

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

Bernard Aumont, aumont@lisa.univ-paris12.fr

Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques
UMR CNRS 7583, Universités Paris 7 et Paris 12, 94010 Créteil

Septembre 2005

Référence du document :

"Physique et chimie de l'atmosphère"

sous la direction de R. Delmas, G. Mégie et V.-H. Peuch

Editions Belin, octobre 2005

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

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

Table des matières

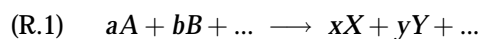
1	Cinétique en phase homogène	3
1.1	Vitesse de réaction et constante cinétique	3
1.2	Réactions élémentaires, bilan global et mécanisme chimique	4
1.3	Étape cinétiquement déterminante. État quasi-stationnaire	6
1.4	Influence de la température sur les vitesses de réaction	8
1.5	Influence de la pression sur les vitesses de réaction	12
2	Photochimie	15
2.1	Principes généraux	16
2.2	Vitesse des réactions de photolyse	18
2.3	Exemples de réactions de photolyse	20
3	Cycles catalytiques	22
4	Temps de vie des espèces	24
4.1	Définitions	24
4.2	Temps de vie « chimique »	25
4.3	Variabilité des échelles spatiales et temporelles	27
5	Chimie en phase aqueuse	29
5.1	Quelques grandeurs caractéristiques associées aux nuages	29
5.2	Solubilité des gaz - loi de Henry	30
5.3	Équilibre de dissociation - effet sur la solubilité	32
5.4	Acidité « naturelle » des précipitations	34
5.5	Vitesse des réactions en phase aqueuse	35
5.6	Comparaison des vitesses de réaction en phases gazeuse et aqueuse	38
6	Interactions phase gazeuse / phases condensées	39
6.1	Principes généraux - Nombre de Knudsen	39
6.2	Le régime continu	41
6.3	Le régime cinétique	44
6.4	Représentation schématique du transfert de masse gaz/particule	46
6.5	Cinétique du transfert de masse - application aux nuages	47

1. Cinétique en phase homogène

Les mécanismes d'oxydation sont généralement des processus complexes impliquant de nombreuses étapes et espèces intermédiaires. L'enchaînement des réactions (ou des étapes) qui permet de décrire les observations expérimentales est appelé le mécanisme réactionnel de la transformation considérée. L'élucidation de ces mécanismes réactionnels est l'un des principaux objectifs des études de cinétique chimique. Ce sont ces mécanismes réactionnels qui permettent de décrire et de prévoir l'évolution chimique des espèces.

1.1. Vitesse de réaction et constante cinétique

Soit une réaction homogène quelconque :



où A, B, \dots sont les réactifs, X, Y, \dots les produits et a, b, \dots, x, y, \dots les coefficients stœchiométriques de la réaction. Au cours de la transformation chimique, la conservation de la masse totale impose la relation suivante pour une variation dn_i du nombre de moles de chaque constituant i :

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

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

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

On peut rationaliser cette expression en remplaçant les coefficients stœchiométriques a, b, \dots par des coefficients stœchiométriques algébriques ν_a, ν_b, \dots et plus généralement par ν_i pour l'espèce i . Par convention, ν_i est négatif pour les réactifs et positif pour les produits. Avec cette convention, les termes $dn_i/\nu_i dt$ sont égaux quelque soit l'espèce i considérée. On peut ainsi définir le taux de conversion J d'une réaction donnée selon :

$$J = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$$

Le taux de conversion J est donc toujours positif.

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

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

La vitesse peut donc également être définie selon :

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt} \quad (2)$$

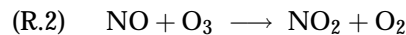
où C_i est la concentration molaire instantanée de l'espèce i dans le milieu considéré.

Remarque : en chimie atmosphérique, les concentrations en phase gazeuse sont généralement exprimées en grandeur moléculaire (habituellement en molécule.cm⁻³) plutôt que molaire. Ceci ne modifie cependant pas la forme de l'équation 2.

La loi de vitesse d'une réaction est la relation qui donne sa vitesse en fonction de la concentration des espèces du milieu. De façon générale, ce peut être une relation quelconque et seule l'expérience permet d'en déterminer la forme. Toutefois, pour de nombreuses réactions, l'observation expérimentale montre que la vitesse de la réaction est une fonction monome des concentrations :

$$v = kC_A^n C_B^m \dots \quad (3)$$

où n, m, \dots sont généralement des nombres entiers ou des fractions de nombres entiers inférieurs à 3 (0, $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$...). La constante de proportionnalité k , spécifique à la transformation considérée, est appelée la constante cinétique de la réaction. Elle dépend généralement de la température et de la pression. Les nombres m, n, \dots sont dénommés les ordres partiels de la réaction respectivement par rapport aux composés A, B, \dots . La détermination des ordres partiels repose sur l'observation expérimentale et il n'existe *a priori* pas de relation directe entre la stœchiométrie de la réaction et les ordres partiels. Ce point est abordé dans la section suivante (section 1.2). L'ordre global de la réaction est défini comme la somme des ordres partiels. Par exemple, l'observation expérimentale montre que la vitesse de la réaction :



dépend de la concentration des espèces selon :

$$v = kC_{\text{NO}}^1 C_{\text{O}_3}^1$$

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

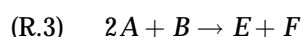
La combinaison des équations 2 et 3 permet d'exprimer la variation avec le temps des concentrations de chaque espèce par une équation différentielle. Par exemple, pour la réaction (R.2) :

$$-\frac{dC_{\text{NO}}}{dt} = -\frac{dC_{\text{O}_3}}{dt} = +\frac{dC_{\text{NO}_2}}{dt} = +\frac{dC_{\text{O}_2}}{dt} = kC_{\text{NO}}C_{\text{O}_3}$$

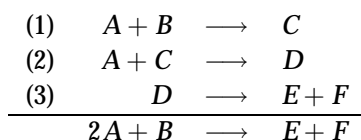
L'intégration de la loi de vitesse permet de décrire l'évolution temporelle des concentrations.

1.2. Réactions élémentaires, bilan global et mécanisme chimique

Une équation chimique du type (R.1) est une « équation de bilan » qui ne donne qu'une information sur les proportions relatives des espèces produites ou consommées par la transformation chimique. Telle quelle, cette équation ne donne pas d'information sur les processus chimiques impliqués à l'échelle moléculaire dans la transformation des réactifs en produits. En particulier, la chronologie des différentes étapes de formation/rupture des liaisons chimiques ne peut être directement déduite de l'équation chimique. Il importe de documenter cette chronologie afin de faire le lien entre la stœchiométrie et la vitesse de la transformation chimique considérée. Par exemple, la transformation chimique :



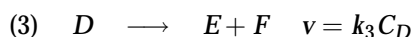
peut éventuellement résulter de trois réactions consécutives :



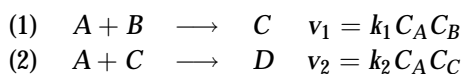
où C et D sont successivement produits et consommés, de sorte que leur bilan global est nul. C et D sont qualifiés d'intermédiaires de réaction. Leur production/consommation est indispensable à la transformation des réactifs ($2A + B$) en produits ($E + F$). La vitesse de la réaction globale $2A + B \rightarrow E + F$ dépend naturellement de la vitesse de chacune des réactions (1), (2) et (3). Le jeu des réactions (1) à (3) est appelé le mécanisme réactionnel de la transformation globale $2A + B \rightarrow E + F$.

■ Réactions élémentaires

Chacune des réactions constituant le mécanisme réactionnel décrit un « événement » moléculaire unique, comme la rupture d'une liaison chimique ou encore la collision entre deux molécules. Elles sont appelées « réactions élémentaires ». Par définition, les réactions élémentaires ne peuvent être décomposées en étapes plus simples. Le nombre de réactifs participant à une étape élémentaire définit ce que l'on appelle la molécularité de la réaction. Par exemple, la réaction (3) du mécanisme réactionnel ci-dessus est une réaction unimoléculaire. Cette réaction se déroulant en une étape, sa vitesse doit nécessairement être directement proportionnelle à la concentration du réactif D :



Les réactions (1) et (2) du mécanisme réactionnel sont bimoléculaires. Elles impliquent la collision entre deux réactifs. Le nombre de collisions par unité de temps est proportionnel au produit des concentrations de chaque réactif (cf. section 1.4). La vitesse d'une réaction bimoléculaire est donc proportionnelle au produit des concentrations de chaque réactif :



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

Remarques :

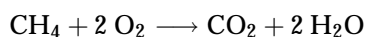
- La transformation (R.3) précédente $2A + B \rightarrow E + F$ ne doit pas être assimilée à une réaction trimoléculaire. Cette réaction n'est en effet pas élémentaire et le concept de molécularité perd tout son sens.
- Lorsqu'une réaction est élémentaire, il existe évidemment un lien direct entre les coefficients stœchiométriques et les ordres partiels de la réaction (le nombre d'événements par unité de temps est proportionnel au produit des concentrations des réactifs). Les vitesses de quelques réactions élémentaires types sont reportées dans le tableau 1.

Tableau 1: Lois de vitesse pour des réactions élémentaires types.

réaction élémentaire	molécularité	vitesse de réaction	dimension de k
$A \rightarrow \text{produits}$	unimoléculaire	$v = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A$	t^{-1}
$A + A \rightarrow \text{produits}$	bimoléculaire	$v = -\frac{1}{2} \frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$	$t^{-1} C^{-1}$
$A + B \rightarrow \text{produits}$	bimoléculaire	$v = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_A C_B$	$t^{-1} C^{-1}$
$A + 2B \rightarrow \text{produits}$	trimoléculaire	$v = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dC_B}{dt} = kC_A C_B^2$	$t^{-1} C^{-2}$

■ Mécanisme complexe

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



Cette transformation chimique ne peut clairement pas être un processus élémentaire. D'une part, la réaction implique trois molécules. Or, les réactions trimoléculaires sont rares (cf. paragraphe ci-dessus). D'autre part, elle suppose la rupture des quatre liaisons C-H de CH_4 et des liaisons de l'oxygène moléculaire O_2 pour former les 2 liaisons de CO_2 et les quatre liaisons O-H ($2 \text{H}_2\text{O}$), ce qui n'est guère réaliste en une seule collision. L'oxydation atmosphérique du méthane implique en fait plusieurs dizaines de réactions élémentaires et d'intermédiaires réactionnels. Décrire (et prédire) l'évolution de la concentration du méthane dans l'atmosphère impose de décrire l'évolution temporelle des différents intermédiaires de réactions. Pour ces systèmes chimiques complexes, il est en pratique nécessaire de :

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

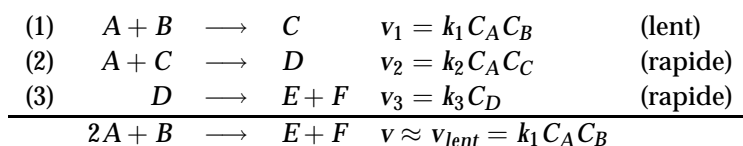
1.3. Étape cinétiquement déterminante. État quasi-stationnaire

La mesure expérimentale de la vitesse d'une transformation chimique fournit une information sur le mécanisme de cette transformation. La loi de vitesse observée doit en effet être en adéquation avec le mécanisme postulé. Néanmoins, même pour des mécanismes « simples » (quelques réactions élémentaires), déduire de façon exacte le lien entre la loi de vitesse observée pour la réaction globale et le jeu d'équations différentielles associées au mécanisme

chimique n'est généralement pas possible. Deux approximations sont alors couramment introduites : l'hypothèse d'une étape cinétiquement déterminante et l'approximation de l'état quasi-stationnaire.

■ Étape cinétiquement déterminante

Toutes les réactions d'un mécanisme donné n'ont pas la même vitesse. Il est fréquent qu'une réaction soit particulièrement lente en regard des autres réactions du mécanisme. Cette réaction est alors qualifiée d'étape (ou de réaction) cinétiquement déterminante. Elle contrôle la vitesse de la transformation globale : $v \approx v_{\text{lent}}$. Par exemple, en supposant que la réaction (1) est l'étape cinétiquement déterminante de la transformation (R.3), on obtient pour ce mécanisme :



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

■ Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)

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

La démarche pratique à adopter pour appliquer l'AEQS à un mécanisme donné consiste à effectuer les trois étapes suivantes :

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

Cette démarche est illustrée en reprenant l'exemple de la transformation (R.3) ci-dessus et en supposant que C et D sont des intermédiaires très réactifs. La réaction conduisant aux produits est la réaction (3). La vitesse de la réaction s'écrit donc (point 1) :

$$v = \frac{dC_E}{dt} = \frac{dC_F}{dt} = k_3 C_D$$

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

$$\frac{dC_D}{dt} = 0 = k_2 C_A C_C - k_3 C_D \quad \text{d'où} \quad v = k_2 C_A C_C$$

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

$$\frac{dC_C}{dt} = 0 = k_1 C_A C_B - k_2 C_A C_C \quad \text{d'où} \quad v = k_1 C_A C_B$$

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

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

1.4. Influence de la température sur les vitesses de réaction

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

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (4)$$

où A et E_a sont des paramètres caractéristiques de la réaction (R est la constante des gaz parfaits). E_a a la dimension d'une énergie et est appelée l'énergie d'activation d'Arrhenius. A a la dimension de k (temps⁻¹ pour les réactions d'ordre 1, concentration⁻¹.temps⁻¹ pour les réactions d'ordre 2 ...) et est appelé le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius (ou facteur de fréquence). Dans l'équation 4, A et E_a sont définis comme des constantes empiriques indépendantes de T . Les approches théoriques aboutissent, elles, à une expression similaire à l'expression d'Arrhenius, mais avec A (et E_a) fonction de T . Lorsque $E_a \gg RT$ (ce qui est généralement le cas), l'approximation $A = \text{constante}$ est une approximation satisfaisante (la variation du terme exponentiel est grande devant la variation de A avec T). Néanmoins, lorsque la réaction est étudiée sur une plage de températures importante (ou lorsque E_a est faible), la dépendance de A avec T doit être prise en compte. On utilise alors généralement la forme :

$$k = B T^n e^{-E_a/RT}$$

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

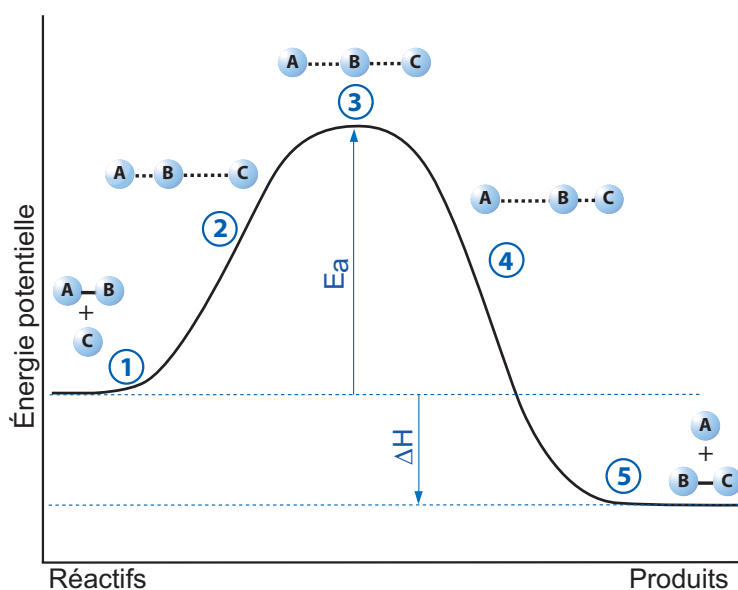


Figure 1: Profil type de variation de l'énergie potentielle au cours d'une transformation chimique $AB + C \rightarrow A + BC$. 1. Les molécules AB et C sont éloignées l'une de l'autre. Leurs interactions sont faibles et l'énergie potentielle dépend peu de leur position respective. 2. AB et C sont suffisamment proches pour que les nuages électroniques de AB et de C se recouvrent notablement. Les forces de répulsion entrent en jeu : l'énergie cinétique des molécules entrant en collision est progressivement convertie en énergie potentielle. Si l'énergie cinétique n'est pas suffisante, AB et C se repoussent et la collision ne conduit pas à une réaction. Si la collision est suffisamment énergétique, une « liaison chimique » se forme progressivement, à mesure que C approche B . À l'inverse, la liaison entre A et B se « fragilise » et A tend à s'écartier de B . 3. Dans cette évolution progressive des réactifs vers les produits, « ABC » passe par un état d'énergie potentielle élevée qui ne ressemble plus véritablement aux réactifs ($AB + C$), ni aux produits ($A + BC$). Cet état est appelé l'état de transition de la réaction. L'énergie nécessaire pour atteindre l'état de transition à partir des réactifs correspond à l'énergie d'activation E_a de la réaction. 4. Les forces de répulsion écartent A de BC . L'énergie potentielle est reconvertie en énergie cinétique. 5. Les molécules A et BC sont éloignées l'une de l'autre et leurs interactions sont faibles. **Remarque :** la différence d'énergie potentielle entre l'état initial (réactifs) et l'état final (produits) correspond à l'énergie libérée ou consommée par la réaction, généralement sous forme de chaleur. Cette différence d'énergie correspond donc à la variation d'enthalpie ΔH de la réaction.

■ Interprétation qualitative de A et E_a

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

$$v = \phi \times Z_{AB} = kC_A C_B \quad (5)$$

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

Pour les transformations en phase gazeuse, la théorie cinétique des gaz conduit à la relation

[1] [2] :

$$Z_{AB} = \pi (r_A + r_B)^2 \bar{c}_{AB} C_A C_B$$

où r_i est le rayon moyen de la molécule i (supposée sphérique) et \bar{c}_{AB} est la vitesse moyenne de translation des molécules A par rapport aux molécules B . Lors d'une collision entre A et B , les molécules peuvent s'approcher l'une de l'autre avec un angle compris entre 0 et 180° . On montre que l'angle moyen est de 90° [1]. \bar{c}_{AB} s'exprime donc à partir des vitesses moyennes de translation \bar{c}_A et \bar{c}_B des molécules A et B selon : $\bar{c}_{AB}^2 = \bar{c}_A^2 + \bar{c}_B^2$. La vitesse moyenne de translation d'un constituant i gazeux dépend de la température T et de sa masse molaire M_i selon [1] [2] :

$$\bar{c}_i = \left(\frac{8RT}{\pi M_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

La fréquence des collisions Z_{AB} est ainsi donnée par la relation :

$$Z_{AB} = \pi (r_A + r_B)^2 \left(\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right)^{\frac{1}{2}} C_A C_B \quad (7)$$

L'identification des termes des équations 5 et 7 permet d'estimer la constante cinétique maximale ($\phi = 1$) d'une réaction bimoléculaire en phase gazeuse. Par exemple, pour $r_A = r_B = 2 \cdot 10^{-10}$ m, $M_A = M_B = 0,05$ kg.mol⁻¹ à $T = 298$ K, on obtient : $k_{max} \approx 2,5 \cdot 10^{-10}$ molécule⁻¹.cm³.s⁻¹. On peut donc retenir comme ordre de grandeur que les réactions bimoléculaires atmosphériques ont des constantes k nécessairement inférieures à $\approx 10^{-10}$ molécule⁻¹.cm³.s⁻¹. L'expérience montre en fait que la plupart des réactions ont des constantes cinétiques considérablement plus faibles que leur constante cinétique maximale ($\phi \ll 1$). Toutes les collisions ne conduisent donc pas nécessairement à la formation de produits. Les raisons en sont évoquées ci-dessous.

La réaction ne peut avoir lieu que si l'énergie cinétique des deux molécules entrant en collision excède une énergie seuil. Cette énergie seuil est liée à la formation et à la rupture simultanée des liaisons des molécules entrant en collision. Elle correspond à l'énergie d'activation E_a de la réaction définie ci-dessus. Ce point est illustré sur la figure 1.

D'après la théorie cinétique des gaz, la fraction f des collisions d'énergie supérieure à E_a est donnée par [1] [2] :

$$f = e^{-E_a/RT}$$

f représente donc la fraction des collisions qui, pour des raisons énergétiques, peuvent effectivement conduire à la réaction.

En outre, les réactifs doivent non seulement entrer en collision avec une énergie cinétique supérieure à E_a , mais également être orientés dans l'espace dans une configuration permettant effectivement la création des liaisons. La vitesse de la réaction est donc également proportionnelle à la probabilité P ($0 < P < 1$) que la collision ait lieu avec une orientation « correcte » des réactifs (facteur stérique). Le facteur ϕ inclut donc les effets « énergétiques » et « stériques » des collisions :

$$\phi = f \times P \quad (8)$$

En combinant les équations 5, 7 et 8, on obtient l'expression suivante pour la constante cinétique :

$$k = P\pi (r_A + r_B)^2 \left(\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right)^{\frac{1}{2}} e^{-E_a/RT} \quad (9)$$

Cette expression, établie sur des hypothèses à la base très simples, permet de montrer l'origine du terme $e^{-E_a/RT}$ de l'expression empirique d'Arrhenius. Par identification des termes, elle montre également une dépendance du terme pré-exponentiel à la température, ici en $T^{1/2}$. Pour l'étude de nombreuses réactions, une description plus complète doit cependant être considérée, ce qui conduit alors à d'autres valeurs d'exposant de T dans le terme pré-exponentiel. L'approche présentée ici est plus qualitative que véritablement quantitative. Son intérêt principal réside dans l'interprétation des constantes cinétiques k .

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

■ Ordre de grandeur des énergies d'activation

L'énergie d'activation d'une réaction élémentaire varie fortement selon la nature des réactifs impliqués. Les réactions d'association de deux espèces radicalaires du type $A \cdot + B \cdot \rightarrow AB$ ont des énergies d'activation proches de 0. Ces réactions sont souvent très exothermiques et des tiers corps sont généralement impliqués dans la réaction pour dissiper l'excès d'énergie (cf. section 1.5). Les réactions exothermiques entre une espèce radicalaire et une molécule stable non radicalaire du type $A \cdot + BC \rightarrow AB + C \cdot$ ont typiquement des énergies d'activation entre 0 et 60 kJ.mol⁻¹. Ce type de réactions élémentaires est très fréquemment rencontré en chimie atmosphérique. Cependant, à température ambiante, une énergie d'activation de 30 kJ.mol⁻¹ conduit à $f \approx 5 \cdot 10^{-6}$. Seules les réactions dont l'énergie d'activation est inférieure à quelques dizaines de kJ.mol⁻¹ sont donc probables dans l'atmosphère. L'énergie d'activation des réactions entre deux espèces stables non radicalaires varie typiquement entre 80 et 200 kJ.mol⁻¹. Pour $E_a=80$ kJ.mol⁻¹, $f \approx 10^{-14}$. Les réactions en phase gazeuse entre deux molécules stables sont donc « quasi-impossibles » dans l'atmosphère : elles mettent toujours en jeu une ou des espèces radicalaires intermédiaires.

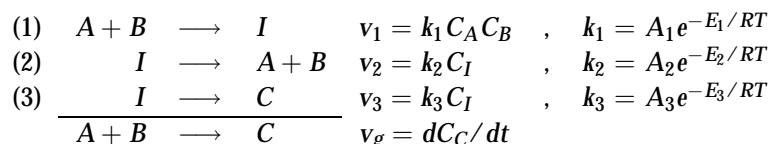
Remarque : pour les réactions endothermiques ($\Delta H > 0$), l'énergie d'activation est nécessairement supérieure ou égale à la variation d'enthalpie associée à la transformation ($E_a \geq \Delta H$). Les réactions endothermiques sont donc *a priori* peu probables.

■ Énergie d'activation de réactions globales

D'après l'interprétation de l'énergie d'activation proposée précédemment, la vitesse d'une réaction élémentaire doit croître avec T . Cependant, si toutes les vitesses des étapes élémen-

taires d'un mécanisme donné augmentent avec T , la vitesse d'une transformation globale n'est pour autant pas nécessairement plus rapide à T plus élevée.

Soit, par exemple, la transformation globale $A + B \rightarrow C$, de constante cinétique globale k_g et de mécanisme $A + B \rightleftharpoons I \rightarrow C$:



où I est un intermédiaire réactionnel, et A_i et E_i sont respectivement les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation de la réaction i . L'AEQS appliquée à I conduit à la relation :

$$C_I = \frac{k_1 C_A C_B}{k_2 + k_3}$$

soit, pour la vitesse de la transformation globale (cf. section 1.3) :

$$v_g = \frac{dC_C}{dt} = v_3 = k_3 C_I = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} C_A C_B = k_g C_A C_B$$

Si, pour la transformation considérée, $k_3 \ll k_2$ (une faible fraction de I évolue vers la formation du produit C), on obtient :

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

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

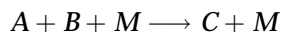
$$k_g = A_g e^{-E_g/RT}$$

où $A_g = A_1 A_3 / A_2$ et $E_g = E_1 + E_3 - E_2$. En conséquence, si $E_2 > E_1 + E_3$, alors $E_g < 0$ et la vitesse de la transformation globale diminue avec l'augmentation de T . Ce comportement tient simplement au fait que la réaction (2) du mécanisme est plus sensible à la température que les réactions (1) et (3). Cette situation est illustrée sur la figure 2. L'élévation de T induit une diminution de la concentration de I , donc une diminution de la vitesse de la réaction.

Des mécanismes analogues sont fréquemment rencontrés dans les transformations chimiques atmosphériques en phase gazeuse. Par exemple, les réactions de recombinaisons entre deux radicaux peroxy ($RO_2 + RO_2 \rightarrow$ produits) présentent des énergies d'activation déterminées par l'expérience qui sont négatives. Ces réactions sont donc supposées se dérouler selon un mécanisme d'addition du type : $RO_2 + RO_2 \rightleftharpoons RO_4R \rightarrow$ produits.

1.5. Influence de la pression sur les vitesses de réaction

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



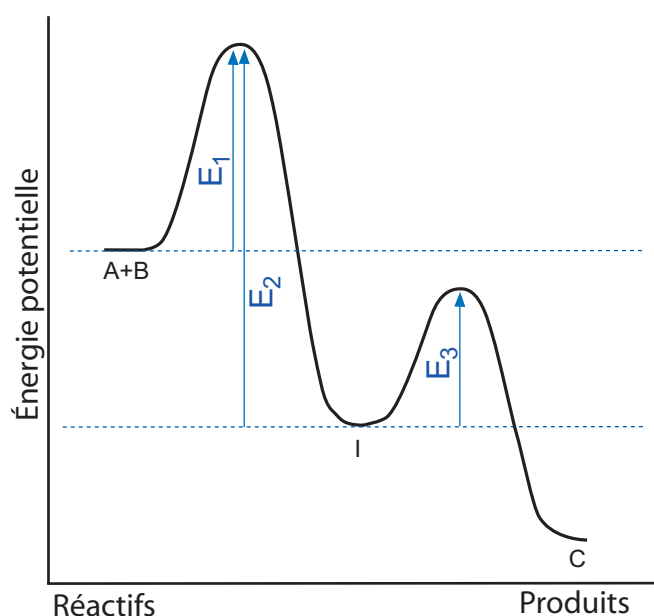
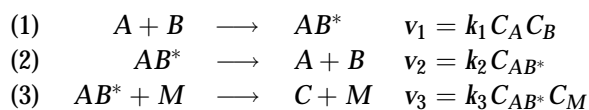


Figure 2: Variation de l'énergie potentielle pour un mécanisme du type $A + B \rightleftharpoons I \rightarrow C$. Dans l'exemple proposé ici, $E_2 > E_1 + E_3$. En conséquence, la vitesse de la transformation globale $A + B \rightarrow C$ décroît lorsque T augmente.

Ces tiers corps ne participent à la réaction que par transfert d'énergie lors de collisions. Pour les études atmosphériques, M représente essentiellement N_2 ou O_2 et sa concentration C_M est directement liée à la pression selon la loi des gaz parfaits : $C_M = p/RT$.

■ Mécanisme des réactions impliquant des tiers corps

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



Lors de la réaction (1), l'énergie libérée par la formation de l'intermédiaire AB^* est transférée en énergie vibrationnelle. AB^* se dissocie unimoléculairement (réaction (2)), sauf si l'excès d'énergie est transféré par collision à un tiers corps (M) pour stabiliser l'espèce (réaction (3)). L'AEQS appliquée à l'intermédiaire AB^* conduit à la relation :

$$C_{AB^*} = \frac{k_1 C_A C_B}{k_2 + k_3 C_M}$$

soit, pour la vitesse de la transformation globale (cf. section 1.3) :

$$v = k_3 C_{AB^*} C_M = \frac{k_1 k_3 C_M}{k_2 + k_3 C_M} C_A C_B$$

La vitesse de la transformation peut donc être exprimée comme une réaction de pseudo-ordre 2 :

$$v = k_{ap} C_A C_B \quad \text{avec} \quad k_{ap} = \frac{k_1 k_3 C_M}{k_2 + k_3 C_M}$$

où k_{ap} est une constante apparente dépendant de C_M , donc de la pression.

Deux cas limites peuvent être identifiés :

- à basse pression ($C_M \rightarrow 0$), $k_{ap} \rightarrow \frac{k_1 k_3}{k_2} C_M = k_0 C_M$. La constante apparente k_{ap} est alors une fonction linéaire de la pression. Dans ce régime, le nombre d'intermédiaires AB^* stabilisés croît linéairement avec le nombre de collisions avec M . La réaction se comporte alors comme une réaction d'ordre global 3, de constante cinétique k_0 : $v = k_0 C_M C_A C_B$.
- à haute pression ($C_M \rightarrow \infty$), $k_{ap} \rightarrow k_1 = k_\infty$. La constante apparente k_{ap} est alors indépendante de la pression. Dans ce régime, tous les intermédiaires AB^* produits par la réaction (1) sont stabilisés par collision avec le tiers corps M . La réaction se comporte alors comme une réaction d'ordre global 2, de constante cinétique k_∞ : $v = k_\infty C_A C_B$.

Lorsque, à la pression étudiée, le système se trouve entre ces deux régimes (régime dit « fall-off »), la constante cinétique de la transformation globale s'exprime ainsi en fonction de k_0 et k_∞ selon (relation de Lindeman-Hinshelwood) :

$$k_{ap} = \frac{k_0 C_M}{1 + \left(\frac{k_0 C_M}{k_\infty} \right)}$$

Un profil type de la fonction $k_{ap} = f(C_M)$ est reporté sur la figure 3 (courbe (1)).

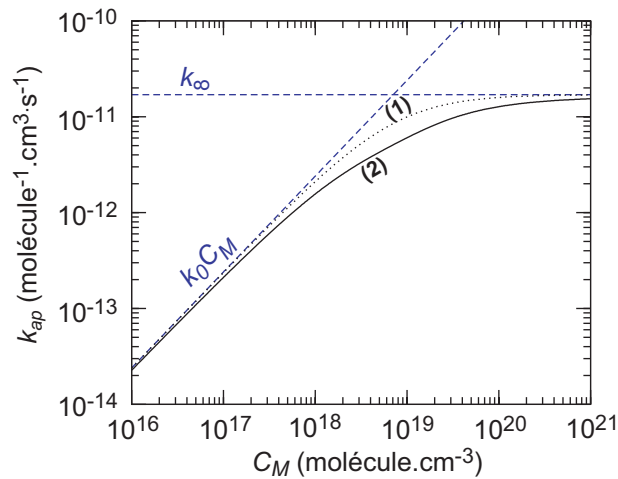


Figure 3: Variation de la constante cinétique « apparente » à 300 K de la réaction $\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$ en fonction de C_M . Courbe (1) : selon l'équation de Lindemann-Hinshelwood. Courbe (2) : selon l'équation de Troe. Les paramètres cinétiques sont : $k_0 = 2,4 \cdot 10^{-30} \text{ molécule}^{-2} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$, $k_\infty = 2,7 \cdot 10^{-11} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et $E_c = 0,6$.

■ Expression de Troe

L'expression de Lindeman-Hinshelwood ne permet d'interpréter que qualitativement la variation de vitesse d'une réaction avec la pression car d'autres facteurs interviennent également (par exemple, plusieurs collisions sont généralement nécessaires à dissiper l'excès d'énergie de la réaction). Il existe de nombreuses paramétrisations semi-empiriques visant à « corriger » l'expression de Lindeman-Hinshelwood. L'expression la plus couramment utilisée est l'expression de Troe [3] :

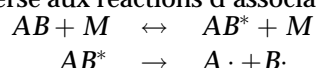
$$k_{ap} = \frac{k_0 C_M}{1 + \left(\frac{k_0 C_M}{k_\infty}\right)} \times F \quad \text{avec} \quad F = F_c^{(1 + \log^2(k_0 C_M / k_\infty))^{-1}}$$

où F_c est un paramètre fonction de la réaction considérée. L'expression de k_{ap} est alors utilisée pour déduire, à partir des données expérimentales, les limites de la constante cinétique à haute et basse pressions. Trois paramètres, k_0 , k_∞ et F_c , sont donc en pratique utilisés pour caractériser la constante cinétique à la pression étudiée.

■ Exemple de réactions impliquant des tiers corps

Les réactions atmosphériques impliquant des tiers corps concernent principalement deux grandes catégories de réactions :

- les réactions d'association de deux fragments radicalaires du type : $A \cdot + B \cdot \rightarrow AB$. Ces réactions conduisent généralement à la formation d'espèces stables et sont fortement exothermiques. Un tiers corps est nécessaire pour stabiliser le produit de réaction en dissipant par collision l'excès d'énergie libérée par la transformation. Par exemple, la formation d'acide nitrique en phase gazeuse résulte de la transformation : $\text{NO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$. Cette transformation est caractérisée par les paramètres cinétiques suivant : $k_0 = 2,4 \cdot 10^{-30} (T/300)^{-3,1}$ molecule⁻².cm⁶.s⁻¹, $k_\infty = 1,7 \cdot 10^{-11} (T/300)^{-2,1}$ molecule⁻¹.cm³.s⁻¹, $F_c = 0,6$. La variation de la constante cinétique apparente en fonction de la pression est représentée figure 3 (courbe (2)).
- les réactions unimoléculaires de dissociation du type $AB \rightarrow A \cdot + B \cdot$. Ces réactions procèdent selon le mécanisme inverse aux réactions d'association :



Par exemple, le nitrate de peroxy acétyl (PAN) se décompose dans l'atmosphère selon : $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{M}$, avec les paramètres cinétiques : $k_0 = 8,5 \cdot 10^{-29} (T/300)^{-6,5}$, $k_\infty = 1,1 \cdot 10^{-11} (T/300)^{-1,0}$, $F_c = 0,6$.

2. Photochimie

La photochimie est l'étude des réactions induites par la lumière. L'absorption d'un photon par une molécule amène celle-ci dans un état électronique excité, plus propice à une transformation chimique que l'état fondamental. Dans une réaction photochimique, le photon fournit l'énergie requise pour surmonter la barrière de potentiel (énergie d'activation) associée à la transformation (cf. section 1.4). Les réactions photochimiques se distinguent donc

Tableau 2: *Énergie du rayonnement UV/visible.*

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

des réactions thermiques étudiées dans la section précédente, où cette énergie est fournie par les collisions entre molécules.

Comme nous l'avons vu précédemment (cf. section 1.4), les réactions en phase gazeuse entre deux molécules stables non radicalaires sont très peu probables. Les réactions « possibles » se limitent quasi-exclusivement aux réactions radicalaires. Les réactions photochimiques induites par le rayonnement solaire jouent un rôle central en chimie atmosphérique : elles représentent la principale source de radicaux dans la troposphère et permettent ainsi d'initier les transformations en phase gazeuse. Quelques exemples sont présentés à la section 2.3.

2.1. Principes généraux

■ Énergie des photons

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

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

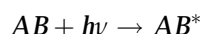
où h est la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s) et c la vitesse de la lumière. Pour les transformations chimiques, les énergies sont généralement exprimées en grandeur molaire. L'énergie d'une mole de photon est donc :

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

où N_A est le nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$ molécules.mol⁻¹). L'énergie associée aux rayonnements UV et visible est reportée dans le tableau 2. Les rayonnements de longueurs d'onde plus grandes que le rayonnement visible présentent peu d'intérêt en photochimie, ce rayonnement n'étant pas suffisamment énergétique pour amener les molécules dans un état électronique excité.

■ Rendement quantique primaire

Sauf cas exceptionnel, le nombre de photons absorbés est égal au nombre de molécules accédant à un état excité (loi de Stark-Einstein). La première étape d'un processus photochimique peut donc être représentée selon :



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

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

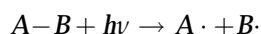
On parle alors de photoionisation, photodissociation... On définit le rendement quantique primaire ϕ_i (molécule.photon⁻¹) du processus i selon :

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

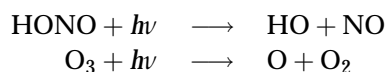
Une molécule excitée doit nécessairement évoluer selon l'un de ces processus (luminescence, quenching, ionisation, dissociation, ...) et en conséquence $\sum \phi_i = 1$.

■ Photolyse

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



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



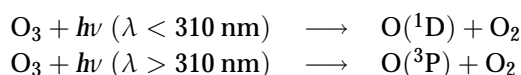
La photolyse d'une molécule n'est possible que si l'énergie du photon absorbé est supérieure ou égale à l'énergie de la liaison rompue. Par exemple, l'énergie de la liaison entre l'atome d'oxygène et d'azote de la molécule NO_2 est $E_{\text{O-NO}} = 300 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La photodissociation $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ n'est donc possible que pour $\lambda < 400 \text{ nm}$ (cf. tableau 2). Quelques énergies de liaison sont données dans le tableau 3. Toutefois, l'irradiation d'une molécule par des photons d'énergie supérieure aux énergies des liaisons ne conduit pas nécessairement à une photolyse : en effet, rien n'indique *a priori* que la molécule peut absorber les photons dans la gamme de longueur d'onde considérée.

Les produits de la réaction de photolyse peuvent eux même être produits dans un état électronique excité. Par exemple, la photolyse de l'ozone peut conduire à des atomes d'oxygène

Tableau 3: *Énergies de liaison associées à quelques molécules.*

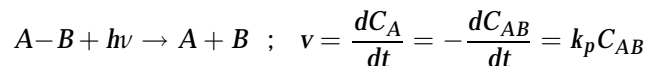
liaison	énergie (kJ.mol ⁻¹)
N≡N	946
O=O	497
H-OH	492
H-CH ₃	435
O-NO	300
Br-CH ₃	293
HO-OH	213
HO-NO	208

excités (O(¹D)) si $\lambda < 310$ nm. Aux longueurs d'onde plus élevées, la photodissociation ne conduit qu'à la production d'atomes d'oxygène au niveau fondamental (O(³P)) :



2.2. Vitesse des réactions de photolyse

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



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

■ Principes généraux

Soit un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ et d'intensité I_λ . Lorsque ce rayonnement traverse un milieu absorbant, la diminution d'intensité dI_λ par unité de longueur dl traversée est donnée par la loi de Beer-Lambert [1] [2] :

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

où C_{AB} est la concentration de l'espèce absorbante AB et σ_λ est la section efficace d'absorption de AB à la longueur d'onde λ considérée. Le produit $\sigma \times C$ a la dimension de l'inverse d'une longueur. En phase gazeuse, les concentrations sont généralement exprimées en molécule.cm⁻³ et, en conséquence, σ_λ est donné en cm².molécule⁻¹. L'intensité du rayonnement est couramment exprimée en W.m⁻². Néanmoins, en photochimie, il est pratique de

formuler l'intensité du rayonnement en flux de photon F_λ . F_λ est alors couramment exprimé en $\text{photon.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (les concentrations étant alors données par cm^3 d'air).

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

$$\mathcal{P}_\lambda = -\frac{dF_\lambda}{dl} = F_\lambda \sigma_\lambda C_{AB}$$

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

$$v = \frac{dC_{AB^*}}{dt} = \mathcal{P}_\lambda = F_\lambda \sigma_\lambda C_{AB}$$

Seule une fraction ϕ_λ des molécules excitées conduisent à la photodissociation (cf. section 2.1). En appliquant l'AEQS à AB^* , la vitesse de photolyse associée à la transformation globale $AB + h\nu \rightarrow A + B$ s'exprime donc selon :

$$v = \frac{dC_A}{dt} = J_\lambda C_{AB} = F_\lambda \sigma_\lambda \phi_\lambda C_{AB}$$

Par identification des termes, on obtient :

$$J_\lambda = F_\lambda \sigma_\lambda \phi_\lambda \quad (10)$$

■ Application à l'atmosphère

La direction des photons incidents sur les molécules n'a aucune influence sur les réactions photochimiques. La propriété radiative pertinente est donc le flux actinique (flux sphérique), qui représente le rayonnement total reçu, toutes directions confondues, par unité de surface. Lorsque le rayonnement est polychromatique, comme c'est le cas du rayonnement solaire, l'expression 10 de J_λ obtenue au paragraphe précédent doit être intégrée sur l'ensemble du spectre. Soit $F(\lambda)$ le flux actinique ($\text{photon.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{nm}^{-1}$ si λ est exprimé en nm) dans le domaine de longueurs d'onde allant de λ à $\lambda + d\lambda$. La constante de photolyse dans ce domaine de longueurs d'onde est donc donnée par :

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

où $\sigma(\lambda)$ et $\phi(\lambda)$ sont respectivement la section efficace et le rendement quantique de photodissociation à la longueur d'onde λ . La constante de photolyse s'obtient en intégrant cette expression sur l'ensemble des longueurs d'onde :

$$J = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda) \sigma(\lambda) \phi(\lambda) d\lambda \quad (11)$$

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

Remarques :

- $\sigma(\lambda)$ et $\phi(\lambda)$ sont des propriétés intrinsèques aux molécules absorbantes. Ces propriétés sont mesurées expérimentalement en laboratoire. $\sigma(\lambda)$ et $\phi(\lambda)$ sont fonctions de la température. La pression joue également un rôle essentiel sur ϕ lorsque le quenching n'est pas un processus de désactivation négligeable.
- le flux du rayonnement solaire $F(\lambda)$ varie fortement avec l'altitude, l'angle zénithal et la couverture nuageuse. Pour les applications atmosphériques, $F(\lambda)$ est généralement estimé par la modélisation du transfert radiatif pour les conditions étudiées. Comme le rayonnement UV de $\lambda < 290$ nm est totalement absorbé par l'ozone stratosphérique (voir ci-dessous), seul le domaine spectral de $\lambda > 290$ nm est disponible pour les réactions photochimiques dans la troposphère.

2.3. Exemples de réactions de photolyse

■ Photolyse de O_3

La figure 4 présente le spectre d'absorption de l'ozone dans l'ultraviolet. La bande d'absorption dans le domaine de longueurs d'onde allant de 200 à 300 nm est connue sous le nom de « bande de Hartley ». L'absorption est maximale dans cette bande (autour de 250 nm). L'absorption par la couche d'ozone, dans la stratosphère, est suffisamment efficace pour « filtrer » totalement le rayonnement solaire de $\lambda < 290$ nm. Seul le rayonnement de $\lambda > 290$ nm pénètre effectivement dans la troposphère. Les bandes d'absorption dans le domaine de longueurs d'onde allant de 300 à 360 nm sont appelées les « bandes de Huggins ». L'absorption dans ce domaine de longueurs d'onde est nettement plus faible que pour la bande de Hartley (voir figure 4). Elle joue toutefois un rôle déterminant dans la chimie de la troposphère en provoquant la photodissociation de l'ozone, principale source de radicaux OH dans la troposphère.

La photolyse de l'ozone conduit à la formation d'oxygène atomique et moléculaire, chacun pouvant être produit dans un état électronique excité. La distinction entre la production d'un atome d'oxygène excité $O(^1D)$ ou à l'état fondamental $O(^3P)$ est essentielle pour l'étude des transformations chimiques atmosphériques. En effet, seul l'atome d'oxygène excité conduit à la formation de radicaux OH par réaction avec la vapeur d'eau : $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2 OH$. Les rendements quantiques associés à la formation d'oxygène excité ou au niveau fondamental par photodissociation de l'ozone sont reportés sur la figure 4 en fonction de la longueur d'onde. L'énergie seuil permettant la formation de $O(^1D)$ est associée à des photons de $\lambda < 310$ nm. L'observation expérimentale montre toutefois une production significative de $O(^1D)$ jusqu'à des longueurs d'onde de l'ordre de 330 nm (voir figure 4). L'origine de cette production est attribuée à deux processus [7] :

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

Remarque : l'intensité du rayonnement solaire dans le domaine de longueur d'onde 290-320 nm est particulièrement sensible à l'angle zénithal. L'efficacité de la production des radicaux OH par photolyse de l'ozone dépend donc étroitement de ce paramètre.

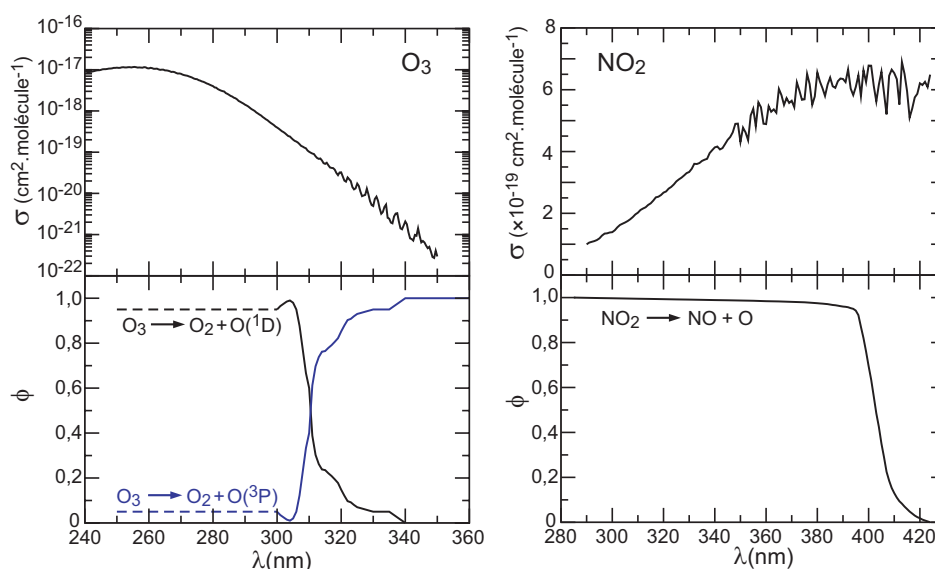
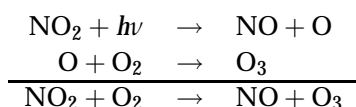


Figure 4: Sections efficaces d'absorption σ de O_3 et NO_2 et rendements quantiques ϕ de photodissociation pour la photolyse de O_3 et NO_2 à 298 K.

■ Photolyse de NO_2

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

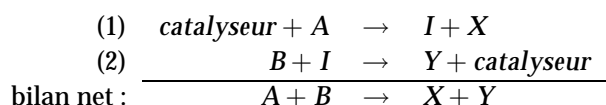


La figure 4 présente le spectre d'absorption de NO_2 et le rendement quantique de dissociation. NO_2 absorbe dans l'ultraviolet et le visible, avec un maximum d'absorption autour de 400 nm. L'énergie minimale requise pour la production des fragments NO et O à partir de NO_2 est associée à des photons de $\lambda < 398$ nm. En deçà de cette valeur seuil, l'observation expérimentale montre que le rendement quantique ϕ de dissociation est proche de l'unité (voir figure 4). En revanche, au delà de 398 nm, ϕ décroît rapidement et est nul pour $\lambda = 420$ nm. Dans le domaine allant de 400 à 420 nm, la photodissociation s'explique par l'absorption de NO_2 dans des niveaux d'énergie vibrationnelle et rotationnelle excités. Cette énergie interne s'ajoute à l'énergie fournie par le photon pour provoquer la dissociation.

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

3. Cycles catalytiques

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

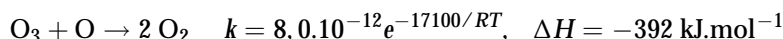


Le catalyseur est consommé par l'un des réactifs pour former un intermédiaire I . La réaction de I avec le second réactif régénère le catalyseur. Le cycle (1)+(2) est appelé « cycle catalytique ».

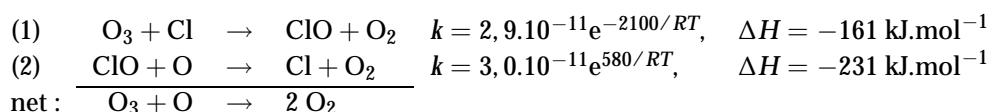
Lorsque le catalyseur est dans la même phase que les réactifs et les produits (par exemple, la phase gazeuse ou la phase aqueuse d'une gouttelette nuageuse), la catalyse est qualifiée d'homogène. Lorsque le catalyseur et les réactifs ne sont pas dans la même phase, la catalyse est qualifiée d'hétérogène. La réaction catalysée a alors lieu à l'interface de deux phases (par exemple, à la surface des aérosols). Quelques illustrations du processus de catalyse sont présentées ci-dessous pour des réactions d'intérêt atmosphérique.

■ Destruction catalytique de l'ozone

Le puits majoritaire d'ozone (O_3) dans la stratosphère est lié à la réaction :



Cette réaction est cependant assez lente, du fait de son énergie d'activation relativement élevée ($E_a = 17,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Différentes espèces, présentes en quantités traces dans la stratosphère, peuvent catalyser cette transformation. Parmi ces espèces, le chlore est particulièrement actif et catalyse la transformation selon :



Les réactions du cycle catalytique ((1)+(2)) présentent toutes une énergie d'activation faible ($E_a < 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$). La présence du couple d'espèces $Cl+ClO$ augmente la vitesse de la transformation $O_3 + O \rightarrow 2 O_2$ en offrant un trajet réactionnel de plus basse énergie d'activation (voir figure 5).

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

Dans la troposphère, la destruction d'ozone peut être catalysée par les HO_x (OH et HO_2) :

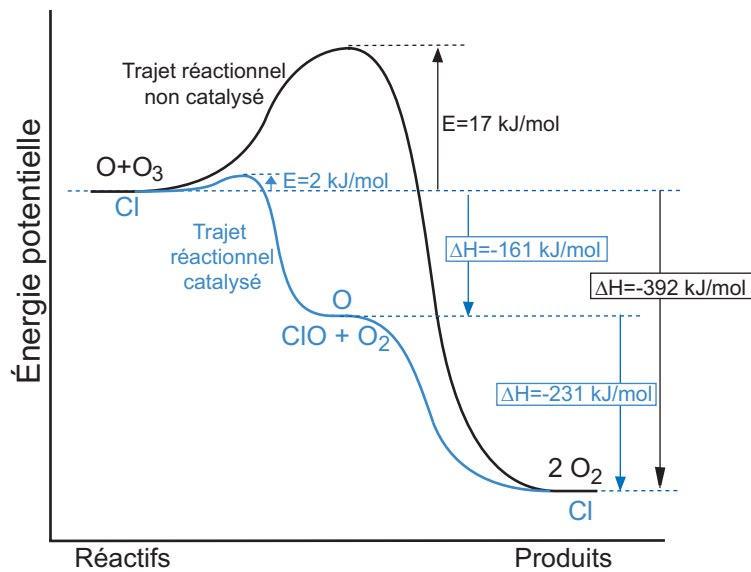
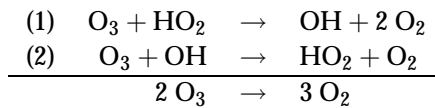
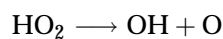


Figure 5: Représentation qualitative de la variation d'énergie potentielle associée à la transformation $O + O_3 \rightarrow 2 O_2$ sans catalyseur, d'une part, et catalysée par le couple $Cl + ClO$, d'autre part.



■ Cycle photo-catalytique des NOx

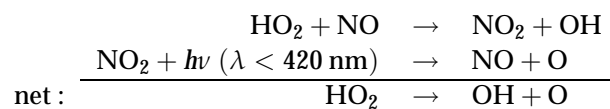
L'oxydation des composés carbonés dans la troposphère conduit à la formation du radical HO_2 . Une étape-clé dans le processus d'oxydation troposphérique est la « reconversion » de HO_2 en OH selon une réaction de bilan :



Cette réaction est endothermique, de $\Delta H = +280 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Pour une réaction endothermique, la barrière de potentiel à franchir est au moins égale au ΔH de la réaction ($E_a \geq \Delta H$). Cette barrière de potentiel est trop élevée pour être franchie par « collision » dans les conditions atmosphériques (cf. section 1.4).

Un mécanisme photochimique ne peut également pas être envisagé car HO_2 n'absorbe le rayonnement UV ($\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ nm}$) que dans une zone où le rayonnement dans la troposphère est négligeable. En effet, seul le rayonnement de $\lambda > 290 \text{ nm}$ pénètre dans cette couche.

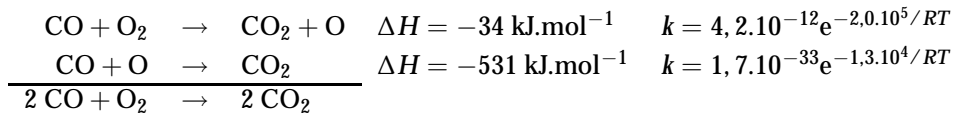
Ce sont les NOx (NO et NO_2) qui jouent un rôle essentiel dans la chimie de la troposphère en « catalysant » cette transformation photochimique :



Remarque : pour le cycle précédent, qualifier les NOx de catalyseurs est quelque peu « abusif ». En effet, au sens strict, le catalyseur d'une réaction donnée ne doit pas modifier l'équilibre thermodynamique de la réaction considérée (c'est-à-dire que le catalyseur doit également catalyser la réaction inverse). Ce n'est pas le cas pour la réaction précédente.

■ Cycles catalytiques imbriqués

La chimie atmosphérique peut être vue comme une succession de cycles catalytiques imbriqués conduisant finalement à l'oxydation des espèces. Par exemple, le bilan « attendu » pour l'oxydation atmosphérique de CO est $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$. Les réactions trimoléculaires étant peu probables, le mécanisme suivant pourrait être envisagé :



Cependant, l'énergie d'activation de la première réaction est particulièrement élevée ($E_a = 200 \text{ kJ.mol}^{-1}$), et le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius de la seconde excessivement faible ($A = 1, 7 \cdot 10^{-33} \text{ molécule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Aussi, bien que chaque étape du mécanisme soit exothermique, les constantes cinétiques associées à chaque transformation sont infiniment trop faibles pour que ce mécanisme ait la moindre réalité dans les conditions atmosphériques. En fait, l'oxydation atmosphérique du CO implique différents cycles imbriqués, dont la nature et l'efficacité dépendent des milieux considérés. Ce point est illustré sur la figure 6.

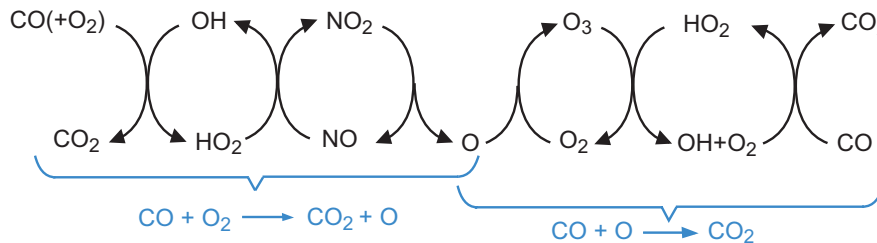


Figure 6: Oxydation atmosphérique de CO. En présence de NOx, l'oxydation de CO conduit à la production de O₃ selon : $\text{CO} + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_3$ (cycles de gauche). En l'absence de NOx, l'oxydation consomme O₃ selon : $\text{CO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_2$ (cycles de droite).

4. Temps de vie des espèces

4.1. Définitions

La variation temporelle de la masse Q d'une espèce dans un volume d'air fixé (par exemple, l'atmosphère au-dessus d'une zone urbaine, l'ensemble de la troposphère ou toute l'atmosphère) est obtenue par un bilan de conservation de la masse :

$$\frac{dQ}{dt} = Fe - Fs + S - P$$

où F_e et F_s représentent la variation induite par les flux entrant et sortant de l'espèce aux frontières du volume considéré ; S et P sont les variations associées respectivement aux sources (émission, production chimique) et aux puits (dépôt, consommation chimique) dans le volume d'air.

Remarque : lorsque le système est à l'état stationnaire, $dQ/dt = 0$, soit $F_e + S = F_s + P$. Lorsque le volume considéré est toute l'atmosphère, $F_e = F_s = 0$ et les termes de production sont, à l'état stationnaire, égaux aux termes de consommation ($S = P$).

Le temps de vie τ d'une espèce est défini comme le temps « moyen » durant lequel une molécule réside dans le volume d'air considéré. Le temps de vie représente donc le rapport de la masse Q sur les termes de perte :

$$\tau = \frac{Q}{-(dQ/dt)_{\text{perte}}} = \frac{Q}{F_s + P} \quad (12)$$

Le temps de vie est également communément appelé « temps de résidence ». Habituellement, l'expression « temps de résidence » est plutôt utilisée pour caractériser les pertes associées aux processus physiques, l'expression « temps de vie » se référant plutôt aux pertes associées aux processus chimiques.

Très fréquemment, la perte d'une espèce est directement proportionnelle à sa masse dans le volume d'air considéré (processus d'ordre 1) : $-dQ/dt \propto Q$. C'est notamment le cas pour les processus de dépôt à la surface, de consommation chimique ou de perte par advection. L'équation caractérisant les termes de perte s'écrit donc :

$$\frac{Q}{-(dQ/dt)_{\text{perte}}} = \frac{Q}{\sum k_i Q} = \frac{1}{\sum k_i} \quad (13)$$

où k_i est la constante de proportionnalité caractérisant les pertes associées au processus i . En combinant les équations 12 et 13, le temps de vie s'exprime selon $\tau = 1/\sum k_i$, soit :

$$\frac{1}{\tau} = \sum k_i = \sum \frac{1}{\tau_i} \quad (14)$$

avec τ_i le temps de vie qu'aurait l'espèce si elle n'était consommée que par le processus i . D'après l'équation 14, le temps de vie global s'obtient à partir des temps de vie associés à chaque processus distinct comme une résistance globale à partir de résistances distinctes montées en parallèle. L'approche permet de hiérarchiser différents processus dans l'élimination d'une espèce dans un milieu donné. Soit, par exemple, deux processus de perte X et Y . Si $\tau_X \ll \tau_Y$, le processus Y est peu efficace en regard du processus X et ce dernier contrôle le temps de vie de l'espèce : $\tau \approx \tau_X$.

4.2. Temps de vie « chimique »

Soit une réaction unimoléculaire, par exemple, une réaction de photodissociation de constante J : $A + h\nu \rightarrow \text{produits}$. Par définition, le temps de vie de A vis-à-vis du processus de photolyse s'obtient selon :

$$\tau_A = \frac{C_A}{-dC_A/dt} = \frac{1}{J}$$

De façon générale, pour les réactions d'ordre 1 du type $A \rightarrow$ produits, le temps de vie correspond à l'inverse de la constante cinétique k : $\tau = 1/k$. L'équation différentielle décrivant la variation temporelle de la concentration en A peut donc également s'écrire sous la forme :

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{C_A}{\tau} \quad (15)$$

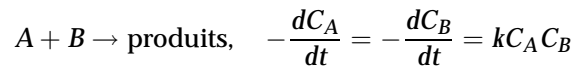
L'intégration de 15 permet de décrire l'évolution de C_A en fonction du temps selon :

$$C_{A,t} = C_{A,0}e^{-t/\tau} \quad (16)$$

où $C_{A,t}$ et $C_{A,0}$ sont respectivement les concentrations de A au temps t et $t = 0$. Pour $t = \tau$, $C_{A,\tau} = C_{A,0}/e$. Le temps de vie « chimique » représente donc le temps requis pour diminuer la concentration d'un facteur e ($\simeq 2,72$), en supposant que les sources de ce composé (par émission, production chimique ou advection) dans le milieu considéré sont inexistantes¹.

Pour les processus d'ordre 1, τ est indépendant de la concentration du réactif. Dans la plupart des applications pratiques, les variations de k dans le temps sont « ignorées ». Aussi, lorsque k varie significativement sur une échelle de temps du même ordre de grandeur que τ , il importe de relativiser l'interprétation proposée ci-dessus pour le temps de vie. Par exemple, la fréquence de photolyse de l'acétaldéhyde pour des conditions de forte irradiation est de l'ordre de 5.10^{-6} s^{-1} . Le temps de vie correspondant est donc $\tau \approx 55$ heures, ce qui correspond à plusieurs cycles jour/nuit. La concentration d'acétaldéhyde n'est évidemment divisée par e après un temps τ que si les conditions d'irradiation sont maintenues sur la même période de temps... ce qui, pour cet exemple, n'a guère de sens !

Pour les réactions d'ordre 2 du type :



le temps de vie chimique τ_A de A est défini, comme pour les réactions d'ordre 1, selon :

$$\tau_A = \frac{C_A}{-dC_A/dt} = \frac{1}{kC_B}$$

Le temps de vie dépend donc de la concentration du réactif C_B . τ_A représente ainsi le temps requis pour diviser C_A d'un facteur e , en supposant que la concentration C_B n'est pas modifiée. Soit, par exemple, la réaction $O + O_2 \rightarrow O_3$, de constante cinétique $k = 1,5.10^{-14} \text{ molécule}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$ à 300 K et à pression atmosphérique. Le temps de vie de l'atome d'oxygène est ainsi défini selon :

$$\tau = \frac{1}{kC_{O_2}} \approx 10^{-5} \text{ s}$$

¹Définir le temps de vie comme le temps requis pour diviser la concentration par e est parfois source de confusion. En effet, ce résultat est lié au fait que le processus décrit ici est d'ordre 1. Lorsque le processus (chimique ou physique) est d'ordre 0, c'est à dire lorsque dC_A/dt est indépendant de C_A (i.e. $dC_A/dt = k$), on montre que l'espèce est totalement consommée lorsque $t = \tau$.

■ Le temps de vie en regard du radical hydroxyle

Dans la troposphère, les espèces sont principalement consommées par réaction avec le radical OH : $A + OH \rightarrow$ produits. Le temps de vie τ_A de A dépend donc de la concentration en OH ($\tau_A = 1/kC_{OH}$). Le tableau 4 présente le temps de vie de quelques composés en regard de leur réactivité avec OH.

De façon réciproque, le temps de vie du radical OH dans un milieu donnée est défini selon :

$$\tau_{OH} = \frac{1}{\sum k_i C_i}$$

où C_i est la concentration du composé i réagissant avec OH avec une constante cinétique k_i . Le temps de vie de OH varie typiquement entre 10^{-2} s (milieu pollué) et 1 s (milieu éloigné de sources de pollution).

Le radical OH est impliqué dans de nombreux cycles catalytiques et est en permanence renouvelé. τ_{OH} caractérise ainsi également le temps de renouvellement du radical OH dans le milieu considéré.

Du fait de ce temps de vie bref, les concentrations de OH présentent une forte variabilité spatiale et temporelle (cf. section suivante). Estimer le temps de vie des espèces vis-à-vis de leur oxydation par le radical OH suppose donc d'évaluer de façon appropriée la concentration « moyenne » de OH dans l'espace et dans le temps. La forte variabilité des concentrations rend inappropriée toute évaluation directe sur la seule base de mesures de OH. La concentration moyenne globale de OH dans la troposphère peut être estimée à partir d'observations atmosphériques d'espèces à longue durée de vie (donc bien mélangées dans l'atmosphère), dès lors que leurs sources sont parfaitement caractérisées. C'est, par exemple, le cas du méthyl-chloroforme (CH_3CCl_3), dont la seule source atmosphérique est anthropique et dont le puits principal est sa réaction avec le radical OH. La concentration moyenne (annuelle, saisonnière et journalière) de OH dans la troposphère est ainsi estimée à 1.10^{-6} molécule.cm⁻³. L'estimation de la concentration « moyenne » de OH sur des échelles de temps et d'espace plus restreintes est généralement fondée sur des approches par modélisation numérique.

4.3. Variabilité des échelles spatiales et temporelles

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

Par exemple, le temps de vie du méthane dans la troposphère est de l'ordre de 10 ans. Ce temps est grand devant le temps requis pour mélanger un composé à l'échelle de la planète dans la troposphère (typiquement de l'ordre de 1 an). En conséquence, le méthane est une

Tableau 4: Constantes cinétiques de réaction avec OH et temps de vie correspondant pour quelques composés organiques. Les temps de vie sont calculés à partir d'une concentration moyenne journalière en OH de 10^6 molécules.cm³.

composé	k_{OH} (molécule ⁻¹ .cm ³ .s ⁻¹)	temps de vie
méthane	$6,4 \cdot 10^{-15}$	5,0 ans
propane	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11 jours
octane	$8,1 \cdot 10^{-12}$	1,4 jours
éthène	$8,5 \cdot 10^{-12}$	1,4 jours
isoprène	$1,0 \cdot 10^{-10}$	1,4 heures
benzène	$1,2 \cdot 10^{-12}$	9,5 jours
toluène	$5,6 \cdot 10^{-12}$	2,1 jours
formaldéhyde	$9,4 \cdot 10^{-12}$	1,2 jours
acétone	$1,7 \cdot 10^{-13}$	68 jours
éthanol	$3,2 \cdot 10^{-12}$	3,6 jours

espèce bien mélangée dans l'ensemble de la troposphère et sa variabilité dans le temps (aux échelles interannuelles et saisonnières) est « faible ». À l'autre extrême, l'intervalle de temps séparant la production et la consommation des espèces radicalaires comme le radical OH n'étant que de l'ordre de la seconde, leur transport est négligeable (les espèces sont consommées où elles sont produites). Ces espèces présentent ainsi une forte variabilité spatiale et temporelle (notamment un cycle journalier prononcé).

La figure 7 présente schématiquement le temps de vie de divers composés, les échelles d'espace qui leur sont associées et quelques temps caractéristiques de mélange. Cette figure permet de d'apprécier la variabilité spatiale et temporelle probable d'un composé. Par exemple, le temps de vie de H₂O₂ est supérieur au temps caractéristique de mélange vertical dans la couche limite (0-2 km). H₂O₂ est donc un composé qui, le plus souvent, sera parfaitement mélangé verticalement dans cette couche. En revanche, son temps de vie est nettement inférieur au temps requis pour le mélange intra-hémisphérique et, en conséquence, une variabilité spatiale importante de H₂O₂ est attendue aux échelles continentales. De plus, la figure 7 indique que le temps de vie de O₃ dans la troposphère libre est du même ordre de grandeur que le temps requis pour le mélange intra-hémisphérique, mais considérablement plus faible que le temps caractéristique du mélange inter-hémisphérique. Dans chaque hémisphère, la variabilité latitudinale attendue pour O₃ dans la troposphère libre est donc faible, contrairement à sa variabilité inter-hémisphérique.

La figure 7 n'est évidemment qu'une esquisse assez grossière des interconnexions entre échelles spatiales et temps de vie. L'imbrication, souvent subtile, des échelles du transport atmosphérique aux temps de vie des composés reste toutefois l'une des clés principales pour appréhender la variabilité spatio-temporelle des concentrations atmosphériques.

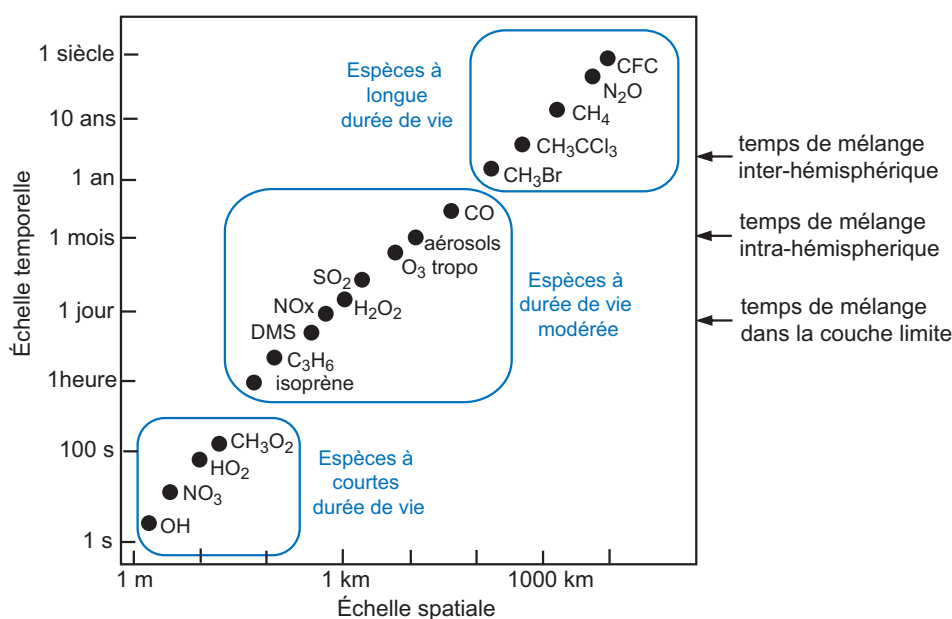


Figure 7: Comparaison des temps de vie et des échelles spatiales pour quelques espèces. D'après Seinfeld et Pandis (1998) [4] et Wayne (2000) [5].

5. Chimie en phase aqueuse

La formation des nuages et leur précipitation sous forme de pluie ou de neige représentent des processus majeurs dans l'élimination des espèces de l'atmosphère, en particulier pour les espèces fortement hydrosolubles. Par ailleurs, les transformations chimiques se déroulant dans la phase aqueuse des gouttelettes nuageuses contribuent également à l'oxydation de certaines espèces. Ces transformations conduisent notamment à la formation d'acides et participent ainsi à l'acidification des précipitations. Cette section vise à introduire les grandeurs physico-chimiques permettant de caractériser les échanges entre la phase aqueuse et la phase gazeuse et les transformations chimiques en phase aqueuse.

5.1. Quelques grandeurs caractéristiques associées aux nuages

La formation des nuages est liée à une condensation d'eau provoquée par le refroidissement d'une masse d'air. Le plus souvent, ce refroidissement est associé à l'ascension de la masse d'air qui se refroidit par détente adiabatique. Lorsque le point de saturation en vapeur d'eau est atteint, l'eau condense sur les aérosols présents dans la masse d'air, ce qui conduit à la formation d'un nuage.

Les propriétés physico-chimiques des nuages sont assez variables et dépendent directement des conditions météorologiques considérées. Une description approfondie de la microphysique des systèmes nuageux dépasse très largement le cadre de ce chapitre et des ouvrages spécialisés doivent être consultés pour plus de précision (e.g. Pruchapper et Klett, 1997 [8]). Seules quelques caractéristiques fondamentales indispensables pour appréhender le rôle de

la chimie au sein des nuages sont présentées ci-dessous.

Le contenu en eau liquide L des nuages est couramment exprimé en gramme d'eau liquide par m^3 d'air. L dépend de la nature du nuage et varie entre 0,05 et 3 g.m^{-3} . Le contenu en eau liquide moyen est de l'ordre de $0,3 \text{ g.m}^{-3}$. Pour les applications chimiques, il est également pratique d'exprimer le contenu en eau liquide du nuage en fraction volumique :

$$w_L = \frac{\text{volume d'eau liquide}}{\text{volume d'air}} \quad (17)$$

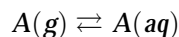
w_L varie donc entre 5.10^{-8} et 3.10^{-6} .

Le rayon des gouttelettes nuageuses varie typiquement entre quelques μm et $50 \mu\text{m}$, avec un diamètre moyen de l'ordre de $10 \mu\text{m}$. La concentration des gouttelettes dans un nuage est donc de l'ordre de 10^2 à $10^3 \text{ gouttes.cm}^{-3}$.

Les nuages se forment et s'évaporent de façon cyclique. Seule une petite fraction (de l'ordre de 10 %) des nuages formés génère des précipitations. Les nuages occupent approximativement de 5 à 10 % du volume de la troposphère. Ce pourcentage représente également le rapport des temps de séjour moyens d'une masse d'air à l'intérieur et à l'extérieur d'un nuage. En effet, le temps de résidence de l'air au sein d'un nuage est typiquement de 2 à 4 heures, le temps moyen séparant deux épisodes nuageux étant de l'ordre de 2 jours.

5.2. Solubilité des gaz - loi de Henry

La solubilité d'un gaz dans une phase liquide (ici aqueuse) est gouvernée par un équilibre de la forme :



où $A(g)$ et $A(aq)$ représentent l'espèce A respectivement en phase gazeuse et en phase aqueuse. Pour des solutions diluées, la concentration $[A]$ de l'espèce A en phase aqueuse en équilibre avec sa pression partielle p_A est donnée par la relation :

$$K_H = \frac{[A]}{p_A}$$

K_H est la constante d'équilibre (constante de Henry). Elle est habituellement exprimée en M.atm^{-1} . Le tableau 5 présente les constantes de Henry pour quelques espèces d'intérêt atmosphérique. Toutefois, sous cette forme, la loi de Henry ne s'applique qu'à des solutions diluées. Cette approximation est raisonnable pour les gouttelettes nuageuses et les gouttes de pluie. Pour l'étude de solutions plus concentrées, par exemple, dans le cas de brumes ou d'aérosols déliquescents, les interactions entre espèces dissoutes doivent être prises en compte et seule l'activité chimique doit être utilisée pour l'étude des équilibres thermodynamiques.

La variation de la constante de Henry avec la température est donnée par la relation de Van't Hoff [1] [2] :

$$\frac{d \ln K_H}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (18)$$

Tableau 5: Constantes de Henry K_H à 298 K et enthalpies de dissolution ΔH pour quelques composés d'intérêt atmosphérique.

Espèces	K_H M.atm ⁻¹	ΔH (kJ.mol ⁻¹)
NO	$1, 9.10^{-3}$	-12,3
O ₃	$1, 1.10^{-2}$	-19,1
CO ₂	$3, 4.10^{-2}$	-20,1
SO ₂	1, 2	-26,0
OH	25	-43,9
NH ₃	75	-28,3
CH ₃ OH	$2, 2.10^2$	-40,8
HCOOH	$3, 3.10^3$	-47,8
H ₂ O ₂	$7, 4.10^4$	-55,1

où ΔH est la variation d'enthalpie associée à la dissolution de A . Le processus de dissolution d'un gaz est un processus exothermique ($\Delta H < 0$), de sorte que la solubilité augmente lorsque T diminue (*i.e.* K_H augmente quand T diminue). ΔH varie peu avec T et, pour de faibles variations de température, ΔH peut être considérée comme constante. Sous cette approximation, l'intégration de l'équation 18 entre deux températures T_1 et T_2 conduit à l'expression :

$$K_{H,T_2} = K_{H,T_1} \exp\left(\frac{\Delta H}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]\right) \quad (19)$$

Le tableau 5 présente les valeurs de ΔH associées à la dissolution de quelques gaz. La variation d'enthalpie accompagnant la dissolution des gaz est assez élevée (typiquement de l'ordre de 10 à 50 kJ.mol⁻¹), et K_H varie donc rapidement avec T . Par exemple, l'application de l'équation 19 à H₂O₂, principal oxydant en phase aqueuse, montre que la constante de Henry diminue de près d'un facteur 10 lorsque T passe de 273 à 298 K. La température est donc un paramètre particulièrement sensible pour l'étude des équilibres gaz/gouttelettes.

Afin d'évaluer l'impact potentiel du nuage sur la chimie des espèces atmosphériques, il est nécessaire d'estimer la distribution des espèces dans les différentes phases. Le facteur de distribution d'une espèce A est défini selon :

$$r = \frac{C_A^{aq}}{C_A^g} \quad (20)$$

où C_A^{aq} et C_A^g sont respectivement les concentrations de A en phase aqueuse et en phase gazeuse par unité de volume d'air. Pour $r = 1$, le nombre total de moles de l'espèce A est distribué pour moitié en phase aqueuse et pour moitié en phase gazeuse. r tend vers 0 lorsque l'espèce est très peu soluble ($C_A^{aq} \ll C_A^g$) et vers l'infini lorsque l'espèce est très soluble ($C_A^{aq} \gg C_A^g$). En combinant les équations 20 et 17 et d'après la loi des gaz parfaits ($C_A^g = p_A/RT$), r s'exprime en fonction de K_H et du contenu en eau liquide w_L selon :

$$r = w_L K_H RT$$

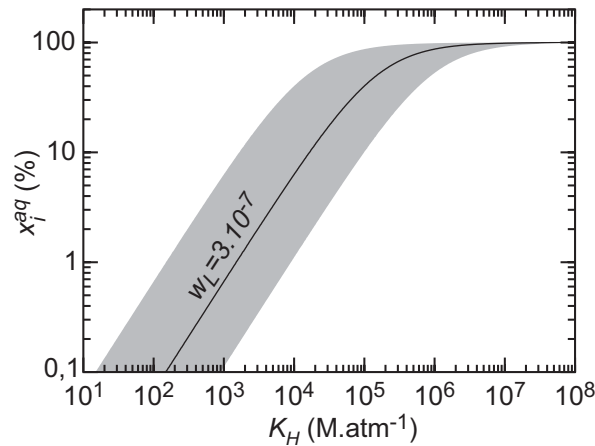


Figure 8: Proportion (en %) de l'espèce en phase aqueuse en fonction de sa constante de Henry (K_H). Les limites supérieure et inférieure de la zone grisée correspondent aux valeurs basse et haute du contenu en eau liquide des nuages (respectivement $w_L = 5.10^{-8}$ et $w_L = 3.10^{-6}$).

Les fractions de A en phase aqueuse x_A^{aq} et en phase gazeuse x_A^g s'expriment en fonction de r selon :

$$x_A^g = \frac{1}{1+r} \quad \text{et} \quad x_A^{aq} = \frac{r}{1+r}$$

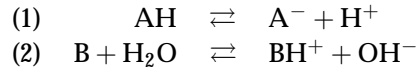
La figure 8 présente la variation de x_A^{aq} pour différents contenus en eau et en fonction de la constante de Henry. Pour des contenus en eau liquide représentatifs des systèmes nuageux, cette figure montre que :

- pour $K_H < 10^3 \text{ M.atm}^{-1}$, la fraction dissoute n'excède pas quelques pourcents. Ces espèces peuvent donc être considérées comme peu solubles.
- pour $10^3 < K_H < 10^5 \text{ M.atm}^{-1}$, la fraction dissoute représente typiquement de quelques pourcents à quelques dizaines de pourcents. Ces espèces peuvent ainsi être qualifiées de modérément solubles.
- pour $K_H > 10^5 \text{ M.atm}^{-1}$, la fraction dissoute est majoritaire et ces espèces sont qualifiées de fortement solubles.

5.3. Équilibre de dissociation - effet sur la solubilité

On rappelle que l'eau se dissocie selon : $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$. La constante caractérisant cet équilibre est la constante d'auto-ionisation K_e de l'eau, définie selon $K_e = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$. A 25 °C, $K_e = 10^{-14} \text{ M}^2$. Pour de l'eau pure, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, soit $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ M}$. Le pH d'une solution est défini à partir de la concentration $[\text{H}^+]$ selon $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$. Le pH de l'eau pure est donc de 7. L'eau des nuages et des précipitations ne doit pas être considérée comme « pure » : de nombreuses espèces sont dissoutes dans la phase aqueuse et le pH s'écarte très nettement de 7. Pour des solutions concentrées, la concentration des espèces doit être substituée par leur activité chimique.

De nombreux constituants se dissocient ou s'hydratent rapidement en phase aqueuse. Ces réactions sont réversibles et le système atteint rapidement un état d'équilibre. C'est notamment le cas pour les acides et les bases :

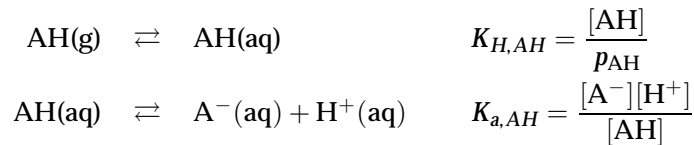


où AH représente un acide (de base conjuguée A^-) et B une base (d'acide conjugué BH^+). Les équilibres acide/base sont habituellement caractérisés par une constante d'acidité K_a , définie selon :

$$K_a = \frac{[\text{base}][\text{H}^+]}{[\text{acide}]}$$

soit, pour les équilibres (1) et (2) ci-dessus, $K_{a,1} = [\text{A}^-][\text{H}^+]/[\text{AH}]$ et $K_{a,2} = [\text{B}][\text{H}^+]/[\text{BH}^+]$. Les constantes d'acidité pour quelques composés d'intérêt atmosphérique sont reportées dans le tableau 6.

La dissociation augmente la solubilité totale des espèces. C'est, par exemple, le cas de la dissolution d'un acide selon :



La quantité totale d'acide dissout depuis la phase gazeuse est donnée selon :

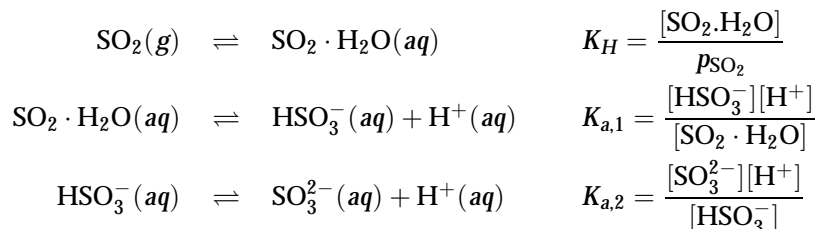
$$[\text{AH}]_{\text{tot}} = [\text{AH}] + [\text{A}^-] = [\text{AH}] \left(1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \right)$$

Il est pratique, dans ces cas, de définir une constante de Henry effective K_H^* caractérisant l'équilibre entre l'espèce dans la phase gazeuse et sa quantité totale dissoute en phase aqueuse : $K_H^* = [\text{AH}]_{\text{tot}}/p_{\text{AH}}$. Pour l'exemple ci-dessus, K_H^* s'exprime en fonction de K_H et de K_a selon :

$$K_H^* = K_H \left(1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \right)$$

K_H^* tend vers K_H si $[\text{H}^+] \gg K_a$, et est inversement proportionnelle à $[\text{H}^+]$ lorsque $[\text{H}^+] \ll K_a$.

Soit, par exemple, la dissolution de SO_2 en phase aqueuse :

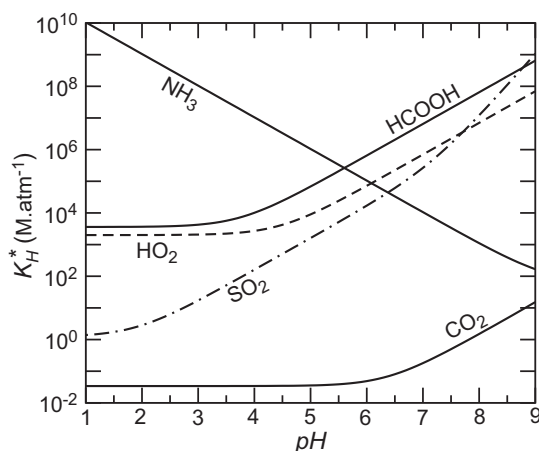


où $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ représente la forme hydratée de SO_2 (les deux notations $\text{SO}_2(aq)$ et $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(aq)$ représentent ici la même entité chimique : SO_2 dissous en phase aqueuse). La quantité totale dissoute de SO_2 est :

$$[\text{S}^{\text{IV}}] = [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}]$$

Tableau 6: Constante d'acidité à 298 K de quelques composés d'intérêt atmosphériques.

Équilibre	K_a (M)
$\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$6,6 \cdot 10^{-8}$
$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$	$5,9 \cdot 10^{-10}$
$\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$4,3 \cdot 10^{-7}$
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$4,7 \cdot 10^{-11}$

**Figure 9:** Constante de Henry effective K_H^* en fonction du pH pour quelques constituants atmosphériques.

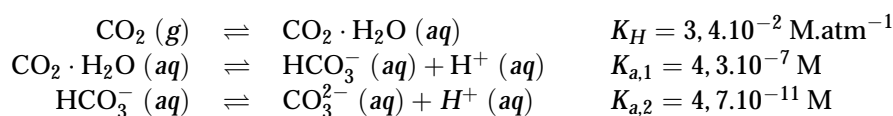
où S^{IV} représente toutes les formes du soufre au degré d'oxydation IV (i.e. $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HSO}_3^- + \text{SO}_3^{2-}$). La constante de Henry effective est donc définie selon :

$$K_{H,\text{SO}_2}^* = \frac{[S^{\text{IV}}]}{p_{\text{SO}_2}} = K_{H,\text{SO}_2} \left(1 + \frac{K_{a,1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a,1}K_{a,2}}{[\text{H}^+]^2} \right)$$

Pour $\text{pH} < 2$ (i.e. $[\text{H}^+] < K_{a,1}$), $K_{H,\text{SO}_2}^* \approx K_{H,\text{SO}_2} = 1,2 \text{ M.atm}^{-1}$. D'après les critères définis à la section précédente, SO_2 est donc peu soluble. Lorsque $\text{pH} > 2$, la solubilité croît avec l'augmentation du pH. À $\text{pH}=7$, $K_{H,\text{SO}_2}^* \approx 10^5 \text{ M.atm}^{-1}$ et SO_2 est alors une espèce fortement soluble. La variation de la constante de Henry effective en fonction du pH est reportée figure 9 pour quelques constituants atmosphériques.

5.4. Acidité « naturelle » des précipitations

L'acidité naturelle des précipitations est couramment définie comme l'acidité résultant de la dissolution de CO_2 selon les équilibres :



Ce paragraphe vise à estimer le pH des précipitations si les seules espèces impliquées dans l'acidité de la phase aqueuse sont celles issues de la dissolution de CO_2 . Dans ce cas, l'électroneutralité de la solution impose : $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$ soit, en exprimant la concentration des anions en fonction de $[\text{H}^+]$, de la pression partielle de CO_2 et des constantes d'équilibres :

$$[\text{H}^+] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]} + \frac{K_H K_{a,1} p_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} + 2 \frac{K_H K_{a,1} K_{a,2} p_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

L'acidité de la phase aqueuse en équilibre avec CO_2 en phase gazeuse s'obtient ainsi en résolvant l'équation :

$$[\text{H}^+]^3 - (K_e + K_H K_{a,1} p_{\text{CO}_2}) [\text{H}^+] + 2 K_H K_{a,1} K_{a,2} p_{\text{CO}_2} = 0$$

Pour l'application numérique, cette équation peut toutefois être considérablement simplifiée. En effet, CO_2 étant une espèce acide, le pH de la solution doit être inférieur à 7 (*i.e.* $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ M). D'après la définition de la constante d'acidité, le rapport de concentrations $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ varie avec $[\text{H}^+]$ selon :

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{a,2}}{[\text{H}^+]}$$

soit, pour $\text{pH} < 7$, $[\text{CO}_3^{2-}] \ll [\text{HCO}_3^-]$. En négligeant la concentration de $[\text{CO}_3^{2-}]$ dans l'équation d'électroneutralité, $[\text{H}^+]$ varie en fonction de p_{CO_2} selon :

$$[\text{H}^+] = (K_e + K_H K_{a,1} p_{\text{CO}_2})^{\frac{1}{2}} \quad (21)$$

De plus, pour $\text{pH} < 7$, la constante de Henry effective reste inférieure à $10^{-1} \text{ M} \cdot \text{atm}^{-1}$ (cf. figure 9) et CO_2 se comporte comme une espèce très peu soluble. La concentration gazeuse de CO_2 peut donc être considérée comme inaltérée par la présence de nuages ou de précipitations (cf. section 5.3). Le rapport de mélange actuel de CO_2 dans la phase gazeuse est de l'ordre de 360 ppm, soit $p_{\text{CO}_2} \approx 360 \cdot 10^{-6} \text{ atm}$ lorsque la pression totale est de 1 atm. D'après l'équation 21, $[\text{H}^+] = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, soit $\text{pH} = 5,6$.

En fait, les observations atmosphériques montrent que le pH des précipitations varie typiquement entre 3,5 et 6,3. Différents processus contribuent donc à modifier le pH des précipitations, notamment :

- la dissolution de gaz acides (*e.g.* HNO_3 , SO_2 , acides carboxyliques...);
- l'oxydation dans la phase aqueuse, conduisant également à la formation d'acides (*e.g.* oxydation $\text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{HCHO} \rightarrow \text{HCOOH}$...);
- la dissolution d'espèces acido-basiques contenues dans les aérosols ayant servi de noyaux de condensation.

5.5. Vitesse des réactions en phase aqueuse

■ Effet de « cage »

En phase gazeuse les molécules sont éloignées les unes des autres et se déplacent « librement » entre les collisions. Contrairement à la phase gazeuse, une molécule donnée en phase

liquide peut être vue comme entourée d'une « cage » formée par les molécules du solvant. Le solvant tend à ralentir les vitesses d'approche des deux réactifs, qui doivent diffuser l'un vers l'autre à travers le solvant. La probabilité de rencontre des réactifs par unité de temps est donc moindre qu'en phase gazeuse. Néanmoins, cette mobilité réduite permet aussi aux réactifs de subir de très nombreuses collisions dès qu'ils sont en contact. Par exemple, des estimations théoriques indiquent qu'en phase aqueuse et à température ambiante, deux réactifs « emprisonnés » dans une cage entrent en collision de 20 à 200 fois avant de diffuser hors de la cage [1]. Ce nombre élevé de collisions par « rencontre » des réactifs compense la diminution des probabilités de rencontre due à la diminution de mobilité. Pour des niveaux de concentration comparables, le nombre total de collisions par unité de temps et de volume est donc sensiblement le même en phase gazeuse et en phase aqueuse. Cet « effet de cage » a toutefois des conséquences importantes pour les réactions photochimiques ; les deux fragments radicalaires issus de la dissociation ont en effet une forte probabilité de se recombiner avant de diffuser en dehors de la cage.

La vitesse des réactions élémentaires en phase aqueuse du type $A + B \rightarrow P$ dépend donc d'une part de la fréquence des rencontres et, d'autre part, de la vitesse des réactions lorsque les réactifs sont en contact. Ce processus complexe peut être représenté de façon simplifiée en supposant que :

- la vitesse d'apparition de paires de réactifs est un processus d'ordre 1 vis-à-vis de chaque réactif : $A + B \rightarrow (A+B)$, $v = k_{d,1}[A][B]$ où $(A+B)$ représente la paire de réactifs A et B emprisonnée dans une cage ;
- la paire de réactifs $(A+B)$ diffuse hors de la cage selon un processus également d'ordre 1 : $(A+B) \rightarrow A + B$, $v = k_{d,2}[(A+B)]$;
- la vitesse de formation des produits est proportionnelle au nombre de paires présentes $(A+B)$: $(A+B) \rightarrow P$, $v = k_r[(A+B)]$.

Cette séquence de processus est similaire à la séquence présentée précédemment pour le mécanisme de Lindemann-Hinselwood (voir section 1.5). En supposant que la concentration des paires $(A+B)$ est à l'état quasi-stationnaire, la constante k associée à la transformation élémentaire $A + B \rightarrow P$ s'exprime donc selon :

$$k = \frac{k_{d,1}k_r}{k_{d,2} + k_r} \quad (22)$$

Deux cas limites peuvent ainsi être distingués :

- si $k_r \gg k_{d,2}$, la constante cinétique de la réaction est alors $k \approx k_{d,1}$. Chaque paire formée conduit à la transformation des réactifs en produits. Cette situation correspond typiquement aux réactions impliquant des barrières d'activation basses. La réaction est alors dite « contrôlée par la diffusion ». En phase liquide, la vitesse de réaction ne peut naturellement pas excéder la fréquence des rencontres entre les deux réactifs et $k_{d,1}$ fixe la limite haute possible pour les transformations en phase liquide.
- si $k_r \ll k_{d,2}$, la constante cinétique tend vers : $k \approx k_{d,1}k_r/k_{d,2}$. La vitesse de la réaction dépend alors : (i) du nombre de paires $(A+B)$ en équilibre dynamique dans la solution considérée ($[(A+B)] = K[A][B]$ avec $K = k_{d,1}/k_{d,2}$), (ii) de la constante k_r de la transformation. Cette situation est typiquement rencontrée lorsque la réaction implique le franchissement d'une barrière d'activation élevée. La réaction est alors dite contrôlée par « l'activation ».

■ Vitesse maximale des réactions en phase aqueuse

Quel est l'ordre de grandeur de la constante maximale k_{max} d'une transformation chimique en phase aqueuse, c'est-à-dire de la constante k_d du processus ci-dessus ?

La vitesse de formation des paires de réactifs dépend des vitesses de diffusion des réactifs dans le solvant considéré, donc de sa viscosité. À partir de la loi de diffusion de Fick, il est possible d'estimer la fréquence « d'apparition » de paires dans une solution de deux réactifs A et B . En supposant les réactifs identiques à des sphères, on montre notamment que la constante k_d ($M^{-1}.s^{-1}$) associée à la formation des paires s'exprime selon [1] :

$$k_d = 4\pi(r_A + r_B)(D_A + D_B)N_A \times 1000 \quad (23)$$

avec r_i le rayon associé à la molécule i ($m.molécule^{-1}$), D_i la constante de diffusion du composé i dans le solvant considéré ($m^2.s^{-1}$) et N_A le nombre d'Avogadro (le facteur 1000 provient de la conversion de m^3 en litre). L'équation 23 peut être simplifiée en utilisant la relation de Stokes-Einstein, liant le coefficient de diffusion D_i de l'espèce i à la viscosité η du solvant [1] :

$$D_i \approx \frac{k_B T}{6\pi\eta r_i} \quad (24)$$

où k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = R/N_A = 1,38.10^{-23} J.K^{-1}$). En combinant les équations 23 et 24, la constante cinétique associée aux transformations chimiques contrôlées par la diffusion s'exprime selon :

$$k_d \approx \frac{2RT}{3\eta} \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B} \times 1000 \quad (25)$$

Si l'on ajoute aux approximations introduites ci-dessus l'hypothèse que $r_A \approx r_B$, la constante de diffusion s'exprime finalement selon :

$$k_{max} = k_d \approx \frac{8RT}{3\eta} \times 1000 \quad (26)$$

Pour l'eau à 298 K, $\eta = 8,9.10^{-4} kg.m^{-1}.s^{-1}$, soit $k_{max} = 7.10^9 M^{-1}.s^{-1}$. On peut donc retenir une valeur de l'ordre de $k \approx 10^{10} M^{-1}.s^{-1}$ comme limite supérieure des constantes cinétiques de réactions bimoléculaires en phase aqueuse.

Par exemple, la constante cinétique de la réaction de recombinaison des radicaux OH et HO₂ en phase aqueuse selon : $OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$ est de $k = 2.10^{10} M^{-1}.s^{-1}$. Chaque « rencontre » $OH + HO_2$ induit donc la transformation chimique. En revanche, la constante cinétique de la réaction $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ n'est que de l'ordre de $10^6 M^{-1}.s^{-1}$. Cette seconde transformation est donc nettement moins efficace que la première et seule une rencontre sur approximativement 10^4 induit la transformation.

Remarque : l'équation 26 exprime la constante cinétique d'une réaction contrôlée par la diffusion uniquement pour des réactifs non chargés. Lorsque des ions sont impliqués (ce qui est souvent le cas en phase aqueuse), les forces d'attraction/répulsion électrostatiques modifient notablement la fréquence des rencontres de paires. On montre alors que la constante

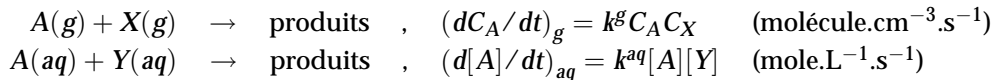
k_d précédente doit être multipliée par un facteur de correction f_c [1] :

$$f_c = \frac{W}{e^W - 1} \quad \text{avec} \quad W = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r kT(r_A + r_B)}$$

où z_i est le nombre de charges de l'espèce i , ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_r la constante diélectrique du solvant et e la charge d'un électron. L'application numérique pour la phase aqueuse montre que f_c est de l'ordre de 2 pour les réactions de type $A^+ + B^-$ et de l'ordre de 6 pour les réactions de type $A^{2+} + B^{2-}$. Pour des réactions impliquant des espèces de même signe, f_c est de l'ordre de 0,5 pour des espèces « monochargées » (réactions du type $A^+ + B^+$ ou $A^- + B^-$) et de l'ordre de 0,02 pour des espèces « bichargées » (réactions du type $A^{2+} + B^{2+}$ ou $A^{2-} + B^{2-}$).

5.6. Comparaison des vitesses de réaction en phases gazeuse et aqueuse

Lors d'un épisode nuageux, quelle est l'efficacité des transformations chimiques dans la phase aqueuse en regard de celles dans la phase gazeuse ? Afin d'évaluer les ordres de grandeur, on considère une espèce A , consommée en phase gazeuse par le réactif X et en phase aqueuse par le réactif Y . Dans le système d'unité habituellement utilisé pour exprimer les vitesses de réaction, la consommation de A dans chaque phase est donnée par :



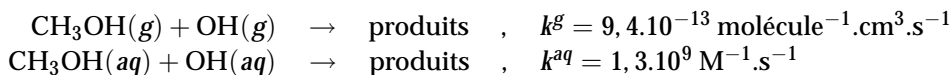
Afin de comparer l'efficacité relative de ces deux processus, il importe naturellement d'exprimer les quantités de A consommées dans chaque phase par unité de volume d'air soit, pour la transformation en phase aqueuse :

$$(dC_A/dt)_{aq} = 10^{-3} w_L N_A k^{aq} [A][Y] \quad (\text{molécule.cm}^{-3}.\text{s}^{-1})$$

En substituant, *via* la loi de Henry, les concentrations $[i]$ (mol.L^{-1}) de chaque espèce i en phase aqueuse par leur concentration équivalente C_i en phase gazeuse (molécule.cm^{-3}), la consommation de A en phase aqueuse s'exprime finalement à partir des concentrations gazeuses selon :

$$\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{aq} = \frac{10^3 (RT)^2 w_L K_{H,A} K_{H,Y} k^{aq}}{N_A} C_A C_Y \quad (\text{molécule.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}) \quad (27)$$

A titre d'exemple, on considère l'oxydation à 298 K du méthanol (CH_3OH) par le radical OH en phases gazeuse et aqueuse :



Le rapport $r_{aq/g}$ des vitesses de consommation de CH_3OH dans chaque phase est ainsi donné par la relation :

$$r_{aq/g} = \frac{(-dC_{\text{CH}_3\text{OH}}/dt)_{aq}}{(-dC_{\text{CH}_3\text{OH}}/dt)_g} = \frac{10^3 (RT)^2 k^{aq}}{N_A k^g} w_L K_{H,\text{CH}_3\text{OH}} K_{H,\text{OH}}$$

À 298 K, les constantes de Henry pour CH_3OH et OH sont respectivement de 220 et 25 $\text{M}\cdot\text{atm}^{-1}$. Pour des conditions nuageuses typiques ($w_L = 3\cdot 10^{-7}$), on obtient ainsi $r_{aq/g} \approx 2$. Pour CH_3OH , la vitesse d'oxydation en phase aqueuse est donc comparable à celle de l'oxydation en phase gazeuse. Ce résultat peut sembler étonnant car, selon les critères définis à la section 5.3, OH et CH_3OH sont deux gaz peu solubles. Ceci tient à une constante cinétique élevée pour la transformation en phase aqueuse (proche de la constante maximale). Le seul critère de solubilité est donc insuffisant pour apprécier l'efficacité d'un processus en phase aqueuse.

Remarque : pour établir l'équation 27, il faut supposer que les concentrations de A dans chaque phase sont en équilibre et vérifient donc la loi de Henry. Cette hypothèse n'est justifiée que si la vitesse d'établissement de l'équilibre $A(g) \rightleftharpoons A(aq)$ est rapide en regard de la consommation de A dans la phase aqueuse ($A(aq) + Y(aq) \rightarrow \text{produits}$). Dans le cas contraire, la transformation de A en phase aqueuse n'est pas « limitée » par la vitesse de la réaction mais par l'apport de A depuis la phase gazeuse ($A(g) \rightarrow A(aq)$). L'évaluation des vitesses associées aux processus de transferts de matière entre les phases est décrite dans la section suivante. L'approximation d'un équilibre de phases s'avère en général justifiée, en particulier lorsque seule une évaluation des ordres de grandeur est recherchée.

6. Interactions phase gazeuse / phases condensées

Les transferts de matière entre la phase gazeuse et les différentes phases condensées (aérosols, nuages) jouent un rôle déterminant dans l'évolution de la composition chimique de l'atmosphère. Ces transferts sont, par exemple, à l'origine de la formation et/ou du grossissement des aérosols et des gouttelettes nuageuses, de transformations chimiques dans les particules... La vitesse de ces processus dépend de la vitesse avec laquelle les échanges de matière s'effectuent entre les phases. L'objectif principal de cette section est de décrire, d'une part, sur quels fondements ces échanges peuvent être caractérisés et, d'autre part, quels sont les temps caractéristiques qui leur sont associés. La détermination de ces temps est notamment l'une des clés essentielles permettant d'apprécier si les espèces en phase gazeuse et en phase condensée sont en équilibre thermodynamique, donc si la vitesse des transformations est limitée par la vitesse des échanges gaz/particules.

6.1. Principes généraux - Nombre de Knudsen

Nous avons vu à la section 1.4 que la vitesse des réactions en phase gazeuse pouvait être interprétée via l'évaluation des fréquences de collisions entre les espèces réactives. L'outil théorique qui sous-tend ces évaluations est la théorie cinétique des gaz. De même, il importe d'identifier sur quels fondements caractériser les transferts de matière entre phases.

■ Nombre de Knudsen

Le libre parcours moyen λ est défini comme la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions. Il permet de fixer une échelle de longueur pour appréhender les

interactions gaz/particules. En effet, en comparant λ au rayon r_p de la particule considérée, deux cas limites peuvent être identifiés. Ces deux régimes sont habituellement discutés sur la base du nombre adimensionnel de Knudsen, défini comme $K_n = \lambda/r_p$:

- si $K_n \gg 1$ ($\lambda \gg r_p$) : la particule ne se distingue pas notablement des molécules gazeuses environnantes. Le comportement dynamique de la particule s'apparente donc à celui des molécules du gaz environnant. Dans ce régime, les interactions gaz/particules peuvent être décrites à l'aide de la théorie cinétique des gaz. Il est dénommé « régime cinétique ».
- si $K_n \ll 1$ ($\lambda \ll r_p$) : l'échelle de longueur associée au mouvement des molécules gazeuses est petite devant la dimension de la particule. Du point de vue de la particule, le gaz se comporte comme un fluide continu et ce régime est dénommé « régime continu ».

■ Diamètre de transition

On s'intéresse ici aux interactions entre un réactif gazeux et une particule, tous deux dans l'air ambiant. Afin d'évaluer le diamètre des particules pour lequel s'effectue la transition entre les régimes cinétique et continu, on considère ci-dessous un réactif gazeux A contenu dans un gaz B (ici l'air). Dans les conditions atmosphériques, les rapports de mélange des réactifs sont habituellement très en deçà du ppm ($C_A \ll C_B$) et les collisions A/A sont négligeables en regard des collisions A/B . Si une molécule A entre en collision avec une molécule B avec une fréquence z , A passe un temps de $1/z$ entre chaque collision. La distance parcourue par A durant cet intervalle de temps est donnée par \bar{c}_A/z , où \bar{c}_A est la vitesse moyenne de A (cf. équation 6) soit :

$$\lambda = \frac{\bar{c}_A}{z_A(B)} \quad (28)$$

avec $z_A(B)$ le nombre de collisions qu'une molécule A donnée effectue avec B par unité de temps. Le nombre total Z_{AB} de collisions A/B par unité de temps et de volume est donné par l'équation 7. Pour une molécule A donnée, le nombre de collisions $z_A(B)$ effectués par unité de temps est de :

$$z_A(B) = \frac{Z_{AB}}{C_A} = \pi (r_A + r_B)^2 \left(\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right)^{\frac{1}{2}} C_B \quad (29)$$

soit finalement, en combinant les équations 6, 28 et 29 :

$$\lambda = \frac{1}{\pi (r_A + r_B)^2 (1 + M_A/M_B)^{\frac{1}{2}} C_B} \quad (30)$$

Afin de fixer les ordres de grandeur, on peut de plus faire l'hypothèse que le réactif A possède des propriétés proches des molécules d'air environnantes ($r_A \approx r_B$, $M_A \approx M_B$). En notant σ la section de collision ($\sigma = \pi(r_A + r_B)^2$) et en remarquant de plus que $C_B = N_A p / RT$, on obtient l'expression suivante pour le libre parcours moyen :

$$\lambda \approx \frac{RT}{\sqrt{2}\sigma N_A p} \quad (31)$$

La section de collision des molécules d'air est de l'ordre de $0,4 \text{ nm}^2$ ($\sigma_{N_2}=0,43$; $\sigma_{O_2}=0,40 \text{ nm}^2$). Pour $T = 298 \text{ K}$ et à la pression atmosphérique, on obtient ainsi $\lambda \approx 70 \text{ nm}$.

Ainsi, si le diamètre de la particule est supérieur à quelques centaines de nm, la particule est dans le régime continu et les processus de transport peuvent être décrits à l'aide des équations issues de la mécanique des milieux continus. À l'inverse, si le diamètre de la particule est inférieur à quelques dizaines de nm, la particule est dans le régime cinétique et les processus de transport peuvent être caractérisés en s'appuyant sur la théorie cinétique des gaz. Entre ces deux limites, la particule se situe dans un régime de transition.

L'équation 31 montre également que le libre parcours moyen est inversement proportionnel à la pression. λ augmente ainsi rapidement avec l'altitude. Par exemple, pour une altitude de 10 km, λ est typiquement de l'ordre de 200 nm. Pour des applications liées à l'étude des transformations chimiques dans la haute troposphère ou la stratosphère, la frontière entre les régimes doit naturellement être modifiée en conséquence.

6.2. Le régime continu

Dans le régime continu, le transport de masse depuis la phase gazeuse jusqu'à la surface de la particule est contrôlé par la vitesse de diffusion de A dans l'air. L'objectif de ce paragraphe est d'évaluer la vitesse maximale de consommation de A si cette consommation est totalement contrôlée par la vitesse de diffusion de A vers la particule. Cette évaluation nécessite de décrire, dans un premier temps, l'allure du profil de concentration de A au voisinage de la particule absorbante.

■ Profil stationnaire de concentration au voisinage d'une particule absorbante

L'équation de la diffusion relie la variation temporelle de la concentration C_A en un point à sa variation spatiale autour de ce point. Pour un système unidirectionnel, l'équation de la diffusion s'écrit sous la forme générale :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}$$

où D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est la constante de diffusion de A dans le milieu considéré. On considère ici une particule sphérique de rayon r_p et un gaz A , tous deux dans l'air environnant. On suppose que la particule « pompe » A de la phase gazeuse par un processus physique ou chimique (adsorption, absorption, réaction chimique...). Ce système présente une symétrie sphérique et l'équation caractérisant la diffusion peut s'écrire sous la forme [4] :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_g \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{2D_g}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \quad (32)$$

où $C_A(r, t)$ est la concentration de A au temps t à une distance r du centre de la particule absorbante et D_g la constante de diffusion de A dans l'air.

Si la particule consomme A , il s'établit un gradient de concentration de A au voisinage de la particule. Lorsque le temps est suffisamment long ($t \rightarrow \infty$), le système atteint un état stationnaire où le profil de concentration n'évolue plus ($\partial C_A / \partial t = 0$). En notant C_A^s la concentration de A au voisinage immédiat de la particule et C_A^∞ la concentration de A loin de la particule,

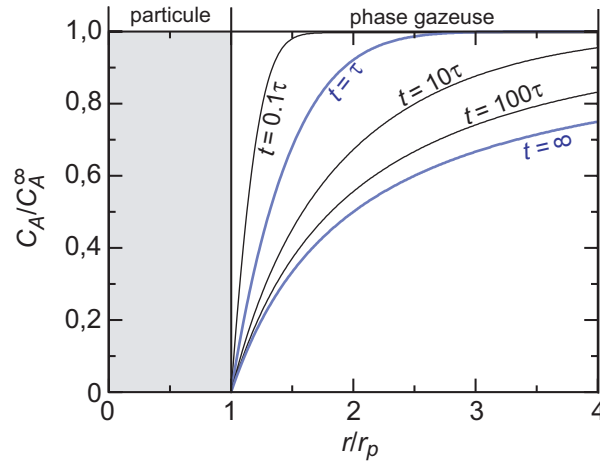


Figure 10: Relaxation du profil de concentration en phase gazeuse au voisinage d'une particule en fonction du temps t à partir d'un profil initialement homogène ($C_A(r, 0) = C_A^\infty$). La particule est supposée totalement absorbante ($C_A(r_p, t) = 0$). Le temps écoulé depuis l'état initial est repéré en fonction du temps caractéristique τ_{dg} associé à la diffusion en phase gazeuse ($\tau_{dg} = r_p^2 / 4D_g$).

on obtient ainsi, après intégration de 32, l'expression suivante pour le profil de concentration au voisinage de la particule :

$$C_A(r) = C_A^\infty - \frac{r_p}{r} (C_A^\infty - C_A^s) \quad (33)$$

Ce profil est reporté sur la figure 10 pour le cas d'une particule parfaitement absorbante ($C_A^s = 0$).

Remarque : C_A^∞ représente la concentration de A dans la phase gazeuse non « perturbée » par la présence de la particule. C_A^∞ s'apparente donc à la concentration « moyenne » de A dans la phase gazeuse, c'est-à-dire C_A ($C_A^\infty \equiv C_A$).

■ Temps caractéristique du transport diffusif

L'objectif est ici d'intégrer l'équation 32 pour un jeu de conditions initiales et aux limites fixé afin d'en déduire l'ordre de grandeur du temps caractéristique associé au transport de masse par diffusion en phase gazeuse. Dans ce but, on considère une particule, introduite au temps $t = 0$ dans un milieu gazeux homogène de concentration C_A^∞ . On cherche ici à caractériser le temps requis pour atteindre l'état stationnaire décrit au paragraphe précédent. On suppose à l'interface l'existence d'un équilibre de phase entre A dans la phase gazeuse et A adsorbé ou absorbé dans la particule ($A^s(g) \rightleftharpoons A^s(part.)$). C_A^s est ainsi contrôlée par cet équilibre et n'évolue pas dans le temps ($C_A(r_p, t) = C_A^s$). On suppose de plus que C_A n'est pas affectée loin de la particule et reste égale à la concentration initiale ($C_A(\infty, t) = C_A^\infty$). La solution de l'équation 32 vérifiant ces deux contraintes et la condition initiale $C_A(r, 0) = C_A^\infty$ est donnée par [4] :

$$C_A(r, t) = C_A^\infty - \frac{r_p}{r} (C_A^\infty - C_A^s) \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{r - r_p}{2\sqrt{D_g t}} \right) \right) \quad (34)$$

où erf est la fonction d'erreur². Lorsque $t \rightarrow \infty$, $\text{erf}\left(\frac{r-r_p}{2\sqrt{D_g t}}\right) \rightarrow 0$ et on vérifie ainsi l'équation 33 du profil de concentration $C_A(r)$ en régime stationnaire.

D'après les équations 33 et 34, l'écart entre la concentration au temps t et la concentration stationnaire est donné par le terme $\text{erf}\left(\frac{r-r_p}{2\sqrt{D_g t}}\right)$. Ce terme s'approche de 0 lorsque $t \gg \frac{(r-r_p)^2}{4D_g}$. Le temps requis pour que le profil s'approche du profil stationnaire varie ainsi avec r , ce qui rend délicat la définition d'un temps caractéristique sur la seule de base de l'inégalité précédente. Toutefois, pour la recherche d'un ordre de grandeur, le temps caractéristique est typiquement de l'ordre de $\tau_{dg} \approx r_p^2/D_g$. Il est couramment évalué comme [4] :

$$\tau_{dg} = \frac{r_p^2}{4D_g} \quad (35)$$

D'après la théorie cinétique des gaz, le coefficient de diffusion d'une espèce en phase gazeuse s'exprime en fonction de son libre parcours moyen λ et de sa vitesse moyenne \bar{c} selon [1] :

$$D_g = \frac{1}{3} \lambda \bar{c} \quad (36)$$

En utilisant les équations 31 et 36, on obtient ainsi pour D_g une valeur de l'ordre de $10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Pour des particules de rayon $10 \mu\text{m}$ (typiquement des gouttelettes de nuage), le temps caractéristique τ_{dg} de relaxation du profil de concentration est ainsi de l'ordre de 10^{-6} s. Ce temps est particulièrement bref : il peut donc être considéré que le profil de concentration au voisinage de la particule reste, à chaque instant, proche du profil stationnaire.

■ Représentation schématique du transport diffusif

Lorsque le régime stationnaire est atteint, le profil de concentration de A au voisinage de la particule est directement lié à la consommation de A dans la particule. En effet, la conservation de la matière impose que la vitesse de consommation de A dans la particule soit égale au flux net intégré sur une sphère de rayon r quelconque (tel que $r > r_p$) :

$$4\pi r^2 \phi_r^{RS} = -v_{cons}^{RS}$$

où v_{cons}^{RS} est la vitesse de consommation de A (molécule. s^{-1}) dans la particule considérée, ϕ_r^{RS} le flux moléculaire par unité de surface (molécule. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) à une distance r du centre de la particule et $4\pi r^2$ la surface totale soumise à ce flux. Le flux moléculaire se déduit de la loi de Fick : $\phi_r = -D_g(\partial C/\partial r)$ soit, d'après 33 :

$$\phi_r^{RS} = \frac{D_g r_p (C_A^\infty - C_A^s)}{r^2}$$

Le nombre de molécules A consommées par une particule donnée par unité de temps s'exprime ainsi selon :

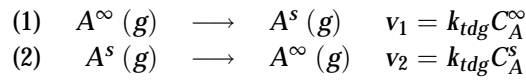
$$v_{cons}^{RS} = 4\pi D_g r_p (C_A^\infty - C_A^s)$$

²La fonction d'erreur est définie comme $\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-x^2} dx$

La variation de la concentration de A se déduit directement de cette relation comme le produit de la vitesse de consommation par particule et du nombre C_p de particules par unité de volume d'air de rayon r_p :

$$-\frac{dC_A}{dt} = C_p \times v_{cons}^{RS} = 4\pi D_g r_p C_p (C_A^\infty - C_A^s) \quad (37)$$

La concentration globale C_A de A en phase gazeuse est équivalente à la concentration C_A^∞ de A loin de la particule ($C_A \equiv C_A^\infty$). L'équation 37 correspond ainsi à l'équation de vitesse d'un mécanisme du type $A^\infty \rightleftharpoons A^s$. Le transport de matière depuis la phase gazeuse jusqu'à la surface de la particule peut donc être schématiquement représenté comme deux processus simultanés d'ordre 1 par rapport à A :



où k_{tdg} est une constante « cinétique » associée au transport par diffusion en phase gazeuse et, d'après 37 :

$$k_{tdg} = 4\pi D_g r_p C_p \quad (38)$$

■ Vitesse maximale de consommation d'un gaz par une particule

La vitesse maximale de consommation de A par une particule de rayon r_p donné s'obtient à partir de l'équation 37 en imposant $C_A^s = 0$, soit $(-dC_A/dt)_{max} = k_{tdg} C_A^\infty$. Vis-à-vis du transport diffusif en phase gazeuse, le temps de vie minimum de A est donc donné par : $\tau_{tdg} = 1/k_{tdg}$. Afin de fixer quelques ordres de grandeur, on considère le cas d'un nuage « moyen », de contenu en eau liquide $w_L = 3.10^{-7}$ (cf. équation 17) et constitué de gouttelettes de $10 \mu\text{m}$. Le nombre de gouttelettes est ainsi donné par $C_p = \frac{w_L}{(4/3)\pi r_p^3}$ soit pour τ_{tdg} :

$$\tau_{tdg} = \frac{r_p^2}{3D_g} \frac{1}{w_L} \quad (39)$$

L'ordre de grandeur obtenu pour τ_{tdg} est de 10 s.

6.3. Le régime cinétique

Par définition, dans ce régime, les processus de transport peuvent être décrits sur la base de la théorie cinétique des gaz. L'objectif est ici d'évaluer la vitesse de consommation d'un gaz en se basant sur la fréquence des collisions gaz/particules. Dans le régime cinétique, on suppose l'absence de gradient de concentration au voisinage de la particule : la concentration du gaz à proximité de la particule est identique à sa concentration globale.

■ Fréquence des collisions gaz/particules

Un gaz peut être décrit comme un ensemble de molécules en mouvement perpétuel et chaotique. À partir de la théorie cinétique des gaz, on montre que le flux de molécules ϕ (molécule.cm⁻².s⁻¹) associé à ce mouvement est donné par [1] [2] :

$$\phi = \frac{1}{4} \bar{c}_A C_A \quad (40)$$

où \bar{c}_A est la vitesse moyenne de translation du gaz A considéré (voir équation 6) et C_A sa concentration (molécule.cm⁻³). En d'autres termes, ϕ représente le nombre de molécules heurtant une surface (réelle ou imaginaire) par unité de temps et de surface. La fréquence des collisions A /particules par volume d'air est donc donnée par :

$$Z_{Ap} = \phi \times S = \frac{1}{4} \bar{c}_A S C_A \quad (41)$$

où S représente la densité de surface (cm².cm⁻³), c'est-à-dire la surface totale développée par l'ensemble des particules par unité de volume d'air.

Remarque : La relation ci-dessus s'obtient également indirectement à partir de l'équation 7 donnant la fréquence de collisions Z_{AB} entre deux corps sphériques A et B . En associant ici B aux particules et en supposant, d'une part, que la dimension des particules est grande devant celles des gaz ($r_A \ll r_p$) et, d'autre part, que la vitesse de translation du gaz A est grande devant celle de la particule ($\bar{c}_A \gg \bar{c}_p$), on obtient :

$$Z_{Ap} = \pi r_p^2 \bar{c}_A C_A C_p \quad (42)$$

Cette équation est identique à 41, avec $S = 4\pi r_p^2 C_p$.

■ Coefficient de capture d'un gaz par une particule

D'après 41, si l'on suppose que chaque collision A /particule conduit à éliminer A de la phase gazeuse, sa vitesse de consommation est ainsi donnée par :

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{4} \bar{c}_A S C_A \quad (43)$$

Toutefois, comme pour les transformations en phase gazeuse (cf. section 1.4), toutes les collisions n'induisent pas nécessairement la consommation de A . On introduit ainsi un terme de probabilité γ , dénommé « coefficient de capture », caractérisant l'efficacité de la collision ($0 \leq \gamma \leq 1$) :

$$\gamma = \frac{\text{nombre de molécules } A \text{ piégées par la particule}}{\text{nombre total de collisions à la surface de la particule}} \quad (44)$$

Le coefficient γ intègre l'ensemble des processus susceptibles de limiter le transfert de masse à l'interface gaz/particule (efficacité d'absorption ou d'adsorption, réaction en surface, diffusion/réaction en phase liquide). La vitesse de consommation de A est donc donnée par :

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{4} \gamma \bar{c}_A S C_A \quad (45)$$

Le transfert de matière à l'interface gaz/particule peut donc être représenté comme une transformation d'ordre 1 par rapport à A , de constante :

$$k_{ti} = \frac{1}{4} \gamma \bar{c}_A S \quad (46)$$

Remarque : lorsque la capture de A n'est liée qu'au seul processus d'absorption, le facteur d'efficacité est dénommé « coefficient d'accommodation » α :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de molécules } A \text{ absorbées}}{\text{nombre total de collisions}} \quad (47)$$

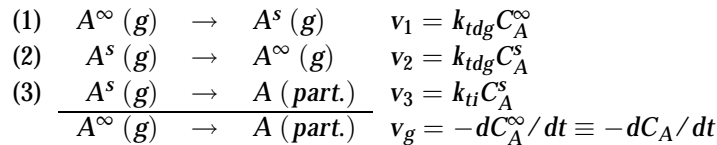
Tableau 7: Coefficients d'accommodation α pour quelques composés d'intérêt atmosphérique.

Espèces	α
NO ₂	0.0015
O ₃	> 0.002
OH	> 0.004
HO ₂	> 0.02
HCOOH	0.02 – 0.1
CH ₃ OH	0.02 – 0.12
NH ₃	0.06
SO ₂	0.11
H ₂ O ₂	0.18

α représente ainsi la probabilité que A franchisse l'interface gaz/particule après collision. Le tableau 7 présente, pour la phase aqueuse, les coefficients d'accommodation de quelques composés d'intérêt atmosphérique.

6.4. Représentation schématique du transfert de masse gaz/particule

Quel que soit le régime dynamique associé au transport de matière en phase gazeuse, la vitesse de consommation de A est évidemment directement proportionnelle au nombre de collisions A /particules. Dans le régime cinétique, la concentration de A à l'interface gaz/particule est supposée égale à la concentration « moyenne » C_A de A dans la phase gazeuse ($C_A^s = C_A^\infty \equiv C_A$). Ce n'est pas le cas du régime continu, où $C_A^s \neq C_A$. Dans ce cas, la fréquence des collisions gaz/particules s'obtient toujours de l'équation 45, mais en remplaçant, dans cette expression, C_A par C_A^s . De façon générale, la capture d'un gaz par des particules peut ainsi être schématiquement représentée comme un mécanisme du type $A^\infty(g) \rightleftharpoons A^s(g) \rightarrow A(part.)$:



où k_{tdg} et k_{ti} sont les constantes associées respectivement au transport diffusif (voir équation 38) et au transport interfacial (voir équation 46). Lorsque le régime stationnaire est atteint (*i.e.* $v_3 = v_1 - v_2$ ou, de façon équivalente, $dC_A^s/dt = 0$), la concentration de A à proximité de la surface est donnée par :

$$C_A^s = \frac{k_{tdg}}{k_{tdg} + k_{ti}} C_A \quad (48)$$

D'après la description du processus proposée ci-dessus, la vitesse de consommation de A est donnée par la vitesse de la transformation (3), soit :

$$v_g = k_2 C_A^s = \frac{k_{tdg}k_{ti}}{k_{tdg} + k_{ti}} C_A \quad (49)$$

La consommation de A par la particule peut ainsi être représentée schématiquement selon la transformation $A(g) \rightarrow A(part.)$, d'ordre 1 par rapport à A et de constante apparente $k_t = (k_{tdg}k_{ti})/(k_{tdg} + k_{ti})$ ou, plus simplement :

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_{tdg}} + \frac{1}{k_{ti}} \quad (50)$$

Le temps caractéristique τ_t associé au transport de masse gaz/particule est donc équivalent à la somme des temps caractéristiques associés au transport diffusif et interfacial : $\tau_t = \tau_{tdg} + \tau_{ti}$.

En combinant les équations 38, 46 et 50, on obtient finalement l'expression générale suivante pour k_t :

$$k_t = \frac{4\pi r_p^2 \gamma \bar{c} D_g C_p}{\gamma r_p \bar{c} + 4D_g} \quad (51)$$

Par construction, cette expression est évidemment conforme aux expressions attendues aux limites, en particulier lorsque :

- le transfert de matière à l'interface est « lent » devant l'apport de matière par diffusion en phase gazeuse ($k_{ti} \ll k_{tdg}$). La capture est alors limitée par le transfert à l'interface ($k_t \rightarrow k_{ti}$) et le gradient de concentration au voisinage la particule tend vers 0 ($C_A^s \rightarrow C_A$).
- le transfert de matière à l'interface est « rapide » devant l'apport de matière par diffusion en phase gazeuse ($k_{ti} \gg k_{tdg}$). La capture est alors limitée par le transport diffusif ($k_t \rightarrow k_{tdg}$).

La transition entre ces deux cas limites dépend toutefois non seulement de la dimension r_p de la particule mais également du coefficient de capture γ . D'après le schéma simplifié développé ci-dessus, le processus de diffusion en phase gazeuse n'est pas un processus limitant si :

$$k_{tdg} \gg k_{ti} \quad \text{soit pour} \quad r_p \ll \frac{4D_g}{\gamma \bar{c}} \quad (52)$$

De nombreuses transformations à la surface des aérosols atmosphériques présentent des valeurs de γ de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-4} . La transition de régime s'effectue alors pour des particules ayant des diamètres de respectivement 100 μm et 10 mm. Ces dimensions sont bien au delà de la taille des particules typiquement observée dans l'atmosphère. Dans ce cas, l'expression 45 est directement applicable pour évaluer la vitesse des transformations chimiques à l'interface gaz/particule dans l'atmosphère.

6.5. Cinétique du transfert de masse - application aux nuages

Les équations présentées dans la section 5.6 sont fondées sur l'hypothèse que la concentration des espèces en phase aqueuse vérifient l'équilibre de phase $A(g) \rightleftharpoons A(aq)$. L'objectif principal de cette section est de présenter les critères qui permettent d'apprécier la validité de cette hypothèse en fonction des cas de figure rencontrés.

■ Principes généraux

La dissolution d'un gaz puis sa transformation en phase aqueuse implique les étapes successives suivantes :

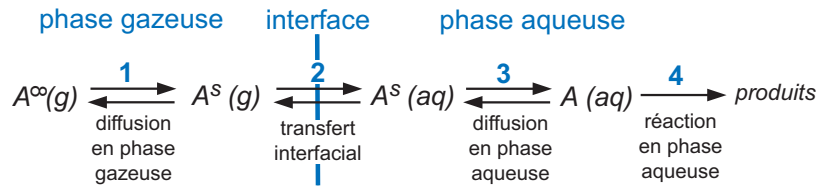


Figure 11: Représentation schématique des processus impliqués dans la transformation chimique d'une espèce dans une gouttelette de nuage.

1. la diffusion en phase gazeuse de l'espèce vers la surface de la goutte ;
2. le transfert de l'espèce à travers l'interface ;
3. la diffusion en phase aqueuse de l'espèce ;
4. la transformation de l'espèce dans la phase aqueuse.

Ces différentes étapes sont schématiquement représentées sur la figure 11. Deux cas limites peuvent être distingués :

- si les étapes (1) à (3), associées au transfert de masse, sont toutes rapides devant la vitesse de la transformation chimique en phase aqueuse (étape 4), les concentrations au voisinage de la gouttelette et dans la gouttelette ne présentent pas de gradient (voir fig 12.a). L'équilibre de phases est vérifié à chaque instant et, selon la loi de Henry (voir section 5.2) : $[A(t)] = K_H p_A(t)$. Les équations développées à la section 5.6 sont donc directement applicables et les calculs sont considérablement simplifiés.
- si l'une des étapes (1) à (3) est lente devant la vitesse de la réaction en phase aqueuse, cette étape devient alors le processus limitant de la transformation (*i.e.* l'étape cinétique déterminante, par analogie aux mécanismes chimiques présentés à la section 1.3). La vitesse de la transformation en phase aqueuse n'est donc plus totalement contrôlée par la vitesse de la réaction mais également par l'apport de matière depuis la phase gazeuse. Dans ce cas, l'équilibre de phase n'est pas vérifié. Selon le processus limitant, l'une des phases présente éventuellement un gradient de concentration marqué (voir figure 12).

Remarque : lorsque l'espèce se dissocie (*e.g.* équilibres acido/basique) ou s'hydrate en phase aqueuse, cette étape doit naturellement être ajoutée aux étapes (1) à (4) décrites ci-dessus. Toutefois, ces transformations se déroulent sur des temps caractéristiques particulièrement brefs. Elles ne constituent donc jamais une étape limitante [4]. Dans le cadre de l'étude des nuages, il peut donc être admis que les équilibres de dissociation sont vérifiés à chaque instant.

■ Critères d'évaluation d'une limitation par le transfert de masse

La méthode générale permettant d'identifier si l'un des processus associé au transfert de masse est limitant, consiste à comparer le temps caractéristique de ce processus en regard du temps caractéristique de la transformation en phase aqueuse. Le temps caractéristique le plus long identifie le processus le plus lent, c'est-à-dire l'étape cinétique déterminante.

Soit la transformation en phase aqueuse : $A + Y \rightarrow \text{produits}$, de constante cinétique k^{aq} . Par définition (voir section 4.2), le temps de vie de A en phase aqueuse est défini selon : $\tau_A = (k^{aq}[Y])^{-1}$. En vue d'applications, il est souvent plus pratique de définir les critères directement sur la base des constantes cinétiques k plutôt que sur celle des temps de vie. On dé-

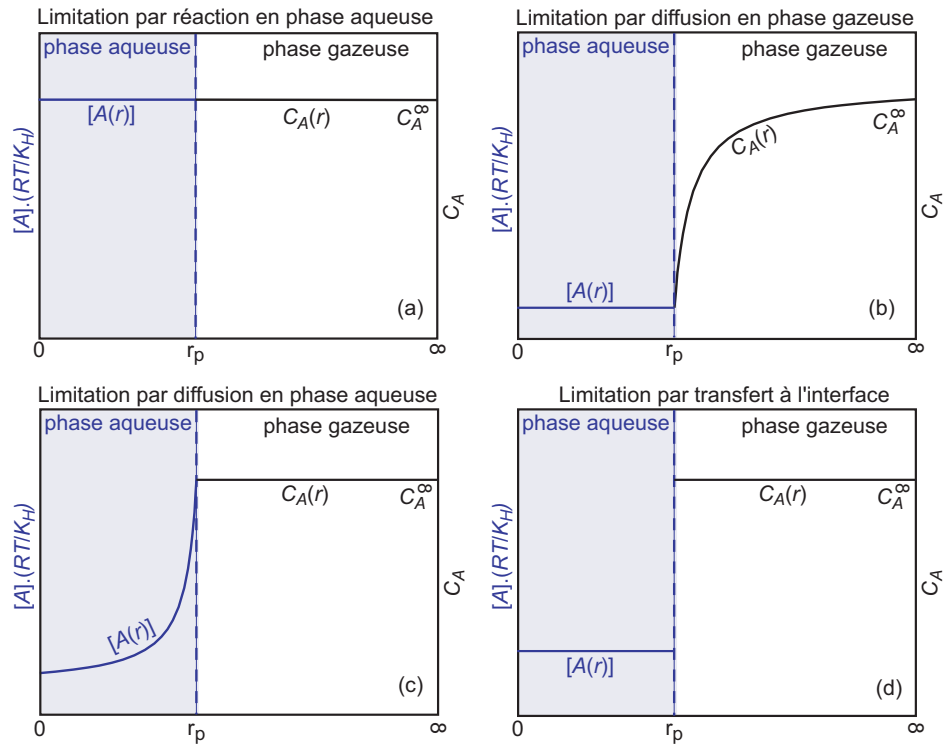


Figure 12: Représentation schématique des profils de concentrations dans la goutte (phase aqueuse) et au voisinage de la goutte (phase gazeuse) en fonction du processus limitant. Les concentrations en phase aqueuse sont multipliées par le facteur RT/K_H afin que les concentrations en phases gazeuse et aqueuse « coïncident » à l'interface lorsque l'équilibre de phases est vérifié en ce point.

finit ainsi une constante cinétique k_I , pour la réaction de « pseudo-ordre » 1 : $A \rightarrow$ produits, telle que $k_I^{aq} = k^{aq}[Y]$. Par définition, k_I est l'inverse de τ_A .

L'objectif est donc de définir une valeur seuil pour k_I , telle que pour $k_I \ll k_{seuil}$, la transformation en phase aqueuse n'est pas sujette à une limitation par le transport gaz \rightarrow gouttelette. On montre l'absence de limitation par le transfert de masse lorsque toutes les conditions suivantes sont respectées [4] :

- pour le transport par diffusion en phase gazeuse : $k_I \ll \frac{3D_g}{r_p^2} \left(\frac{1}{K_H RT} \right)$, où D_g et K_H sont respectivement le coefficient de diffusion en phase gazeuse et la constante de Henry ;
- pour le transport interfacial : $k_I \ll \frac{3\alpha\bar{c}}{4r_p} \left(\frac{1}{K_H RT} \right)$, où α est le coefficient d'accommodation (voir section 6.3) et \bar{c} la vitesse moléculaire moyenne (équation 6) ;
- pour le transport par diffusion en phase aqueuse : $k_I \ll \frac{\pi^2 D_{aq}}{r_p^2}$, où D_{aq} est le coefficient de diffusion en phase aqueuse.

Le processus de transport le plus contraignant (c'est-à-dire ayant la valeur k_{seuil} la plus basse) dépend naturellement des propriétés physico-chimiques de l'espèce considérée. En particulier, les constantes de Henry K_H et le coefficient d'accommodation α varient fortement d'une espèce à l'autre (voir tableau 5 et 7). Ces processus sont donc particulièrement sensibles à ces

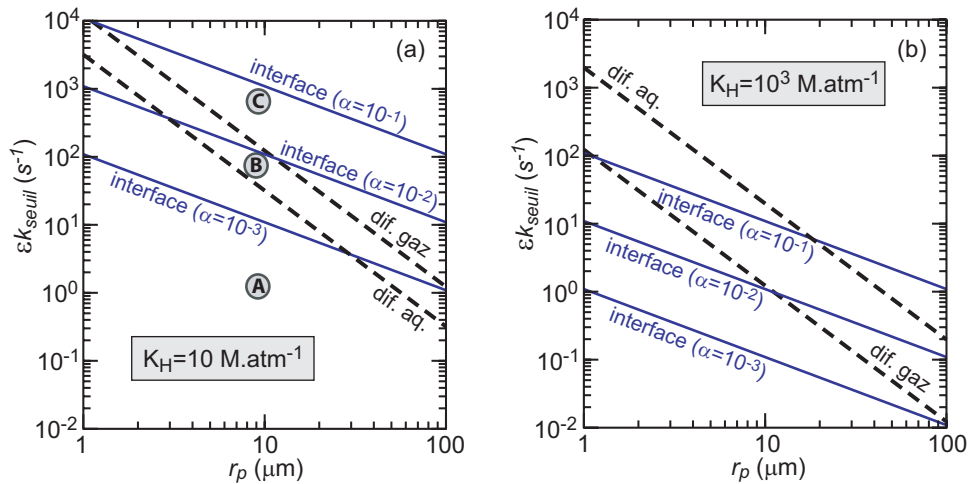


Figure 13: Frontières associées aux processus de transport en fonction du rayon r_p de la gouttelette et en fonction de la constante K_H de Henry (figure a : $K_H = 10$; figure b : $K_H = 10^3 \text{ M.atm}^{-1}$). La transformation n'est pas limitée par le transfert de masse lorsque la constante cinétique k_I , associée à la réaction en phase aqueuse, est inférieure à εk_{seuil} . Les paramètres utilisés pour le calcul des frontières sont : $D_g = 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D_{aq} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $M = 0.05 \text{ kg.mol}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, $\varepsilon = 0, 1$.

paramètres. Toutefois, quel que soit le processus de transport considéré, k_{seuil} décroît lorsque r_p augmente (terme en $1/r_p$ pour le transfert interfacial et $1/r_p^2$ pour les processus diffusifs). La probabilité d'une limitation par le transfert de masse augmente donc avec la dimension de la gouttelette. De plus, lorsque la dimension de gouttelette augmente, l'occurrence d'une limitation par un processus diffusif est plus probable que celle par le transport interfacial.

On considère habituellement que $k_I \ll k_{seuil}$ lorsque $k_I < \varepsilon \times k_{seuil}$, où ε est une constante arbitraire. On admet généralement l'absence de limitation par le transport lorsque k_I est inférieure de 10% à la valeur seuil. La figure 13 présente graphiquement les « frontières » associées à chaque processus, en fixant $\varepsilon = 0, 1$. Pour les espèces très peu solubles, la figure 13.a indique que la diffusion en phase aqueuse est le processus de transport le plus contraignant, sauf si l'espèce possède un coefficient d'accommodation faible ($\alpha < 10^{-3}$). Pour les espèces présentant une plus grande solubilité (voir figure 13.b), la diffusion en phase gazeuse est le processus limitant lorsque le coefficient d'accommodation est élevé ($\alpha > 10^{-1}$). Dans le cas contraire ($\alpha < 10^{-3}$), le transport interfacial est le processus limitant. Pour $\alpha = 10^{-2}$, le transport diffusif et interfacial sont du même ordre de grandeur (ils sont équivalents pour $r_p \approx 10 \mu\text{m}$).

La figure 13 permet d'identifier rapidement si les transformations en phase aqueuse peuvent être potentiellement limitées par le transport gaz \rightarrow goutte. Soit, par exemple, une espèce possédant les caractéristiques physico-chimiques suivantes : $K_H = 10 \text{ M.atm}^{-1}$, $\alpha = 10^{-2}$, participant à une réaction chimique dans des gouttelettes nuageuses de dimension $r_p = 10 \mu\text{m}$ et ayant un temps de vie en phase aqueuse de l'ordre de 1 s ($k_I = 1 \text{ s}^{-1}$). Le point représentatif de cette espèce correspond au point A de la figure 13.a. Ce point se situe sous les différentes frontières représentatives d'une limitation par les processus du transport. La

transformation en phase aqueuse n'est donc pas sujette à une limitation par le transfert de masse gaz \rightarrow goutte. En revanche, si son temps de vie est de l'ordre de 10^{-2} s, c'est-à-dire $k_I = 10^2 \text{ s}^{-1}$ (point B sur la figure 13.a), la transformation peut potentiellement être limitée par la diffusion en phase aqueuse. Enfin, si le temps de vie de l'espèce n'est que de l'ordre de 10^{-3} s (point C, figure 13.a), tous les processus impliqués dans le transport gaz \rightarrow goutte (*i.e.* la diffusion en phase gazeuse et aqueuse, le transfert interfacial) peuvent potentiellement limiter la vitesse de la transformation en phase aqueuse.

L'analyse des ordres de grandeur présentés dans la figure 13 indique que les transformations en phase aqueuse ne sont pas limitées par le transfert de masse si elles impliquent des réactifs possédant des temps de vie supérieurs à quelques secondes (donc k_I inférieure à 1 s^{-1}). Cette condition est vérifiée pour la majorité des espèces impliquées dans la chimie des nuages. Leur concentration vérifie donc la loi de Henry et ne présente pas de gradient. Les principales exceptions concernent quelques espèces très réactives, en particulier le radical hydroxyle OH. Le temps de vie de OH en phase aqueuse est typiquement de l'ordre de $\tau = 10^{-4}$ s (soit $k_I = 10^4 \text{ s}^{-1}$). Les réactions, du type : $A + \text{OH} \rightarrow \text{produits}$, sont donc sujettes à une limitation par le transport gaz \rightarrow goutte de OH. La principale difficulté pour évaluer la vitesse de ces transformations est d'estimer l'allure du gradient de concentration dans la gouttelette. Ce gradient dépend non seulement des sources de OH associées au transport depuis la phase gazeuse mais également de transformations *in situ*, à partir d'espèces possédant des temps de vie plus longs, donc mélangées en phase aqueuse. Des paramétrisations ont été proposées dans la littérature dans le but d'évaluer la vitesse des transformations impliquant ce type d'espèces très réactives [4].

Bibliographie

- [1] I.N. LEVINE, *Physical chemistry*, McGraw-Hill, New York (2002).
- [2] P. ATKINS, *Physical Chemistry*, Freeman, New York (1998).
- [3] W.B. DEMORE, S.P. SANDER, D.M. GOLDEN, R.F. HAMPSON, C.J. RAVISHANKARA, C.E. KOLB, M.J. MOLINA, *Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling*, Jet Propulsion Laboratory, JPL Publication, Pasadena (1997).
- [4] J.H. SEINFELD et S.N. PANDIS, *Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change*, John Wiley and Sons, New York (1997).
- [5] R.P. WAYNE, *Chemistry of atmospheres*, Oxford University Press, Oxford (2000).
- [6] D.J. JACOB, *Introduction to atmospheric chemistry*, Princeton University Press, Princeton (1999).
- [7] B.J. FINLAYSON-PITTS et J.N. PITTS, *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, Academic Press, San Diego (2000).
- [8] H.R. PRUCHAPPER et J.D. KLETT, *Microphysics of clouds and precipitation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1997).