

LE POTENTIEL DE RECHAUFFEMENT GLOBAL D'HYDROHALOCARBURES

C. Clerbaux^{1*}, R Colin¹ et P.C. Simon²

¹ Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire, Université Libre de Bruxelles,
50 Av F.D. Roosevelt, B-1050 Bruxelles

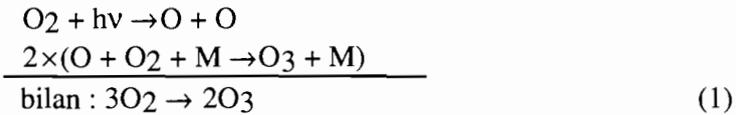
² Institut d'Aéronomie Spatiale de Belgique, 3 Av Circulaire, B-1180 Bruxelles

* Adresse actuelle: Servive d'Aéronomie CNRS, Université de Paris, VI-Jussieu, Paris, France

1. INTRODUCTION

1.1. Les chlorofluorocarbures et l'ozone stratosphérique.

La première théorie de la formation et de la destruction photochimique de l'ozone fut formulée en 1931 par Chapman [1]. L'ozone est produit à partir de la photodissociation de l'oxygène moléculaire par le rayonnement ultraviolet solaire, à des longueurs d'onde inférieures à 242 nm.



Il est détruit par photodissociation ($\lambda < 310 \text{ nm}$)



et par recombinaison avec l'oxygène atomique



D'autres réactions aéronomiques, découvertes par la suite, sont venues compléter cette théorie simple. Bates and Nicolet [2] ont découvert le rôle de la vapeur d'eau et des composés hydrogénés. Ensuite, les effets des oxydes d'azote et des chlores ont été mis en évidence respectivement

par Crutzen [3] et Molina et Rowland [4]. En effet, l'ozone peut être détruit par les cycles catalytiques suivants



où X est un radical qui peut être H, OH, NO, Cl ou Br. Ces radicaux proviennent de réactions d'oxydation ou de photodissociation de gaz sources émis à la surface terrestre, et transportés dans la stratosphère par la circulation atmosphérique. Ces gaz sources sont principalement H₂O, CH₄, H₂, N₂O et les halocarbures.

En 1985, Farman et al. [5] font état de la destruction importante de l'ozone observée à chaque printemps austral au-dessus du continent Antarctique. En se basant sur les mesures de densité d'ozone effectuées durant 25 ans depuis la station britannique située à Halley Bay (77°S de latitude), Farman constate que la diminution d'O₃ observée dans les semaines qui suivent le retour du soleil s'amplifie au cours du temps. Cette tendance, visible depuis les années 1970, se renforce dans les années 1980 et atteint 30% de diminution en 1984, par rapport à la moyenne des densités mesurées au cours des mois d'octobre.

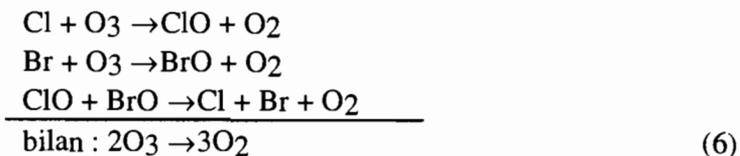
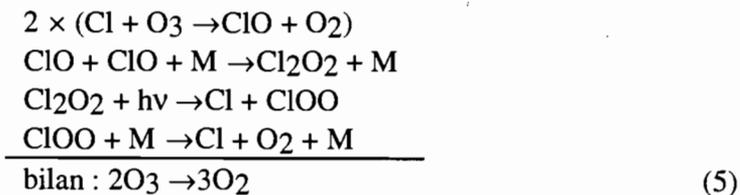
Depuis, la colonne totale d'ozone continue de s'amoinrir, à chaque printemps polaire, au-dessus du pôle sud et des augmentations significatives du flux ultraviolet solaire atteignant la surface terrestre ont été observées [6]. En 1992, le trou s'étendait sur la plus grande surface jamais mesurée et la perte d'ozone atteignait des valeurs proches de 80% [7]. De plus, les mesures intensives entreprises en de nombreux points du globe ont mis en évidence des diminutions d'ozone dans la basse stratosphère, pour les hautes et moyennes latitudes dans les deux hémisphères [8,9].

Depuis la découverte du trou d'ozone Antarctique, la communauté scientifique a cherché à expliquer les raisons de cette destruction massive. Parmi les radicaux qui induisent les réactions catalytiques qui détruisent l'ozone, seuls Cl et Br proviennent en majorité de sources anthropiques. Les composés chlorés d'origine naturelle (CH₃Cl, HCl...) sont détruits dans la troposphère et sont éliminés par les précipitations. Les seuls composés qui aient un temps de vie suffisamment long pour être détruits par photodissociation solaire au niveau de la stratosphère, et former les atomes de Cl et Br, sont les chlorofluorocarbures (CFC) et les halons (bromures).

Les CFC, composés saturés entièrement halogénés connus sous le nom commercial de *fréons*, ont été introduits en grandes quantités à partir des années 1930. Leurs propriétés chimiques et physiques, qui allient les avantages de grande stabilité, non toxicité, non corrosivité et ininflammabilité, en font des produits de choix pour de nombreuses applications industrielles. Ils sont utilisés notamment dans le domaine de la réfrigération et du conditionnement d'air (domestique et automobile), dans le domaine de l'isolation (gonflage des mousses en polyuréthane et polystyrène), comme solvants, comme gaz propulseurs dans les aérosols, et comme agents nettoyants de métaux et de circuits électroniques. Les halons sont principalement utilisés comme extincteurs à incendie.

Ces composés stables sont détruits par photodissociation dans la stratosphère et libèrent les radicaux Cl susceptibles de déclencher les réactions catalytiques qui détruisent l'ozone (voir réaction 4).

Ces réactions ne suffisent cependant pas à expliquer la destruction massive observée au-dessus du continent Antarctique, car la concentration en atomes O est faible dans la stratosphère polaire. Les conditions météorologiques particulières qui sévissent à l'intérieur du vortex polaire durant l'hiver génèrent des nuages stratosphériques, à la surface desquels une série de processus hétérogènes transforment les réservoirs de chlore (HCl, ClONO₂) en chlores actifs (Cl₂, HOCl, ClNO₂) [6]. Quand le soleil éclaire à nouveau ces régions, ces molécules sont photodissociées et engendrent des concentrations élevées de ClO. Les principaux cycles catalytiques qui permettent d'expliquer la destruction d'ozone, durant le printemps austral, dans la basse stratosphère à l'intérieur du vortex polaire Antarctique sont [10] :



Des mesures directes de la concentration de ClO à l'intérieur et autour du vortex polaire ont permis de démontrer que les composés chlorés sont bien à l'origine du trou d'ozone observé.

En utilisant l'ensemble de ces réactions chimiques et les taux d'émission actuels de CFC, les modèles atmosphériques représentent correctement les diminutions d'ozone observées. La notion de Potentiel d'Appauvrissement de la couche d'Ozone¹ a été introduite afin de comparer les effets sur l'ozone des différents CFC. Les modèles permettent de prévoir les perturbations futures de cette couche, à partir de taux d'émission estimés de CFC. Ils montrent que même si les émissions sont stabilisées aux taux actuels, l'amplitude de la diminution continue à augmenter étant donné les longs temps de vie de ces constituants dans l'atmosphère.

1.2. Le Protocole de Montréal

L'unanimité des scientifiques à désigner les CFC comme les principaux responsables de la destruction de l'ozone stratosphérique a conduit la communauté internationale à prendre des décisions sans précédents, visant à éliminer complètement la production et l'utilisation de CFC. Le Protocole de Montréal, signé en 1987, est entré en action le 1 janvier 1989. Sous l'égide du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (UNEP), les 17 pays adhérents à ce protocole se sont engagés à limiter leurs consommations des CFC et des halons. Cette convention accorde un délai supplémentaire de 10 ans aux pays en voie de développement pour respecter les engagements à tenir.

Les réunions subséquentes des parties, qui se sont déroulées à Copenhague (1992) et à Vienne (1995) ont permis d'avancer les échéances d'élimination. Selon le dernier ajustement au Protocole de Montréal, les productions des CFC et des halons devraient être complètement arrêtées depuis les 1er janvier 1996 et 1994 respectivement. Étant donné ces échéances, les industries se sont mobilisées pour développer des technologies alternatives, intensifier les recyclages et trouver des substituts aux substances contrôlées par le Protocole de Montréal.

¹ Ozone Depleting Potential (ODP) : Rapport entre l'ozone détruit suite à l'émission de 1 kg de gaz et l'ozone détruit suite à l'émission de 1 kg de CFC-11.

1.3. Les hydrohalocarbures

Les substituts choisis pour remplacer les chlorofluorocarbures dans les nombreuses applications industrielles doivent satisfaire à plusieurs exigences. Leurs propriétés physiques, chimiques et thermodynamiques doivent être compatibles avec les domaines d'application visés et donc semblables à celles des CFC. Leur synthèse doit être aisée et les coûts de production acceptables. Les effets sur l'environnement doivent être analysés, et les critères de faible toxicité respectés.

Parmi ces substituts, les composés saturés partiellement hydrogénés ou hydrohalocarbures (HCFCs et HFCs) ont des propriétés similaires à celles des CFC mais la présence d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène assure leur destruction rapide, par réaction avec les radicaux hydroxyls (OH) présents dans la troposphère. Cette oxydation conduit à des produits de dégradation comme CF_3CFO et CF_3CClO , qui sont éliminés par déposition humide (pluie).

Les temps de vie des hydrohalocarbures dans l'atmosphère s'échelonnent de 1 à 35 ans, selon leur réactivité avec le radical OH. Ils sont de loin inférieurs à ceux des CFC, ce qui confère aux substituts un moindre potentiel de destruction de l'ozone. En particulier, les HFC, qui ne contiennent pas de Cl, ont un potentiel de destruction nul.

Si la substitution des CFC par les HCFC et HFC représente un remède à la destruction de la couche d'ozone stratosphérique, il subsiste néanmoins un autre problème, lié à la propriété que possède ces trois catégories de molécules : celle d'absorber le rayonnement IR émis par la terre.

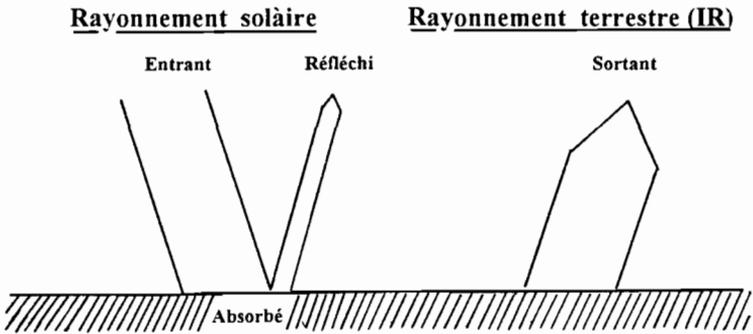
2. L'AUGMENTATION DU RECHAUFFEMENT ATMOSPHERIQUE

2.1. Equilibres radiatifs

Les conditions d'équilibre radiatif qui ont permis l'émergence de la vie sur la terre sont liées à la présence de certains constituants minoritaires de l'atmosphère : la vapeur d'eau (H_2O), le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4) et l'ozone (O_3). Ces gaz, qui contribuent à augmenter la température de surface de la terre, sont dits à *effet de serre*. Ce terme est utilisé pour désigner les gaz qui absorbent dans l'infrarouge et sont essentiellement transparents à la radiation visible et proche UV du soleil, par analogie aux vitres d'une serre. Il est peu approprié à la description de

EFFET SERRE

SANS Atmosphère



AVEC Atmosphère

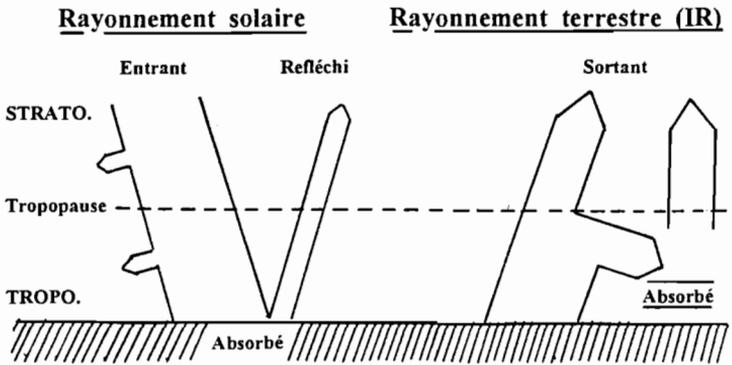


Fig.1 : Effet serre.

phénomènes purement radiatifs qui se produisent dans l'atmosphère car les processus qui contribuent à l'échauffement d'une serre sont surtout de nature convective, liés à son contenu en air. Cependant, comme cette appellation est employée couramment, nous continuerons à l'utiliser.

Les différents processus radiatifs qui régissent l'équilibre thermodynamique du système terre-atmosphère et déterminent la température de la surface terrestre sont représentées dans la Figure 1.

La terre est chauffée par le flux solaire avec une puissance lumineuse de l'ordre de 340 W/m^2 . Les nuages, les particules en suspension dans l'atmosphère et la surface terrestre réfléchissent un peu moins d'un tiers, le reste est absorbé par la terre et l'atmosphère. La chaleur emmagasinée est d'une part dissipée par conduction et par évaporation sous forme de chaleur latente, et d'autre part réémise sous forme de flux infrarouge permettant de conserver l'équilibre thermique. En faisant l'hypothèse d'une atmosphère parfaitement transparente au rayonnement infrarouge, la température d'équilibre de ce système peut être obtenue en égalant la valeur moyenne du flux solaire reçu par la terre et le flux infrarouge réémit (240 W/m^2)

$$S_0(1 - \alpha)/4 = \sigma T_e^4 \quad (7)$$

où σ est la constante de Stefan-Boltzmann, S_0 la constante de flux solaire, α l'albédo et où le facteur 4 permet de tenir compte de la géométrie sphérique de la terre. T_e est la température d'équilibre du système (moyenne annuelle sur l'ensemble du globe) et vaut -18°C (255 K).

Or, la température moyenne de la surface terrestre est de l'ordre de 15°C (288 K) et l'émission d'un corps noir en équilibre à cette température est de 390 W/m^2 . Les nuages et les constituants atmosphériques minoritaires, qui absorbent dans l'infrarouge et piègent 150 W/m^2 , produisent un réchauffement moyen des basses couches et permettent d'expliquer cette différence de 33° .

2.2. Contributions anthropiques

Les émissions liées aux activités humaines sont susceptibles d'élever la température globale et d'engendrer des modifications climatiques. Les

concentrations de CO₂, CH₄, N₂O et de CFC, qui augmentent continuellement, modifient l'équilibre thermique en amplifiant le processus d'échauffement atmosphérique naturel.

La contribution d'un gaz à l'augmentation de l'effet de serre dépend de la région spectrale dans laquelle il absorbe et avec quelle intensité, de sa concentration, et des autres gaz qui pourraient absorber dans la même région. Les taux d'absorption par l'atmosphère des flux radiatifs UV et IR varient fortement selon la région spectrale considérée.

Les contributions dues à la vapeur d'eau couvrent l'essentiel de la région spectrale IR. H₂O absorbe fortement entre 1600 et 3500 cm⁻¹, en effectuant des transitions entre différents états vibrationnels, et dans la gamme de nombres d'onde inférieurs à 650 cm⁻¹, ce qui correspond à des transitions rotationnelles. Le CO₂ vient en second rang, avec notamment une contribution importante vers 660 cm⁻¹. Les concentrations atmosphériques élevées de ces deux constituants conduisent à des zones d'absorption quasi saturées. Tout accroissement de l'absorption dû à une augmentation de concentration de ces gaz est limitée aux ailes des raies spectrales, la région centrale étant déjà saturée. En conséquence, le forçage radiatif (voir la définition plus bas) associé à la vapeur d'eau et au CO₂ augmente de manière logarithmique avec la concentration. L'ozone, le méthane et l'oxyde nitreux ont des concentrations atmosphériques moindres et leurs bandes d'absorption recouvrent partiellement celles des autres gaz. Leur effet augmente approximativement comme le carré de leur concentration. La majeure partie du flux infrarouge réémit par la terre s'échappe par une fenêtre de nombre d'onde dans laquelle très peu de ces gaz ont des bandes d'absorption, et qui s'étend de 700 à 1500 cm⁻¹. Les CFC, HCFC et HFC ont précisément des fréquences de vibration situées dans cette *fenêtre atmosphérique*. Leurs faibles concentrations atmosphériques sont telles qu'aucun effet de saturation n'est observable sur les raies spectrales. Leur effet augmente donc linéairement avec leur concentration. Une molécule de CFC est dès lors beaucoup plus efficace (~10000×) pour piéger la radiation qu'une molécule de CO₂.

Les activités humaines ne contribuent pas directement à modifier la concentration de vapeur d'eau. Bien que le dioxyde de carbone soit émis en quantités nettement supérieures par rapport aux autres gaz à effet de serre, sa contribution totale à l'amplification du processus de réchauffement atmosphérique [21] n'est pas beaucoup plus importante (55%) que celle de tous les autres gaz réunis. La contribution des CFC vient en seconde place

Tableau I : Hydrohalocarbures étudiés

Nom commercial(a)	Formule chimique	Nom	T _{eb} (°C)	Provenance	Pureté (% vol.)
HCFC-22	CHClF ₂	Chlorodifluoromethane	-41	Solvay ^b	99,99
HCFC-123	CHCl ₂ -CF ₃	1,1-Dichloro-2,2,2-trifluoroethane	28	Solvay	99,99
HCFC-124	CHClF-CF ₃	2-Chloro-1,1,2-tetrafluoroethane	-11	Du Pont ^c	99,03
HCFC-141b	CH ₃ -CCl ₂ F	1,1-Dichloro-1-fluoroethane	32	Solvay	99,996
HCFC-142b	CH ₃ -CClF ₂	1-Chloro-1,1-difluoroethane	-9	Solvay	99,99
HCFC-225ca	CHCl ₂ -CF ₂ -CF ₃	1,1-Dichloro-2,2,3,3,3-pentafluoropropane	51	AGC ^d	99,990
HCFC-225cb	CClF ₂ -CF ₂ -CHClF	1,3-Dichloro-1,1,2,2,3-pentafluoropropane	56	AGC	99,995
HFC-125	CHF ₂ -CF ₃	Pentafluoroethane	-49	Du Pont	99,45
HFC-134a	CH ₂ F-CF ₃	1,1,1,2-Tetrafluoroethane	-26	Solvay	99,98
HFC-152a	CH ₃ -CHF ₂	1,1-Difluoroethane	-24	Du Pont	99,998
HFC-143	CH ₂ F-CHF ₂	1,1,2-Trifluoroethane	5	Solvay	98,7
HFC-365mfc	CF ₃ -CH ₂ -CF ₂ -CH ₃	1,1,1,3,3-Pentafluorobutane	-	Solvay	99

^a Les noms commerciaux des différents CFC ont été introduits par Du Pont de Nemours. Pour retrouver la formule chimique d'un composé, on ajoute 90 et le nombre résultant donne respectivement le nombre d'atome de C, de H et de F. Les atomes restant sont des Cl. Les lettres spécifient l'isomère de constitution concerné.

^b Solvay S.A. (Belgique)

^c E.I. Du Pont de Nemours and Company (USA)

^d Asahi Glass Company, Ltd. (Japon)

(17%), juste derrière celle du CO₂, malgré le fait que les émissions des autres gaz soient de plusieurs ordres de grandeur plus importantes.

Les hydrohalocarbures ont, comme les CFC, leurs fréquences de vibration C-F et C-Cl situées dans la fenêtre atmosphérique infrarouge. Les substituts sont donc susceptibles de contribuer efficacement au forçage radiatif de l'atmosphère. Il importe de comparer leurs effets potentiels par rapport à ceux engendrés par l'utilisation des CFC. La contribution d'un gaz à l'augmentation du réchauffement atmosphérique peut être caractérisée à partir de son spectre d'absorption infrarouge et en tenant compte de la quantité de gaz présente dans l'atmosphère durant une période de temps spécifique.

Les chapitres qui suivent décrivent les mesures [11,12,13] des sections efficaces d'absorption infrarouge obtenues dans le laboratoire de Chimie Physique Moléculaire de l'ULB et l'utilisation de ces données dans un modèle atmosphérique, afin de comparer les contributions (Potentiel de Réchauffement Global = Global Warming Potential = GWP) de chacun des hydrohalocarbures proposés pour remplacer les CFC.

3. MESURE DES SECTIONS EFFICACES D'ABSORPTION INFRAROUGE DE 12 HYDROHALOCARBURES

Les spectres d'absorption de 12 hydrochlorofluorocarbures (HCFC-22, HCFC-123, HCFC-124, HCFC-141b, HCFC-142b, HCFC-225ca, HCFC-225cb) et hydrofluorocarbures (HFC-125, HFC-134a, HFC-143, HFC-152a, HFC-365mfc) ont été obtenus dans l'infrarouge. Ces composés ont été fournis par trois firmes chimiques, Solvay S.A. (Belgique), E.I. du Pont de Nemours (USA) et Asahi Glass Company (Japon). Le Tableau I détaille les caractéristiques (formule chimique, température d'ébullition), la provenance, et la pureté (% volumique) de chacun des hydrohalocarbures que nous avons étudiés.

Des mesures de sections efficaces ont été effectuées aussi pour le CFC-12, choisi comme molécule test dans le but de comparer nos mesures de sections efficaces avec les nombreuses données disponibles dans la littérature pour ce constituant.

Le gaz à étudier est introduit dans une cellule thermostatisée, construite au laboratoire [14]. L'enceinte intérieure de la cellule, en aluminium traité par anodisation afin de prévenir les phénomènes de corrosion, est isolée par deux paires de fenêtres en KBr. La longueur exacte du trajet optique (~ 5 cm) a été mesurée par interférométrie avec une précision de 0.2%. La cellule est placée à l'intérieur du spectromètre dans lequel on fait le vide afin d'éliminer les interférences avec des absorptions de CO₂ et H₂O présents dans l'air ambiant. La pression du gaz à analyser est mesurée à l'aide d'une jauge MKS Baratron stabilisée à 45°C. Selon le fabricant, l'erreur associée à la mesure de pression n'excède pas 0.15% dans la gamme de pressions utilisée (1-4 torrs). La température de la cellule peut être stabilisée, en deans 0.5°C, à une température située entre -30°C et +60°C par un liquide circulant dans l'enceinte de la cellule. La stabilisation en température est contrôlée par un cryostat utilisé avec du méthanol comme liquide circulant. La température du gaz est mesurée à l'intérieur de la cellule à l'aide d'un transducteur, avec une précision de 0.2°C.

Pour chacun des composés (12 hydrohalocarbures + CFC-12), les spectres infrarouges ont été enregistrés à 6 pressions différentes. L'ensemble des mesures a été répété à 3 températures (287 K, 270 K, 253 K). Une centaine d'enregistrements ont été nécessaires pour obtenir un bon rapport signal/bruit. Le bruit résiduel présent sur les spectres n'excède pas 0.01 en unités d'absorbance.

A la résolution utilisée (0.03 cm⁻¹), les spectres d'absorption se présentent comme des groupes de raies partiellement résolues (branches R et P) et des pics non résolus (branches Q). La Figure 2, qui présente à titre d'exemple un intervalle (7 cm⁻¹) du spectre du HCFC-142b pris à trois températures, permet d'observer ces différentes branches.

Les sections efficaces d'absorption sont obtenues en utilisant la relation de Beer-Lambert et sont calculées en chaque point, tous les 0.0085 cm⁻¹, entre 600 et 1500 cm⁻¹, à partir de l'équation suivante

$$\sigma(\nu) = \frac{1}{n\ell} \ln \frac{I_0}{I} \quad (\nu) \quad (8)$$

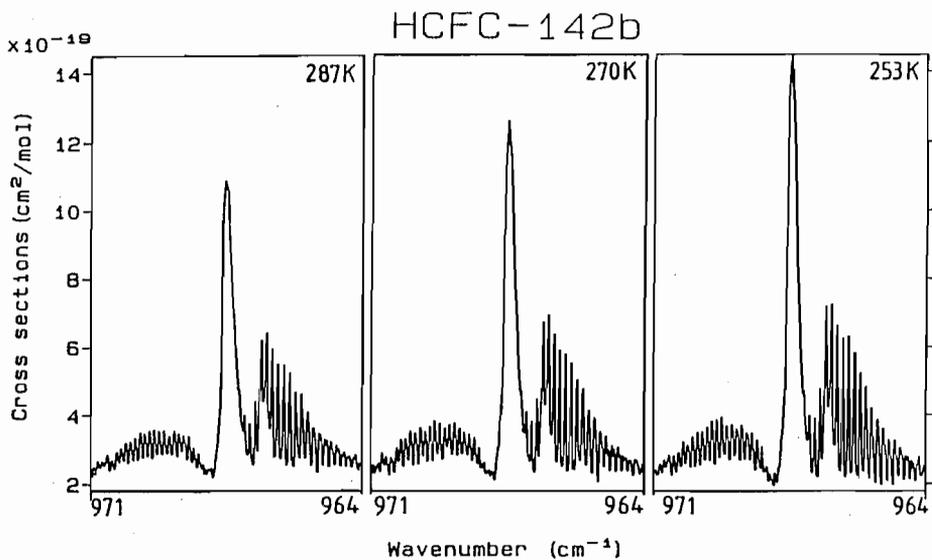


Fig.2 : Section efficace d'absorption ($\text{cm}^2/\text{molécule}$) de HCFC-142b entre 964 et 971 cm^{-1} à trois températures différentes (253, 270 et 287K).

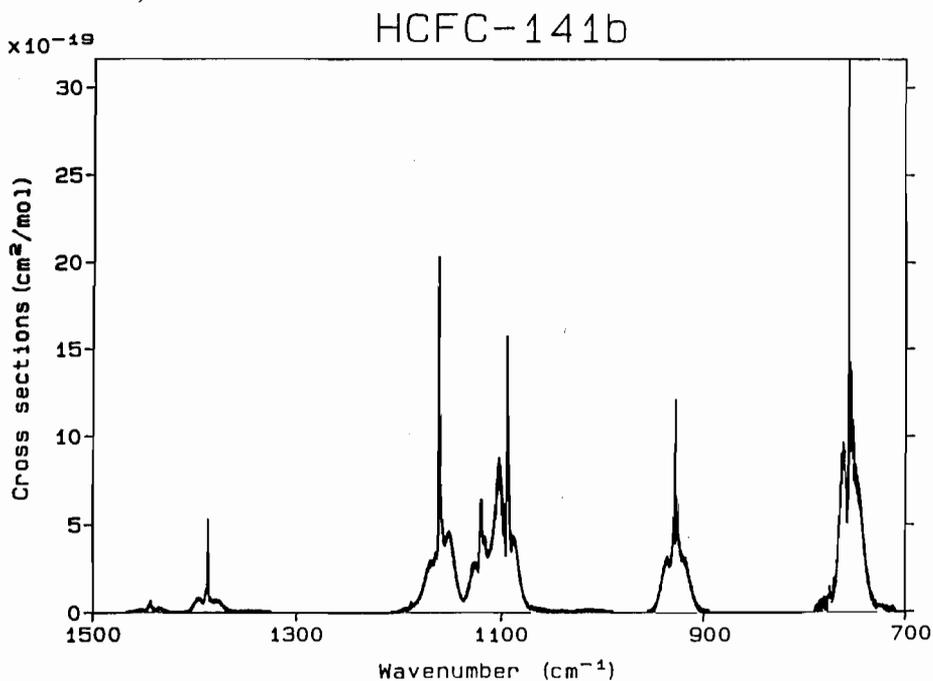


Fig.3 : Section efficace d'absorption ($\text{cm}^2/\text{molécule}$) de HCFC-141b entre 700 et 1500 cm^{-1} à 253K.

La concentration n du gaz, le long du trajet optique ℓ , est calculée à partir de la pression mesurée, en utilisant la loi des gaz parfaits. Le spectre en absorbance $\ell n I_0/I$ est obtenu en prenant le logarithme (base e) du rapport de l'intensité incidente I_0 et de l'intensité transmise I pour tous les nombres d'onde ν . Le spectre de référence I_0 est enregistré avec la cellule vide.

La Figure 3 présente à titre d'exemple les sections efficaces pour HCFC-141b obtenues dans l'ensemble de la fenêtre atmosphérique.

Les erreurs associées aux sections efficaces obtenues à la résolution de 0.03 cm^{-1} varient de 1-2% pour les absorptions intenses à 3-4% pour les absorptions plus faibles.

Ces mesures de sections efficaces peuvent être utilisées pour détecter les hydrohalocarbures dans l'atmosphère. Bien que ceux-ci soient présents aujourd'hui en très faibles quantités dans l'atmosphère, quelques-uns ont atteint des niveaux de concentration de quelques ppbv, suffisants pour être mesurés dans l'air ambiant [15]. Comme ces concentrations sont vouées à augmenter dans les années à venir, ces mesures obtenues en laboratoire seront nécessaires pour déterminer les abondances atmosphériques de ces composés par spectroscopie infrarouge. De telles mesures sont effectuées couramment [16] pour les CFC, à l'aide de spectromètres infrarouges embarqués à bord de ballons, d'avions ou de satellites, et les concentrations sont déterminées en utilisant des spectres de référence semblables obtenus en laboratoire.

Les sections efficaces intégrées (ou forces de bandes intégrées) sont dérivées en utilisant la formule

$$\sigma_{\text{int}} = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \sigma(\nu) d\nu = \sum_{\nu_1}^{\nu_2} \sigma(\nu) \Delta\nu \quad (9)$$

Les résultats sont présentés en choisissant des bornes d'intégration à intervalles constants. Les sections efficaces intégrées tous les 100 cm^{-1} sont présentées dans le Tableau II. Ces valeurs sont utilisées dans le (voir Tableau II)

Tableau II : Sections efficaces intégrées ($\text{cm molécule}^{-1} \times 10^{17}$) sur des intervalles de 100 cm^{-1} (287 K).

	600-700	700-800	800-900	900-1000	1000-1100	1100-1200	1200-1300	1300-1400	1400-1500	600-1500
HCFC-22	0.0	0.555	1.803	0.0	0.891	5.933	0.137	0.944	0.0	10.263
HCFC-123	0.0	0.265	2.125	0.0	0.024	5.208	3.800	1.409	0.046	12.877
HCFC-124	0.336	0.210	1.746	0.050	0.609	4.726	5.594	1.099	0.062	14.432
HCFC-141b	0.0	2.373	0.002	1.089	1.081	2.860	0.002	0.254	0.085	7.746
HCFC-142b	0.743	0.012	0.560	1.996	0.199	4.854	2.156	0.398	0.211	11.129
HCFC-225ca	0.005	1.609	1.402	0.0	1.756	2.500	9.251	1.166	0.012	17.701
HCFC-225cb	0.0	1.965	1.233	1.645	1.429	7.450	1.661	0.199	0.0	15.582
HFC-125	0.0	0.530	0.675	0.0	0.088	5.206	7.703	1.840	0.069	16.111
HFC-134a	0.0	0.0	0.247	0.795	0.686	5.429	3.561	1.507	0.388	12.613
HFC-143	0.0	0.0	0.180	0.371	2.179	3.287	0.226	0.395	0.272	6.910
HFC-152a	0.0	0.0	0.117	1.030	0.069	4.329	0.001	0.490	0.850	6.886
HFC-365mfc	0.296	0.051	0.763	0.932	0.389	3.399	8.146	2.623	0.816	17.415

modèle radiatif de l'atmosphère, décrit dans le chapitre suivant, afin de calculer la contribution d'un composé donné au forçage radiatif et son potentiel de réchauffement global.

4. CONTRIBUTION DES HYDROHALOCARBURES AU RECHAUFFEMENT ATMOSPHERIQUE

4.1. Définition du Potentiel de Réchauffement Global

Comme décrit ci-dessus, la contribution d'un gaz à l'amplification de l'effet de serre dépend de son spectre infrarouge (intensités et localisation des bandes d'absorption) et de sa durée de vie atmosphérique. Un index relatif qui englobe ces différents paramètres, le Potentiel de Réchauffement Global (*Global Warming Potential = GWP*), a été introduit [21] pour comparer l'effet de ces gaz sur le climat pour différentes échelles de temps.

Le GWP d'un gaz stable est défini comme l'effet sur le forçage radiatif, intégré au cours du temps, induit par l'émission de 1kg d'un gaz, exprimé relativement à celui produit par l'émission de 1kg de gaz choisi comme gaz de référence

$$GWP = \frac{\int_0^n dF_i C_i dt}{\int_0^n dF_{ref} C_{ref} dt} \quad (10)$$

où les indices *i* et *ref* se rapportent respectivement au gaz et au gaz de référence, *dF* est le forçage radiatif instantané dû à l'augmentation d'une unité de masse de la concentration du gaz, *C* est la quantité de gaz restant au temps *t* après émission de *n* le nombre d'années sur lequel le calcul est effectué. Le gaz choisi comme référence est généralement CO₂ pour les études climatiques ou CFC-11 pour les études concernant l'ozone et les halocarbures. Le forçage radiatif *dF* dû à une perturbation de la concentration d'un gaz à effet de serre est donné par la différence de flux radiatif (en W/m²) induite par la perturbation à la tropopause. La modification de la température de surface de la terre *dT_s*, qui en résulte est donnée par

$$dT_s = \lambda dF \quad (11)$$

où le paramètre λ dépend des processus de rétroaction liés aux nuages, aux glaces polaires et aux océans, qui réagissent aux perturbations climatiques. Comme ces éléments sont couplés et qu'il est difficile de quantifier ce paramètre, les GWP sont définis à partir des forçages radiatifs. Pour les CFC et leurs substituts, présents en quantités très faibles dans l'atmosphère et dont les bandes d'absorption ne recouvrent pas celles des principaux gaz à effet de serre, le forçage radiatif augmente linéairement avec la concentration.

Les sections efficaces mesurées pour 12 hydrohalocarbures ont été introduites dans le modèle atmosphérique couplé radiatif-chimique-transport, à deux dimensions, du NCAR¹ pour déterminer les GWP, relativement au CFC-11 et au CO₂, pour des horizons de temps correspondant à 5, 10, 20, 50, 100, 200 et 500 ans [11,12,13].

4.2. Détermination des forçages radiatifs

Les forçages radiatifs associés aux HCFC et HFC sont déterminés à l'aide du code radiatif utilisé dans le modèle de circulation générale CCM1 (Community Climate Model, version 1) du NCAR [17]. Ce modèle radiatif à deux dimensions (altitude, latitude) et à larges bandes spectrales inclut les effets thermiques de H₂O, CO₂, CH₄, O₃, N₂O, CFC-11 et CFC-12 [18].

En faisant l'hypothèse que le milieu atmosphérique est en équilibre thermodynamique local (approximation valable de la surface terrestre jusqu'à la mésopause) et que le ciel est clair (pas de diffusion par la couverture nuageuse), les équations générales des flux radiatifs descendants et ascendants, intégrés sur les longueurs d'onde infrarouge et pour une altitude correspondant à une pression atmosphérique p , sont calculées. Le modèle calcule, pour chaque intervalle de 100 cm^{-1} , les densités optiques associées à chacun des gaz. La transmittance est ensuite calculée en prenant l'exponentielle de la somme des densités optiques des différents gaz. Finalement, l'absorptivité et l'émissivité sont obtenues et conduisent aux flux ascendants et descendants. Le forçage radiatif associé à l'augmentation de concentration d'un gaz est obtenu à partir des flux moyennés sur les latitudes, à une altitude de 12 km (tropopause).

¹ National Center for Atmospheric Research, Boulder, Colorado, USA

Pour déterminer les forçages radiatifs associés aux hydrohalocarbures, on introduit dans le modèle les sections efficaces intégrées, moyennées sur des intervalles de 100 cm^{-1} (voir Tableau II). Etant donné les approximations faites dans le modèle à larges bandes, la faible dépendance en température des données a été négligée et les sections efficaces déterminées à température ambiante ont été utilisées.

4.3. Détermination des durées de vie

Pour tous les gaz à effet de serre inclus dans le modèle radiatif, les profils verticaux de concentration et les durées de vie atmosphérique ont été déterminés en utilisant la version améliorée du modèle décrit par Brasseur et al. [19]. Ce modèle 2D radiatif-chimique s'étend d'un pôle à l'autre avec une résolution en latitude de 5° , et de la surface à 85 km d'altitude avec une résolution verticale de 1 km. Il contient 35 espèces chimiques, ainsi que les réactions chimiques et photochimiques qui leur sont associées. Les concentrations au sol, fixées comme conditions aux limites, ont été imposées à 2.5 ppt pour tous les hydrohalocarbures. Etant donné les très petites quantités d'hydrohalocarbures introduites dans le modèle, nous n'avons tenu compte que des réactions de destruction par oxydation avec le radical OH et par photodissociation solaire. Les effets indirects, comme par exemple les changements dans la distribution de l'ozone troposphérique ou stratosphérique ont été négligés.

Les temps de vie troposphérique τ_{Trop} des HCFC et HFC sont obtenus en utilisant les constantes de réaction avec OH rapportées dans la littérature [21]. Les temps de vie stratosphérique τ_{Strat} des HCFC sont obtenus en utilisant les coefficients de photodissociation déterminés à partir des sections efficaces d'absorption UV [20]. Les temps de vie atmosphérique τ sont obtenus en utilisant la relation suivante

$$1/\tau = 1/\tau_{\text{Trop}} + 1/\tau_{\text{Strat}} \quad (12)$$

4.4. Détermination des Potentiels de Réchauffement Globaux (GWP)

Les forçages radiatifs et les GWP ont d'abord été déterminés en utilisant CFC-11 comme gaz de référence. Dans un second temps, les calculs ont aussi été effectués relativement au CO_2 , souvent utilisé comme gaz de référence pour comparer l'impact sur le réchauffement atmosphérique de tous les gaz qui absorbent activement dans l'infrarouge

Tableau III : Durées de vie, Forçages Radiatifs et Potentiel de Réchauffement Global (GWP) en utilisant CFC-11 comme gaz de référence.
Les GWP sont donnés pour différents horizons de temps.

	Durée de vie (année)	Forçage Radiatif (par kg)	Potentiel de Réchauffement Global							
			5	10	20	50	100	200	500 (année)	
CFC-11	57.0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
HCFC-22	14.3	1.35	1.19	1.06	0.86	0.56	0.41	0.35	0.34	0.34
HCFC-123	1.5	0.81	0.25	0.13	0.07	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02
HCFC-124	6.0	0.95	0.67	0.50	0.32	0.17	0.12	0.10	0.10	0.10
HCFC-141b	9.7	0.77	0.63	0.53	0.39	0.22	0.16	0.14	0.13	0.13
HCFC-142b	21.1	1.12	1.04	0.97	0.86	0.64	0.50	0.43	0.41	0.41
HCFC-225ca	2.4	0.73	0.32	0.19	0.10	0.05	0.04	0.03	0.03	0.03
HCFC-225cb	6.8	0.88	0.65	0.50	0.34	0.18	0.13	0.11	0.11	0.11
HFC-125	33.9	1.04	1.01	0.98	0.93	0.82	0.71	0.64	0.62	0.62
HFC-134a	13.1	1.06	0.92	0.81	0.64	0.41	0.29	0.25	0.24	0.24
HFC-143	4.3	0.85	0.52	0.36	0.21	0.11	0.08	0.07	0.06	0.06
HFC-152a	1.5	1.03	0.31	0.17	0.09	0.05	0.03	0.03	0.03	0.03
HFC-365mfc	10.2	0.92	0.71	0.60	0.45	0.27	0.20	0.18	0.17	0.17

(CH₄, N₂O...). Ces derniers résultats présentent l'inconvénient d'être très sensibles à certains paramètres du modèle, notamment à la couverture nuageuse et à l'incrément de concentration utilisés. De plus, la durée de vie atmosphérique du dioxyde de carbone est mal connue.

Le Tableau III résume les durées de vie atmosphériques, les forçages radiatifs et les GWP, déterminés pour l'ensemble des hydrohalocarbures étudiés, en utilisant CFC-11 comme gaz de référence (Voir Tableau III).

Les valeurs de forçages radiatifs obtenues ont été reprises dans le récent rapport 1994 de WMO (World Meteorological Organisation) [6].

Les résultats sont présentés dans les figures 4 et 5, qui donnent pour les HCFC et HFC, les GWP en fonction du temps. L'intégration sur des horizons de temps définis permet de constater que pour des horizons de temps courts, les forçages radiatifs dominent et pour des horizons de temps longs, les temps de vie dominant dans le calcul des GWP.

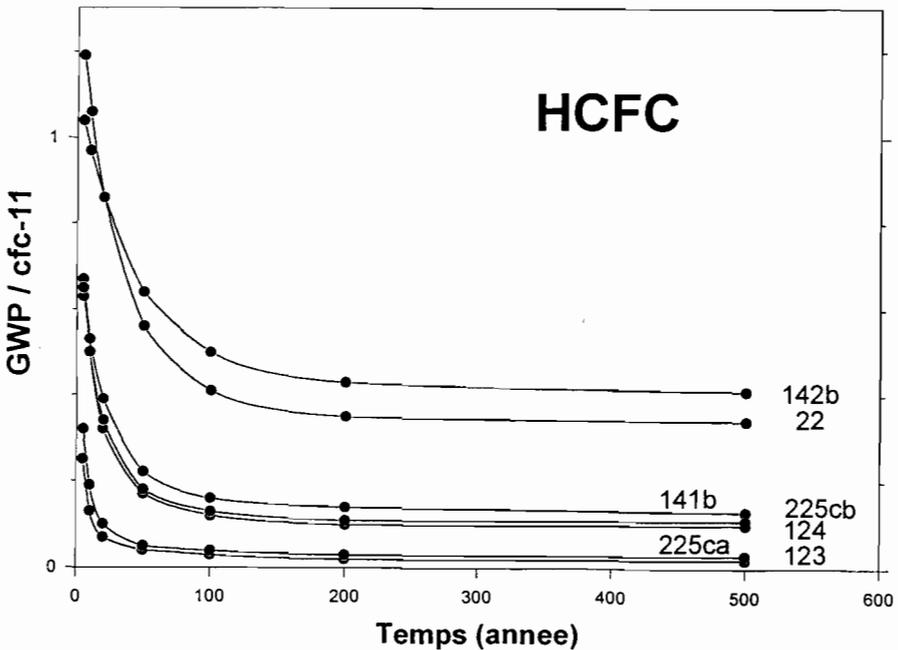


Fig.4 : Potentiel de Réchauffement Global (GWP) de 7 HCFC par rapport à CFC-11 pour des horizons de temps allant jusqu'à 500 ans.

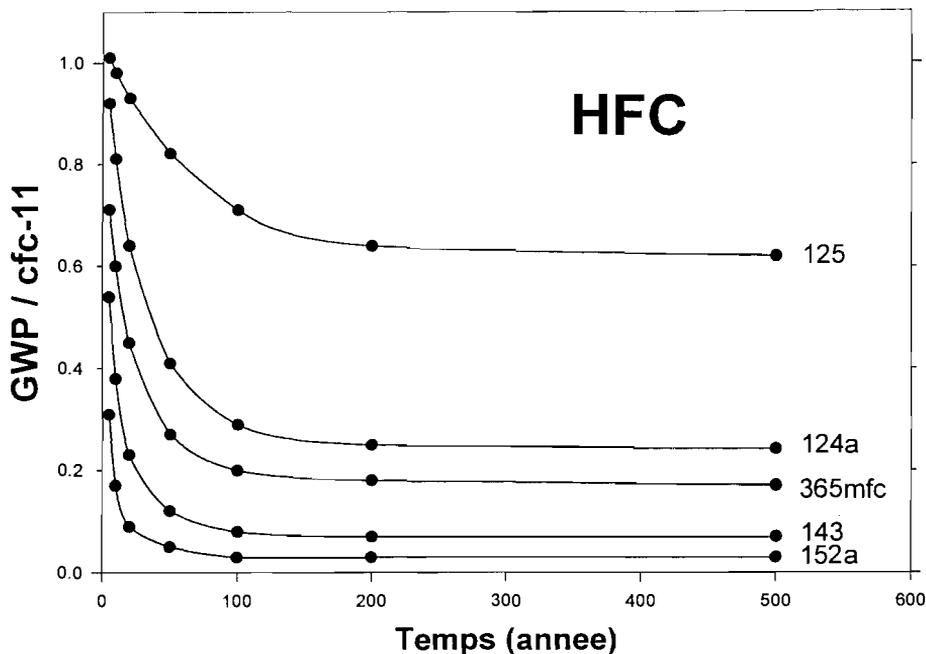


Fig.5 : Potentiel de Réchauffement Global (GWP) de 5 HFC par rapport à CFC-11 pour des horizons de temps allant jusqu'à 500 ans.

5. CONCLUSIONS

Ces calculs confirment que, sur des échelles de temps supérieures à 10 ans, les hydrohalocarbures étudiés ont tous une contribution plus faible sur le réchauffement climatique que le CFC-11. Mais ils montrent aussi que 3 composés (HCFC-22, HCFC-142b et HFC-125) ont des GWP relatifs à CFC-11 supérieurs à l'unité sur des échelles de temps de 5-10 ans et qu'ils gardent une contribution importante à long terme. Si on tient compte du fait dans certaines applications industrielles, de plus grandes quantités de substituts peuvent être nécessaires pour remplacer les CFC avec la même efficacité, la participation de ces composés au réchauffement atmosphérique peut rester importante.

Les études scientifiques récentes indiquent que des concentrations de chlore stratosphérique inférieures à 2 ppbv seraient nécessaires pour éviter la formation de trou d'ozone chaque printemps au-dessus des régions polaires. L'utilisation de substituts de première génération qui contiennent des chlores, les HCFC, doit être progressivement diminuée au bénéfice des HFC. Les décisions prises à Copenhague en novembre 1992 et à Vienne

(1995) vont dans ce sens. Elles préconisent la diminution progressive de la production de HCFC, avec élimination définitive en 2030.

Les efforts industriels actuels portent donc sur la mise au point de composés non chlorés, qui possèdent les caractéristiques chimiques et physiques appropriées, et sur l'accroissement de la rentabilité des systèmes qui utilisent ces composés. Les décisions quant à l'introduction sur le marché d'un nouveau composé ne peuvent être prises sans une connaissance profonde de ses propriétés radiatives telles que celles déterminées ici.

Nos résultats ont été diffusés dans la littérature ouverte et ont provoqué les commentaires suivants dans la revue *Nature* [22] : 'Global warming and ozone depletion are hopelessly entangled in the minds of many government ministers, but given that ozone and its man-made foes the chlorofluorocarbons (CFC) are also greenhouse gases, they may be excused. A particularly clear head will be needed if considering the policy implications of a report by C. Clerbaux, R. Colin, P.C. Simon and C. Granier [11].

REMERCIEMENTS

Le travail décrit ci-dessus a été possible grâce à des subsides du Service Scientifique, Technique et Culturel (SSTC, Belgique) dans le cadre du Programme Global Change, du Fonds National de la Recherche Scientifique (Belgique) et de la Société Solvay et Cie.

REFERENCES

- [1] Chapman, S., A theory of upper atmospheric Ozone, *Mem. Roy. Meteorol. Soc.*, 3, 103-125 (1931).
- [2] Bates, D.R. and M. Nicolet, The photochemistry of atmospheric water vapor, *J. Geophys. Res.*, 55, 301-327 (1950).
- [3] Crutzen, P.J., The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content, *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.*, 96, 320-325 (1970).
- [4] Molina, M.J. and F.S. Rowland, Stratospheric sink for chlorofluoromethanes : Chlorure atom-catalysed destruction of ozone, *Nature*, 249, 810-814 (1974).

- [5] Farman, J.C., B.G. Gardiner and J.D. Shanklin, Large losses of ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction, *Nature*, 315, 207-210 (1985).
- [6] World Meteorological Organization (WMO), Scientific Assessment of Ozone Depletion, in Global Ozone Research and Monitoring Project, Rep37, Geneva, Switzerland (1994).
- [7] World Meteorological Organization (WMO), Scientific Assessment of Ozone Depletion, in Global Ozone Research and Monitoring Project, Rep25, Geneva, Switzerland (1992).
- [8] Stalarski, R.S., P. Bloomfield, R.D. McPeters and J.R. Herman, Total ozone trends deduced from NIMBUS 7 TOMS data, *Geophys. Res. Letters*, 18, 1015-1018 (1991).
- [9] McCormick, M.P., R.E. Verga and W.P. Chu, Stratospheric ozone profiles and total ozone trends from SAGE I and SAGE II data, *Geophys. Res. Letters*, 19, 269-272 (1992).
- [10] Molina L.T. and M.J. Molina, Production of Cl_2O_2 from the self-reaction of the CO radical; *J. Phys. Chem.*, 91, 433 (1987).
- [11] Clerbaux, C., R. Colin, P.C. Simon and C. Granier, Infrared cross-sections and global warming potentials of 10 alternative hydrohalocarbons, *J. Geophys. Res.*, 98, 10491-10497 (1993).
- [12] Clerbaux, C. and R. Colin, Determination of the infrared cross sections and global warming potentials of 1,1,2-trifluoroethane (HFC-143), *Geophys. Res. Letters*, 21, 2377-2380 (1994).
- [13] Barry, J., G. Locke, D. Scollard, H. Sidebottom, J. Treacy, C. Clerbaux and R. Colin, 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc): atmospheric degradation and contribution to radiative forcing, *Int. J. Chem. Kinetics* (submitted) (1996).
- [14] Hurtmans, D., R. Petrisse, D. Lemaître, C. Clerbaux and J. Vander Auwera, A thermostatic absorption cell for high accuracy measurements of absolute intensities, *EPA NrwsL*, 44, 40-42 (1992).
- [15] Pollock, W.H., L.E. Herdt, R.A. Lueb, J.F. Vedder, M.J. Mills and S. Solomon, On the age of stratospheric air and ozone depletion potentials in polar regions, *J. Geophys. Res.*, 97, 12993-12999 (1992).
- [16] Zander, R., C.P. Rinsland, C.B. Farmer and R.H. Norton, Infrared spectroscopic measurements of halogenated gases in the stratosphere with the ATMOS instrument, *J. Geophys. Res.*, 92, 9836-9850 (1987).
- [17] Kiehl, J.T. and V. Ramanathan, Comparison of cloud forcing derived from the Earth Radiation Budget Experiment with that simulated by the

NCAR Community Climate Model, *J. Geophys. Res.*, 95, 11679-11698 (1990).

[18] Briegleb, B.P., Longwave band model for thermal radiation in climate studies, *J. Geophys. Res.*, 97, 11475-11485 (1992).

[19] Brasseur, G.P., M.H. Hitchman, S. Walters, M. Dymak, E. Falise and M. Pirre, An interactive chemical dynamical radiative two dimensional model of the middle atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 95, 5639-5655 (1990).

[20] Gillotay, D. and P.C. Simon, Temperature dependence of ultraviolet absorption cross sections of alternative chlorofluoroethanes, *J. Atm. Chem.*, 12, 269-285 (1991).

[21] World Meteorological Organization (WMO), Scientific Assessment of Ozone Depletion, in Global Ozone Research and Monitoring Project, Rep20, Geneva, Switzerland (1990).

[22] "Friend or foe", *Nature*, 364, 490 (1993).