

**MODELISATION DE L'OXYGENE MOLECULAIRE,
DE L'OXYGENE ATOMIQUE ET DE L'OZONE
DANS UNE ATMOSPHERE NEUTRE ET IONISEE.**

**Participation à la formation des premiers gradients électroniques
rencontrés dans l'atmosphère.**

M. AYACHI

Université de Caen Basse-Normandie - IUT d'Alençon
Département Génie Mécanique et Productique
Campus universitaire de Montfoulon
F-61250 Damigny
mél : mayachi@iutalencon.unicaen.fr

Résumé.

Au dessus de la stratosphère, l'absorption directe du rayonnement solaire ultraviolet diminue à cause de la présence de l'ozone au dessous. Dans la stratosphère où la chimie de l'ozone est étudiée, les principes de base de la photochimie de ce constituant atmosphérique sont passés en revue. Au dessus de 80 km d'altitude l'absorption de l'énergie solaire dans l'atmosphère terrestre devient importante pour deux raisons : d'abord la photoionisation par les rayons X à basse altitude, puis la photodissociation par le domaine spectral appartenant au Continuum de Schumann Runge de O₂. Les principes de la photodissociation de l'oxygène moléculaire et de l'oxygène atomique sont ici examinés en détail dans la région concernée afin d'aboutir à des expressions analytiques des concentrations des constituants étudiés.

1. Introduction.

On se propose ici de passer en revue les différents processus de production et de perte de l'oxygène moléculaire, de l'ozone et de l'oxygène atomique. L'étude aéromonique des différentes équations chimiques et photo-chimiques intervenant de façon significatives dans la chimie de ces composés conduisent à la formulation des concentrations des trois espèces étudiées. Les équations examinées ici sont caractérisées essentiellement par les vitesses des réactions élémentaires (coefficients des réactions) où les concentrations sont exprimées en molécules par centimètre cube. Nous verrons que les concentrations $n(O_2)$, $n(O_3)$ et $n(O)$ ne sont pas toujours indépendantes mais intimement liées à l'image même des réactions de recombinaisons entre les composés atmosphériques étudiés. Enfin, nous consacrons un paragraphe au bilan général de l'ozone atmosphérique. On trouvera ici l'occasion de citer les différentes réactions chimiques se produisant à différentes altitudes de l'atmosphère moyenne et qui ont presque toutes comme aboutissement la destruction de l'ozone. A la fin de cet article on donnera la nomenclature de la structure verticale de l'atmosphère neutre et ionisée afin d'éclairer le lecteur non spécialiste.

2. L'oxygène moléculaire dans l'atmosphère neutre et ionisée.

2.1. L'oxygène dans l'atmosphère.

L'atmosphère moyenne est caractérisée par la présence de gaz tels que N_2 , O_2 , Ar, CO_2 qui constituent les principaux constituants dans les proportions suivantes : N_2 : $(78,084 \pm 0,004)\%$; O_2 : $(20,946 \pm 0,06)\%$; Ar : $9,34 \cdot 10^{-1}\%$; CO_2 : $3,14 \cdot 10^{-2}\%$... Dans toute l'homosphère ($z < 100$ km), la masse molaire moléculaire moyenne de l'air est $M = 28,966$ g/mol., cette masse n'est pas très différente de celle de l'azote (28 g/mol.). Le fait que M soit constant dans l'atmosphère moyenne est dû au fait que dans cette région, la diffusion affecte beaucoup moins les constituants majoritaires que ne le fait le phénomène de turbulence.

Le nombre de molécules par cm^3 au sol (nombre de Loschmidt) est :

$$n_0 = (P_0 \cdot N \cdot V / R \cdot T_0) = 2,687 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3} \quad (1)$$

où R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), N le nombre d'Avogadro ($N = 6,022 \cdot 10^{23} / \text{mol}$), P_0 et T_0 sont respectivement la pression et la température au sol ($P_0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $T_0 = 273 \text{ K}$) et $V = 10^{-6} \text{ m}^3$.

Le nombre total de molécules contenu dans une colonne de l'atmosphère de section efficace unité est donné par :

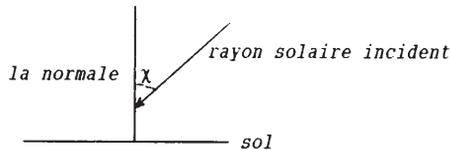
$$N_{\text{tot}} = P_0 / m \cdot g = 2,15 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-2} \quad (2)$$

où m est la masse moyenne d'une molécule d'air ($m = M/N = 4,81 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$) et g l'accélération de la pesanteur. En considérant une atmosphère obéissant à une loi barométrique ($n(z) = n_0 \cdot e^{-z/H}$), cette grandeur peut être calculée également de la façon suivante :

$$N_{\text{tot}} = \int_0^{\infty} n(z) \cdot dz = \int_0^{\infty} n_0 \cdot e^{-z/H} \cdot dz = n_0 \cdot H = 2,15 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-2} \quad (3)$$

où H (km) est la hauteur standard atmosphérique ($H = k \cdot T / m \cdot g$: T (K), la température absolue, $k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$, la constante de Boltzmann, m (g) la masse moléculaire moyenne de l'air, g (ms^{-2}) l'accélération de la pesanteur) et z (km) l'altitude. Compte tenu de la composition de l'atmosphère, on trouve au niveau du sol, $N(\text{O}_2) = 4,51 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-2}$ et $N(\text{N}_2) = 1,68 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-2}$.

La concentration de O_2 intégrée entre l'altitude z considérée et le sommet de l'atmosphère dans la direction du soleil est donnée par :



$$N(\text{O}_2) = \sec \chi \cdot \int_z^{\infty} n(\text{O}_2) \cdot dz \quad (4)$$

où χ est l'angle solaire zénithal, ($\sec \chi = 1/\cos \chi$) et $n(\text{O}_2)$ est la concentration de O_2 . La grandeur $N(\text{O}_2)$ qui s'exprime en molécules par cm^2 , représente le nombre de molécules contenu dans une colonne de base égale à une section efficace unité (voir définition ci-dessous) située au dessus de l'altitude z et allant à l'infini. Pour une distribution verticale barométrique, l'expression précédente devient après intégration :

$$N(\text{O}_2) = n_0(\text{O}_2) \cdot H \cdot \sec \chi \cdot e^{-z/H} \quad (5)$$

À l'aide de cette relation $N(\text{O}_2)$ peut être calculée à toute altitude et pour une position du soleil repérée par l'angle solaire zénithal χ . Ainsi, pour un soleil au zénith (à midi, $\chi=0$), la relation précédente donne $N(\text{O}_2) = 4,51 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-2}$ au sol, cette valeur est identique à celle obtenue ci-dessus par la relation (3).

2.2. Photoabsorption par l'oxygène moléculaire : section efficace.

Au fur et à mesure de leur pénétration dans l'atmosphère, les photons solaires entrent en collision avec les molécules atmosphériques et sont progressivement absorbés. La probabilité d'absorption par une molécule dépend à la fois de la nature de cette molécule et de la longueur d'onde caractéristique de la radiation incidente. On définit ainsi une section efficace d'absorption $\sigma_a(\lambda)$ variable avec la longueur d'onde λ . Cette grandeur est exprimée ici en cm^2 et est indépendante de la concentration de l'espèce chimique considérée.

La figure 1 donne la distribution spectrale de la section efficace d'absorption de l'oxygène moléculaire. Dans le spectre de longueurs d'onde $\lambda < 1370 \text{ \AA}$, on observe un certain nombre de bandes diffuses avec une série de "fenêtres" permettant à une partie du rayonnement électromagnétique de pénétrer profondément dans l'atmosphère. La raie de l'hydrogène Lyman α à $1215,7 \text{ \AA}$, se trouve (par hasard) exactement dans l'une de ces fenêtres qui constitue une faible absorption du rayonnement solaire par O_2 , sa section efficace d'absorption par O_2 est $\sigma_a(O_2, \text{Lym}\alpha) = 1 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$. De ce fait, la radiation H-Lyman α pénètre jusque dans la mésosphère (région de l'atmosphère comprise entre 55 et 85 km d'altitude) pour venir ioniser le monoxyde d'azote NO pour produire l'ion NO^+ qui constitue l'ion positif majoritaire dans cette région de l'atmosphère moyenne. L'ionisation du constituant minoritaire atmosphérique NO est à la base de la formation de la plus basse partie de l'atmosphère ionisée : la région D de l'ionosphère située entre 60 et 90 km d'altitude, (Ayachi, 1991 et Nicolet, 1945).

Il est à remarquer que la raie solaire de l'hydrogène Lyman β à $1025,7 \text{ \AA}$ se trouve également dans ce domaine spectral. Cette radiation est absorbée dans la thermosphère (85-140 km) où elle ionise O_2 et participe ainsi à la formation de la région E de l'ionosphère (région de l'atmosphère ionisée située entre 90 et 120 km d'altitude). La section efficace d'absorption de la raie H-Lyman β par l'oxygène moléculaire est $\sigma_a(O_2, \text{Lym}\beta) = 1,6 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. A titre d'exemple, on donne la section efficace d'absorption de la raie C(III) : $\sigma_a(O_2, \text{C(III)}) = 4 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ (Banks et Kockarts, 1977).

Si le rayonnement solaire est absorbé dans l'atmosphère terrestre, c'est parce que celle-ci n'est pas équitransparente à tous les domaines des longueurs d'ondes. Cette absorption est directement liée à la composition chimique des couches atmosphériques situées à des altitudes différentes. L'étude des réactions chimiques et photochimiques se produisant dans l'atmosphère est intimement liée à la distribution spectrale du rayonnement électromagnétique. Il est donc nécessaire de faire une distinction entre les différents domaines spectraux agissant chacun sur un constituant atmosphérique donné à une altitude bien définie.

L'oxygène moléculaire absorbe le rayonnement solaire UV situé dans des domaines spectraux différents caractérisé chacun par une gamme de longueurs d'onde propre. Ces rayonnements sont absorbés dans des régions de l'atmosphère bien précises. L'effet photodissociatif résultat de l'action de ce rayonnement sur l'oxygène conduit à la formation des atomes O dans des états électroniques diverses. On donne les domaines spectraux suivants (Ayachi, 1990, BUP) :

- Continuum de Schumann-Runge (1000-1750 \AA) absorbé dans la thermosphère,
- Bandes de Schumann-Runge (1750-2000 \AA) absorbés dans la mésosphère,
- Continuum de Herzberg (2000-2420 \AA) absorbé dans la stratosphère.

L'oxygène O_2 absorbe également la radiation solaire dans le Lyman Continuum (910-796 \AA), les radiations UV ($\lambda < 275 \text{ \AA}$) et les radiations situées entre 275 et 796 \AA .

2.3. Photoionisation de l'oxygène moléculaire.

L'oxygène moléculaire est ionisé dans la haute mésosphère et la basse thermosphère où il participe à la formation de l'ionosphère (région E entre 90 et 120 km et F₁ entre 120 et 140 km d'altitude). La réaction type de photoionisation de la molécule d'oxygène est : $O_2 + h\nu \rightarrow O_2^+ + e$, qui a pour effet de produire un nombre important d'électrons dans la haute atmosphère qui reste caractérisée par la présence d'ions positifs moléculaires. Ainsi l'ion O_2^+ est considéré comme un ion positif abondant dans la thermosphère. Les rayonnements responsables de cette ionisation sont :

- Les rayons X mous ($31 < \lambda < 100 \text{ \AA}$),
- La raie Ly β ($\lambda = 1025,7 \text{ \AA}$),
- La raie C(III) ($\lambda = 977 \text{ \AA}$),
- Le rayonnement UV dans le Continuum ($\lambda < 910 \text{ \AA}$).

A chacune de ces radiations correspond un coefficient de photoionisation (qui est l'inverse d'un temps, sa connaissance nous permet de calculer la durée de vie relative à l'action du rayonnement solaire UV sur l'oxygène). De cette façon, nous pouvons savoir si une espèce chimique peut être plutôt photodissociée ou photoionisée par le rayonnement solaire :

Domaine spectral (Å)	Coefficient d'ionisation de O_2 (s^{-1})
Ly β (1025,7)	$(5,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-9}$
C(III) 977	$(1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-8}$
910-976	$(5,7 \pm 2,0) \cdot 10^{-8}$
976-932	$(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$
732-665	$(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$
665-375	$(2,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$
375-275	$(2,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-7}$
275-150	$(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$
150-80	$(9,0 \pm 5,0) \cdot 10^{-8}$
Total	$(7,0 \pm 3,0) \cdot 10^{-7}$

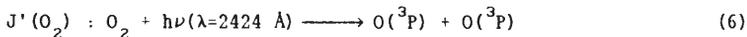
Les sections efficaces d'ionisation de l'oxygène moléculaire pour les deux principales radiations solaires sont : $\sigma_i(O_2, Ly\beta) = 1.10 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ et $\sigma_i(O_2, C(III)) = 2,5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$, ces valeurs sont relativement importantes par rapport à ce qui est rencontré habituellement.

2.4. Photodissociation de l'oxygène moléculaire.

2.4.1. Réactions de photodissociation.

La photodissociation de l'oxygène moléculaire conduit à la formation des atomes d'oxygène dans différents états électroniques (figure 2).

C'est le physicien anglais Chapman (1931) qui a étudié la photodissociation de l'oxygène moléculaire par le rayonnement UV de longueurs d'onde inférieures à 2424 Å. La première énergie de dissociation de O_2 est de 5,11 eV ($\lambda = 2424 \text{ \AA}$). Cette photodissociation se fait suivant la réaction:



où $J'(s^{-1})$ est le coefficient de photodissociation associé à cette réaction.

La connaissance des coefficients d'ionisation et de photodissociation permettent de calculer la durée de vie relative à chaque type de réaction photochimique et d'en déduire l'effet du rayonnement solaire sur le composé étudié.

Le rayonnement solaire responsable de la réaction précédente pénètre très profondément dans l'atmosphère pour produire des atomes d'oxygène au niveau de la stratosphère. Les atomes d'oxygène ainsi produits jouent un rôle de régénération de la molécule O_2 par une réaction à collision triple où M peut être aussi bien O_2 , N_2 ou les deux à la fois :



ou bien par une collision à deux corps :



Dans la thermosphère cette dernière réaction est négligeable par rapport à celle à trois corps. L'oxygène moléculaire peut réagir aussi avec l'oxygène atomique pour former l'ozone suivant la réaction :



Cette réaction joue un rôle important là où la concentration de O_2 est importante, c'est à dire dans la stratosphère et dans la mésosphère. L'ozone ainsi produit se recombine à son tour avec l'oxygène atomique pour former O_2 :



Il est clair que cette réaction constitue un processus de destruction de l'ozone non apparié dans la région où l'oxygène atomique est abondant.

Les coefficients relatifs aux réactions précédentes sont :

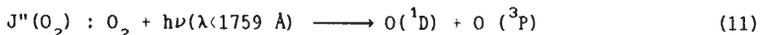
$$a = 9,9 \cdot 10^{-34} \cdot e^{470/T} \quad (cm^6/s), \text{ Campbell et Gray (1973)}$$

$$c = 1,1 \cdot 10^{-34} \cdot e^{510/T} \quad (cm^6/s), \text{ Huie et al. (1972)}$$

$$d = 1,9 \cdot 10^{-11} \cdot e^{-2300/T} \quad (cm^3/s), \text{ Hampson et al. (1973)}.$$

Ces coefficients correspondent à des vitesses des réactions élémentaires se produisant dans l'atmosphère.

L'oxygène moléculaire peut également être dissocié dans la partie supérieure de l'atmosphère moyenne par le rayonnement appartenant au Continuum de Schumann-Runge ($\lambda < 1759 \text{ \AA}$) suivant la réaction :



2.4.2. Quelques valeurs du coefficient de photodissociation.

La valeur du coefficient de photodissociation dépend évidemment du domaine spectral étudié, donc de l'altitude à laquelle ce rayonnement est absorbé. La figure 3 montre les variations avec l'altitude du coefficient de photodissociation relatif à l'oxygène moléculaire pour différents domaines spectraux absorbés au niveau de l'atmosphère moyenne (Ayachi, 1993).

* Continuum de Herzberg (CH : 2000-2400 Å) :

Ce rayonnement est absorbé par l'oxygène moléculaire dans la stratosphère où il produit son effet maximum. Dans la mésosphère et au dessus, la contribution à la photodissociation de O_2 par ce domaine spectral est constante. Le coefficient de photodissociation associé à ce domaine spectral est : $J(O_2, CH) = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$.

* Bandes de Schumann-Runge (BSR : 1000-1750 Å) :

Le rayonnement compris dans ce domaine spectral est presque totalement absorbé par O_2 dans la mésosphère et la stratosphère supérieure. Dans l'atmosphère moyenne, l'oxygène moléculaire est prédissozié pour produire les atomes d'oxygène dans l'état (3P). Comme le montre la figure 3, $J(O_2, BSR)$ est très variable avec l'altitude (à l'image de l'absorption par l'atmosphère du rayonnement 1000-1750 Å). Dans les BSR, Nicolet (1981) a établi les expressions suivantes du coefficient de photodissociation de O_2 :

- si $N(O_2) < 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$, on a :

$$J(O_2, BSR) = 10^{-7} \cdot \exp[-6,3 \cdot 10^{-11} \cdot N(O_2)^{0,546}] \quad (12)$$

Ce cas correspond en général aux altitudes élevées, en effet, la relation (5) conduit à une altitude supérieure à 102 km.

- si $N(O_2) \geq 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$, on a :

$$J(O_2, BSR) = 3,8 \cdot 10^7 \cdot N(O_2)^{-0,8} \quad (13)$$

* Continuum de Schumann-Runge (CSR : 1000-1700 Å) :

Etant donnée sa pénétration dans l'atmosphère, le CSR intervient d'une façon significative essentiellement au niveau de la thermosphère où il dissocie O_2 avec un coefficient $J(O_2, CSR) = 2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (Ackerman, 1971).

* Raie solaire de l'hydrogène Lyman α (1215,7 Å) :

Dans le domaine spectral de longueurs d'onde inférieure à 1300 Å, la contribution la plus importante au point de vue photodissociation de l'oxygène moléculaire a pour source la raie solaire H-Lym α avec un coefficient $J(O_2, \text{Lym } \alpha) = 3 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$. Ce coefficient, tout comme l'énergie

radiative de la raie H-Lym α , varie avec l'activité solaire. D'autres expressions de ce coefficient sont données par Nicolet et Peetermans, 1972. Les expressions suivantes sont données par Carver et al., 1977 :

- si $N(O_2) < 10^{19} \text{ cm}^{-2}$, on a :

$$J(O_2, \text{Lym } \alpha) = \Phi_{\infty} \cdot 10^{-20} \cdot \exp[-10^{-20} \cdot N(O_2)] \quad (14)$$

- si $N(O_2) > 10^{19} \text{ cm}^{-2}$, on a :

$$J(O_2, \text{Lym } \alpha) = \Phi_{\infty} \cdot 4,17 \cdot 10^{-19} \cdot N(O_2)^{0,083} \cdot \exp[4,17 \cdot 10^{-19} \cdot N(O_2)^{0,917}] \quad (15)$$

où Φ_{∞} est le flux de photons relatif à la raie solaire H-Lyman α au sommet de l'atmosphère, ce flux dépend de l'activité solaire et varie également en fonction de la période de la rotation du soleil sur lui même (période de 27 jours). De jour et en période de moyenne activité solaire, la valeur moyenne adoptée pour le flux de photons au sommet de l'atmosphère est de $3 \cdot 10^{11} \text{ ph/cm}^2/\text{s}$ ce qui correspond à une énergie de l'ordre de $5 \text{ erg/cm}^2/\text{s}$ (Vidal-Madjar, 1973).

En conclusion, la figure 3 montre que :

- Dans la stratosphère, c'est le Continuum de Herzberg qui contribue le plus à la photodissociation de l'oxygène moléculaire suivi du rayonnement appartenant aux Bandes de Schumann-Runge. Au dessus de 45 km, $J(O_2, \text{CH})$ est constant, sa valeur est de $1,3 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$, soit une durée de vie de l'ordre de 23,4 ans, ce qui se caractérise par une présence importante de l'oxygène moléculaire dans toute la stratosphère, soit une concentration de $4,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ au niveau de la stratopause.

- Dans la mésosphère, c'est le rayonnement appartenant aux Bandes de Schumann-Runge qui produit le maximum d'effet, la contribution de la raie H-Lym α reste secondaire, au dessus de 80 km d'altitude $J(O_2, \text{Lym } \alpha)$ est constant avec une valeur de $3 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$, soit une durée de vie de 10,6 ans. Dans toute la mésosphère l'oxygène moléculaire est moins abondant que plus bas dans la stratosphère. Sa concentration est de $3,6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ à 85 km d'altitude (mésopause).

- Dans la thermosphère, le principal processus de photodissociation de O_2 est dû à l'absorption par ce constituant dans le domaine spectral appartenant au Continuum de Schumann-Runge. En fait, ce phénomène domine au dessus de la mésopause (sommet de la mésosphère situé à l'altitude 85 km) où $J(O_2)$ vaut $2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, soit une durée de vie de seulement 5,8 heures. Il est clair que dans cette région la concentration de l'oxygène moléculaire est très faible, elle vaut $1,07 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ à 120 km d'altitude.

3. Le problème de l'ozone dans l'atmosphère.

3.1. Absorption et section efficace.

L'absorption du rayonnement solaire par l'ozone atmosphérique se fait graduellement en fonction de la longueur d'onde. On rencontre :

- Bandes de Hartley (2420-3100 Å) : ce domaine spectral est absorbé dans la stratosphère où il dissocie l'ozone pour produire des atomes d'oxygène.
- Bandes de Huggins (3100-4000 Å) : ce rayonnement pénètre jusque dans la troposphère. Son absorption par l'ozone conduit à la formation des atomes d'oxygène dans l'état métastable (3P).
- Bandes de Chappuis (4000-8500 Å) : ce rayonnement est responsable de la photodissociation de l'ozone dans la troposphère et jusqu'au niveau du sol.

L'étude de ces différents domaines spectraux montre que la principale absorption par l'ozone se situe dans les Bandes de Hartley. La figure 4 donne l'évolution de la section efficace d'absorption dans le domaine spectral précédent. Cette figure montre que $\sigma_a(O_3)$ passe par un maximum de l'ordre de 10^{-17} cm^2 pour une longueur d'onde d'environ 2550 Å. Dès que la longueur d'onde devient supérieure à 3000 Å, c'est l'absorption par les Bandes de Huggins qui domine puisque l'intensité des radiations appartenant aux Bandes de Hartley deviennent de plus en plus faibles. L'absorption dans la région atmosphérique concernée est en réalité fonction de la température.

La figure 5 montre la variation de la section efficace d'absorption de l'ozone dans le domaine du visible (Bandes de Chappuis) au niveau de la stratosphère. $\sigma_a(O_3)$ passe par un maximum de l'ordre de $5 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$ autour de 5700 Å. On remarque que ce maximum ne correspond pas au maximum de l'éclairement solaire (4700 Å). La figure 6 donne l'évolution de $\sigma_a(O_3)$ pour le rayonnement compris entre 1200 et 1700 Å. Dans ce domaine spectral se trouve la raie solaire H-Lym α dont la valeur de la section efficace d'absorption est $\sigma_a(O_3, \text{Lym } \alpha) = 2,25 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$. Cette valeur est bien supérieure à $\sigma_a(O_2, \text{Lym } \alpha)$ qui est $1 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$.

3.2. Ionisation de l'ozone.

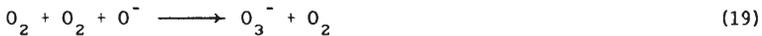
Le seuil d'ionisation de l'ozone atmosphérique correspond à la longueur d'onde $\lambda=969 \text{ Å}$ soit une énergie de 12,8 eV. Compte-tenu du seuil d'ionisation de l'ozone et de la région d'absorption du rayonnement responsable de ce phénomène, il ne faut pas s'attendre à une photoionisation directe de O_3 . Cependant on peut rencontrer dans l'atmosphère des ions négatifs O_3^- dont la provenance est soit un échange de charge entre O_3 et O^- :



ou encore entre O_3 et O_2^- :

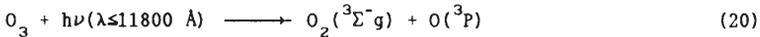


soit par les réactions suivantes :

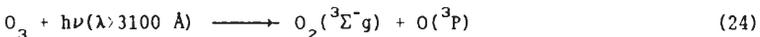
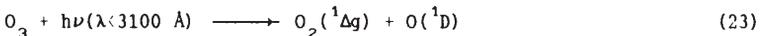
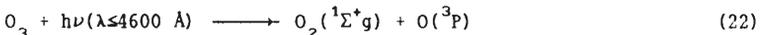
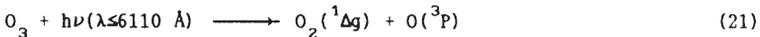


3.3. Photodissociation de l'ozone :

La photodissociation de l'ozone est possible jusqu'à des longueurs d'onde de 1,18 μm . Cette photodissociation peut se faire à toute altitude comprise entre la stratosphère inférieure et le sol. La principale action dissociative de O_3 se fait par le rayonnement solaire appartenant aux Bandes de Chappuis au niveau de la stratosphère inférieure et de la troposphère. Comme le montre la figure 5, la section efficace d'absorption par l'ozone passe par un maximum vers 5700 Å. Les réactions de photodissociation sont :



L'oxygène moléculaire et atomique ainsi produits sont dans leurs états normaux. Dans les Bandes de Chappuis, la photodissociation se fait avec une prédissociation par les réactions :



les valeurs du coefficient de photodissociation sont données par Inn and Tanaka, 1953 et Griggs, 1968 :

$$J(O_3, 4050-8500 \text{ \AA}) = 3,12 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad (25)$$

$$J(O_3, 3100-3600 \text{ \AA}) = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad (26)$$

$$J(O_3, 970-3100 \text{ \AA}) = 9,63 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (27)$$

Le coefficient de photodissociation calculé pour la totalité du spectre aux confins de l'atmosphère est $J_{\infty}(O_3) = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, une molécule d'ozone ne subsiste dans cette région que 100 s avant d'être photodissociée par le rayonnement solaire UV pour produire à la fois de l'oxygène atomique et moléculaire. La figure 7 donne la variation avec l'altitude du coefficient de photodissociation de l'ozone. Cette figure est donnée pour les différents domaines spectraux intervenant dans la photodissociation de

O_3 . La figure 7 montre que les contributions des Bandes de Chappuis et de Huggins sont relativement constantes avec l'altitude. Jusqu'à environ 25 km, c'est le domaine des Bandes de Chappuis qui domine, au dessus de 30 km le spectre de Hartley joue le rôle majeur dans la photodissociation de la molécule d'ozone. La variation du coefficient total fait apparaître une valeur constante ($5.10^{-3} s^{-1}$) au dessous de 30 km d'altitude à cause de l'invariance des deux sources dominantes dans cette région (Bandes de Chappuis et Bandes de Huggins). Cette valeur augmente au dessus grâce à l'intervention efficace du rayonnement solaire appartenant aux bandes de Hartley, cette situation dure jusqu'au niveau de la stratopause, au dessus la valeur du coefficient de photodissociation se stabilise pour atteindre sa valeur limite $J_{\infty}(O_3) = 1.10^{-2} s^{-1}$. (Cette valeur est calculée pour l'ensemble du spectre de longueurs d'onde supérieures à 2300 Å pour une section efficace d'absorption dans les Bandes de Hartley supérieure à $5.10^{-16} cm^2$). Au dessus de la stratopause, la durée de vie de l'ozone n'est que de 10 ms, ce qui fait que sa concentration ne peut être importante dans la mésosphère.

Puisque l'oxygène moléculaire commence à absorber à $\lambda < 2424$ Å et que l'ozone absorbe le rayonnement de $\lambda > 2300$ Å, la photodissociation de O_3 est presque indépendante de l'absorption du rayonnement solaire par O_2 . En aéronomie (physique et chimie de l'atmosphère), l'ozone joue un rôle important dans le bas de l'atmosphère (stratosphère et troposphère). En effet, celui-ci, en absorbant une partie du rayonnement ultraviolet solaire, ($\lambda < 2400$ Å) il limite sa pénétration et donc la photodissociation de l'oxygène moléculaire dans cette région. De ce fait, la production de l'oxygène atomique se trouve très limitée dans la très basse atmosphère.

3.4. Concentration de l'ozone.

a. Atmosphère d'oxygène pur.

Cette théorie a été élaborée par Chapman (1931). Elle est basée sur l'équilibre entre formation et destruction de l'ozone dans une atmosphère supposée statique où seul l'oxygène intervient. Cette atmosphère est dite atmosphère d'oxygène pur. La méthode consiste à écrire l'équation de continuité appliquée à une espèce chimique neutre telle que l'ozone. Dans cette équation, on suppose négligeable le terme de transport et les gradients horizontaux ($\delta/\delta x = \delta/\delta y = 0$), (Ayachi, 1990).

$$dn(X)/dt + \text{Perte} \longrightarrow \text{Production} \quad (28)$$

où $n(X)$ est la concentration de l'espèce X considérée. En appliquant cette équation respectivement à l'ozone, l'oxygène moléculaire et l'oxygène atomique, et compte-tenu des réactions chimiques et photochimiques (7, 9, 10 et les réactions de photodissociation de O_2 et O_3), on a :

$$\frac{dn(O_3)}{dt} + J(O_3) \cdot n(O_3) + d \cdot n(O) \cdot n(O_3) = c \cdot n(M) \cdot n(O_2) \cdot n(O) \quad (29)$$

$$\frac{dn(O_2)}{dt} + J(O_2) \cdot n(O_2) + c \cdot n(M) \cdot n(O_2) \cdot n(O) = a \cdot n(M) \cdot n^2(O) + 2 \cdot d \cdot n(O) \cdot n(O_3) + J(O_3) \cdot n(O_3) \quad (30)$$

$$\frac{dn(O)}{dt} + c \cdot n(M) \cdot n(O_2) \cdot n(O) + 2 \cdot a \cdot n^2(O) \cdot n(M) + d \cdot n(O) \cdot n(O_3) = 2 \cdot J(O_2) \cdot n(O_2) + J(O_3) \cdot n(O_3) \quad (31)$$

Nous remarquons que les trois équations différentielles précédentes ne sont pas indépendantes, elles sont reliées par la relation suivante :

$$3 \frac{dn(O_3)}{dt} + 2 \frac{dn(O_2)}{dt} + \frac{dn(O)}{dt} = 0 \quad (32)$$

Pour la suite, on supposons une atmosphère macroscopiquement stationnaire : $dn(X)/dt=0$, Ayachi (1990), les phénomènes de production et de perte du composé considéré sont dus uniquement à des effets locaux et donc gouvernés par les réactions chimiques locales. Dans ce cas la première équation différentielle conduit à :

$$n(O_3) = \frac{c \cdot n(M) \cdot n(O_2) \cdot n(O)}{J(O_3) + d \cdot n(O)} \quad (33)$$

Cette relation montre clairement que la concentration de l'ozone est liée aussi bien à la concentration de l'oxygène atomique qu'à celle de l'oxygène moléculaire, en effet, comme le montre les réactions chimiques et photochimiques, les productions et les pertes des trois espèces chimiques ne sont pas indépendantes.

Dans la stratosphère l'oxygène atomique est en équilibre photochimique car la constante de temps (durée de vie) associée à l'équation différentielle régissant cette espèce chimique est très faible au dessous de la mésosphère. Si de plus la recombinaison directe (7) est négligée, on a en écrivant que $dn(O)/dt = 0$:

$$n(O) = \frac{2 \cdot J(O_2) \cdot n(O_2) + J(O_3) \cdot n(O_3)}{c \cdot n(M) \cdot n(O_2) + d \cdot n(O_3)} \quad (34)$$

En reportant $n(O)$ donnée par (34) dans la somme des équations différentielles (29 + 31) et en négligeant la recombinaison directe (réaction 7), il vient :

$$\frac{dn(O_3)}{dt} + n^2(O_3) \cdot \frac{2 \cdot J(O_3) \cdot d}{c \cdot n(M) \cdot n(O_2)} = 2 \cdot J(O_2) \cdot n(O_2) \quad (35)$$

Cette équation suppose de plus que $n(O_3) \ll (c \cdot n(M) \cdot n(O_2))$, car dans toute la stratosphère l'ozone est beaucoup moins abondant que l'oxygène moléculaire. L'équation précédente a le mérite de mettre clairement en évidence les taux de production et de destruction de l'ozone pour une atmosphère d'oxygène pur. Ainsi, on remarque que le taux de production de la molécule O_3 est égal à deux fois le taux de perte par photodissociation de la molécule d'oxygène ; le taux de destruction de l'ozone est directement liée à sa photodissociation par le rayonnement ultraviolet solaire et à sa recombinaison avec l'oxygène atomique. Dans le cas où l'équilibre photochimique peut être adopté, la concentration de l'ozone est donnée par la relation :

$$n(O_3) = [(c/d) \cdot (J(O_2)/J(O_3)) \cdot n(M)]^{0.5} \cdot n(O_2) \quad (36)$$

Cette expression simplifiée n'est valable que dans la stratosphère supérieure.

b. Dans la mésosphère et la thermosphère.

Les données expérimentales montrent que la mésosphère éclairée par le soleil est caractérisée par une concentration de l'oxygène atomique plus élevée que celle de l'ozone. On retrouve cette caractéristique au niveau de la thermosphère. Durant un intervalle de temps suffisamment petit, la concentration de l'ozone varie peu entre la mésopause et le bas de la mésosphère.

+ Pendant le jour : Dans la mésosphère et la thermosphère, le coefficient de photodissociation $J(O_3)$ est compris entre 10^{-3} et 10^{-2} s^{-1} . L'ozone peut être considéré comme étant en équilibre photochimique, dans ce cas, l'équation différentielle (29) conduit à :

$$n(O_3) = \frac{c \cdot n(O) \cdot n(O_2) \cdot n(M)}{J(O_3) + d \cdot n(O)} \quad (37)$$

cette expression est identique à celle donnée en (33). Compte tenu des valeurs numériques des différents coefficients dans la mésosphère (pour $T=200 \text{ K}$, $J(O_3) \gg d \cdot n(O)$), la relation précédente peut s'écrire sous la forme suivante :

$$n(O_3) = \frac{c \cdot n(O) \cdot n(O_2) \cdot n(M)}{J(O_3)} \quad (38)$$

cette relation montre que la concentration de l'ozone est toujours intimement liée à celle de l'oxygène atomique pour une atmosphère ensoleillée.

+ La nuit : l'absence d'ensoleillement se traduit par $J(O_3) = 0$ et :

$$n(O_3)_N = \frac{c \cdot n(O_2) \cdot n(M)}{d} \quad (39)$$

Cette relation montre que la concentration de l'ozone est indépendante de celle de O durant la nuit. Le rapport $n(O_3)_N / n(O_3)_J = J(O_3)/d \cdot n(O)$ est donc proportionnel au coefficient de photodissociation de l'ozone et inversement proportionnel au taux de recombinaison entre O et O_3 . Comme dans la thermosphère $J(O_3)$ est de l'ordre de 10^{-2} s^{-1} , le rapport précédent vaut environ 500 dans cette région, ce qui montre que la concentration de l'ozone augmente considérablement à la tombée de la nuit. Cette augmentation se fait avec la disparition du rayonnement solaire responsable de la photodissociation de ce constituant.

c. Conclusions.

Les relations précédentes montrent que la concentration de l'ozone ne peut être obtenue par un modèle simple car elle est liée à celle de l'oxygène atomique qui n'est pas en équilibre photochimique au niveau de la mésosphère. Pour construire un modèle satisfaisant, il convient de faire intervenir les constituants mineurs de l'atmosphère. Ces constituants sont d'une part, les composés de l'hydrogène dans la mésosphère et la thermosphère, et d'autre part les composés de l'azote et du chlore dans la stratosphère.

Les observations faites sur l'ozone atmosphérique montrent que la concentration de ce constituant croît rapidement au dessus de la troposphère pour atteindre sa valeur maximale vers 25 Km d'altitude (couche d'ozone) puis diminue régulièrement au dessus. Dans toute la troposphère et la basse stratosphère, la concentration de l'ozone est plus importante que celle de l'oxygène atomique. Ces deux concentrations sont égales au niveau de la stratopause, au dessus $n(O) > n(O_3)$.

Comme le montre les observations, la concentration de l'ozone est sujette à des variations journalières aux moyennes et hautes latitudes, elle est d'autant plus importante que l'on s'approche des régions polaires pour atteindre sa valeur maximale entre 70 et 75° N à la fin du mois de mars. Le maximum de l'hémisphère nord est plus prononcé que celui de l'hémisphère sud qui se situe à une latitude inférieure à la précédente, il est observé à une période plus avancée de l'année. Ceci est le résultat de l'asymétrie due à la dynamique et à la circulation générale de la stratosphère. Il faut retenir que dans toute la mésosphère et la thermosphère, l'ozone est toujours en équilibre photochimique avec l'oxygène atomique et que $n(O)/n(O_3) > 1$. L'ozone atmosphérique est lié aux conditions dynamiques de l'atmosphère, sa formation est essentiellement localisée au dessus de 30 km d'altitude (dans les régions tropicales et équatoriales), sa présence plus haut et plus bas montre l'existence du phénomène de transport de ce composé. L'existence de l'ozone dans la troposphère et la basse stratosphère est due à la diffusion turbulente à petite échelle et à la circulation générale à grande échelle.

4. L'oxygène atomique.

4.1. Absorption par l'oxygène atomique.

Le rayonnement solaire est absorbé par l'oxygène atomique dans la haute thermosphère ($z > 110$ km) où il est responsable de la formation des régions ionosphériques supérieures. Les valeurs des sections efficaces d'absorption du rayonnement par O ne sont pas connues avec toute la précision souhaitée. Le tableau suivant donne les valeurs adoptées pour quelques domaines spectraux du rayonnement UV solaire :

Domaine de $\lambda(\text{\AA})$	$\sigma_a(O)$ (cm^2)
910-732	$4,0 \cdot 10^{-18}$
732-665	7,5
665-375	$1,1 \cdot 10^{-17}$
375-275	$8,0 \cdot 10^{-18}$
275-150	3,8
150-80	1,8
80-60	$4,6 \cdot 10^{-19}$
60-41	2,0
41-23,3	$8,0 \cdot 10^{-20}$
23-19	$4,6 \cdot 10^{-19}$
19-13	2,0
13-10,3	$8,0 \cdot 10^{-20}$

4.2. Ionisation de l'oxygène atomique.

L'oxygène atomique est ionisé par le rayonnement solaire dans la thermosphère. L'atome O est ionisé par les rayons X mous dans la bande 31-100 Å pour participer à la formation de la région E de l'ionosphère. Mais il est aussi ionisé à très hautes altitudes par le Continuum de Lyman (800-910 et 200-350 Å) où il forme la haute ionosphère (région F_1 , comprise entre 120 et 140 km d'altitude et surtout F_2 située au dessus). Les seuils d'ionisation de l'atome d'oxygène sont (PI est le potentiel d'ionisation) :

$\lambda(\text{\AA})$	910	731	665	435	310
PI(eV)	13,6	17	18,6	28,6	40

Les sections efficaces d'ionisation de l'atome O sont données pour chaque domaine spectral. Ainsi, pour le premier potentiel d'ionisation, la valeur théorique est $\sigma_1(O) = 3 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. Pour $665 < \lambda < 732 \text{ \AA}$, $\sigma_1(O) = 6,5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ et pour le reste du spectre inférieur à 665 Å, $\sigma_1(O) = 1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$. Dans le spectre compris entre 910 et 100 Å, l'ion positif O^+ est produit en faible quantité, c'est donc le rayonnement X qui est à l'origine de la production majeure de cet ion.

Dans la région E de l'ionosphère (90-120 km) l'ion O^+ est considéré comme étant un ion mineur. La région F_1 est une région de transition entre les ions moléculaires O_2^+ et NO^+ et les ions atomiques tels que O^+ . Dans la région F_2 de l'ionosphère, au dessus de 200 km le jour et environ 250 km la

nuit, les ions atomiques O^+ deviennent beaucoup plus importants que les ions moléculaires caractéristiques de la basse ionosphère. Dans cette région de l'atmosphère, le taux de production des ions O^+ est pratiquement proportionnel à la concentration de l'oxygène atomique qui est importante à ce niveau d'altitude. Comme dans cette région les ions négatifs sont pratiquement inexistantes, la concentration des électrons libres est égale à celle des électrons libérés de O pour conduire à O^+ . La concentration électronique dans la très haute région de l'ionosphère est donc pratiquement égale à celle de l'ion positif O^+ : $n_e \approx n(O^+)$.

Le coefficient de photoionisation de l'oxygène atomique est donné en fonction du domaine spectral absorbé :

Domaine de $\lambda(\text{\AA})$	$I(O) \text{ (s}^{-1}\text{)}$
910-796	$(4,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-8}$
796-732	$(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$
732-665	$(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$
665-375	$(8,7 \pm 4,3) \cdot 10^{-8}$
375-275	$(1,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-7}$
275-150	$(5,2 \pm 2,4) \cdot 10^{-8}$
150-80	$(4,4 \pm 2,6) \cdot 10^{-8}$

Le coefficient total de photoionisation de l'oxygène atomique au sommet de l'atmosphère (à absorption nulle) est : $I_{\infty}(O) = (3,2 \pm 1,3) \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Ce qui correspond à une durée de vie du constituant O de l'ordre d'un mois.

4.3. Formation de l'oxygène atomique.

Nous avons vu lors de l'étude de l'ozone que sa concentration était intimement liée à celle de l'oxygène atomique, il n'est donc pas aisé de connaître l'une sans l'autre. L'équation (31), compte tenu de l'expression (33) conduit à écrire :

$$\frac{dn(O)}{dt} + 2 \cdot [a \cdot n(M) + \frac{c \cdot d \cdot n(M) \cdot n(O_2)}{J(O_3) + d \cdot n(O)}] \cdot n^2(O) = 2 \cdot J(O_2) \cdot n(O_2) \quad (40)$$

Pendant le jour et dans la mésosphère où $d \cdot n(O) \ll J(O_3)$, cette expression devient :

$$\frac{dn(O)}{dt} + 2 \cdot [a \cdot n(M) + \frac{c \cdot d \cdot n(M) \cdot n(O_2)}{J(O_3)}] \cdot n^2(O) = 2 \cdot J(O_2) \cdot n(O_2) \quad (41)$$

Si on suppose que l'équilibre photochimique peut être atteint pour le constituant O , sa concentration pendant le jour est :

$$n(O) = \left[\frac{J(O_2) \cdot J(O_3) \cdot n(O_2)}{a \cdot J(O_3) \cdot n(M) + c \cdot d \cdot n(M) \cdot n(O_2)} \right]^{0,5} \quad (42)$$

Cette expression met en évidence, encore une fois, le lien privilégié entre les concentrations de l'oxygène atomique et moléculaire.

La nuit qui se caractérise par la disparition du rayonnement solaire UV donc du phénomène de photodissociation de O_2 et de O_3 dont il est responsable, l'équation différentielle relative à l'oxygène atomique devient :

$$dn(O)/dt + c.n(M).n(O).n(O_2) + 2.a.n(M).n^2(O) + d.n(O).n(O_3) = 0 \quad (43)$$

L'application de cette équation dans deux régions de l'atmosphère conduit à :

+ Dans la haute atmosphère (thermosphère), cette équation devient :

$$dn(O)/dt + 2a.n(M).n^2(O) = 0 \quad (44)$$

dont une solution est :

$$n_t(O) = \frac{n_0(O)}{1 + 2.a.n(M).n_0(O).t} \quad (45)$$

où $n_0(O)$ est la concentration du constituant O à l'instant $t=0$ et $n_t(O)$ celle à un instant t donné.

+ Dans l'atmosphère moyenne (mésosphère) on a :

$$dn(O)/dt + c.n(M).n(O).n(O_2) = 0 \quad (46)$$

la solution peut être écrite sous la forme :

$$n_t(O) = n_0(O).exp[c.n(M).n(O_2).t] \quad (47)$$

Cette expression permet de calculer le rapport $n_t(O)/n_0(O)$ en fonction de l'altitude. Ce calcul se fait à partir de la connaissance des valeurs des différents coefficients (vitesses de réactions).

z(km) Valeur numérique du rapport $n_t(O)/n_0(O)$ en fonction du temps.

	1h	5h	24h
60	$1,64.10^{-12}$	$1,2.10^{-60}$	0
70	0,082	$3,8.10^{-6}$	$9,5.10^{-27}$
80	0,852	0,45	0,021
85	0,965	0,835	0,42
90	0,993	0,968	0,855
100	0,9998	0,999	0,996

Les résultats précédents conduisent à faire quelques remarques sur le comportement de l'oxygène atomique dans différentes régions de l'atmosphère. En effet, les valeurs numériques obtenues ci-dessus montrent

clairement que :

* Au sommet de la stratosphère (60 km d'altitude), l'oxygène atomique disparaît pratiquement instantanément après sa production. Cette disparition se fait essentiellement par recombinaison de l'atome O avec les autres composés chimiques présents dans cette région de l'atmosphère.

* Dans la mésosphère, la nuit, l'oxygène atomique ne subsiste que très peu de temps après sa formation. A 80 km d'altitude par exemple, de la production totale à l'instant $t=0$, il ne reste que 45% au bout de cinq heures, ce pourcentage n'est plus que de 2,1 après une journée.

* Dans la thermosphère (100 km d'altitude), De la quantité totale produite à l'instant $t=0$, ne disparaît que 0,4 % au bout d'une journée, c'est en effet dans cette région que le maximum de la concentration de l'oxygène atomique est observé.

L'oxygène atomique est un constituant permanent de la thermosphère. Sa concentration dépend de la pénétration dans l'atmosphère du rayonnement solaire qui photodissocie l'oxygène moléculaire pour produire des atomes d'oxygène. Par conséquent et à l'image du rayonnement électromagnétique, la production de l'oxygène atomique est soumise à des variations saisonnières et latitudinales. La présence des atomes d'oxygène dépend également des conditions dynamiques de l'atmosphère. Le maximum de la concentration $n(O)$ est généralement localisé dans le bas de la thermosphère, il est de l'ordre de 10^{11} à 10^{12} atomes par cm^3 .

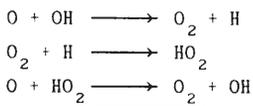
5. Les risques de destruction de la couche d'ozone.

Dans ce paragraphe on passera en revue les réactions chimiques les plus significatives impliquant l'ozone et certains composés tels que les composés hydrogénés, les composés azotés et les composés chlorés.

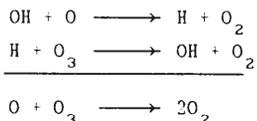
5.1. Les réactions chimiques impliquant les composés hydrogénés.

a. Au niveau de la stratosphère.

Ces réactions se produisent entre l'ozone et l'oxygène atomique au dessus de 40 km d'altitude (Nicolet, 1970) :



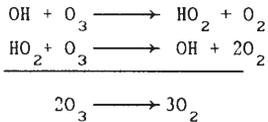
ou



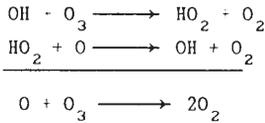
cette chaîne conduit à la destruction de l'ozone par recombinaison de la molécule O_3 avec l'atome O pour donner deux molécules d'oxygène.

b. Au niveau de la tropopause.

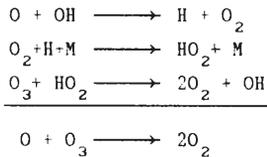
A ce niveau d'altitude, on rencontre essentiellement les réactions suivantes (Nicolet, 1975) :



ou



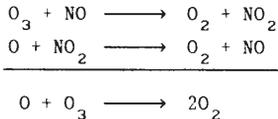
ou encore



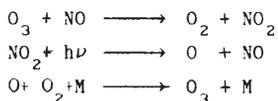
Les résultats des chaînes de réactions de l'oxygène avec les composés hydrogénés conduisent toutes à la destruction de l'ozone atmosphérique. Cette destruction se fait sans modification des constituants mineurs intervenant dans les réactions avec l'oxygène. Les composés hydrogénés jouent ici le rôle d'un catalyseur.

5.2. Les réactions chimiques avec les composés azotés.

Ces réactions sont principalement efficaces dans toute la stratosphère (Crutzen, 1970 et Nicolet, 1970, 1971).

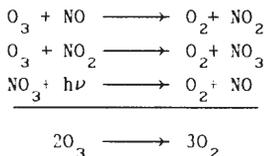


cette chaîne de réactions doit être associée au cycle sans effet sur O_3 :

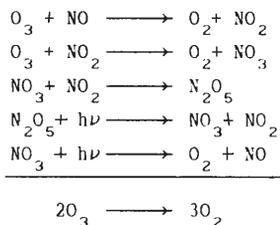


aucun résultat

On peut encore envisager à ce niveau d'altitude les réactions suivantes (chaînes catalytiques) :



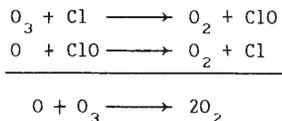
ou encore :



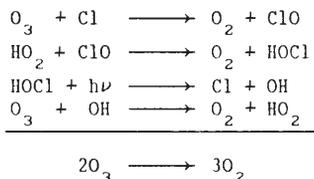
Le bilan des chaînes de réactions précédentes conduit à la destruction de l'ozone atmosphérique par recombinaison avec les composés azotés qui jouent le rôle de catalyseur. Les chaînes catalytiques ne détruisent l'ozone que pour autant que le produit de la photodissociation de NO_3 soit $\text{NO} + \text{O}_2$ et non $\text{NO}_2 + \text{O}$. Dans le cas contraire, l'effet sur O_3 des deux derniers cycles est nul.

5.3. Les réactions avec les composés chlorés.

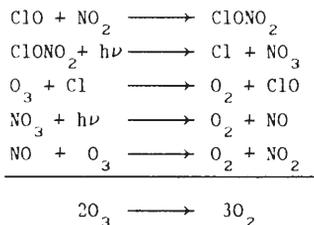
Les composés chlorés proviennent du sol et traversent toute la troposphère pour être photodissociés au niveau de la stratosphère où ils produisent des atomes de chlore. Les atomes de chlore ainsi produits réagissent par recombinaison avec l'oxygène (Stolarski et Cicerone, 1975).



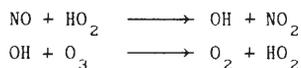
Le résultat de ces réactions est encore une destruction de l'ozone. Au dessus de 30 km d'altitude, les concentrations du chlore et d'oxyde de chlore sont réduites s'il y a formation d'autres composés chlorés du type HOCl ou ClONO₂ avec, pour conséquence un ralentissement du cycle ci-dessus. Certains composés azotés tels que ClO, HOCl, ClONO₂, peuvent réagir dès la basse stratosphère, vers 20 km d'altitude, par les réactions suivantes :



ou encore,



cette dernière chaîne ne se réalise que si la photodissociation de ClONO₂ conduit à la formation de NO₃ (Chang et al. 1979). Si la dernière réaction est remplacée soit par :



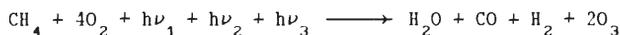
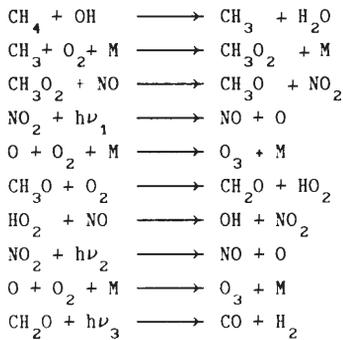
soit par :



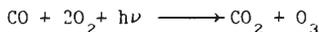
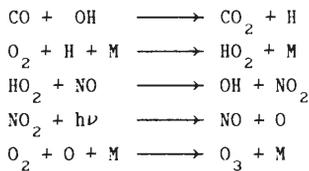
Toutes les chaînes des réactions précédentes conduisent à la destruction de l'ozone atmosphérique.

Remarque :

Il est important de signaler qu'il existe des réactions qui favorisent la formation de la molécule d'ozone, ces réactions ont principalement lieu dans la stratosphère inférieure. Le phénomène de formation de l'ozone est observé dans les atmosphères urbaines riches en hydrocarbures et en oxydes d'azote. Un tel cycle est initié par l'action du radical hydroxyde OH soit sur le méthane soit sur le monoxyde de carbone (Crutzen, 1974).



et



5.4. Les menaces sur l'ozone atmosphérique.

a. Nécessité de l'ozone dans l'atmosphère.

Il existe dans l'atmosphère terrestre une couche d'ozone centrée autour de 25 km d'altitude. Ce gaz n'est pas moins utile aux êtres vivants que l'oxygène moléculaire que nous respirons. En effet, en absorbant le rayonnement solaire UV, l'ozone atmosphérique protège les êtres vivants des radiations ultraviolettes les plus néfastes, car le maximum de notre sensibilité aux rayons UV se situe dans la zone d'absorption de l'ozone. Le spectre du rayonnement ultraviolet est caractérisé par une coupure de la

longueur d'onde $\lambda=3000\text{\AA}$ (Bandes de Hartley et Bandes de Huggins), ce domaine spectral correspond au spectre d'absorption de l'ozone. C'est encore l'absorption de l'ozone qui est à l'origine de l'augmentation de la température dans la stratosphère alors que plus bas, le gradient de température est négatif dans toute la troposphère.

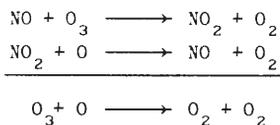
L'oxygène moléculaire est produit par photosynthèse des végétaux, il est ensuite photodissocié par le rayonnement solaire pour donner deux

atomes d'oxygène ($O_2+h\nu \longrightarrow O+O$). L'oxygène atomique ainsi obtenu se recombine à son tour avec l'oxygène moléculaire pour former des molécules d'ozone ($O+O_2 \longrightarrow O_3$). L'ozone est photodissocié en absorbant les radiations UV pour produire l'oxygène atomique et l'oxygène moléculaire ($O_3+h\nu \longrightarrow O_2+O$). Les deux premières réactions se produisent dans la stratosphère juste au dessus du maximum de la couche d'ozone. C'est à ce niveau d'altitude que la photodissociation de l'ozone est effective, ainsi il existe un équilibre entre production et perte de l'ozone. Puisque la production de l'ozone se fait principalement dans la stratosphère supérieure, sa présence au-dessous implique l'existence d'un phénomène de transport. Enfin, il convient de signaler que l'absorption par l'ozone empêche le rayonnement solaire de pénétrer profondément dans la très basse atmosphère pour y dissocier l'oxygène moléculaire, indispensable à toute vie sur la terre.

b. Destruction de l'ozone par rejets d'oxydes d'azote.

Le principal mécanisme de production des composés azotés de la famille NO_x provient de l'hémioxyde d'azote N_2O dérivant lui même de l'activité biologique et industrielle à la surface de la terre. En effet, la molécule N_2O réagit dans l'atmosphère avec l'oxygène atomique dans son état métastable pour donner naissance au monoxyde d'azote suivant les réactions ($N_2O+O(^1D) \longrightarrow 2NO$ ou $N_2O+O(^3P) \longrightarrow 2NO$). La dernière réaction se fait avec un coefficient très faible ($1.10^{-31} \text{ cm}^{-3}/\text{s}$) contre ($1.10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$) pour la première. Rappelons que les deux atomes d'oxygène dans les états métastables sont produits par photodissociation de l'ozone dans la stratosphère (réactions (23 et 24)).

La principale cause de destruction de l'hémioxyde d'azote est sa photodissociation au dessus de la stratopause par le rayonnement solaire de longueurs d'onde allant de 630 à 2490 Å pour produire le monoxyde d'azote NO suivant la réaction ($N_2O+h\nu \longrightarrow NO+N$). Le monoxyde d'azote peut également être produit par la photodissociation du dioxyde d'azote ($NO_2+h\nu(2440-3980\text{Å}) \longrightarrow NO+O$), dans la stratosphère. Le constituant mineur NO est aussi le résultat des recombinaisons ($N_2O+O \longrightarrow NO+NO$, dans la stratosphère inférieure et $NO_2+O \longrightarrow NO+O_2$, très efficace au sommet de la stratosphère). Le monoxyde d'azote NO peut également être émis dans l'atmosphère par les moteurs d'avions et de véhicules terrestres. Le composé NO conduit directement à la destruction de l'ozone par les réactions suivantes :



Ces réactions montrent que la quantité totale du constituant mineur NO n'a pas variée, il est donc le catalyseur de la destruction de l'ozone.

c. Destruction par les chlorofluorométhane.

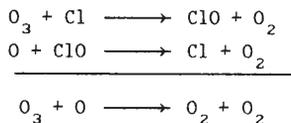
On rencontre au niveau du sol de nombreuses molécules contenant des atomes de chlore, de fluor et même de brome. Ces molécules peuvent être formées soit naturellement, soit artificiellement. Ces composés obtenus par réactions de substitution du chlore et du fluore sur le méthane sont très utilisés dans l'industrie. Les molécules ainsi formés sont en général très stables dans toute la troposphère, elles diffusent vers la stratosphère où elles sont dissociées soit par le rayonnement solaire ultraviolet, soit éventuellement par le radical hydroxyde OH. Parmi ces constituants, on rencontre :

- le tetrachlorure de carbone ou tetrachlorométhane (CCl_4 ou F_{10}), ce produit, dont il est difficile de connaître le taux de production à cause de sa propriété de composé intermédiaire dans les processus de fabrication de l'ensemble, se trouve injecté dans l'atmosphère terrestre.

- les chlorofluorométhane et en particulier, le trichlorofluorométhane (CFCl_3 ou F_{11}), le dichlorodifluorométhane (CF_2Cl_2 ou F_{12}) et le trichloro-éthane (CH_3CCl_3). Le F_{11} (fréon) et le F_{12} (frigène) sont utilisés dans la réfrigération que l'on rejette dans la nature après la destruction des appareils, ils sont également utilisés comme gaz propulseur dans les bombes aérosols. La production annuelle de ces composés ne cesse de croître (actuellement elle est supérieure à 4.10^5 tonnes par an pour le CFCl_3 et à 5.10^5 tonnes par an pour le CF_2Cl_2).

- le chlorure de méthyle (CH_3Cl) dont l'origine est certainement due à la combustion sans flamme des produits chlorés ou de produits naturels, en particulier dans le cadre de l'agriculture tropicale. Ce composé déjà présent dans l'atmosphère avant l'ère industrielle peut également être partiellement d'origine marine.

Tous les composés cités précédemment sont capables de traverser toute la troposphère pour arriver intacts dans la stratosphère où ils sont photodissociés par le rayonnement solaire pour donner entre autre des atomes de chlore. Les atomes de chlore ainsi obtenus réagissent efficacement dans la région pour détruire les molécules d'ozone par les réactions :



Comme on le voit, la première réaction conduit à la perte du chlore pour donner de l'oxyde de chlore qui en réagissant avec l'oxygène atomique, participe à la régénération du gaz Cl. Cette régénération peut également se faire par la réaction ($\text{ClO} + \text{NO} \longrightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2$) qui introduit une interaction entre la chimie du chlore et celle de l'azote. De ce fait, le chlore joue le rôle de catalyseur dans la destruction de l'ozone. Les réactions précédentes sont encore plus rapides que celles impliquant les oxydes d'azote.

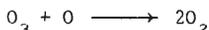
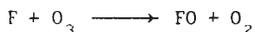
Remarque.

Il existe des produits capables de remplacer partiellement les composés F_{11} et F_{12} . Il s'agit du dichloroéthane ($CHCl_2CHCl_2$) et surtout le dichloromonofluorométhane ($CHFCl_2$ ou F_{21}) et le monochlorodifluorométhane (CHF_2Cl ou F_{22}). Ces deux derniers composés ont la particularité d'être attaqués par le radical hydroxyde OH quand ils arrivent dans la troposphère.

d. Autres composés halogénés.

On rencontre dans l'atmosphère d'autres espèces halogénées telles que, $C_2H_3Cl_3$, $CHCl_3$, CH_3F , CH_3Br , CF_4 . Ces composés chimiques n'ont qu'une faible importance en ce qui concerne la chimie de la stratosphère. Au niveau de la troposphère, on dénombre actuellement plus de trois mille constituants détectés uniquement à l'occasion des travaux sur la pollution.

La dissociation des chlorofluorocarbones du type $CFCl_3$ et $CFCl_2$ constitue une source de production des atomes de fluor qui peuvent réagir immédiatement avec l'ozone pour former le monoxyde de fluor qui réagit par recombinaison avec l'oxygène atomique pour conduire à la régénération du fluor et à la perte du FO.



A cause des faibles concentrations de F et FO, l'action destructrice de ces deux espèces sur l'ozone est de moindre importance que celle provoquée par le Cl et le ClO, car le fluor se transforme presque immédiatement en fluorure d'hydrogène par réaction avec le méthane ($F+CH_4 \rightarrow HF+CH_3$), l'hydrogène ($F + H_2 \rightarrow HF + H$) ou la vapeur d'eau ($F + H_2O \rightarrow HF + OH$). Contrairement au chlorure d'hydrogène et au bromure d'hydrogène, le fluorure d'hydrogène, ne réagit pas avec le radical hydroxyde OH. Il faut noter aussi que le composé FO, peut réagir avec le monoxyde d'azote ($FO+NO \rightarrow F+NO_2$) tout comme le ClO.

Avec l'introduction dans la stratosphère des molécules du type $C_xH_yBr_z$, des atomes de brome peuvent être produits par photodissociation comme dans le cas d'autres composés halogénés. Les réactions chimiques du brome sont comparables à celles du chlore et du fluor :



Contrairement au fluor, le brome peut modifier le bilan général de l'ozone. Le composé Br se manifeste donc non seulement par un cycle catalytique mais aussi par une action de perturbation sur le monoxyde de chlore ($\text{BrO} + \text{ClO} \rightarrow \text{Br} + \text{OClO}$ ou $\text{Br} + \text{Cl} + \text{O}_2$).

e. Problème du dioxyde de carbone.

L'émission du dioxyde de carbone provenant de la combustion des matières fossiles (charbon, pétrole, gaz naturel...) ne revêt pas une grande importance d'un point de vue chimique. Son rôle est cependant considérable en ce qui concerne le bilan thermique de l'atmosphère. En effet, par son absorption du rayonnement IR dans les bandes situées à 2,7 et 4,3 μm émis par le sol et par les gaz atmosphériques des couches situées près du sol, le CO_2 conduit à l'effet de serre au-dessous de l'endroit où il se trouve. Au-dessus, se trouve un accroissement de l'émission IR vers l'espace et par suite un refroidissement de la région concernée. Bien entendu ce phénomène agit sur l'ozone dans la mesure où les réactions chimiques conduisant à la destruction de l'ozone dépendent fortement de la température de l'atmosphère. Dans la stratosphère et la mésosphère inférieure le refroidissement par émission infra-rouge est due essentiellement au transfert radiatif dans la bande du dioxyde de carbone située à 15 μm . Dans la région de l'atmosphère moyenne (entre 30 et 70 km d'altitude) les conditions d'équilibre thermique local sont souvent satisfaites, le taux de refroidissement est variable avec la température locale. Les raies d'absorption du dioxyde de carbone sont des raies lorentziennes. Enfin, rappelons que la production biologique du CO_2 s'accroît beaucoup avec le temps, actuellement la quantité de dioxyde de carbone dans l'atmosphère est comprise entre 2 et 3.10^{12} tonnes.

f. Les avions.

L'action des oxydes d'azote dans l'atmosphère moyenne a été discutée après que Crutzen, 1970 et Johnston, 1971 eurent indiqué que l'injection par les moteurs d'avions de quantités considérables des molécules azotées pouvait altérer profondément la couche d'ozone. Les composés azotés produits par les avions ont une durée de vie qui dépend de l'altitude à laquelle ils sont rejetés dans l'atmosphère. Cette durée de vie est de plusieurs années dans la troposphère supérieure et dans la basse stratosphère, elle est de quelques dizaines d'années au dessus de 20 km d'altitude. Les rejets dans la troposphère ne sont pas particulièrement nocifs pour l'ozone, car la grande majorité des molécules NO_x produits par les avions est transportée dans la stratosphère (phénomène de transport).

Il semble que les avions supersoniques volant à trois fois la vitesse du son (mach 3) ne représentent plus un danger réel pour l'ozone tant que l'altitude du vol est située au-dessous de 20 km. Il en est autrement des avions hypersoniques dont la vitesse est de l'ordre de six fois celle du son (mach 6) qui sont à l'étude. Mince consolation. Enfin, il semblerait que les avions les plus menaçants sont ceux qui volent à très haute altitude c'est à dire proche du maximum de la couche d'ozone. Le problème de destruction de l'ozone a conduit le gouvernement des Etats Unis d'Amérique à créer le "Climatic Impact Assessment Program, CIAP" et celui de la France le "COMité des Vols Stratosphériques, COVOS". Ces organismes sont particulièrement chargés de la surveillance et de l'étude de la pollution dans la stratosphère.

g. Les engrais industriels.

La production la plus importante des composés azotés provient des activités humaines au sol, en particulier à cause de l'utilisation massive des engrais industriels. L'azote provenant des engrais se fixe sur les racines des plantes, leur combustion conduit à la production des composés azotés qui s'échappent facilement dans l'atmosphère. Les microorganismes peuvent également convertir le composé NH_4 en ions nitrate NO_3^- par le processus de nitrification. Le cycle biologique à travers le phénomène de dénitrification permet de produire les espèces chimiques telles que : N_2 et N_2O à partir de l'ion NO_3^- .

h. Les explosions nucléaires.

Les explosions des armements nucléaires sont à l'origine de la production de très grandes quantités de molécules azotés de la famille NO_x . Les quantités des composés azotés ainsi produites sont bien supérieures à celles produites par un nombre incalculable d'avions. Cette production dépend bien évidemment de la puissance des engins explosifs. Il apparaît aujourd'hui que les fortes explosions nucléaires sont capables de provoquer des lésions dans la couche d'ozone et ainsi exposer le monde à de fortes radiations solaires UV. A titre d'exemple, la production d'oxyde d'azote par les explosions soviétiques très intenses de l'automne 1962 s'élevait à environ $2,5 \cdot 10^{34}$ molécules de NO par an (soit l'équivalent de 180 MT de TNT ; 1MT de TNT équivaut à $4,2 \cdot 10^{22}$ erg, soit $4,2 \cdot 10^{15}$ J). Par ailleurs, nous ignorons les résultats des études menées sur les essais nucléaires provoquées d'une part par les USA en 1962 et d'autres part par l'ex URSS en 1961-1962 en arctique. Pourtant plusieurs groupes de scientifiques ont participé à cette campagne pour tester les effets des explosions nucléaires sur l'ozone.

i. Le rayonnement cosmique.

Il existe deux sortes de rayonnement cosmiques (Ayachi, 1993), les rayons cosmiques galactiques (RCG) dont l'origine se situe en dehors du système solaire et les rayons cosmiques solaires (RCS) provenant directement du soleil. Les radiations cosmiques sont capables de pénétrer très profondément dans l'atmosphère pour venir ioniser sans discrimination les molécules neutres telles que N_2 et O_2 . Ici, nous nous intéressons à leur effet sur l'azote moléculaire ($\text{N}_2 + h\nu \rightarrow \text{N}_2^+ + e$), l'ion positif ainsi produit ne persiste que très peu de temps dans l'atmosphère moyenne à cause de l'échange très rapide de sa charge avec l'oxygène moléculaire ($\text{N}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2^+$), sa durée de vie n'est en effet que de 0,115 ns à 75 km d'altitude.

Les ions N_2^+ peuvent, par recombinaison électronique ($\text{N}_2^+ + e \rightarrow \text{N} + \text{N}$) conduire à la production des atomes d'azote capables de former du monoxyde d'azote en se recombinant à leur tour avec l'oxygène moléculaire, l'ozone, l'oxygène moléculaire dans l'état métastable $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ et même l'oxygène atomique (Ayachi, 1994).

La production de l'ionisation par le rayonnement cosmique est sujette à des variations avec le cycle solaire (cycle de 11 ans). Ce cycle peut affecter l'ozone et provoquer ainsi des variations de même période au niveau de la concentration de ce constituant.

6. Conclusions.

Nous venons d'étudier les phénomènes physico-chimiques qui régissent l'oxygène moléculaire, l'ozone et l'oxygène atomique. Cette étude s'est concrétisée par la formulation des concentrations des trois composés. Les expressions obtenues permettent de calculer le profil vertical, en fonction de l'altitude, pour chacune des espèces chimiques précédemment étudiées.

Les effets de l'action du rayonnement solaire UV sur les trois constituants atmosphériques étudiés sont caractérisés par les coefficients des réactions chimiques et photochimiques. La connaissance de ces grandeurs physiques permet de déduire la durée de vie de chaque espèce chimique dans l'atmosphère. Les valeurs des différentes constantes de temps ainsi obtenues permettent de conclure sur le phénomène d'équilibre photochimique et même diffusif s'il y a lieu. Suivant la présence dans telle ou telle région de l'atmosphère d'un constituant caractérisé par sa concentration, nous pouvons déduire s'il s'agit d'une production locale ou non. c'est de cette façon que l'on met en évidence le phénomène de transport des particules dans l'atmosphère.

L'étude précédente concernant les menaces sur la couche d'ozone n'est certes pas exhaustive, mais suffisante pour comprendre les phénomènes les plus importants conduisant à la perte de la molécule O_3 .

Parmi les causes des perturbations de l'atmosphère moyenne il convient de citer les éruptions volcaniques qui produisent d'énormes quantités de poussières chimiques, de la vapeur d'eau et des acides du type H_2SO_4 et HCl . Ces composés chimiques sont capables d'altérer le bilan des certaines espèces de l'atmosphère.

Pour conclure, insistons sur le fait que les effets des activités humaines sur les composés atmosphériques sont loin d'être négligeables. Aux effets de l'industrialisation de l'agriculture se sont ajoutés les perturbations industrielles dont l'évolution est de plus en plus rapide. L'action de ces activités peut altérer de façon significative l'écosystème. Il convient donc d'étudier ces phénomènes pour une meilleur connaissance de leurs mode d'action sur l'atmosphère moyenne afin de comprendre l'évolution du climat que nous subissons.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

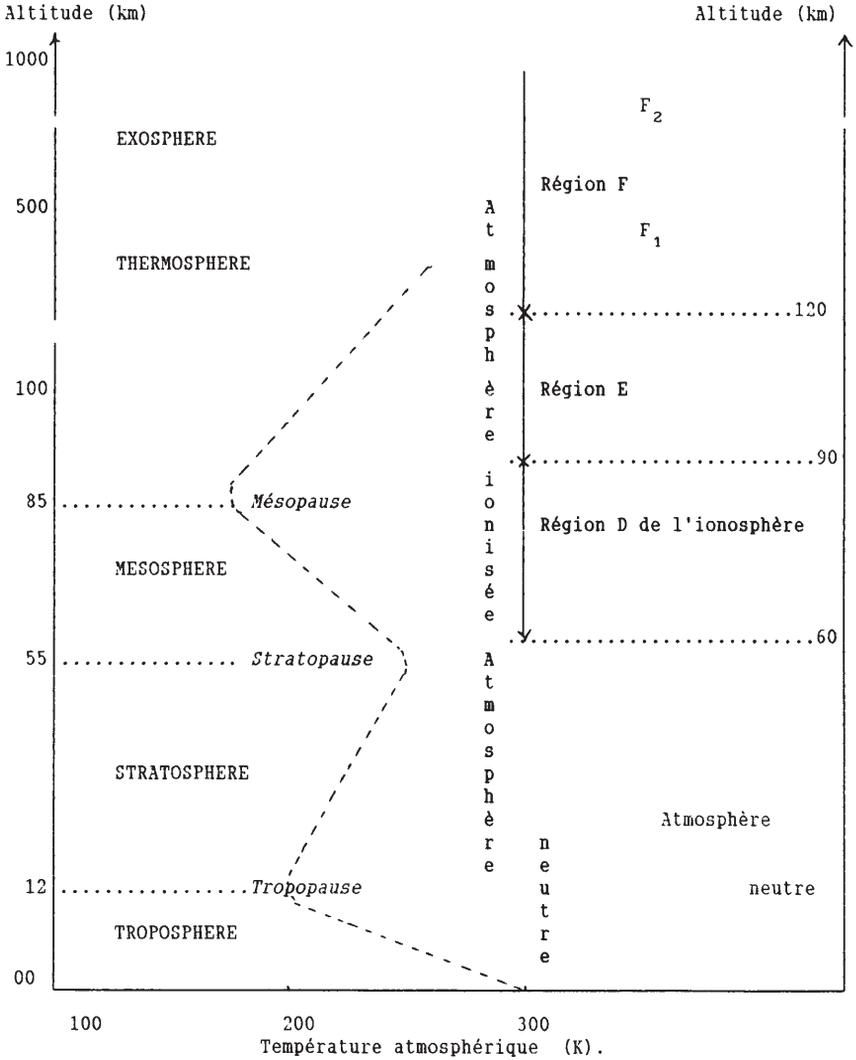
- AYACHI, M., *Rev. Roum. Phys.*, Vol. 35, n° 7-8, pp. 591-608, 1990.
AYACHI, M., *Rev. Roum. Phys.*, Vol. 36, n° 5-6, pp. 351-369, 1991.
AYACHI, M., *Bull. Uni. Phys.*, Vol. 87, n° 756, pp. 1053-1074, 1993.
AYACHI, M., *Rom. J. Phys.*, 3, 8, 1994.
ACKERMAN, M., in *Mesospheric models and related experiments*, Reidel, Dordrecht, Holland, 1971.
BANKS P.-M., and G. KOCKARTS, *Aeronomy*, Academic Press., 1977.
CAMPBELL, I.M., and C.N. GRAY, *Chem. Phys. Lett.*, 18, 607-609, 1973.
CARVER, J.H., H.P. GIES, T.I., HOBBS, B.R. LEWIS, and D.G. MCCOY, *J. Geophys. Res.*, 82, 1955, 1977.
CHANG, J.S., J.R. BARKER, J.E. DAVENPORT and D.M. GOLDEN, *Chem. Phys. Letters*, 60, 385, 1979.
CHAPMAN, S., *Proc. Phys. Soc.*, 43, 483, 1931.
CRUTZEN, P.J., *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, 96, 320, 1970.
CRUTZEN, P.J., *Tellus*, 26, 47, 1974.
GRIGGS, M., *J. Chem. Phys.*, 49, 857-859, 1968.
HAMPSON, R.F., W. BRAUN, R.L. BROWN, D. GARVIN, J.T. HERRON, R.E. HUIE, M.J. KURYLO, A.H. LAUFER, J.D. MCKINLEY, H. OKABE, M.D. CHEER, W. TSANG, and D.H. STEDMAN, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2, 267-311, 1973.
HUIE, R.E., J.T. HERRON, and D.D. DAVIS, *J. Phys. Chem.*, 76, 2653-2658, 1972.
INN, E.C.Y., and Y. TANAKA, *J. Opt. Soc. Amer.*, 43, 870-873, 1953.
JOHNSTON, P.J., *Sciences*, 173, 517, 1971.
NICOLET, M., *Inst. Roy. Met. de Belgique, Miscellanées, Fasc. XIX*, 1945.
NICOLET, M., *Ann. Geophys.*, 26, 531, 1970.
NICOLET, M., *Planet. Space Sci.*, 18, 1111, 1970.
NICOLET, M., *Aeronomica Acta*, A-79, 1970 and *Mesospheric Models and Related Experiments*, edited by G. Fiocco, pp. 1-50, D. Reidel, Dordrecht, Netherlands, 1971.
NICOLET, M., *Rev. Geophys. and Space Phys.*, 13, 593, 1975.
NICOLET, M., *J. Geophys. Res.*, 86, c6, 5203-5208, 1981.
NICOLET, M. et N. PEETERMANS, *Annls. Geophys.*, 28, 751, 1972.
STOLARSKI, R.S., and R.J. CICERONE, *Can. J. Chim.*, 52, 1610-1615, 1975.
VIDAL-MADJAR, A., *Thèse d'Etat*, Paris, 1973.

GLOSSAIRE

Nomenclature et structure verticale de l'atmosphère neutre et ionisée.

STRUCTURE THERMIQUE.

MORPHOLOGIE DE L'IONOSPHERE.



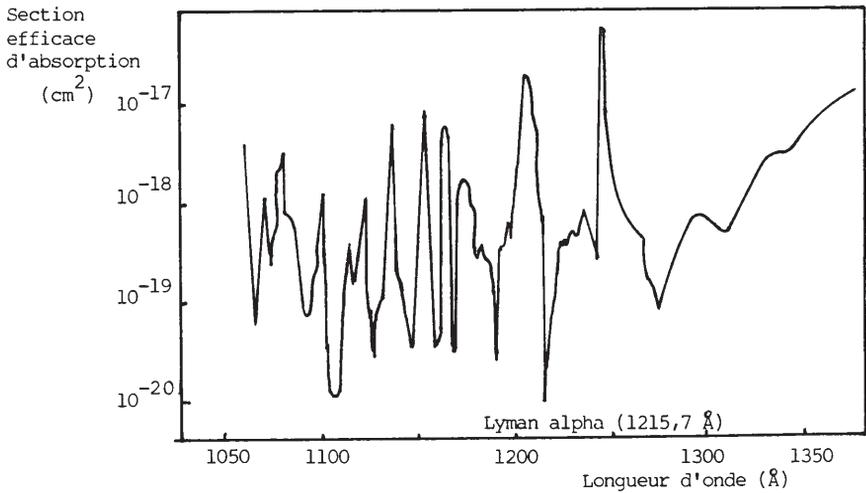
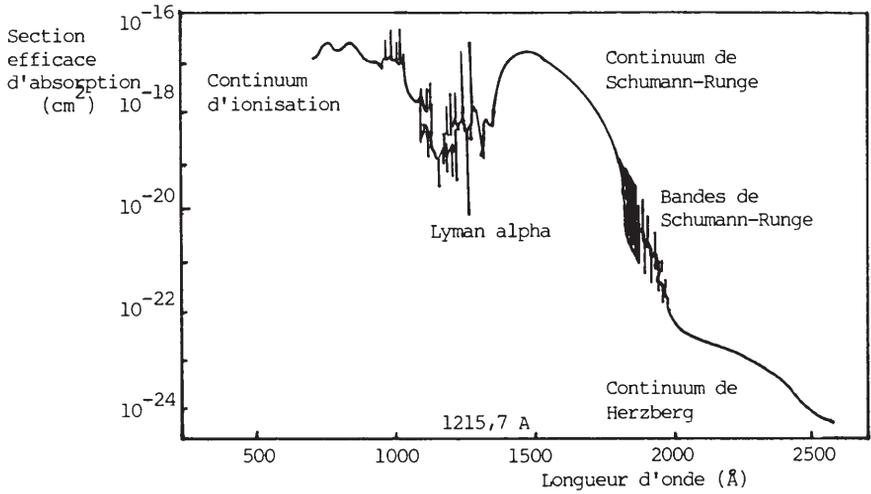


Fig. 1 : Distribution spectrale de la section efficace d'absorption de l'oxygène moléculaire.

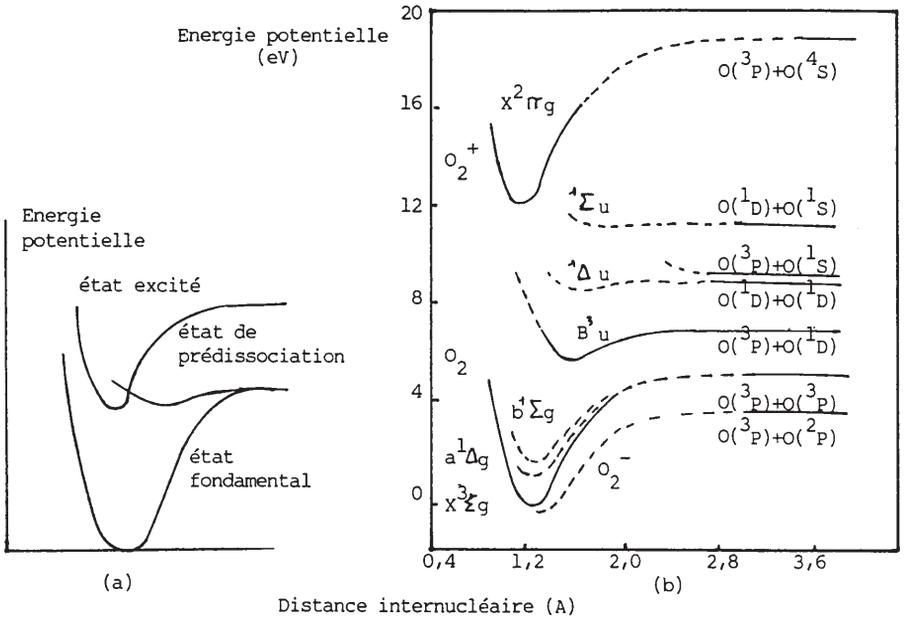


Fig. 2 : (a) Courbes de potentiel d'une molécule sujette à la prédissociation
 (b) Diagramme des principaux états énergétiques de la molécule d'oxygène.

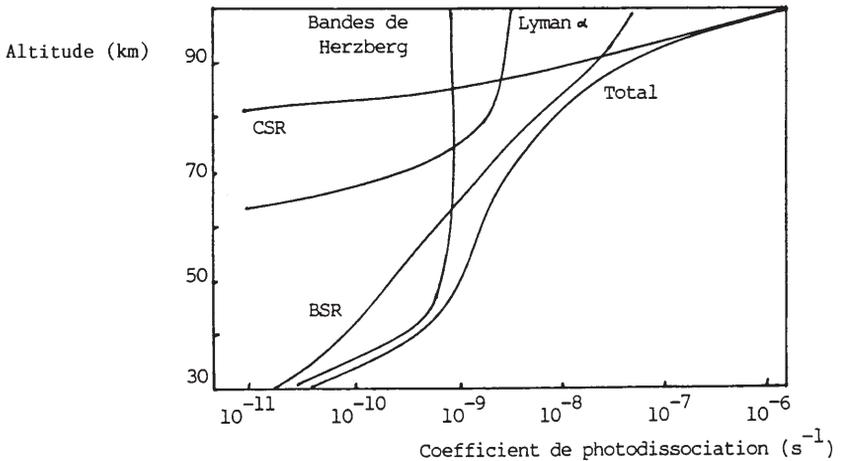


Fig. 3 : Variation avec l'altitude du coefficient de photodissociation de l'oxygène moléculaire. Contribution de différents domaines spectraux.

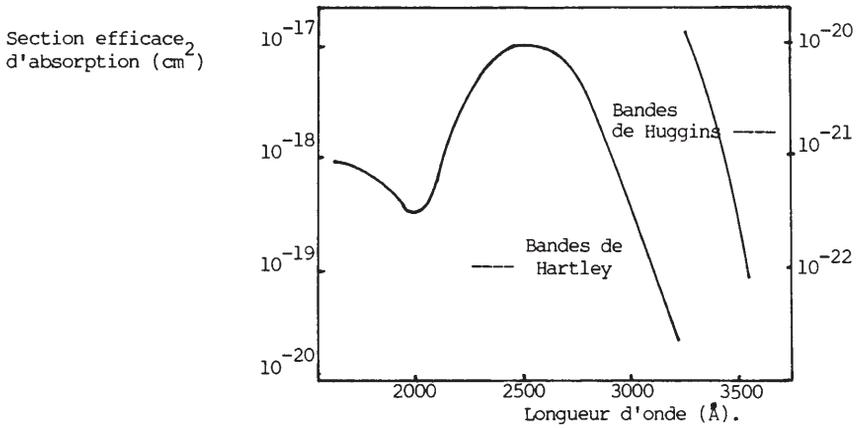


Fig. 4 Distribution spectrale de la section efficace d'absorption de l'ozone. Contribution dans les bandes de Hartley et de Huggins.

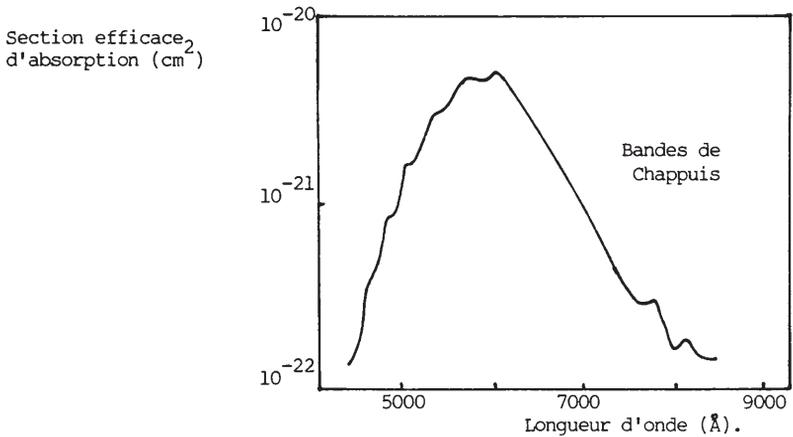


Fig. 5 : Distribution spectrale de la section efficace d'absorption de l'ozone dans la bande de Chappuis.

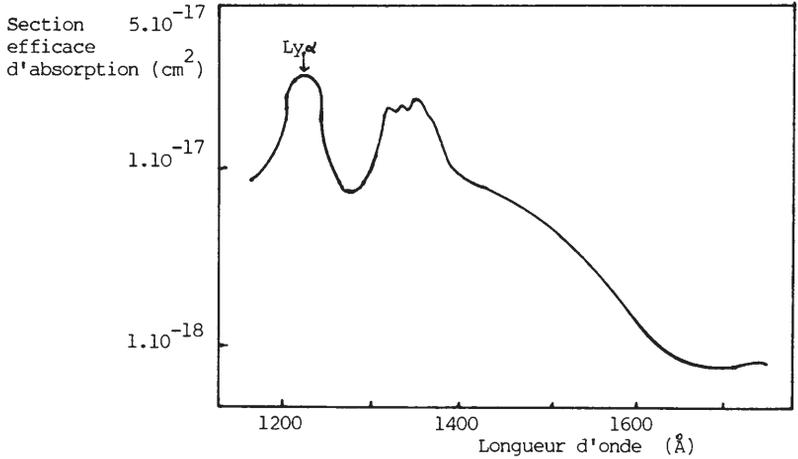


Fig. 6 : Distribution spectrale de la section efficace d'absorption de l'ozone entre 1750 et 1100 Å.

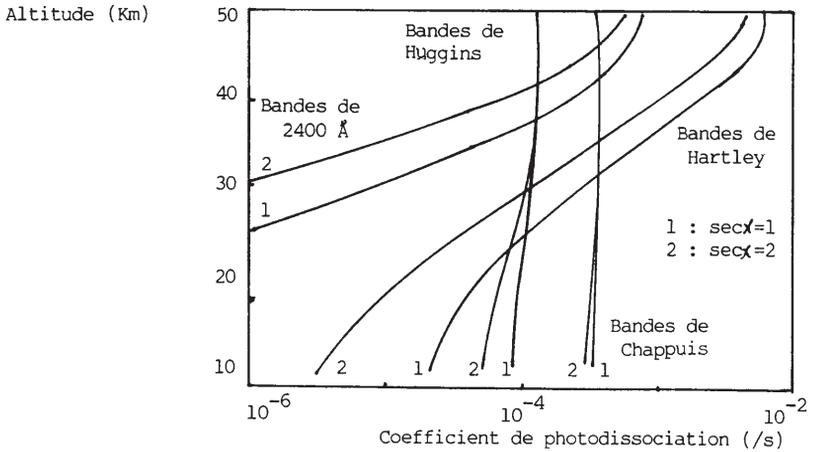


Fig. 7 : Variation avec l'altitude du coefficient de photodissociation de l'ozone atmosphérique pour différents domaines spectraux et pour deux valeurs de l'angle solaire zénithal.