

# Couche d'ozone



Effets

Fiche détaillée

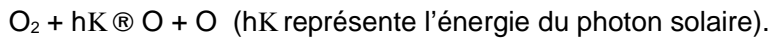
Niveau ★☆☆

(A partir de la 4ème)

# I. L'origine de la couche d'ozone stratosphérique

L'ozone stratosphérique, se forme à haute altitude par la photolyse (absorption d'un photon solaire par la molécule) du dioxygène par les rayonnements ultra violet de courte longueur d'onde qui ont une énergie suffisante pour « casser » la molécule de dioxygène et libérer de l'oxygène monoatomique. En se combinant avec une autre molécule de dioxygène, cet oxygène monoatomique donne une molécule d'ozone. Naturellement les molécules d'ozone formées n'ont pas une durée de vie infinie sinon tout l'oxygène de l'atmosphère serait transformé en ozone. Ces molécules sont elles même cassées par photolyse pour redonner de l'oxygène. Ces réactions sont résumées ci-dessous.

Dans la stratosphère, à une altitude supérieure à 30 km, le rayonnement UV de longueur d'onde inférieure à 240 nm dissocie lentement le dioxygène :



L'atome d'oxygène O réagit rapidement avec le dioxygène, en présence d'une tierce molécule M (une autre molécule de  $\text{O}_2$ , ou  $\text{N}_2$ ) pour former de l'ozone :



La molécule d'ozone formée absorbe le rayonnement UV entre 240 et 320 nm et peut se décomposer pour reformer O et  $\text{O}_2$ :



L'ozone peut aussi réagir avec l'atome d'oxygène pour redonner du dioxygène :



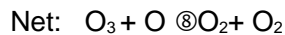
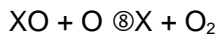
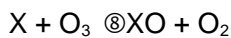
**Photo 1 :** Lancement d'un ballon stratosphérique pour l'étude de la couche d'ozone à Kiruna (Suède) © CNES.

La quantité d'ozone dans la stratosphère résulte donc d'un équilibre entre formation et destruction naturelles ; ce processus bien connu est appelé mécanisme de Chapman.

Jusqu'en 1964, on a pensé que le mécanisme de Chapman suffisait à décrire la formation et la destruction de l'ozone dans la stratosphère. L'amélioration de la mesure du taux de réaction du cycle de Chapman a montré que ce taux était considérablement plus faible que prévu et conduisait à des concentrations d'ozone beaucoup trop faibles. Les mesures d'ozone stratosphérique ont donné des valeurs deux fois plus faibles que celles prédites par les équations de Chapman. Il existe donc des mécanismes de destruction de l'ozone non pris en compte dans le mécanisme de Chapman. Pour que l'ozone soit détruit, il faut, soit qu'il existe un composé en grande quantité qui ait la propriété de détruire l'ozone, soit que la destruction de l'ozone soit du type catalytique (c'est-à-dire que la molécule agissante soit régénérée dans la chaîne de réaction et puisse à nouveau déclencher la réaction de destruction d'une autre molécule d'ozone. C'est ce dernier type de mécanisme qui a été mis en évidence au terme de nombreuses études commencées au début des années 1970 à propos de l'impact possible des vols supersoniques (Concorde) sur la couche d'ozone stratosphérique. Ces études ont connu un nouvel essor après la découverte du « trou d'ozone » dans la stratosphère antarctique au début des années 1980.

#### Les perturbations de la couche d'ozone stratosphérique

Dans les années 1970, Crutzen, Molina et Rowland (Prix Nobel de chimie 1995) ont eu l'idée d'ajouter aux mécanismes de Chapman un cycle catalytique de destruction de l'ozone dont voici la forme générale:

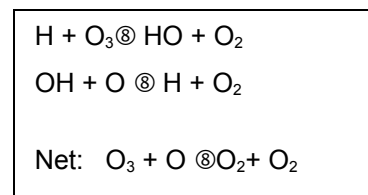
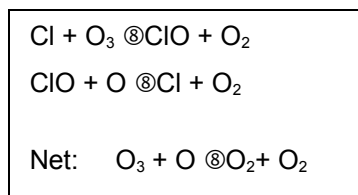
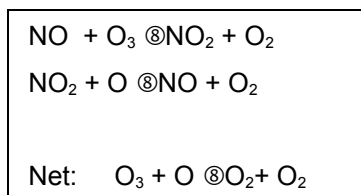


Ici, X représente un radical libre catalyseur qui peut être H, OH, NO, Cl ou Br. Le cycle ci-dessus est catalytique car le composé X est régénéré à la fin du cycle. Le cycle transforme deux molécules d'oxygène réactif  $O_x$  en deux molécules d'oxygène moléculaire inerte. L'importance relative d'un cycle correspondant à un composé X donné dépend de la concentration de ce composé, et des taux de réaction.

Les principaux cycles catalytiques intervenant dans la destruction de l'ozone sont:

- le Cycle  $HO_x$  (H, OH,  $HO_2$ ) Radicaux contenant de l'hydrogène ;
- le Cycle des oxydes d'azote  $NO_x$  (NO,  $NO_2$ ) ;
- le Cycle  $ClO_x$  (Cl, ClO) contenant des dérivés du chlore en provenance des CFC.

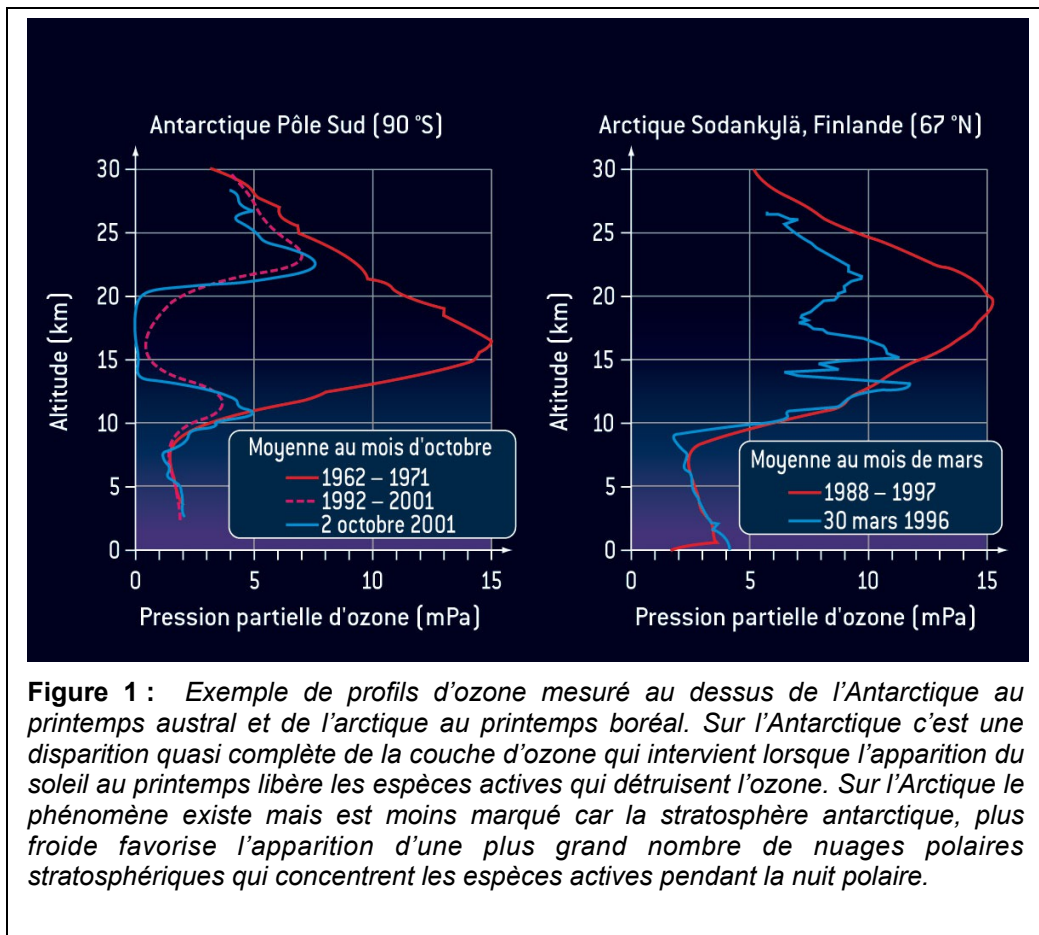
Par exemple :



Les trois exemples ci-dessus montrent comment la présence dans la stratosphère de composés de type  $HO_x$ ,  $NO_x$  ou  $ClO_x$  aboutit à une destruction nette d'ozone. Il faut noter que le composé qui cause la destruction de l'ozone, (ici NO, Cl, ou H) est régénéré au cours du cycle réactionnel, et peut donc engendrer la destruction de nouvelles molécules. Une molécule de chlore par exemple peut détruire jusqu'à 10 000 molécules d'ozone avant d'être éliminée du réservoir stratosphérique. Il ne s'agit là que de trois exemples de réactions possibles. Les cycles catalytiques de destruction de l'ozone dans la stratosphère sont très complexes et de plus interdépendants. Les cycles des  $NO_x$ ,  $HO_x$  et  $ClO_x$  sont tous couplés et leur interaction gouverne fortement la chimie de l'ozone stratosphérique; leur influence relative varie notamment avec l'altitude. Ces couplages aboutissent à la formation d'espèces dites « espèces réservoir ». L'existence d'espèces réservoirs est centrale dans le cycle de destruction de l'ozone. Par exemple, les espèces HCl et ClONO<sub>2</sub> retiennent 99% du chlore actif. On imagine aisément qu'un faible changement de la concentration de ces espèces peut avoir une forte influence sur l'efficacité relative d'un cycle. La répartition du chlore entre les espèces réactive (Cl, ClO) et les espèces réservoirs (HCl, HOCl, ClONO<sub>2</sub>) dépend de la température, de l'altitude et de la latitude de la masse d'air étudiée.

## II. Le trou d'ozone polaire

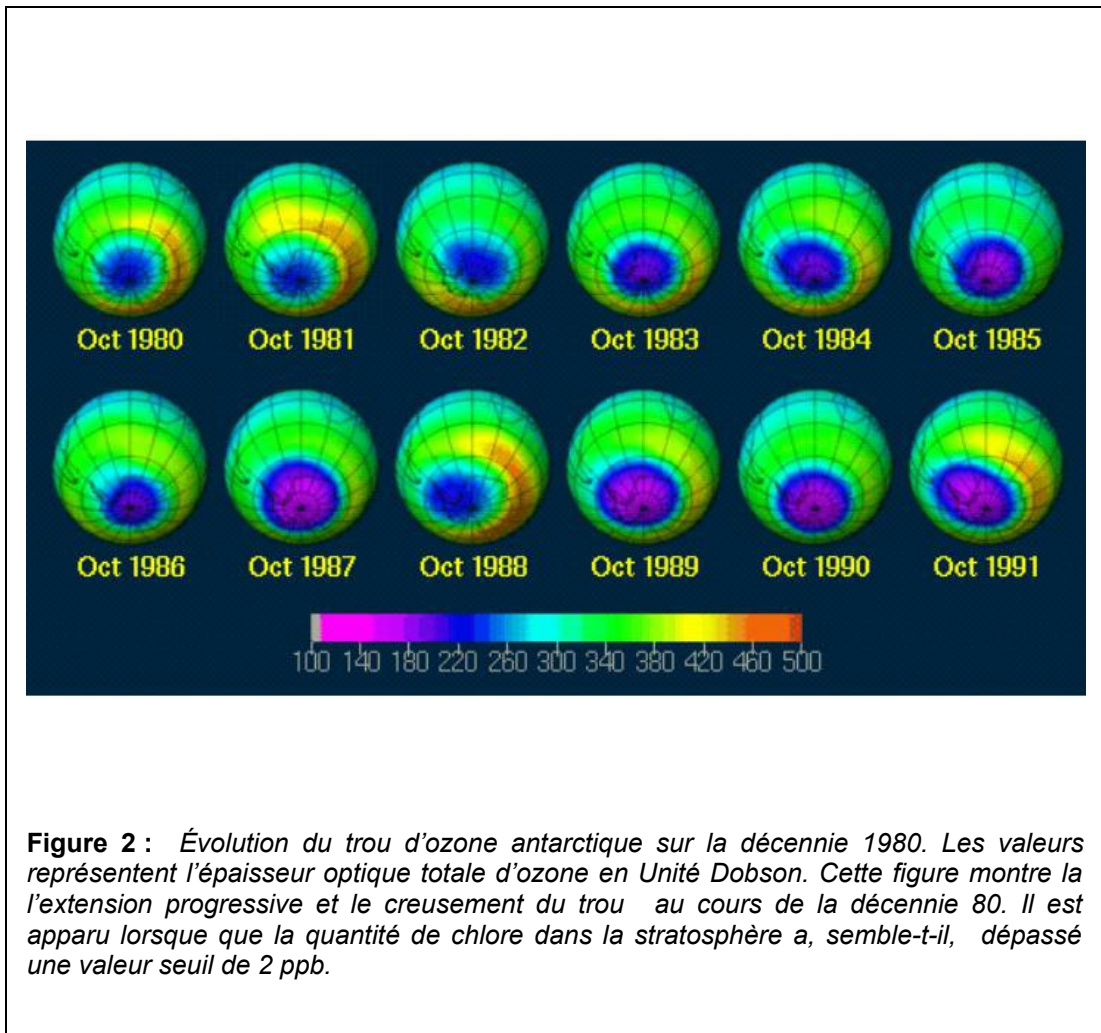
En fait les espèces réservoir sont détruites par l'action du rayonnement solaire (photolyse) et elles libèrent alors le chlore actif qui détruit l'ozone. C'est ce phénomène qui explique la formation du trou d'ozone dans la stratosphère polaire. La formation d'espèces réservoir y est de plus favorisée par la présence de nuages de glace (les PSC ou nuages polaires stratosphériques). Ces espèces s'accumulent pendant la nuit polaire où la présence d'un vortex contribue à leur piégeage. Au printemps (septembre-octobre dans l'Hémisphère Sud, Mars Avril dans l'Hémisphère Nord) la photolyse des espèces réservoir libère le chlore actif qui détruit l'ozone.



Le phénomène du trou d'ozone stratosphérique a été clairement identifié comme lié au chlore en excès injecté dans la stratosphère avec les chlorofluorocarbures (CFC). Il n'existe pas de molécules de CFC produite naturellement (à l'exception du chlorure de méthyle).

La mise en évidence au début des années 1980 de déficits saisonniers importants et anormaux de la colonne d'ozone au-dessus des pôles a conduit, dès 1987, à la signature de la convention de Vienne pour la protection de la couche d'ozone. Cette convention encourageait les travaux de recherche, la coopération et l'échange d'information entre les États, ainsi que des mesures législatives nationales, sans pour autant exiger de mesures concrètes en matière de limitation des émissions de chlorofluorocarbures et autres substances halogénées destructrices de l'ozone stratosphérique. Cette convention a été suivie en 1987 par le protocole de Montréal qui, en revanche, a imposé un calendrier et des objectifs d'arrêt de la production et de la commercialisation d'une première liste de substances (chlorofluorocarbures). Ces accords internationaux produisent leurs premiers effets et les observations permettent de noter une diminution ou une stabilisation dans l'atmosphère de certaines substances impliquées. Cependant les gaz incriminés ont des durées de vie longues (plusieurs dizaines d'années) et il

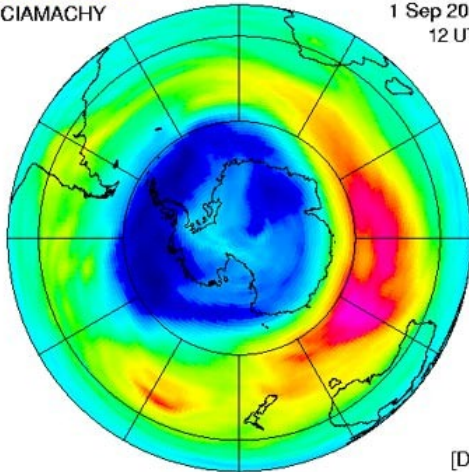
faudra au moins siècle pour que les niveaux d'ozone dans la stratosphère reviennent à des valeurs « naturelles ».



L'incertitude sur l'évolution future de la couche d'ozone reste importante, car si les CFC produits par l'industrie peuvent être contrôlés, il est plus difficile maîtriser les sources de  $\text{NO}_x$  et de  $\text{HO}_x$  qui causent également une destruction de l'ozone. La principale source de  $\text{NO}_x$  est la photolyse du protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) dont l'augmentation dans l'atmosphère, liée pour l'essentiel aux pratiques agricoles, se poursuit. La vapeur d'eau, principale source de  $\text{HO}_x$  dans la stratosphère, continue aussi à augmenter. La cause de cette augmentation n'est pas complètement connue.

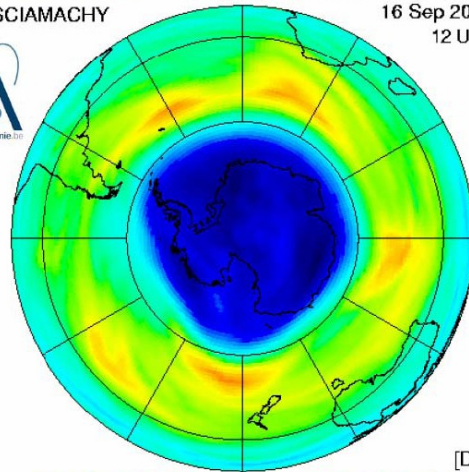
KNMI / ESA  
SCIAMACHY

Forecast total ozone (D+3)  
1 Sep 2005  
12 UTC



KNMI / ESA  
SCIAMACHY

Forecast total ozone (D+6)  
16 Sep 2006  
12 UTC



**Schéma 1 :** Evolution récente du trou d'ozone observée en 2005 et 2006 par le capteur SCIAMACHY sur le satellite ENVISAT. Le trou dans la couche d'ozone a atteint fin septembre 2006 un niveau record au dessus de l'Antarctique, a annoncé l'Organisation météorologique mondiale (OMM). Un hiver particulièrement froid dans la stratosphère explique ce phénomène. Le trou s'étendait le 25 septembre sur une surface de 29,5 M de km<sup>2</sup>, battant de justesse le précédent record de septembre 2000 (29,4 M de km<sup>2</sup>). L'Agence Spatiale Européenne a annoncé que les mesures prises par ses satellites faisaient apparaître une perte d'ozone de 40 millions de tonnes, dépassant le précédent record de 39 millions de tonnes enregistré en 2000. Il apparaît donc que le trou d'ozone se comble plus lentement que prévu suite à l'arrêt de la production de CFC. On estime aujourd'hui que le retour à la normale c'est-à-dire à la situation antérieure aux années 1980, avec une quantité de chlore dans la stratosphère inférieure au seuil de 2 ppb n'interviendra pas avant les années 2050 à 2080.