

Modélisation des aérosols atmosphériques

Master SGE-AQA

Edouard Debry
Edouard.Debry@ineris.fr

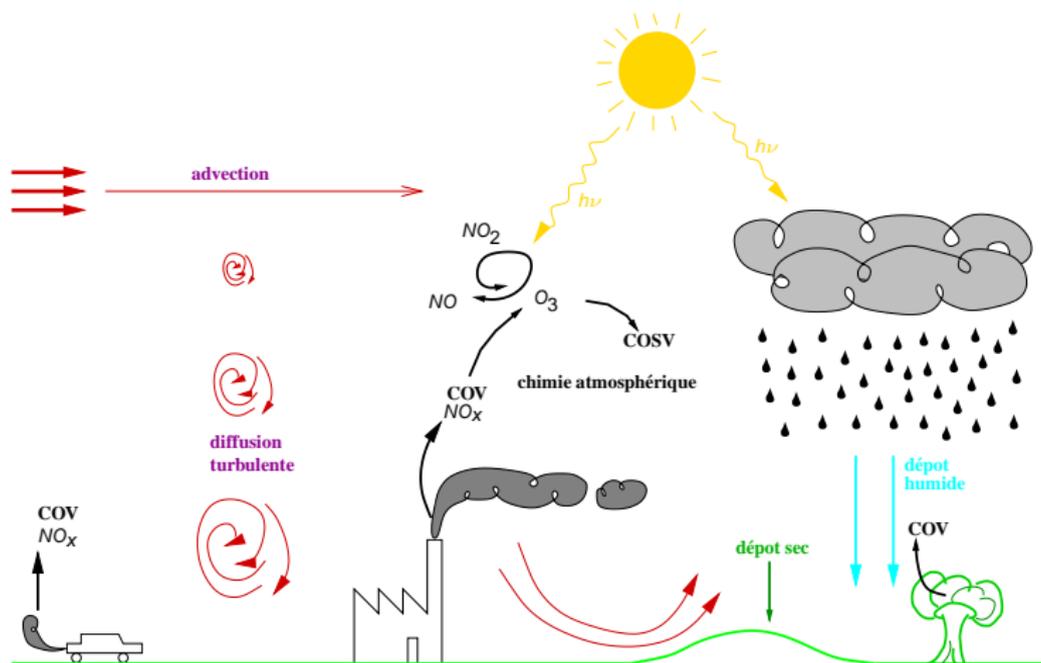
INERIS - Verneuil en Halatte

Janvier 2010

- 1 Introduction
- 2 Les aérosols dans l'atmosphère
- 3 Modélisation d'une distribution d'aérosols
- 4 Physique des aérosols

Introduction

Dynamique des polluants gazeux

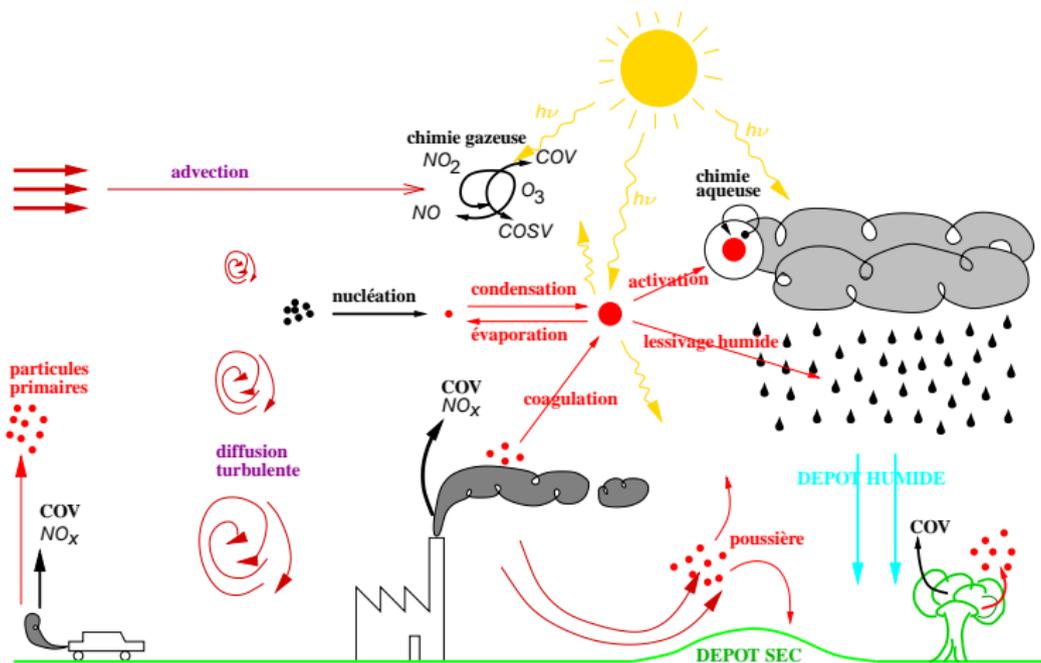


Modèle de Chimie-Transport (CTM)

- Transport : advection (horizontale), diffusion (turbulente) / Dépôt : sec et humide (lessivage)
- Chimie gazeuse : mécanismes d'oxydation par O_3 , NO_x et OH

Introduction

Dynamique des polluants gazeux avec les aérosols



Les aérosols interagissent avec

- les polluants gazeux (condensation/évaporation, chimie hétérogène)
- rayonnement solaire (absorption, diffusion)

Modélisation d'une distribution d'aérosols

Plan

1 Introduction

2 Les aérosols dans l'atmosphère

Morphologie

Les différentes sources et émissions

Granulométrie

Composition chimique

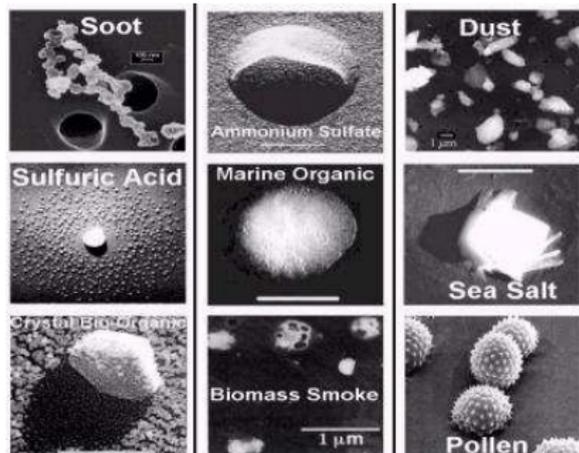
Dynamique des aérosols

Les aérosols dans l'atmosphère

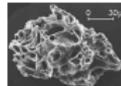
Morphologie

Des particules en suspension dans l'air.

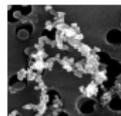
- de toutes formes ... modélisées par une sphère .



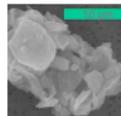
Cendres volcanoes.usgs.gov



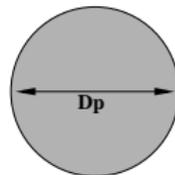
Particule de suie (MPI)



Particule désertique (LISA)



Sphère
de
diamètre
 d_p .



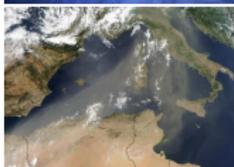
Un peu de vocabulaire ...

- En anglais et en français "aerosols" peut désigner un mélange gazeux contenant des particules.
- Préférer "particule" ("particle") si ambiguïté.

Les aérosols dans l'atmosphère

Les différentes sources/émissions

- Aérosols primaires (émissions directe) : éruption volcanique, embruns, poussière désertique, ...
- Aérosols secondaires (formation indirecte) : nucléation, condensation, chimie hétérogène/aqueuse



Type d'aérosol		Source	Production estimée Tg/an	
Aérosol Inorganique	Primaire	Biotique	Poussière minérale Sel de mer	1000-3000 1000-6000
		Volcanique	Sulfates	9-48
	Secondaire	Anthropique	Sulfates Nitrates	69-214 10-19
		Biotique	Sulfates Nitrates	28-118 2-8
Aérosol de carbone élémentaire	Primaire	Anthropique et biotique	Combustion fossile	6-8
			Feux de biomasse	5-9
			Aviation	0.006
Aérosol organique	Primaire	Anthropique	Combustion fossile Feux de biomasse	10-30 45-80
		Biotique	Débris végétaux, pollens	0-90
	Secondaire	Anthropique	Aromatiques (précurseurs)	0.3-1.8
		Biotique	Terpènes (précurseurs)	8-40



Source : IPCC TAR chap 5.2.1 et 5.2.2

Emissions distinguées suivant

- cause : feux de forêt, trafic aérien, ...
- nature : biotique, anthropique, volcanique

Les aérosols dans l'atmosphère

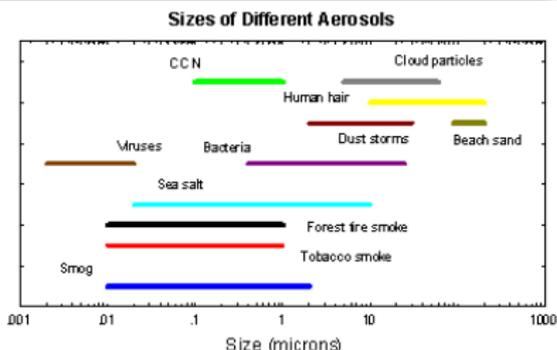
Granulométrie

Des particules en suspension dans l'air.

- de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres.

	diamètre (μm)	nombre ($\# \text{cm}^{-3}$)	masse ($\mu\text{g m}^{-3}$)
molécules de gaz	0.0005	2.45×10^{19}	1.2×10^9
petits aérosols	< 0.2	$10^3 - 10^6$	< 1
moyens aérosols	0.2 - 1.0	$1 - 10^4$	< 250
grands aérosols	1.0 - 100	< 1 - 10	< 250
brunillad	10 - 20	1 - 500	$10^4 - 5 \times 10^5$
nuages	10 - 200	< 10 - 100	$< 10^5 - 5 \times 10^6$
goutte de pluie	2000	0.001	$10^5 - 5 \times 10^6$

Données générales sur les aérosols (Jacobson)



Un peu de vocabulaire ...

- Par "distribution", "répartition" ou "population" d'aérosols on entend un mélange de particules de différentes tailles et composition chimique.
- La "distribution en taille" des aérosols renvoie à leur répartition par classe de taille.

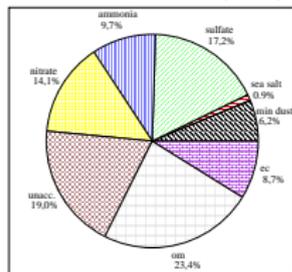
Les aérosols dans l'atmosphère

Composition chimique

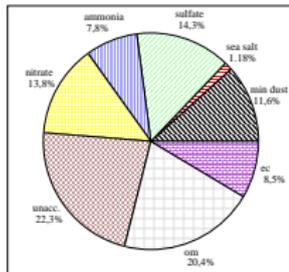
Mesures de composition chimique

- Source : "A European Aerosol Phenomenology" (Putaud et al. 2002)
- **ec** = elemental carbon = suie, **om** = organic matter, **unacc** = unaccounted matter, **min dust** = mineral dust

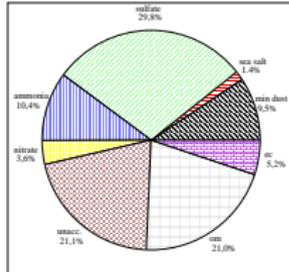
PM2.5 - Site urbain - Zurich (Suisse)



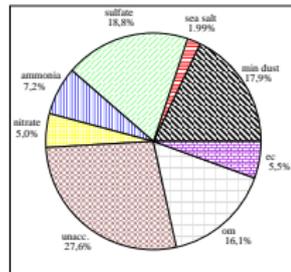
PM10 - Site urbain - Zurich (Suisse)



PM2.5 - Site rural - Chaumont (Suisse)



PM10 - Site rural - Chaumont (Suisse)



Quelques remarques

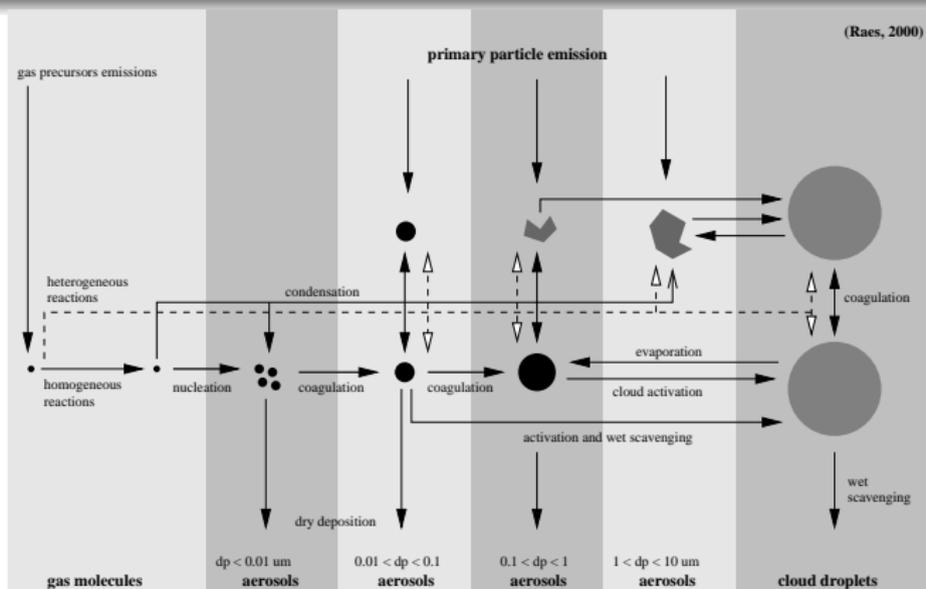
- Composants inorganiques : sulfate SO_4^{2-} , nitrate NO_3^- , sodium Na^+ , chloride Cl^- , ammonium NH_4^+
- 25 à 50% de matière organique
- Composition fonction de la taille : particules fines / grosses
- Trace de métaux : Pb, Cd, Zn, Mn, Fe
- Jusqu'à 25% de matière non déterminée

Les aérosols dans l'atmosphère

La dynamique des aérosols

Processus physiques

- Processus "0D" : coagulation, condensation/évaporation, nucléation, chimie aqueuse, chimie hétérogène
- Processus "3D" : dépôt sec, lessivage, activation, chimie aqueuse



Modélisation d'une distribution d'aérosols

Plan

A retenir

- Les différentes sources d'émissions.
- Les principales classes de taille et composants chimiques.
- La dynamique des aérosols.

1 Introduction

2 Les aérosols dans l'atmosphère

3 Modélisation d'une distribution d'aérosols

La granulométrie

La composition chimique

Coagulation

Condensation/évaporation

Nucléation

Equation générale de la dynamique des aérosols

Modélisation d'une distribution d'aérosols

La granulométrie

Représentation discrète

- Classe de tailles discrète $m^k = k m^1$
- m^1 plus petite masse de la distribution
- $N^k(t)$ concentration d'aérosols ($\#/m^3$) de masse m^k

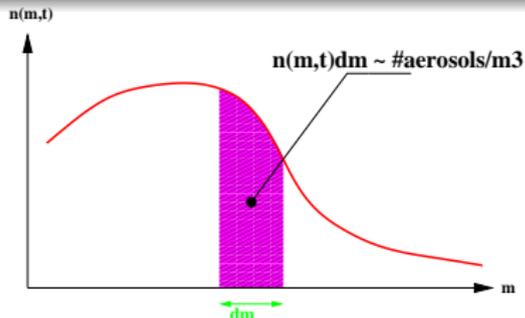
Inconvénients

- Si le plus petit diamètre $d^1 = 0.001 \mu m$, le nombre de classes nécessaires pour couvrir le spectre de tailles $[0.001, 10]$ est :

$$k = \left(\frac{10 - d^1}{d^1} \right)^3 = 10^{12} !!$$

Représentation continue

- Densité de concentration suivant la masse m (μg) :
$$m \mapsto n(m, t)$$
- $n(m, t) dm$ concentration d'aérosols de masse $[m, m + dm]$



Un peu de vocabulaire ...

- Taille d'aérosols : dimension en diamètre, volume ou masse
- Spectre de tailles d'aérosols : l'intervalle entre la plus petite et la plus grande taille d'aérosols
- Classes de tailles d'aérosols : ensemble de différentes tailles d'aérosols (PM_{10} , $PM_{2.5}$)

Modélisation d'une distribution d'aérosols

La granulométrie - Approche modale

Forme multi-modale

La distribution numérique est approchée par une somme de distributions log-normales :

$$n(\ln d_p, t) = \sum_{j=1}^3 \frac{N^j}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g^j} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln d_p - \ln d_g^j}{\ln \sigma_g^j} \right)^2 \right]$$

Le mode j a pour paramètres :

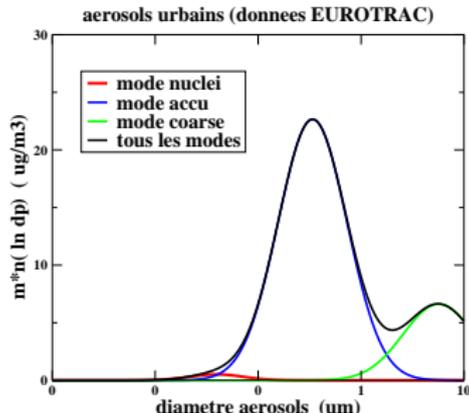
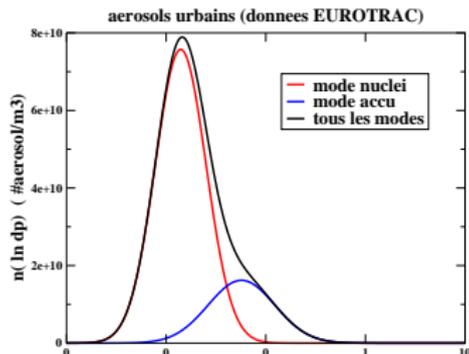
- N^j nombre total d'aérosols ($\#.m^{-3}$).
- d_g^j diamètre moyen géométrique.
- σ_g^j déviation standard géométrique.

3 modes : nuclei, accumulation, coarse

Exemples de paramètres

mode	nucleation	accumulation	coarse
URBAN			
$N (\#.cm^{-3})$	111572.	31269.	2.33
$r_g (\mu m)$	0.007	0.027	0.43
σ_g	1.8	2.16	2.21

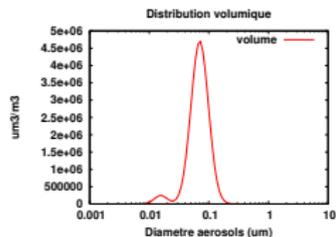
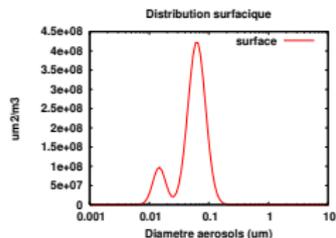
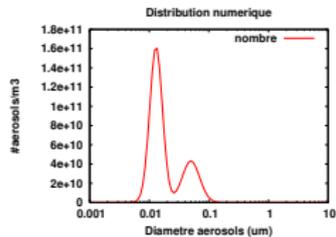
Source : EUROTRAC



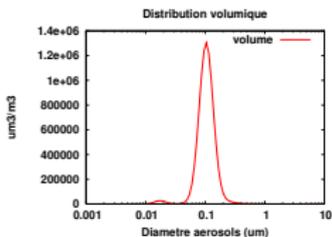
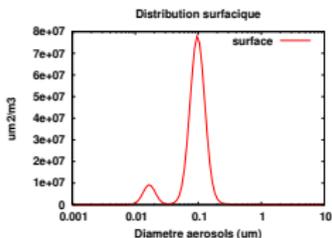
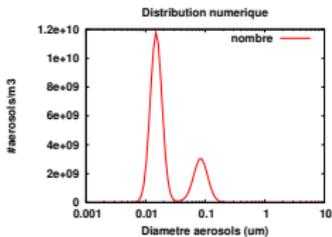
Les aérosols dans l'atmosphère

Distributions en taille (Seinfeld & Pandis 1998)

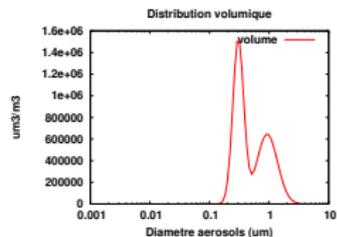
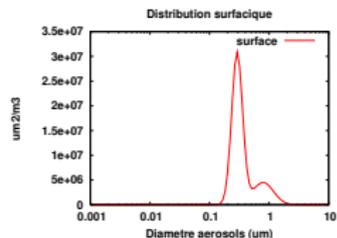
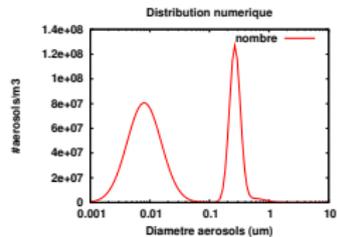
Urbain



Rural



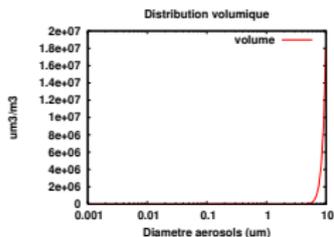
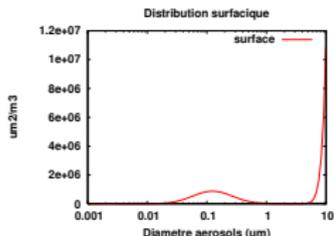
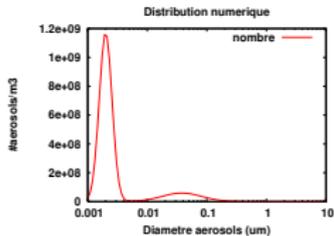
Marin



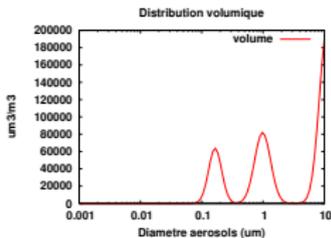
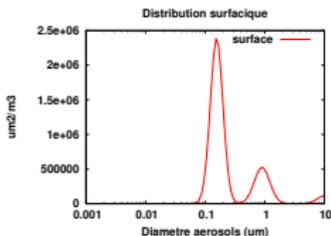
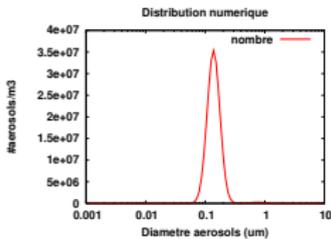
Les aérosols dans l'atmosphère

Distributions en taille (suite)

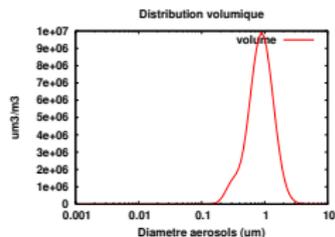
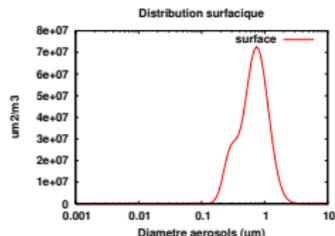
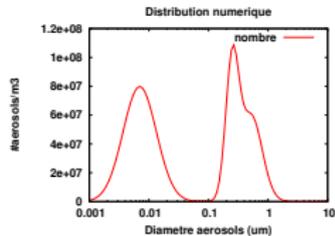
Désertique



Polaire



Atmosphère libre

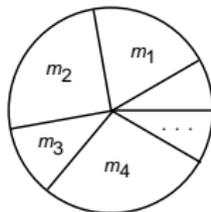


Modélisation d'une distribution d'aérosols

La composition chimique

- A chaque composant chimique X_i est associée une masse partielle m_i (μg)

$$\sum_i m_i = m$$



Représentation discrète

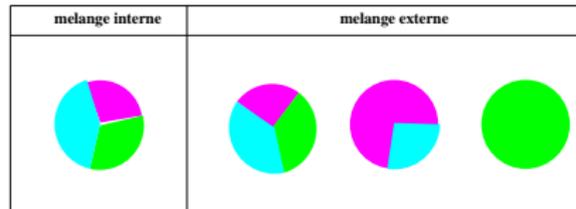
- Chaque composant X_i a une concentration $Q_i^k(t) = m_i^k N^k(t)$, ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) par classe de taille

Représentation continue

- Chaque composant X_i a une densité de concentration $q_i(m, t) = m_i(m, t) n(m, t)$ par classe de taille

Inconvénient

- A chaque classe de taille correspond une composition chimique et une seule, c'est le "mélange interne"
- Mélange externe : permettre des aérosols de même taille et de composition différente

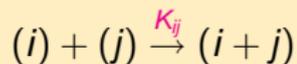


Modélisation d'une distribution d'aérosols

Coagulation

Représentation de la coagulation

- Analogie avec la cinétique chimique :



- K_{ij} noyau de coagulation ($m^3/s/\#aérosols$), il est symétrique ($K_{ij} = K_{ji}$)

Gain d'aérosols de taille k

- Par coagulation des aérosols de taille (i) et (j)

$$(i + j = k) : K_{ij} N^i N^j$$

- En sommant sur toutes les couples (i,j) tels que $i + j = k$:

$$\frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K_{ij} N^i N^j$$

- La fraction $\frac{1}{2}$ est-elle nécessaire lorsque $i = j$?

Perte d'aérosols de taille k :

- Par coagulation des aérosols de taille (k) et (j) :

$$K_{kj} N^k N^j$$

- En sommant sur toutes les classes de tailles possibles :

$$\sum_{j=1}^{\infty} K_{kj} N^k N^j$$

Equation de la coagulation pour le nombre

$$\frac{dN^k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K_{ij} N^i N^j - N^k(t) \sum_{j=1}^{\infty} K_{kj} N^j$$

Modélisation d'une distribution d'aérosols

Coagulation - Equation sur la masse

Gain de masse en X_n dans la classe k

- Par coagulation des aérosols de taille (i) et (j) ($i + j = k$) :

$$(m_n^i + m_n^j)K_{ij}N^iN^j = K_{ij}(Q_n^iN^j + N^iQ_n^j)$$

- En sommant sur toutes les couples (i,j) tels que $i + j = k$:

$$\frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K_{ij}(Q_n^iN^j + N^iQ_n^j) = \sum_{i+j=k} K_{ij}Q_n^iN^j$$

Perte d'aérosols de taille k :

- Par coagulation des aérosols de taille (k) et (j) :

$$m_n^k K_{kj} N^k N^j$$

- En sommant sur toutes les classes de tailles possibles :

$$\sum_{j=1}^{\infty} K_{kj} Q_n^k N^j$$

Equation de la coagulation pour la masse en X_a

$$\frac{dQ_a^k}{dt} = \sum_{i+j=k} K_{ij} Q_a^i N^j - Q_a^k(t) \sum_{j=1}^{\infty} K_{kj} N^j$$

Equation de la coagulation pour la masse totale

$$Q^k(t) = m^k N^k(t) = \sum_a Q_a^k(t), \quad \frac{dQ^k}{dt} = \sum_{i+j=k} K_{ij} Q^i N^j - Q^k(t) \sum_{j=1}^{\infty} K_{kj} N^j$$

Modélisation d'une distribution d'aérosols

Coagulation - Quelques propriétés

Etat stationnaire ?

- Existe-t-il une distribution $(N^k) \neq 0$ telle que $\frac{dN^k}{dt} = 0$?
- Pour les monomères $\frac{dN^1}{dt} = 0 \Rightarrow N^1(t) = 0$
- Par récurrence on montre que $N^l(t) = 0, l < k \Rightarrow N^k(t) = 0$

Effet de mélange

- Equation sur la masse partielle en espèce X_a

$$\frac{dm_a^k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K_{ij} \Delta m_a^{i,j,k}(t) N^i N^j$$

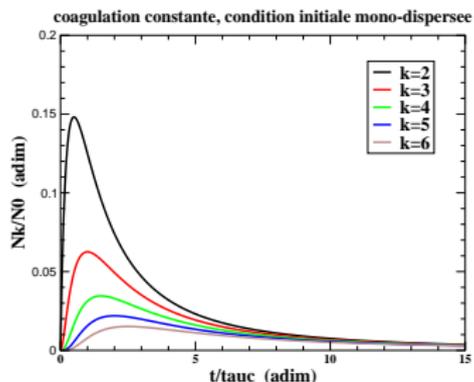
$$\Delta m_a^{i,j,k}(t) = m_a^i(t) + m_a^j(t) - m_a^k(t)$$

- Composition uniforme $\Leftrightarrow \frac{dm_a^k}{dt} (t > 0) = 0$
- Tendance à répartir la masse en X_a sur tout le spectre

Solutions exactes

Oui pour $N^k(0) = \delta_{k1} N_0$ et $K_{ij} = K_0$ alors

$$N^k(t) = N_0 \frac{\left(\frac{t}{\tau_c}\right)^{k-1}}{\left(1 + \frac{t}{\tau_c}\right)^{k+1}}, \quad \tau_c = \frac{2}{K_0 N_0}$$



Modélisation d'une distribution d'aérosols

Condensation/évaporation - Equation sur le nombre

Equation continue de la c/e

Bilan du nombre d'aérosols $N(t)$ entre m_1 et m_2 durant $[t_1, t_2]$: la variation du nombre d'aérosols est égale à ce qui rentre moins ce qui sort

Variation du nombre d'aérosols

$$N(t_2) - N(t_1) = \int_{m_1}^{m_2} n(m, t_2) dm - \int_{m_1}^{m_2} n(m, t_1) dm \quad (1)$$

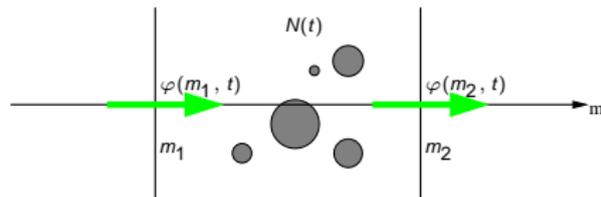
$$= \int_{m_1}^{m_2} \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial n}{\partial t} dt dm \quad (2)$$

Flux d'aérosol φ

Le flux d'aérosols est égal au produit de la concentration d'aérosols par la vitesse de grossissement d'un aérosol :

$$\varphi(m, t) = l_0(m, t)n(m, t)$$

l_0 s'exprime en $\mu g \cdot s^{-1}$, < 0 si évaporation



Ce qui rentre moins ce qui sort

$$N(t_2) - N(t_1) = \int_{t_1}^{t_2} \varphi(m_1, t) dt - \int_{t_1}^{t_2} \varphi(m_2, t) dt \quad (3)$$

$$= - \int_{t_1}^{t_2} \int_{m_1}^{m_2} \frac{\partial \varphi}{\partial m} dm dt \quad (4)$$

Equation de la c/e pour le nombre

Par égalité entre (1) et (3) on obtient

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(l_0 n)}{\partial m} = 0$$

équation d'advection non-linéaire sur le spectre d'aérosols



Modélisation d'une distribution d'aérosols

Condensation/évaporation - Equation sur la masse

Equation continue de la c/e

Bilan de masse en X_i : la variation du nombre d'aérosols est égale à ce qui rentre moins ce qui sort plus ce qui condense moins ce qui se transforme

Condensation/évaporation en X_i

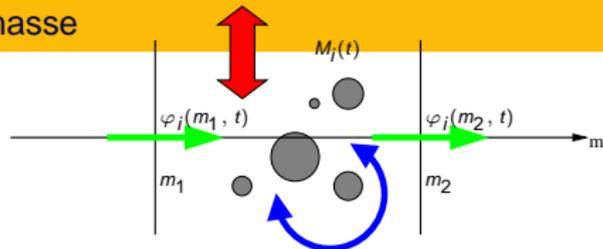
Terme source de condensation l_i ($\mu\text{g/s}$) en X_i tel que

$$\sum_i l_i = l_0$$

négatif si évaporation

Equation de c/e pour la masse en X_i

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial(l_0 q_i)}{\partial m} = (l_i + \chi_i)n$$



Transformation chimique

Terme source/puits en X_i dû aux réactions chimiques dans l'aérosol : χ_i ($\mu\text{g/s}$).

$$\sum_i \chi_i = 0$$

par conservation de la masse

Lumping de la chimie interne

Rassembler les espèces chimiques X_i en famille :

$\text{ESO}_4 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HSO}_4^- + \text{SO}_4^{2-}$. Pour $X_i = \text{ESO}_4$

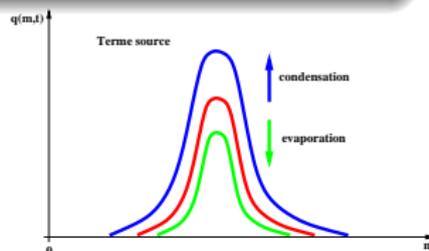
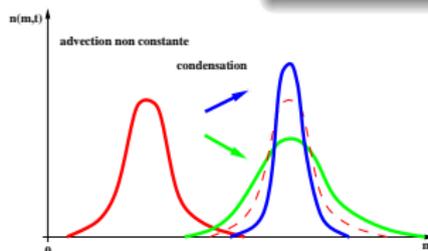
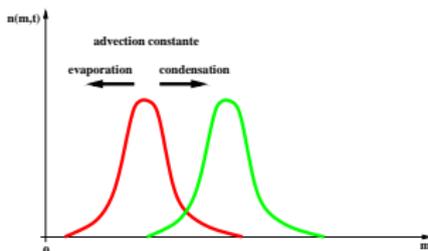
$$\frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial(l_0 q_i)}{\partial m} = l_i n, \quad \sum_i \chi_i = 0, \quad l_{\text{HSO}_4^-} = l_{\text{SO}_4^{2-}} = 0$$

Modélisation d'une distribution d'aérosols

Condensation/évaporation - Quelques propriétés

Effets de la c/e sur la distribution d'aérosols

- Advection constante : décalage vers la gauche ou la droite
- Advection non constante : rétrécissement ou élargissement
- Terme source : grossissement ou diminution



Un peu de vocabulaire

- La vitesse de grossissement I_0 est aussi appelée le "noyau de condensation"
- Le terme source I_i en X_i est appelé "taux de transfert" (mass transfer rate)

Conservation de la masse en X_i

Conservation avec la concentration gazeuse $c_i^g(t)$ en X_i :

$$c_i^g(t) + \int_{m_0}^{\infty} q_i(m, t) dm = K_i$$

Equation d'évolution de l'espèce semi-volatile X_i :

$$\frac{dc_i^g}{dt} = - \int_{m_0}^{\infty} (I_i n)(m, t) dm$$

Modélisation d'une distribution d'aérosols

Nucléation

- La nucléation intervient comme un terme source $J_0(t)$ en un point donné du spectre d'aérosol m_0 (plus petite masse d'aérosol)
- Le flux d'aérosols $J_0(t)$ s'exprime en #aérosols/ m^3 /s
- Deux formulations sont possibles.

Terme source

$$\frac{\partial n}{\partial t}(m, t) = \delta(m_0, m)J_0(t)$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial t}(m, t) = \delta(m_0, m)m_i(m_0, t)J_0(t)$$

δ est le symbole de Kröonecker : 1 si $m = m_0$, 0 sinon.

$m_i(m_0, t)$ est la composition de l'aérosol nucléé.

Conditions aux limites de la c/e

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(l_0 n)}{\partial m} = 0, \quad (l_0 n)(m_0, t) = J_0(t)$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial(l_0 q_i)}{\partial m} = l_i n, \quad (l_0 q_i)(m_0, t) = m_i(m_0, t)J_0(t)$$

Permet d'évaluer la concentration en m_0 : $n(m_0, t) = \frac{J_0(t)}{l_0}$

- Les paramètres $J_0(t)$, $m_0(t)$ et $m_i(m_0, t)$ sont donnés par la théorie de la nucléation
- Les deux formulations sont équivalentes, la seconde est mieux posée, mais la première est de loin la plus répandue.

Modélisation d'une distribution d'aérosols

Equation générale de la dynamique (GDE) des aérosols

GDE pour le nombre

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} = & \underbrace{\frac{1}{2} \int_{m_0}^{m-m_0} K(u, m-u) n(u, t) n(m-u, t) du}_{\text{gain de coagulation}} \\ & - \underbrace{n(m, t) \int_{m_0}^{\infty} K(m, u) n(u, t) du}_{\text{perte de coagulation}} \\ & - \underbrace{\frac{\partial(l_0 n)}{\partial m}}_{\text{advection par c/e}} + \underbrace{\delta(m_0, m) J_0(t)}_{\text{gain de nucléation}} \end{aligned}$$

GDE pour la masse

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i}{\partial t} = & \underbrace{\int_{m_0}^{m-m_0} K(u, m-u) q_i(u, t) n(m-u, t) du}_{\text{gain de coagulation}} \\ & - \underbrace{q_i(m, t) \int_{m_0}^{\infty} K(m, u) n(u, t) du}_{\text{perte de coagulation}} \\ & - \underbrace{\frac{\partial(l_0 q_i)}{\partial m}}_{\text{advection par c/e}} + \underbrace{(l_i n)(m, t)}_{\text{source/puits par c/e}} \\ & + \underbrace{\delta(m_0, m) J_0(t)}_{\text{gain de nucléation}} \end{aligned}$$

Mais ...

- Il faut aussi résoudre la chimie interne ($\forall X_i, \chi_i = 0$), c'est la thermodynamique.
- Les noyaux de coagulation (K) et condensation (l_0) dépendent de la taille et de la composition des aérosols.

⇒ Pour trouver une expression de K , l_0 et J_0 il faut regarder la micro-physique de chaque processus

Physique des aérosols

Plan

A retenir

- Les distributions multi-modales.
- Composition chimique : mélange interne/externe.
- L'équation générale de la dynamique des aérosols.

1 Introduction

2 Les aérosols dans l'atmosphère

3 Modélisation d'une distribution d'aérosols

4 Physique des aérosols

Les différents régimes

Coagulation

Condensation/évaporation

Nucléation

Thermodynamique des aérosols

Physique des aérosols

Les différents régimes

Les différents régimes

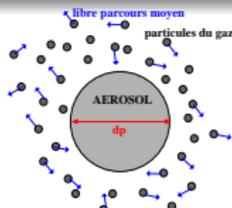
- Il existe différents régimes suivant la façon dont l'aérosol "voit" le milieu dans lequel il se trouve.
- Libre parcours moyen des molécules dans l'air, $\lambda_{\text{air}} = 0.0651 \mu\text{m}$ (CNTP)
- Nombre de Knudsen : $K_n = \frac{2\lambda_{\text{air}}}{d_p}$

Régime continu, $K_n \ll 1$

- Mécanique des milieux continus
- Coefficient de diffusion :

$$D_a^c = \frac{k_b T}{3\pi\mu_{\text{air}}d_p}$$

- En pratique pour $K_n \leq 0.1$ soit $d_p \geq 1 \mu\text{m}$



Régime transitoire $K_n \sim 1$

- Coefficient de correction C_u (Cunningham) $D_a^t = D_a^c C_u$
- Méthode empirique (Millikan)
 $C_u = 1 + K_n \left(a + b e^{-\frac{Q}{K_n}} \right)$
gouttes d'huile $a = 1.234$,
 $b = 0.414$, $Q = 0.876$

- Méthode théorique

$$C_u = \frac{1}{1+\beta K_n} + \frac{9}{4\alpha} K_n$$

gouttes d'huile $\beta = 0.42$,

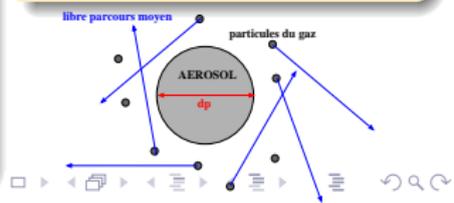
$$\alpha = 1.35$$

Régime moléculaire libre, $K_n \gg 1$

- Théorie cinétique des gaz
- Coefficient de diffusion :

$$D_a^m = \frac{3}{2\alpha\sqrt{2\pi}} \frac{k_b T}{P d_p^2}$$

- En pratique pour $K_n \geq 10$ soit $d_p \leq 0.01 \mu\text{m}$



Physique des aérosols

Coagulation - Les différents moteurs

Le mouvement brownien

Les aérosols submicroniques ont un comportement similaire aux particules de gaz, avec des propriétés équivalentes :

vitesse moyenne $\bar{c}_p = \sqrt{\frac{8k_b T}{\pi m_p}}$ et libre parcours moyen $\lambda_p = \frac{16}{3\pi} \frac{D}{\bar{c}_p}$

Régime continu

$$K_{12}^{Brc} = 2\pi(D_1 + D_2)(d_{p1} + d_{p2})$$

fonction du rapport des diamètres

$$K_{12}^{Brc} = \frac{2k_b T}{3\mu_{air}} \left(2 + \frac{d_{p1}}{d_{p2}} + \frac{d_{p2}}{d_{p1}} \right)$$

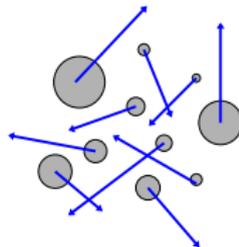
Constante brownienne $\frac{8k_b T}{3\mu_{air}} \simeq 6.4 \cdot 10^{-16} m^3 \cdot s^{-1}$

Régime moléculaire libre

$$K_{12}^{Bml} = \frac{\pi}{4} (d_{p1} + d_{p2})^2 \sqrt{\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2}$$

fonction de la section efficace

Mouvement brownien



Régime transitoire

$$K_{12}^{Brt} = K_{12}^{Brc} \beta$$

$$\beta = \frac{d_{p1} + d_{p2}}{d_{p1} + d_{p2} + 2\sqrt{g_1^2 + g_2^2}} + \frac{8(D_1 + D_2)}{\sqrt{\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2}(d_{p1} + d_{p2})}$$

$$g_i = \frac{1}{3d_{p_i} l_i} \left[(d_{p_i} + l_i)^3 - (d_{p_i}^2 + l_i^2)^{\frac{3}{2}} \right] - d_{p_i}, \quad l_i = \frac{8D_i}{\pi \bar{c}_i}$$

Physique des aérosols

Coagulation - Les différents moteurs (suite)

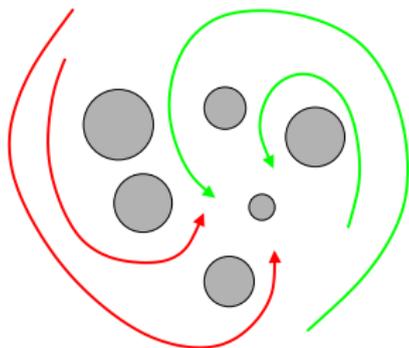
Mouvement turbulent

$$K_{12}^T = \left(\frac{\pi \varepsilon_k}{120 \nu} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{6}{\pi} [(v_1)^{\frac{1}{3}} + (v_2)^{\frac{1}{3}}]^3$$

fonction du volume

- ν viscosité cinématique.
- ε_k taux de dissipation de l'énergie cinétique par unité de masse
- v_i volume de l'aérosol i .

Mouvement turbulent



Dépôt gravitationnel

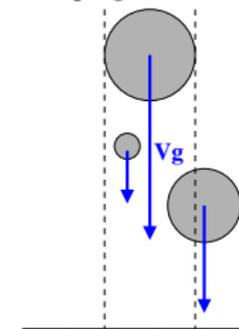
Pour $v_1 \geq v_2$:

$$K_{12}^G = \left(\frac{1}{36\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{\rho_p g}{\mu_{\text{air}}} [(v_1)^{\frac{2}{3}} - (v_2)^{\frac{2}{3}}] (v_2)^{\frac{2}{3}}$$

fonction de la section efficace

- ρ_p masse volumique.
- g la gravité.
- v_i volume de l'aérosol i .

Dépôt gravitationnel



Physique des aérosols

Coagulation - Quelques propriétés

Propriétés

- Symétrie : $K_{12} = K_{21}$
- Dilatation : $K(\lambda v_1, \lambda v_2) = \lambda^\alpha K(v_1, v_2)$

Le coefficient α vaut

- 0 pour le mouvement brownien en régime continu.
- 1/6 pour le mouvement brownien en régime moléculaire libre.
- 1 pour l'écoulement turbulent.
- 4/3 pour le dépôt gravitationnel.

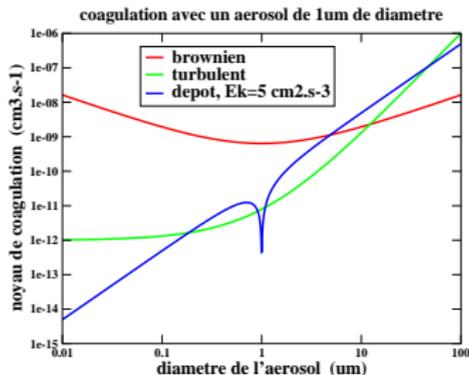
Autres moteurs

- Forces de Van Der Waals (dipôles)
- Forces de Coulomb (particules chargées)
- Forces de viscosité

Mais la correction est du second ordre dans la plupart des cas.

Compétition

- Mouvement brownien dominant
- Mouvement turbulent non négligeable pour les grosses particules (poussières, . . .)



En pratique

Seul le mouvement brownien est retenu.

Physique des aérosols

Condensation/évaporation - La diffusion gazeuse

Principal responsable : le gradient de concentration entre la phase gaz et la surface de l'aérosol. La diffusion gazeuse est "l'étape limitante" qui donne l'expression du flux.

Régime continu

$$I_i^c = 2\pi D_i d_p \left(c_i^g - \eta(d_p) c_i^s \right)$$

- D_i coefficient de diffusion du gaz X_i .
- η effet Kelvin.

Régime moléculaire libre

$$I_i^{rml} = \alpha_i \frac{v_i^{qm}}{4} \pi d_p^2 \left(c_i - \eta(d_p) c_i^s \right)$$

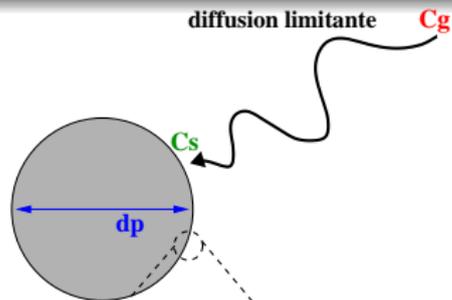
- $0 < \alpha_i \leq 1$ coefficient d'accomodation, très variable.
- v_i^{qm} vitesse quadratique moyenne de la molécule X_i .

Régime transitoire

Coefficient de correction

$$I_i^{rt} = \beta I_i^c, \quad \beta = \frac{1 + K_{n_i}}{1 + 2K_{n_i}(1 + K_{n_i})/\alpha_i}$$

- $K_{n_i} = \frac{2\lambda_i}{d_p}$ nombre de Knudsen par rapport à l'espèce X_i .



Physique des aérosols

Condensation/évaporation - Les phénomènes de surface

Effet Kelvin

$$\eta(d_p) = \exp\left(\frac{4\sigma v_p}{R_g T d_p}\right)$$

- $R_g = 8.314$ constante des gaz parfaits.
- v_p le volume molaire de la particule.
- σ tension de surface ($N.m^{-1}$).

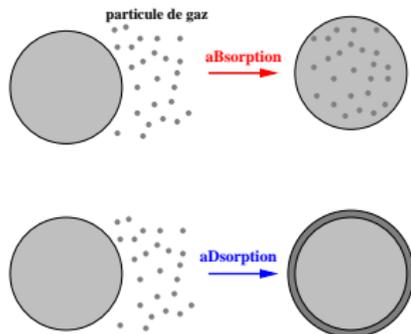
En pratique négligeable au dessus de $0.05\mu m$, mais frein à la condensation sur les nano-particules.

Absorption

La molécule de X_i pénètre dans l'aérosol et interagit avec tout le volume.

Dissolution

La molécule de X_i est hydratée et se dissocie dans la phase aqueuse.



Réactions hétérogènes

La molécule de X_i réagit avec un ou plusieurs composants à la surface de l'aérosol, ex : polymérisations de COV.

Adsorption

Les molécules de X_i forment une couche limite autour de l'aérosol qui interagit avec sa surface.

Physique des aérosols

Condensation/évaporation

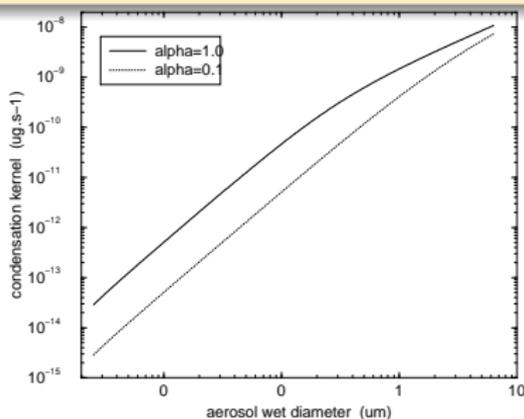
En pratique

- Diffusion gazeuse en X_i :

$$I_i = 2\pi D_i d_p \beta (K_{\eta_i}, \alpha_i) \left(c_i^g - \eta(d_p) c_i^s \right)$$

- Phénomène de surface : adsorption
 - très rapides ($\sim 1 \mu s$).
 - détermine la concentration de surface c_i^s : c'est la Thermodynamique.
- Le flux s'étend sur plusieurs ordres de grandeur : source de raideur

Flux de condensation/évaporation suivant le diamètre



Paramètres physiques

espèce gazeuse	$v_i^{qm} (m \cdot s^{-1})$	$D_i (m^2 \cdot s^{-1})$
sulfate	254.58	1.07E-05
ammonium	611.24	2.17E-05
nitrate	317.51	1.47E-05
chlorate	417.15	1.72E-05

Physique des aérosols

Nucléation

Un peu de vocabulaire

La nucléation peut être

- homogène
- hétérogène : catalysée par une surface
- homo-moléculaire : un seul composant chimique
- hétéro-moléculaire : plusieurs composants chimique ("nucléation binaire", "ternaire")

Energie libre

Compétition entre la thermodynamique (sursaturation S^*) et effet Kelvin (tension de surface σ)

$$\Delta G^* = \frac{4}{3} \pi (r^*)^3 \sigma$$

r^* rayon critique

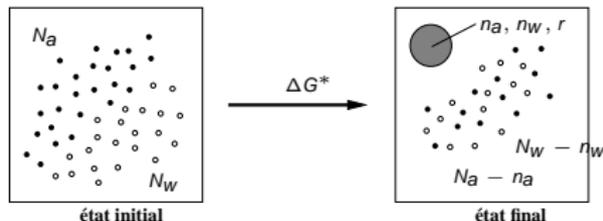
$$r^* = \frac{32\pi(v^*)^2\sigma^3}{3(k_b T \ln S^*)^3}$$

Taux de nucléation

Le nombre de particules nucléées par seconde :

$$J_0(t) = C \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_b T}\right)$$

- C constante de normalisation
- ΔG^* variation d'énergie libre de Gibbs



Physique des aérosols

Nucléation

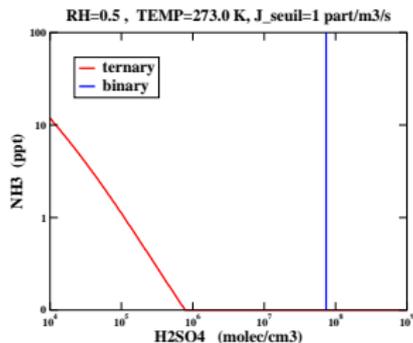
Dans l'atmosphère

Nucléation hétérogène plus favorable que la nucléation homogène.

Nucléation homogène non négligeable du sulfate :

- Nucléation binaire $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$
- Nucléation ternaire $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3$

Nucléation ternaire plus favorable que binaire.



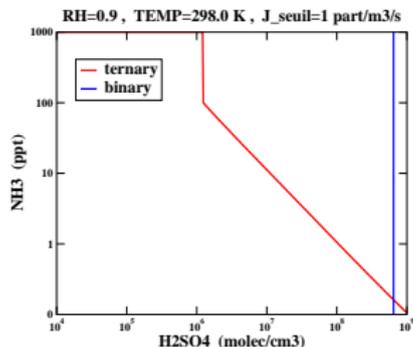
En pratique

Paramétrisations de la nucléation :

- binaire : Vehkamäki et al, Journal of Geophysical Research 2002
- ternaire : Napari et al, Journal of Geophysical Research 2002

obtenues à partir d'expériences en chambre.

Attention au domaine de validité !

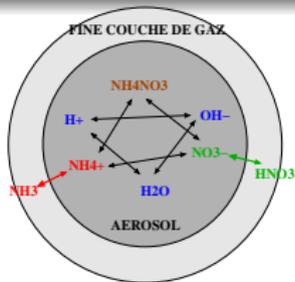


Physique des aérosols

Thermodynamique des aérosols

Rappels

- Chimie interne lumpée $\forall X_i, \chi_i = 0$
- Aérosol en équilibre avec la fine couche de gaz qui l'entoure : $c_i^s = c_i^{eq}$

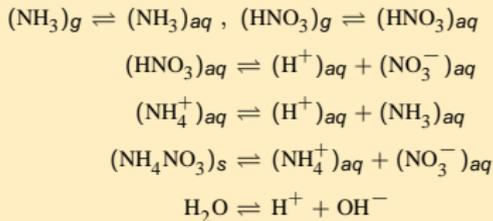


Espèce lumpée ENH₃

$$q_{\text{ENH}_3} = q_{\text{NH}_3} + \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{NH}_4^+}} q_{\text{NH}_4^+} + \frac{M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{NH}_4\text{NO}_3}} q_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$$

- La chimie conserve ENH₃ : $\chi_{\text{ENH}_3} = 0$
- La masse en ENH₃ varie par c/e : $l_{\text{ENH}_3} = l_{\text{NH}_3}$

Exemple : Aérosol de nitrate d'ammonium



Système Thermodynamique

$$[\text{NH}_3]\gamma_{\text{NH}_3} = H_1 p_{\text{NH}_3}, \quad [\text{HNO}_3]\gamma_{\text{HNO}_3} = H_2 p_{\text{HNO}_3}$$

$$[\text{H}^+][\text{NO}_3^-]\gamma_{\text{H}^+}\gamma_{\text{NO}_3^-} = K_1 [\text{HNO}_3]\gamma_{\text{HNO}_3}$$

$$[\text{H}^+][\text{NH}_3]\gamma_{\text{H}^+}\gamma_{\text{NH}_3} = K_2 [\text{NH}_4^+]\gamma_{\text{NH}_4^+}$$

$$[\text{NH}_4^+][\text{NO}_3^-]\gamma_{\text{NH}_4^+}\gamma_{\text{NO}_3^-} = K_s \text{ (si existe)}$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-]\gamma_{\text{H}^+}\gamma_{\text{OH}^-} = K_w$$

γ_i coefficients d'activité de X_i : fonction non linéaire des concentrations

Physique des aérosols

Thermodynamique des aérosols - La résolution

Résolution

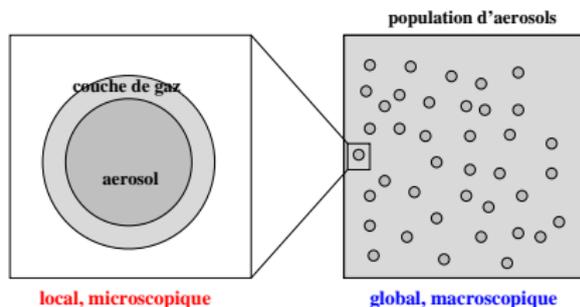
- **Equilibre local :**
 - Entrées : masse totale en NH_3 et HNO_3 dans la particule
 - 6 inconnues, 4 équations et 2 conservations de la masse
 - Sorties : pressions p_{NH_3} et p_{HNO_3} dans la couche limite

Pilote la condensation/évaporation (c_i^{eq}).

- **Equilibre global :**
 - Entrées : masse totale NH_3 et HNO_3 dans la(les) particule(s) et la phase gaz
 - 8 inconnues, 6 équations et 2 conservations de la masse
 - Sorties : concentrations dans les phases particulières et gazeuses

La condensation/évaporation n'a plus besoin

d'être résolue : $\forall X_i, I_i = 0$



Les difficultés

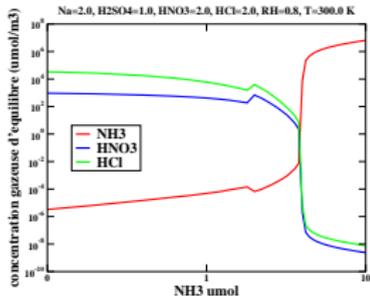
- Phase inorganique : H_2SO_4 , NH_3 , Na, HCl, HNO_3 , Ca, Mg, ...
- Coefficients d'activité fonctions non-linéaires des concentrations
- Equilibre global : couplage des différentes classes de taille

Physique des aérosols

Thermodynamique des aérosols - Les différents modèles

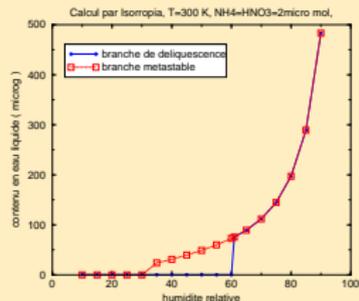
Exemples de simulations

Concentrations c_i^{eq} - équilibre local



Hystérésis

Hysteresis du nitrate d'ammonium (NH₄NO₃)



Modèles d'équilibre inorganiques

modèle	espèces	coefficients d'activités	méthode de calcul
SEUILIB	sulfate nitrate ammonium sodium chloride	Bromley Pitzer	par domaine résolu en taille
SCAPE2	+ calcium manganèse acide carbonique	Bromley Pitzer Kussik- Meissner	par domaine
EQUISOLV	sulfate nitrate ammonium sodium chloride	Bromley Pitzer Clegg Brimblecombe	par itérations résolu en taille
ISORROPIA	sulfate nitrate ammonium sodium chloride	Bromley Pitzer (tabulés)	par domaine calcul des MDRH
GFEMN	sulfate nitrate ammonium sodium chloride	Bromley Pitzer Clegg Brimblecombe	par minimisation

Physique des aérosols

Thermodynamique des aérosols - L'eau

Le contenu en eau liquide (LWC)

Relative abondance de l'eau dans l'atmosphère :

équilibre thermodynamique global $I_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \Rightarrow a_w = RH$

L'équilibre peut être

- métastable
- à effet de seuil (DRH, MDRH)

Calcul du LWC ($g \cdot m^{-3}$)

Relation de Zdanovski-Stokes-Robinson :

$$LWC = \sum_i \frac{n_i}{m_{oi}(a_w)}$$

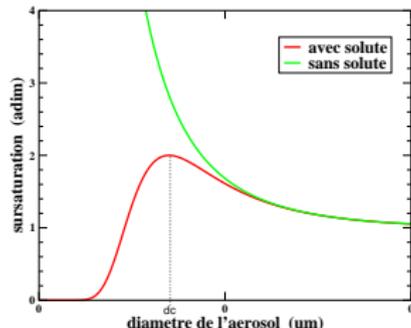
avec

- n_i masse molaire de l'électrolyte X_i .
- $m_{oi}(a_w)$ molalité d'une solution aqueuse de X_i pure avec même activité a_w .

Equilibre de l'eau

Régi par l'équation de Köhler

$$\ln(S) = \frac{a}{d_p} - \frac{b}{d_p^3}, \quad a = \frac{4v_w \sigma}{R_g T}, \quad b = \frac{6n_{\text{sol}} v_w}{\pi}$$



Activation

- Diamètre critique $d_c = \sqrt{\frac{3b}{a}}$
- Partie décroissante instable
- Partie décroissante stable
- A saturation S donnée, activation si $d_p > d_c$

Physique des aérosols

Thermodynamique des aérosols - Les espèces organiques

Partie organique

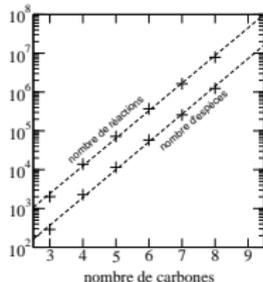
Organiques primaires : composés lourds (> 20 carbones), masse molaire $\sim 300\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Organiques secondaires (SOA) :

- 1 Oxydation des précurseurs (COV) par O_3 , OH :
 - biogéniques : terpènes, isoprène
 - anthropiques : benzène, toluène, xylène

- 2 Condensation des composés organiques semi-volatiles (COSV)

Grand nombre de COSV. Source : B. Aumont



Modèles organiques

- Lumping des SOA :
COSV regroupés par famille suivant leur caractéristiques physico-chimiques :
 - pression de vapeur saturante
 - masse molaire
 - affinité avec l'eau
- Modèle d'absorption (Pankow, Odum) :
Loi de Raoult

$$K_i = \frac{A_i}{G_i TSP}, \quad K_i = \frac{R_g T}{M_i \gamma_i \rho_i^{\text{sat}}} 10^{-6}$$

K_i coefficient de partition, déterminé par mesures ou modèle UNIFAC

Chimie des SOA

- Polymérisation
- Interaction avec la phase aqueuse