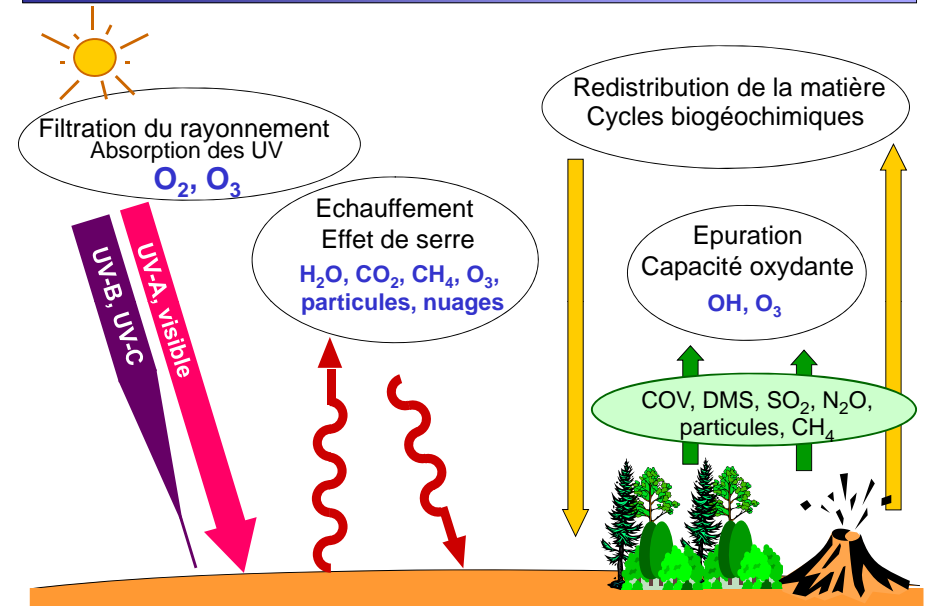


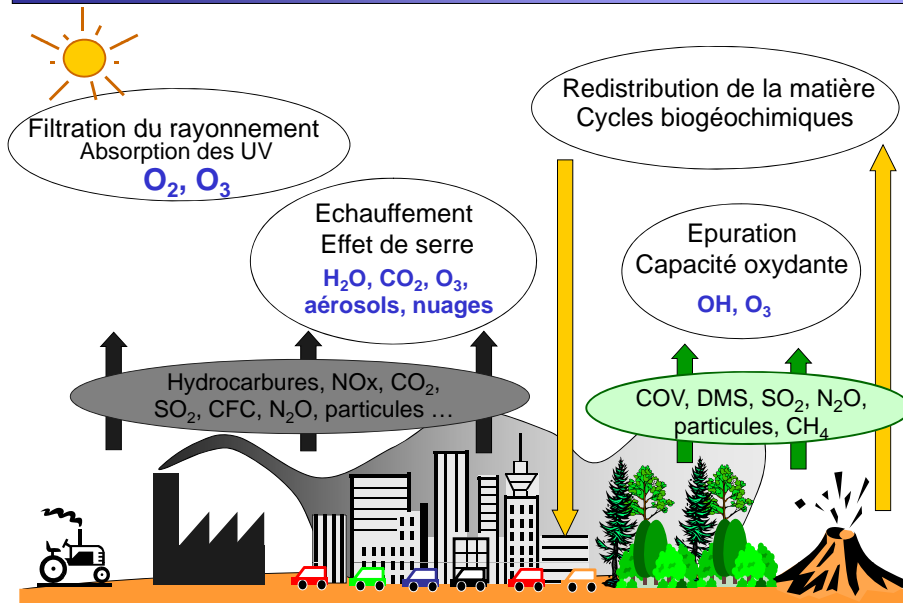
Air : physique et chimie de l'atmosphère pollutions atmosphériques

Bernard Aumont
aumont@lisa.univ-paris12.fr
www.lisa.univ-paris12.fr/~aumont

L'atmosphère et le système terre



La perturbation anthropique



Composition de l'atmosphère

Fraction molaire - Rapport de mélange (mixing ratio)

Le rapport de mélange x_i d'un gaz i est défini comme le rapport du nombre de moles du composé i par mole d'air. Le rapport de mélange est également appelé la fraction molaire de l'espèce i .

$$X_i = \frac{\text{Nombre de moles du composé } i}{\text{Nombre de moles d'air}} \quad (\text{unité : mole/mole})$$

La pression atmosphérique est suffisamment faible pour que la loi des gaz parfaits soit vérifiée (l'écart à l'idéalité n'excède pas 1%). Le volume occupé par un gaz parfait est proportionnel au nombre de molécules contenues dans ce volume. Le rapport de mélange représente donc également le volume occupé par le gaz i dans le volume d'air considéré :

$$X_i \approx \frac{\text{Volume occupé par le composé } i}{\text{Volume d'air}} \quad (\text{unité : volume/volume})$$

Avantage de l'unité adimensionnelle :

- donne directement l'abondance relative des espèces
- conservative lorsque la parcelle d'air change de T et P (par exemple lors de l'élévation d'une parcelle d'air)

Système d'unité pour l'expression des rapports de mélange :

1 %	→ une partie pour 100	(10 ⁻²)
1 ppm	→ une partie pour 10 ⁶	(10 ⁻⁶)
1 ppb	→ une partie pour 10 ⁹	(10 ⁻⁹)
1 ppt	→ une partie pour 10 ¹²	(10 ⁻¹²)

5

Rapport de mélange pour de l'air sec

Gaz	Fraction molaire
Azote (N ₂)	78 %
Oxygène (O ₂)	21 %
Argon (Ar)	0.93 %
Dioxyde de carbone (CO ₂)	390 ppm
Neon (Ne)	18 ppm
Ozone (O ₃)	0.01 – 10 ppm
Helium (He)	5.2 ppm
Méthane (CH ₄)	1.7 ppm
Krypton (Kr)	1.1 ppm
Hydrogène (H ₂)	500 ppb
Protoxyde d'azote (N ₂ O)	310 ppb

La vapeur d'eau présente une forte variabilité dans le temps et l'espace. Le rapport de mélange est de l'ordre de 4% en zone océanique tropicale et de 0.1 ppm au pôle sud

6

La densité en nombre – la concentration moléculaire

La densité en nombre C_i d'un gaz i est définie comme le nombre de molécules i par unité de volume d'air. La densité en nombre est généralement exprimée en molécule.cm⁻³. Elle s'apparente donc à la concentration du composé i , la quantité de matière étant exprimée en molécule (et les volumes en cm³).

$$C_i = \frac{\text{Nombre de molécules du composé } i}{\text{Volume d'air}} \quad (\text{unité : molécules/cm}^3)$$

➡ La concentration moléculaire et le rapport de mélange sont liés par la relation : $X_i = \frac{C_i}{C_{air}}$

➡ La concentration moléculaire dépend de P et T. D'après la loi des gaz parfaits :

$$PV = n_{air}RT$$

P: pression de l'air
T: température
R: constante des G.P (8.32 J.K⁻¹.mol⁻¹)
n_{air}: nbre de moles d'air

La concentration moléculaire de l'air est donc donnée par :

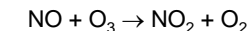
$$C_{air} = \frac{N_{air}}{V} = \frac{N_A n_{air}}{V} = \frac{N_A P}{RT} \quad N_A : \text{nombre d'Avogadro (6,02.10}^{23} \text{ molecules.mole}^{-1})$$

Soit, pour un gaz i :

$$C_i = X_i C_{air} = \frac{N_A P}{RT} X_i \quad \rightarrow \quad \text{La concentration moléculaire n'est pas conservée lorsque P et/ou T varient !}$$

7

- La concentration moléculaire est une grandeur clé pour évaluer la vitesse des réactions chimiques. Soit par exemple la réaction :



La consommation de NO par cette réaction est fonction de la fréquence des collisions entre les molécules de NO et O₃ et de la probabilité que la collision conduise à la formation des produits. La fréquence des collisions est proportionnelle au produit $C_{O_3}C_{NO}$.

L'expression de la vitesse de réaction est donnée par : $\frac{d}{dt}C_{NO} = -kC_{NO}C_{O_3}$

avec k : la constante cinétique (molécule⁻¹.cm³.s⁻¹)
 C_i : la concentration de i , en concentration moléculaire

- La concentration moléculaire est également un paramètre clé pour caractériser l'absorption et la diffusion d'un rayon lumineux par un gaz optiquement actif. L'efficacité de l'absorption et/ou de la diffusion dépend en effet directement du nombre de molécules de gaz le long du trajet optique.

Loi de Beer-Lambert : $I = I_0 e^{-\sigma l C}$

σ : section efficace d'absorption
l: longueur du trajet optique
C: concentration (densité de nombre)
 I_0 : Intensité du rayonnement incident
I: Intensité du rayonnement sortant 8

la concentration massique

La concentration massique d'un composé i donné représente la masse de i par unité de volume d'air. La concentration massique et la concentration moléculaire sont reliées par la relation :

$$C_{m,i} = \frac{C_i M_i}{N_A} \times 10^6 \quad (\text{unité : kg.m}^{-3}) \quad M_i: \text{masse molaire du composé } i \text{ (kg.mol}^{-1}\text{)}$$

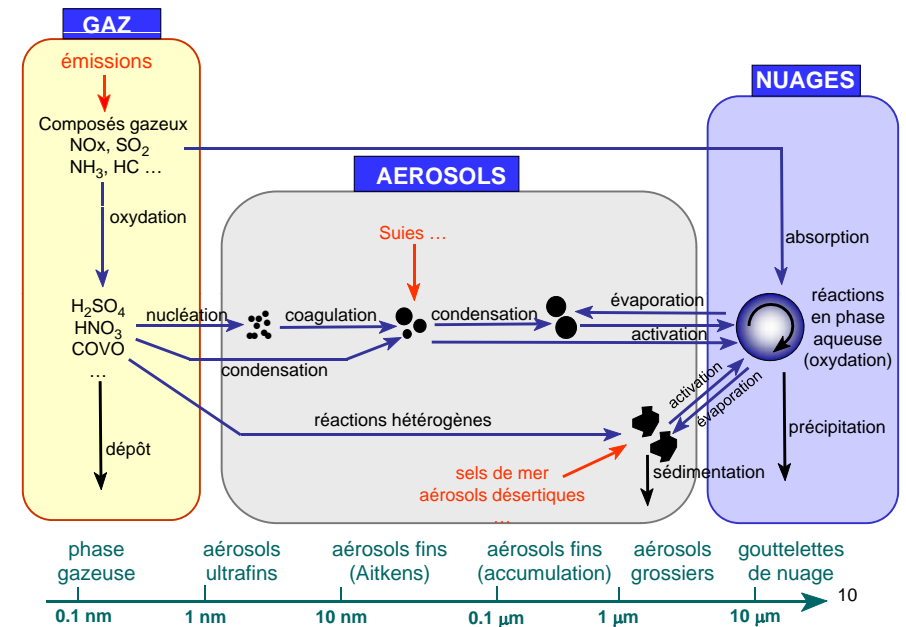
La masse molaire moyenne de l'air M_a est obtenu en moyennant la contribution de tous les constituants i :

$$M_a = \sum X_i M_i \approx X_{N_2} M_{N_2} + X_{O_2} M_{O_2} + X_{Ar} M_{Ar}$$

$$M_a = 28,96.10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$$

- Exercice : calculer la masse d'un m³ d'air aux conditions normales de température (298 K) et pression (1 atm).
Réponse : $C_{m,air} = 1,2 \text{ kg.m}^{-3}$
- Exercice : Le rapport de mélange de CO₂ dans l'atmosphère est 370 ppm. Quelle est la concentration moléculaire du CO₂ à P=1013 hPa et T=0°C
Réponse : $C_{CO_2} = 9,9.10^{15} \text{ molécule.cm}^{-3}$
- Exercice : Une masse d'air humide contient 3 % (mol/mol) d'eau. Quelle est la masse molaire moyenne de l'air humide ?
Réponse : $M_{air} = 28,6.10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$

Les phases de l'atmosphère et leurs interactions



Pression partielle

La pression partielle P_i d'un gaz i dans un mélange de gaz de pression totale P est définie comme la pression qu'exerceraient les molécules du composé i si toutes les autres espèces étaient retirées du mélange.

La pression partielle et le rapport de mélange sont reliés par la relation (loi de Dalton) :

$$P_i = X_i P \quad \text{Pour les applications atmosphériques, } P \text{ est la pression totale atmosphérique}$$

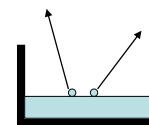
La pression partielle est la concentration moléculaire sont reliées par la relation (loi des gaz parfait) :

$$P_i = \frac{C_i}{N_A} RT$$

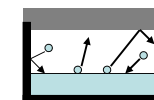
Les espèces susceptibles de condenser dans l'atmosphère sont fréquemment présentées sous la forme de pression partielle (en particulier H₂O). La pression partielle « mesure » en effet la fréquence des collisions des molécules gazeuses avec une surface. P_i détermine donc la vitesse des échanges de matière i entre la phase gazeuse et une phase condensée coexistante.

Pression de vapeur saturante

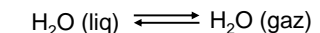
La pression de vapeur saturante (P^{sat}) d'un composé représente la pression à laquelle ce composé est en équilibre avec sa phase condensée (liquide ou solide) pure.



Soit un récipient, renfermant de l'eau, exposé à l'atmosphère. Les molécules d'eau, dans la phase liquide, sont en mouvement incessant => Les molécules d'eau en surface s'évaporent dans l'atmosphère, la quantité d'eau liquide diminue peu à peu.



Si l'on place un couvercle sur le récipient, les molécules d'eau s'évaporant en surface ne peuvent plus s'échapper: elles «rebondissent» sur les parois et, éventuellement, retournent vers la phase liquide. On atteint un état stationnaire où la vitesse à laquelle les molécules s'évaporent est égale à la vitesse à laquelle les molécules gazeuses condensent (équilibre de phase) :



La pression de vapeur saturante correspond à la pression partielle d'eau lorsque l'équilibre est atteint.

Si l'on augmente la température de la phase liquide, l'énergie des molécules en surface augmente et donc la vitesse de l'évaporation [H₂O (liq) → H₂O(g)] augmente. La vitesse du processus de condensation [H₂O(g) → H₂O (liq)] doit donc également augmenter pour maintenir la condition d'équilibre, ce qui implique une augmentation de la pression partielle d'eau. La pression de vapeur saturante augmente nécessairement lorsque T augmente.

On montre que (relation de Clausius-Clapeyron) :

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{vap}}{T\Delta V}$$

ΔH^{vap} : enthalpie de vaporisation
 ΔV : variation du volume provoqué par le changement de phase ($V_g - V_{liq}$)

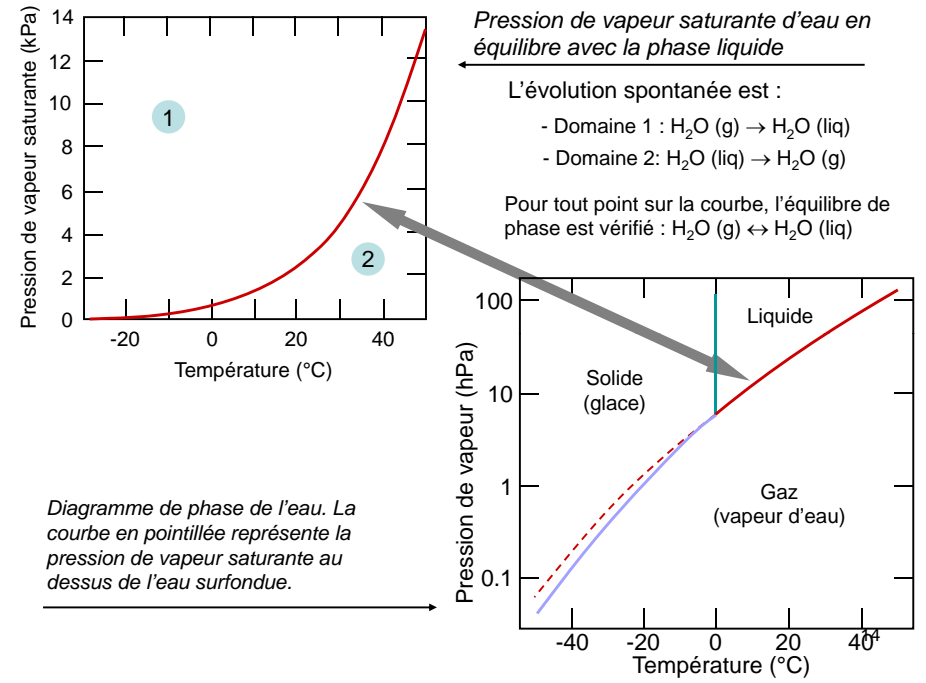
En négligeant le volume liquide devant le volume gaz et en supposant le gaz parfait :

$$\frac{dP^{sat}}{P^{sat}} = \frac{\Delta H^{vap}}{RT^2} dT$$

Soit, en intégrant entre 2 températures T_1 et T_2 (et en négligeant la variation de ΔH avec T) :

$$\ln \frac{P_{T_1}^{sat}}{P_{T_2}^{sat}} = \frac{\Delta H^{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

La relation met en évidence la variation exponentielle de P^{sat} en fonction de l'inverse de la température.



Humidité relative

- L'humidité relative est définie selon : $RH(\%) = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^{sat}} \times 100$
- si $P_{H_2O} = P_{H_2O}^{sat}$ ($RH = 100\%$) => L'eau liquide (nuage) et gazeuse sont en équilibre thermodynamique H₂O (liq) ↔ H₂O (gaz). Les deux phases coexistent simultanément.
- si $P_{H_2O} < P_{H_2O}^{sat}$ ($RH < 100\%$) => Absence d'eau liquide (nuage) dans la parcelle d'air. L'évolution spontanée est dans le sens H₂O (liq) → H₂O (gaz)
- si $P_{H_2O} > P_{H_2O}^{sat}$ ($RH > 100\%$) => La parcelle d'air est sursaturée (excès de H₂O(gaz)) par rapport à l'équilibre => condensation de H₂O(gaz). L'évolution spontanée est dans le sens H₂O (gaz) → H₂O (liq)

La formation des nuages est généralement liée à un abaissement de température. Le refroidissement est provoqué soit par contact avec une surface plus froide (transition océan/continent par exemple), soit, le plus souvent, selon le processus : soulèvement → détente → refroidissement

- Le point de rosée (Tr) est défini comme la température pour laquelle la parcelle est saturée en vapeur d'eau.

Exercice :

Une station météo reporte T=293K et RH=50%. En supposant la pression d'eau constante, quelle doit être la chute de température durant la nuit pour qu'il y ait formation d'un brouillard

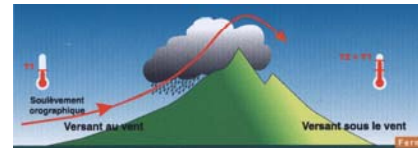
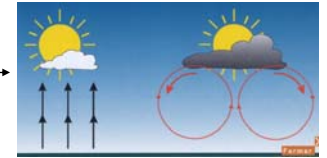
Réponse : T=282 K

Formation de nuages - Les mécanismes de refroidissement (cf. <http://www.meteo.fr/>)

Soulèvement convectif

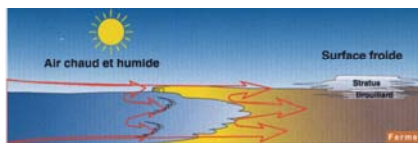
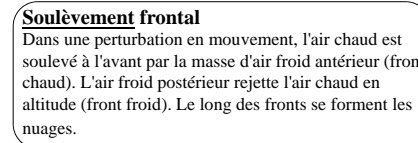
Le réchauffement du sol se communique à l'air qui, dilaté donc plus léger, se met à monter et se refroidit par détente. Les nuages de convection apparaissent d'autant plus facilement qu'il y a de l'air froid en altitude (masse d'air instable).

Les bases de tels nuages sont horizontales, leurs sommets évoluent en fonction de la température. Ils sont fréquents l'été sur terre, l'hiver sur mer



Soulèvement orographique

Le relief oblige la masse d'air à s'élever sur sa face au vent. La masse d'air s'élevant, sa température s'abaisse et peut atteindre le seuil de saturation. Un nuage se forme alors sur le versant au vent et se dissipe sur le versant sous le vent.



Refroidissement par contact par la base

Ce mécanisme conduit à la formation de nuages bas ou brouillard. Il est fréquent l'hiver à l'approche d'une masse d'air doux et humide venant de l'Atlantique. On l'observe l'été en mer lorsque de l'air relativement doux arrive sur des eaux froides.

Pression Atmosphérique et Structure Verticale de l'Atmosphère

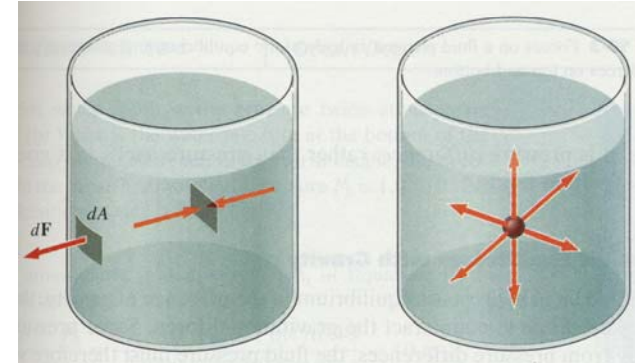
17

Définition de la pression

La pression est la force normale F exercée par un fluide par unité de surface A : $P = \frac{F}{A}$

Si la pression varie dans l'espace : $P = \frac{dF}{dA}$ (Unité : $1 \text{ N.m}^{-2} = 1 \text{ Pa}$)

La pression moyenne de l'atmosphère au niveau de la mer est de $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
($1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$)

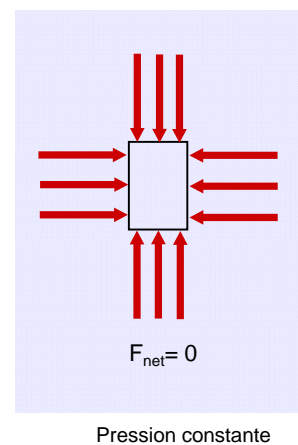
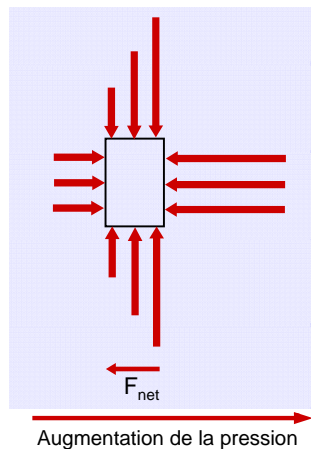


La pression est la force exercée par unité de surface, soit sur les parois d'un récipient soit entre deux unités de volume adjacente du fluide

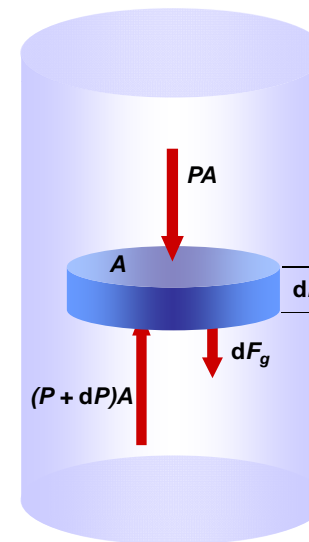
La pression est une quantité scalaire. En un point du fluide, la pression est exercée de façon égale dans toutes les directions

L'équilibre hydrostatique

Pour qu'un fluide reste immobile, la force nette exercée en tout point du fluide doit être 0 ($\Sigma F=0$). En l'absence de forces extérieures appliquées sur le système (par exemple gravité), l'équilibre hydrostatique impose une pression constante partout dans le fluide. Toute différence de pression induit une force agissant sur le fluide qui entre alors en mouvement.



19



Soit un élément de fluide, de surface A , d'épaisseur dh et de masse dm . La force gravitationnelle sur l'élément de fluide est de :

$$dF_{grav} = -gdm = -g\rho A dh$$

Pour que le fluide soit en équilibre, il doit exister une force de pression dirigée vers le haut : ceci requiert une pression plus élevée sur la face inférieure. En notant P la pression en haut et $P+dP$ la pression en bas de l'élément de fluide, la force nette de pression est :

$$dF_{pres} = (P + dP)A - PA = AdP$$

L'équilibre hydrostatique impose que ces forces se compensent, soit :

$$Adp - g\rho A dh = 0$$

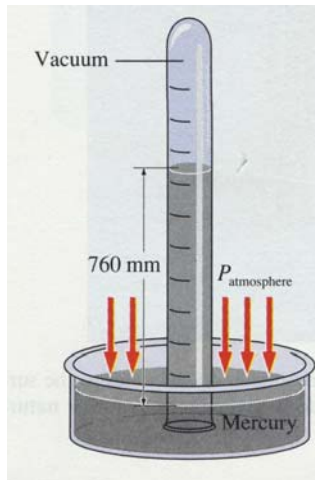
La variation de pression dans un fluide en équilibre hydrostatique est donc donnée par :

$$\frac{dP}{dh} = \rho g$$

Pour qu'un fluide soit en équilibre hydrostatique en présence de gravité, il doit exister une force de pression qui contrebalance la force gravitationnelle. Les forces de pression découlant de différences de pressions, la pression du fluide doit nécessairement varier avec la hauteur dans la colonne.

Mesure de la pression atmosphérique – le baromètre

La pression atmosphérique est le poids exercé par l'atmosphère par unité de surface. La pression atmosphérique peut être mesurée à l'aide d'un baromètre à mercure, constitué simplement d'un tube de Hg retourné dans un récipient de Hg ouvert sur l'atmosphère. Lorsque le tube est retourné dans le récipient, Hg s'écoule hors du tube créant le vide dans la partie supérieure. L'écoulement s'arrête lorsque la pression exercée par l'atmosphère sur le récipient de mercure est égale à la pression exercée par la colonne de mercure ($P_{\text{atmosphère}} = P_{\text{colonne Hg}}$)



Pour un fluide incompressible (ici Hg liquide), l'intégration de l'eq. hydrostatique conduit à :

$$P = P_0 + \rho gh$$

où P_0 est la pression à la surface du liquide et P la pression à une hauteur h ($P_0=0$ pour le baromètre ci-contre). Au niveau de la mer, la pression atmosphérique moyenne est de «760 mm de Hg»

La pression atmosphérique à la surface terrestre varie très légèrement dans le temps et l'espace. Ces variations de pression jouent un rôle déterminant en météorologie. En effet, les différences de pression induisent une force donnant naissance au déplacement des parcelles d'air (le vent).

21

La masse de l'atmosphère

La pression atmosphérique moyenne à la surface terrestre est de $P_s=984$ hPa. Elle est légèrement inférieure à la pression au niveau de la mer due aux reliefs. On en déduit la masse totale de l'atmosphère :

$$m_A = \frac{4\pi R^2 P_s}{g} = 5,2 \cdot 10^{18} \text{ kg} \quad R = 6400 \text{ km (rayon terrestre)}$$

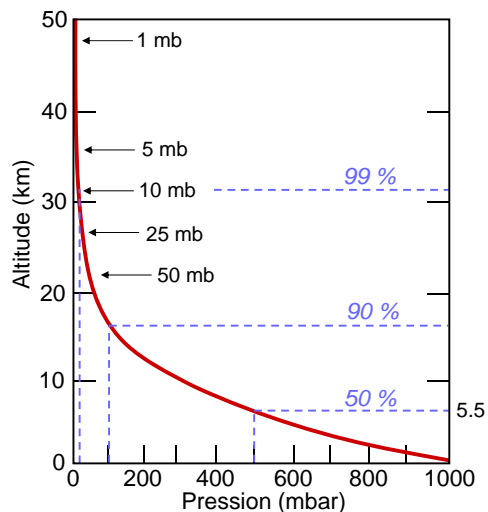
Le nombre de moles total dans l'atmosphère est donc : $n_a = \frac{m_a}{M_a} = 1,8 \cdot 10^{20} \text{ mole}$

Exercice

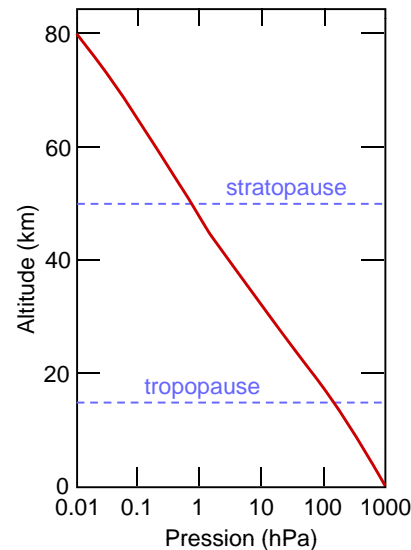
- La concentration de CO_2 dans l'atmosphère était de 280 ppm à l'ère préindustrielle. Elle est aujourd'hui de 370 ppm. Quelle est l'augmentation de masse correspondante du carbone atmosphérique ?
Réponse : $1,95 \cdot 10^{14} \text{ kg}$
- Quelle fraction de la masse de l'atmosphère est dans la troposphère ? Dans la stratosphère ?

*Réponse : la masse de la troposphère représente 90% de la masse totale
la masse de la stratosphère représente 9% de la masse totale*

Profil vertical de pression



Variation de la pression avec l'altitude. Les pourcentages indiquent la masse de l'atmosphère comprise entre le sol et le niveau repéré.

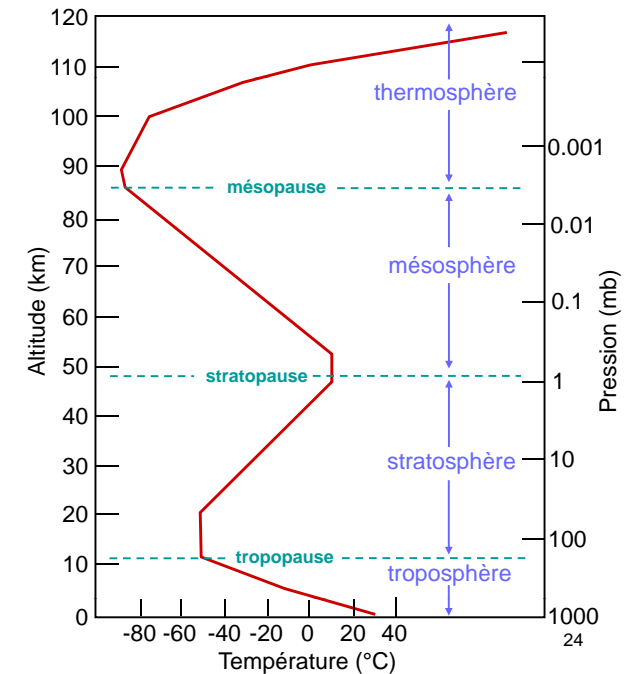


Variation de la pression avec l'altitude (échelle logarithmique).

23

Profil vertical de température

La localisation des zones de transition (tropopause, stratopause) n'est pas fixée mais change dans l'espace (latitude) et dans le temps (saison)



Variation de P avec l'altitude z - la loi barométrique

L'atmosphère, comme tous les gaz, est un fluide compressible. La densité de l'air varie avec P et T , donc l'altitude. D'après la loi des gaz parfaits, la densité de l'air dépend de P selon :

$$\rho_a = \frac{m}{V} = \frac{PM_a}{RT}$$

En substituant l'équation de ρ_a dans l'équation hydrostatique : $\frac{dP}{P} = -\frac{M_a g}{RT} dz$

La température ne varie que de 20% en dessous de 80 km. Si l'on suppose que T est constant, on obtient après intégration :

$$P(z) = P(0) \exp\left(-\frac{M_a g}{RT} z\right)$$

Pour les atmosphères planétaires, il est pratique de définir une hauteur d'échelle H : $H = \frac{RT}{M_a g}$

soit la forme compacte de la loi barométrique : $P(z) = P(0) e^{-\frac{z}{H}}$

Pour une température atmosphérique moyenne de 250 K : $H = 7.4 \text{ km}$

La loi barométrique explique la décroissance exponentielle observée de P avec z

25

La variation verticale de la densité de l'air peut être formulée de façon similaire. Si T est supposée constante, P et ρ sont linéairement reliées. On obtient donc :

$$\rho_a(z) = \rho_a(0) e^{-\frac{z}{H}}$$

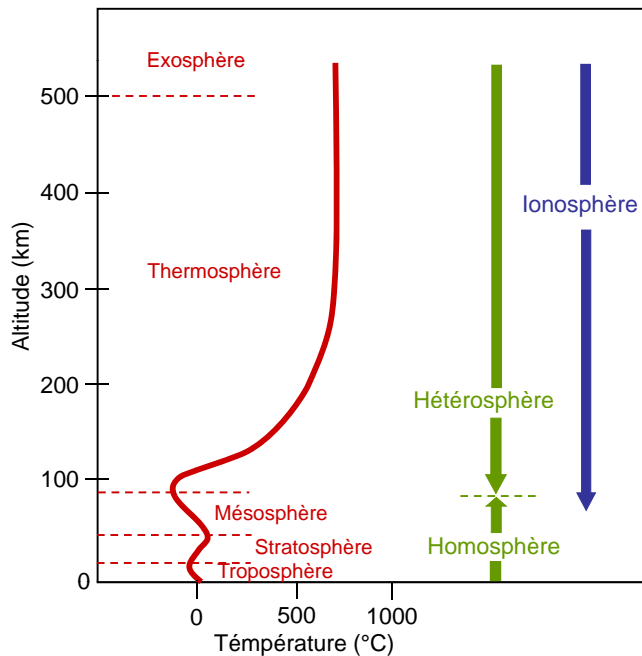
Une équation similaire peut également être obtenue pour la concentration de l'air.

Pour chaque augmentation de H de l'altitude, la pression et la densité de l'air sont diminuées d'un facteur e (2,7). H est donc une mesure pratique de «l'épaisseur» atmosphérique.

Remarque :

Dans le calcul de H , nous avons supposé que l'air se comporte comme un gaz homogène, de masse molaire $M_a = 29 \text{ g.mol}^{-1}$. La loi de Dalton stipule que chaque composant d'un mélange de gaz parfait se comporte comme s'il était seul. On peut donc supposer qu'une hauteur d'échelle distincte est associée à chaque composant. En particulier, la masse molaire de O_2 étant plus grande que celle de N_2 , il pourrait être imaginé que la fraction molaire de O_2 diminue avec l'altitude. La séparation gravitationnelle des gaz s'effectue par diffusion gazeuse. Celle-ci est considérablement plus lente que le mélange vertical turbulent de l'air pour des altitudes inférieures à 100 km. Le mélange turbulent maintient une composition homogène dans la basse atmosphère ($z < 100 \text{ km}$, «homosphère»). Au-delà, la séparation gravitationnelle des gaz prend effectivement place: les gaz les plus légers étant enrichis aux altitudes les plus hautes («hétérosphère»).

26



Les couches de l'atmosphère basées sur la température (rouge), la composition (vert), et les propriétés électriques (bleu)

27