

Cours 4

Chimie et processus d'évolution

- Equilibre thermochimique
- Photochimie
- Processus d'échappement
- Evolution des planètes telluriques

Chimie des atmosphères

- Equilibre thermochimique

- Peut être atteint quand la température est suffisamment élevée (**très** variable selon les espèces) : typiquement $T \geq 500-1500$ K

- Les taux de réactions k varient $\sim \exp(-E_a/kT)$, où E_a est l'énergie d'activation (peut varier en gros entre 0 et 10000 cm^{-1})

\Rightarrow *atmosphère profonde des planètes géantes et de Vénus*

- Loi d'action de masse

- $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$ (exemple : $\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$; $2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$)

$$K_p(T) = \frac{P_C^\gamma P_D^\delta}{P_A^\alpha P_B^\beta} = e^{-\frac{\Delta G_0(T)}{RT}} \quad (1)$$

avec

$$\frac{d \ln K_p(T)}{dT} = \frac{\Delta H_0(T)}{RT^2} \quad (2)$$

des corps est solide ou liquide, il n'intervient pas dans la constante d'équilibre

Note : si un

- Références utiles pour les $H_0(T)$ et $S_0(T)$ de nombreuses espèces :

Janaf Thermochemical Tables ; Handbook of Chemistry and Physics

- Les équilibres atmosphère / surface solide (roches) sont difficilement atteints (cinétique très lente) sauf pour certains composés à la surface de Vénus ($T \sim 730$ K)

- Les équilibres de condensation/évaporation/sublimation (\rightarrow nuages) sont en général rapidement atteints dans toutes les atmosphères planétaires

Chimie des atmosphères

- Equilibre surface-atmosphère sur Vénus

- Stabilité du CO₂ assurée par l'équilibre $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$
calcite quartz wollastonite
[carbonate] [silicate]

- Constantes thermochimiques \Rightarrow équilibre réalisé pour $P_{\text{CO}_2} \approx 90$ bars, $T \approx 740$ K
- Régule la pression de CO₂; les carbonates sont stables à la surface de *Vénus*
- L'équilibre n'est pas réalisé sur *Mars*, sinon on aurait $P_{\text{CO}_2} \sim 10^{-7}$ mbar, et donc une atmosphère de N₂ et Ar

- SO₂ (composé soufré le plus abondant - 150 ppm -) n'est pas stable à la surface de Vénus

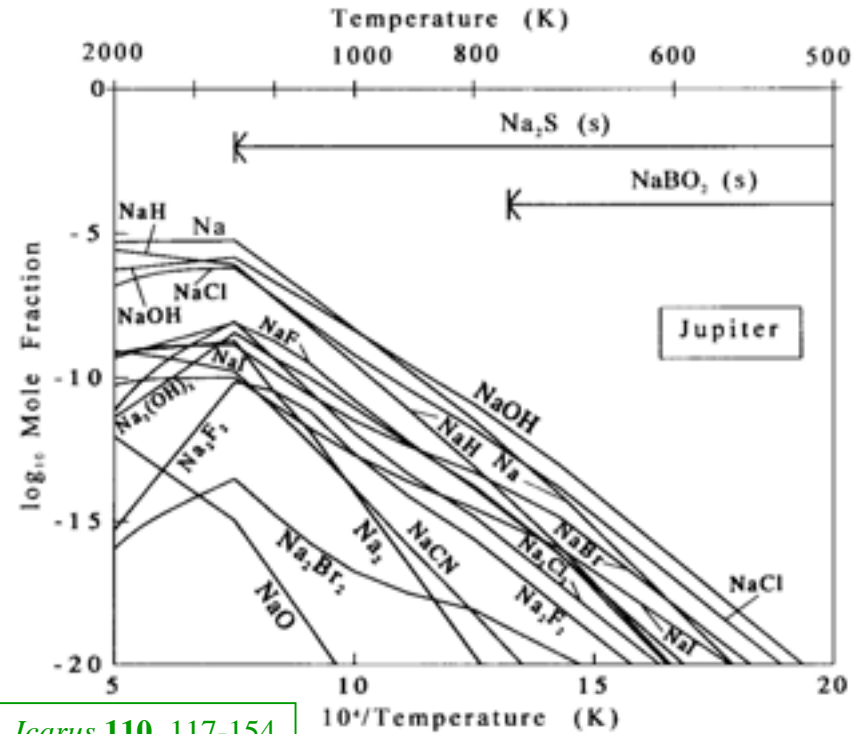
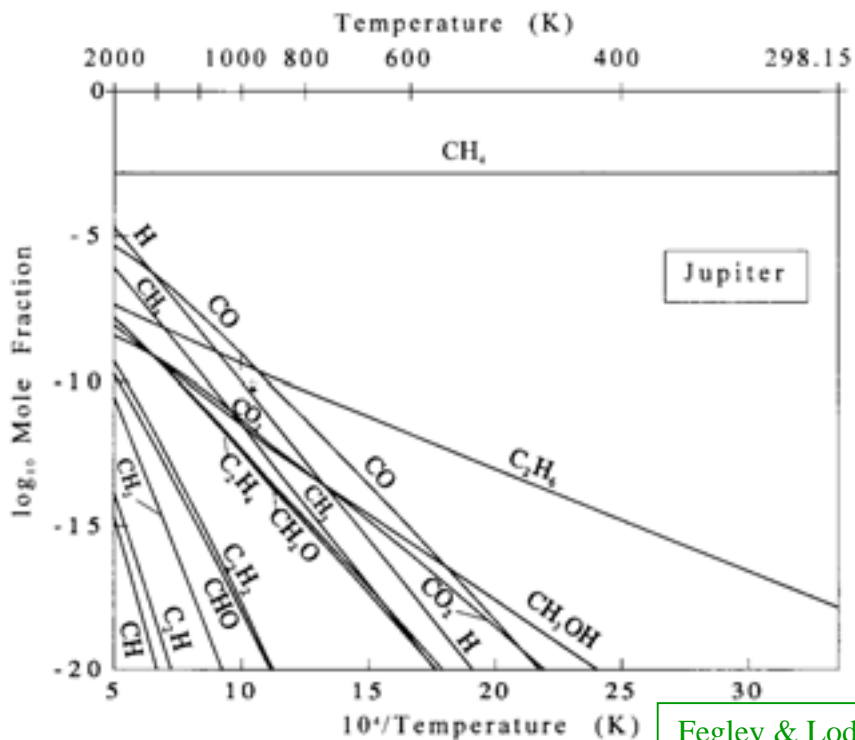
- L'équilibre $\text{SO}_2 + \text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{CaSO}_4$ impliquerait < 10 ppm
calcite anhydrite
- Cette réaction est très lente ; il faut $\sim 2 \times 10^6$ ans pour éliminer 150 ppm de SO₂
- \Rightarrow source d'origine volcanique (dégazage lent) : ~ 1 km³/an (proche du taux observé sur Terre pour les émanations volcaniques continues)

Chimie des atmosphères

- Planètes géantes

- L'équilibre thermochimique prédit, dans toute l'atmosphère :

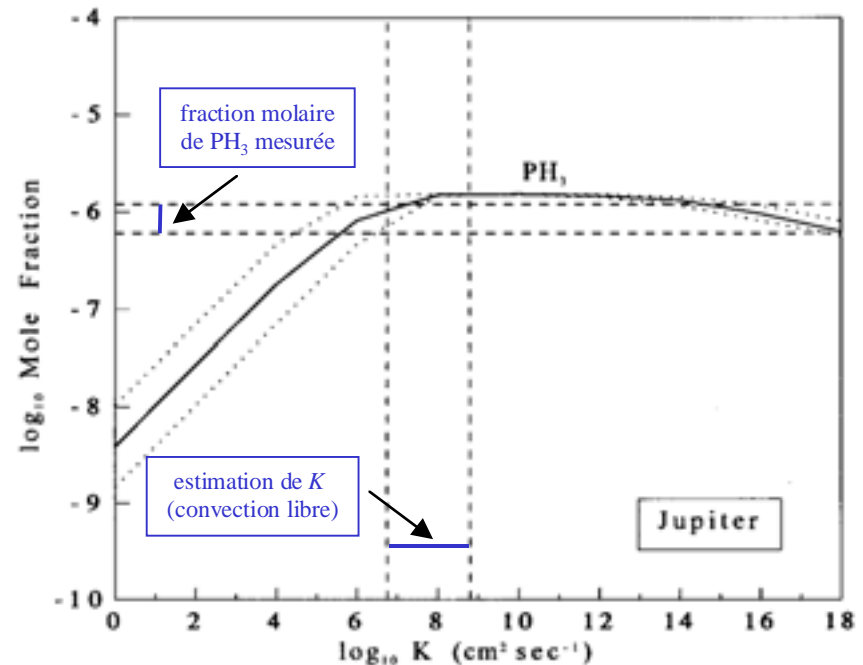
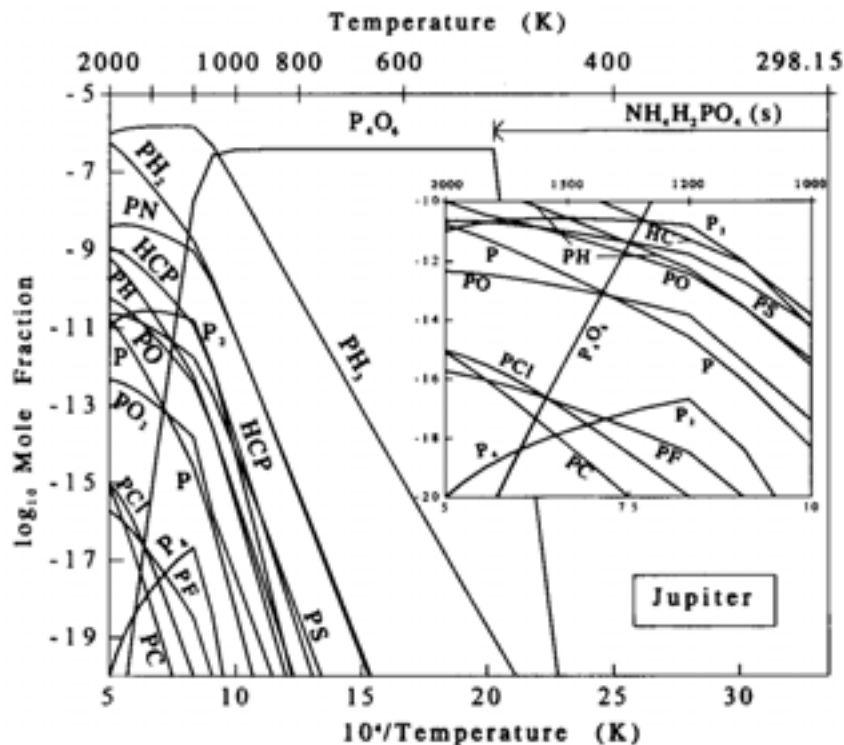
- C sous forme de CH_4 ; N \rightarrow NH_3 ; O \rightarrow H_2O ; S \rightarrow H_2S (à $T > 210$ K)
- Si piégé sous forme de silicates (Mg_2SiO_4 , MgSiO_3) se formant à $T > 2000$ K \rightarrow SiH_4 absent de la haute atmosphère (en accord avec les observations)
- Métaux (Na, Fe, Mg ...) piégés sous diverses formes à $T > 700$ - 2000 K



Fegley & Lodders (1994), *Icarus* 110, 117-154

Chimie des atmosphères

- Présence de composés hors-équilibre thermochimique : **PH₃, GeH₄, CO, AsH₃**
 - Les constantes de temps chimiques (t_{chem}) augmentent considérablement quand T décroît ($k \sim e^{-Ea/kT}$)
 - L'atmosphère est mélangée par convection avec $t_{\text{mix}} \sim H^2/K$
 - Si $t_{\text{chem}} > t_{\text{mix}}$ aux niveaux observables ($T \leq 300$ K), la composition chimique y est représentative de la région où $t_{\text{chem}} = t_{\text{mix}}$ (dépend de chaque espèce)
 - certaines espèces, stables dans l'atmosphère profonde (chaude), sont transportées par convection dans la troposphère supérieure où les réactions de conversion sont 'gelées'

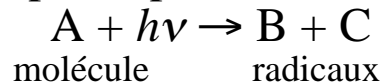


Chimie des atmosphères

- Photochimie

- Généralités :

- Initiée par la photodissociation UV



$$\frac{dn_A}{dt} = -n_A \int_{\nu_0}^{\infty} \mu F_{\nu} e^{-\tau_{\nu}/\mu} \sigma_{\nu} d\nu = -J n_A$$

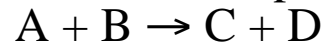
$h\nu_0$ = énergie de liaison de A

F_{ν} = flux de photons en haut de l'atmosphère par unité de fréquence

σ_{ν} = section efficace de photodissociation

J = coefficient de photodissociation (sec^{-1})
(varie avec l'altitude)

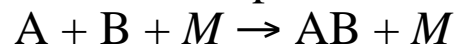
- Réactions à deux corps



$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_B}{dt} = -\frac{dn_C}{dt} = -\frac{dn_D}{dt} = -k n_A n_B$$

k = taux de réaction ($\text{cm}^3 \text{sec}^{-1}$)

- Réactions à trois corps



M permet de stabiliser le complexe formé (emporte l'énergie de liaison de AB car sinon on aurait $A + B \rightarrow AB^* \rightarrow A + B$)

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_B}{dt} = -k n_A n_B [M]$$

k = taux de réaction ($\text{cm}^6 \text{sec}^{-1}$)

[$\rightarrow dn_A/dt$ varie linéairement avec la densité atmosphérique]

\rightarrow réactions importantes dans la ' basse ' stratosphère, où la densité atmosphérique est plus grande que dans la région de photodissociation UV

Chimie des atmosphères

- Equation avec transport : $\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \Phi_i = P_i - L_i$ (3) $\left\{ \begin{array}{l} P_i = \text{taux de production chimique} \\ L_i = \text{taux de perte chimique} \end{array} \right.$

dans un modèle à une dimension : $\Phi_i = -Kn \frac{\partial q_i}{\partial z} - D_i n_i \left(\frac{1}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial z} + \frac{m_i g}{kT} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \right)$ et $\nabla \Phi_i = \frac{\partial \Phi_i}{\partial z}$

- En réalité, la circulation atmosphérique peut jouer un rôle important en transportant des espèces de régions à fort flux UV vers des régions à faible flux (pôles, altitudes plus faibles) Exemple : O₃ sur Terre, nitriles complexes sur Titan

- Problème très complexe à modéliser

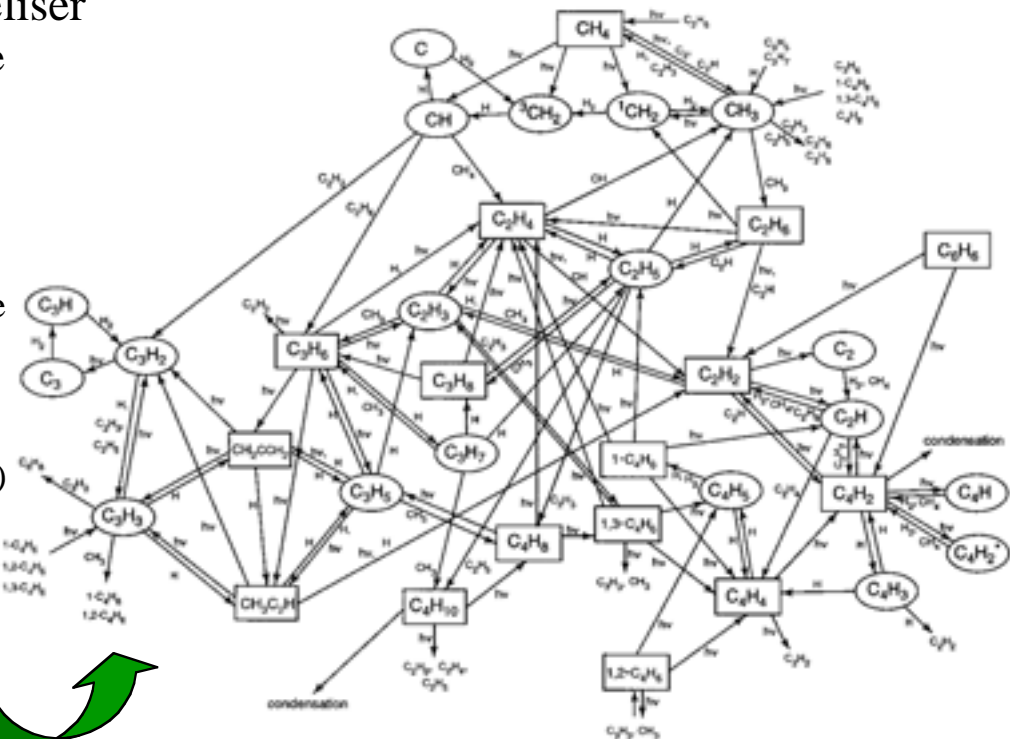
- Nombreuses espèces à prendre en compte, nombreuses réactions possibles

- Nécessite des mesures en laboratoire souvent difficiles :

→ Taux de photodissociation : spectre d'absorption UV + efficacité quantique + produits avec rapports de branchement

→ Taux de réaction (en fonction de T) + produits + rapports de branchement si plusieurs voies possibles

- Exemple : Saturne : Moses *et al.* (2000), *Icarus* **143**, 244-298



Chimie des atmosphères

– Atmosphères de CO₂ (Mars, Vénus)

- Problème de la stabilité du CO₂ :

$\text{CO}_2 + h\nu \rightarrow \text{CO} + \text{O}$ mais $\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$ est interdit ($\rightarrow k$ très faible)

$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$ est bien plus rapide (O₂ est ensuite perdu par photo-dissociation)

$\square + \square \Rightarrow 2 \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + \text{O}_2$; un tel modèle prédirait 8% de CO et 4% de O₂ !

- Sur Mars : stabilité de CO₂, pas de quantités élevées de CO et O₂ (7×10^{-4} et 0,1%) \rightarrow

rôle de H₂O ($\approx 3 \times 10^{-4}$) : $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ H recyclé par : $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$
 $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ $\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$

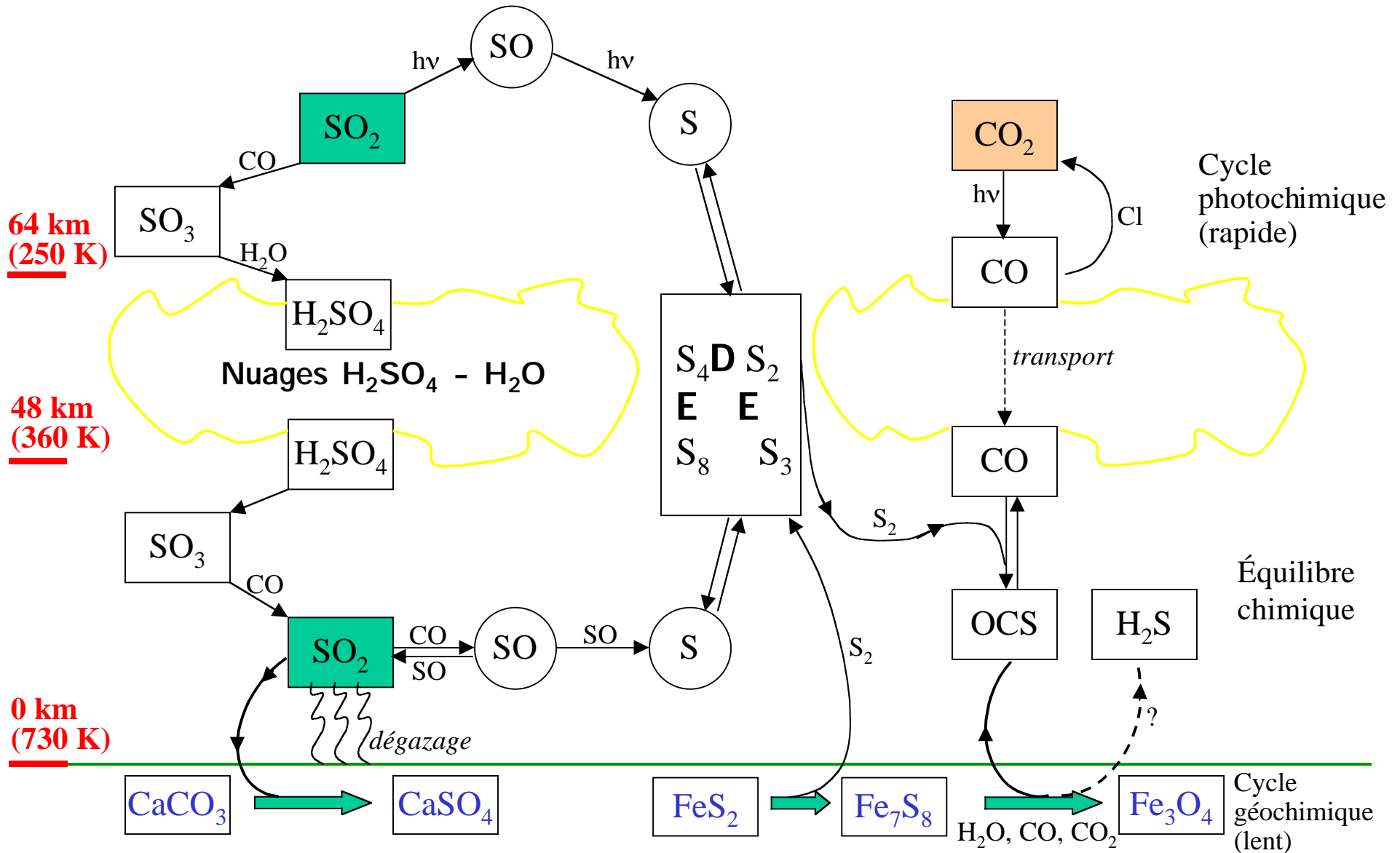
Bilan : $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$; H, OH et HO₂ servent de catalyseurs (recyclés) \Rightarrow

des quantités très faibles de radicaux ($< 10^{-9}$) -très réactifs - contrôlent la composition globale de l'atmosphère !

- Formation également de H₂O₂ (non encore détecté), O₃ \Rightarrow atmosphère très oxydante
- La surface de Mars est très oxydée (oxydes métalliques [Fe \rightarrow Fe³⁺], hématite Fe₂O₃ \Rightarrow couleur **rouge** de Mars) ; jusqu'à quelle profondeur ?
- Sur Vénus : rôle de HCl (car H₂O $\sim 10^{-6}$ au-dessus des nuages de H₂SO₄)
HCl + hν \rightarrow H + Cl ; Cl est capable d'oxyder CO en CO₂ via un cycle catalytique complexe impliquant ClO, ClCO, ClCO₃ ...

Chimie des atmosphères

- Cycle du soufre sur Vénus



Chimie des atmosphères

– Planètes géantes

- Photodissociation de CH_4 vers l'homopause (car au-dessus CH_4 décroît très vite)
 - $\text{CH}_4 + h\nu \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$ ou $\text{CH}_2 + \text{H}_2$ ou $\text{CH} + \text{H} + \text{H}_2$
- Formation des composés C_2 (réactions dominantes) :
 - Éthane : $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 + M \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + M$
hydrocarbure le plus abondant après CH_4 , très stable une fois formé, diffuse vers la basse atmosphère, protégé de la photodissociation UV par CH_4
 - Éthylène : $\text{CH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$
 C_2H_4 n'est pas bien protégé de la photodissociation car il absorbe à plus grand λ , surtout présent vers l'homopause
 - Acétylène : $\text{C}_2\text{H}_4 + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 2 \text{H}$
- Formation des composés C_3 : insertion d'un radical C_1 dans un composé C_2
 - Exemple: Propane: $\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 + M \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + M$
- Formation de polyynes : longues chaînes d'alcyne (ex : C_2H_2)
 - Diacétylène : $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{H}$ Polyacétylènes : $\text{C}_2\text{H} + \text{C}_{2n}\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{2n+2}\text{H}_2 + \text{H}$
peuvent condenser dans l'atmosphère (\rightarrow brume stratosphérique)

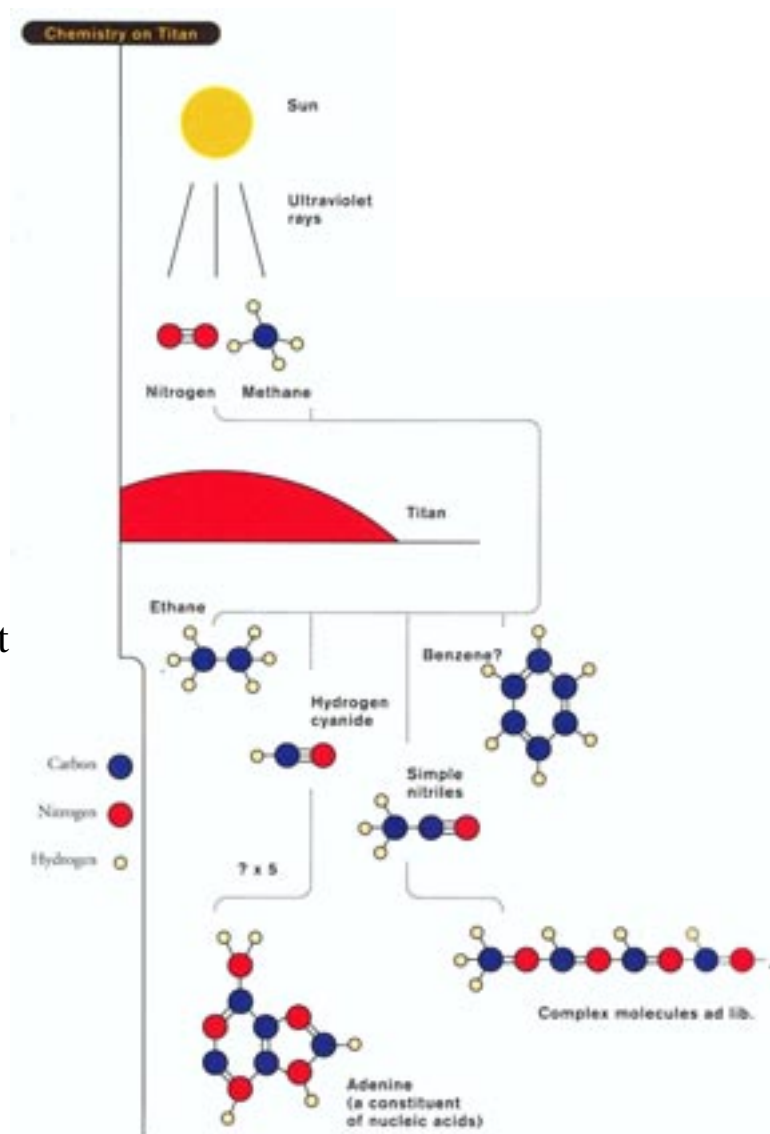
Chimie des atmosphères

- Photochimie de l'eau (apportée par le flux de micro-météorites) :
 - $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{H}$
 - $\text{OH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$ (CO très stable, diffuse vers le bas sans être photodissocié)
 - $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ (CO₂ est ensuite perdu par photodissociation, diffusion et condensation dans la basse stratosphère)
- Les produits formés les plus stables migrent vers le bas par diffusion turbulente et condensent éventuellement dans la basse stratosphère (Uranus et Neptune)
- Dans la troposphère profonde, à haute température, ils sont recyclés (hydrocarbures → CH₄, composés oxygénés → H₂O)

Chimie des atmosphères

– Titan

- Photochimie du méthane (similaire aux planètes géantes)
 - → production d'hydrocarbures, principalement C_2H_6 , et de H_2 comme sous-produit
- Photochimie de N_2
 - Dissociation de N_2 , très stable, dans la haute atmosphère par UV extrême ($< 80 \text{ nm}$) et par des électrons venant de la magnétosphère de Saturne
 $N_2 + h\nu \rightarrow N + N$ et $N_2 + e \rightarrow N + N$
 - Formation de HCN par $N + CH_2 \rightarrow HCN + H$; la photodissociation de HCN produit le radical CN (analogue de C_2H)
 - Réactions de CN avec les hydrocarbures recyclent HCN ou produisent des nitriles plus complexes (HC_3N , CH_3CN ...)
- La photochimie couplée des nitriles et des hydrocarbures produit des molécules organiques complexes → *chimie prébiotique*
- Tous ces corps condensent dans la basse atmosphère et s'accumulent à la surface
- Un brouillard se forme à haute altitude par condensation d'oligomères C-H-N ('tholins')



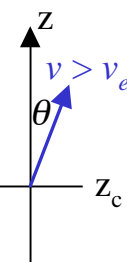
Evolution des atmosphères

- Echappement atmosphérique

- Echappement thermique (Jeans)

Nombre de molécules de vitesse $[v, v + dv]$: $f(z, v) dv = \frac{4n(z)}{\sqrt{\pi}} \frac{v^2}{v_{th}^3} e^{-(v/v_{th})^2} dv$
 avec $v_{th} = (2kT/m)^{1/2}$

- Flux s'échappant de l'atmosphère :

$$\Phi_e = \int_{v_e}^{\infty} f(z_c, v) \int_0^{\pi/2} v \cos \theta \frac{2\pi \sin \theta}{4\pi} d\theta = \frac{1}{4} \int_{v_e}^{\infty} f(z_c, v) v dv = \frac{n_c}{\sqrt{\pi}} \int_{v_e}^{\infty} \frac{v^3}{v_{th}^3} e^{-v^2/v_{th}^2} dv$$


$$\Phi_e = \frac{n_c}{2\sqrt{\pi}} v_{th} e^{-v_e^2/v_{th}^2} \left(1 + v_e^2/v_{th}^2\right) = \frac{n_c}{2\sqrt{\pi}} v_{th} e^{-\lambda} (1 + \lambda) \quad (4)$$

avec $\lambda = v_e^2/v_{th}^2$
 $z_c =$ altitude de l'exobase

- Temps caractéristiques

$$\tau_e = \frac{n_i H_i}{\Phi_e}$$

temps nécessaire pour vider l'exosphère du constituant en l'absence de flux diffusif ; avec $H_i =$ échelle de hauteur, $n_i =$ densité, du constituant i

	Vénus	Terre	Mars	Titan
λ_H	22	7	4	1,4
$\tau_e(H)$	7×10^{10} sec (2000 ans)	1×10^5 sec (1 jour)	8×10^3 sec (2 hrs)	8×10^3 sec (2 hrs)
λ_{H_2}	44	14	8	2,9
$\tau_e(H_2)$	1×10^{20} sec	4×10^7 sec (1,5 an)	2×10^5 sec (2 jours)	2×10^4 sec (5 hrs)

→ Sur Terre, Mars et Titan, H, H₂ et D peuvent s'échapper thermiquement ; sur Vénus, d'autres mécanismes d'échappement sont plus efficaces

Evolution des atmosphères

– Echappement non thermique

Processus	Exemples	
Echange de charge	$H + H^{+*} \rightarrow H^+ + H^*$	Terre, Vénus
	$O + H^{+*} \rightarrow O^+ + H^*$	
Recombinaison dissociative	$O_2^+ + e \rightarrow O^* + O^*$	Vénus, Terre, Mars
	$OH^+ + e \rightarrow O + H^*$	Vénus, Titan (H ₂)
Dissociation par impact	$N_2 + e \rightarrow N^* + N^*$	Mars, Titan
Photodissociation	$O_2 + h\nu \rightarrow O^* + O^*$	
Réaction ion-neutre	$O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H^*$	
Echappement d'ions	H^{+*}	Terre (H et He)

– Flux limite

- Quel que soit le mécanisme d'échappement, son flux ne peut excéder une valeur limite liée au flux de diffusion (\rightarrow approvisionnement de l'exosphère)

$$\Phi_i^d = -D_i n_i^e \frac{\partial(n_i/n_i^e)}{\partial z} = D_i n_i \left(\frac{1}{H_i} - \frac{1}{H_i^e} \right)$$

Pour un corps plus léger que l'environnement, ce flux est maximum quand il est uniformément mélangé ($H_i = H$) \Rightarrow

$$\Phi_i^d = D_i n_i \left(\frac{1}{H} - \frac{1}{H_i^e} \right) = \frac{b_i q_i}{H} \left(1 - \frac{m_i}{m} \right) \Rightarrow \boxed{\Phi_i \approx \frac{b_i q_i}{H}} \quad (5) \quad \text{où } b_i \text{ est le paramètre binaire de collision}$$

- Le flux d'échappement réel Φ_i peut être déterminé à partir de mesures de q_i et $\partial q_i / \partial z$ sous l'exobase : $\Phi_i = \Phi_i^d + \Phi_i^K = \Phi_i - (D_i + K) n \partial q_i / \partial z$

Evolution des atmosphères

– Quelques flux d'échappement calculés à partir d'observations

- Vénus : **H** → $\Phi_H = 0,4 - 4 \times 10^7$ atomes $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$
- Terre : **H** (sous forme H ou H_2) → $\Phi_H = 3 \times 10^8$ atomes $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$ ($\approx \Phi_1$)
- Mars : **H** (sous forme H ou H_2) → $\Phi_H = 1 - 2 \times 10^8$ atomes $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$
N → $\Phi_N = 0,8 - 6 \times 10^6$ atomes $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$ → *ce flux suffit à faire disparaître la quantité de N_2 actuelle en 0,5 milliard d'années au plus*

– Fractionnement isotopique

- Soient deux isotopes 1 et 2 d'une même espèce ($m_1 < m_2$). On définit le facteur de fractionnement f par $f = \frac{dN_1/dt}{dN_2/dt} \frac{N_2}{N_1}$, où N_1 et N_2 sont les densités de colonne atmosphériques. N_1/N_2 est égal à n_1/n_2 à l'homopause (n_1^h/n_2^h). On a donc :

$$f = \frac{1/N_1 \frac{dn_1^{exo}}{dt}}{1/N_2 \frac{dn_2^{exo}}{dt}} = \frac{1/n_1^{exo} \frac{dn_1^{exo}}{dt}}{1/n_2^{exo} \frac{dn_2^{exo}}{dt}} \times \frac{n_1^{exo}/n_2^{exo}}{n_1^h/n_2^h} = (1+y)(1+x)$$

- **(1+y)**, qui est ≥ 1 , représente le fractionnement dû au processus d'échappement
(1+x), égal à $e^{-\Delta z(1/H_1 - 1/H_2)} = e^{\Delta z(M_2 - M_1)g/RT}$, où Δz est la différence d'altitude entre l'exobase et l'homopause, est le fractionnement dû à l'équilibre diffusif
- Exemples : **H/D** : estimations pour Vénus, $y \approx 7$ et pour Mars, $y \approx 2$ (variable selon les auteurs...)
 $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$: pour Mars, $y \approx 0,6$ et $x \approx 0,15$
 $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$: pour Mars, $x \approx 0,3$

Evolution des atmosphères

- Evolution du rapport isotopique $R = \frac{N_1}{N_2}$ par échappement atmosphérique

$$\frac{dN_1}{dN_2} = f \frac{N_1}{N_2} \Rightarrow d \ln R = d \ln N_1 - d \ln N_2 = (f - 1) d \ln N_2 = \left[\frac{f - 1}{f} \right] d \ln N_1$$

Avec les valeurs initiales R_0, N_1^0, N_2^0 , \Rightarrow $R/R_0 = \left(N_2/N_2^0 \right)^{f-1} = \left(N_1/N_1^0 \right)^{(f-1)/f}$ (6)

→ fractionnement *Rayleigh* : valable uniquement pour une atmosphère isolée (sans source de matière)

- Si l'atmosphère est alimentée épisodiquement ou en continu (dégazage, flux météoritique), R/R_0 varie plus faiblement que par fractionnement Rayleigh
 - Dans la limite d'un approvisionnement continu par un grand réservoir (croûte, comètes) de rapport isotopique R_0 , on a, en régime permanent :

$$\begin{cases} dN_1/dt = -AfN_1 + aN_1^0 = 0 \\ dN_2/dt = -AN_2 + aN_2^0 = 0 \end{cases} \Rightarrow R = R_0/f \quad (7)$$

– Enrichissements isotopiques observés

- Vénus : $D/H = 150 \oplus$: échappement de H venant de la photodissociation de H_2O
 - une source cométaire 'continue' ne peut enrichir que d'un facteur $2f \approx 15$ car $[D/H]_{\text{comète}} \approx 2 \oplus \Rightarrow$ peut-être $[D/H]_{\text{Vénus}}$ est-il la trace de la perte de l'eau primordiale de Vénus
- Mars : $D/H = 6 \oplus$: échappement $> 90\%$ de l'eau ayant circulé dans l'atmosphère
 - $^{15}N/^{14}N = 1,6 \oplus$: la majeure partie du N_2 atmosphérique originel a disparu
 - $^{18}O/^{16}O = 1 \oplus$: un réservoir important d'oxygène (CO_2 dans les calottes ?) permet de diluer l'enrichissement isotopique dû à l'échappement

Evolution des atmosphères

- Une histoire possible de la Terre

- A la distance de 1 UA, la Terre évite l'effet de serre divergent, l'eau liquide est stable à la surface
- CO₂ peut se dissoudre dans H₂O, forme des carbonates
- CO₂ est régulé par un cycle géochimique (voir transparent suivant)
 - Ce cycle est très dépendant de la température de surface T_s
 - Si T_s croît, l'altération de la surface augmente (pluie, cinétique chimique), CO₂ diminue, l'effet de serre diminue, T_s décroît
 - Si T_s est sous la température de congélation (T_{cong} ≈ 273 K), l'altération des silicates cesse quasiment (plus d'eau liquide), CO₂ s'accumule dans l'atmosphère par volcanisme, T_s augmente
- Ce cycle géochimique permet de résoudre le paradoxe du 'Soleil jeune'
 $L_{\odot}(t) = L_0 / (1 + 0,4 [1 - t/t_0])$, où $t_0 = 4,6 \times 10^9$ ans
 - Cette loi de luminosité prédit T_s < T_{cong} si $t < 2,3 \times 10^9$ ans, alors que l'eau coulait en abondance à cette époque (et donc T_s > T_{cong})
 - Il fallait un effet de serre plus fort qu'aujourd'hui : P_{CO₂} ≥ 0,1 bar (une autre possibilité est la présence d'un autre gaz à effet de serre [CH₄, NH₃, ...])

Evolution des atmosphères

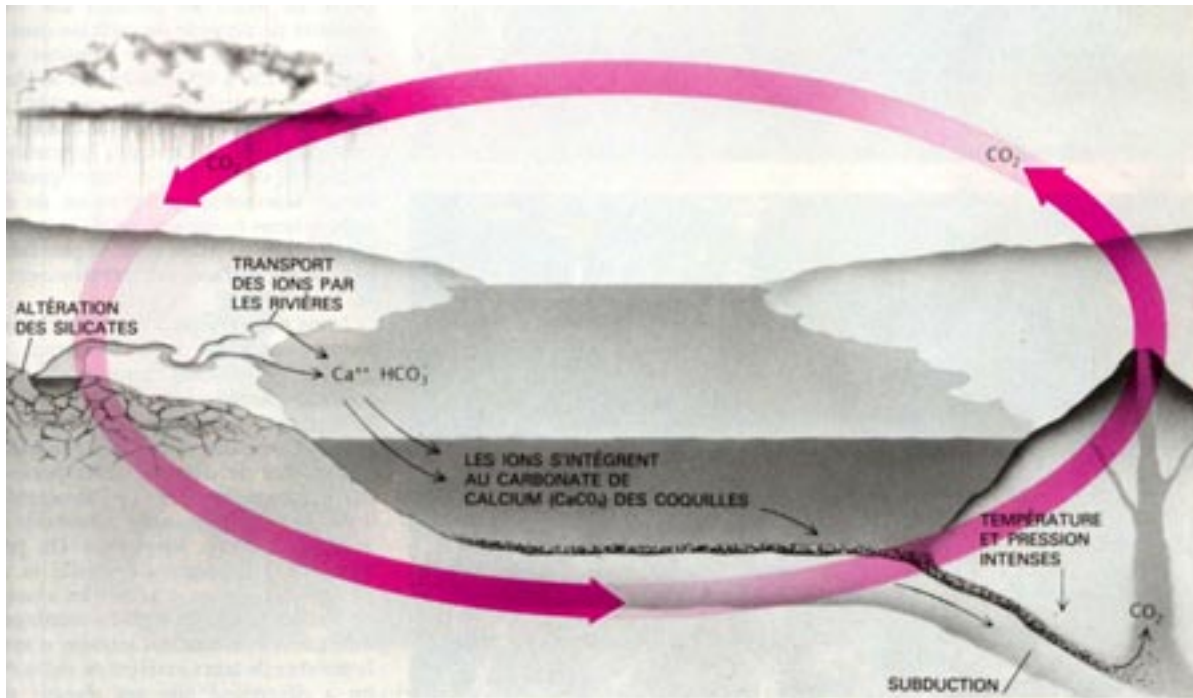
– Cycle carbonate - silicate :

- CO_2 se dissout dans l'eau de pluie, érode les minéraux silicatés à la surface



- Dans l'océan : $\text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [assuré aujourd'hui par les organismes marins à coquille ; dans le passé, par les bactéries, ou abiotiquement]

- Tectonique des plaques \rightarrow CaCO_3 est transporté par subduction dans le manteau



- CO_2 est réinjecté dans l'atmosphère par volcanisme
- Constantes de temps :
 - En $\approx 0,4 \times 10^6$ ans, le CO_2 atmosphérique disparaîtrait en l'absence de recyclage
 - En $\approx 20 \times 10^6$ ans, 1 bar de CO_2 est injecté dans l'atmosphère par volcanisme

Evolution des atmosphères

- Une histoire possible de Vénus
 - Effet de serre divergent (car $a = 0,72$ UA) \rightarrow H₂O est sous forme de vapeur dans l'atmosphère
 - Température à la tropopause ($\approx T_0$) trop élevée pour confiner H₂O dans la troposphère \rightarrow H₂O en grandes quantités dans la haute atmosphère
 - Photodissociation de H₂O \rightarrow échappement de H, l'oxygène oxyde les minéraux de la surface
 - CO₂ s'accumule dans l'atmosphère (eau évaporée \rightarrow formation de carbonates inhibée) ; P_{CO₂} finit par s'équilibrer avec les carbonates à la surface
- Une histoire possible de Mars
 - De l'eau a coulé sur Mars pendant quelques 10⁸ ans $\rightarrow T_s > T_{\text{cong}}$
 - E** nécessite une atmosphère épaisse (1-5 bars) de CO₂ [ou moins si nuages de CO₂]
 - Cycle géochimique du CO₂ \rightarrow séquestration dans les carbonates, recyclage par volcanisme
 - *Mais* l'intérieur de Mars se refroidit vite, l'activité géochimique décroît, CO₂ reste piégé sous forme de carbonates (**E** non détectés à ce jour : pourquoi ?)
 - Une partie de H₂O est perdue par photodissociation + échappement ; la plus grande partie est probablement dans le sous-sol (' pergélisol ')
 - La plus grande partie de N₂ est perdue par échappement