

Physique de l'environnement – 2014

Physico-chimie de l'atmosphère

Plan global (15 séances = 7 ϕ .env. + 8 planeto.)

Chapitre 4 : Physico-chimie de l'atmosphère en phase gazeuse

- I. Contexte et motivations
- II. Prérequis
- III. Notions incontournables en chimie atmosphérique
- IV. Système chimique stratosphérique
- V. Système chimique troposphérique

→ 4 séances

Chapitre 5 : Rôle des phases liquides et solides sur la chimie atmosphérique

- I. Contexte et motivations
- II. Les aérosols
- III. Les nuages

→ 4 séances

Activité pratique :

- Modélisation de la couche d'ozone terrestre
- Modélisation de l'évolution d'un nuage (?)

→ 6 séances (comptes-rendus notés)

Contrôle

→ 1 séance

Physico-chimie de l'atmosphère en phase gazeuse

0. Objectifs pédagogiques

I. Contexte et motivations

- I.1 Structure de l'atmosphère terrestre
- I.2 Composition de l'atmosphère terrestre
- I.3 Enjeux scientifiques et sociétaux

II. Prérequis

- II.1 Notions de cinétique chimique
- II.2 Processus physico-chimiques
- II.3 L'équation de continuité

III. Notions incontournables en chimie atmosphérique

- III.1 L'atmosphère, un milieu oxydant
- III.2 Temps de vie d'une espèce
- III.3 Cycle de vie d'une espèce

IV. Système chimique stratosphérique

- IV.1 Distribution de l'ozone stratosphérique
- IV.2 Équilibre de O_3 à l'échelle globale
- IV.3 Le cycle de Chapman
- IV.4 Cycles catalytiques de destruction de O_3
- IV.5 Autres exemples de systèmes strato.
- IV.6 Bilan

V. Système chimique troposphérique

- V.1 Différences avec la chimie strato.
- V.2 L'ozone troposphérique
- V.3 Les oxydes d'azote
- V.4 Les composés carbonés
- V.5 Le radical OH

VI. Conclusions

- V.1 Ce qu'on a vu
- V.2 Ce qu'on n'a pas vu

0. Objectifs pédagogiques

Culture scientifique :

- Connaître et savoir expliquer simplement la structure et la composition actuelle de l'atmosphère terrestre,
- Connaître les principaux systèmes couplés à l'atmosphère, et savoir expliquer les principaux mécanismes de couplage,
- Connaître les cycle de l'ozone aux niveaux tropo- et strato-sphériques et leurs enjeux sociétaux,
- Connaître les principaux mécanismes physico-chimiques en phase gazeuse

Compétences scientifiques :

- Savoir établir un bilan de matière (“le cycle de ...”)
- Savoir résoudre analytiquement un bilan chimique simple
- Savoir résoudre numériquement un bilan chimique complexe
- Savoir évaluer le temps de vie d'une espèce dans l'atmosphère
- Savoir identifier les “processus clés” d'un réseau chimique
- Savoir établir le lien entre la cinétique chimique et la dynamique du milieu : l'équation de continuité

Culture numérique :

- Notion de “système d'EDP raides”
- Être capable de s'adapter à une bibliothèque numérique externe
- Notions de programmation avec FORTRAN
- Utilisation de scripts (Python ou Gnuplot) pour la représentation graphique

I. Contexte et motivations

I.1 Structure de l'atmosphère terrestre

I.2 Composition de l'atmosphère terrestre

I.3 Enjeux scientifiques et sociétaux

II. Prérequis

III. Notions incontournables en chimie atmosphérique

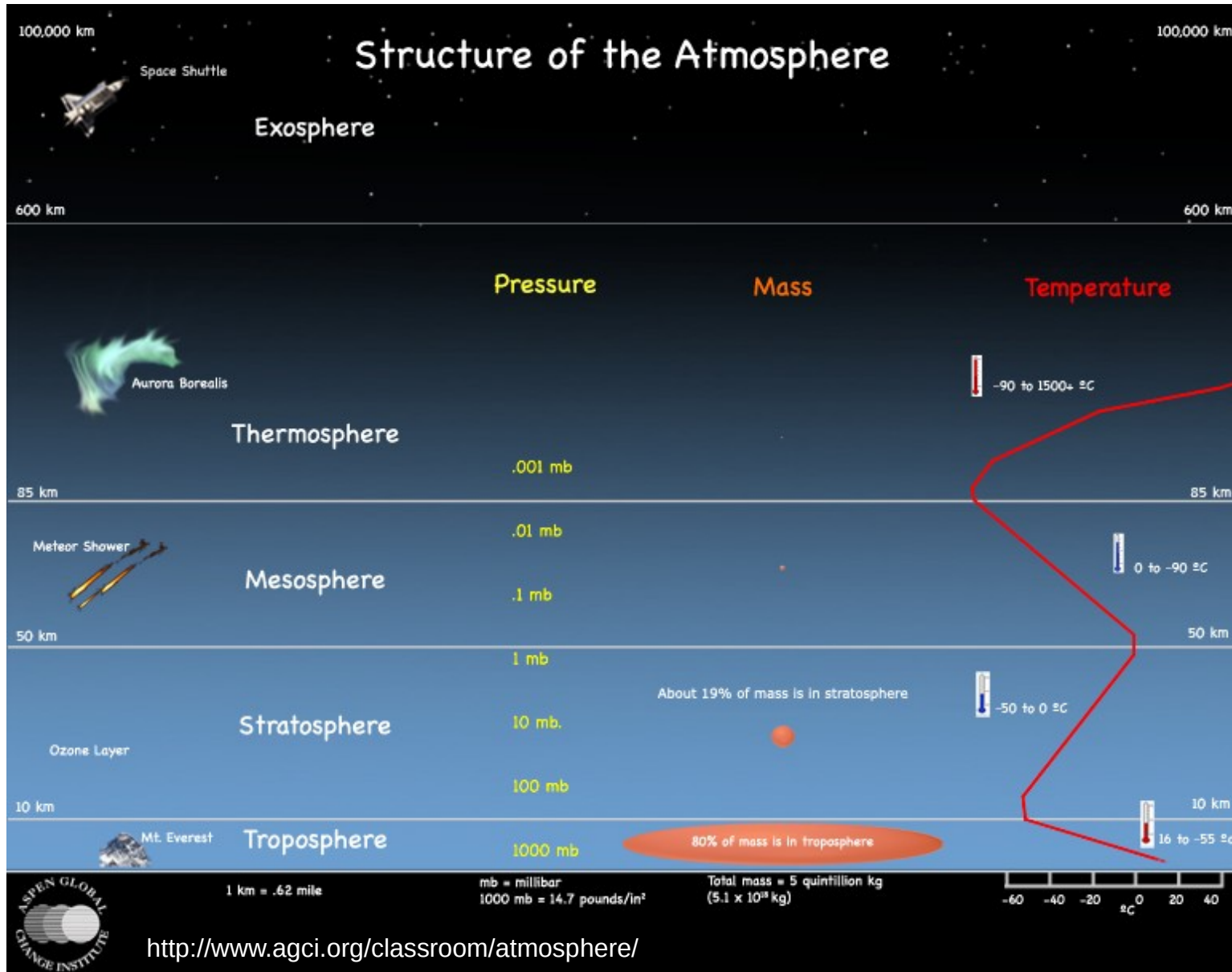
IV. Système chimique stratosphérique

V. Système chimique troposphérique

VI. Conclusions

I. Contexte et motivations

I.1 Structure de l'atmosphère terrestre



Variations géographiques :

- latitude
- continent / océan
- reliefs

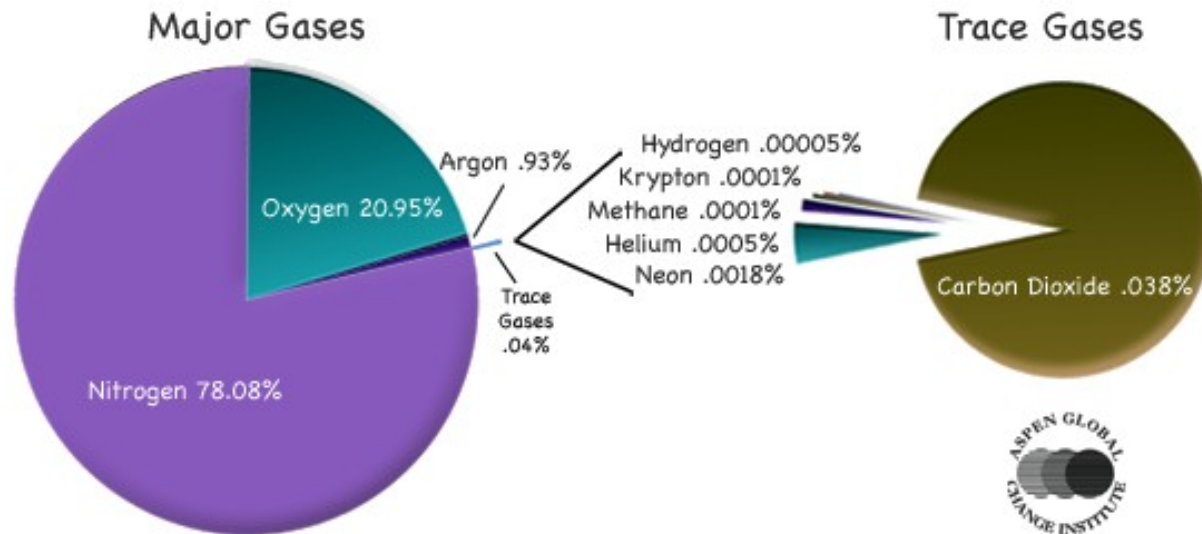
Variations temporelles :

- jour / nuit
- saisons
- évolution climat

I. Contexte et motivations

I.2 Composition de l'atmosphère terrestre

Composition of the Atmosphere



<http://www.agci.org/classroom/atmosphere/>

Et l'eau ?!?

Abondance très variable
($10^{-6} - 10^{-2}$ mol mol⁻¹)
→ composition tabulée
pour l'air sec

Notations :

- Fraction molaire "mol mol⁻¹"
→ moles de l'espèce par mole d'air
(*mixing ratio* en anglais)
- ppmv : 10^{-6} mol mol⁻¹
- ppbv : 10^{-9} mol mol⁻¹
- pptv : 10^{-12} mol mol⁻¹

Variations :

- essentiellement pour les gaz traces et pour l'eau
- avec l'altitude (ex. "couche d'ozone")
- avec la géographie, sur des échelles très diverses : océans/continents, villes/campagnes
- temporelles : jour/nuit, saisons, évolution climatique (forçages externes, couplages physique, chimique, biologique et anthropique)

I. Contexte et motivations

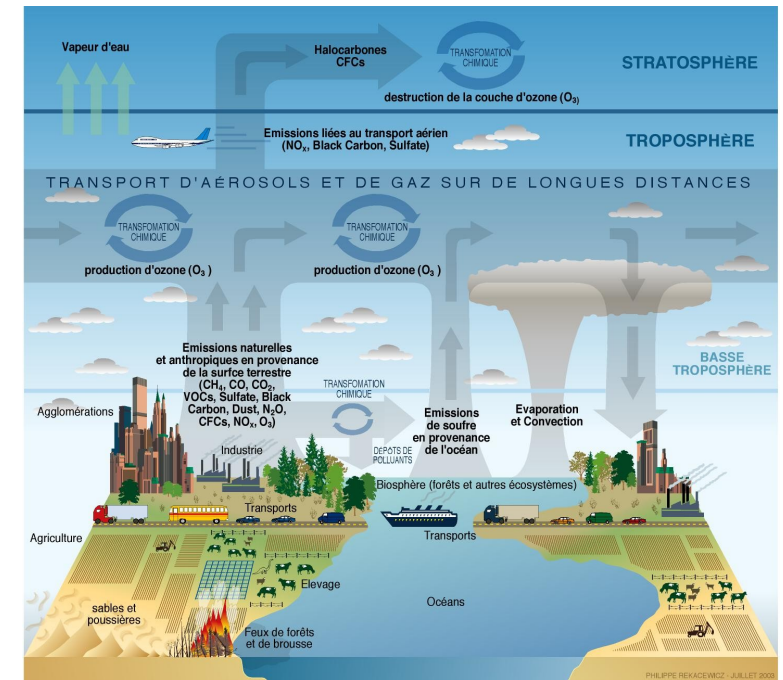
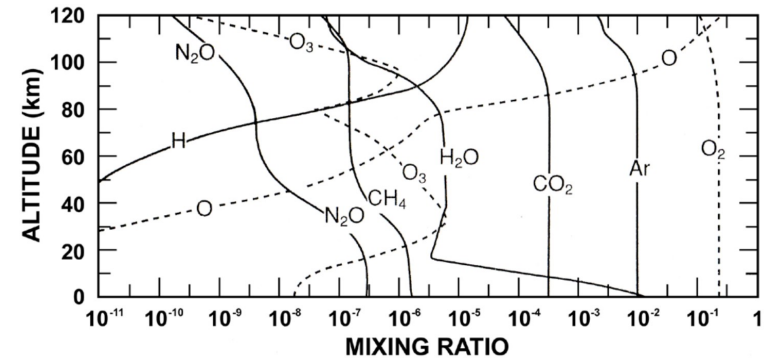
I.3 Enjeux scientifiques et sociétaux

Aspects scientifiques fondamentaux :

- expliquer l'atmosphère
Ex. : variation verticale de la composition chimique
- comprendre les couplages avec l'atmosphère (atm. - océan, atm. - biosphère, ...)
- comprendre les couplages au sein de l'atmosphère (entre les divers strates, chimie – dynamique – transfert radiatif, liens avec la circulation des charges électriques)

Aspects scientifiques appliqués et sociétaux :

- prévision météorologique classique (température, couverture nuageuse, précipitation) ou catastrophique (orages, tempêtes, cyclones...)
- régulation de la pollution atmosphérique globale / locale
Ex: pics de pollution en zone urbaine, destin des émissions anthropiques ou naturelles toxiques, portée des épandages de pesticides, ...)
- changement climatique
- “Dilemmes atmosphériques” (ex: réduire les particules en masse \neq réduire en nombre)



I. Contexte et motivations

II. Prérequis

II.1 Notions de cinétiques chimiques

II.2 Processus physico-chimiques

II.3 L'équation de continuité

III. Notions incontournables en chimie atmosphérique

IV. Système chimique stratosphérique

V. Système chimique troposphérique

VI. Conclusions

Soit la réaction chimique (R) : $|v_1| A_1 + |v_2| A_2 + \dots \rightarrow \mu_1 B_1 + \mu_2 B_2 + \dots$

A_i : **réactifs**

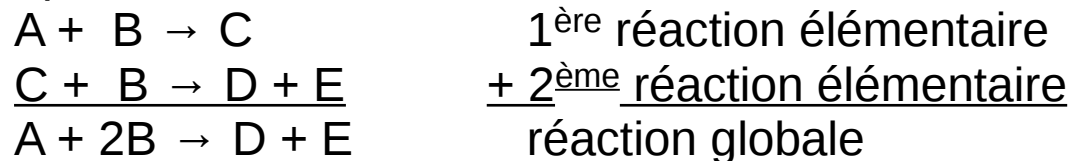
B_i : **produits**

v_i et μ_i : **coefficients stoechiométriques** des réactifs et des produits, respectivement

(R) = **réaction élémentaire** si les réactifs se rencontrent effectivement et simultanément

(R) = **réaction globale** si elle résume un **mécanisme chimique réactionnel**

Exemple de mécanisme :



Par conservation de la matière, on a : $J = \frac{1}{n_1} \frac{dn_1}{dt} = \frac{1}{n_2} \frac{dn_2}{dt} = \frac{1}{m_1} \frac{dm_1}{dt} = \frac{1}{m_2} \frac{dm_2}{dt}$
 où n_i et m_i sont les quantités des réactifs i et produits i respectivement

J : **taux de conversion** de la réaction (R)

v : vitesse de la réaction = J / volume (taux de conversion par unité de volume)

Pour une réaction **élémentaire**, la vitesse de réaction s'exprime simplement :
 $v = k [A_1]^{|v_1|} [A_2]^{|v_2|} \dots$, où $[X]$ est la concentration de l'espèce X.

La constante k est la **constante de vitesse** ou **constante cinétique** de la réaction (*kinetical rate coefficient* en anglais) et sa détermination expérimentale ou théorique peut être extrêmement difficile.

Pour une réaction globale, la vitesse de réaction peut être déterminée à partir des vitesses des réactions élémentaires et peut prendre une forme quelconque. Souvent, sa forme reproduit celle d'une réaction élémentaire :

$$v = k [A_1]^{\alpha_1} [A_2]^{\alpha_2} \dots$$

Les α_i sont appelés ordres partiels de la réaction pour l'espèce i et ont généralement des valeurs (pas toujours entières) comprises entre 0.5 et 4. Les ordres partiels d'une réaction globale ne sont pas nécessairement égaux aux coefficients stoechiométriques. La somme des ordres partiels est appelé ordre global de la réaction.

En pratique, les réactions observées sont le plus souvent des réactions globales qui peuvent résulter de la succession de nombreuses réactions élémentaires. Déterminer le mécanisme réactionnel est souvent difficile. Les vitesses des réactions globales sont donc généralement d'abord déterminées expérimentalement.

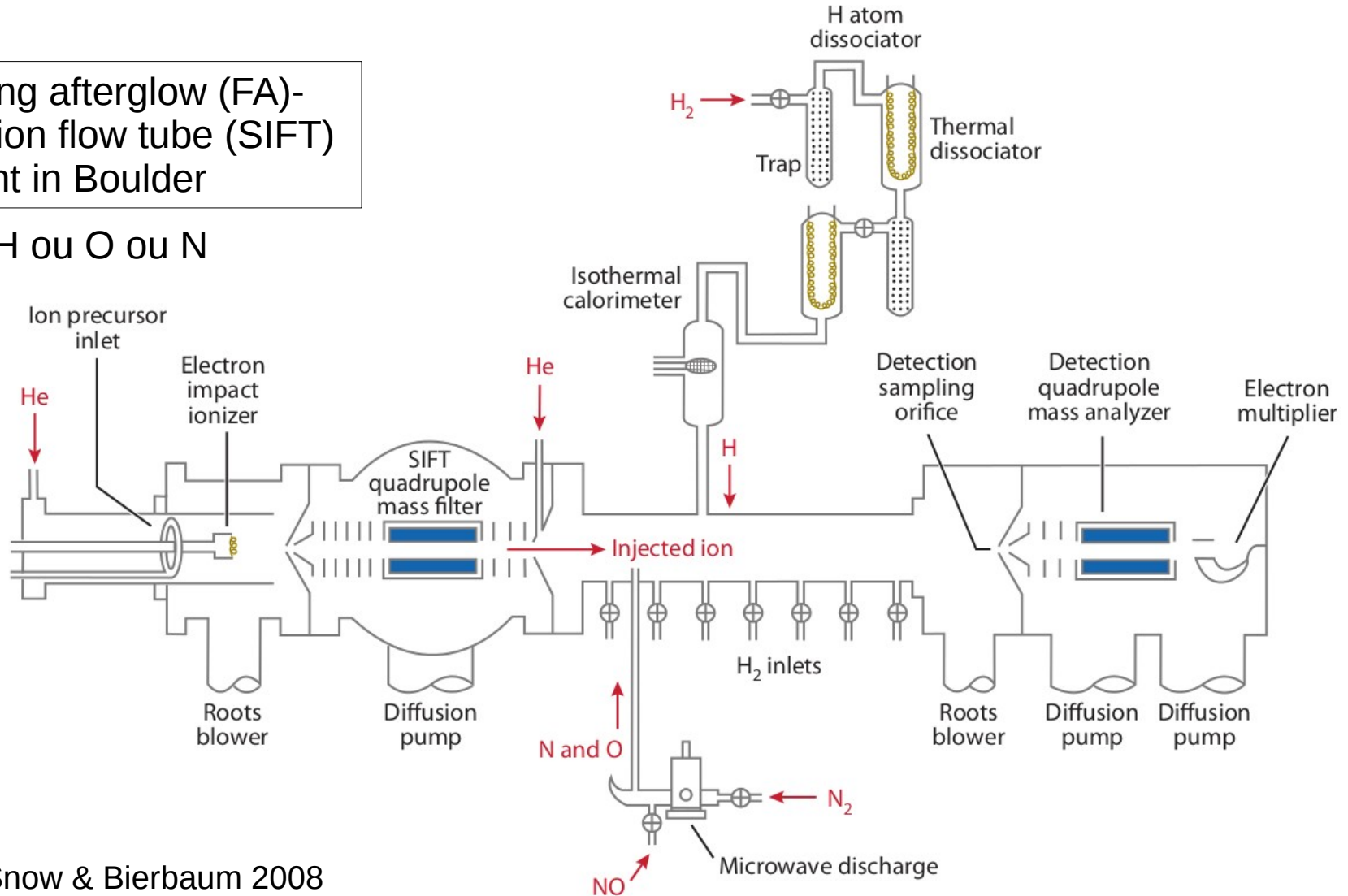
II. Prérequis

II.1 Notions de cinétique chimique

Exemple de dispositif expérimental pour étudier la cinétique d'une réaction élémentaire

The flowing afterglow (FA)-selected ion flow tube (SIFT) instrument in Boulder

⇒ ion + H ou O ou N



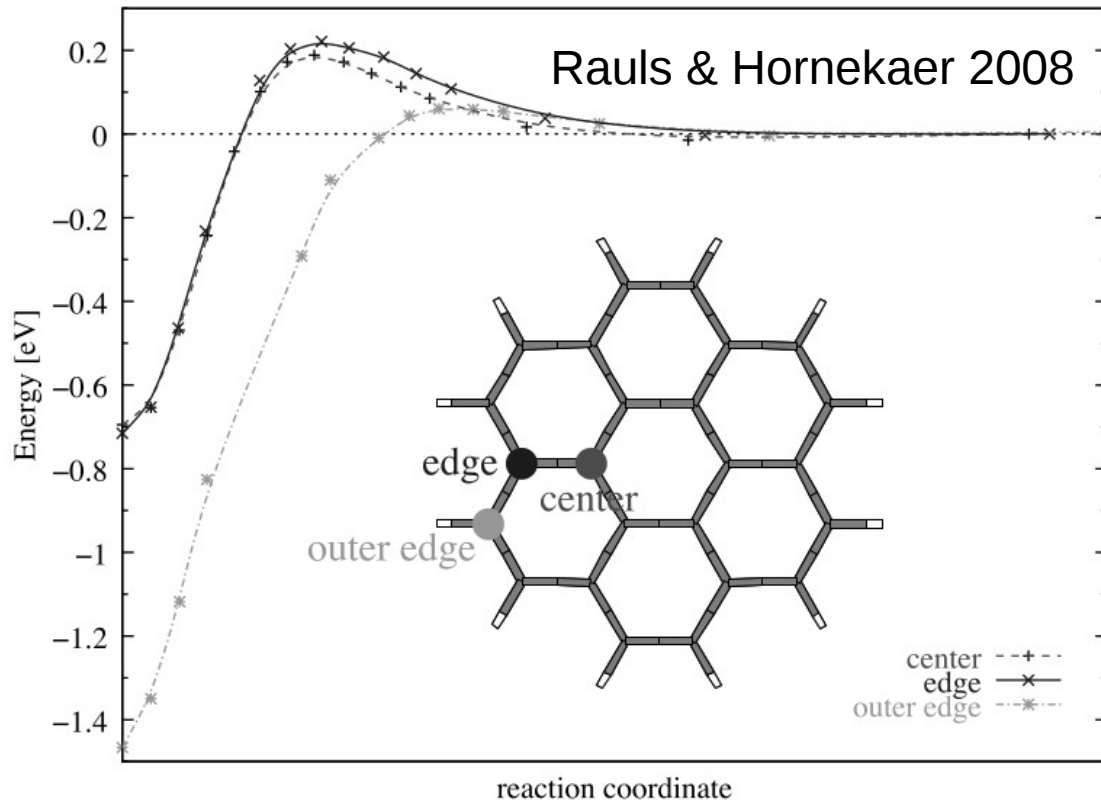
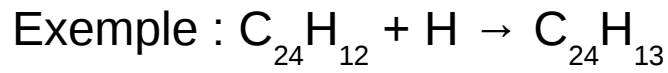
Snow & Bierbaum 2008



II. Prérequis

II.1 Notions de cinétique chimique

Difficultés des approches théoriques



Pour faire simple, on peut résumer les grandes étapes ainsi :

- déterminer le potentiel d'interaction en fonction de toutes les coordonnées de réaction pertinentes (“angle d'attaque”)
- déterminer la probabilité d'occurrence des divers “angles d'attaque”
- quand le système est du côté “liant” du potentiel, déterminer le taux de dissipation de l'excédant d'énergie pour que la liaison ne se rompe pas immédiatement.

EXERCICE 1

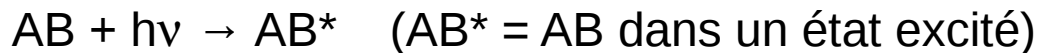
II. Prérequis

II.2 Processus physico-chimiques

Réactions photo-chimiques

* Énergie typique d'une liaison chimique \sim qq eV \Leftrightarrow UV-visible

* Photo-excitation d'une molécule AB :

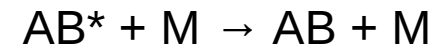


* Processus de relaxation :

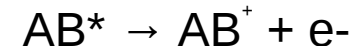
- luminescence (=émission spontanée) :



- désexcitation collisionnelle (=quenching) :



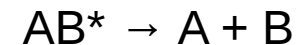
- ionisation :



- activation d'une réaction bimoléculaire endo-thermique :



- dissociation :

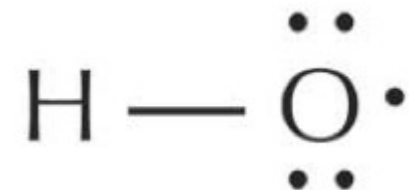


Réactions **très importantes** dans l'atmosphère :

- l'énergie absorbée permet d'initier des chaînes de réactions dont la première étape est endo-thermique ou présente une barrière d'activation élevée, souvent par la formation d'un **radical** : espèce possédant un électron non apparié. Exemple important : HO = radical hydroxyle

Conséquence intéressante :

Variations jour/nuit, saison, latitude, altitude, ...

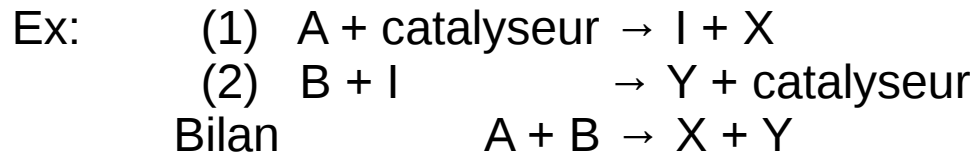


II. Prérequis

II.2 Processus physico-chimiques

Cycles catalytiques

* Un **catalyseur** est une espèce qui permet d'accélérer une transformation chimique via un mécanisme alternatif, sans être consommé par la transformation globale. En pratique il est consommé puis régénéré.



⇒ le catalyseur est consommé par A, forme l'intermédiaire I. La réaction de l'intermédiaire I avec le second réactif B régénère le catalyseur. L'ensemble (1) + (2) est appelé **cycle catalytique**.

On distingue des **catalyses homogènes** où toutes les espèces (réactifs, catalyseur, produits) sont dans la même phase, et les **catalyses hétérogènes** où plusieurs phases sont impliquées.

$$\partial\rho/\partial t + \operatorname{div}(\rho v) = P - L$$

III. Notions incontournables en chimie atmosphérique

I. Contexte et motivations

II. Prérequis

III. Notions incontournables en chimie atmosphérique

III.1 L'atmosphère, un milieu oxydant

III.2 Temps de vie d'une espèce

III.3 Cycle de vie d'une espèce

IV. Système chimique stratosphérique

V. Système chimique troposphérique

VI. Conclusions

III. Notions incontournables en chimie atmosphérique

III.1 L'atmosphère, un milieu oxydant

Depuis ~ 600 millions d'années, l'atmosphère est un **milieu oxydant**.

⇒ milieu réactif, capable de “nettoyer” les espèces organiques qui y sont injectés.

ex.: $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots \rightarrow \text{CO} + \text{produits} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{produits}$

Principaux oxydants : OH, O₃ et NO₃

Au premier ordre : capacité oxydante ~ [OH] (~10⁶ cm⁻³ mais variable)

Principale voie de formation de OH : photolyse de O₃

$\text{O}_3 + h\nu(\lambda < 310\text{nm}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(^1\text{D})$ J₁ (R1) formation de l'oxygène excité

$\text{O}(^1\text{D}) + \text{M} \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{M}$ k₂ (R2) désexcitation de l'oxygène, **ou**

$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{OH}$ k₃ (R3) réaction avec la vapeur d'eau

(R1) est l'étape cinétiquement limitante.

k₂ >> k₃ : collisions plus fréquentes avec d'autres partenaires qu'avec H₂O

On peut montrer (bon exercice !) que le taux de formation de OH vaut :

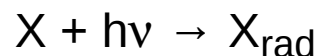
$$P_{\text{OH}} = 2 J_1 k_3 [\text{H}_2\text{O}] [\text{O}_3] / (k_2 [\text{M}])$$

III. Notions incontournables en chimie atmosphérique

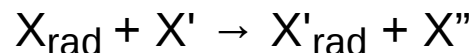
III.1 L'atmosphère, un milieu oxydant

Chaînes d'oxydation

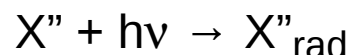
Initiation : généralement formation d'un radical par photolyse d'une espèce stable



Propagation : réaction du radical avec des espèces stables, formant d'autres espèces stables et d'autres radicaux



Branchement : des espèces stables nouvellement formées lors de la propagation forment des radicaux par photolyse, pouvant initier une nouvelle chaîne



Terminaison : Les espèces radicalaires peuvent réagir entre elles donnant naissance à des espèces stables, ce qui termine la chaîne de réactions



Les chaînes peuvent être longues et ramifiées, faire intervenir des cycles de catalyse homogène ou hétérogène. Leur étude est donc un problème complexe nécessitant une forte interaction avec la communauté des physico-chimistes.

III. Notions incontournables en chimie atmosphérique

III.2 Temps de vie d'une espèce

La cinétique chimique de production et perte d'une espèce X peut être résumée par :

$$(E) \quad d[X] / dt = P - L[X]$$

où P = taux de production, L[X] = taux de perte (≥ 0)

En pratique, P et L font intervenir les abondances des autres espèces impliquées dans le réseau chimique. Si P et L étaient constants au cours du temps, la résolution de (E) donnerait :

$$[X](t) = ([X](0) - P/L) \exp(-Lt) + P/L$$

⇒ comportement exponentiel, de **constante de temps** $\tau = 1/L$

On définit le temps de vie de l'espèce X par $\tau = 1/L$

Dans l'atmosphère, le temps de vie des espèces est le plus souvent déterminé par les réactions d'oxydation, notamment par les réaction avec OH :



$$\text{Alors } \tau = (k_{OH,X} [OH])^{-1}$$

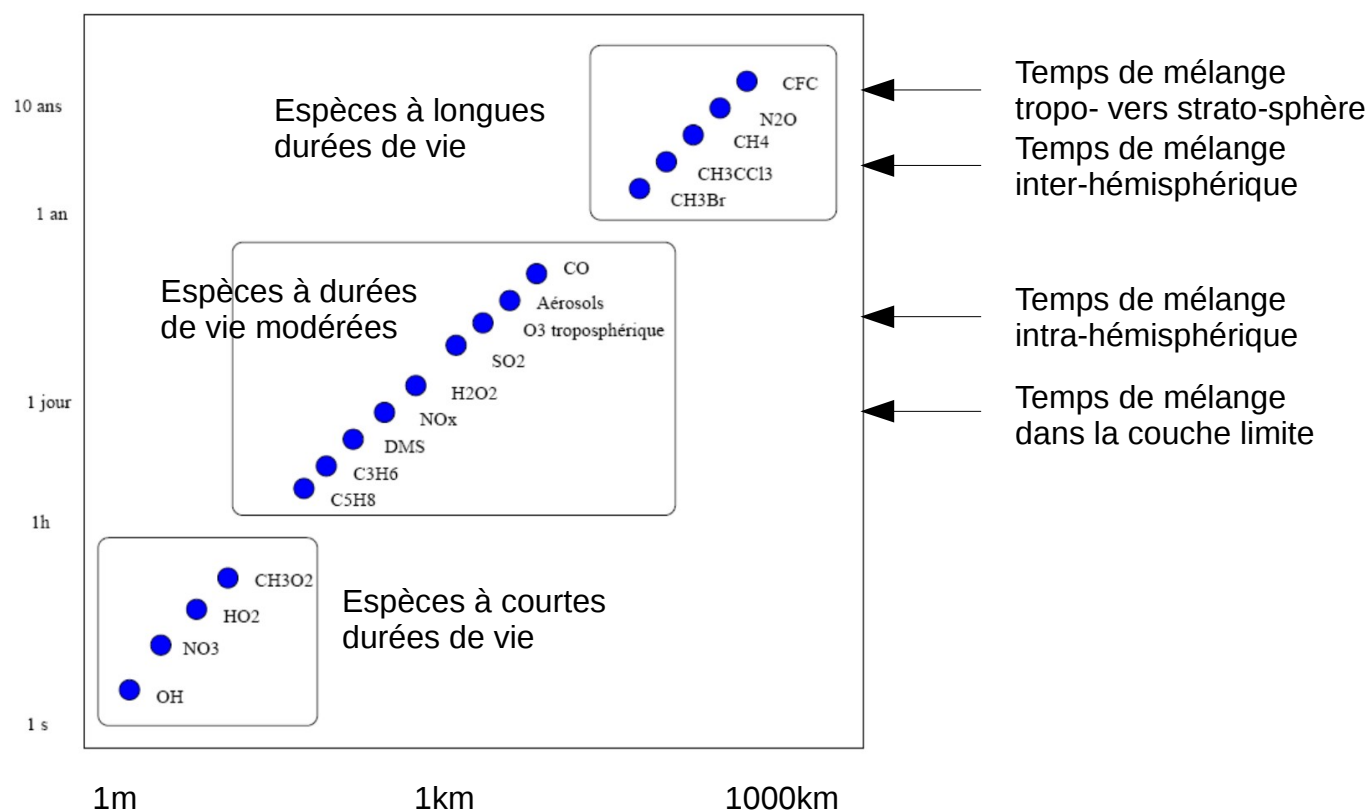
Ex: pour le méthane CH₄, $k_{OH,CH_4} = 2.65 \times 10^{-12} \exp(-1800/T) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$

Que vaut le temps de vie du méthane ?

III. Notions incontournables en chimie atmosphérique

III.2 Temps de vie d'une espèce

Composé	k_{OH} [$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$]	Temps de vie
Méthane	6.4×10^{-15}	5 ans
Propane	1.1×10^{-12}	11 jours
Octane	8.1×10^{-12}	1.4 jours
Éthène	8.5×10^{-12}	1.4 jours
Isoprène	1.0×10^{-10}	1.4 heures



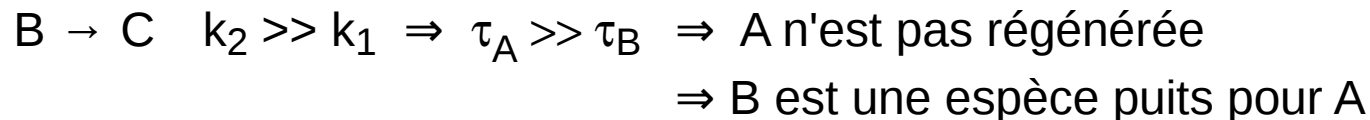
III. Notions incontournables en chimie atmosphérique

III.2 Temps de vie d'une espèce

Notions liées au temps de vie

* Espèces puits

Si une espèce B à courte durée de vie résulte de la transformation d'une espèce A à longue durée de vie, alors B est une espèce puits pour A.



Ex: HNO_3 (faible τ car lessivé par la pluie) pour NO_x

* Espèces réservoir

Si une espèce A à longue durée de vie est capable de générer une espèce B à courte durée de vie, A est dite espèce réservoir de B.

Ex: HCl = réservoir de Cl , car

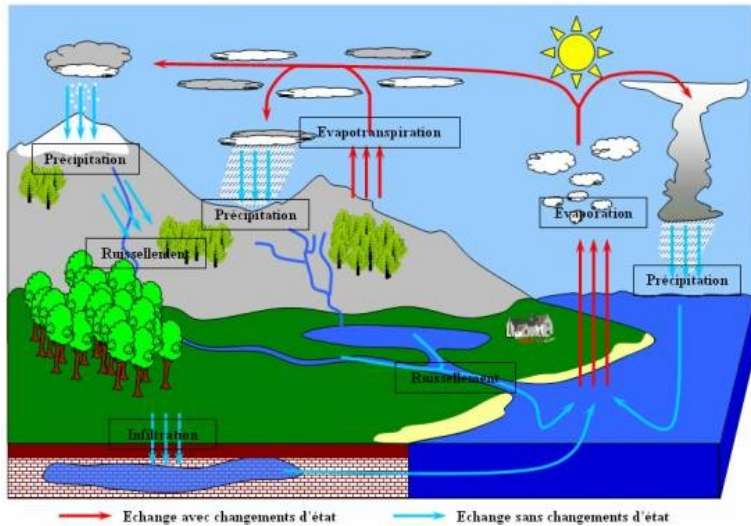


avec $\tau_{\text{Cl}} \ll \tau_{\text{HCl}}$

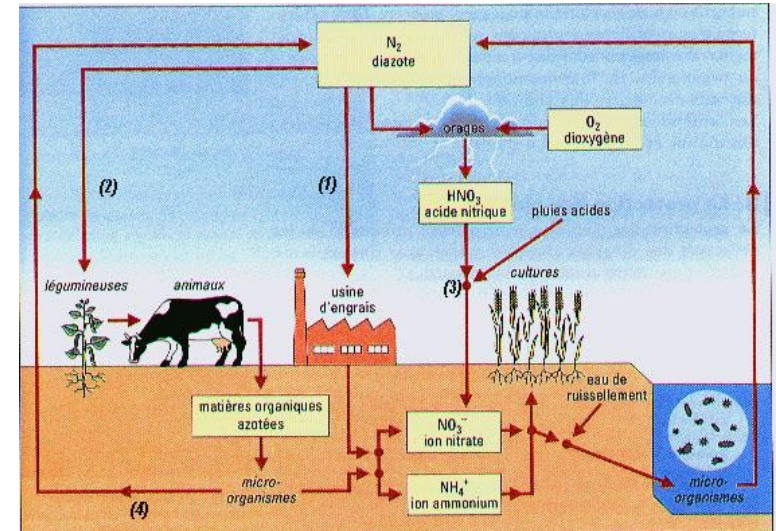
III. Notions incontournables en chimie atmosphérique

III.3 Cycle de vie (ou biogéochimique) d'une espèce

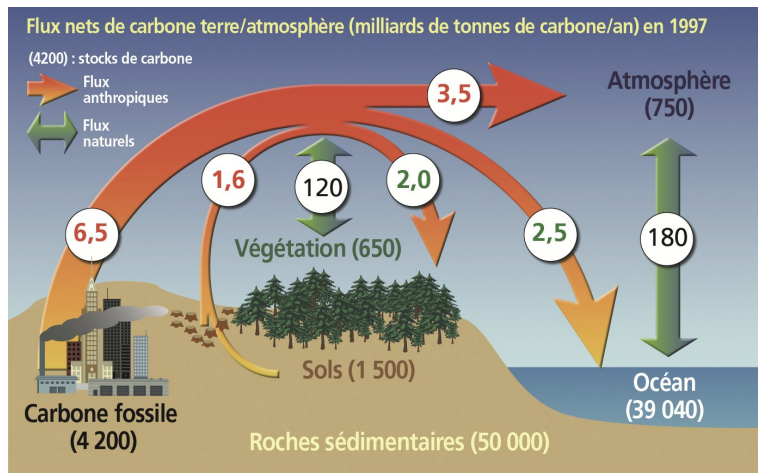
Principaux cycles : H₂O, C, N, S



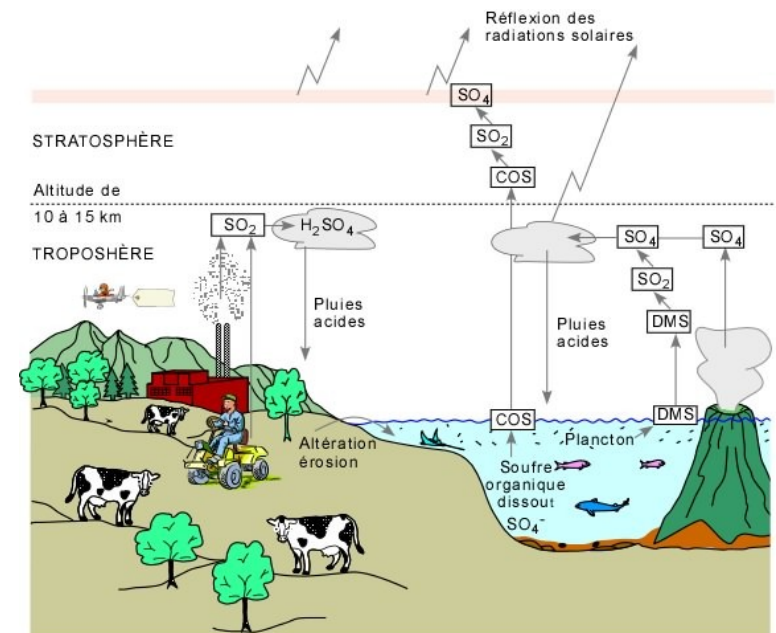
<http://www.intellego.fr/soutien-scolaire--/aide-scolaire-svt/le-cycle-de-l-eau-avec-une-selection-de-10-schemas-legendes-ou-a-legendier/54166>



<http://cesifs.emse.fr/BULLES/BELLECOMBE/BULLES-3/Ecologie/Images/cycle-azote.jpeg>



http://www.metstor.fr/IMG/png/la_terre_chauffe_le_cycle_du_carbone.png



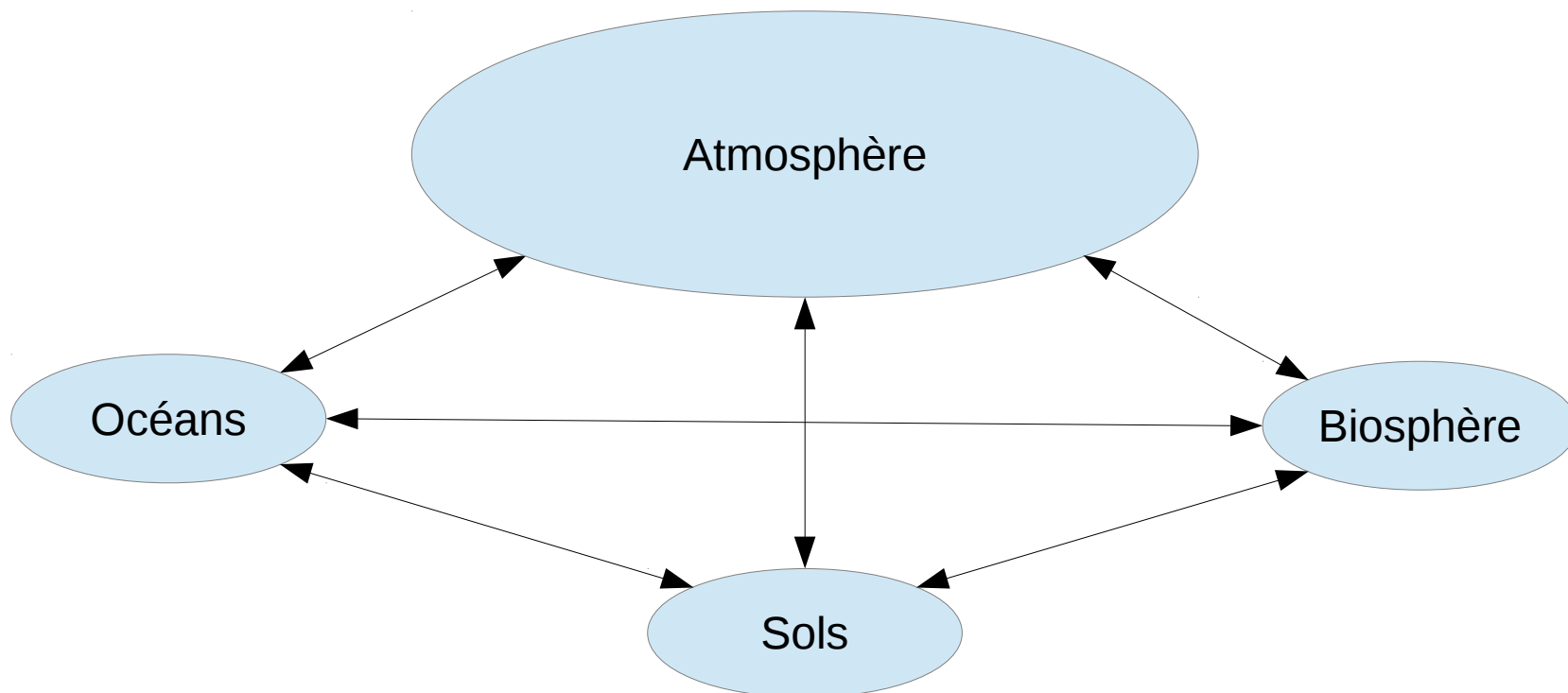
<http://www2.ggl.ulaval.ca/personnel/bourque/s3/cycle.soufre.html>

III. Notions incontournables en chimie atmosphérique

III.3 Cycle de vie (ou biogéochimique) d'une espèce

Les cycles biogéochimiques impliquent le plus souvent plusieurs systèmes simultanément : les systèmes ne sont pas indépendants, ils sont couplés.

Pour réaliser le bilan d'une espèce dans un système (p.ex. l'atmosphère), on liste toutes les entrées et toutes les sorties. On peut en déduire la variation d'abondance de l'espèce dans le système.



IV. Système chimique stratosphérique

I. Contexte et motivations

II. Prérequis

III. Notions incontournables en chimie atmosphérique

IV. Système chimique stratosphérique

IV.1 Distribution de l'ozone stratosphérique

IV.2 L'équilibre de l'ozone stratosphérique à l'échelle globale

IV.3 Le cycle de Chapman

IV.4 Les cycles catalytiques de destruction de l'ozone

IV.5 Autres exemples de systèmes d'intérêt stratosphérique

IV.6 Bilan

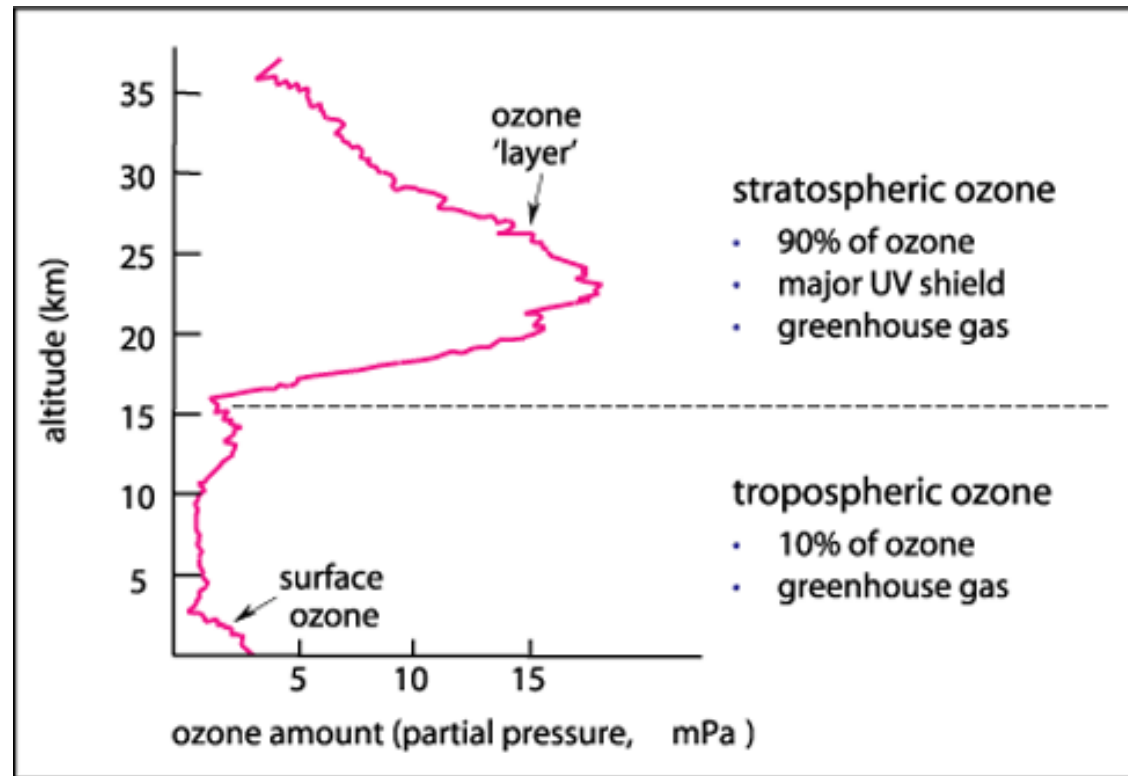
V. Système chimique troposphérique

VI. Conclusions

IV. Système chimique stratosphérique

IV.1 Distribution de l'ozone stratosphérique

- 90% de l'ozone atmosphérique dans la stratosphère
- espèce toujours très minoritaire (<10 ppmv)
- indispensable à la survie sur Terre car filtre la majeure partie des UV-B (240-320 nm)



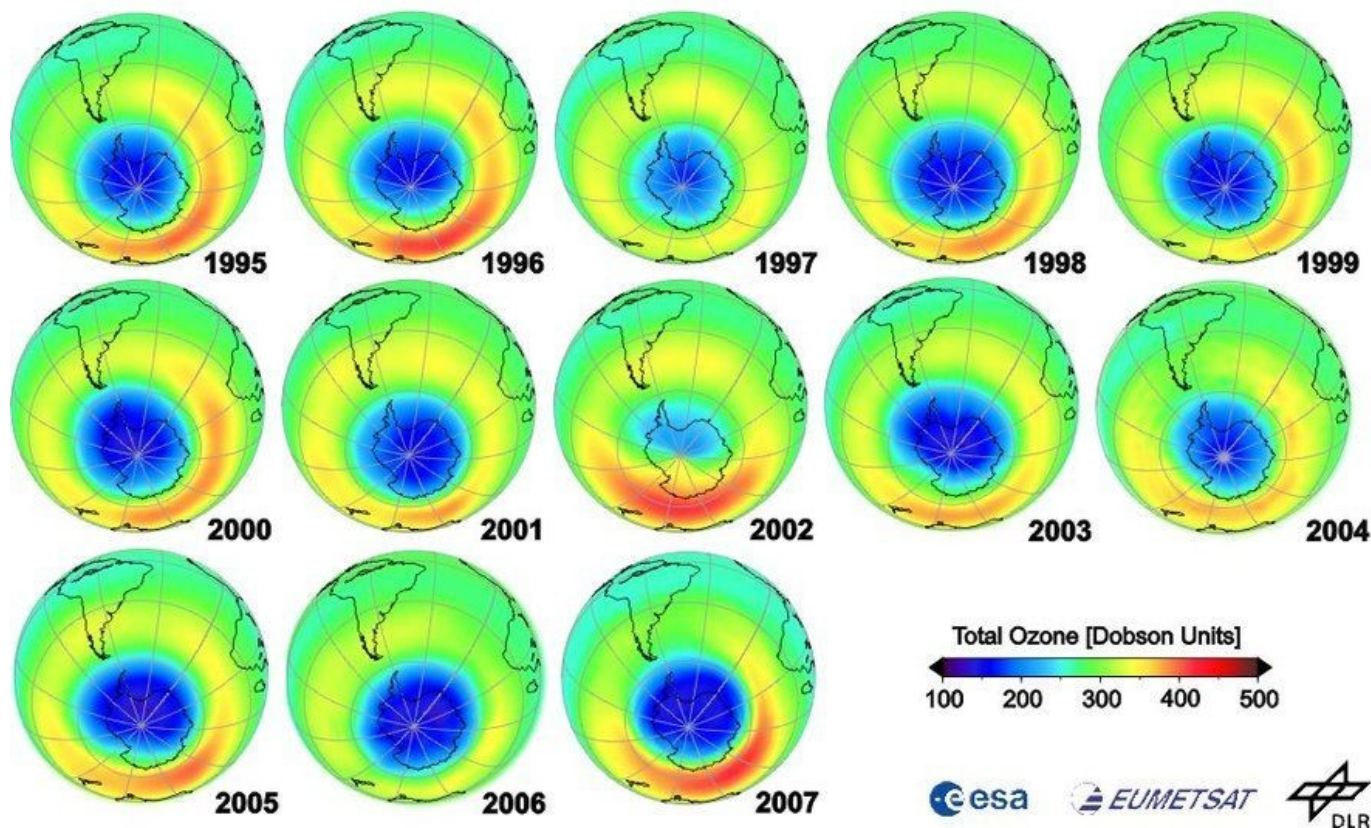
IV. Système chimique stratosphérique

IV.1 Distribution de l'ozone stratosphérique

Variations avec la latitude et le temps

Monitoring the Antarctic Ozone Hole by GOME, SCIAMACHY and GOME-2

Total Ozone Monthly Mean, September 1995 - 2007

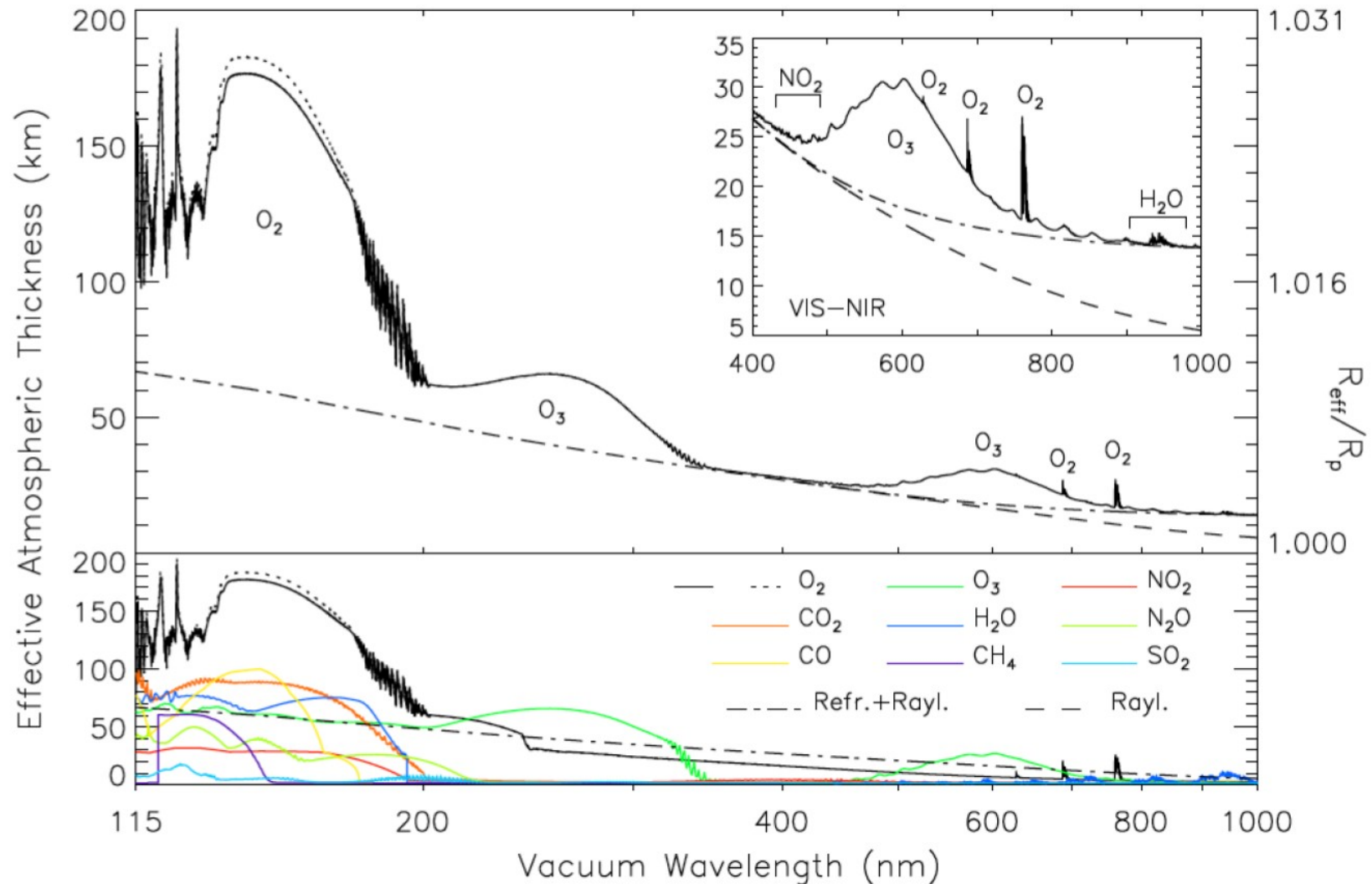


colonne d'ozone : 1 unité Dobson = 2.69×10^{16} molécules cm^{-2}

IV. Système chimique stratosphérique

IV.2 L'équilibre de l'ozone stratosphérique à l'échelle globale

Absorption des UV par l'atmosphère : dominée par les molécules de l'oxygène

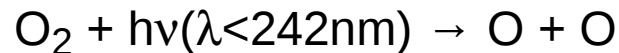


IV. Système chimique stratosphérique

IV.2 L'équilibre de l'ozone stratosphérique à l'échelle globale

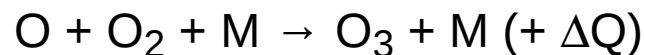
Formation de l'ozone :

1- photodissociation du dioxygène O_2 (J_{O_2})



Processus dominé par les photons tombant dans le “continuum de Herzberg” ($205 < \lambda < 242\text{nm}$), car les photons de plus haute énergie sont absorbés plus hauts dans l'atmosphère (thermosphère pour le continuum de Schumann-Runge, mésosphère pour les bandes de Schumann-Runge).

2- réaction entre le dioxygène et l'atome d'oxygène (k_2)



$M = N_2$ ou O_2 ; réaction très rapide, et exo-thermique, car l'énergie de la liaison O- O_2 (24 kcal/mol) est libérée sous forme thermique. C'est la raison du gradient positif de température dans la stratosphère.

IV. Système chimique stratosphérique

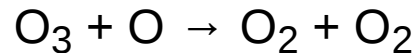
IV.2 L'équilibre de l'ozone stratosphérique à l'échelle globale

Destruction de l'ozone :

1- photodissociation de l'ozone O_3 (J_{O_3})

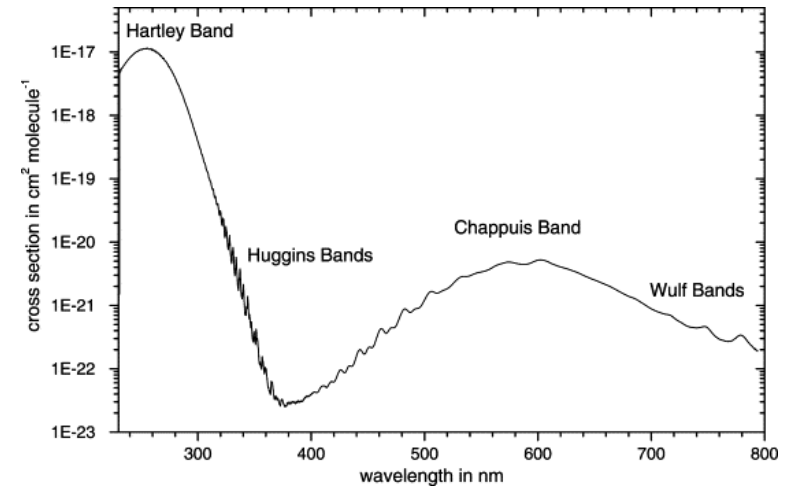


2- réaction entre oxygènes impairs (k_4)



3- cycles catalytiques

- cycle de l'hydrogène
- cycle de l'azote
- cycle du chlore (cf. problème des CFC, protection de la couche d'ozone)
- cycle du brome

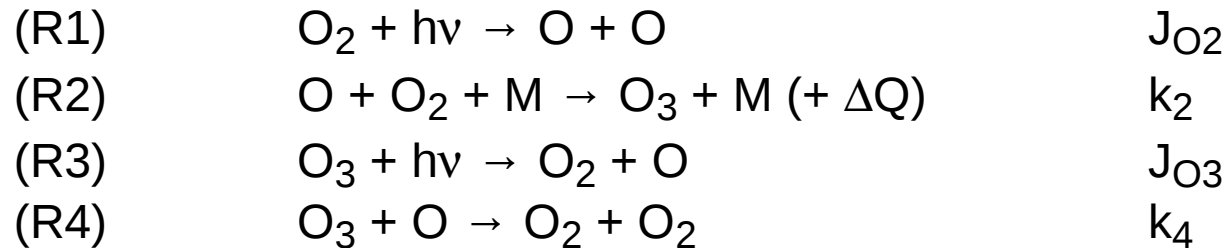


IV. Système chimique stratosphérique

IV.3 Le cycle de Chapman

Le cycle de Chapman (1930) :

un modèle simplifié de la couche d'ozone en atmosphère d'oxygène pur



Oxygène impair :

On définit l'oxygène impair, O_x , par $O_x = O + O_3$

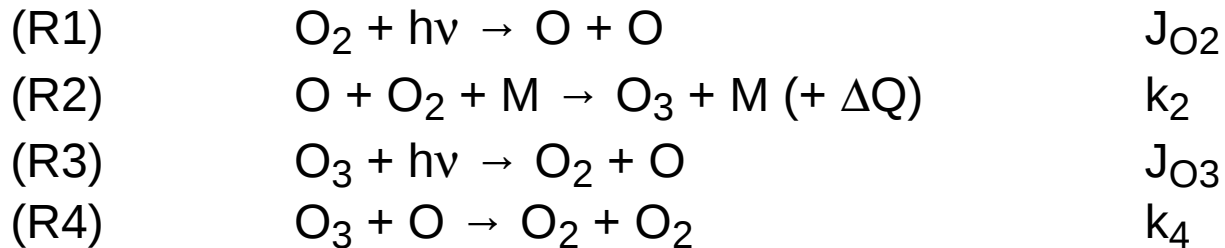
Exercice

IV. Système chimique stratosphérique

IV.3 Le cycle de Chapman

Le cycle de Chapman (1930) :

un modèle simplifié de la couche d'ozone en atmosphère d'oxygène pur



Oxygène impair :

On définit l'oxygène impair, O_x , par $O_x = O + O_3$

Exercice

Le cycle de Chapman permet d'évaluer l'altitude à laquelle $[O] = [O_3]$ (~55km, cf. Exercice), par laquelle on pourrait définir la limite supérieure de la couche d'ozone, et en assez bon accord avec les observations.

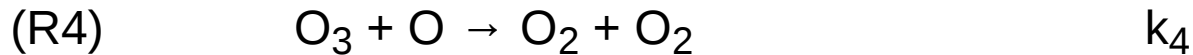
En revanche, le cycle de Chapman prédit globalement une trop forte abondance d'ozone (facteur ~2). Il est nécessaire de tenir compte des autres voies de destruction de l'ozone : les cycles catalytiques (H, N, Cl, Br)

IV. Système chimique stratosphérique

IV.4 Les cycles catalytiques de destruction de l'ozone

Insuffisance du cycle de Chapman

1 seule voie de destruction de l'oxygène impair O_x :

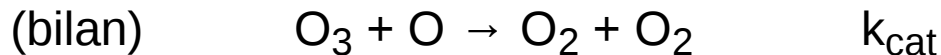


Réaction lente, O_3 et O peu abondants et non régénérés.

Globalement, Chapman surestime la "colonne d'ozone" d'un facteur 2.

Les cycles catalytiques basés sur l'oxygène atomique

D'autres espèces réactives de l'atmosphère peuvent catalyser la destruction de O_x suivant :



→ Réaction bilan équivalent à (R4)

→ X en très faible abondance (jusqu'à $10^{-6} \times [O_3]$!)

MAIS :

→ $k_{\text{cat}} \gg k_4$

→ X régénéré (catalyseur)

⇒ Globalement plus efficace que (R4)

En fait, seulement pour $z > 30$ km, car besoin d'oxygène atomique. D'autres cycles catalytiques dominent la destruction de O_3 entre 10 et 30 km.

IV. Système chimique stratosphérique

IV.4 Les cycles catalytiques de destruction de l'ozone

Cycles de l'hydrogène : au moins 4 cycles importants (on se limitera à deux ici)

Catalyseurs hydrogénés importants : H, **OH**, HO₂ (tous des radicaux)

Principale source de OH : $O(^1D) + H_2O \rightarrow OH + OH$

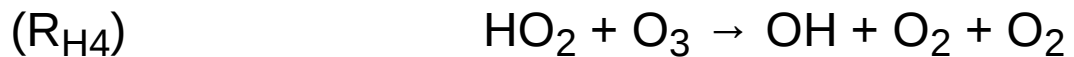
rappel : O(¹D) = un état excité de O

• Cycle dominant dans la haute stratosphère :



Rapide mais limité par l'abondance de O

• Cycle dominant dans la basse stratosphère :



Limité par l'abondance de O₃. (R_{H4}) beaucoup plus lente que (R_{H2})

IV. Système chimique stratosphérique

IV.4 Les cycles catalytiques de destruction de l'ozone

Cycles de l'azote :

Catalyseur azoté important : NO (radical)

Principale source de NO : $\text{N}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow 2 \text{NO}$

rappel : $\text{O}(^1\text{D})$ = un état excité de O

- Cycle principal, efficace essentiellement dans la haute stratosphère :



Limité par l'abondance de O. Étape limitante = (R_{N2})

En compétition avec d'autres cycles de l'azote, neutres pour l'ozone.

IV. Système chimique stratosphérique

IV.4 Les cycles catalytiques de destruction de l'ozone

Cycles du chlore :

Catalyseur important : Cl (radical)

Principales sources de Cl :

- source naturelle (océans) :
 $\text{CH}_3\text{Cl} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{Cl}$
 $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots \rightarrow \text{Cl} + \text{produits}$
- source anthropique :
 $\text{CFCl}_3 + h\nu \rightarrow \text{CFCl}_2 + \text{Cl} \rightarrow \dots \rightarrow 3 \text{Cl} + \text{produits}$

- Cycle principal, efficace dans la haute stratosphère :



Limité par l'abondance de O. Étape limitante = (R_{Cl2})

En compétition avec d'autres cycles du chlore, neutres ou non pour l'ozone.

Couplé avec le cycle de l'azote, notamment via : $\text{ClO} + \text{NO} \rightarrow \text{Cl} + \text{NO}_2$

IV. Système chimique stratosphérique

IV.5 Autres exemples de systèmes d'intérêt stratosphérique

Ozone = un rouage important du système de l'oxygène

De même, on pourrait s'intéresser aux :

- composés hydrogénés, produits à partir de 3 constituants permanents de la troposphère : H_2O (1 à 10^4 ppmv), H_2 (0.5 ppmv) et CH_4 (1.5 ppmv).
- composés oxygénés de l'azote, dérivés du protoxyde d'azote N_2O (certaines bactéries des sols humides et océans, 0.25 ppmv)

Particularités de la chimie stratosphérique :

- **milieu stratifié** \Rightarrow mélange vertical essentiellement diffusif, donc lent. Variabilité modérée.
- **couplage externe réduit** : dominés par les échanges (lents, par diffusion) avec la troposphère.
- **forçage important par l'irradiation UV** (vers 200-250 nm) \Rightarrow formation de radicaux libres à partir de l'espèce majoritaire O_2 (O, OH, ...) et variabilités géographique et temporelle.
- **phase homogène** : pas (ou très peu) de phase liquide ou solide (exception importante : les nuages polaires)

V. Système chimique troposphérique

I. Contexte et motivations

II. Prérequis

III. Notions incontournables en chimie atmosphérique

IV. Système chimique stratosphérique

V. Système chimique troposphérique

V.1 Principales différences avec la chimie stratosphérique

V.2 L'ozone troposphérique

V.3 Les oxydes d'azote

V.4 Les composés carbonés

V.5 Le radical OH

VI. Conclusions

V. Système chimique troposphérique

V.1 Principales différences avec la chimie stratosphérique

- **milieu mélangé** ⇒ homogénéisation des espèces chimiques à l'échelle mondiale en ~1 an. Forte variabilité.
- **nombreux couplages externes** : océans, biosphère, stratosphère et **activités humaines**
- **forçage moins important par l'irradiation UV** ($\lambda > 300$ nm) ⇒ formation de radicaux libres (O, OH, ...) à partir d'espèces traces, et variabilités géographique et temporelle.
- **phase hétérogène** : rôle important des phases liquide ou solide (nuages, pluies et aérosols)

V. Système chimique troposphérique

V.2 L'ozone troposphérique

Initiation :



Formation de l'ozone :



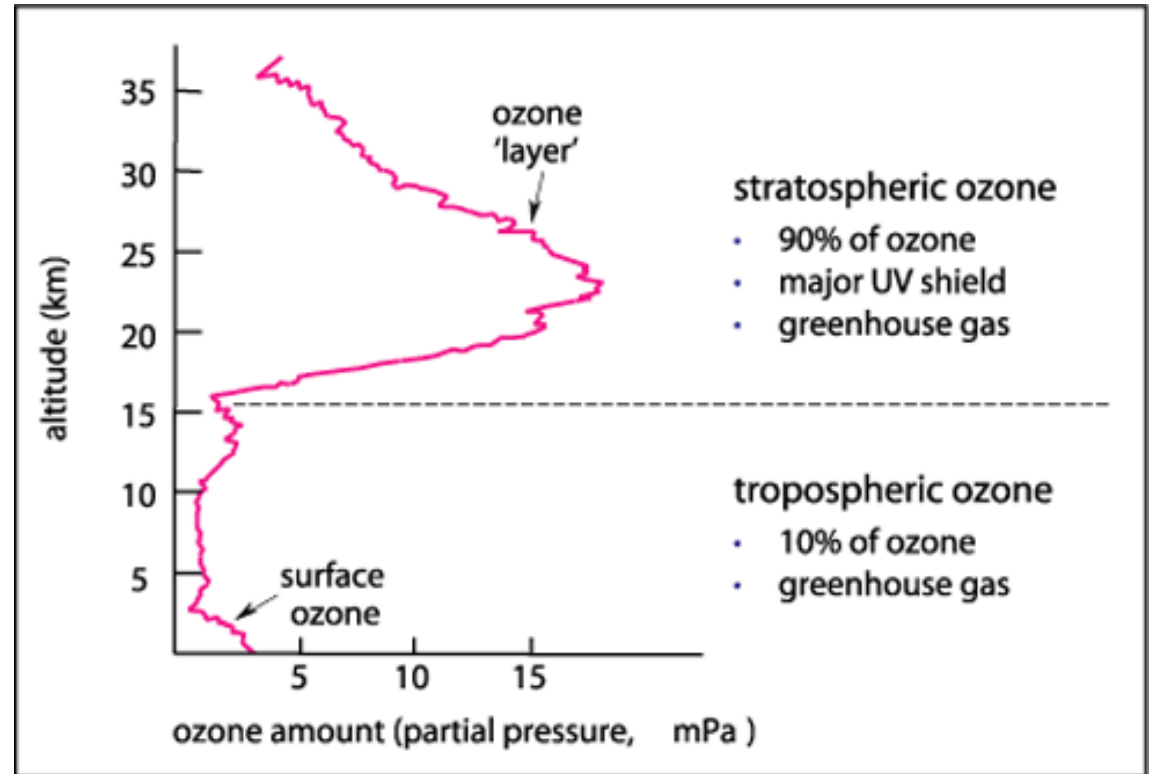
⇒ Formation de l'ozone localisée au voisinage des sources d'oxydes d'azote :

- grands centres urbains
- grandes zones industrielles
- zones avec importantes combustion de biomasse

Destruction :

- photodissociation dans le proche UV
- déposition au sol

Au final : rapports de mélanges (~50 ppbv) beaucoup plus faibles que dans la stratosphère.



V. Système chimique troposphérique

V.3 Les oxydes d'azote

Espèce principale en termes d'abondance :

N₂O (~300 ppb),

Formé à la surface

Peu réactif : $\tau \sim 150$ ans dans la troposphère

⇒ détruit dans la stratosphère (cf. Destruction de l'ozone stratosphérique)

Espèce principale en termes de réactivité :

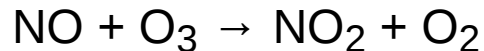
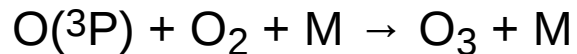
NO_x = NO + NO₂ (10 pptv → 1 ppbv)

Formé par les processus de combustion et l'activité biologique dans les sols

Interconversion rapide :



rappel : O(³P) = niveau fondamental de O



Destruction principale par oxydation



Rq: - OH peu abondant (10^6 - 10^7 cm⁻³ soit ~1 pptv), mais très réactif.

- l'acide nitrique HNO₃ (cf. pluies acides) peut régénérer NO_x par photolyse ou réaction avec OH.

V. Système chimique troposphérique

V.4 Les composés carbonés

- >1500 Tg de carbone sous forme réduite (i.e. pas CO₂) émis par an dans l'atmosphère
- 16 à 20 fois plus d'émission de composés carbonés que de composés azotés ⇒ des réactions plus lentes que pour l'azote doivent être prises en compte.

CH₄

- 1.7 ppmv : le plus abondant après CO₂
- $\tau \sim 5 - 10$ ans
- principale voie de destruction : $\text{CH}_4 + \text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $k = 6.10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
→ élimine ~510 Tg(CH₄) / an à l'échelle globale.

Rq : on observe un gradient nord-sud de l'abondance de CH₄ de l'ordre de 6% lié à la concentration des sources dans l'hémisphère nord.

Hydrocarbures non méthanique (NMHC)

- origine anthropique (voitures...) ou végétale
- concentrations très variables
- détruits par réaction avec OH (variation diurne marquée)

V. Système chimique troposphérique

V.4 Les composés carbonés

CO

Production :

- combustion incomplète des hydrocarbures fossiles et de la biomasse
- oxydation du méthane et des autres hydrocarbures

Destruction :



90 ppbv < abondance du méthane

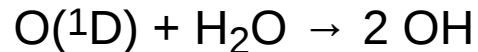
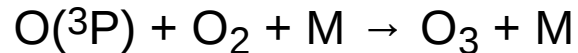
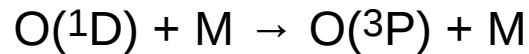
$\tau \sim 2$ mois

Bon traceur à grande échelle des sources d'hydrocarbures

EXERCICE

Rôle très important dans la troposphère : oxydation des composés primaires

Formation :



⇒ Taux de formation de OH de l'ordre de $10^6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$

Destruction :



Rq : mesure de l'abondance de OH très difficile ⇒ on mesure d'autres abondances (idéalement CH₃CCl₃, car sources connues, $\tau > 1$ an donc concentration homogène, et ne réagit qu'avec OH) et on déduit l'abondance moyenne de OH à l'aide d'un modèle physico-chimique de l'atmosphère.

I. Contexte et motivations

II. Prérequis

III. Notions incontournables en chimie atmosphérique

IV. Système chimique stratosphérique

V. Système chimique troposphérique

VI. Conclusions

VI.1 Ce qu'on a vu

VI.2 Ce qu'on n'a pas vu

VI. Conclusion

VI.1 Ce qu'on a vu

Notions incontournables :

- atmosphère = milieu oxydant
- temps de vie d'une espèce
- cycle de vie d'une espèce

Stratosphère :

- stratification permise par le gradient positif de T, lié au cycle de l'ozone
- chimie pilotée par l'influx UV absorbé par les espèces de l'oxygène
- explication de la structure de la "couche d'ozone" et de sa vulnérabilité

Troposphère : ("tropo", du grec "τροπος" = tour, parce que c'est la partie basse de l'atmosphère qui touche le sol, faisant donc le "tour du globe" merci à Léon Teisserenc de Bort pour ce terme plein de sens)

- couche bien mélangée
- système aux couplages complexes
- chimie dominée par l'oxydation par OH
- explication des variations journalières et saisonnières de l'ozone troposphérique

Généralités :

- La dynamique des systèmes étudiés sont globalement dominées par des espèces très peu abondantes, par l'absorption d'UV dans les régions du spectre où elles absorbent peu...
- Grande variabilité naturelle \Rightarrow difficulté à mettre en évidence d'impact de l'action de l'homme.

VI. Conclusion

VI.2 Ce qu'on n'a pas vu

Les autres couches de l'atmosphère : mésosphère, thermosphère, ionosphère...

“L'effet de peau” de la couche d'ozone

La formation et l'évolution des nuages et des précipitations

Le détail des couplages atmosphère-océans, atmosphère-sols, atmosphère-végétation, atmosphère-animaux, atmosphère-glaces...

Le rôle de la chimie hétérogène

...

VII. Références

- “Physique et chimie de l'atmosphère”, Robert Delmas, Gérard Mégie et Vincent-Henri Peuch, 2005, ed. Belin
- “Pollution atmosphérique: des processus à la modélisation”, Bruno Sportisse, 2008, ed. Springer
- “Atmospheric Composition and Vertical Structure”, Thomas W. Schlatter, 2009, article ID: eae31MS
- “TRANSMISSION SPECTRUM OF EARTH AS A TRANSITING EXOPLANET FROM THE ULTRAVIOLET TO THE NEAR-INFRARED”, Bétrémieux et Kaltenegger, ArXiv, 2013
- “Sciences de l'atmosphère : une introduction”, J.-E. Frederick, 2011, ed. De boeck
- “Le méthane et le destin de la Terre : les hydrates de méthanes, rêve ou cauchemard ?”, G. Lambert et al., 2006, EDP Sciences
-

VIII. Liste des notions à maîtriser

- **Chimie, processus physico-chimiques** : réaction photochimique, radical, mécanisme chimique, réactant, réaction élémentaire, réaction globale, énergie d'activation
- **Chimie de l'atmosphère** : temps de vie d'une espèce, espèce réservoir, cycle de vie d'une espèce chimique,

Rôle des phases liquides et solides sur la chimie atmosphérique

0. Objectifs pédagogiques

I. Contexte et motivations

I.1 Les limites du modèle “atmosphère = gaz”

I.2 Enjeux scientifiques et sociétaux

II. Les Aérosols

II.1 Définition et principales caractéristiques

II.2 Processus pilotant l'évolution des aérosols

II.3 Chimie hétérogène impliquant des aérosols

III. Nuages

III.1 Généralités

III.2 Formation d'une goutte

III.3 Noyaux de condensation

III.4 Transfert de masse gaz-goutte

III.5 Pluies acides

III.6 Lessivage

IV. Conclusions

V.1 Ce qu'on a vu

V.2 Ce qu'on n'a pas vu

0. Objectifs pédagogiques

Culture scientifique :

- Connaître les principaux constituants des phases condensées atmosphériques
- Connaître les principaux ordres de grandeurs caractérisant les aérosols et les “hydrosols” : taille typique, temps de résidence, ...
- Connaître les voies de formation et de destruction des aérosols et les “hydrosols”
- Connaître les principaux mécanismes physico-chimiques hétérogènes.

Compétences scientifiques :

- Savoir caractériser une population de particules à l'aide de distributions.
- Savoir calculer une vitesse de sédimentation.
- Savoir prédire le pH d'une goutte de pluie.

I. Contexte et motivations

I.1 Les limites du modèle “atmosphère = gaz”

I.2 Enjeux scientifiques et sociétaux

II. Les aérosols

III. Les nuages

IV. Conclusions

I. Contexte et motivations

I.1 Les limites du modèle "atmosphère = gaz"



- Destruction anormale de la couche d'ozone en présence de nuages polaires

Nuages polaires : témoins des très basses températures stratosphériques

I. Contexte et motivations

I.1 Les limites du modèle "atmosphère = gaz"



- Changements de la composition chimique des eaux de pluies

Conséquences des pluies acides en République Tchèque

I. Contexte et motivations

I.1 Les limites du modèle "atmosphère = gaz"



- Impossible de comprendre les variations d'abondance de la vapeur d'eau sans tenir compte des phases condensées de l'eau atmosphérique

I. Contexte et motivations

I.1 Les limites du modèle "atmosphère = gaz"



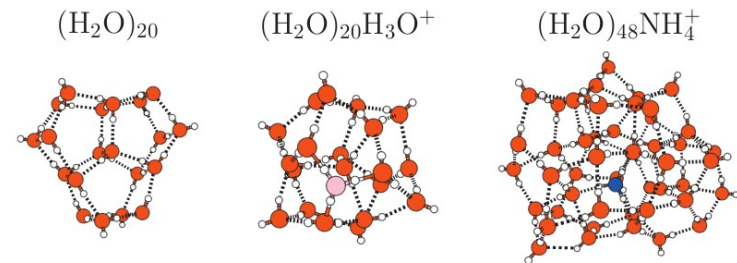
- Impossible de comprendre la formation des nuages sans invoquer les particules solides en suspension dans la troposphère.

I. Contexte et motivations

I.2 Enjeux scientifiques et sociétaux

Questions (très) fondamentales :

- nucléation des gouttelettes d'eau
- interaction gaz-surface
- chimie en phase hétérogène



Calvo et al. 2010 : "Accurate evaporation rates of pure and doped water clusters in vacuum: A statistico-dynamical approach"

Questions "fondamentales appliquées" (aux sciences de l'environnement) :

- impact des aérosols sur la formation des nuages et sur les précipitations
- impact des aérosols sur le changement climatique
- impact des aérosols sur les réseaux chimiques atmosphériques
- ...

Questions sociétales :

- impact sur la santé
- prévision, voire contrôle (Geo-engineering ?), des événements atmosphériques catastrophiques (ex: protection des récoltes contre les orages de grêle)
- pluies acides
- ...

I. Contexte et motivations

II. Les aérosols

II.1 Définition et principales caractéristiques

II.2 Processus pilotant l'évolution des aérosols

II.3 Chimie hétérogène impliquant des aérosols

III. Les nuages

IV. Conclusions

II.1 Définition et principales caractéristiques

Définition : particules liquides ou solides en suspension dans l'air, autre que les particules d'eau. (On exclut donc les cristaux de glace, gouttes de nuage ou de pluie).

Aérosols primaires (emissions directe) : éruption volcanique, embruns, poussière desertique, ...

Aérosols secondaires (formation indirecte) : nucléation, condensation, chimie hétérogène/aqueuse

II. Les aérosols

II.1 Définition et principales caractéristiques

Type	Total [Tg/an] variation des estimations	Nord	Sud
Sel de mer	3344 [1000, 6000]	43,00%	57,00%
dont partie < 1µm	54 [18, 100]		
dont partie [1,16] µm	3290 [1000, 6000]		
Aérosols minéral ("sable")	2150 [1000, 3000]	84,00%	16,00%
dont partie < 1µm	110		
dont partie [1,2] µm	290		
dont partie [2,20] µm	1750		
Aérosols organiques			
dont feux de biomasse	54 [45, 80]	50,00%	50,00%
dont combustion fossile	28 [10, 30]	98,00%	2,00%
dont biogénique	56 [0,90]	98,00%	2,00%
Carbone élémentaire	12,3		
dont feux de biomasse	5,7 [5,9]	50,00%	50,00%
dont combustion fossile	6,6 [6,8]	98,00%	2,00%
Poussières industrielles	100 [40, 130]		

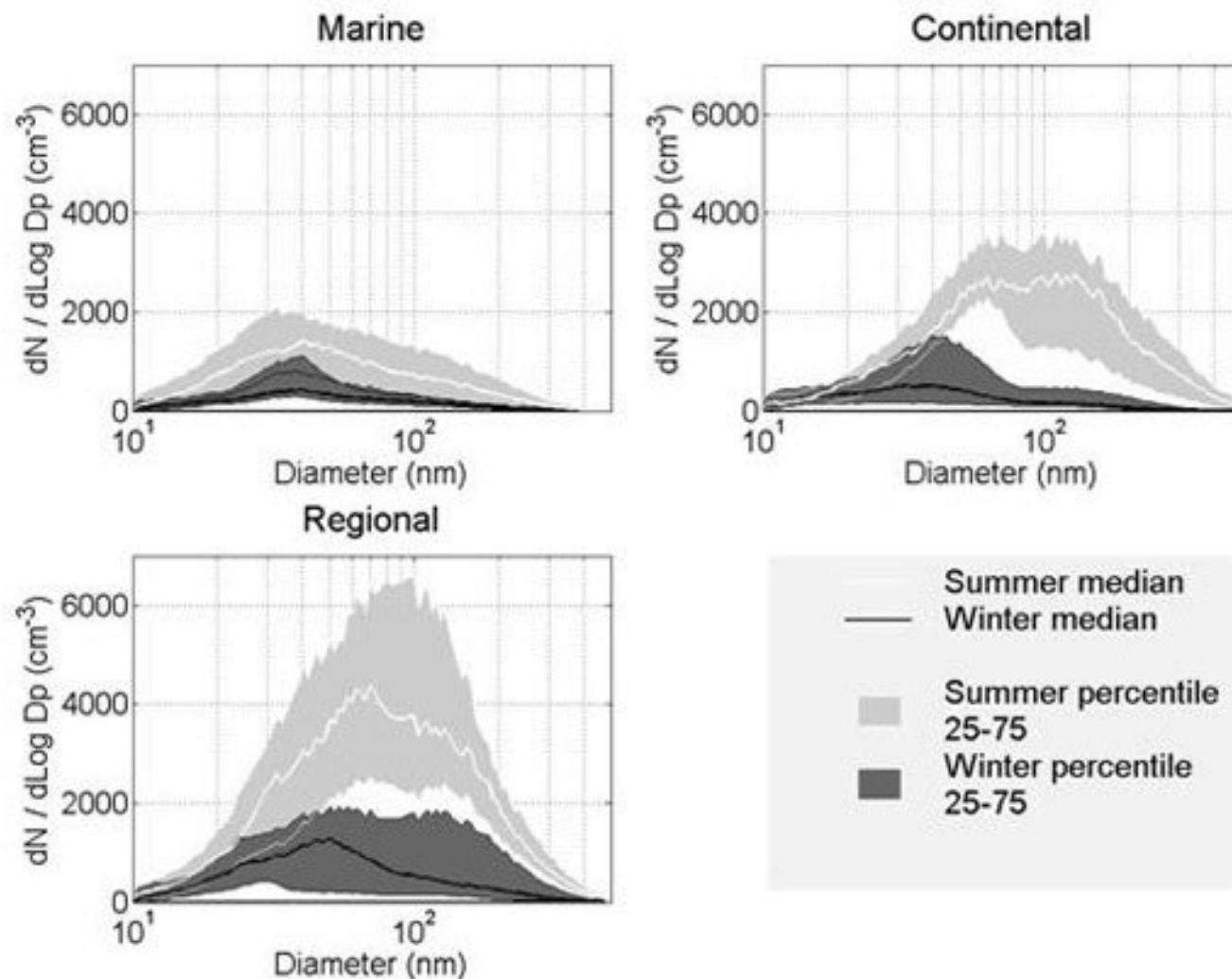
Source : Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2001. IPCC Third assessment report.

II. Les aérosols

II.1 Définition et principales caractéristiques

Distribution de tailles :

- Large et variable dans l'espace et le temps, entre qq nm et $\sim 10 \mu\text{m}$
- Variations également avec l'origine des masses d'air apportant les particules.
- Ici : mesures de nuit au Puits de Dôme pour divers saisons et origines des masses d'air avant échantillonnage.



<http://wwwobs.univ-bpclermont.fr/atmos/fr/recherches/pollution.php>

II. Les aérosols

II.1 Définition et principales caractéristiques

Compositions chimiques des aérosols :

Classification classique mais artificielle :

- Aérosols organiques (contiennent du carbone)
- Aérosols inorganiques

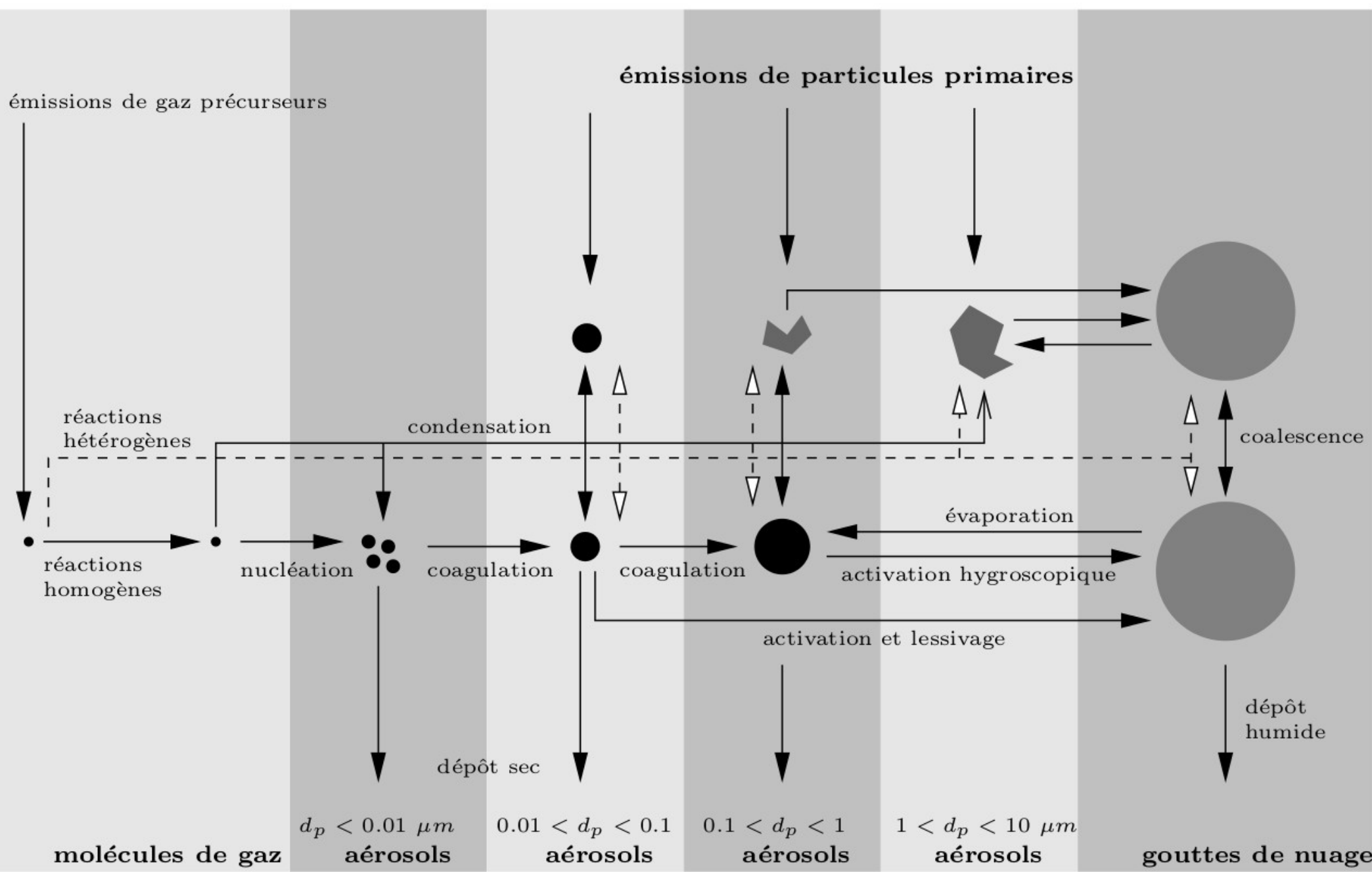
En pratique : mélanges complexes d'espèces organiques et inorganiques, de suies ("carbone élémentaire") et éventuellement d'eau liquide...

Espèce	Colonne [mg / m ²]
Sels de mer	7.0
Minéral	36.1
Sulfate	6.8
Nitrate	1.3
Feux de biomasse (suie)	3.9
Partie organique	4.5

"World survey of climatology: future climates of the world", M. Andreae, 1995

II. Les aérosols

II.2 Processus pilotant l'évolution des aérosols



II.2 Processus pilotant l'évolution des aérosols

Temps de résidence des aérosols :

- dépôt sec
- lessivage par la pluie
- processus dépendants de façon non-linéaire de la taille des particules.

Temps de résidence τ bien approximé par la formule empirique de Jaenicke :

$$1/\tau(d_p) = (d_p/d_{\max})^2 / \tau_0 + (d_{\max}/d_p)^2 / \tau_0 + 1/\tau_{\text{wet}}$$

avec :

d_p = diamètre de la particule

$d_{\max} = 0.6 \mu\text{m}$

$\tau_0 = 1.28 \times 10^8 \text{ s}$

τ_{wet} = temps de résidence associé au processus de lessivage humide.

→ dépend de l'altitude :

- basse troposphère : ~1 jour
- troposphère : ~10 jours
- basse stratosphère : ~100 jours

⇒ temps de résidence troposphérique typique ~10 jours

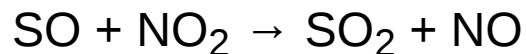
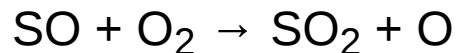
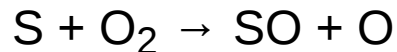
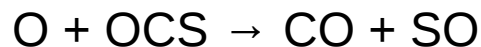
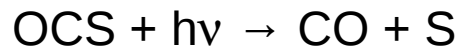
II.2 Processus pilotant l'évolution des aérosols

Couche de Junge : formation “bottom-up” de particules solides stratosphériques

Malgré le temps de résidence troposphérique court (~10 jours \ll ~5-10 ans pour la diffusion tropo \rightarrow strato), une couche d'aérosols de sulfate est observée dans la basse stratosphère. On l'appelle couche de Junge (découverte par Junge dans les années 60)

\Rightarrow formation in-situ à partir du principal réservoir de SO_2 : le carbonyle sulfide (OCS)

Processus :



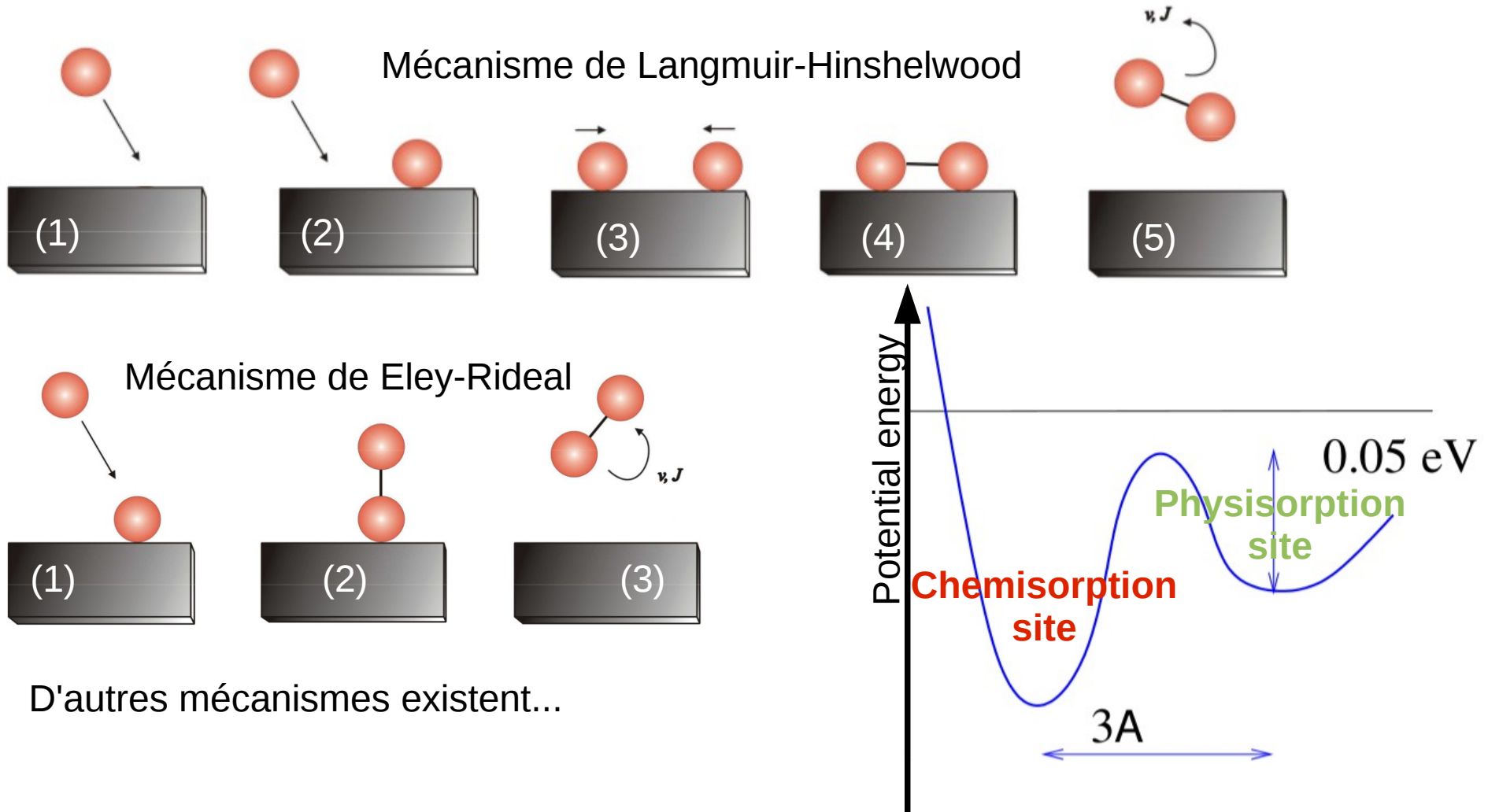
Absence de précipitation dans la stratosphère \Rightarrow grande stabilité des aérosols sulfatés stratosphériques.

Possibilité d'injection directe de SO_2 lors d'éruptions volcaniques catastrophiques

II. Les aérosols

II.3 Chimie hétérogène impliquant des aérosols

Processus typiques de catalyse hétérogène en surface :

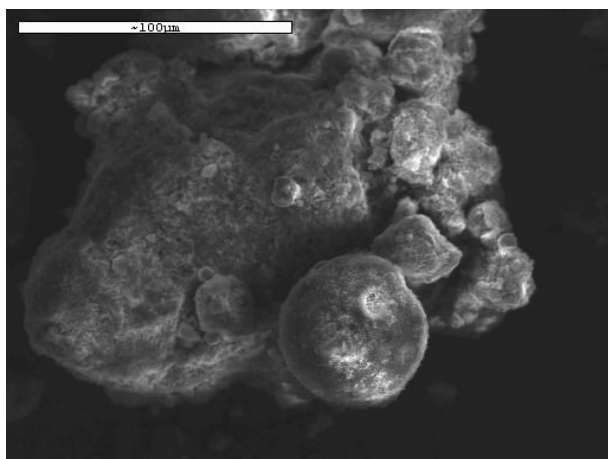


D'autres mécanismes existent...

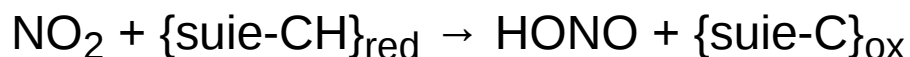
II. Les aérosols

II.3 Chimie hétérogène impliquant des aérosols

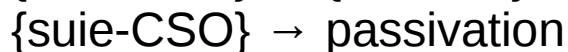
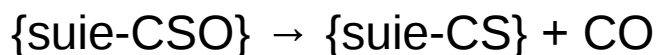
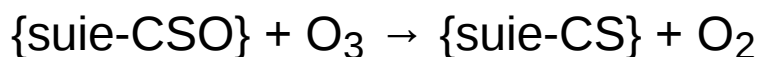
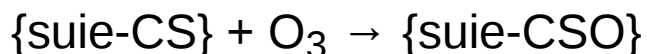
Exemple de réactivité hétérogène sur les suies :



Rôle important dans la formation de NO et HONO :

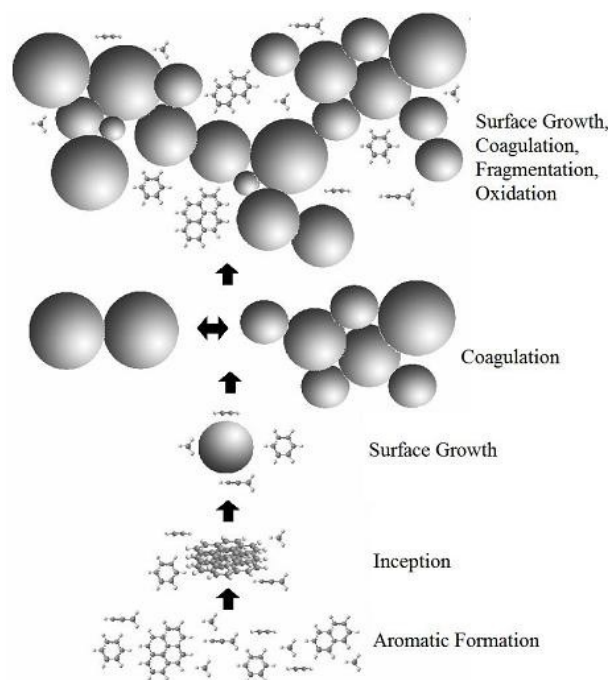


Rôle possible dans la destruction de l'ozone, via l'oxydation de composés de surface (CS) adsorbés sur des particules de suie :



N.B. : Les suies sont consommées dans ce mécanisme
 ⇒ pas une catalyse au sens strict.

D'autres mécanismes importants sont connus impliquant des aérosols minéraux ou des aérosols marins



I. Contexte et motivations

II. Les aérosols

III. Les nuages

III.1 Généralités

III.2 Formation d'une goutte d'eau pure

III.3 Noyaux de condensation

III.4 Transfert de masse du gaz vers les gouttes

III.5 Pluies acides

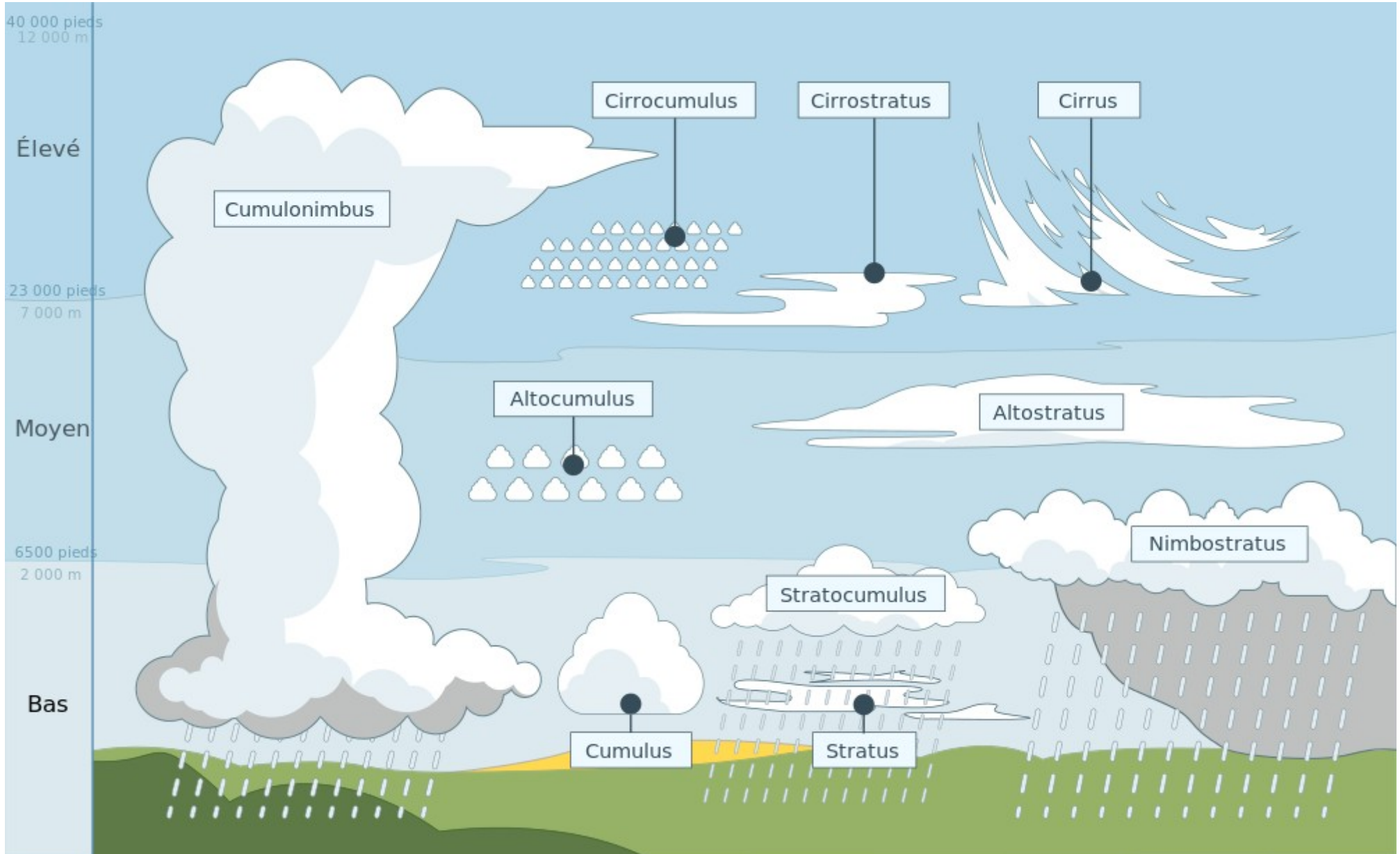
III.6 Lessivage

IV. Conclusions

III. Les nuages

III.1 Généralités

http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/a/a4/Cloud_types_fr.svg/1000px-Cloud_types_fr.svg.png



III. Les nuages

III.1 Généralités

Type de nuage	Densité des gouttes [cm ⁻³]	Contenu en eau liquide [g cm ⁻³]
Stratus	100-500	0.1-0.3
Nimbostratus	300	0.5
Altostratus	50-500	0.05-0.2
Cumulus	100	0.5
Cumulonimbus	70	1-2
Moyenne	-	0.3

Propriété	Temps caractéristique
Vie d'un cumulus	heure
Lessivage d'une espèce soluble	semaine
Vie d'un noyau de condensation	semaine
Temps de résidence de l'eau	deux semaines

III.2 Formation d'une goutte d'eau pure

1^{er} principe de la thermodynamique pour une goutte sphérique d'eau pure, en tenant compte de la tension de surface :

$$\Delta G = n (\mu_l - \mu_v) + 4\pi\sigma r^2 = A r^3 \ln(P^{\text{sat}} / P) + 4\pi\sigma r^2$$

ΔG : variation d'énergie libre ($G = U + PV - TS$)

μ_l : potentiel chimique de l'eau liquide

μ_v : potentiel chimique de l'eau gazeuse

σ : tension de surface de l'interface eau liquide/air ($=7.2 \times 10^{-4} \text{ N cm}^{-1}$)

P : pression partielle de l'eau

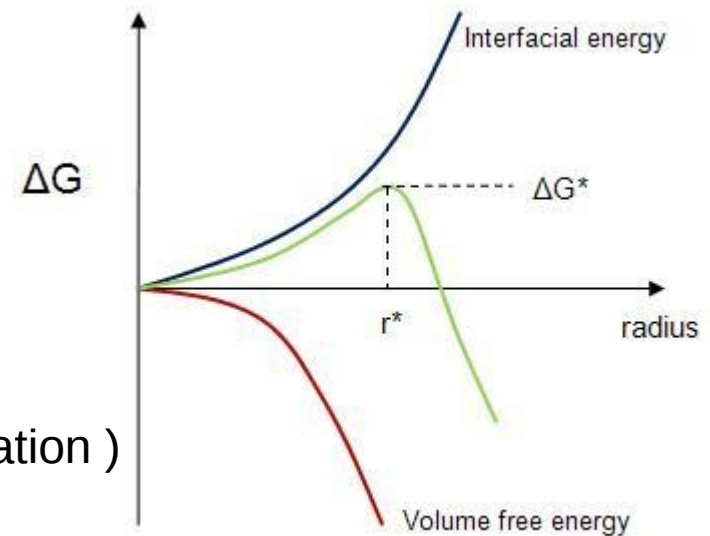
P^{sat} : pression de vapeur saturante de l'eau

⇒ Existence d'un rayon critique r^* :

$r < r^*$: évolution spontanée = évaporation

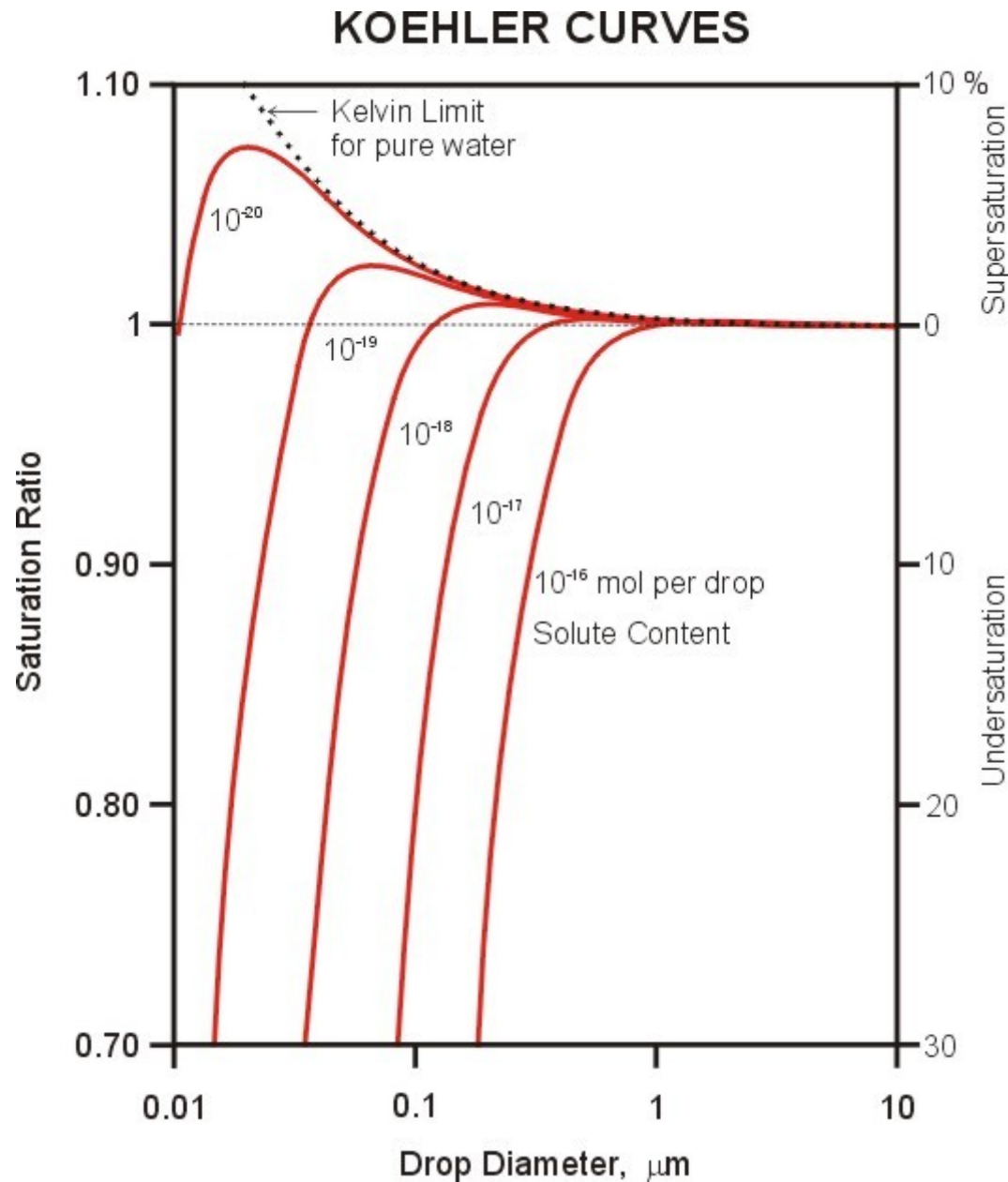
$r > r^*$: évolution spontanée = croissance

($r^* \sim 100 \text{ nm}$, dépend de la température et de la sursaturation)



III. Les nuages

III.3 Noyaux de condensation



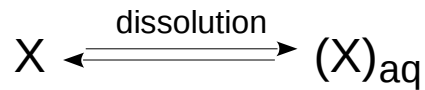
En présence d'aérosols :

- Si $r_{\text{aérosol}} > r^*$ l'eau peut condenser autour de la particule

- Pour un aérosol avec $r_{\text{aérosol}} < r^*$ contenant de l'eau, l'eau n'est pas pure : dissolution d'une partie de l'aérosol \Rightarrow diminution de la pression de vapeur saturante effective (loi de Raoult)

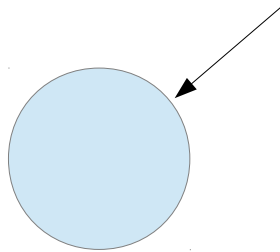
Ex : pour une quantité d'eau dans l'air correspondant à un rapport de saturation $P / P^{\text{sat}} = 1.05$, une goutte contenant plus de 10^{-19} mol de soluté peut croître.

III.4 Transfert de masse du gaz vers les gouttes

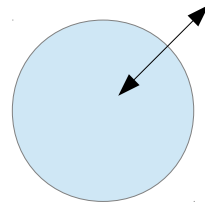


$H_X = [(X)_{\text{aq}}] / p_X$: constante de Henry ($\text{mol l}^{-1} \text{atm}^{-1}$)

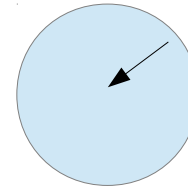
Liée à la chaleur de dissolution ΔH par : $H(T) = H(298\text{K}) \exp(\Delta H / R(1/298 - 1/T))$



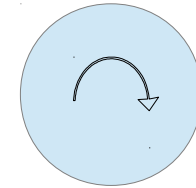
Diffusion gazeuse



Transfert interfacial



Diffusion aqueuse



Chimie aqueuse

$$\begin{cases} \frac{dc_g}{dt} = \chi_g - L k_{mt} (c_g - c_a / (H RT)) \\ \frac{dc_a}{dt} = \chi_a + k_{mt} (c_g - c_a / (H RT)) \end{cases}$$

⇒ Doit être couplé aux équations de la cinétique en phase gazeuse

k_{mt} : taux de transfert de masse

$$(k_{mt})^{-1} = (k_{d-g})^{-1} + (k_{t-i})^{-1} + (k_{d-a})^{-1} + (k_{c-a})^{-1}$$

$$k_{d-g} = 3 D_g / a^2$$

$$k_{t-i} = 3 \bar{v} \alpha / (4a)$$

etc...

a : rayon de la goutte

α : efficacité de dissolution

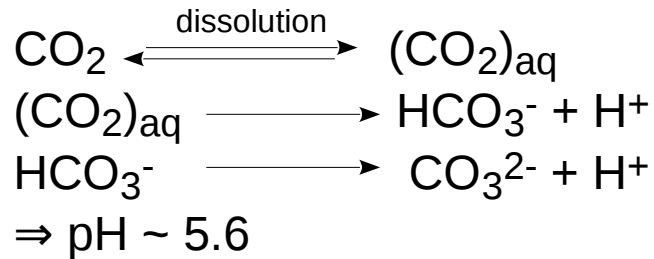
\bar{v} : vitesse thermique du gaz

D_g : coefficient de diffusion

III. Les nuages

III.5 Pluies acides

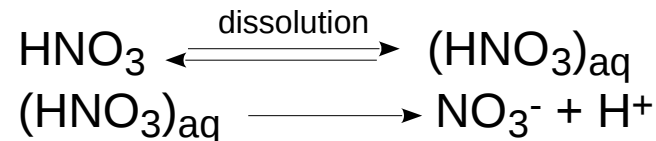
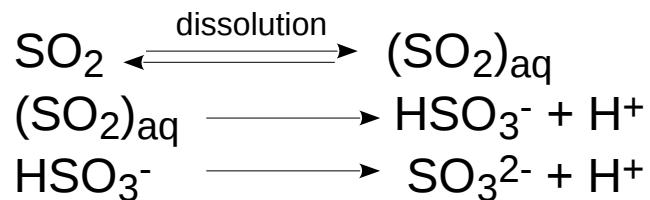
pH naturel des gouttes de pluie : piloté par la dissolution du CO₂



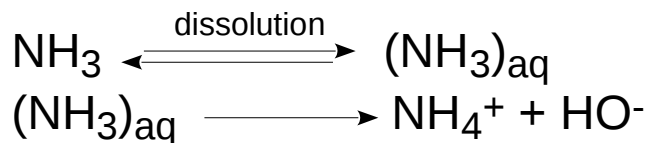
$$\begin{aligned} H_{\text{CO}_2} &= 3.4 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1} \\ K_{\text{a1}} &= 4.5 \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1} \\ K_{\text{a2}} &= 4.7 \times 10^{-11} \text{ mol l}^{-1} \end{aligned}$$

Exercice : retrouver cette valeur du pH

Acidification du pH en milieu pollué notamment par les sulfates et les nitrates :



Neutralisation par des bases : notamment l'ammoniac (agriculture)



III. Les nuages

III.5 Pluies acides

Quantité élémentaire en mg l⁻¹

Ion	Site non acide ^a	Site acide ^b
Ca ²⁺	1.21	0.2
K ⁺	0.1	0.19
Mg ²⁺	0.07	0.05
NH ₄ ⁺	0.2	0.26
Na ⁺	0.29	0.26
Cl ⁻	1.00	0.45
NO ₃ ⁻	0.33	0.34
SO ₄ ²⁻	0.42	0.46
pH	6.19	4.65

a : Virolahti, Finlande

b : Campisabalos, Espagne

$$\frac{dc_g}{dt} = -\Lambda c_g$$

Λ = coefficient de lessivage, dépend de :

- distribution en taille des gouttes de pluie
- intensité de la pluie
- solubilité de l'espèce (si gaz) ou distribution de taille (si aérosols)

⇒ problème en général non-linéaire, résolu numériquement (modélisation)

I. Contexte et motivations

II. Les aérosols

III. Les nuages

IV. Conclusions

IV.1 Ce qu'on a vu

IV.2 Ce qu'on n'a pas vu

IV. Conclusion

IV.1 Ce qu'on a vu

Les phases condensées atmosphériques :

Aérosols :

- nature
- distribution de taille
- compositions
- origines
- temps de résidence

Nuages :

- diversité
- formation : couplée aux aérosols

Impact sur les propriétés et l'évolution de l'atmosphère :

- couche de Junge
- destruction catalytique de la couche d'ozone
- lessivage
- pluies acides

Processus physico-chimique hétérogènes :

Mécanismes chimiques types :

- Langmuir-Hinshelwood
- Eley-Rideal

Formation / évolution des particules :

- nucléation
- croissance

IV. Conclusion

IV.2 Ce qu'on n'a pas vu

chimie hétérogène = développements récents et actuels

- mécanismes chimiques à l'échelle moléculaire
- comportement des agrégats moléculaires
- rôle dans les réseaux chimiques atmosphérique
- stratégies de modélisation
- ...



V. Références

- <http://wwwobs.univ-bpclermont.fr/atmos/fr/recherches/pollution.php>
- “Physique et chimie de l'atmosphère”, Robert Delmas, Gérard Mégie et Vincent-Henri Peuch, 2005, ed. Belin
- “Pollution atmosphérique: des processus à la modélisation”, Bruno Sportisse, 2008, ed. Springer
- <http://ecosociosystemes.fr/aerosols.html>
- <http://www.ems.psu.edu/~lno/Meteo437/Figures437.html>