semaines à quelques mois. Ce temps caractéristique est du même ordre de grandeur que celui requis pour mélanger les espèces dans la troposphère au sein de chaque hémisphère (de 1 à 2 mois). A l'échelle hémisphérique, l'ozone est donc dans un état stationnaire dynamique : sa production doit être du même ordre de grandeur que sa consommation.

Bilan global de l'ozone (Tg.an⁻¹) pour la troposphère actuelle et préindustrielle (d'après Crutzen, 1995 et Warneck, 2000)

	Troposphère actuelle			Troposphère préindustrielle		
	HN	HS	Global	HN	HS	Global
Sources						
apport stratosphérique	335	145	480	335	145	480
HO ₂ +NO	1970	1150	3120	770	620	1390
CH ₃ O ₂ +NO	480	335	815	195	195	390
total	2785	1630	4415	1300	960	2260
puits						
dépôt	1055	770	1825	575	480	1055
O ₃ +hν → 2 OH	865	480	1345	335	240	575
(HO ₂ , OH) + O ₃	865	380	1245	390	240	630
total	2785	1630	4415	1300	960	2260

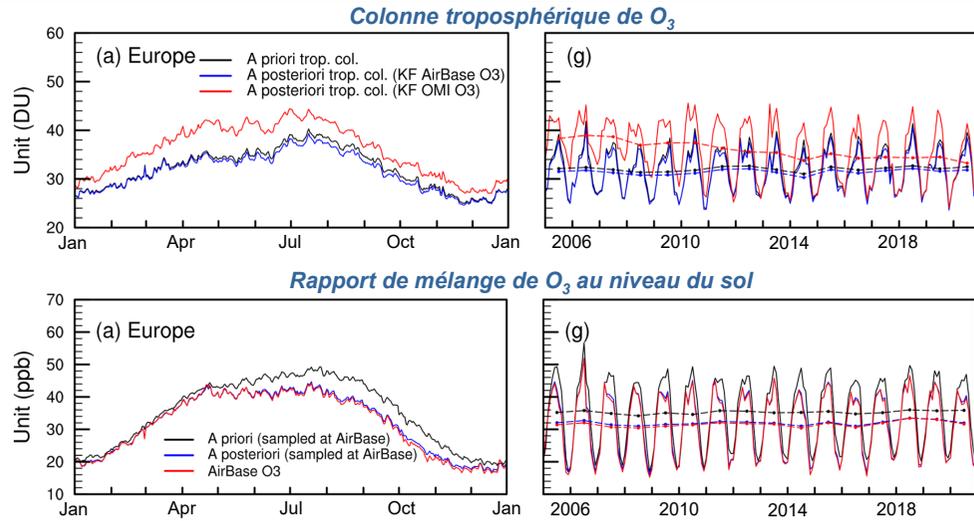
115

Colonne troposphérique moyenne en O₃ (observations satellitales)



116

Variabilité saisonnière et interannuelle de O₃ en Europe



Source : Zhu et al., *Atmos. Chem. Phys.*, 2023

Bilan chimique de l'ozone dans la troposphère

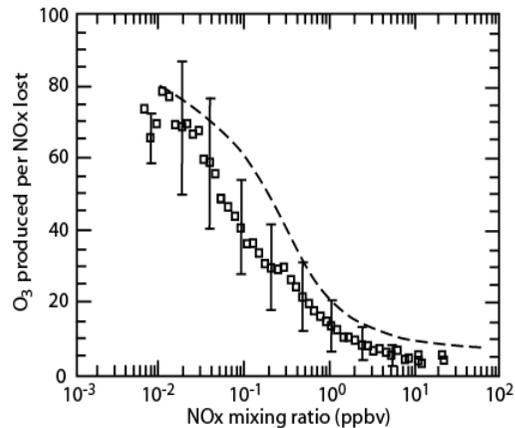
Production, perte et bilan net d'ozone (exprimés en 10²⁸ molécule.s⁻¹) en été à l'échelle globale pour différents compartiments de la troposphère.

Compartiment	Production	Perte	Bilan net	Fraction en O ₃
Couche limite industrielle (0 à 1.5 km)	26	18	8	1%
Couche limite océanique (0 à 0.5 km)	0	20	-20	< 5%
Couche limite continentale propre (0 à 1.5 km)	?	?	?	< 5%
Troposphère libre (1 à 12 km)	96	89	7	> 90%

L'ozone est produite dans la troposphère libre et dans les régions industrialisées, elle est détruite en zone océanique. Cette observation est à rapprocher des concentrations de NO_x, plus élevées dans la troposphère libre qu'en zone océanique. Les productions nettes d'ozone en zone industrialisée et dans la troposphère libre sont comparables.

118

Efficacité de production d'ozone

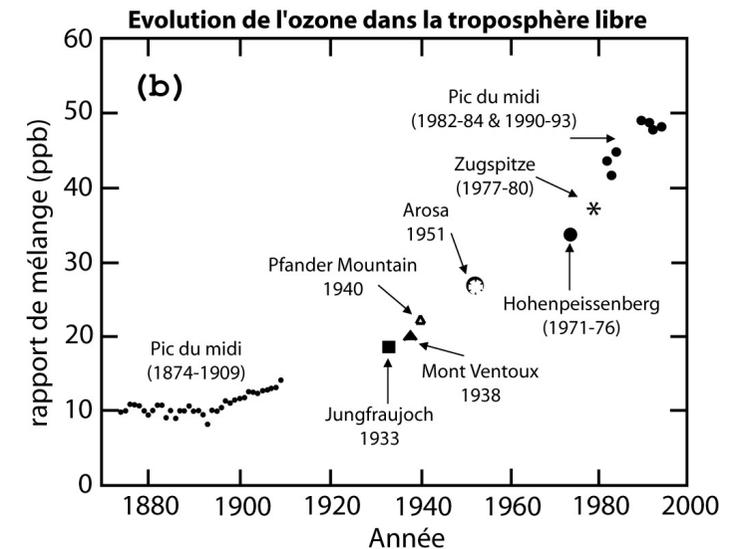


Le concept d'efficacité de production d'ozone témoigne de la non linéarité de la production d'ozone aux concentrations de NO_x. L'efficacité de production d'ozone (ϵ) représente le nombre de molécules d'ozone produites par molécule de NO_x consommée. En d'autres termes, une molécule de NO_x émise dans la troposphère subit ϵ conversions de NO en NO₂ avant d'être éliminée par transformation en HNO₃. La figure présente l'évolution de ϵ en fonction de la concentration en NO_x. Une diminution de la concentration de NO_x provoque une augmentation de ϵ . Une molécule de NO_x émise dans un milieu déjà riche en NO_x (i.e. dans un milieu urbain/industriel) génère ainsi une production d'ozone considérablement plus faible que lorsqu'elle est émise dans un milieu pauvre en NO_x (i.e. dans la troposphère libre).

Efficacité de production d'ozone en fonction de la rapport de mélange en NO_x. Carré : valeur moyenne dans la couche de mélange calculée par un modèle tridimensionnel ; barre : écart type 2 σ ; courbe : valeurs calculées avec un modèle de boîte à COV et NO_x fixés.

119

Les observations montrent que les concentrations d'ozone troposphérique ont augmenté au cours du XX^{ème} siècle. Cet accroissement résulte essentiellement des émissions massives d'oxyde d'azote (NO_x) associées aux processus de combustion (biomasse et combustible fossile).



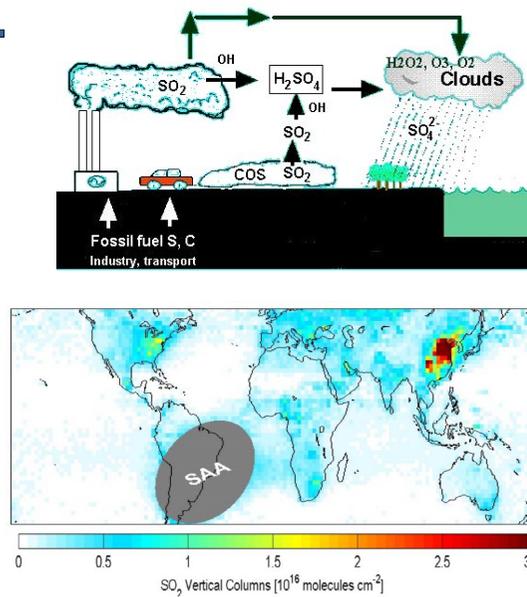
120

Oxidation of sulfur species

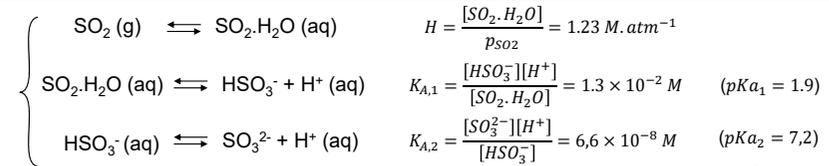
Oxidation of species containing sulfur leads to the production of sulfuric acid (H_2SO_4). The vapor pressure of H_2SO_4 is extremely low: H_2SO_4 condenses rapidly on preexisting condensed phases (aerosols, cloud droplets) or contribute to the formation of new particles (nucleation), ultimately leading to the production of sulfate (SO_4^{2-}). Sulfuric acid is a major contributor to acid deposition.

Source of sulfur species are from biogenic (marine) sources (mostly in the form of dimethyl sulfide - DMS), volcanic and anthropogenic sources (mostly in the form of SO_2).

Mean SO_2 column measured in 2006 by the satellite instrument Sciamachy (SAA stands for South Atlantic Anomaly, excessive noise in the measurement)



Gas/water partitioning of SO_2



- Total concentration of dissolved S^{IV} :

$$[S_T^{IV}] = [SO_2 \cdot H_2O] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}]$$

$$[S_T^{IV}] = [SO_2 \cdot H_2O] + \frac{K_{A,1}[SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]} + \frac{K_{A,1}K_{A,2}[SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]^2}$$

$$[S_T^{IV}] = p_{SO_2} \times H \left(1 + \frac{K_{A,1}}{[H^+]} + \frac{K_{A,1}K_{A,2}}{[H^+]^2} \right)$$

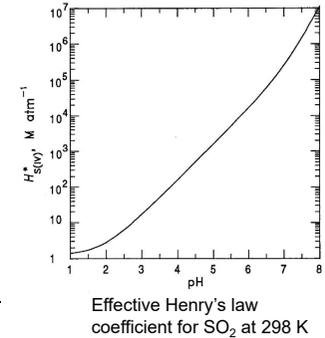
Effective Henry's law coefficient: $H^* = \frac{[S_T^{IV}]}{p_{SO_2}} = f(pH)$

- Gas/water partitioning:

$$f_{SO_2} = \frac{n_{SO_2}^{(aq)}}{n_{SO_2}^{(g)}} = H^* RT w_L \quad \text{where } w_L = \frac{\text{liquid water volume}}{\text{air volume}}$$

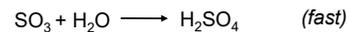
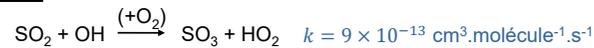
The liquid water content in a cloud is typically 0.3 g/m^3 (i.e. $w_L = 3 \times 10^{-7}$).

$f_{SO_2} \approx 1$ for $H^* \approx 10^5 \text{ M} \cdot \text{atm}^{-1}$, thus for $pH \approx 7$



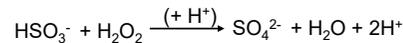
SO_2 Oxidation

Gas phase oxidation:



Taking $C_{OH} \approx 10^6 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$; $\tau_{SO_2} \approx 1 - 2 \text{ weeks}$

Aqueous phase oxidation:



For typical atmospheric conditions, oxidation with H_2O_2 is the major process for $pH < 5$ (acid catalyzed). For $pH > 6$, oxidation with O_3 is the major process (very fast reaction only with SO_3^{2-}).

In the lower troposphere, aqueous oxidation in cloud droplet is typically faster than in the gas phase. Within the cloud, the lifetime of SO_2 is about 1-10 minutes (depending on the pH and oxidant concentration in the air mass).

Volatile Organic Compound (VOC)

A great diversity of compounds (typically several hundreds of species) belong to this family of compounds. VOCs are mainly hydrocarbons (C_xH_y) of primary origin, linked to biogenic and anthropogenic activities and in a proportion obviously dependent on the environment considered.

Globally, about 90% of the hydrocarbons emitted in the troposphere come from biogenic sources, mainly as isoprene (2-methyl 1-3 butadiene) and terpenes.

VOC mixing ratios typically vary from a few tens of ppbC (mixing ratio expressed in equivalent carbon atoms) in remote environments to several hundred ppbC in urban environments.

Estimates of global VOC emissions (in TgC/yr) from different sources (IPCC, 2001)

	Isoprene (C_5H_8)	Terpene ($C_{10}H_{16}$)	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_2H_4	C_3H_6	C_2H_2	Benzene (C_6H_6)	Toluene (C_7H_8)
Fossil fuel ^a	-	-	4.8	4.9	8.3	8.6	8.6	2.3	4.6	13.7
Biomass burning	-	-	5.6	3.3	1.7	8.6	4.3	1.8	2.8	1.8
Vegetation	503	124	4.0	4.1	2.5	8.6	8.6	-	-	-
Oceans	-	-	0.8	1.1	-	1.6	1.4	-	-	-

Volatile Organic Compound (VOC)

Breakdown of VOC emissions by species (IPCC, 2001)

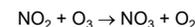
Species	Industrial		Biomass burning	
	wt%	#C atoms	wt%	#C atoms
Alcohols	3.2	2.5	8.1	1.5
Ethane	4.7	2.0	7.0	2.0
Propane	5.5	3.0	2.0	3.0
Butanes	10.9	4.0	0.6	4.0
Pentanes	9.4	5.0	1.4	5.0
Higher alkanes	18.2	7.5	1.3	8.0
Ethene	5.2	2.0	14.6	2.0
Propene	2.4	3.0	7.0	3.0
Ethyne	2.2	2.0	6.0	2.0
Other alkenes, alkynes, dienes	3.8	4.8	7.6	4.6
Benzene	3.0	6.0	9.5	6.0
Toluene	4.9	7.0	4.1	7.0
Xylene	3.6	8.0	1.2	8.0
Trimethylbenzene	0.7	9.0	-	-
Other aromatics	3.1	9.6	1.0	8.0
Esters	1.4	5.2	-	-
Ethers	1.7	4.7	5.5	5.0
Chlorinated HC's	0.5	2.6	-	-
Formaldehyde	0.5	1.0	1.2	1.0
Other aldehydes	1.6	3.7	6.1	3.7
Ketones	1.9	4.6	0.8	3.6
Acids	3.6	1.9	15.1	1.9
Others	8.1	4.9	-	-

Volatile Organic Compound (VOC)

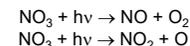
VOCs are oxidized by OH radicals (all VOCs), O₃ and NO₃ (unsaturated species only). Oxygenated VOC (carbonyls, nitrates, hydroperoxides) can also be removed via photolysis. Lifetime of VOCs ranges from a few hours for the most reactive species (e.g. isoprene) to a few months (e.g. ethane).

Note:

- The lifetime of O₃ is longer than a diurnal cycle => O₃ is a daytime and nighttime oxidant.
- The lifetime of OH is very short. Its production requires sunlight (with a few exceptions) => OH is mostly a daytime oxidant.
- The lifetime of NO₃ is short. Its production requires NO_x and O₃:



However, during daylight hours, NO₃ rapidly photolyses and its concentration remains low:



=> NO₃ is mostly a nighttime oxidant.

TABLE 6.8 Estimated Tropospheric Lifetimes of Organic Compounds

	Lifetime against reaction with			I _{lv}
	OH ^a	O ₃ ^b	NO ₃ ^c	
<i>n</i> -Butane	5.7 days	—	1.7 months	—
Propene	6.6 h	1.6 days	5.9 h	—
Benzene	12 days	—	—	—
Toluene	2.4 days	—	1.1 month	—
<i>m</i> -Xylene	7.4 h	—	10 days	—
Formaldehyde	1.5 days	—	4 days	4 h
Acetaldehyde	11 h	—	20 h	5 days
Acetone	66 days	—	—	38 days
Isoprene	1.7 h	1.3 days	0.8 h	—
α -Pinene	3.4 h	4.6 h	6 min	—
β -Pinene	2.3 h	1.1 days	15 min	—
Camphene	3.5 h	18 days	1.8 h	—
2-Carene	2.3 h	1.7 h	1.8 min	—
3-Carene	2.1 h	10 h	3.3 min	—
<i>d</i> -Limonene	1.1 h	1.9 h	2.7 min	—
Terpinolene	49 min	17 min	0.4 min	—

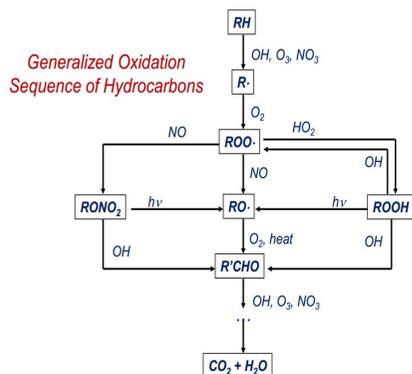
^a12-h daytime OH concentration of 1.5×10^6 molecules cm⁻³ (0.06 ppt).

^b24-h average O₃ concentration of 7×10^{11} molecules cm⁻³ (30 ppb).

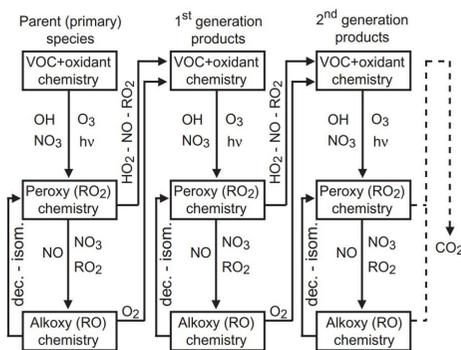
^c12-h average NO₃ concentration of 4.8×10^8 molecules cm⁻³ (20 ppt).

Volatile Organic Compound oxidation

Atmospheric oxidation of organic matter is a gradual process involving a myriad of gaseous intermediates usually denoted as secondary organic compounds (SOC). These intermediates are typically species bearing one or more functional groups, such as ketone, aldehyde, alcohol, nitrate or hydroperoxide moieties.



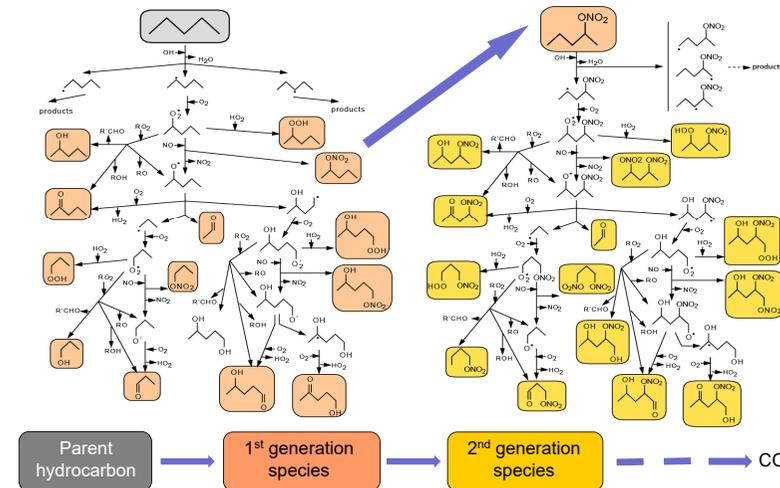
Simplified oxidation scheme for a hydrocarbon



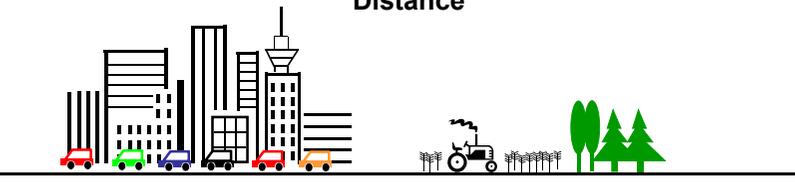
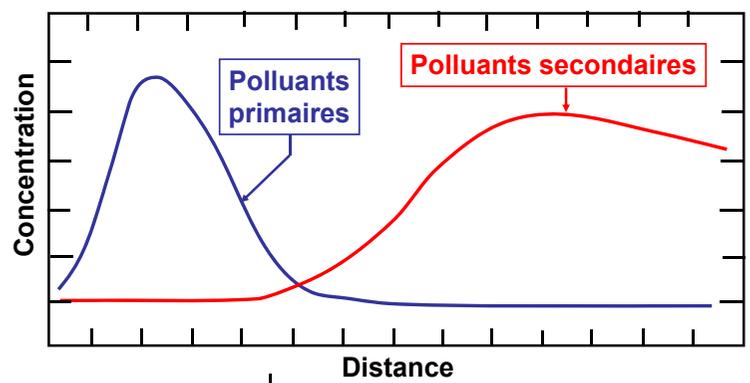
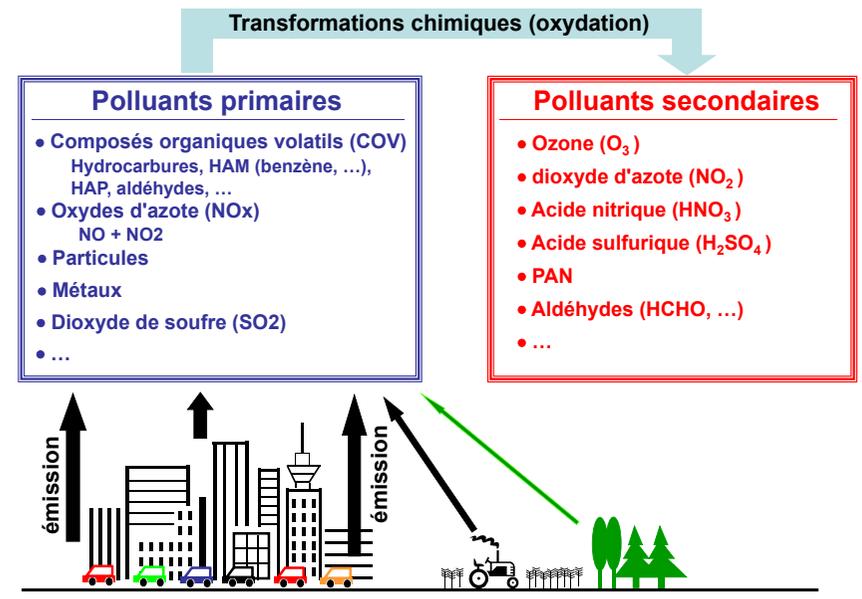
Simplified representation of the reaction sequences involved in the tropospheric VOC oxidation

Volatile Organic Compound (VOC) oxidation

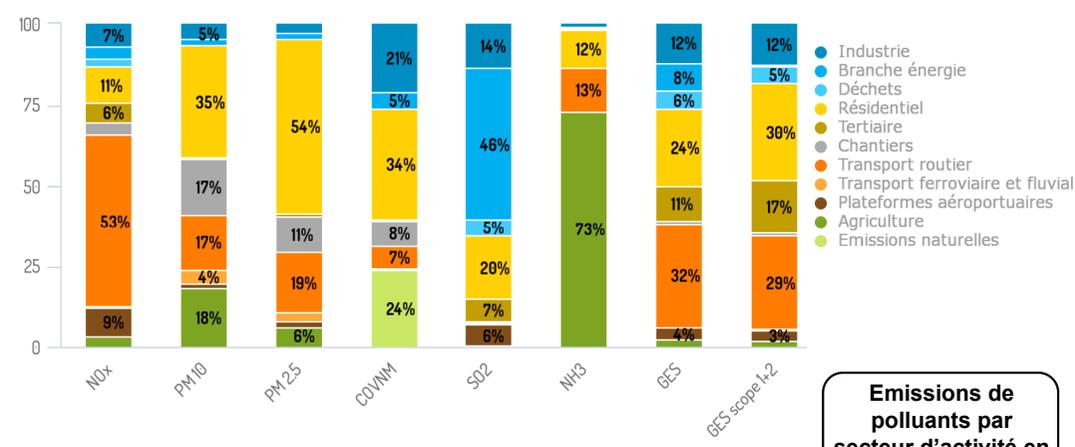
Secondary organic compounds play a central role in the chemistry of the atmosphere, being directly involved in the HO_x/NO_x/O₃ tropospheric budget, in the production of particulate matter via the formation low volatility organic compound and in cloud chemistry via the formation of water soluble organic compounds.



Chimie atmosphérique - échelles locales et régionales -



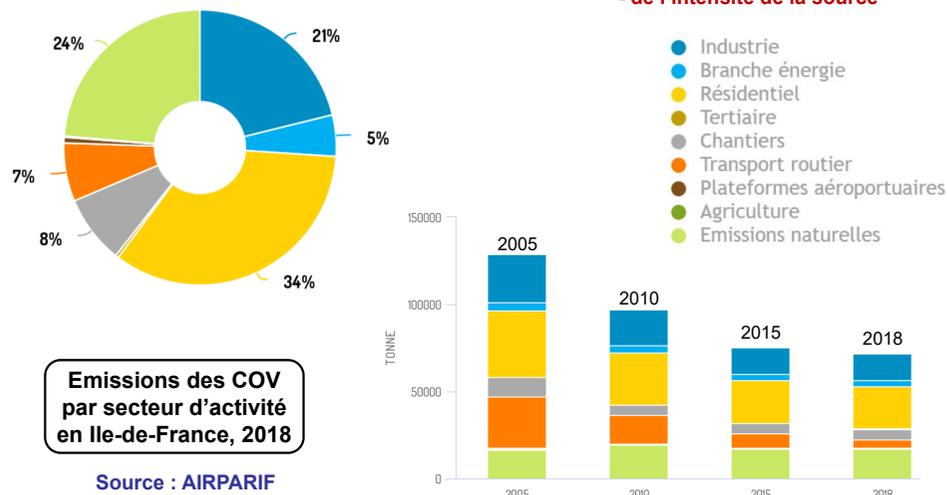
Emission de polluants en IdF et secteur d'activités



Emissions de polluants par secteur d'activité en Ile-de-France, 2018
Source : AIRPARIF

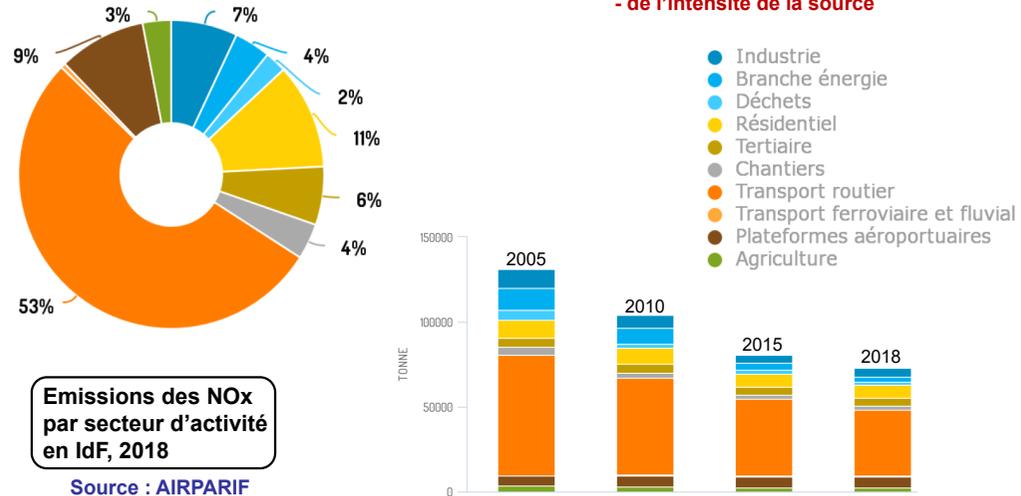
Distribution spatiale et temporelle des polluants primaires

La concentration d'un polluant primaire dépend : - de la proximité de la source
- de l'intensité de la source

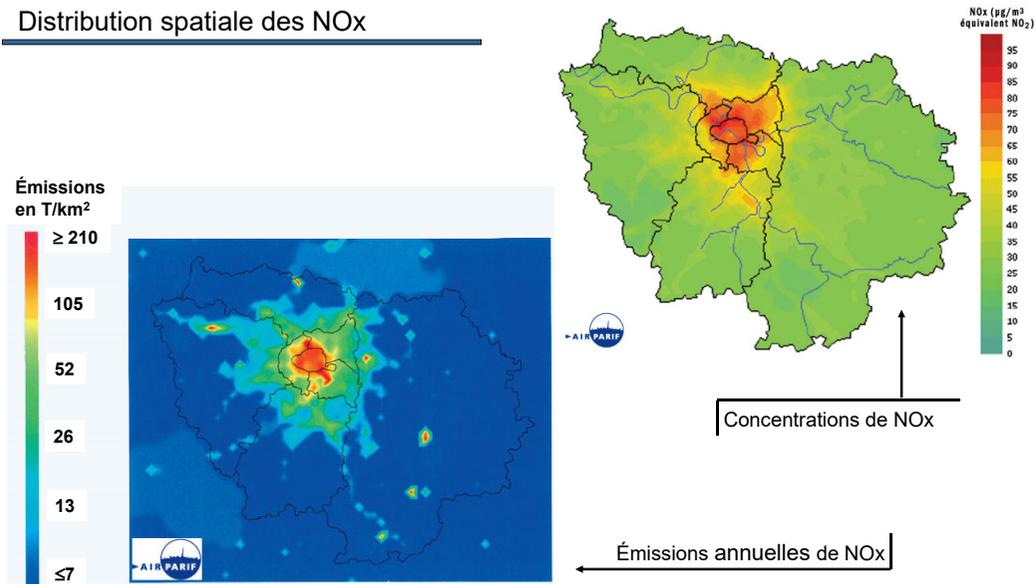


Distribution spatiale et temporelle des polluants primaires

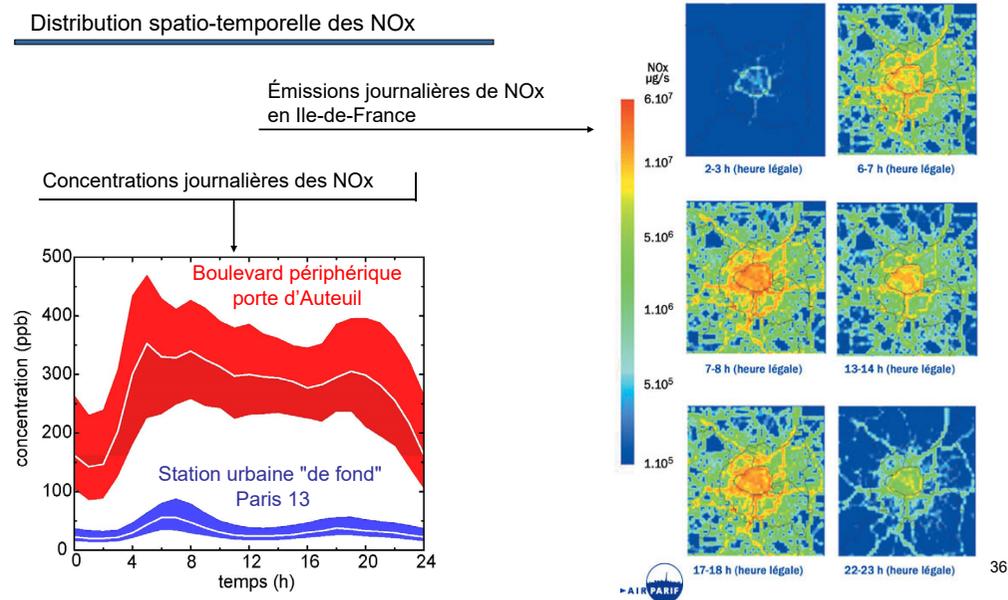
La concentration d'un polluant primaire dépend : - de la proximité de la source
- de l'intensité de la source



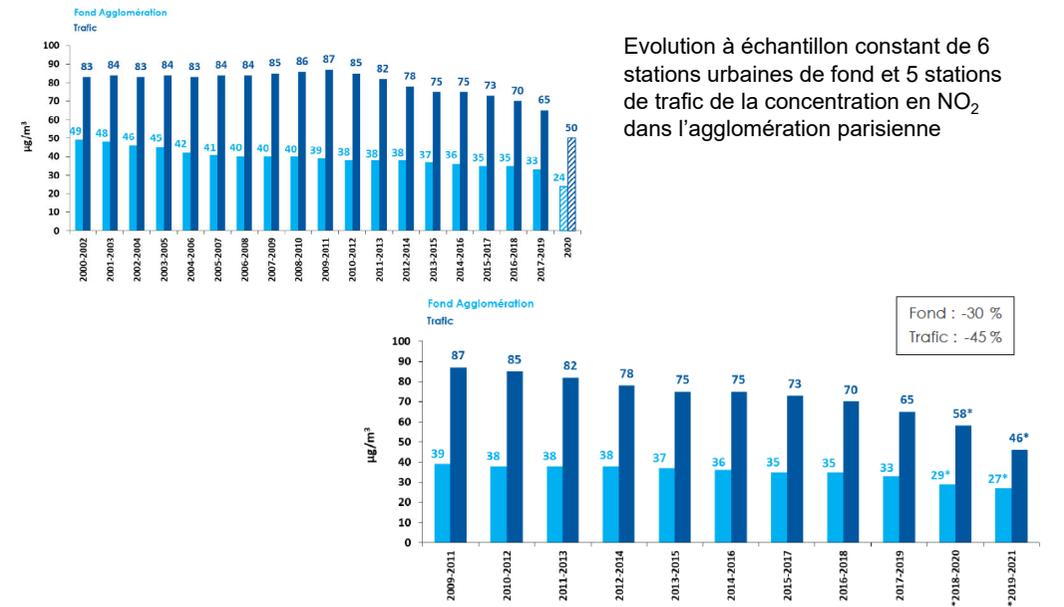
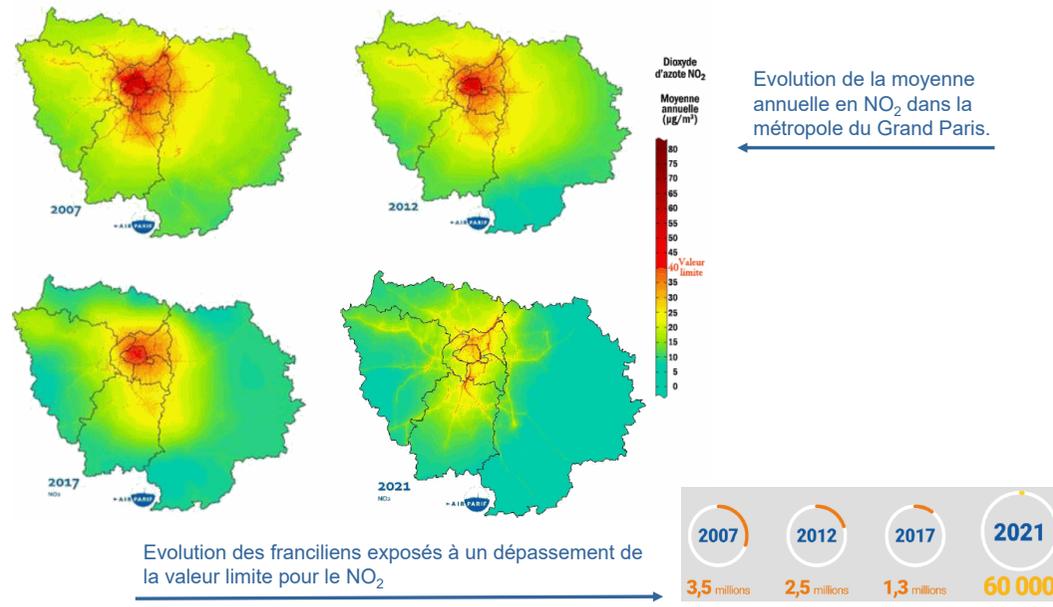
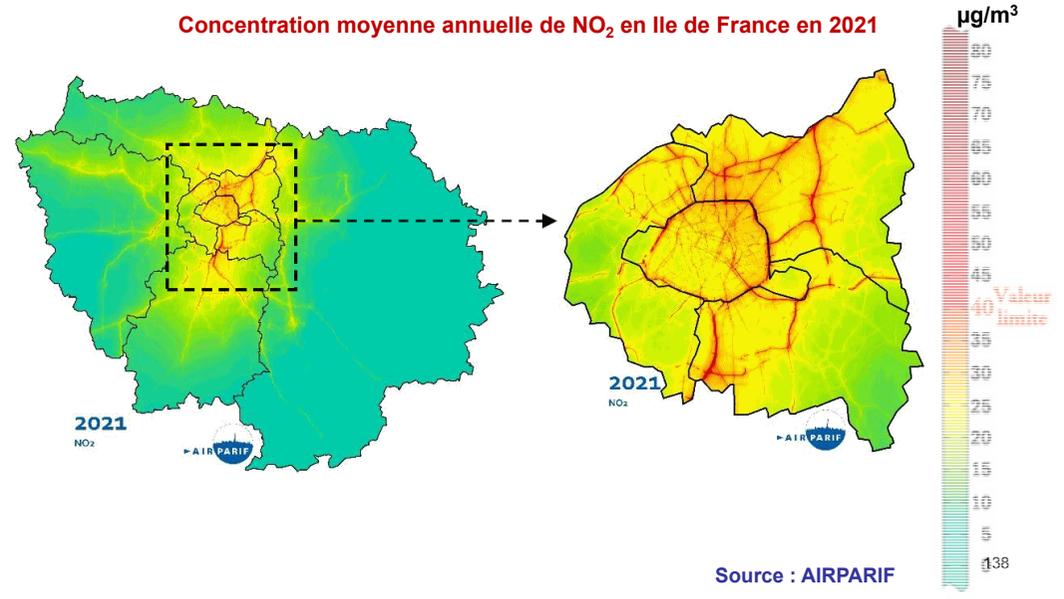
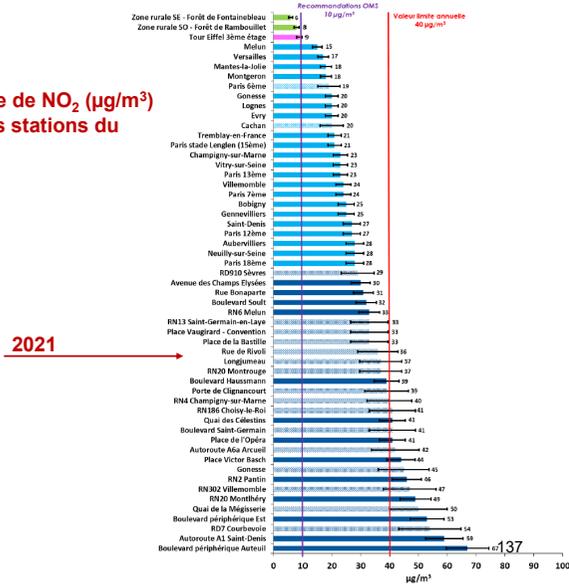
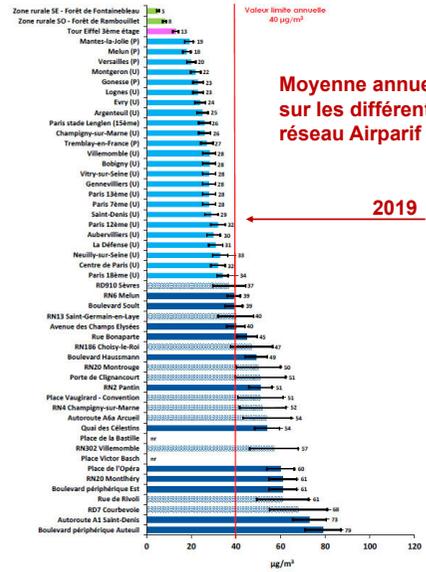
Distribution spatiale des NOx

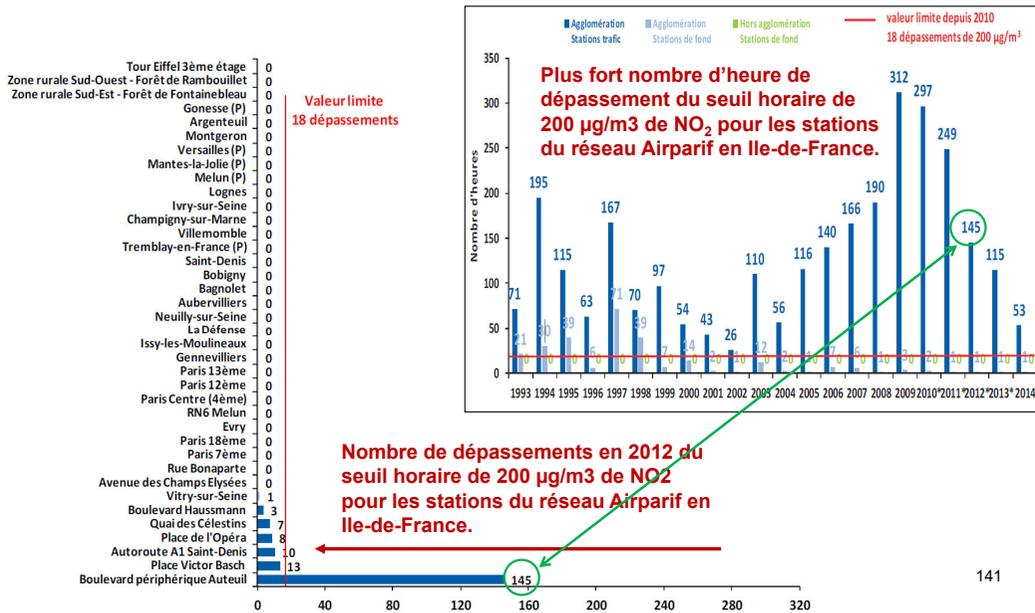


Distribution spatio-temporelle des NOx



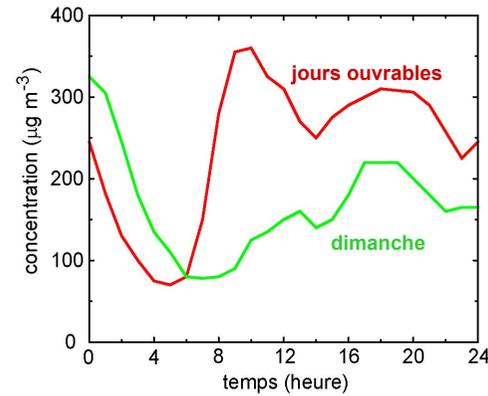
■ stations trafic continues
 ■ stations urbaines (U) et périurbaines (P) continues
 ■ stations rurales régionales
 ■ stations d'observation
■ stations trafic discontinues
 ■ stations urbaines (U) et périurbaines (P) discontinues
 ■ stations rurales régionales discontinues
 ■ Incertitudes de mesure





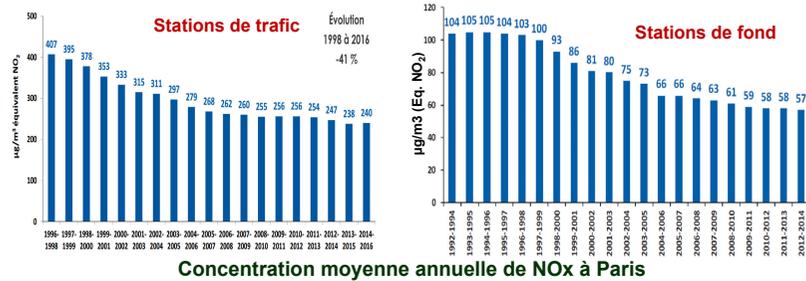
Comment réduire la pollution par les polluants primaires ?

- La concentration des polluants primaires est "directement proportionnelle" aux émissions.
- Diminuer les émissions = ➡ réduire l'activité d'un secteur
➡ réduire les facteurs d'émission d'un secteur

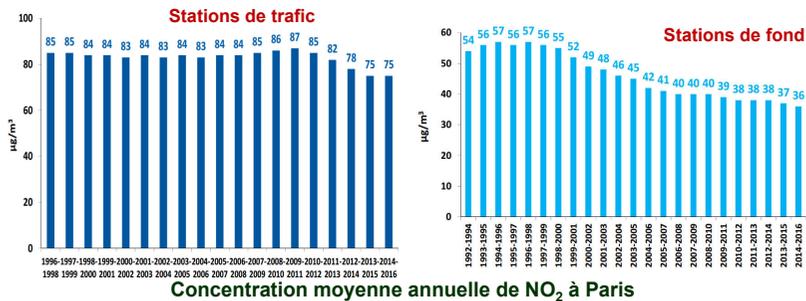


Source : AIRPARIF

142

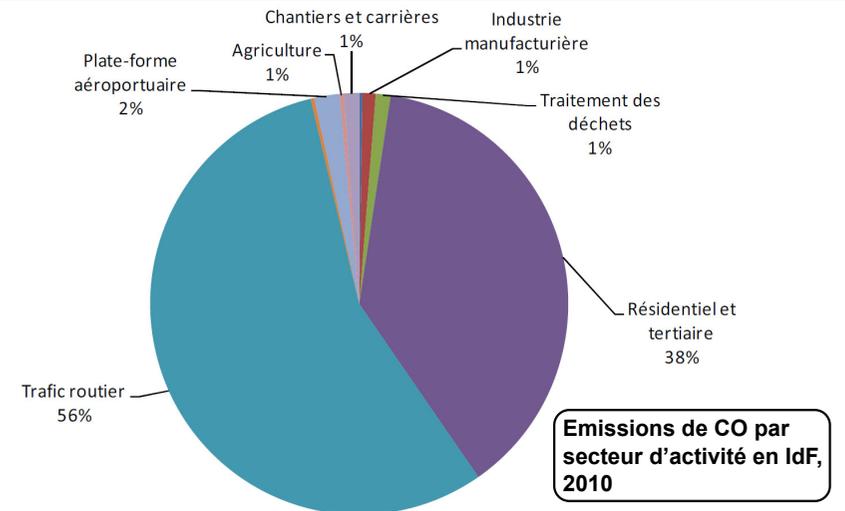


Source : AIRPARIF



143

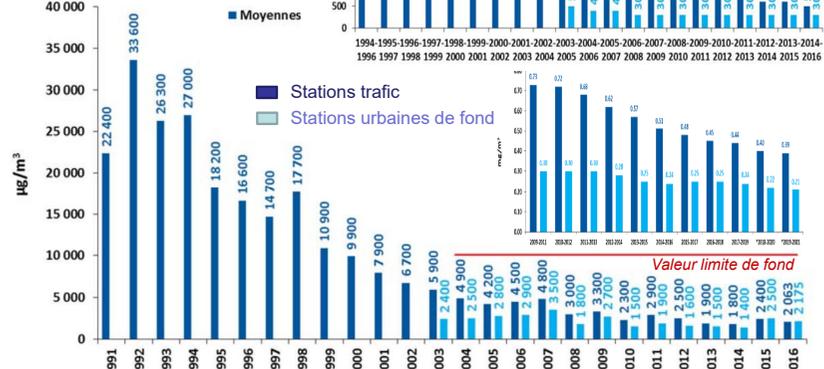
Emission de CO par secteur d'activité en Ile de France - 2010



Source : AIRPARIF

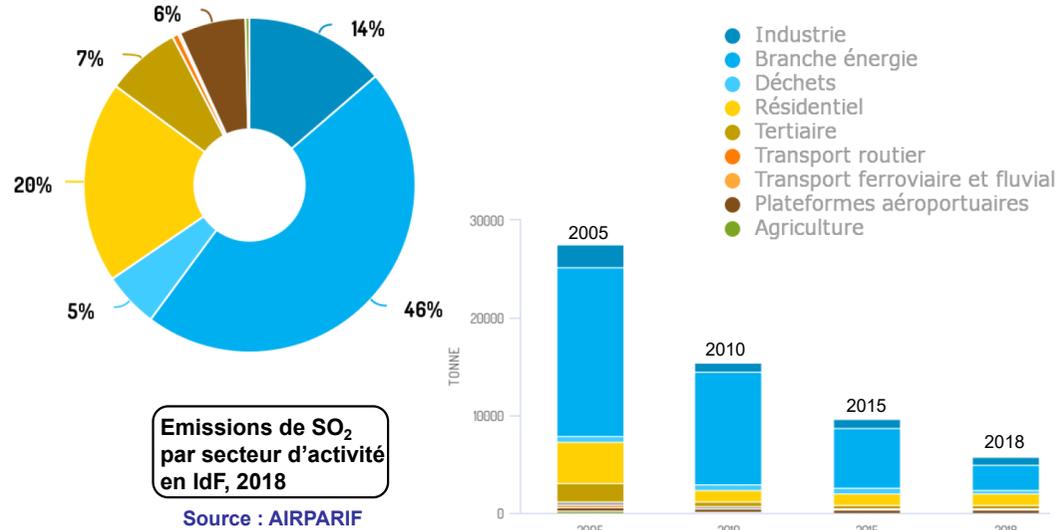
Évolution de la concentration moyenne annuelle en CO pour les stations du réseau Airparif en Ile-de-France.

Source : AIRPARIF

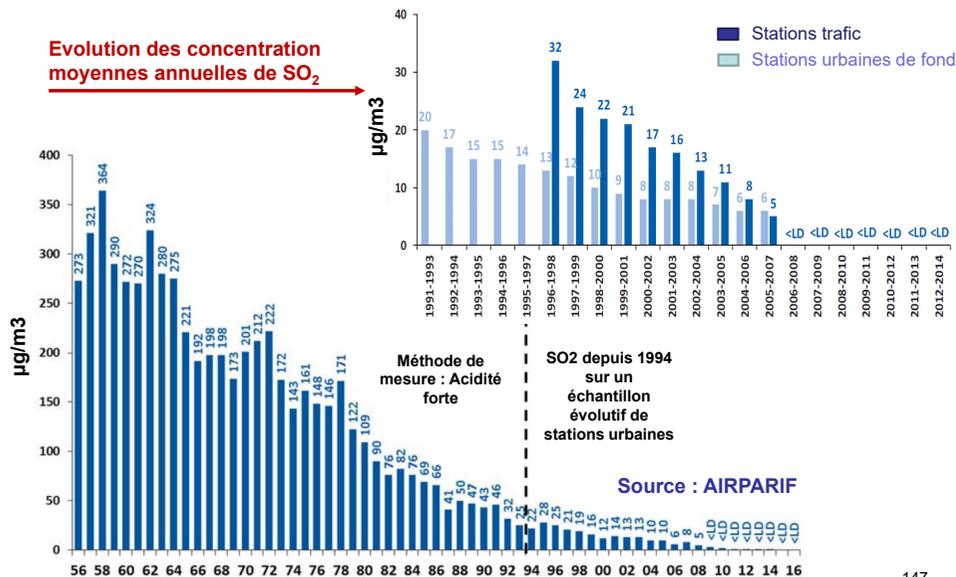


145

Emission de SO₂ par secteur d'activité en Ile-de-France - 2018

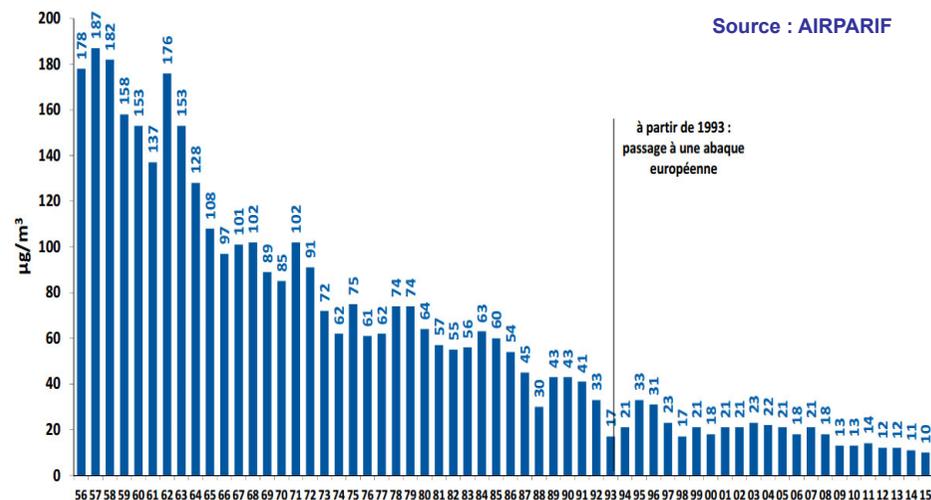


Évolution des concentration moyennes annuelles de SO₂



147

Évolution des niveaux moyens hivernaux de fumées noires à Paris



Variabilité saisonnière des polluants primaires

La variation des concentrations est identique à celle de la source
⇒ Faible variation annuelle

Transport
Chimie

La variation des concentrations dépend des phénomènes chimiques/transport
⇒ Variabilité annuelle marquée



Stations de proximité

Concentration élevée
variation saisonnière faible

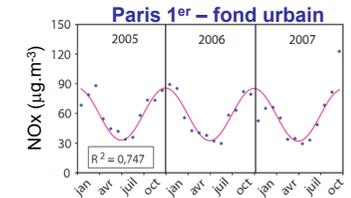
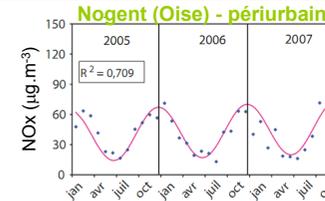


Stations de fond

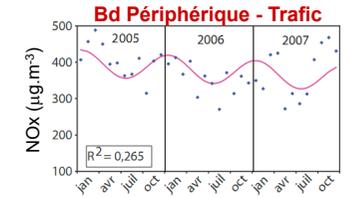
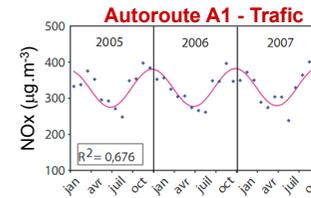
Concentration faible
variation saisonnière élevée

149

Variabilité saisonnière des polluants primaires (NOx)



● Concentration moyenne mensuelle
— Ajustement sinusoidale ($C = A \cos(\omega t + \phi) + (C)$)

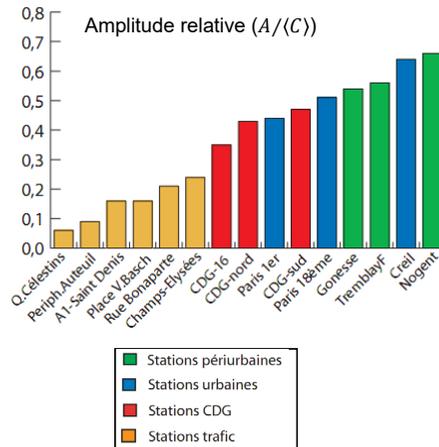
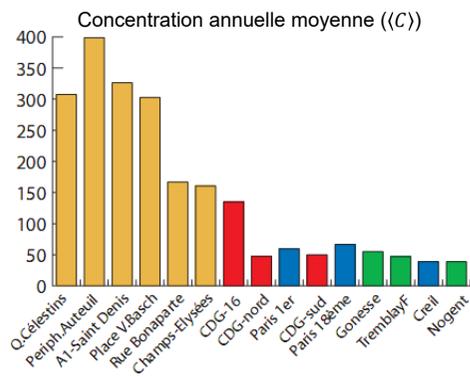


Les stations de trafic présentent des concentrations moyennes élevées et sont associées à une faible saisonnalité. En revanche, les stations éloignées de sources immédiates présentent des concentrations plus faibles mais avec une saisonnalité marquée.

150

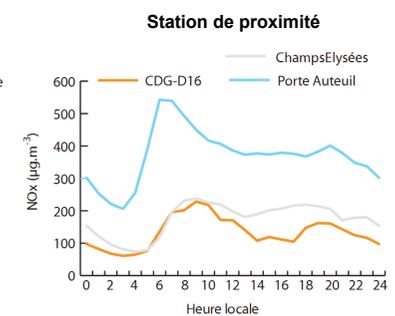
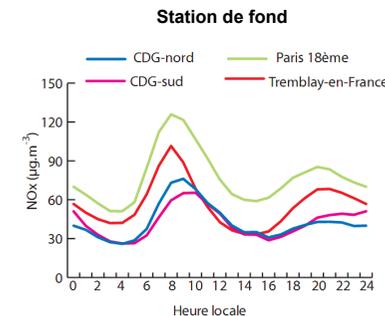
Variabilité saisonnière des polluants primaires (NOx)

La concentration moyenne annuelle ($\langle C \rangle$) tend à augmenter avec la proximité et l'intensité de la source. A l'inverse, la variabilité saisonnière tend à augmenter avec la distance aux sources. L'amplitude relative ($A/\langle C \rangle$) peut donc être utilisée comme un critère permettant d'apprécier si les concentrations observées dépendent principalement d'une influence locale ou régionale.



151

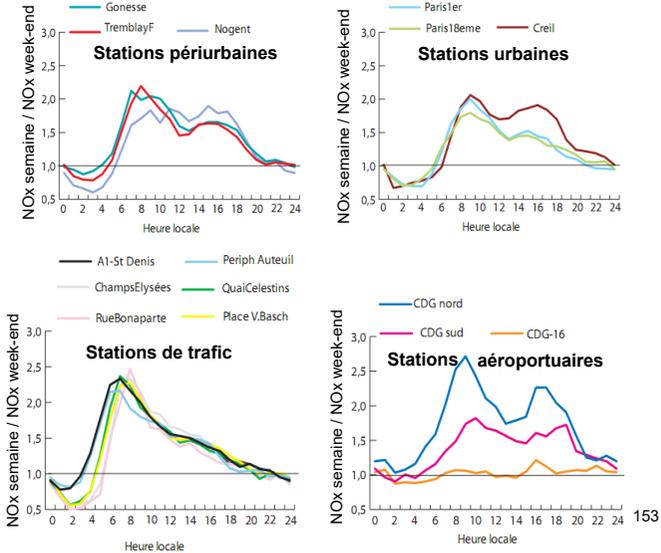
Variabilité journalière des polluants primaires (NOx)



En milieu urbain, la variation journalière des NOx présente un profil caractéristique avec deux pics de concentration le matin et le soir, associés aux heures de pointe du trafic routier. Le pic du matin est plus marqué du fait des conditions faiblement dispersives au sein de la couche limite. Les concentrations minimales sont observées durant l'après-midi. Les réactions photochimiques et le développement de la couche limite conduisent à une diminution des concentrations. Le profil journalier observé sur les stations de trafic présente un pic marqué le matin. Du fait de la proximité de la source, la diminution des concentrations de NOx l'après-midi est moins prononcée que celle observée sur les stations urbaines et périurbaines.

Variabilité hebdomadaire des polluants primaires (NOx)

L'évolution journalière des NOx en milieu urbain présente un profil en semaine (du lundi au vendredi) différent de celui du week-end (samedi, dimanche et jours fériés). Cette particularité est observée de manière générale en milieu urbain. Elle s'explique par la diminution sensible du trafic routier, principale source des NOx, durant le week-end. Contrairement au trafic routier, le trafic aérien demeure régulier durant les sept jours de la semaine



Exemple de variabilité temporelles : les NOx à Paris-CDG

Quantification des sources de NOx au voisinage de l'aéroport fondée sur
 - L'écart de concentration station en **amont** et la station en **aval** (direction du vent)
 - La différence de concentrations **semaine/we**

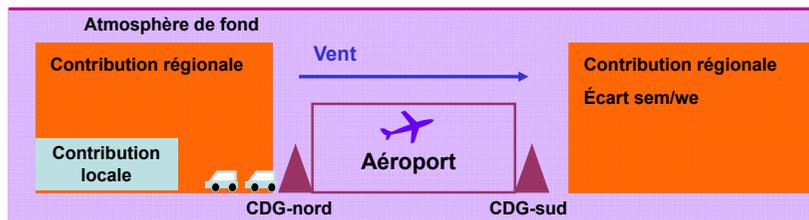
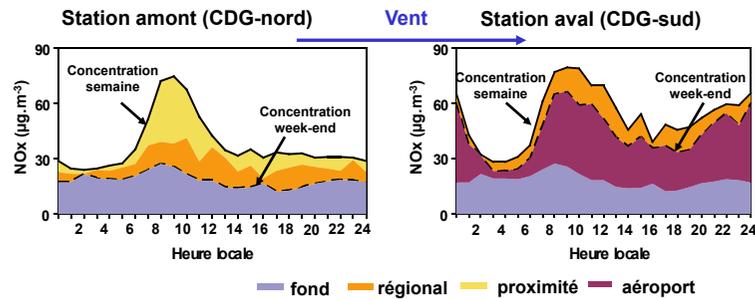
Origine des apports des NOx observés sur les stations CDG :

- Atmosphère de fond
- Activité aéroportuaire
- Sources régionales
- Sources de proximité immédiate

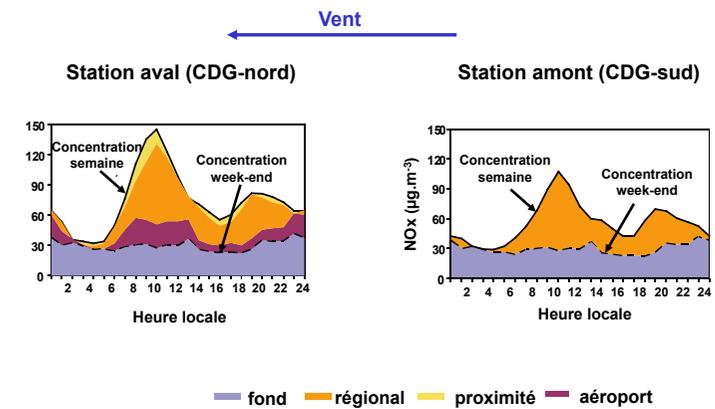


Données : 2005-2007
 Nombre de concentrations moyennes horaires ~ 9000

Les NOx à Paris-CDG - VENT DU NORD



Les NOx à Paris-CDG - VENT DU SUD



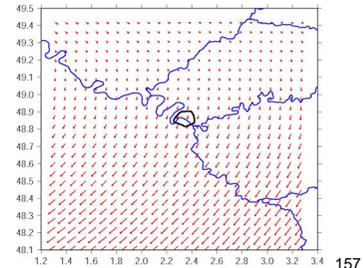
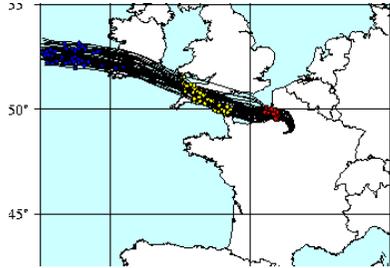
Distribution spatiale et temporelle des polluants secondaires (O₃)



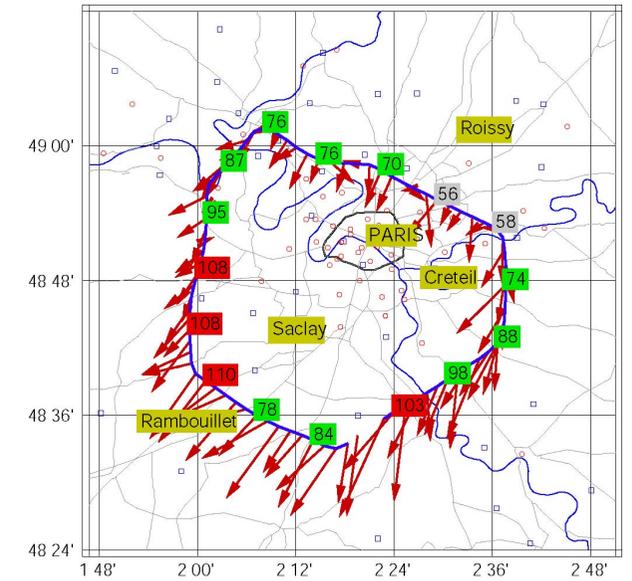
Temps caractéristique du processus chimique de formation de l'ozone \cong typiquement de l'ordre de l'heure à la journée

- Exemple : épisode du 07 août 1998

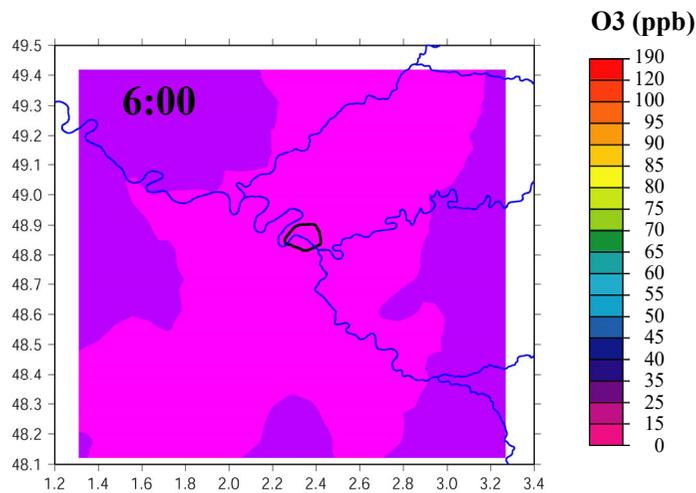
Conditions météorologiques le 07/08/98 : Ciel clair, températures élevées, vent faible



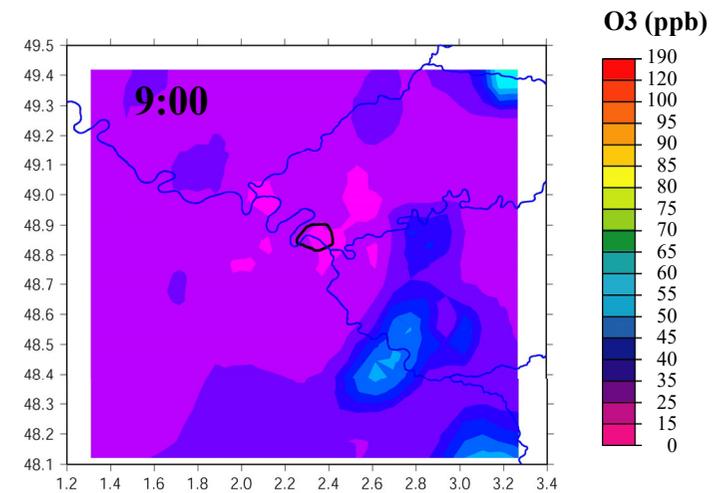
Mesures aéroportées
Ozone à 500 m
le 07 août 1998 à 15 h



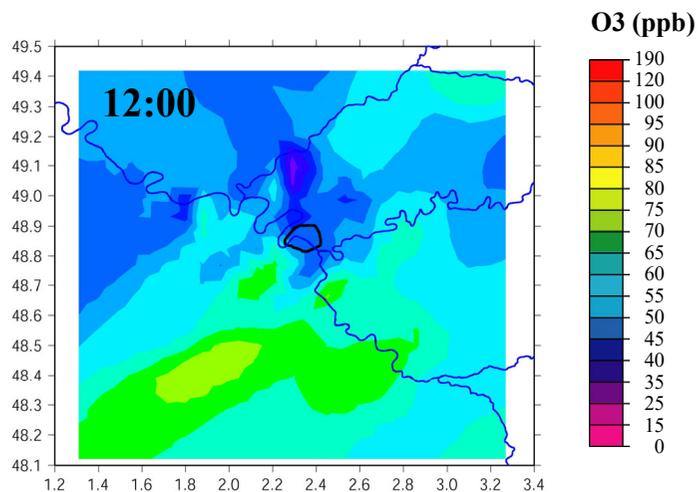
Simulation des concentrations d'ozone (au sol), le 07 août 1998



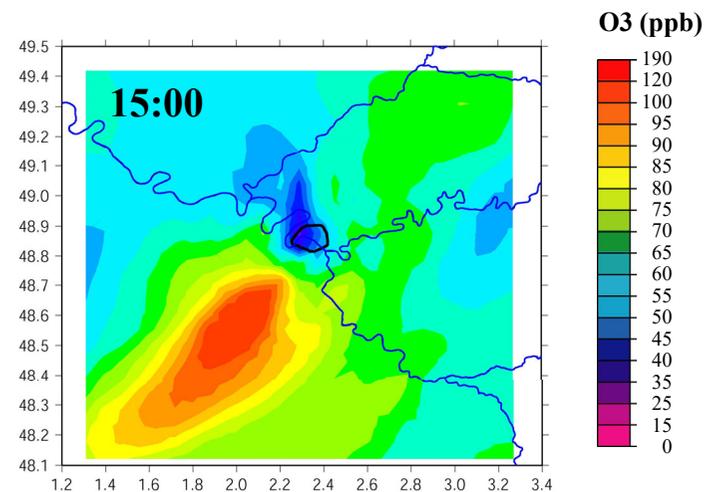
Simulation des concentrations d'ozone (au sol), le 07 août 1998



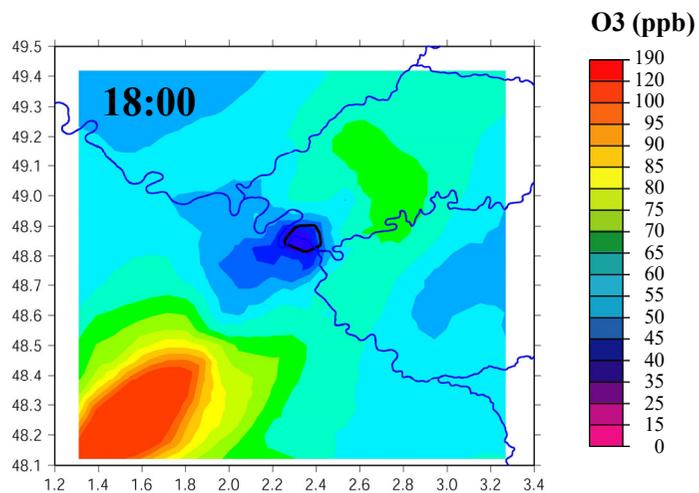
Simulation des concentrations d’ozone (au sol), le 07 août 1998



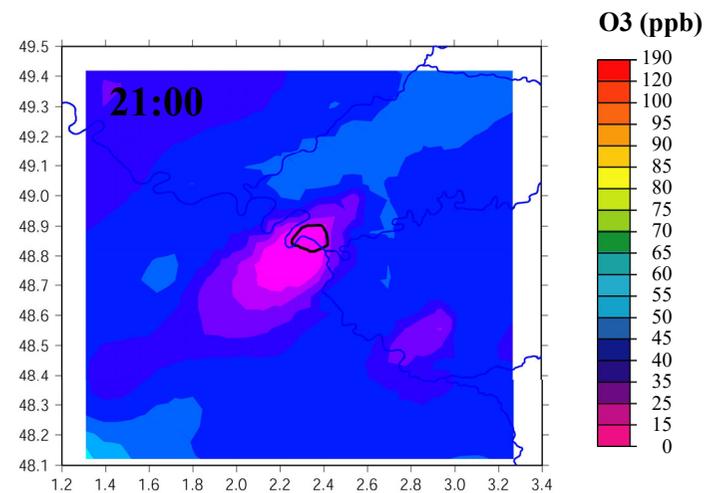
Simulation des concentrations d’ozone (au sol), le 07 août 1998



Simulation des concentrations d’ozone (au sol), le 07 août 1998



Simulation des concentrations d’ozone (au sol), le 07 août 1998



Chimie du système COV/NOx/HOx – les chaînons clés

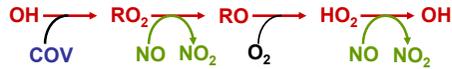
- **Source de O₃** $\text{NO}_2 + h\nu (+\text{O}_2) \rightarrow \text{NO} + \text{O}_3$

Note : La réaction « seule » n'est pas source de O₃ (équilibre de Leighton) : $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$

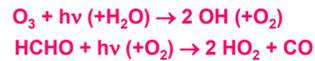
- **Oxydation des COV par OH (principal oxydant)**



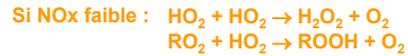
- **Recyclage des HOx**



- **Source primaire de radicaux (initiation)**

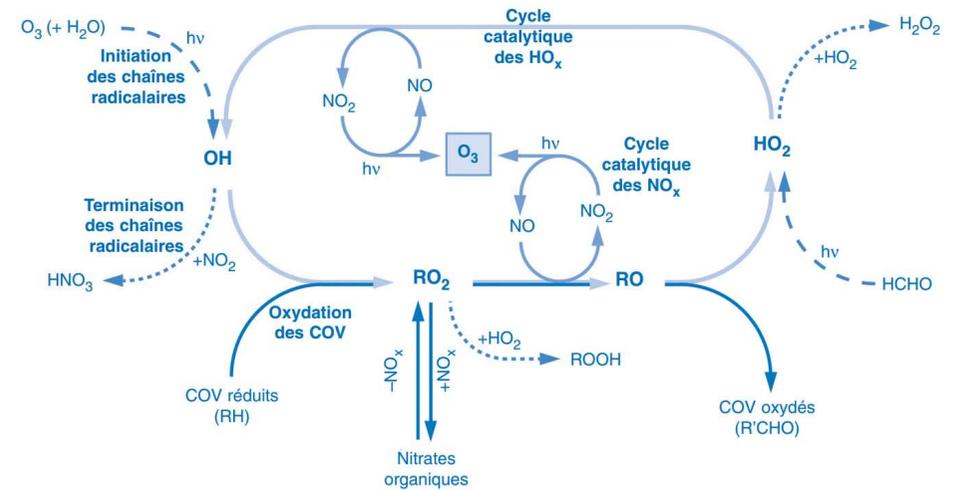


- **Réaction de terminaison**



165

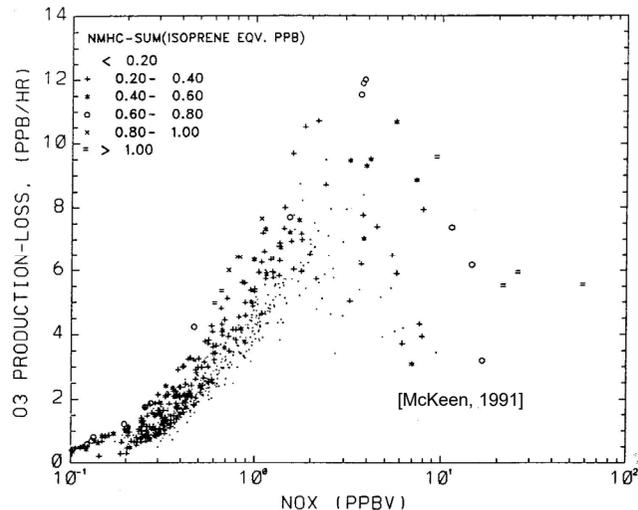
Major chemical mechanism leading to ozone formation



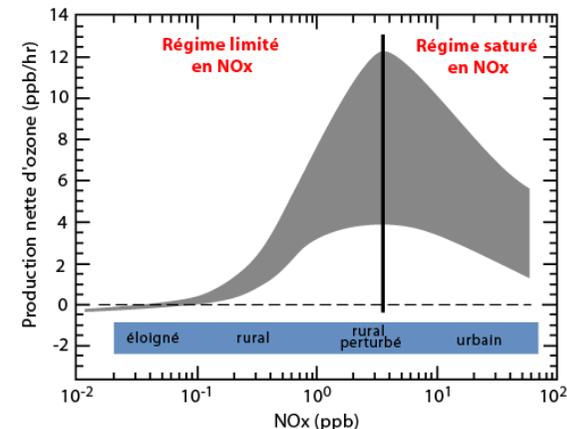
166

Régime limité en NOx - régime saturé en NOx

Vitesse de production d'ozone simulée en fonction de la concentration en NOx. Chaque point est contraint sur des observations pour les différents précurseurs (COV, NOx) et pour les paramètres physico-chimiques clés (T, taux de photolyse, ...)



Régime limité en NOx - régime saturé en NOx



Profil type de la vitesse de production d'ozone en fonction de la quantité de NOx. Pour une concentration de NOx donnée, les vitesses de production de O₃ varient en fait significativement (dépendance aux concentrations de COV en particulier). Les vitesses de formation d'ozone reportées représentent des valeurs typiques et sont données à titre indicatif.

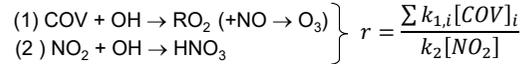
La concentration en NOx dépend étroitement du milieu considéré ; l'échelle en NOx peut donc être substituée par une échelle fonction de la situation environnementale.

Deux régimes chimiques peuvent être distingués, la zone de transition entre ces deux domaines se situant autour d'une concentration de NOx de l'ordre de quelques ppb. Dans le régime "limité en NOx" la vitesse de production d'ozone augmente avec le contenu en NOx. A l'inverse, la vitesse de production d'ozone diminue lorsque le contenu en NOx augmente dans le régime "saturé en NOx". Le terme de régime "limité par les COV" s'emploie également pour désigner le second régime, bien que la concentration en COV ne soit jamais en quantité suffisamment faible pour véritablement "limiter" la production d'ozone.

168

Régime saturé en NOx

Pour des concentrations en NOx supérieures à quelques ppb, l'évolution des radicaux peroxy (RO₂, HO₂) est gouvernée par la réaction avec NO et, par conséquent, la régénération des radicaux OH consommés par réactions avec les COV est totale. L'évolution du système chimique devient alors extrêmement sensible au rapport des vitesses des réactions :



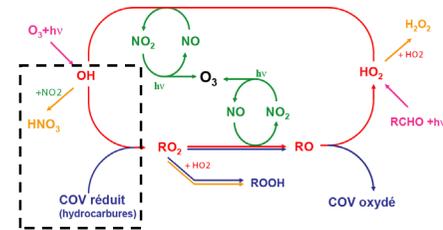
Tout facteur conduisant à augmenter r (donc à privilégier la réaction (1) au détriment de la réaction (2)) favorise la production d'ozone. La production d'ozone P_{O_3} évolue selon :

$$P_{O_3} \approx \frac{2P_{HOx} \sum k_{1,i}[\text{COV}]_i}{k_2[\text{NO}_2]} = 2rP_{HOx}$$

Exercice : démontrer cette relation.

où P_{HOx} est le terme de production "primaire" de HOx associé aux réactions de photolyse. P_{O_3} dépend donc (i) du rapport COV/NOx (P_{O_3} augmente lorsque ce rapport augmente) et (ii) de la spéciation des COV, notamment par la distinction de leur constante k_i (P_{O_3} augmente lorsque la réactivité des COV augmente). Enfin, l'élimination des HOx selon (2) étant particulièrement efficace à NOx élevé, P_{O_3} est également sensible aux sources de radicaux donc à l'ensoleillement et à la quantité d'espèces photolysables du milieu réactionnel (formaldéhyde notamment).

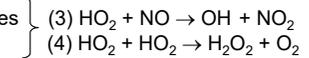
169



Régime limité en NOx

Lorsque [NOx] est inférieure à quelques ppb, les OH évoluent très majoritairement vers la formation de RO₂ (la réaction (2) devient négligeable devant la réaction (1)). Cependant et contrairement au régime saturé en NOx, les concentrations en NO sont insuffisantes pour totalement gouverner l'évolution des RO₂. Les réactions peroxy+NO (RO₂+NO et HO₂+NO) sont en compétition avec les réactions de recombinaison entre radicaux peroxy, principalement RO₂+HO₂ et HO₂+HO₂.

L'évolution chimique est alors fonction de l'évolution des peroxy, notamment HO₂



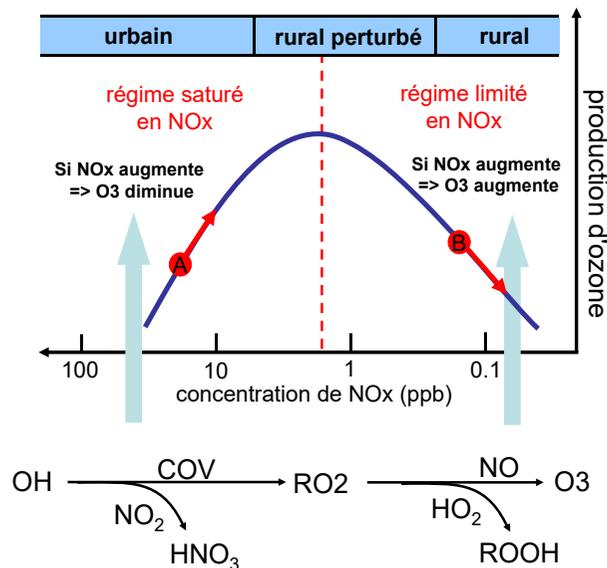
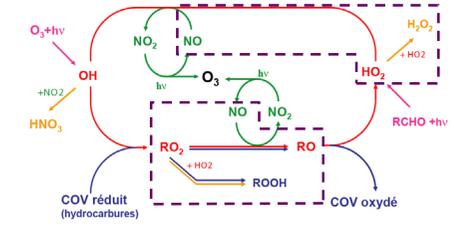
En supposant que le recyclage des HOx demeure suffisamment efficace et que le puits majoritaire des HOx est associé à la formation de H₂O₂, on obtient pour la production de O₃ :

$$P_{O_3} \approx 2k_3 \sqrt{\frac{P_{HOx}}{2k_4}} [\text{NO}]$$

Exercice : démontrer cette relation.

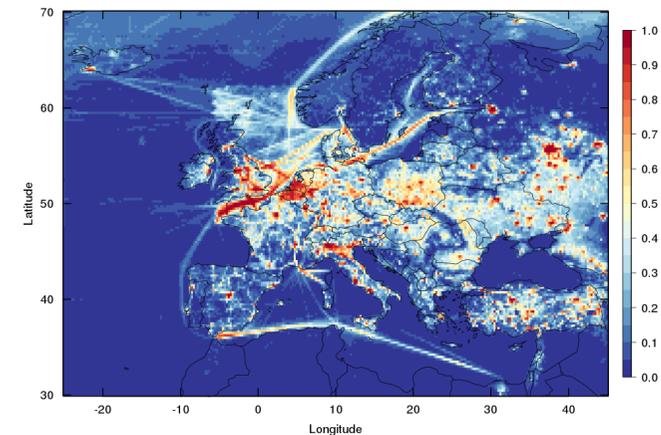
P_{O_3} croît avec l'augmentation de [NO] (donc de NOx) et ne dépend pas de la concentration en COV. Les NOx étant en quantité "limitante" vis à vis de la formation d'ozone, le système chimique développe également une forte sensibilité au bilan de l'azote réactif, en particulier aux mécanismes de formation/destruction des nitrates organiques. Cette situation est celle généralement observée dans la basse troposphère continentale.

170



171

NOx limited vs. NOx saturated regime over Europe during summer



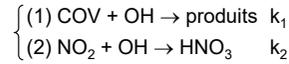
Simulated mean reaction rate ratio (RRR) over Europe during the summer period. RRR is defined as:

$$\text{RRR} = \frac{k_{\text{RO}_2+\text{NO}} C_{\text{NO}}}{k_{\text{RO}_2+\text{NO}} C_{\text{NO}} + k_{\text{RO}_2+\text{HO}_2} C_{\text{HO}_2}}$$

172

Evolution de O₃ dans un panache urbain

Evolution du rapport COV/NO_x



En supposant une concentration constante en OH : $\frac{[\text{COV}]}{[\text{NO}_x]} = \left(\frac{[\text{COV}]}{[\text{NO}_x]}\right)_{t=0} e^{t(k_2 - k_1)[\text{OH}]}$

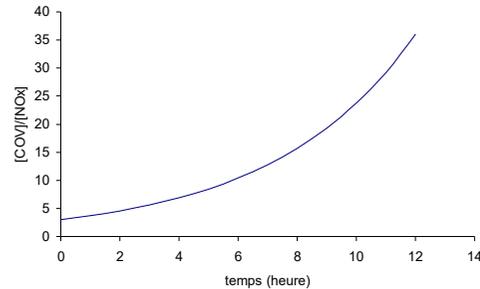
Application numérique :

$$\left(\frac{[\text{COV}]}{[\text{NO}_x]}\right)_{t=0} \approx 3$$

$$k_1 = 2.5 \times 10^{-12} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_2 \approx 1.4 \times 10^{-11} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$[\text{OH}] \approx 5 \times 10^6 \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$$



173

L'ozone dans le panache d'une grande agglomération urbaine.

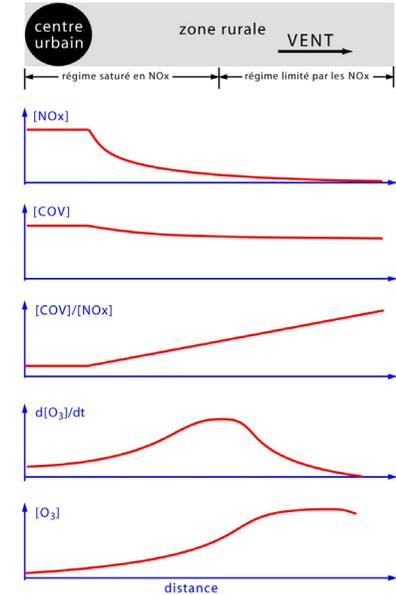
Caractéristiques des zones urbaines :

- (i) [NO_x] élevée (> qq dizaines de ppb)
 - (ii) rapport COV/NO_x bas (< 4).
- ⇒ production de O₃ lente
⇒ maxima de O₃ généralement < 100 ppb

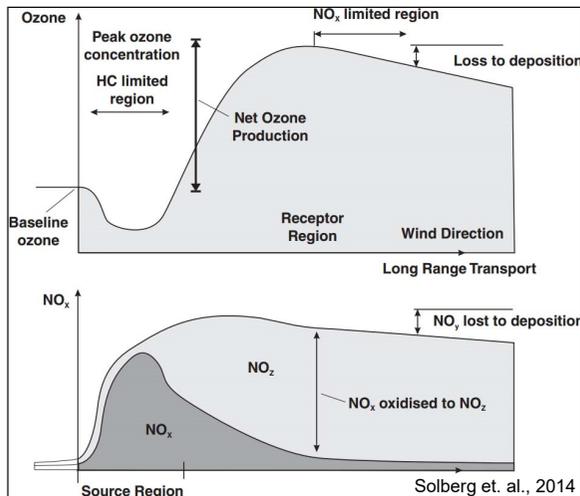
Lorsque l'on s'éloigne du centre urbain :

- (i) [NO_x] diminue rapidement ($\tau_{\text{NO}_x} < \text{qq heures}$, effets de dilution et absence de sources majeures de NO_x en zone rurale).
 - (ii) [COV] reste souvent élevée (temps de vie plus élevés que celui des NO_x, émissions de COV par les sources biogéniques). Le rapport COV/NO_x augmente rapidement dans le panache à mesure que l'on s'éloigne du centre urbain.
- ⇒ $d[\text{O}_3]/dt$ augmente.

Les maxima de concentration d'ozone ne sont donc généralement pas enregistrés en zone urbaine (de façon générale, à proximité des sources d'émission intenses de précurseurs), mais à plusieurs dizaines de kilomètres sous le vent des grandes agglomérations urbaines.



Schematic evolution of O₃ and NO_x in an urban plume



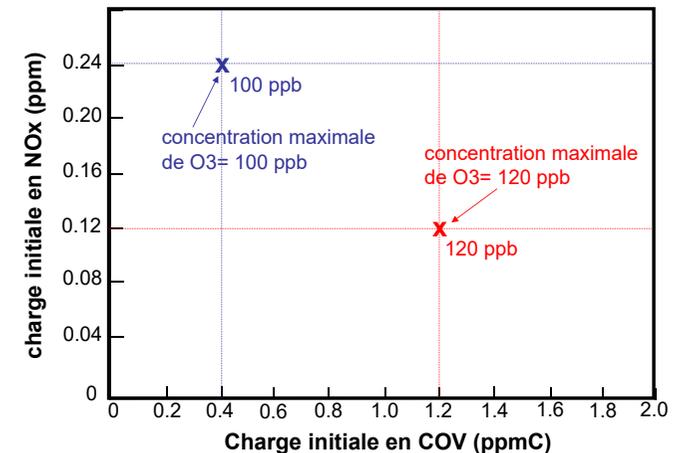
Schematic evolution of the ozone concentration profile and nitrogen species in an urban plume during a photo-oxidative pollution episode.

NO_y represents the sum of the concentrations of nitrogen species resulting from the oxidation of NO (e.g. NO, NO₂, HNO₂, HNO₃ ...). NO_z represents the NO_y-NO_x difference.

175

Diagrammes d'iso-concentration d'ozone (Isopleths)

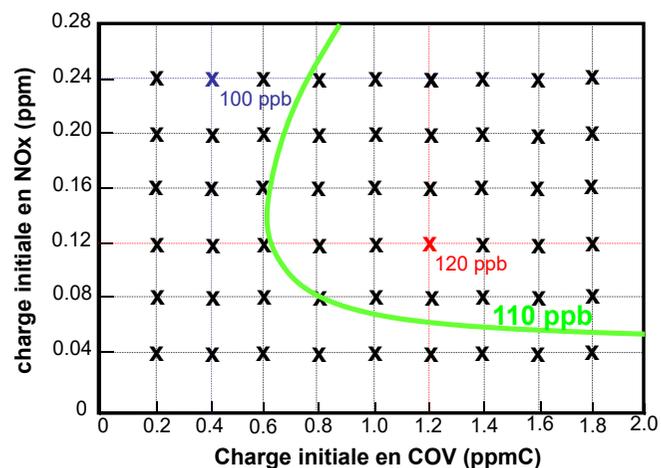
En matière de pollution photochimique, il convient de rechercher des stratégies optimisées visant à réduire les niveaux de concentration de O₃ par diminution des émissions de précurseurs (COV, NO_x). La méthode repose sur l'évaluation des concentrations journalières maximales d'ozone pour une zone déterminée en fonction de réductions appliquées aux émissions de COV et de NO_x sur l'ensemble du domaine considéré. Ces maxima d'ozone sont reportés dans un diagramme NO_x-COV.



176

Diagrammes d'iso-concentration d'ozone (Isopleths)

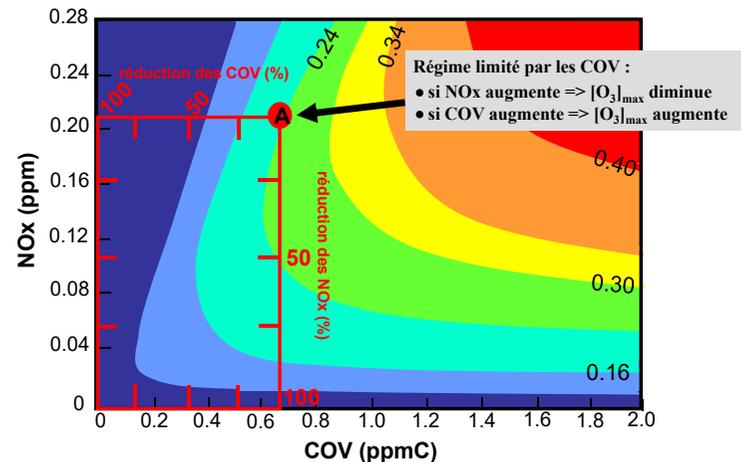
Les niveaux d'iso-concentrations identiques sont ensuite identifiés par interpolation.
Les diagrammes ainsi obtenus sont appelés diagramme « isopleth ».



177

Diagrammes d'iso-concentration d'ozone (Isopleths)

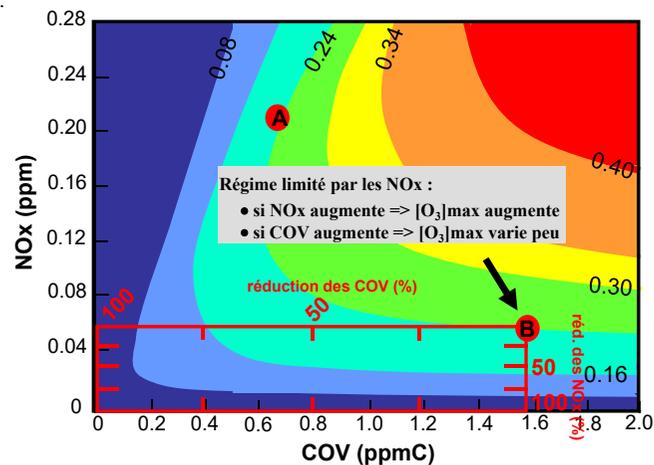
Pour des niveaux riches en NOx et pauvres en COV (domaine situé en haut à gauche du diagramme), une diminution des niveaux de NOx (à niveau constant en COV) induit une augmentation du maximum de concentration d'ozone. Ce régime est désigné comme « limité par les COV ».



178

Diagrammes d'iso-concentration d'ozone (Isopleths)

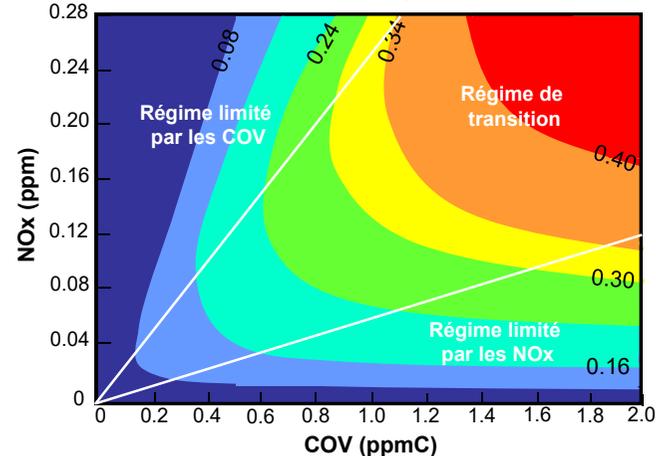
Pour des niveaux pauvres en NOx et riches en COV (domaine situé en bas à droite du diagramme), une diminution des NOx à COV constant induit une diminution du maximum d'ozone. Ce régime correspond au régime limité par les NOx. Il se caractérise également par une faible sensibilité du maximum d'ozone aux sources de COV.



179

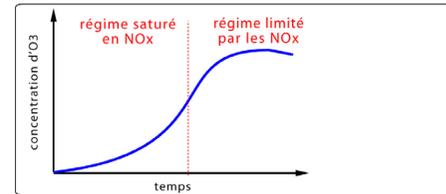
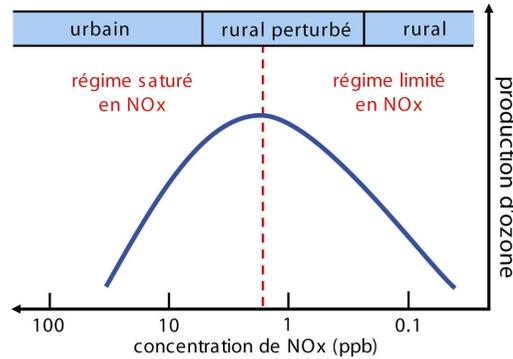
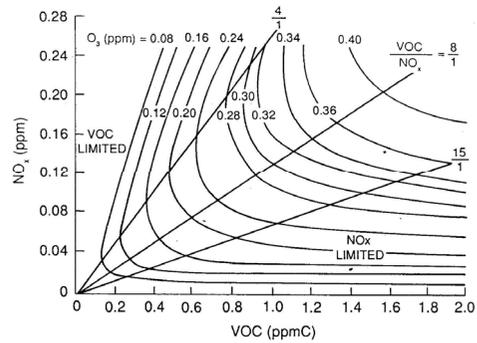
Diagrammes d'iso-concentration d'ozone (Isopleths)

La position d'une zone déterminée dans le système d'axe COV - NOx indique ainsi la stratégie à adopter pour réduire la pollution par l'ozone : réduction des émissions de COV et de NOx pour une zone située respectivement dans le régime limité par les COV et le régime limité par les NOx, réduction simultanée des émissions de COV et de NOx pour une zone située dans le régime de transition.



180

Signification des régimes chimiques dans le contexte des isopleth

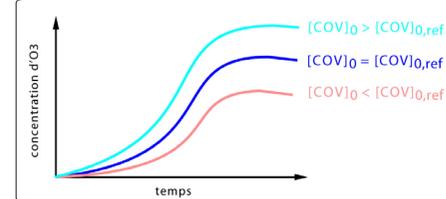
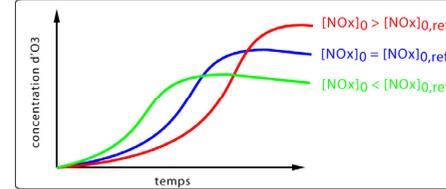


Profil d'ozone en photoréacteur

Pour ce système, le profil d'ozone est de type sigmoïde. Au point d'inflexion : $d[O_3]/dt$ est maximum. Ce point délimite donc le régime saturé en NOx du régime limité en NOx.

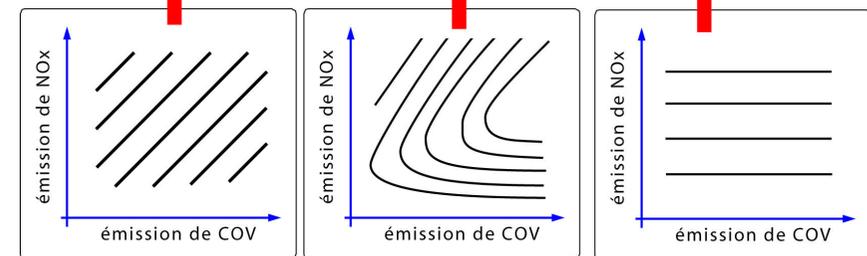
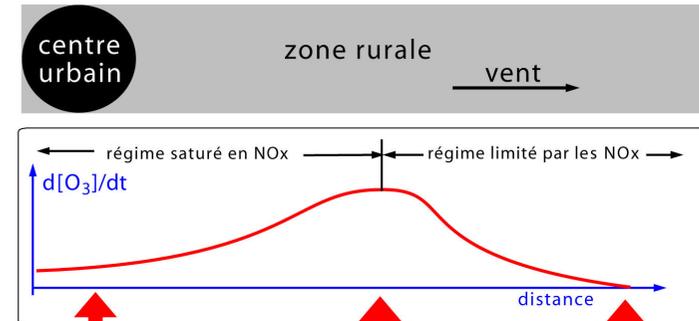
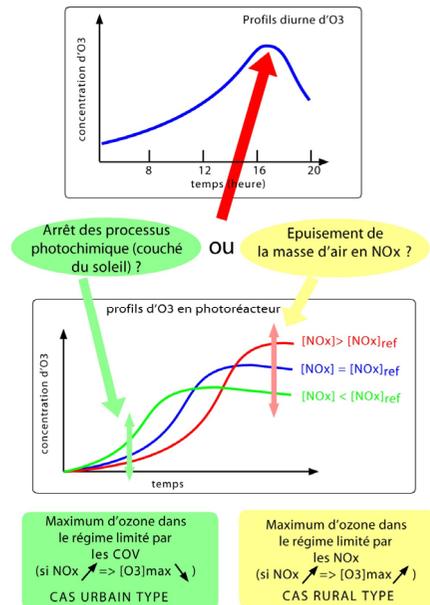
On note que :

- Une augmentation de la charge initiale en précurseurs (aussi bien des NOx que des COV) induit une augmentation de la quantité maximale d'ozone produite
- Le temps requis pour atteindre le maximum de concentration augmente avec la charge initiale en NOx ; ce temps n'est que peu affecté par l'augmentation des concentrations initiales de COV.
- Dans le régime saturé en NOx, la vitesse de production d'ozone croît avec l'augmentation du rapport COV/NOx, conformément aux interprétations faites précédemment pour ce type de régime.



$[O_3]_{max}$ peut avoir deux origines distinctes :

- arrêt de la production d'ozone provoqué par l'absence de NOx en quantité suffisante dans le milieu réactionnel. Le maintien d'une irradiation est sans conséquence sur $[O_3]_{max}$. $[O_3]_{max}$ est fortement influencée par l'apport initial de NOx. Au sens « isopleth », cette situation correspond au régime *limité par les NOx*. Elle est caractéristique des zones rurales situées sous le vent des agglomérations urbaines
- arrêt de l'irradiation (tombée du jour, forte couverture nuageuse). Le milieu reste riche en précurseurs ; il produirait O_3 si l'irradiation était maintenue. Cette situation est typique des zones urbaines ($[NOx]$ élevées imposent une longue période d'irradiation avant d'atteindre le maximum provoqué par une limitation en NOx). Au sens « isopleth », cette situation correspond au régime *limité par les COV*. Un apport de NOx induit une diminution de la concentration maximale d'ozone.



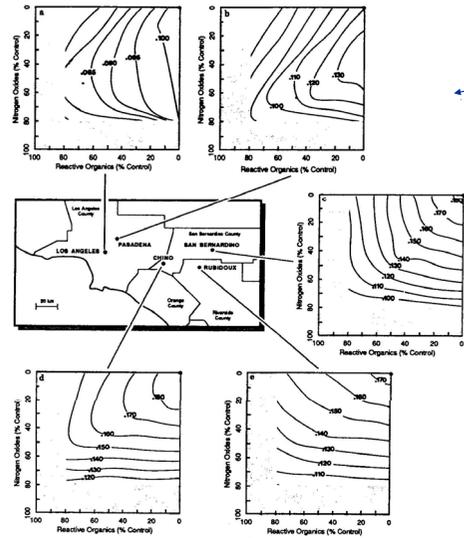
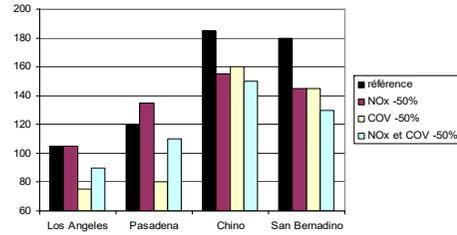


FIGURE 11-2. Ozone isopleths for locations within the Los Angeles air basin from an airshed model for spatially uniform reductions of VOC and NO_x . Source: Milford et al., 1989.

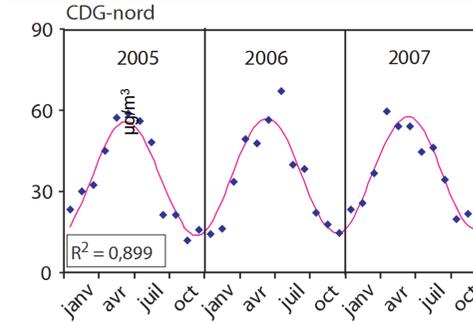
Isopleth simulé sur le bassin de Los Angeles

Impact de différents scénarios de réduction des émissions sur $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ d'après les isopleth simulés

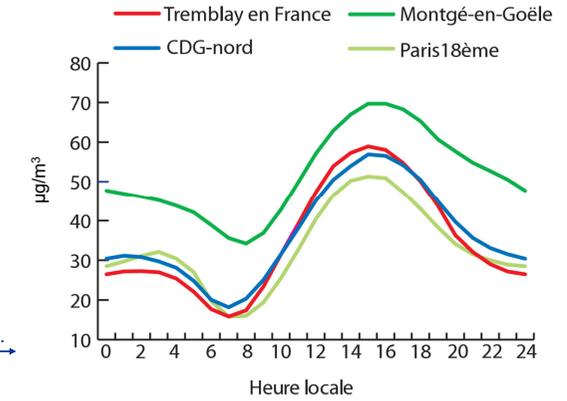


185

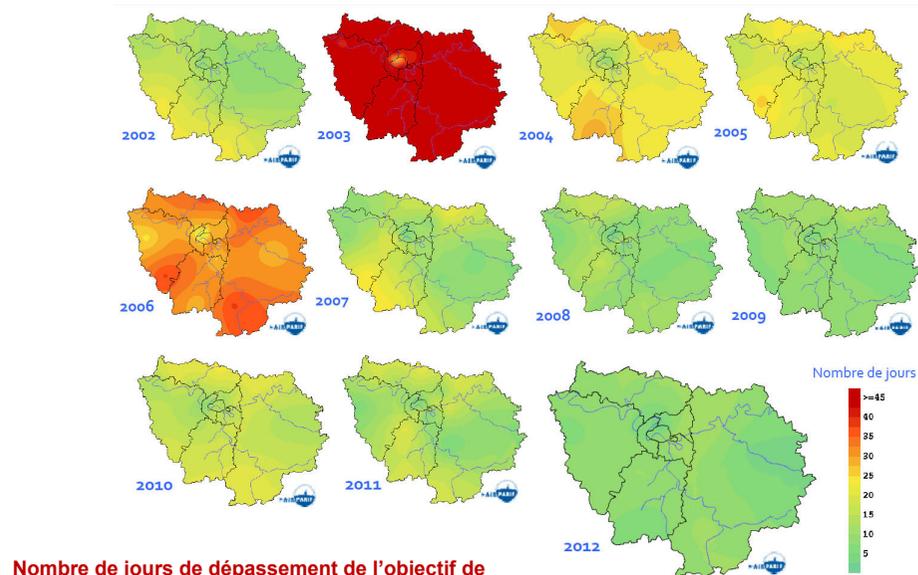
Variabilité saisonnière et journalière



Évolution de l'ozone entre 2005 et 2007 sur CDG-nord. Les points représentent les moyennes mensuelles observées sur les différents sites. La courbe représente l'évolution ajustée sur un profil sinusoïdal.



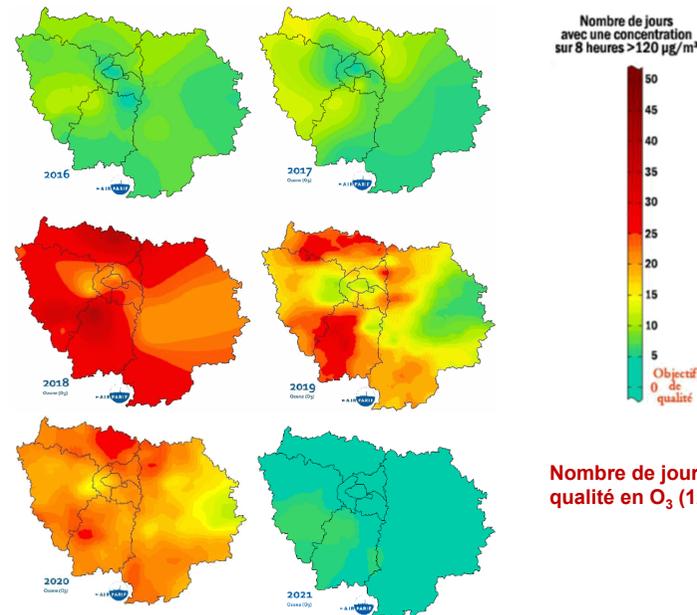
Concentrations moyennes horaires observées pour l'année 2007 pour 4 stations de la région parisienne.



Nombre de jours de dépassement de l'objectif de qualité en O_3 ($120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sur 8h) en Ile-de-France.

Source : Airparif

187



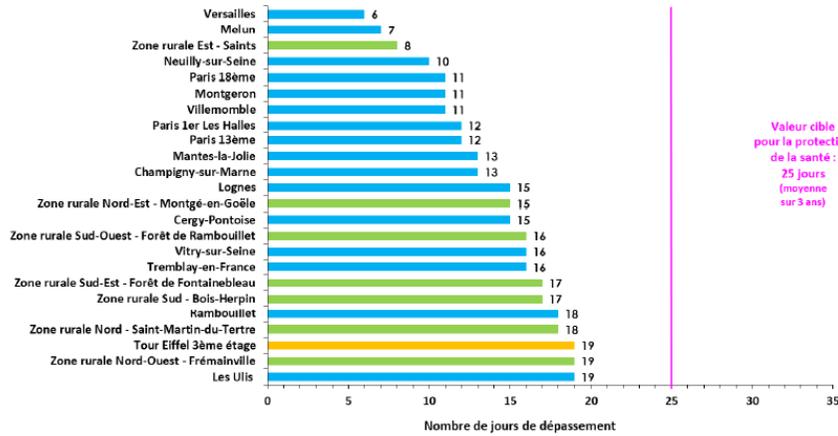
Nombre de jours de dépassement de l'objectif de qualité en O_3 ($120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sur 8h) en Ile-de-France.

Source : Airparif

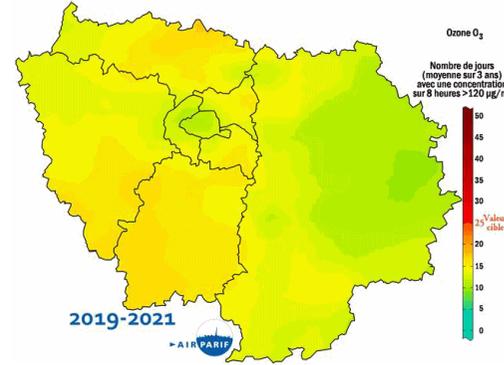
188

Nombre de jours de dépassement de la valeur cible en O₃ pour la protection de la santé sur la période 2019-2021 (valeur cible = 120 µg/m³ en moyenne sur 8 heures, à ne pas dépasser plus de 25 jours par an en moyenne sur 3 ans)

■ stations urbaines et périurbaines ■ stations rurales régionales ■ station d'observation



Source : Airparif

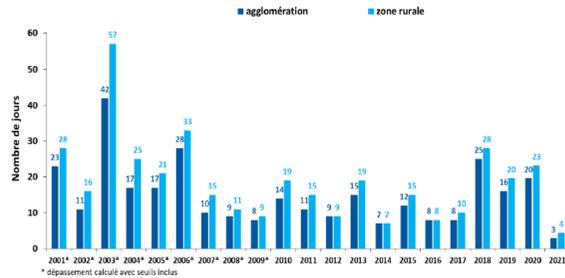


Situation par rapport à la valeur cible en O₃ pour la santé (seuil de 120 µg/m³ sur 8 heures) pour la période 2019-2021

Source : Airparif

Situation en 2021 par rapport à l'objectif de qualité en O₃ pour la protection de la végétation (AOT40)

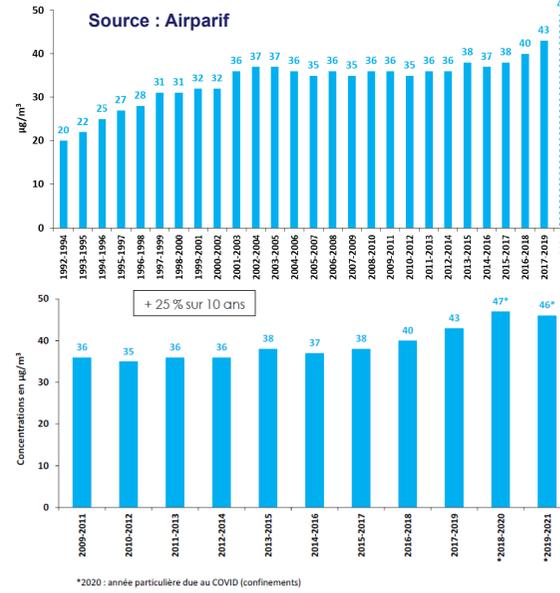
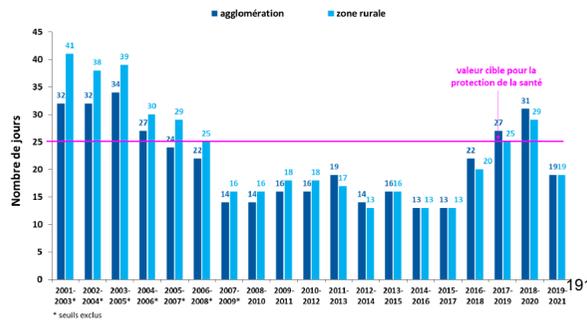
AOT = accumulation over threshold (80 µg/m³, relevé entre 9h et 21h, du 01/05 au 31/07)



Nombre moyen de jours de dépassement de l'objectif de qualité en O₃ (seuil de 120 µg/m³ sur 8 heures) en Ile-de-France

Source : Airparif

Nombre de jours de dépassement du seuil de 120 µg/m³ sur 8 heures en O₃ pour la station de mesure la plus forte en IdF.



Evolution, à échantillon constant de trois stations urbaines de fond, de la concentration moyenne sur 3 ans en O₃ dans l'agglomération parisienne

*2020 : année particulière due au COVID (confinements)

En conclusion ...

- **Pour les polluants primaires (NO_x, SO₂, ...)** :

- La concentration est directement proportionnelle à l'intensité des émissions
- Les stratégies de réduction des émissions à l'échelle locale ont un effet direct sur la qualité de l'air

- **Pour les polluants secondaires - Ozone :**

- Pas de relations directes simples entre émissions de précurseurs (COV, NO_x) et les concentrations d'ozone
- Les stratégies de réduction des émissions aux échelles locales ont un impact "limité" sur l'ozone
- Les stratégies à développer "dépasse" en partie l'échelle locale