

**LES EFFETS DU RAYONNEMENT SOLAIRE ULTRAVIOLET
SUR LES CONSTITUANTS MINORITAIRES DE L'ATMOSPHERE MOYENNE**

M. AYACHI

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

Résumé.

Le rôle joué par les constituants mineurs dans la troposphère, la stratosphère et la mésosphère a été longuement étudié tout au long de la décennie passée. Les principaux polluants au dessus des zones urbaines sont les hydrocarbures, les aldéhydes, les oxydes d'azote et le monoxyde de carbone. Ne sont pas importants seulement ces composés mais aussi la vapeur d'eau, le méthane, le chlore, le monoxyde de chlore, le monoxyde d'azote, le monoxyde de chlore, le nitrate de chlore... qui sont amenés à participer rapidement et effectivement dans la formation de nombreux constituants minoritaires. Les réactions de base des constituants minoritaires sont ici examinées tout en respectant les différents processus de la chimie de l'atmosphère. Est également examinée ici l'action du rayonnement solaires ultraviolet sur ces composés de l'atmosphère.

1. Introduction.

Outre les constituants les plus abondants (l'oxygène moléculaire, l'azote moléculaire et, dans une moindre mesure, l'argon), l'atmosphère terrestre est composée d'une multitude d'espèces chimiques telles que : CH_4 , H_2O , HO_2 , H_2 , CO_2 , CO , NO , NO_2 , NO_3 , Cl , ClO , HCl ... Les sources de gaz localisées au sol résultent de divers mécanismes : activités biologique et microbiologique, éruptions volcaniques, processus chimiques, activité humaine, activité industrielle... Une partie de ces constituants est détruite dans la troposphère, l'autre diffuse vers la stratosphère où elle est détruite soit par réactions chimiques soit par action du rayonnement solaire. L'action photochimique qui se caractérise par la destruction des constituants minoritaires dépend des longueurs d'onde seuils de photo-ionisation ou de photodissociation donc de la profondeur de pénétration du rayonnement solaire dans l'atmosphère terrestre. Dans cet article, on s'intéresse donc aux réactions chimiques et photochimiques qui se rapportent aux composés minoritaires détectés dans l'atmosphère moyenne. Ainsi, dans ce qui suit, on examinera de plus près l'action du rayonnement solaire, essentiellement ultraviolet (UV), sur les constituants atmosphériques minoritaires tels que, les composés hydrogénés, les composés azotés, les composés carbonés, les composés contenant l'atome de chlore, les composés halogénés, les composés du soufre et les composés métalliques. A chaque fois, une attention particulière sera portée sur les produits de la photodissociation des espèces chimiques situés ci-dessus. Le rôle joué dans l'atmosphère sera mis en évidence, parfois il est utile et important, d'autre fois nocif pour notre environnement. A la fin de ce travail on donnera la nomenclature de la structure verticale de l'atmosphère neutre et ionisée afin d'éclairer le lecteur non spécialiste.

2. Les composés hydrogénés dans l'atmosphère moyenne.

2.1. La vapeur d'eau.

2.1.1. Spectre d'absorption et section efficace.

Le spectre d'absorption de la vapeur d'eau se situe dans différents domaines spectraux caractérisé chacun par une gamme de longueurs d'onde. Ces rayonnements sont absorbés à des altitudes différentes de l'atmosphère. La vapeur d'eau absorbe dans les domaines suivant :

- * continuum entre 1450 et 1860 Å,
- * bandes diffuses telles que $(690 \leq \lambda \leq 1450) \text{Å}$,
- * continuum de longueur d'onde inférieure à 690 Å.

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 montre les variations en fonction de la longueur d'onde de la section efficace d'absorption de la vapeur d'eau. Ce spectre d'absorption présente plusieurs maximums et minimums dont les plus remarquables sont observés respectivement à 1750 Å et à 1450 Å. La valeur de la section efficace la plus élevée correspond à la raie solaire de l'hydrogène Lyman alpha située à 1215,7 Å (H-Lym α), elle est de $\sigma_a(\text{H}_2\text{O}, \text{Lym}\alpha) = 1,4 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$. La courbe de la figure 1 montre que quand la longueur d'onde devient supérieure à 1750 Å, la valeur de la section efficace d'absorption de la vapeur d'eau décroît très rapidement comme le montre les valeurs suivantes (Banks and Kockarts, 1973) :

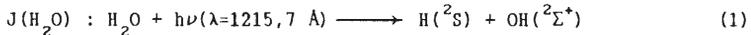
$\lambda(\text{Å})$	1880	1850	1795
$\sigma_a(\text{cm}^2)$	10^{-20}	10^{-19}	10^{-18}

2.1.2. Photodissociation de la vapeur d'eau.

Le seuil de photoionisation de la molécule d'eau est situé à $\lambda=985 \text{ Å}$, ce qui correspond à une énergie de 12,6 eV, comme ce rayonnement est totalement absorbé dans la thermosphère, la vapeur d'eau ne peut être ionisée dans l'atmosphère moyenne.

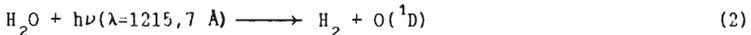
La photodissociation de la vapeur d'eau apparaît dès que la longueur d'onde du rayonnement solaire devient supérieure à 1000 Å. Pour l'étude de la photodissociation de la vapeur d'eau il convient de distinguer essentiellement deux domaines spectraux du rayonnement électromagnétique absorbés dans deux régions différentes de l'atmosphère moyenne :

* Dans la mésosphère, c'est essentiellement la raie solaire de l'hydrogène Lyman α située à 1215,7 Å qui assure la majeure partie de la photodissociation de la molécule d'eau :



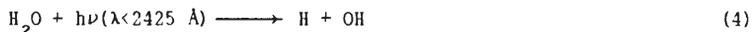
où $J(\text{H}_2\text{O})$ est le coefficient de photodissociation de la vapeur d'eau en s^{-1} c'est à dire la fréquence de répétition d'une telle réaction.

Cette réaction constitue la source principale de formation de l'hydrogène atomique H peuplant la mésosphère (55-85km). Les atomes H ainsi produits peuvent s'échapper dans la très haute atmosphère (thermosphère supérieure, exosphère et même dans l'espace interplanétaire). La réaction (1) est importante au niveau de la mésopause (85 km d'altitude). Le processus suivant peut également intervenir dans la mésosphère :



Cette réaction est faible par rapport à (1) qui constitue le principal mécanisme de photodissociation de la vapeur d'eau dans la haute mésosphère et la basse thermosphère (Nicolet, 1971). Dans la mésosphère, l'action photodissociative de la raie solaire de l'hydrogène Lyman alpha (H-Lym α) sur la vapeur d'eau est affectée par l'absorption par l'oxygène moléculaire du rayonnement solaire appartenant aux Bandes de Schumann-Runge de O_2 (BSR : 1750-2000 Å) et même au Continuum de Schumann-Runge de O_2 (CSR : 1000-1750 Å).

* Dans la basse mésosphère et la stratosphère se sont les BSR de O_2 qui interviennent dans la photodissociation de la molécule d'eau par les réactions suivantes :



L'efficacité de l'une par rapport à l'autre de ces deux réactions dépend de la pression donc de l'altitude d'absorption du rayonnement électromagnétique. Le processus (4) est le plus important, cependant, il présente des faiblesses dans la basse thermosphère et la mésosphère à cause de l'effet d'absorption du rayonnement solaire UV par l'oxygène moléculaire.

Bien que le processus de photodissociation de la vapeur d'eau soit important à la mésopause, il est remplacé dans la basse mésosphère et dans la stratosphère par un processus d'oxydation avec l'oxygène atomique dans l'état (3P) suivant la réaction :



qui est une réaction endothermique, elle est extrêmement lente dans les régions considérées. La présence de l'oxygène atomique dans l'état (1D) au niveau de la basse mésosphère rend possible la réaction suivante :



Pour tous les processus étudiés précédemment, le coefficient de photodissociation est variable avec l'altitude donc avec la pénétration du rayonnement solaire dans l'atmosphère moyenne. Il est donné pour chaque domaine spectral par Nicolet, 1981. Pour la raie solaire de l'hydrogène Lyman alpha, il s'écrit sous la forme :

$$J(H_2O, Ly \alpha) = J_{\infty}(H_2O, Ly \alpha) \cdot \exp[-4,17 \cdot 10^{-19} \cdot N^{0,917}] \quad (7)$$

où J_{∞} représente la valeur du coefficient de photodissociation au sommet de l'atmosphère, c'est à dire à absorption nulle, sa valeur est comprise entre $3,5 \cdot 10^{-6}$ et $7 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ et N désigne la concentration totale intégrée en H_2O entre l'altitude z et le sommet de l'atmosphère suivant la direction du soleil repérée par l'angle solaire zénithal χ . $N(H_2O)$ représente le nombre de molécules de la vapeur d'eau contenu dans une colonne de l'atmosphère de base égale à une section efficace unité située au dessus de l'altitude z . Compte-tenu de la variation de l'intensité de la raie solaire H-Lyman α avec l'activité solaire, la valeur du coefficient J varie avec les perturbations solaires, essentiellement celles d'origine chromosphérique. Le coefficient de photodissociation relatif aux Bandes de Schumann-Runge est variable en fonction de la valeur de la concentration intégrée N . Nicolet (1981) donne les valeurs suivantes en fonction de la valeur numérique de $N(H_2O)$, donc de l'altitude :

. pour $N \leq 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ c'est à dire à hautes altitudes on a :

$$J(\text{H}_2\text{O}, \text{BSR}) = 1,3 \cdot 10^{-6} \cdot \exp[4,8 \cdot 10^{-10} \cdot N^{0,466}] \quad (8)$$

. pour $(10^{20} \leq N \leq 10^{22}) \text{ cm}^{-2}$ à basses altitudes on a :

$$J(\text{H}_2\text{O}, \text{BSR}) = 1,3 \cdot 10^{-6} \cdot \exp[-4,6 \cdot 10^{-8} \cdot N^{0,366}] \quad (9)$$

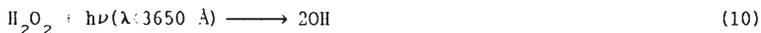
Si on néglige l'absorption du rayonnement UV par l'oxygène moléculaire le coefficient de photodissociation de la molécule H_2O serait au sommet de l'atmosphère : $J_{\infty}(\text{H}_2\text{O}) = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ soit une durée de vie de 28 jours. La figure 2 montre les variations de la valeur du coefficient de photodissociation en fonction de l'altitude dans l'atmosphère moyenne. Cette figure met en évidence le fait que dans la mésosphère supérieure et la basse thermosphère c'est essentiellement l'action de la raie solaire H-Lyman α qui photodissocie le plus la vapeur d'eau. Dans la basse stratosphère, ce mécanisme laisse la place au domaine spectral appartenant aux Bandes de Schumann-Runge qui dominent au-dessous. Entre ces deux régions, il y a compétition entre H-Lym α et les BSR.

2.1.3. Concentration de la vapeur d'eau.

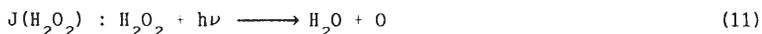
La concentration de la vapeur d'eau subit des variations dans toute l'atmosphère moyenne. Ces variations sont probablement liées aux phénomènes de transport atmosphérique. La figure 3 donne la variation de la concentration de la vapeur d'eau en fonction de la latitude. Cette figure montre que la molécule H_2O est plus abondante dans les régions équatoriales que partout ailleurs. A ces variations avec l'altitude il faut ajouter des variations à plus long terme. Ainsi, il a été observé au dessus de Washington D.C. une croissance d'environ 30% entre 1964 et 1969, un maintien entre 1970 et 1974 puis une diminution. L'augmentation de la concentration de la vapeur d'eau pourrait avoir comme origine la photodissociation de la molécule de méthane ou encore le transport, à l'inverse, sa diminution peut s'expliquer par sa destruction aussi bien photochimique (processus de photodissociation) que chimique (phénomène d'oxydation).

2.2. Le peroxyde d'hydrogène.

La molécule de peroxyde d'hydrogène est photodissociée dans l'atmosphère par le rayonnement UV de longueurs d'onde inférieures à 3650 Å :



Le coefficient de photodissociation relatif à cette réaction est variable avec l'altitude de pénétration du rayonnement solaire dans l'atmosphère moyenne, sa valeur au sommet de l'atmosphère est de $1,40 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ce qui correspond à une durée de vie de l'ordre de 2 heures. On peut également observer dans l'atmosphère la réaction suivante :



Cette réaction reste cependant très faible par rapport à la principale réaction de photodissociation (réaction (10)), en effet, sa probabilité de dissociation de H_2O_2 n'est estimée qu'à 1% de la photodissociation totale. La figure 4 montre les variations avec l'altitude du coefficient de photodissociation de la molécule H_2O_2 . Sur cette figure n'apparaît pas la destruction du peroxyde d'hydrogène par la raie H-Ly α qui reste peu connue.

La molécule de peroxyde d'hydrogène peut aussi être détruite, dans une moindre mesure, par recombinaison avec le radical OH suivant la réaction :



Le peroxyde d'hydrogène est formé au niveau de la stratosphère par collision entre les radicaux hydroperoxyde :



Si cette molécule peut être considérée comme étant en équilibre photochimique, l'équation de continuité $[dn(\text{H}_2\text{O}_2)/dt + \text{perte} = \text{production}]$ appliquée aux trois réactions précédentes, permet d'écrire sa concentration sous la forme suivante :

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{a_{13} \cdot n^2(\text{HO}_2)}{J(\text{H}_2\text{O}_2) + a_{12} \cdot n(\text{OH})} \quad (14)$$

où les a_x sont les coefficients relatifs aux réactions de même numéro.

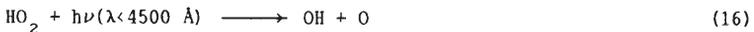
2.3. Les radicaux hydroperoxyde et hydroxyle.

La photodissociation de la molécule OH se fait suivant le mécanisme suivant :



qui est considéré comme un processus faible au point d'envisager le coefficient de photodissociation $J(\text{OH})=0$.

En ce qui concerne le radical HO_2 , il est détruit par le rayonnement solaire suivant la réaction :



Le coefficient relatif à cette réaction est évalué à $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. L'action du rayonnement électromagnétique sur le radical HO_2 peut se manifester également de la façon suivante :



Ce processus est cependant négligeable à cause de sa faible probabilité de se produire dans les régions où une certaine concentration des molécules HO_2 est observée. Dans la stratosphère et la mésosphère, la plus importante cause de destruction de ces molécules est leurs réactions avec l'oxygène atomique :



Le coefficient relatif à cette réaction est variable avec la température atmosphérique suivant la relation : $3 \cdot 10^{-12} \cdot T^{0,5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

2.4. L'hydrogène moléculaire.

L'action photodissociative du rayonnement solaire sur l'hydrogène est considérée comme étant un processus faible au point d'adopter $J(\text{H}_2) = 0$. Sa destruction est intimement liée à sa recombinaison avec l'oxygène atomique suivant les réactions :



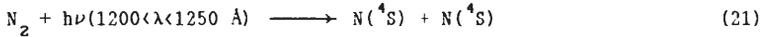
Cette dernière réaction est importante dans la stratosphère puisqu'elle se fait avec un coefficient de l'ordre de $3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ alors qu'il n'est que de $2 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ à 200 K pour la réaction (19). En réalité le taux de recombinaison dépend de la température atmosphérique suivant la relation : $(5 \cdot 10^{-13} \cdot T^{0,5} \cdot \exp(-4400/T))$. Pour une concentration de l'ordre de $1 \cdot 10^{10}$ atomes par centimètre cube, la durée de vie de la molécule d'hydrogène est de 15,84 siècles ($2 \cdot 10^{-21} \cdot 1 \cdot 10^{10} = 2 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$) par la réaction (19), alors qu'elle n'est que de 0,33 seconde ($3 \cdot 10^{-10} \cdot 1 \cdot 10^{10} = 3 \text{ s}^{-1}$) par la réaction (20).

3. Les composés azotés dans l'atmosphère.

Le problème des composés azotés dans l'atmosphère, en particulier l'azote moléculaire, l'azote atomique et les oxydes d'azote de la famille NO_x , a fait l'objet d'une étude détaillée par Ayachi, 1994. Ici on se contente de relater l'action du rayonnement solaire sur ces composés.

3.1. L'azote moléculaire.

Bien que l'azote moléculaire soit le gaz le plus abondant dans l'atmosphère, sa photodissociation par le rayonnement solaire n'est pas toujours directe mais se fait suivant un processus de prédissociation (c'est le fait qu'une molécule peut passer extrêmement rapidement de l'état excité à l'état répulsif et former des atomes dans l'état électronique fondamental $\text{N}(^4\text{S})$) :



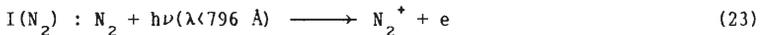
Cette réaction est très lente comparée avec celle concernant la photodissociation de l'oxygène moléculaire. Le coefficient relatif à cette réaction est de $1,5 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ (Ching et al., 1967), ce qui conduit à une durée de vie de la molécule d'azote de 2112 ans, ce qui est considérable. Il existe cependant un phénomène de photodissociation de l'azote moléculaire dans la thermosphère:



Cette réaction ne produit pratiquement aucun atome d'azote dans l'atmosphère moyenne, en effet, le domaine spectral du rayonnement solaire responsable de cette photodissociation est presque totalement absorbé dans la thermosphère par l'oxygène moléculaire. Le coefficient de photodissociation relatif à la réaction précédente est $J(N_2) = 1,9 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ (Cook et al., 1973), soit une durée de vie de 1,67 ans ce qui est nettement moins important que la valeur trouvée ci-dessus (réaction 21).

Rappelons que l'azote peut également être dissocié sous l'influence des particules cosmiques et solaires précipitant dans l'atmosphère. Par impact des électrons énergétiques secondaires, la réaction est du type : $N_2 + e(\text{rapide}) \longrightarrow N + N + e$, (Ayachi, 1986 et 1994). Le déplacement rapide de ces particules chargées dans le gaz atmosphérique, provoquent une perturbation électrique des électrons périphériques des atomes de ce gaz, une telle perturbation peut se manifester par l'ionisation dissociative de la molécule N_2 sous la forme : $N_2 + e(\text{rapide}) \longrightarrow N^+ + N + 2e$.

Enfin, signalons que la plus importante production de l'azote atomique dans l'atmosphère résulte du phénomène de photoionisation de la molécule N_2 suivie du processus de recombinaison dissociative entre l'ion positif N_2^+ ainsi formé et l'électron.



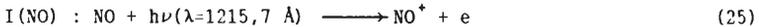
La longueur d'onde $\lambda = 796 \text{ \AA}$ est le seuil de photoionisation de l'azote moléculaire, ce qui correspond à une énergie de 15,58 eV. Les coefficients relatifs aux réactions précédentes sont respectivement $I(N_2) = 3,1 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (Oppenheimer et al., 1977) et $\alpha_D(N_2^+) = 1,80 \cdot 10^{-7} \cdot (T/300)^{-0,39} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, (Torr et al., 1979).

Le rayonnement ultraviolet solaire responsable de l'ionisation de l'azote moléculaire est complètement absorbé dans la thermosphère ($z > 110 \text{ km}$). Par conséquent, toute production de l'azote atomique dans la très basse ionosphère est pratiquement totalement exclue.

3.2. Le monoxyde d'azote.

a. Photodissociation du monoxyde d'azote.

Le monoxyde d'azote est un composé mésosphérique minoritaire important. En effet, par action ionisante de la raie solaire de l'hydrogène Lyman α , le composé chimique NO est à la base de la formation de la région D de l'ionosphère (au niveau de la mésosphère). Au dessous de la mésopause, le monoxyde d'azote est davantage sujet à l'ionisation par la raie solaire H-Lym α qu'à la photodissociation par le rayonnement solaire appartenant aux Bandes de Schumann-Runge de O_2 .



où le coefficient de photoionisation est donné par (Brasseur, 1982) :

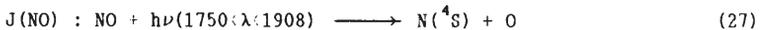
$$I(\text{NO}) = \Phi_{\infty} \cdot \sigma_i(\text{NO}) \cdot \exp[-\sigma_a(\text{O}_2, \text{Ly}\alpha) \cdot N(\text{O}_2)] \quad (26)$$

où Φ_{∞} est le flux de photons au sommet de l'atmosphère ($\Phi_{\infty}=3.10.11 \text{ ph/cm}^2/\text{s}$; Vidal Madjar, 1973), $\sigma_i(\text{NO})$ la section efficace d'ionisation de la molécule NO ($\sigma_i=2,02.10^{-18} \text{ cm}^2$; Watanabé, 1954), $\sigma_a(\text{O}_2, \text{Ly}\alpha)$ la section efficace d'absorption de la raie H-Ly α par l'oxygène moléculaire ($\sigma_a=10^{-20} \text{ cm}^2$; Ogawa, 1968) et $N(\text{O}_2)$ représente la concentration intégrée de la molécule d'oxygène le long du trajet du rayonnement incident

La molécule NO possède un potentiel d'ionisation de seulement de 9,25 eV (le plus faible de tous les composés atmosphériques minoritaires, Ayachi, 1993) ce qui correspond à une longueur d'onde (seuil) de 1340 Å. Comme le rayonnement UV solaire de $\lambda < 1340 \text{ \AA}$ est complètement absorbé par l'oxygène moléculaire dans la thermosphère, le monoxyde d'azote est ionisé par la raie solaire H-Lym α capable de pénétrer jusque dans la mésosphère.

b. Photoionisation de la molécule NO.

Dans la basse ionosphère, la photodissociation du monoxyde d'azote constitue une source importante de formation des atomes d'azote dans l'état électronique fondamental $N(^4S)$:



Le coefficient de photodissociation du constituant minoritaire NO est donné par Frederick and Hudson (1979), il est de : $I(\text{NO})=3,6.10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Le spectre d'absorption de NO dans l'ultraviolet est caractérisé par quatre systèmes de transition partant toutes du niveau fondamental :



Dans la mésosphère et la stratosphère, seules les bandes $\delta(0-0)$ à $\lambda=1909 \text{ \AA}$ et $\delta(1-0)$ à $\lambda=1827 \text{ \AA}$ contribuent à la photodissociation du constituant minoritaire NO. Pour une absorption nulle Nicolet et Cieslik

(1980) donnent les valeurs suivantes des coefficients de photodissociation propres aux bandes $\delta(0-0)$ et $\delta(1-0)$:

$$J(\text{NO})_{\delta(0-0)} = 2.10^{-6} \text{ s}^{-1} \quad \text{et} \quad J(\text{NO})_{\delta(1-0)} = 2,5.10^{-6} \text{ s}^{-1}.$$

Le coefficient total de photodissociation de la molécule NO est donné par Nicolet (1979) suivant la relation analytique suivante :

$$J(\text{NO}) = 4,5.10^{-6} \cdot \exp[-1.10^{-8} \cdot (N(\text{O}_2))^{0,38}] \cdot \exp[-5.10^{-19} \cdot N(\text{O}_3)] \quad (28)$$

où $N(\text{O}_3)$ est la concentration intégrée de l'ozone le long du trajet incident. Cette expression ne tient pas compte des effets de la température. Son utilisation conduit aux valeurs suivantes :

$N(\text{O}_2) \text{ cm}^{-2}$:	1.10^{20}	1.10^{19}	1.10^{18}	1.10^{17}
$N(\text{O}_3) \text{ cm}^{-2}$:	1.10^{17}	1.10^{17}	1.10^{16}	1.10^{16}
$J(\text{NO}) \text{ s}^{-1}$:	$2,87.10^{-6}$	$3,62.10^{-6}$	$4,18.10^{-6}$	$4,35.10^{-6}$

Pour finir, on donne les valeurs des sections efficaces d'absorption et d'ionisation relatives à la raie solaire de l'hydrogène Lyman alpha : $\sigma_a(\text{NO}, \text{Lym } \alpha) = 2,42.10^{-18} \text{ cm}^2$ et $\sigma_i(\text{NO}, \text{Lym } \alpha) = 2,02.10^{-18} \text{ cm}^2$. Ces valeurs sont relativement importantes.

3.3. Le dioxyde d'azote.

Dans la stratosphère, c'est essentiellement le dioxyde d'azote qui est à l'origine de la formation du monoxyde d'azote. La molécule NO est relativement stable la nuit mais dès que l'atmosphère est ensoleillée elle réagit avec l'oxygène atomique pour former à la fois NO et O_2 . Dans la stratosphère, le dioxyde d'azote est détruit par photodissociation par le rayonnement solaire suivant les réactions :



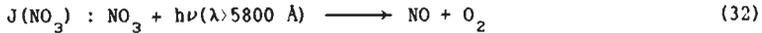
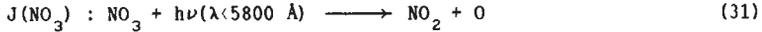
Les coefficients de photodissociation relatifs aux réactions précédentes sont respectivement de $8,3.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et de $1,22.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Nakayama et al., 1959). Comme l'absorption atmosphérique dans la région spectrale de 4000 Å est très faible, le coefficient $J(\text{NO}_2)$ varie très peu dans l'atmosphère moyenne et il vaut encore $8,3.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ dans toute la stratosphère, ce qui correspond à une durée de vie de l'ordre de deux minutes.

La figure 5 donne la variation avec l'altitude dans la stratosphère du coefficient de photodissociation du dioxyde d'azote. Cette figure montre effectivement que ce coefficient varie peu dans toute la troposphère. Les réactions (29 et 30) conduisent à la production de NO responsable de la destruction de l'ozone ($\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$). Il est facile de constater

que cette réaction de destruction de l'ozone participe très activement à la régénération du dioxyde d'azote qui conduit à la formation de NO.

3.4. Le trioxyde d'azote.

La molécule NO₃, découverte en 1885 par Bell, apparait surtout pendant la nuit dans l'atmosphère. Sa photodissociation par le rayonnement solaire se fait suivant l'un ou l'autre des deux processus suivants :



L'efficacité des deux réactions précédentes n'est pas connue, il en est de même en ce qui concerne les valeurs du coefficient de photodissociation du constituant minoritaire NO₃. La régénération de cette molécule est assurée par la réaction de recombinaison entre le dioxyde d'azote et l'ozone (NO₂+O₃ → NO₃+O₂).

3.5. L'hémioxyde d'azote.

la molécule N₂O a fait l'objet de plusieurs études depuis sa découverte en 1926 par Leifson. Son spectre d'absorption est représenté sur la figure 6 (Nicolet, 1980). Cette courbe montre que la section efficace d'absorption passe 3 maximums et 2 minimums. Elle diminue ensuite pour λ > 1850 Å.

La section efficace de ce constituant minoritaire varie en réalité avec la température. La figure 7 donne le spectre de la section efficace d'absorption de l'hémioxyde d'azote en fonction de la longueur d'onde pour trois valeurs de la température atmosphérique. La valeur la plus élevée est obtenue à 1850 Å pour une température de 373 K. Pour une longueur d'onde donnée, la section efficace diminue avec la température. Pour des faibles valeurs de la longueur d'onde, la section efficace augmente pour atteindre sa valeur maximale autour de 1850 Å, elle diminue ensuite lorsque la longueur d'onde augmente.

La photodissociation de cette molécule est essentiellement due au rayonnement solaire dans le Continuum d'Herzberg (CH : 2000-2420 Å) et dans les Bandes de Schumann-Runge de O₂ suivant les réactions :

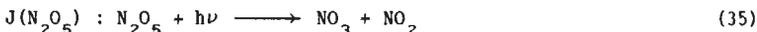


Le coefficient de la réaction (33) est de 3,73.10⁻⁸s⁻¹ (Lee et al., 1973), celui relatif à (34) est de 3,71.10⁻⁸s⁻¹ (Preston and Barr, 1971). Aux confins de l'atmosphère, pour λ > 1750 Å, J_∞(N₂O) = 9.10⁻⁷s⁻¹. Ces valeurs conduisent à une durée de vie relative à la photodissociation de 310 jours.

Pour le rayonnement de longueurs d'onde supérieures à 2600 Å (Bandes de Hartley (BH : 2420-3100 Å), Bandes de Huggins (BH : 3100-4000 Å) et Bandes de Chappuis (BC : 4000-8500 Å)), le coefficient de photodissociation de la molécule N_2O est très faible, autrement dit une durée de vie très grande, de l'ordre de 100 ans. Par conséquent, dans la troposphère, l'hémioxyde d'azote est très stable. La présence de ce constituant minoritaire dans l'atmosphère présente un danger permanent pour la couche d'ozone. En effet, sa recombinaison avec l'oxygène atomique conduit à la formation du monoxyde d'azote qui joue un rôle de catalyseur dans les réaction de destruction de la molécule O_3 .

3.6. L'hémiopentoxyde d'azote.

Le jour, la photodissociation de la molécule N_2O_5 conduit à la formation du dioxyde et du trioxyde d'azote suivant la réaction :

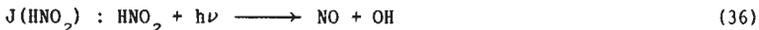


L'hémiopentoxyde d'azote est ensuite régénéré à la tombée de la nuit par une collision triple entre les deux produits de la réaction précédente suivant la réaction de recombinaison suivante : $(NO_3 + NO_2 + M \longrightarrow N_2O_5 + M)$ où M peut être aussi bien O_2 qu N_2 . Le coefficient de photodissociation relatif à la réaction précédente est $J(N_2O_5) = 6.10^{-4} s^{-1}$, soit une durée de vie de 28 minutes.

3.7. Autres composés azotés.

a. L'acide nitreux.

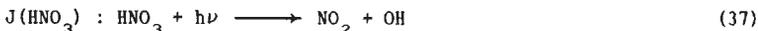
L'acide nitreux qui est un composé présent dans l'atmosphère peut être photodissocié comme suit :



La recombinaison des produits de la réaction précédente conduit à la formation de l'acide nitreux dans la stratosphère. La destruction par le rayonnement solaire de ce composé n'est pas complètement connue.

b. L'acide nitrique.

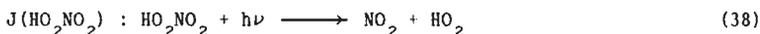
L'action du rayonnement solaire sur l'acide nitrique se traduit par la réaction suivante :



L'absorption par l'acide nitrique du rayonnement se fait principalement dans la stratosphère par le domaine spectral compris entre 2200 et 3000 Å. La régénération de la molécule ainsi détruite, est assurée par la réaction à collision triple entre le dioxyde d'azote et le radical hydroxyde OH.

c. L'acide pernitrique.

La molécule HO_2NO_2 est détruite par photolyse suivant la réaction :



La molécule de l'acide pernitrique est formée dans l'atmosphère par réaction entre les produits de sa photodissociation, elle s'autorégénère facilement.

4. Les composés carbonés.

4.1. La molécule de méthane.

4.1.1 Formation.

Il ne faut pas s'attendre à ce que la molécule de méthane soit formée dans l'atmosphère à cause de la très forte énergie requise pour cela. C'est en effet, dans la biosphère et dans la lithosphère qu'il convient de chercher les origines, naturelles, de la formation de ce constituant minoritaire considéré comme étant à l'origine de la chimie du carbone. L'action des bactéries anaérobies telles que le Méthanobactérium, le Méthanococcus et le Méthanosarcina constitue la plus grande part de la production biologique de la molécule de méthane. Cette formation du méthane se trouve localisée essentiellement dans les régions alcalines, riches en matières organiques, par exemple : les marécages de tourbes, les marais, les étangs, les rizières, la toundra humide... Signalons que l'activité humaine, essentiellement industrielle, est à l'origine de la formation du méthane.

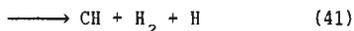
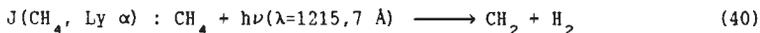
4.1.2. Photodissociation de la molécule de méthane.

La molécule CH_4 a été observée dans l'atmosphère en 1948 par Migeotte et étudiée depuis par plusieurs auteurs. Sa photodissociation par le rayonnement solaire se fait suivant la réaction :



avec un coefficient : $J(\text{CH}_4) = 6,77 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (Lee et al., 1973).

Puisque le rayonnement solaire UV de longueurs d'onde inférieures à 1450 Å est absorbé par l'oxygène moléculaire dans la thermosphère, la molécule de méthane ne peut être photodissociée dans la mésosphère que par la raie solaire H-Lyman α grâce à sa profonde pénétration dans cette région de l'atmosphère moyenne :



La réaction (40) est beaucoup plus importante que (41), elle se fait avec un rendement de l'ordre de 90%. Le coefficient de photodissociation au

sommet de l'atmosphère est donné par Nicolet (1970): $J_{\infty}(\text{CH}_4, \text{Ly } \alpha) = 5.10^{-6} \text{ s}^{-1}$ avec une section efficace d'absorption importante, sa valeur est de $\sigma_a(\text{CH}_4, \text{Ly } \alpha) = 1,4.10^{-17} \text{ cm}^2$. La valeur du coefficient J est variable avec l'activité solaire pour les mêmes raisons que l'intensité de la raie H-Ly α responsable de la destruction de la molécule de méthane.

La contribution de la raie H-Ly α à la photodissociation du méthane est pratiquement constante dans la thermosphère. Dans la mésosphère, le coefficient J diminue avec la profondeur optique (Ayachi, 1993), cette décroissance est très rapide au dessous de 70 km d'altitude, la figure 8 illustre ce phénomène. Le coefficient de photodissociation devient tout à fait négligeable dans la mésosphère inférieure et surtout dans la stratosphère. Il s'ensuit une très importante durée de vie de la molécule de méthane, par conséquent aucune destruction de cette molécule, par le rayonnement solaire, ne peut se faire dans la très basse ionosphère. La figure 8 montre également que, pour une altitude donnée, le coefficient de photodissociation est d'autant plus important que l'angle solaire zénithal est faible (soleil proche de la verticale $\chi \rightarrow 0^\circ$). Cette figure montre clairement qu'au fur et à mesure que le soleil s'approche de l'horizon ($\chi \rightarrow 90^\circ$), il faut chercher de plus en plus haut une action efficace du rayonnement solaire sur la molécule de méthane. Pour un angle solaire zénithal fixé, la fréquence de photodissociation de la molécule de méthane augmente avec l'altitude pour atteindre une valeur limite de qui est de 5.10^{-6} s^{-1} . L'altitude à laquelle est atteinte cette limite dépend de la valeur de l'angle solaire zénithal, elle de 80 km pour $\chi=0^\circ$ et de 100 km pour $\chi=90^\circ$.

Dans la basse mésosphère et la thermosphère, la destruction du méthane se fait par le phénomène d'oxydation, soit par le radical OH :



soit par l'oxygène atomique dans l'état (^1D) :



La réaction (42) constitue une source importante de formation de la vapeur d'eau au niveau de la mésosphère dont la photodissociation (qui intervient dans cette région de l'atmosphère) par la raie solaire H-Ly α conduit aussi bien à la formation du radical OH qu'à celle des atomes d'hydrogène.

4.2. Le dioxyde de carbone.

Le dioxyde de carbone est un composé permanent de l'atmosphère moyenne. Sa fraction molaire ($n=n(\text{CO}_2)/n(\text{M})$, rapport de la concentration en CO_2 à la concentration des neutres) qui est de l'ordre de $3,35.10^{-4}$ est pratiquement invariable avec l'altitude dans toute l'homosphère ($z < 100 \text{ km}$) malgré une destruction par photodissociation. Dans tous les cas, l'action du rayonnement solaire sur la molécule CO_2 conduit à la formation du monoxyde de carbone et de l'oxygène atomique, dans différents états électroniques :



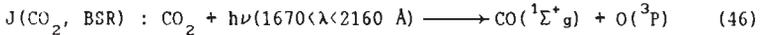
Le dioxyde de carbone est essentiellement photodissocié par le rayonnement solaire appartenant aux différents domaines spectraux suivants :

* Continuum de Schumann-Runge : la photodissociation se fait suivant la réaction :



Ce processus n'intervient de façon significative que dans la thermosphère, au dessus de 90 km d'altitude.

* Bandes de Schumann-Runge : La réaction photochimique correspondant à ce domaine spectral est :



Cette destruction du dioxyde de carbone intervient principalement dans la stratosphère, au-dessous de 60 km d'altitude, avec une section efficace relativement faible.

* Raie solaire de l'hydrogène Lyman α : Au niveau de la mésopause, c'est la raie H-Ly α qui contribue le plus à la photodissociation de la molécule CO_2 puisque son absorption par O_2 n'est pas très importante au niveau de la mésosphère supérieure et la thermosphère inférieure.

La figure 9 met en évidence la variation de la valeur du coefficient de photodissociation en fonction de l'altitude pour les trois domaines spectraux étudiés ci-dessus. Cette figure montre que les BSR sont très efficaces jusqu'à 60 km d'altitude, au dessus, la raie H-Ly α domine. Les valeurs des coefficients à absorption nulle sont (Nicolet, 1981) :

$$\begin{aligned} J_{\infty}(\text{CO}_2, \text{CSR}) &= 9,28.10^{-8} \text{ s}^{-1} & \sigma_a(\text{CO}_2, 1330 \text{ \AA}) &= 9.10^{-19} \text{ cm}^2 \\ J_{\infty}(\text{CO}_2, \text{Ly}\alpha) &= 2,20.10^{-8} \text{ s}^{-1} & \sigma_a(\text{CO}_2, \text{Ly } \alpha) &= 3,7.10^{-20} \text{ cm}^2 \\ J_{\infty}(\text{CO}_2, \text{BSR}) &= 1,90.10^{-9} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

La figure 10 montre la distribution du spectre de la section efficace d'absorption en fonction de la longueur d'onde. Pour (800 < λ < 2100 Å), Ogawa (1970), adopte comme valeur du coefficient de photodissociation de la molécule de dioxyde de carbone : $J(\text{CO}_2, 800 < \lambda < 2100 \text{ \AA}) = 8,56.10^{-7} \text{ s}^{-1}$ soit une durée de vie de 13,5 jours.

Une autre action du rayonnement solaire sur le dioxyde de carbone se traduit par sa photoionisation :

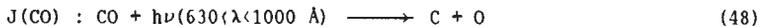


L'ionisation de la molécule CO_2 se fait dans un domaine du rayonnement absorbé dans la thermosphère supérieure par l'azote moléculaire et l'oxygène atomique pour former la région F de l'ionosphère au dessus de 150 km d'altitude. Le seuil de photoionisation du dioxyde de carbone correspond à $\lambda=899 \text{ \AA}$, soit une énergie de 13,79 eV.

4.3. Le monoxyde de carbone.

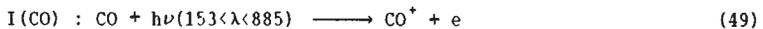
La présence du monoxyde de carbone dans l'atmosphère résulte de plusieurs origines. Une grande quantité estimée à environs 800 à 900 MT/an provient de l'oxydation du méthane. L'autre partie, trouve sa source dans l'activité humaine : combustion du pétrole, du bois et du gaz naturel, émission par les moteurs automobiles et par l'industrie. Les rejets dans l'hémisphère nord représentent environ 95% de la quantité totale rejetée. Le monoxyde de carbone est détruit principalement dans la troposphère, cependant, une quantité non négligeable de ce composé pénètre dans la stratosphère. La seule destruction chimique de la molécule CO est celle liée à sa recombinaison avec le radical OH ($\text{CO} + \text{OH} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$).

La photodissociation de la molécule CO se fait suivant le processus suivant :



avec $\text{J}(\text{CO}) = 1,84 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (Cook et al., 1965).

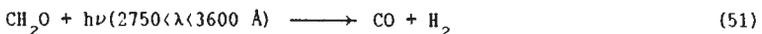
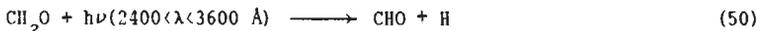
Le seuil de photoionisation de la molécule CO est $\lambda=885 \text{ \AA}$, ce qui correspond à une énergie de 14 eV. La réaction photochimique relative à l'ionisation est :



avec $\text{I}(\text{CO}) = 6,21 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (Cook et al., 1965 et Lee et al., 1973). La réaction précédente se fait dans la très haute atmosphère ($z > 100 \text{ km}$), compte-tenu de l'absorption du domaine spectral du rayonnement responsable de la photoionisation du constituant minoritaire CO.

4.4. Autres composés carbonés.

Parmi d'autres, on donne les réactions suivantes :



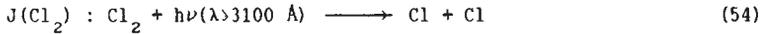
Les coefficients relatifs aux deux réactions précédentes sont respectivement : $1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $1,28 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Calvert et al., 1972).



5. Les composés du chlore.

5.1. La molécule du chlore.

La photodissociation de la molécule de chlore se fait suivant la réaction :



Le coefficient de photodissociation relatif à cette réaction est estimé par Nicolet, 1980 à $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, ce qui correspond à une durée de vie de l'ordre de seulement six minutes. En effet, le chlore moléculaire ne subsiste que peu de temps dans l'atmosphère, il est aussitôt converti en deux atomes de chlore par l'action du rayonnement solaire. Le chlore atomique ainsi formé se recombine avec d'autres constituants atmosphériques en particulier avec l'ozone pour le détruire par réaction catalytique du type : $\text{Cl} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$, suivie de $\text{ClO} + \text{O} \longrightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$, ces réactions se produisent dans toute la basse stratosphère vers 20 km d'altitude.

Le rayonnement solaire de longueurs d'onde $\lambda > 3100 \text{ \AA}$ (Bandes de Huggins de O_3 et Bandes de Chappuis de O_3) est absorbé dans la stratosphère et dans la troposphère, son effet s'étend jusqu'au sol. Du fait de l'action destructrice de ce rayonnement sur le chlore moléculaire, ce composé ne joue pas un rôle important dans la chimie de l'atmosphère moyenne.

5.2. Le monoxyde de chlore.

Une partie du composé ClO produite par réaction chimique entre Cl et O_3 est détruit par le rayonnement solaire :

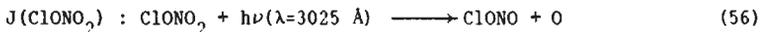


La valeur du coefficient $J(\text{ClO})$ est évaluée au sommet de l'atmosphère à environs $7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Bien que, la durée de vie relative à la photodissociation (2,4 min.) soit faible, l'action destructrice du rayonnement solaire sur le composé ClO ne représente que 5% de sa perte totale

(Langhoff et al., 1977). La destruction chimique de ClO est un processus important, elle peut se faire par recombinaison aussi bien avec le monoxyde d'azote ($\text{ClO} + \text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{Cl}$) qu'avec l'oxygène atomique ($\text{ClO} + \text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{Cl}$). Dans les deux cas il y a formation des atomes de chlore qui jouent un rôle néfaste dans la chimie de l'atmosphère moyenne lors de la recombinaison avec l'ozone par exemple.

5.3. Le nitrate de chlore.

Le nitrate de chlore subit l'action du rayonnement solaire de longueur d'onde égale à 3025 Å :



Au sommet de l'atmosphère $J(\text{ClONO}_2) = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, soit une constante de

temps d'environ 20 minutes. Cette durée de vie peut devenir importante dans la troposphère à cause de la diminution du coefficient de photodissociation à basse altitude. Cette baisse de $J(\text{ClONO}_2)$ est due principalement à la forte absorption par l'ozone du rayonnement responsable de la destruction du nitrate de chlore. Il existe une autre réaction photochimique impliquant le nitrate de chlore :

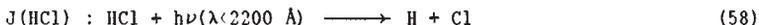


L'efficacité de cette réaction dépend de la pression atmosphérique, elle est d'autant plus grande que la pression est faible et donc que l'altitude est élevée.

On rencontre dans l'atmosphère moyenne un composé analogue au précédent, il s'agit du nitrate de brome BrONO_2 dont les produits de la photodissociation ne sont pas connus avec toute la précision désirée. Cependant la destruction par le rayonnement solaire du BrONO_2 est plus rapide que celle concernant le composé ClONO_2 .

5.4. Le chlorure d'hydrogène.

L'action photodissociative du rayonnement solaire sur le chlorure d'hydrogène (HCl) se fait de la façon suivante :



Le résultat de cette réaction montre que le chlorure d'hydrogène peut être considéré comme un réservoir d'atomes de chlore. La capacité d'un tel réservoir est évidemment liée à la durée de vie du composé HCl et donc à la valeur du coefficient de photodissociation. Aux confins de l'atmosphère, il vaut, $J_\infty(\text{HCl}) = 2,50 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, soit une durée de vie de 4,63 jours.

5.5. L'acide hypochloreux.

L'action du rayonnement solaire sur le composé HOCl peut se faire de deux façons différentes :



Le coefficient de photodissociation au sommet de l'atmosphère est $J_\infty(\text{HOCl}) = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, soit une durée de vie de l'ordre de 11 minutes. Cette valeur pousse à penser que le réservoir en question est suffisamment important pour produire assez d'atomes de chlore capables de provoquer des dégâts considérables dans la couche d'ozone.

5.6. Autres composés chlorés.

On donnera ici les réactions relatives à l'action du rayonnement solaire sur d'autres composés chlorés rencontrés dans l'atmosphère moyenne :



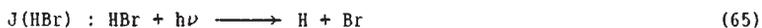
La molécule de tetrachlorure de carbone est très inerte au niveau de la troposphère et la stratosphère.



Sur la figure 11 on représente la distribution verticale du coefficient de photodissociation de plusieurs composés carbonés. Cette figure montre qu'au dessus de 45 km d'altitude les coefficients de photodissociation de tous les composés traités n'évoluent pas avec l'altitude. La figure 11 montre que plus le degré de substitution d'un atome de chlore ou de fluor est important, plus le coefficient de photodissociation est élevé pour une altitude donnée. La figure 12 montre la distribution spectrale de la section efficace d'absorption de quelques composés carbonés fonction de la température de l'atmosphère. Cette figure montre que pour une température donnée, pour tous les composés, la section efficace augmente quand la longueur d'onde du rayonnement solaire diminue. Pour une longueur d'onde fixée, la section efficace varie de la même façon que la température.

6. Autres composés halogénés.

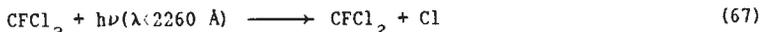
On rencontre dans l'atmosphère d'autres composés halogénés obtenus par substitution de brome ou encore de fluor. L'action du rayonnement solaire sur ces constituants se fait de manière analogue à celle observée sur les composés chlorés de la même espèce. Ainsi, les photodissociations du bromure d'hydrogène et du fluorure d'hydrogène se font suivant les réactions :



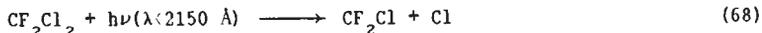
La fréquence de photodissociation relative au composé HBr est légèrement supérieure à celle du chlorure d'hydrogène, elle est de $\text{J(HBr)} = 5.10^{-6} \text{s}^{-1}$. La réaction (66) peut être négligée dans l'atmosphère moyenne.

Il se forme au niveau du sol de nombreuses molécules contenant des atomes de chlore, de brome et de fluor. Ces molécules formées soit naturellement soit artificiellement peuvent ensuite remonter dans l'atmosphère par diffusion. Ainsi on les trouve dans la troposphère et même dans la stratosphère où elles sont photodissociées par le rayonnement solaire UV suivant les réactions :

* Le trichlorofluorométhane (le fréon ou F₁₁) :



* Le dichlorodifluorométhane (le frigène ou F₁₂) :



* Le tetrachlorure de carbone (F₁₀) :



Les molécules F₁₀, F₁₁ et F₁₂ ne peuvent être photodissociées dans la troposphère mais diffusent dans la stratosphère où elles sont détruites par le rayonnement solaire (par photolyse). En effet, le domaine spectral du rayonnement responsable de cette photodissociation est presque totalement absorbé par l'ozone dans la stratosphère.

Les réactions précédentes peuvent conduire aussi bien à la formation des atomes de chlore qu'à la formation des atomes de fluor capables de réagir presque instantanément avec d'autres composés atmosphériques. Ainsi, les atomes Cl et F réagissent avec l'ozone pour former respectivement le monoxyde de chlore et le monoxyde de fluor. Les composés ClO et FO réagissent à leur tour avec l'oxygène atomique pour régénérer les atomes de chlore et de fluor ($\text{F} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{FO} + \text{O}_2$; $\text{FO} + \text{O} \longrightarrow \text{F} + \text{O}_2$). Le résultat de ces réactions est toujours une destruction chimique de l'ozone, les atomes de chlore et de fluor sortent indemnes de ces recombinaisons où ils ont joué le rôle de catalyseur.

7. Les composés du soufre.

Le soufre est un constituant permanent de l'atmosphère, sa présence dans l'environnement terrestre est le résultat de plusieurs origines qui peuvent être conjuguées :

* Origine naturelle :

- Le sulfure d'hydrogène HS est produit par la décomposition de la matière végétale.

- Le sulfure de diméthyle (CH₃)₂S est produit par les océans au sein desquels on détecte également le disulfure de carbone CS₂.

* Origine humaines :

- L'activité humaine, essentiellement industrielle, rejette des quantités considérables de dioxyde de soufre en provenance de la combustion du charbon dans les centrales électriques. On observe également la formation du disulfure de carbone, du sulfure d'hydrogène et du sulfure de carbonyle COS. Une autre source non négligeable de ces composés réside évidemment dans les rejets provoqués par les moteurs à combustion, notamment les

moteurs d'automobiles. La présence des composés du soufre dans l'atmosphère moyenne dépend donc de plusieurs facteurs liés à leur fabrication. Ainsi, près des grands centres industriels et des grandes agglomérations, la fraction molaire de ces composés devient importante.

le soufre présent dans l'atmosphère moyenne provient essentiellement du sulfure de carbone produit au sol. En effet, la molécule COS migre par diffusion dans le sens : sol \rightarrow troposphère \rightarrow stratosphère où il est photodissocié par le rayonnement solaire UV suivant la réaction :



L'atome de soufre ainsi produit est à l'origine de l'initiation d'une nouvelle chaîne de réactions chimiques conduisant à la formation de l'acide sulfurique :



Le dioxyde de soufre peut également réagir avec l'oxygène moléculaire ($2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{SO}_3$) par suite le trioxyde de soufre se recombine à son tour avec la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère pour former une molécule d'acide sulfurique ($\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$). La molécule ainsi formée peut être détruite par le rayonnement solaire :



Le dioxyde de soufre se trouve ainsi régénéré et le cycle de formation du trioxyde de soufre puis de l'acide sulfurique peut à nouveau recommencer.

Remarque.

Le chlorure d'hydrogène est un composé soluble dans l'eau. Par cette opération il peut disparaître de la stratosphère par l'intermédiaire des gouttes d'eau, ce processus constitue une autre façon de destruction du chlorure d'hydrogène. On observe le même phénomène en ce qui concerne le dioxyde et le trioxyde de soufre, en effet, ce dernier, en se recombinaut avec les gouttes d'eau conduit à la formation de l'acide sulfurique pour quitter ainsi la stratosphère vers la troposphère et même vers le sol : les pluies acides.

8. Les composé métalliques.

Au niveau de la région E de l'ionosphère (85-120 km), il a été observé une couche d'ions métalliques (Mg^+ , Ca^+ , Fe^+ , Na^+ , Si^+ , Al^+ ...) résultant de l'ionisation des espèces métalliques d'origine météoriques présents dans la basse thermosphère. La présence de ces ions métalliques, essentiellement dans la thermosphère, a été mise en évidence expérimentalement à plusieurs reprises, en particulier à l'aide des mesures faites par spectromètre de masse embarqué dans des fusées. La présence des espèces métalliques et leur ionisation par le rayonnement solaire conduit à des ions positifs qui sont à l'origine de la couche E sporadique (E*) observée à moyennes latitudes.

Les espèces métalliques neutres rencontrées dans l'atmosphère possèdent des faibles potentiels d'ionisation (Ayachi, 1993 a). De ce fait, les domaines spectraux du rayonnement solaire responsables de l'ionisation des atomes métalliques sont absorbés aussi bien dans la thermosphère, dans la mésosphère et même dans la stratosphère supérieure :

espèce métallique	Na	Al	Ca	Mg	Fe	Si
seuil d'ionisation $\lambda(\text{Å})$	2142	2071	2028	1622	1575	1521
niveau d'absorption	mésosphère			thermosphère		

La présence dans la haute atmosphère des ions Fe^+ est à l'origine de perturbations au niveau de la région F de l'ionosphère. Cette perturbation se traduit par des irrégularités dans la distribution verticale de la concentration électronique dans la haute thermosphère, ainsi, on parle de la couche "Spread F", (couche F étalée).

Une autre espèce ionique a fait l'objet de plusieurs études, il s'agit de l'atome de sodium Na. Le maximum de la concentration de l'atome de sodium est plus petit que 1.10^4 atomes/cm³ à 90 km d'altitude, soit une fraction de l'ordre de 1.10^{-10} de la concentration totale des neutres. La prééminence au cours de la nuit est évidemment due à la grande réactivité avec les composés oxygénés. L'atome de sodium réagit en effet avec l'ozone comme suit :



suivie par la réaction :



où k et k' sont les coefficients relatifs aux deux réactions ($k=6,5.10^{-12}$ cm³/s et $k'=1.10^{-11}$ cm³/s ; Chamberlain, 1978).

Le résultat de ces deux réactions se traduit par une perte chimique de la molécule d'ozone et une régénération de l'atome Na. Ainsi, l'atome de sodium joue le rôle de catalyseur dans la destruction de l'ozone atmosphérique.

Si l'équilibre photochimique relatif aux composés Na et NaO est réalisé ($dn(\text{Na})/dt = dn(\text{NaO})/dt = 0$), l'application de l'équation de continuité aux deux réactions précédentes conduit au rapport :

$$n(\text{Na})/n(\text{NaO}) = k'.n(\text{O})/k.n(\text{O}_3) = 6,15.n(\text{O})/n(\text{O}_3) \quad (77)$$

Compte-tenu de la composition de l'atmosphère neutre, dans la mésosphère et la thermosphère, le rapport précédent voit sa valeur croître avec l'altitude.

Si le sodium est le métal le plus amplement étudié dans l'atmosphère, d'autres raies ont été également étudiées, par exemple, Ca(II), Li(I) et K(I).

9. Conclusions.

L'étude précédente qui concerne l'action destructrice du rayonnement solaire sur les constituants minoritaires atmosphériques a mis en évidence le fait que ces composés n'interviennent pas toujours de façon mineur dans l'atmosphère moyenne. En effet, prenons par exemple deux composés qui, par leur présence dans l'atmosphère, jouent des rôles différents mais importants aussi bien au niveau de l'atmosphère neutre qu'au niveau de l'atmosphère ionisée.

* Le monoxyde d'azote : l'action ionisante de la raie solaire de l'hydrogène Lyman alpha à 1215,7 Å sur le monoxyde d'azote dans la mésosphère libère des électrons pour former de cette façon la première région de l'ionosphère rencontrée à partir du sol : région D. La formation de la très basse ionosphère se traduit par la présence d'un gradient d'électrons suffisant à la réflexion des ondes électromagnétiques à très basses fréquences (TBF). On parle ainsi de la propagation par voie ionosphérique. Le rôle joué ici par le constituant NO est important dans le domaine des télécommunications pour toute l'humanité. D'un autre côté, le composé chimique NO par sa recombinaison avec O₃ qui conduit manifestement à la disparition de l'ozone, joue ainsi un rôle néfaste pour les habitants de notre planète.

* La vapeur d'eau : outre le rôle important joué par ce constituant minoritaire dans le climat terrestre grâce sa présence près du sol et dans la troposphère, la molécule H₂O est à la base de la formation de l'hydrogène atomique peuplant la mésosphère. Cette production des atomes H est faite lors de l'action photodissociative par le rayonnement solaire sur la molécule d'eau. Par suite, les atomes d'hydrogène ainsi formés peuvent s'échapper dans la très haute atmosphère (thermosphère supérieure, exosphère et même dans l'espace interplanétaire). La nuit le rayonnement solaire disparaît et ne subsiste que la lumière retrodiffusée par l'hydrogène atomique ainsi formée. C'est donc la présence de l'hydrogène atomique dans la très haute atmosphère qui permet de maintenir le ciel éclairé la nuit, ce phénomène est particulièrement visible à basses et moyennes latitudes.

Chacun des constituants minoritaires joue son propre rôle dans l'atmosphère, naturellement utile et important. Cependant, certains composés dont la formation a été fortement accélérée par l'activité humaine, essentiellement industrielle, peuvent altérer de façon significative la composition de l'atmosphère terrestre et jouer ainsi un rôle nocif dans notre environnement. Il s'agit bien entendu du rôle joué dans la destruction de l'ozone par des composés comme l'azote, le chlore ou encore les halocarbones.

Nous avons également abordé ici l'étude de quelques constituants minoritaires dont les connaissances actuelles ne permettent pas de comprendre comment se fait leur photodissociation et par fois même nous ignorons les produits de cette action destructrice du rayonnement solaire sur ces composés chimiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

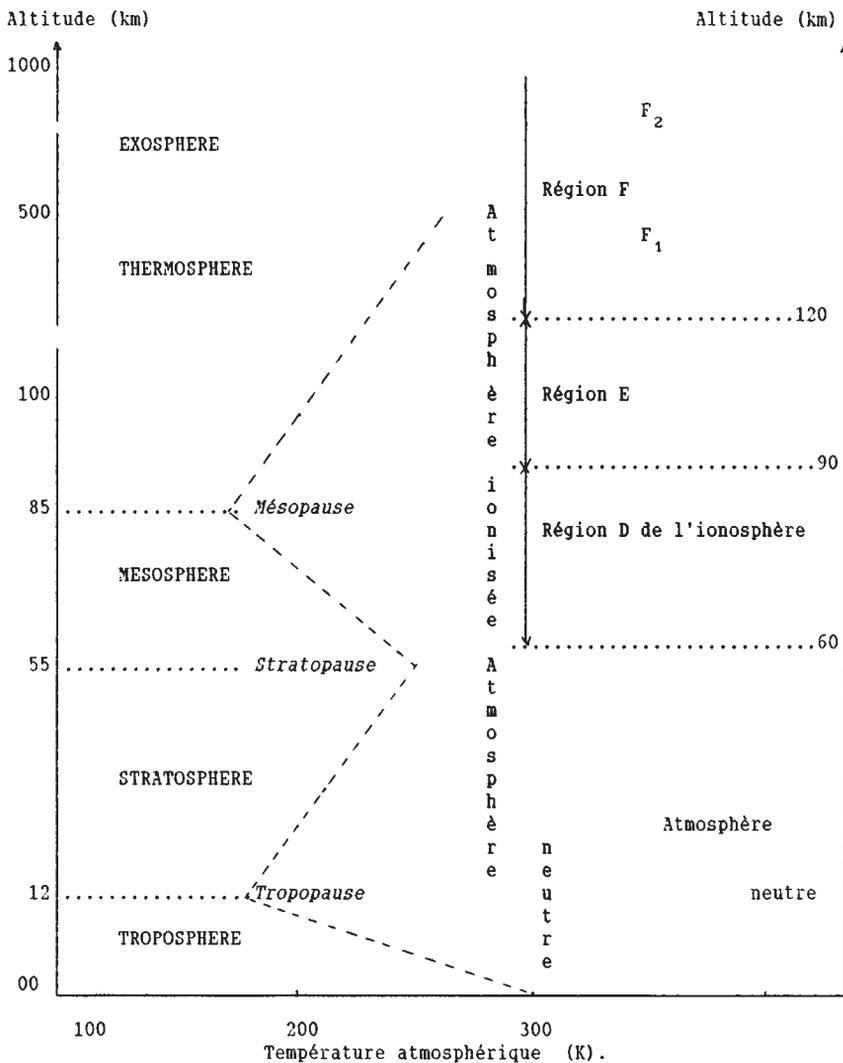
- AYACHI, M., Rom. J. Phys., Vol. 3, 8, 1994.
- AYACHI, M., et J. HAMELIN, Xth European Cosmic Ray Symposium, Bordeaux-France, August 25-26, Delegate Handbook, Berlin, 1986.
- AYACHI, M., Bull. Uni. Phys., Vol. 87, n° special, pp. 81-102, 1993.
- AYACHI, M., Bull. Uni. Phys., Vol. 87, n° 756, pp. 1053-1074, 1993 a.
- BANKS, P.-M. and G. KOCKARTS, Aeronomy, Academic Press, New York, 1973.
- BELL, L., Amer. Chem. J., 7, 32, 1885.
- BRASSEUR, G., Physique et Chimie de l'Atmosphère Moyenne, Masson, 1982.
- CALVERT, J.G., J.A., KERR, K.L., DEMERJIAN and R.D., McQUIGG, Sciences, 175, 751-752, 1972.
- CHAMBERLAIN, J.W., Theory of Planetary Atmospheres; An Introduction to Their Physics and Chemistry, Academic Press, New York, 1978.
- CHING, B.K., G.R. COOKS and R.A. BECKER, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 7, 323-330, 1967.
- COOK, G.R., P.H., METZER and M. OGAWA, Can. J. Phys., 43, 1706-1722, 1965.
- COOK, G.R., M. OGAWA and R.W. CARLSON, J. Geophys. Res., 78, 1663-1667, 1973.
- FREDERICK, J.E. et R.D. HUDSON, J. Atmos. Sci., 36, 737-745, 1979.
- LANGHOFF, S.R., L.R. JEFF and J.O. ARNOLD, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 18, 227, 1977.
- LEE, L.C., R.W. CARLSON, D.L. JUDGE and M. OGAWA, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 13, 1023-1031, 1973.
- MIGEOTTE, M.V., Astrophys. J., 107, 400-403, 1948.
- NAKAYAMA, T., M.Y. KITAMURE and K. WATANABE, J. Chem. Phys., 30, 1180-1186, 1959.
- NICOLET, M., Ann., Geophys., 26, 531, 1970.
- NICOLET, M., Aeronomica Acta, A-79, 1970 et Mesospheric Models and Related Experiments, edited by G. Fiocco, pp. 1-51, D. Reidel, Dordrecht, Netherlands, 1971.
- NICOLET, M., Geophys. Res. Lett., 6, 11, 866-868, 1979.
- NICOLET, M., in Proceeding of the NATO advanced study institute on atmospheric ozone (Portugal), edited by U.S. Dept. of Transportation, FAA-Washington, D.C., USA, Rapport n° FAA-EE-80-20, 1980.
- NICOLET, M., J. Geophys. Res., 86, c6, 5203-5208, 1981.
- NICOLET, M. et S. CIESLIK, Planet. Spece Sci., 28, 105, 1981.
- OGAWA, M., J. Geophys. Res., 73, 6759-6763, 1968.
- OPPENHEIMER, M., E.R. CONSTANTINIDES, K. KIRBY-DOCKEN, G.A. VICTOR and A. DALGARNO, J. Geophys. Res., 82, 5485, 1977.
- PRESTON, K.F. and R.F. BARR, J. Chem. Phys., 54, 3347-3348, 1971.
- TORR, D.G., M.R. TORR, H.C. BRINTON, L.H. BRACE, N.W. SPENCER, A.E. HEDIN, W.B. HANSON, J.H. HOFFMAN, A.O. NIER, J.C.G. WALKER and D.W. RUSCH, J. Geophys. Res., 84, 3360-3372, 1979.
- VIDAL-MADJAR, A., Thèse d'Etat, Paris, 1973.
- WATANABE, K., J. Chem. Phys., 67, 5091-5106, 1954.

GLOSSAIRE

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

STRUCTURE THERMIQUE.

MORPHOLOGIE DE L'IONOSPHERE.



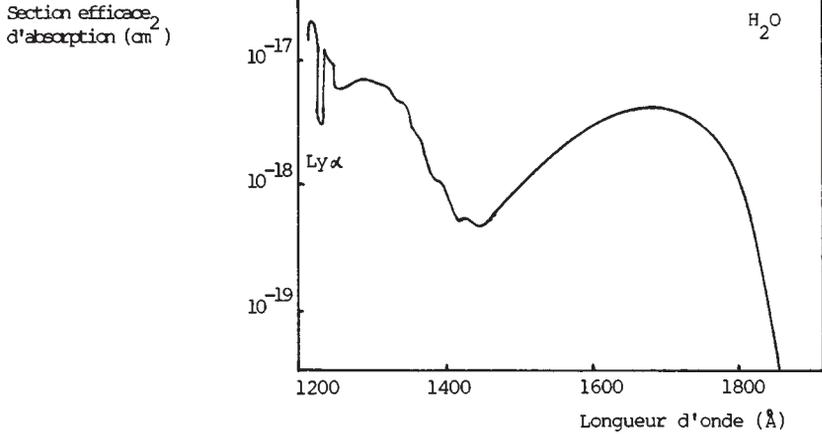


Fig. 1 : Distribution spectrale de la section efficace d'absorption de la vapeur d'eau.

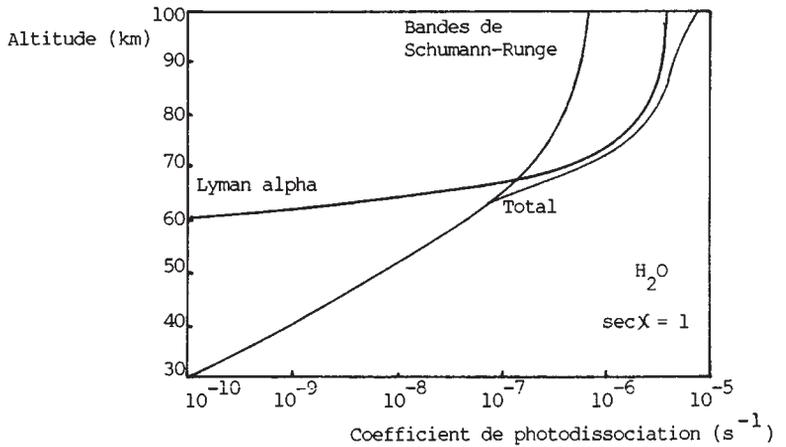


Fig. 2 : Distribution verticale du coefficient de photodissociation de la vapeur d'eau pour différentes bandes spectrales du rayonnement UV solaire. Les résultats sont donnés pour un soleil au zénith ($X=0$).

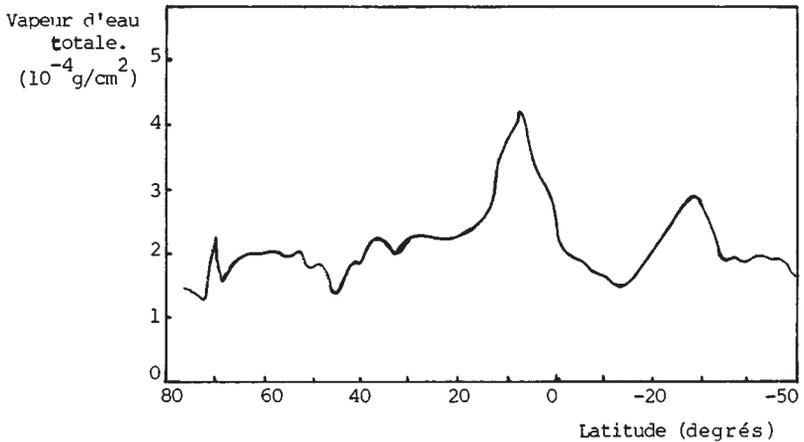


Fig. 3 : Variation de la latitude de la quantité moyenne de la vapeur d'eau présente au dessus de la tropopause. Les valeurs sont obtenues de septembre 1973 à janvier 1974 pour une altitude comprise entre 15 et 20 km.

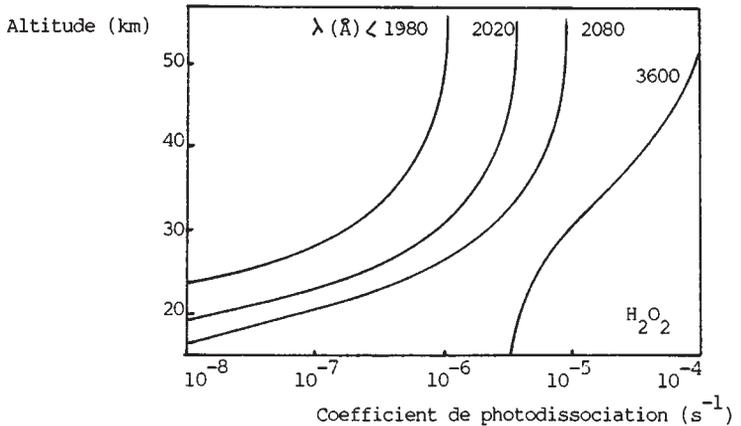


Fig. 4 : Variation avec l'altitude de la valeur du coefficient de photodissociation de la molécule du peroxyde d'hydrogène pour différents domaines spectraux et pour un soleil à la verticale ($\sec \chi = 1$).

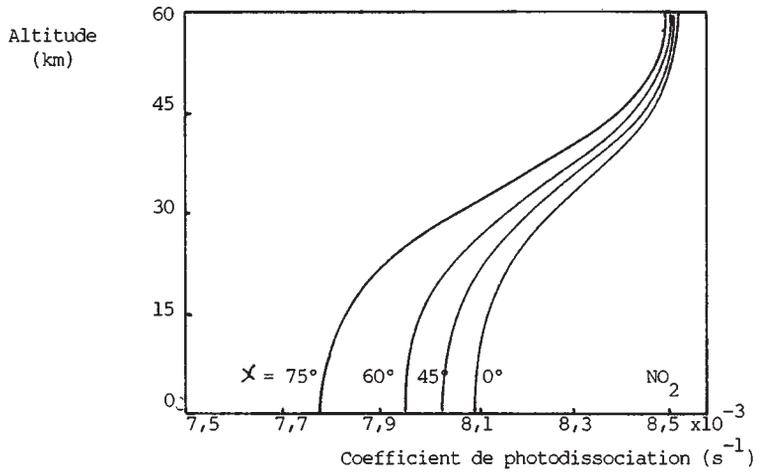


Fig. 5 : Variation avec l'altitude du coefficient de photodissociation du dioxyde d'azote pour plusieurs valeurs de l'angle solaire zénithal χ .

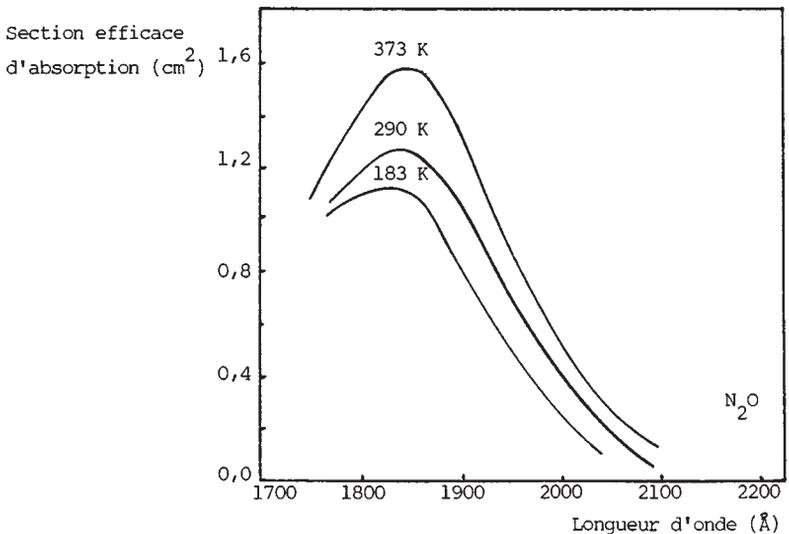


Fig. 7 : Variation de la section efficace d'absorption de l'hémioxyde d'azote en fonction de la longueur d'onde et pour trois valeurs de la température.

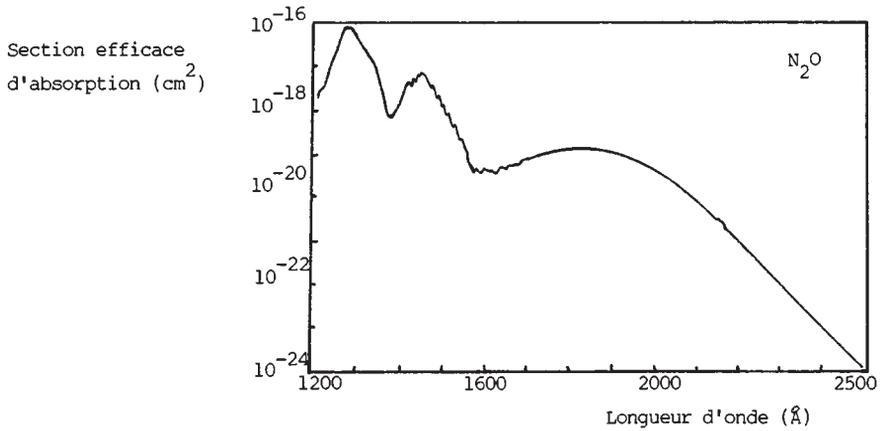


Fig. 6 : Distribution spectrale de la section efficace d'absorption de l'hémioxyde d'azote.

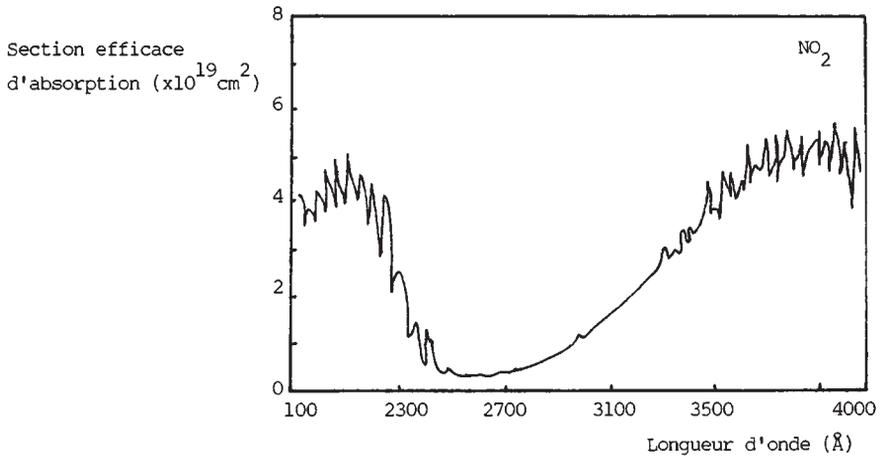


Fig. 7' : Distribution spectrale de la section efficace d'absorption de la molécule de dioxyde d'azote.

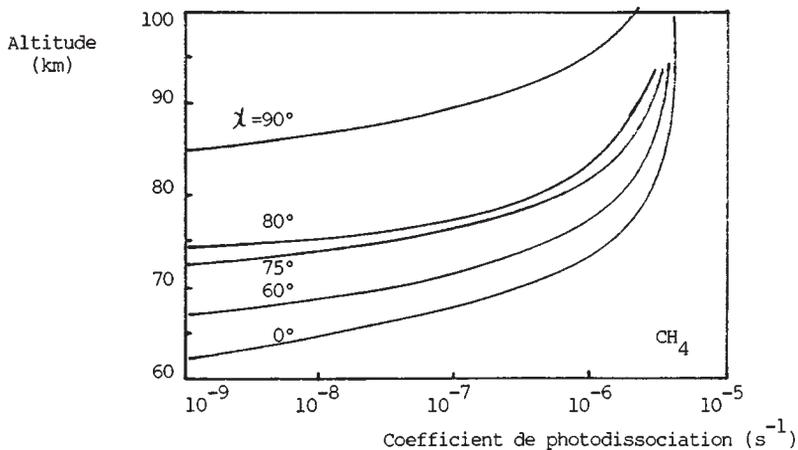


Fig. 8 : Variation avec l'altitude du coefficient de photodissociation de la molécule de méthane pour plusieurs valeurs de l'angle solaire zénithal.

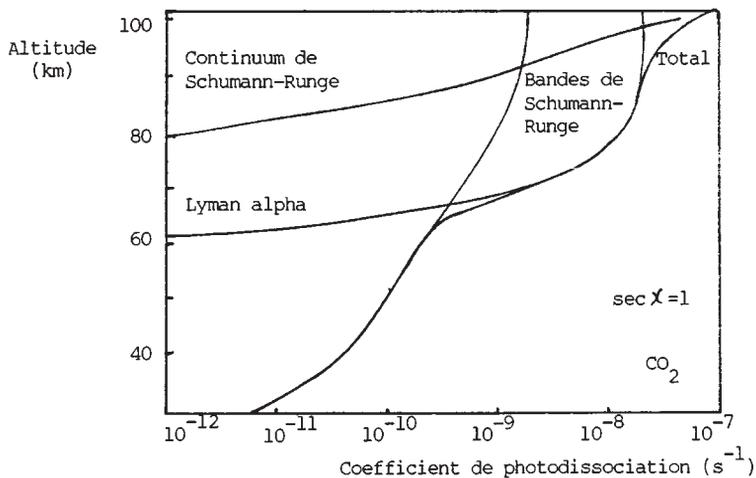


Fig. 9 : Variation avec l'altitude du coefficient de photodissociation de la molécule de dioxyde de carbone. Résultats pour différents domaines spectraux.

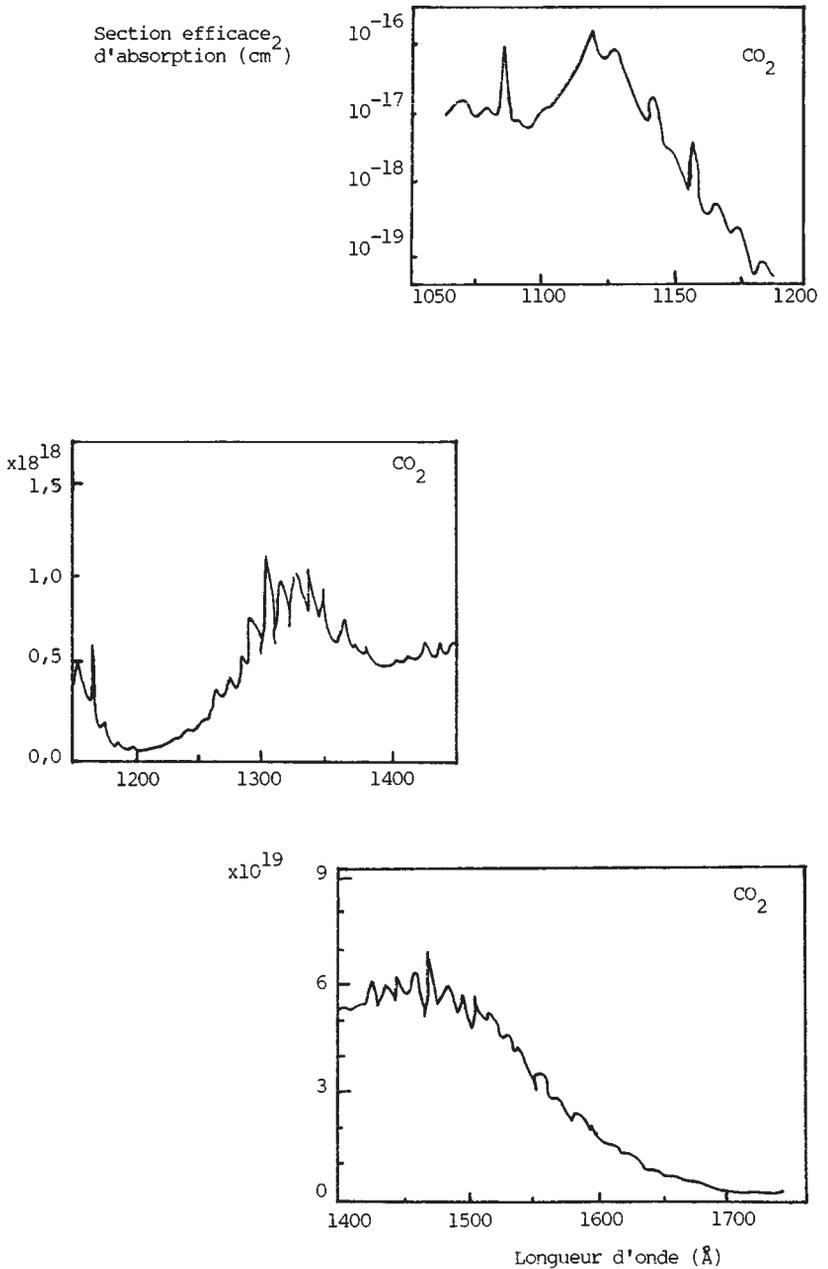


Fig. 10 : Distribution spectrale de la section efficace d'absorption du dioxyde de carbone . .

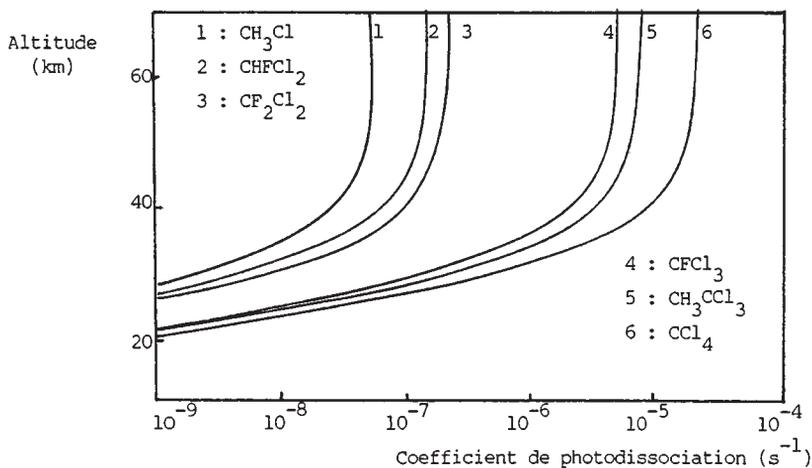


Fig. 11 : Distribution verticale du coefficient de photodissociation de plusieurs halocarbones pour une valeur de l'angle solaire zénithal = 60° .

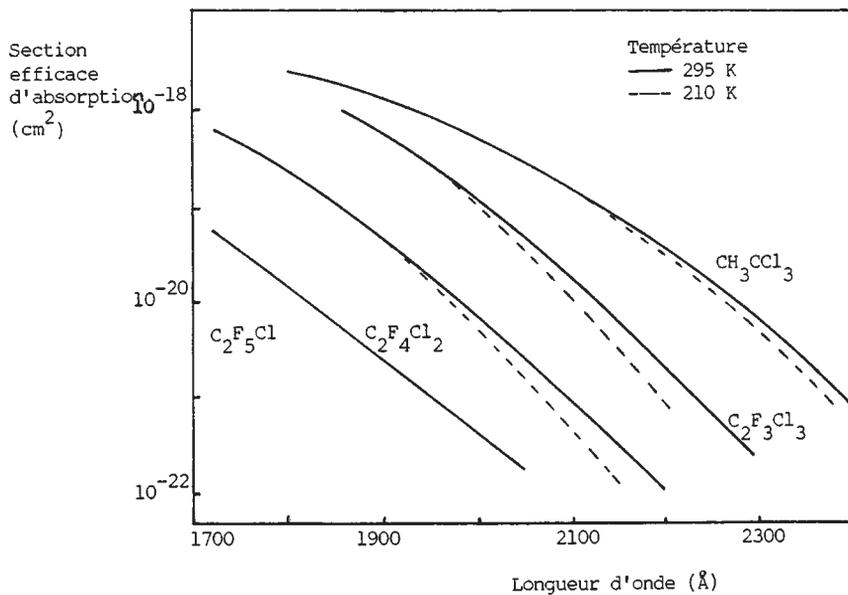


Fig. 12 : Distribution spectrale de la section efficace d'absorption de quelques halocarbones pour deux valeurs de la température.