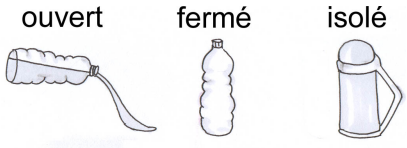
Physique de l'atmosphère : Thermodynamique

Révision des concepts de base

Système thermodynamique

Système: Toute quantité de matière confinée dans un volume défini par une surface fermée.

	Matière	Énergie
Système	Ouvert	
	Fermé	Isolé



Pour décrire les **propriétés thermodynamiques de l'atmosphère**, l'on convient de la considérer constituée de **parcelles d'air** dont **le volume**, **caractérisant un système thermodynamique**, peut modifier sa forme et sa valeur à la suite d'interactions avec son environnement.

Propriétés

Suivant la nature du système thermodynamique, des **paramètres macroscopiques** mesurables peuvent être définis.

Pour un ***système fermé***, la ***masse*** ainsi que la ***composition chimique*** définissent le système lui-même; les autres propriétés ***définissent l'état du système***.

Propriétés { *Extensif (dépend de la quantité totale de substance)*
Intensif (ne dépend pas de la quantité totale de substance)

Les propriétés intensives peuvent être définies en tout point du système. Lorsque l'on divise un paramètre extensif par la masse, on qualifie de "spécifique" la quantité intensive résultante.

Composition et état d'un système thermodynamique

i. **Homogène** : Toute variable intensive a la même valeur en tout point du système.

ii. **Inhomogène** : Les valeurs des propriétés intensives varient de façon continue d'un point à un autre.

iii. **Hétérogène** : Le système est constitué d'un ensemble de portions (phases) homogène distinctes.

État d'équilibre thermodynamique d'un système

Les paramètres macroscopiques requis pour spécifier l'état thermodynamique d'un système dépendent généralement de la nature de ce dernier.

L'état d'***équilibre themodynamique*** d'un système est caractérisé par le fait que les paramètres caractéristiques du système dans un tel état sont constants dans le temps.

Une façon de résoudre le problème pour les systèmes inhomogènes ou hétérogènes consiste à définir des sous-systèmes de plus petite taille (infinitésimale à la limite), pour lesquels l'hypothèse d'***équilibre thermodynamique locale*** est réalisée.

Le principe zéro - PZT

Il existe une propriété scalaire universelle appelée température caractéristique de l'état d'équilibre de tout système thermodynamique.

L'égalité des températures de deux systèmes en contact l'un avec l'autre est une condition nécessaire pour que ceux-ci soient en équilibre *(Équilibre thermique ou Principe zéro de la thermodynamique).*

Echelles de température

- *Kelvin* : $T(\mathrm{K})$
- *Celsius* : $t(°\mathrm{C}) = T(\mathrm{K}) - 273.15$
- *Fahrenheit* : $t(°\mathrm{F}) = \frac{9}{5}\, t(°\mathrm{C}) + 32$

Procédé thermodynamique

On peut déplacer un système thermodynamique de son état d'équilibre en modifiant les conditions de son interaction avec le milieu extérieur. Toute modification des conditions d'interaction du système avec son environnement constitue un **procédé thermodynamique**.

Un procédé thermodynamique est appelé **réversible** si, au cours de celui-ci, tous les états intermédiaires caractérisant le système sont des états de quasi-équilibre (infiniment proches d'un états d'équilibre). Un procédé thermodynamique est **irréversible** si, au cours de celui-ci, le système se trouve dans un état sensiblement distinct d'un état d'équilibre.

Système international d'unités de mesure

Le système international d'unités de mesure, SI, comprend sept unités de base indépendantes (ou unités fondamentales) à partir desquelles sont obtenues par analyse dimensionnelle toutes les autres unités, ou unités dérivées.

Unités de base

Mètre	m	Longueur
Kilogramme	kg	Masse
Seconde	s	Temps
Ampère	A	Intensité de courrant électrique
Kelvin	K	Température
Mole	mol	Quantité de matière
Candela	cd	Intensité lumineuse

facteur	*préfixe*	*symbole*
10^{18}	**exa**	E
10^{15}	**peta**	P
10^{12}	**téra**	T
10^{9}	**giga**	G
10^{6}	**méga**	M
10^{3}	**kilo**	k
10^{2}	**hecto**	h
10^{1}	**déca**	da
10^{-1}	**déci**	d
10^{-2}	**centi**	c
10^{-3}	**milli**	m
10^{-6}	**micro**	μ
10^{-9}	**nano**	n
10^{-12}	**pico**	p
10^{-15}	**femto**	f
10^{-18}	**atto**	a

Variables d'état et fonction d'état

L'état d'équilibre d'un système thermodynamique est caractérisé par sa **température** ainsi que par toute autre **variable de nature géométrique, mécanique, chimique, électrique ou magnétique** requise pour le définir uniquement.

Si on considère un **fluide homogène** à l'équilibre le système possède une température ***T*** définie et occupe un volume ***V*** déterminé. On observe alors qu'il exerce une pression ***p*** uniforme en tout point de la surface qui le borne. (La masse du fluide est considérée comme partie de la définition du système)

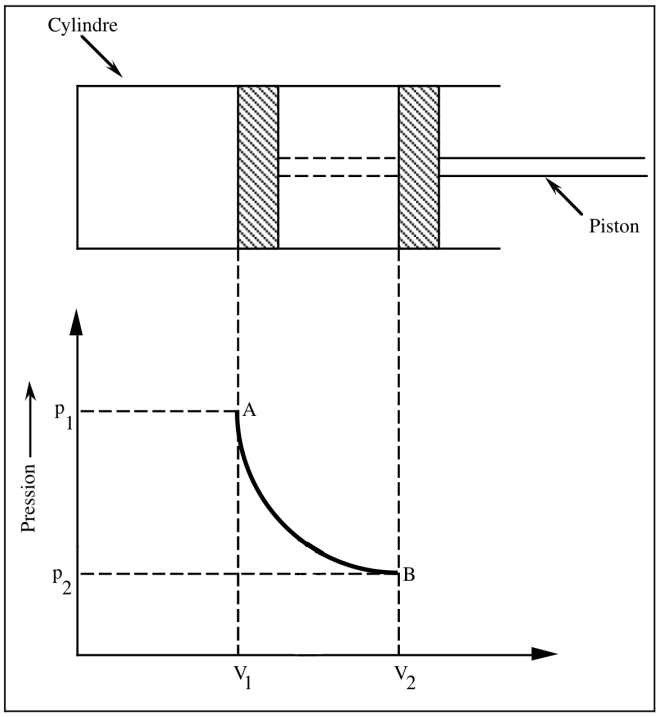
Pour un fluide homogène en équilibre, p, V, T sont les variables d'état.

On observe alors que l'ensemble des divers états d'équilibre possibles pour le système satisfait une relation du type :

$$F(p, V, T) = 0$$

On appelle cette relation **l'équation des états d'équilibre du système**.

Exemple de diagramme thermodynamique



Gaz parfait

Pour un gaz parfait, la théorie cinétique suppose que :

i. Les molécules se déplacent de façon aléatoire, et le même nombre de molécules se déplace dans chaque direction;

ii. Aucune force à distance s'exerce entre les molécules;

iii. Les collisions entre les molécules sont élastiques;

iv. La somme des volumes des molécules est négligeable par rapport au volume que le gaz occupe.

Équation d'état pour un gaz parfait

L'équation d'état qui définit le comportement idéal d'un gaz est représentée par

$$pV = nR^*T = \frac{m}{M}R^*T = mRT$$

où n est le nombre de moles, M la masse molaire, m la masse du gaz, R^* la constante universelle des gaz, R la constante spécifique des gaz pour l'espèce considéré.

Définissant α le volume spécifique ($\alpha \triangleq V/m$) et ρ la « densité » (masse volumique) du gaz ($\rho \triangleq m/V$), on obtient que :

$$p\,\alpha = R\,T, \qquad p = \rho\,R\,T$$

Constante universelle des gaz

Hypothèse d'Avogadro : Volumes égaux du même gaz ou de gaz différents aux mêmes conditions de température et pression contiennent le même nombre de molécules.

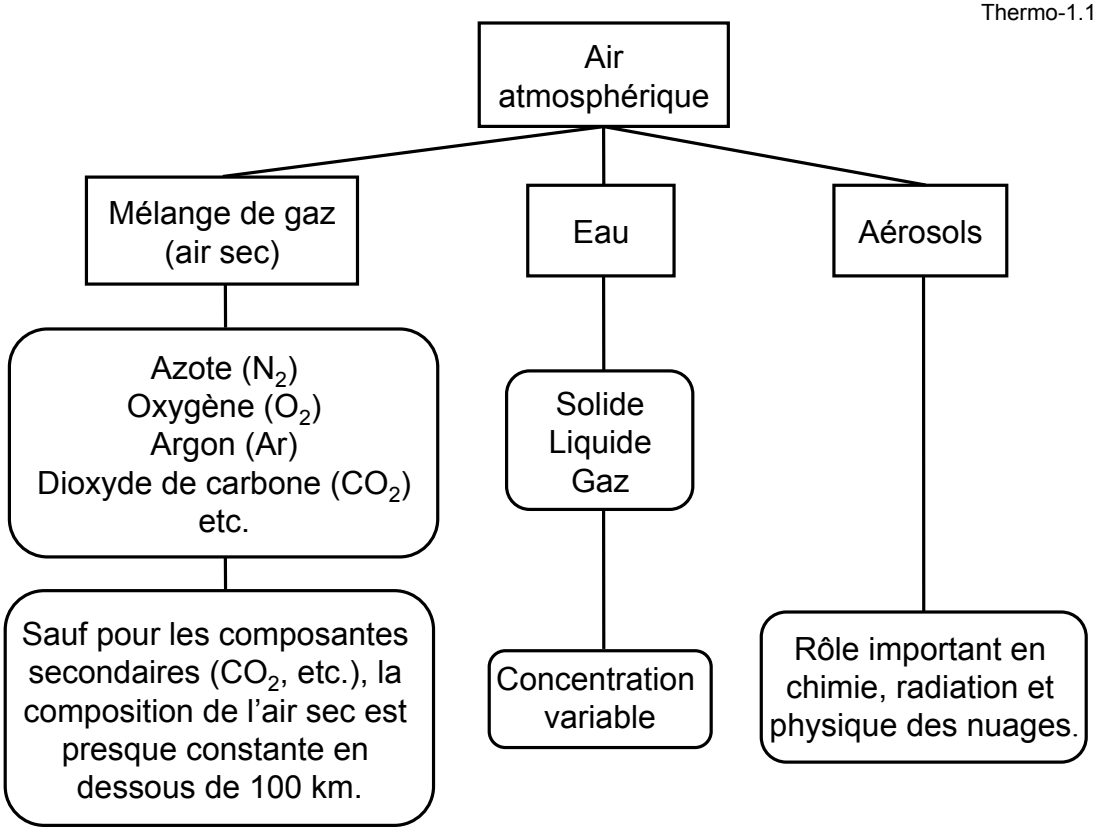
Une kilomole d'un gaz idéal contient $N_A = 6.022 \times 10^{26}$ molécules.

De l'hypothèse d'Avogadro on a que la constante des gaz pour 1 kilomole d'un gaz est donnée par :

$$R^* = 8314.3 \, \mathrm{J\,K^{-1}kmol^{-1}}$$

$$\Rightarrow pV = nR^*T \qquad \text{LGI}$$

où $n \triangleq \frac{m(\mathrm{kg})}{M}$ est le nombre de kilomoles et M la masse molaire.



Mélange de gaz parfaits – Loi de Dalton

Considérons un mélange de gaz parfaits en équilibre chimique dans une enceinte de volume V et que ce mélange atteint l'équilibre à la pression p et à la température T.

Soit p_i (pression partielle) la pression du i^{ième} gaz du mélange s'il occupait seul le volume V à la température T : $p_i \triangleq \frac{m_i R_i T}{V}$

La **loi de Dalton** dit : $\boxed{p = \Sigma\, p_i}$

d'où $V = \Sigma\, V_i$ (**loi d'Amagat**)

V_i (volume partiel) étant le volume occupé par le i^{ième} gaz du mélange à la température T et à la pression p : $V_i \triangleq \frac{m_i R_i T}{p}$

Constante spécifique moyenne

Pour chaque espèce du mélange, on a que

$$p_i\, V = n_i\, R^*\, T = m_i\, R_i\, T \qquad\qquad m_i = n_i M_i\ ;\quad R_i = \frac{R^*}{M_i}$$

En appliquant la loi de Dalton, on obtient ainsi que

$$pV = \sum p_i V = \left(\sum n_i\right) R^* T = \left(\sum m_i R_i\right) T$$

où $\Sigma\, n_i = n$, est le nombre total de moles dans le mélange et R_i la constante spécifique des gaz pour le i^{ième} gaz du mélange. Or, si on définit

$$\overline{R} \triangleq \frac{\sum m_i R_i}{m} = \sum x_i R_i$$

où $x_i \triangleq \frac{m_i}{m}$ est la fraction massique du i^{ième} gaz du mélange, comme étant la **constante spécifique moyenne** des gaz du mélange, on obtient que

$$pV = nR^* T = m\overline{R}T$$

Masse molaire moyenne – Fraction molaire

La **masse molaire moyenne** du mélange, la **fraction molaire** et **massique** de chaque espèce sont alors obtenues respectivement par

$$\overline{M} \triangleq \frac{\sum n_i M_i}{n} = \frac{\sum m_i}{n} = \frac{m}{n} = \frac{R^*}{\overline{R}};$$

$$N_i \triangleq \frac{n_i}{n} = \frac{p_i}{p} = \frac{V_i}{V} \qquad N_i(\text{ppm}) = 10^6 N_i;$$

et

$$x_i = N_i \frac{M_i}{\overline{M}}$$

Composition verticale de l'atmosphère

La composition verticale de l'atmosphère est déterminée par :

i) diffusion moléculaire
ii) mélange turbulent

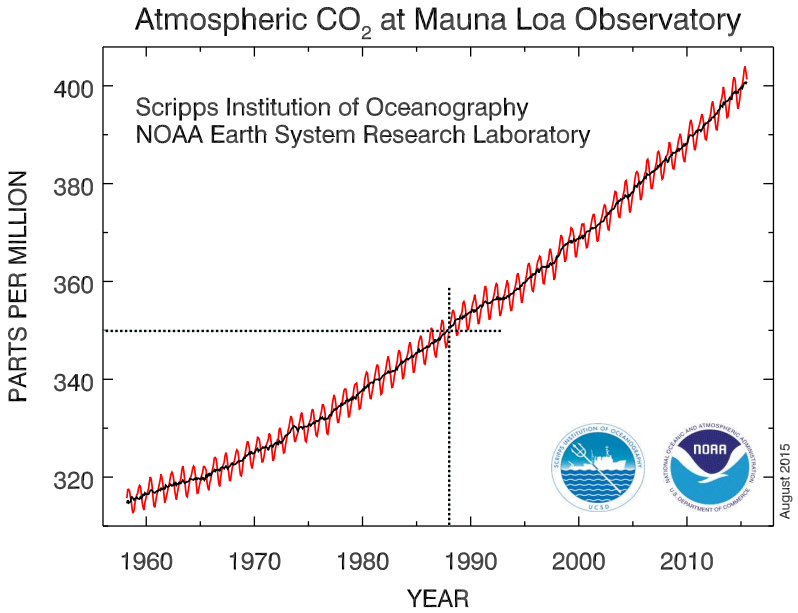
La **diffusion moléculaire** produirait une atmosphère stratifiée avec les gaz plus lourds en bas et ceux plus légers en haut. Par contre, le **mélange turbulent** produirait une atmosphère bien mélangée. Il se trouve qu'en bas de 100 km, la **turbulence mécanique** et la **convection thermique** assurent un mélange vigoureux des constituants atmosphériques. Cela entraîne une composition uniforme et stable du mélange de gaz (homosphère). Autour de z = 100 km, la diffusion moléculaire et le mélange turbulent sont à peu près en équilibre (turbopause) et au-delà de 100 km, la diffusion moléculaire domine (hétérosphère).

Principaux gaz qui composent l'atmosphère de la Terre en dessous de 100 km

Gaz constituants		Fraction molaire	Fraction molaire (ppm)
Azote	(N_2)	78.084	
Oxygène	(O_2)	20.946	
Argon	(Ar)	0.934	
Néon	(Ne)	0.00182	18.2
Hélium	(He)	0.000524	5.24
Méthane	(CH_4)	0.00015	1.5
Krypton	(Kr)	0.000114	1.14
Hydrogène	(H_2)	0.00005	0.5
Principaux gaz à concentration variable			
Vapeur d'eau	(H_2O)	0-3	
Anhydride carbonique	(CO_2)*	0.0350	350
Oxyde de carbone	(CO)		< 100
Dioxyde de soufre	(SO_2)		0 - 1
Dioxyde d'azote	(NO_2)		0 - 0.2
Ozone	(O_3)		0 - 2

**Concentration en 1988.*

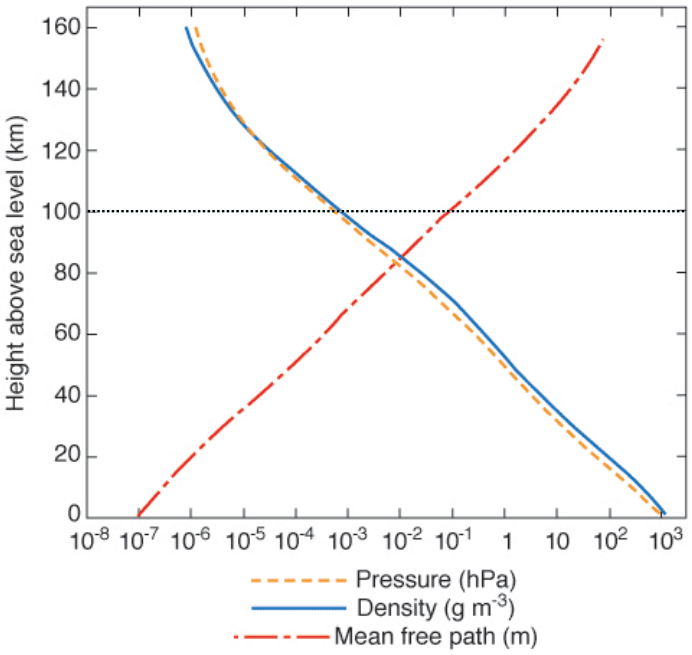
Tendance du CO_2



- Le cycle annuel est dû au caractère saisonnier de la végétation.
- Pour les latitudes arctiques, l'amplitude du cycle peut attendre les 15 ppmv.

Profil vertical de la densité et de la pression

Atmosphère standard (OACI)



Plus de 99,999 % de l'air atmosphérique sont compris dans les premiers 100 km.

Jusqu'environ 100 km de hauteur

$$\rho(z) \simeq \rho_0 \, e^{-\frac{z}{H}}$$

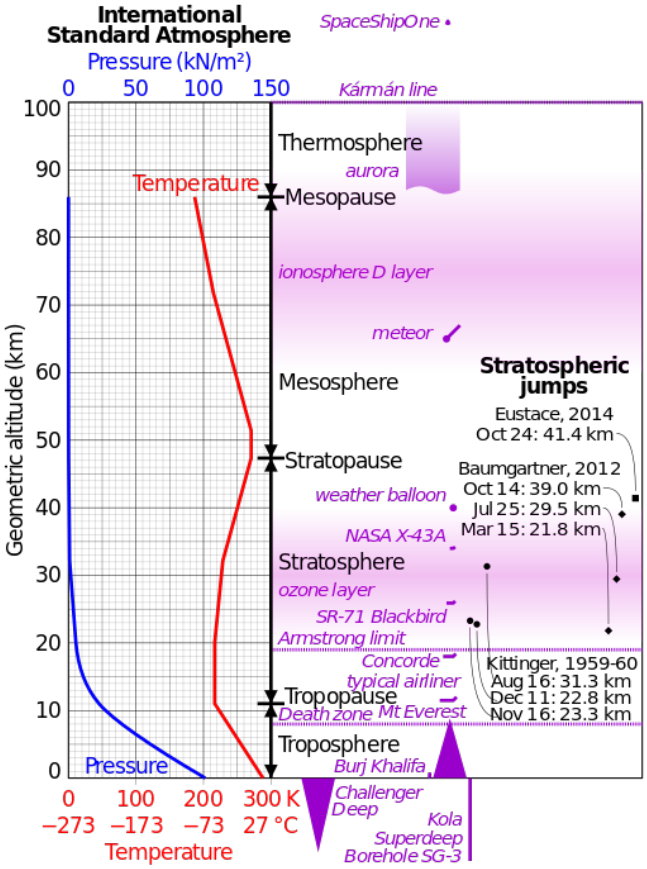
$$p(z) \simeq p_0 \, e^{-\frac{z}{H}}$$

où $\rho_0 \cong 1$ kg m^{-3},
$p_0 \cong 10^3$ hPa et
$H \cong$ 7-8 km.

L'atmosphère standard

L'"**Organisation internationale de normalisation**" divise l'atmosphère en couches où la température varie linéairement.

Nom de la couche	*z* (km)	dT/dz (°C/km)	T_{Base} (°C)	*p* (hPa)
Troposphère	0.0	-6.5	+15.0	1013.25
Tropopause	11.0	0.0	-56.5	226.32
Stratosphère	20.0	+1.0	-56.5	54.749
Stratosphère	32.0	+2.8	-44.5	8.6802
Stratopause	47.0	0.0	-2.5	1.1091
Mésosphère	51.0	-2.8	-2.5	0.66939
Mésosphère	71.0	-2.0	-58.5	0.039564
Mésopause	84.852	….	-86.2	0.003734



Propriétés de l'*air sec*

Gaz	M_i	N_i	R_i (J kg^{-1}K^{-1})	$x_i R_i$ (J kg^{-1}K^{-1})
Azote (N_2)	28.013	0.7808	296.80	224.15
Oxygène (O_2)	31.999	0.2095	259.83	60.15
Argon (Ar)	39.948	0.0093	208.13	2.66
Dioxyde de carbone (CO_2)	44.010	0.0004	188.92	0.11
etc...	...	...	...	...

Ainsi, pour l'air sec on trouve que la constante spécifique des gaz est donnée par

$$R_d = 287.05\,\mathrm{J\,kg^{-1}K^{-1}}$$

et la masse molaire par

$$M_d = \frac{R^*}{R_d} = 28.964\,\mathrm{g\,mole^{-1}}$$

La vapeur d'eau

Pour la vapeur d'eau on écrit : $e\ \alpha_v = R_v\ T$

où $R_v = \frac{R^*}{M_w} = 461\,\mathrm{J\,K^{-1}kg^{-1}}$ est la constante des gaz pour la vapeur d'eau, et

M_w = 18.016 g mole^{-1} est la masse moléculaire de l'eau.

Humidité dans l'air

Considérons une masse *m* d'air humide contenant de la vapeur d'eau (m_v) mélangée à de l'air sec (m_d) de telle sorte que: $m = m_d + m_v$ et dans des conditions de température et de pression telles qu'il n'y ait pas de produit de condensation (liquide ou solide) en suspension dans la masse d'air humide.

Rapport de mélange

On décrit la proportion de vapeur d'eau dans le mélange d'air humide en spécifiant le rapport en masse de la vapeur à l'air sec constituant le mélange :

$$\boxed{r \triangleq \frac{m_v}{m_d}}$$ Rapport de mélange

r est un nombre pur < ~0.02. Il est cependant noté en g kg^{-1}. Dans ces unités, r < ~20 g kg-^{1}.

• *r* vs *e*

Comme $e\ V = m_v\ R_v\ T$ et $p_d\ V = m_d\ R_d\ T$

on a :

$$\boxed{r \equiv \frac{m_v}{m_d} = \frac{R_d}{R_v}\frac{e}{p_d} = \varepsilon\frac{e}{p-e}} \quad \text{où} \quad \boxed{\varepsilon \triangleq R_d/R_v = 0.622}$$

En pratique, *e* est toujours beaucoup plus petit que *p*. On fait donc souvent l'approximation

$$r = 0.622\frac{e}{p-e} \cong 0.622\frac{e}{p}$$

Humidité spécifique

On décrit aussi la proportion de vapeur d'eau dans le mélange d'air humide par le coefficient d'humidité spécifique q_v :

$$\boxed{q_v \triangleq \frac{m_v}{m}}$$ Humidité spécifique

- **q_v vs r**

$$\begin{cases} r \triangleq \dfrac{m_v}{m_d} \\ q_v = \dfrac{m_v}{m_v + m_d} \end{cases} \Rightarrow \frac{1}{q_v} = \frac{m_v + m_d}{m_v} = 1 + \frac{1}{r}$$

$$\boxed{q_v = \frac{r}{1+r}\,;\, r = \frac{q_v}{1-q_v}}$$

Puisque r et q_v sont < ~0.02 $\Rightarrow$ $\boxed{q_v \approx r}$

Air humide - Constante spécifique de gaz

$$R_d = 287\ J\ kg^{-1}\ K^{-1} \qquad R_v = 461\ J\ kg^{-1}\ K^{-1}$$

$$R_m = \frac{m_d R_d + m_v R_v}{m} = (1 - q_v) R_d + q_v\ R_v =$$

$$= \left[1 + q_v \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1\right)\right] R_d = (1 + 0.608\ q_v) R_d$$

Or: q_v < ~0.02 $\rightarrow$ $1 \le (1 + 0.608\ q_v) \le 1.012$

$$\boxed{R_m \cong R_d}$$

Air humide - Température virtuelle

Soit un volume V d'air humide à la température T et à la pression p qui contient m_d kilogrammes d'air sec et m_v kilogrammes de vapeur d'eau.

La température virtuelle, T_v, est la température à laquelle il faut porter de l'air sec pour qu'il ait, à la même pression, la même densité que l'air humide.

$$\left.\begin{aligned}\rho_m &= \frac{p}{R_m T}\\ \rho_m &= \frac{p}{R_d T_v}\end{aligned}\right\} \quad R_m T = R_d T_v \quad \Rightarrow \quad T_v = \frac{R_m}{R_d} T\,, \quad \text{où} \quad R_m = \frac{m_d R_d + m_v R_v}{m_d + m_v}$$

Puisque $R_v > R_d \quad \Rightarrow \quad R_m > R_d \quad \Rightarrow \quad \boxed{T_v > T}$

La densité de cet air est donnée par

$$\rho_m = \frac{m_d + m_v}{V} = \rho'_d + \rho'_v$$

où ρ'_d et ρ'_v sont les "densités partielles".

• T_v vs q_v

On a alors:

$$p\,V = (p_d + e)\,V = m_d\,R_d\,T + m_v\,R_v\,T$$

$$pV = m\left(\frac{m_d}{m} R_d T + \frac{m_v}{m} R_v T\right)$$

$$p\,V = m\,[(1 - q_v)\,R_d + q_v\,R_v\,]\,T$$

Or, $R_v/R_d = 1/\varepsilon = 1.61$

$$p\,V = m\,[\,(1 - q_v) + 1.61\,q_v\,]\,R_d\,T$$

$$p\,V = m\,(1 + 0.61\,q_v)\,R_d\,T$$

qui avec $\rho = m/V$ nous donne

$$p = \rho\,(1 + 0.61\,q_v)\,R_d\,T$$

$$\boxed{T_v = (1 + 0.61\,q_v)\,T}$$ Température virtuelle