

Modélisation des aérosols atmosphériques

Notes de cours Master SGE-AQA

Edouard Debry

INERIS

Edouard.Debry@ineris.fr

Janvier 2010

Table des matières

1	Introduction	2
1.1	Modèles de Chimie-Transport	2
1.2	Prise en compte des aérosols	4
2	Les aérosols atmosphériques	5
2.1	Généralités	5
2.2	Granulométrie	6
2.3	Composition chimique	9
2.4	Partie inorganique	11
2.5	Partie organique	13
2.6	Quelques exemples	16
2.7	Aérosols versus gouttes de nuage	17
2.8	Dynamique d'une distribution d'aérosols	18
3	Dynamique des aérosols (GDE)	19
3.1	Représentation discrète	19
3.2	Représentation continue	20
3.3	Mélange interne versus mélange externe	22
3.4	Coagulation	23
3.4.1	Le noyau de coagulation	24
3.4.2	Profil des concentrations	26
3.4.3	Aérosols multi-composés	28
3.5	Condensation/évaporation	29
3.5.1	Aérosols multi-composés	30
3.5.2	Expression du noyau de condensation	31
3.6	Nucléation	33
3.7	Approche multi-modale	35

1 Introduction

1.1 Modèles de Chimie-Transport

La pollution atmosphérique en phase gazeuse est aujourd'hui relativement bien connue, notamment pour la photochimie. Il existe de nombreux modèles de chimie-transport (CTM) qui permettent de suivre la composition chimique de l'atmosphère depuis l'échelle locale à l'échelle globale, contribuant ainsi à prévoir les épisodes de pollution photo-chimique et à mieux appréhender le couplage entre la chimie atmosphérique et les changements climatiques.

De manière sommaire, on peut illustrer le système modélisé par les CTM avec le dessin suivant (1) :

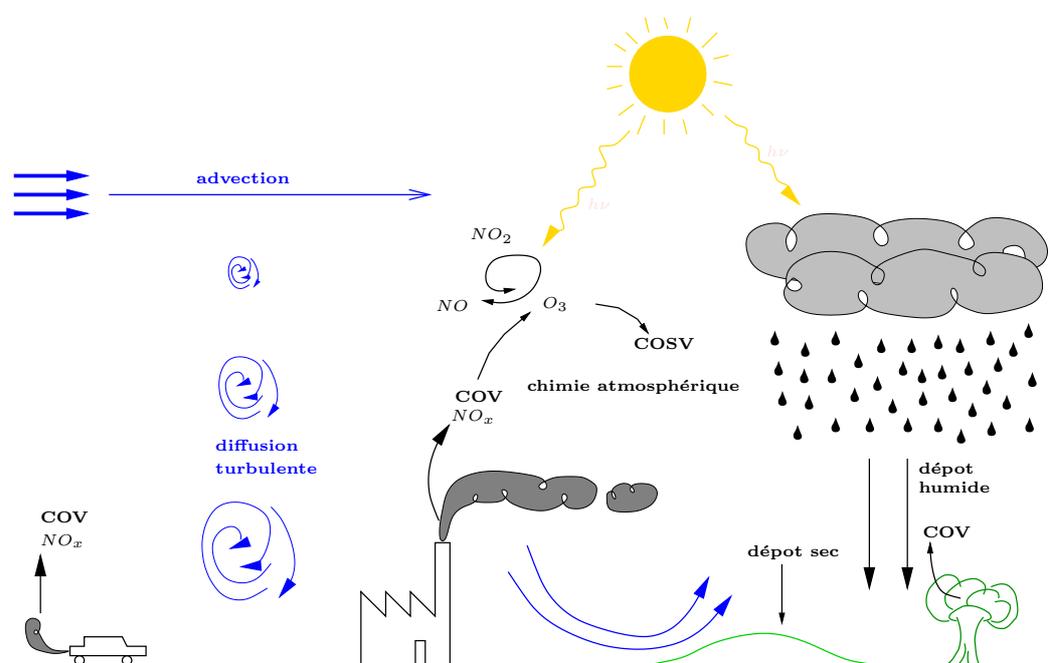


FIG. 1 – Processus modélisés par les CTM.

Des polluants inorganiques (NO_x) et organiques (COV) sont émis dans l'atmosphère par différentes sources, anthropiques et biotiques, puis sont transportés par le vent et diffusés verticalement par des instabilités convectives, d'origine thermique. Ils réagissent entre eux pour former d'autres espèces chimiques, tels que les composés organiques semi-volatiles (COSV), obtenus par oxidation des COV (composés organiques volatiles). Cette chimie atmosphérique est couplée au rayonnement solaire via les réactions de photolyse.

Les polluants sont retirés de l'atmosphère par dépôt sec ou humide (lessivage humide).

L'évolution de la concentration gazeuse, notée c_i^g , de l'espèce gazeuse X_i est donnée par une équation d'advection-diffusion-réaction, plus simplement nommée équation de dispersion ([1]) :

$$\frac{\partial c_i^g}{\partial t} = - \underbrace{\text{div}(\vec{V}(\vec{x}, t)c_i^g)}_{\text{advection par le vent}} + \underbrace{\text{div}(K(\vec{x}, t)\nabla c_i^g)}_{\text{diffusion turbulente}} + \underbrace{\chi_i^g(\vec{c}, T(\vec{x}, t), RH(\vec{x}, t), I(\vec{x}, t))}_{\text{production chimique}} - \underbrace{\lambda_{\text{wet}}^i c_i^g}_{\text{lessivage humide}} \quad (1)$$

où \vec{V} est la vitesse du vent, K la matrice de diffusion turbulente, T la température, I le flux actinique qui décrit l'état radiatif de l'atmosphère, RH le taux d'humidité, λ_{wet}^i le taux de lessivage humide. Le terme χ_i^g décrit les processus de cinétique chimique en phase gazeuse, fonction du mécanisme chimique (CBMIV [2], RACM [3]).

L'influence des polluants sur l'écoulement atmosphérique étant négligeable au premier ordre (hors rétroaction radiative), les paramètres météorologiques (\vec{V} , RH , T , ...) sont pré-calculés par des modèles météorologiques, puis utilisés comme forçage de l'équation (1).

A celle-ci sont généralement associées les conditions aux limites suivantes :

1. au sol :

$$-K(\vec{x}, t) \frac{\partial c_i^g}{\partial z} \Big|_{z=0} = E_i^g(\vec{x}, t) - v_{\text{dep}}^i c_i^g \quad (2)$$

où $E_i^g(\vec{x}, t)$ est le terme d'émission et v_{dep}^i la vitesse de dépôt sec.

2. au sommet :

$$-K(\vec{x}, t) \frac{\partial c_i^g}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

Le sommet correspond à celui de la couche limite atmosphérique (CLA), caractérisée par une diffusion turbulente négligeable, $K \simeq 0$.

Au delà du problème de renseignement des données, les équations (1) se révèlent délicates à traiter, notamment en raison du grand nombre d'espèces chimiques à prendre en compte ([4]) et de la dispersion des temps caractéristiques de vie et de réaction des espèces chimiques (raideur numérique).

L'équation de dispersion (1) ne décrit que l'évolution de la phase gazeuse de l'atmosphère. Une partie importante de la chimie atmosphérique, par exemple pour la formation du sulfate, ayant lieu dans les gouttes de nuage et de pluie, des modèles de chimie en phase aqueuse diluée sont nécessaires ([5]) pour la prise en compte du transfert de masse entre phase gazeuse interstitielle et gouttes d'eau, et de la cinétique en phase aqueuse. La prise en compte de tels modèles s'avère déterminante en présence de nuages.

1.2 Prise en compte des aérosols

Une troisième forme de la matière condensée présente dans l'atmosphère se trouve sous forme de fines particules en suspension, appelées aérosols. Leur interaction avec le système atmosphérique est complexe et peut être illustrée par le dessin suivant (2), qui reprend le dessin (1) en y rajoutant les aérosols.

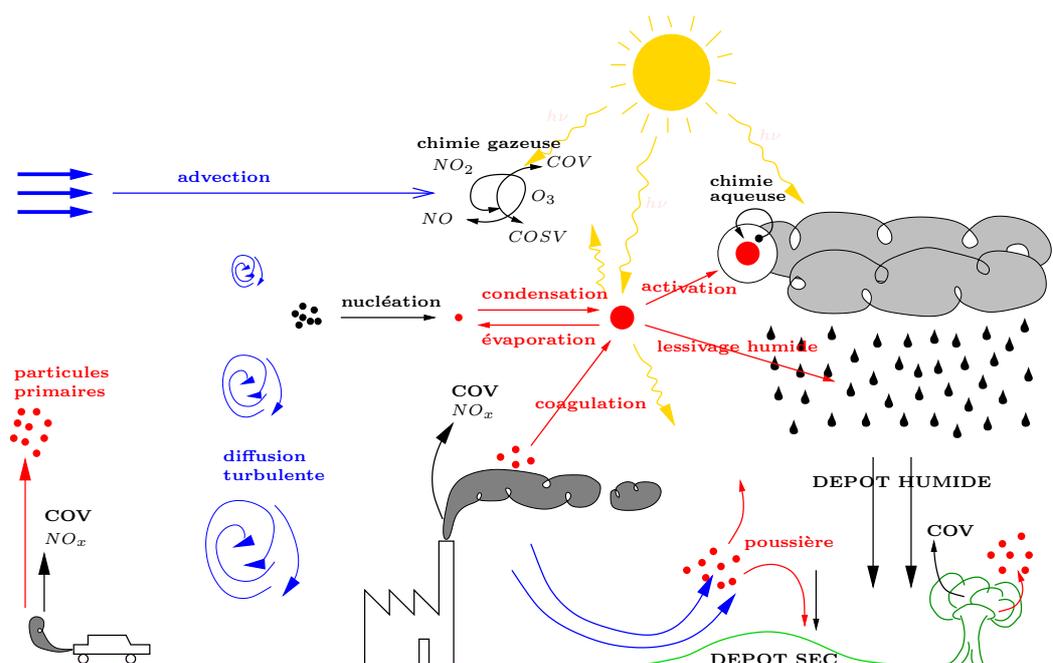


FIG. 2 – Processus modélisé par les CTM : prise en compte des aérosols.

Les aérosols se distinguent des gouttes de nuage par des diamètres beaucoup plus faibles, de quelques nanomètres à au plus quelques dizaines de micromètres, ainsi que par des mélanges chimiques concentrés, l'hypothèse de milieu dilué n'étant plus valable.

L'intérêt scientifique pour les aérosols est motivé tout d'abord par les craintes quant à leur possible impact sur la santé publique, notamment du fait de l'inhalation des particules fines.

Une seconde raison est l'interaction entre aérosols et phase gazeuse. Les mécanismes d'oxydation de la chimie en phase gazeuse conduisent à la formation d'espèces fortement polarisées et de faible pression de vapeur saturante. Ces espèces interagissent avec les aérosols via les processus de condensation/évaporation. La grande concentration des polluants dans les aérosols peut également donner lieu à des réactions chimiques (polymérisation) et à la production d'autres polluants non volatiles.

Ces polluants “secondaires” se distinguent des polluants “primaires”, émis directement dans l’atmosphère sous forme de particules, telles que les particules de suie.

Une troisième raison est l’interaction entre aérosols et bilan radiatif de l’atmosphère, qui est au coeur des questions actuelles sur le changement climatique. Un premier effet (direct) concerne le comportement radiatif des aérosols, directement influencé par leur distribution en taille. Un second effet (indirect) est lié au rôle joué par les aérosols dans la formation des nuages, du fait que les gouttes de nuage se forment par activation des aérosols suivant leur composition chimique et leur taille.

2 Les aérosols atmosphériques

2.1 Généralités

De nombreux modes de classification des aérosols existent. On distingue souvent les aérosols suivant leur composition chimique : aérosols inorganiques/organiques, aérosols minéraux (ou ”poussière”), particules de suie, aérosols carbonés, ... On peut aussi les classer suivant leur lieu privilégié de formation : aérosols urbains, ruraux, marins, polaires, troposphériques ou stratosphériques ; ou encore suivant leur processus de formation : *aérosols primaires* (aérosols émis) ou *aérosols secondaires*, c’est-à-dire les aérosols formés par nucléation ou par condensation/évaporation dans l’atmosphère.

Les aérosols peuvent se trouver à l’état liquide ou solide suivant les conditions atmosphériques et leur composition. Les aérosols liquides sont presque toujours de forme sphérique, au contraire des aérosols solides qui prennent une forme généralement caractéristique de ses composants. Par exemple les particules de carbone présentent généralement une forme fractale (structure du graphite [6]).

Néanmoins à l’échelle macroscopique, il est d’usage de se ramener à une forme sphérique. Différentes définitions de *diamètres équivalents* le permettent, les plus utilisés étant : *le diamètre de Stokes*, diamètre d’une sphère ayant même vitesse de chute et même masse volumique que l’aérosol considéré, *le diamètre aérodynamique*, identique au diamètre de Stokes mais avec une masse volumique égale à $1g.cm^{-3}$, et *le diamètre du volume équivalent*, diamètre d’une sphère de même masse et densité que l’aérosol considéré. C’est cette dernière définition que nous utilisons dans cette thèse. Les dimensions des aérosols atmosphériques s’étendent sur plusieurs ordres de grandeur. Le tableau 1, tiré de [7], donne un aperçu des concentrations typiques suivant la taille des aérosols :

	diamètre typique (μm)	concentration numérique ($\#.cm^{-3}$)	concentration massique ($\mu g.m^{-3}$)
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
brouillard	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	$10^5 - 5 \times 10^6$

TAB. 1 – Données générales sur les aérosols

2.2 Granulométrie

La répartition en taille des aérosols est un point crucial de leur modélisation. En effet la nocivité potentielle des aérosols, i.e. leur capacité à pénétrer plus profondément dans le système respiratoire, est d'autant plus grande qu'ils sont petits. De plus les processus physiques qui affectent les aérosols sont des fonctions directes ou indirectes, souvent non linéaires, de leur diamètre d_p .

La figure 3 montre par exemple la variation de la vitesse de dépôt des aérosols suivant leur diamètre, pour diverses conditions aérodynamiques.

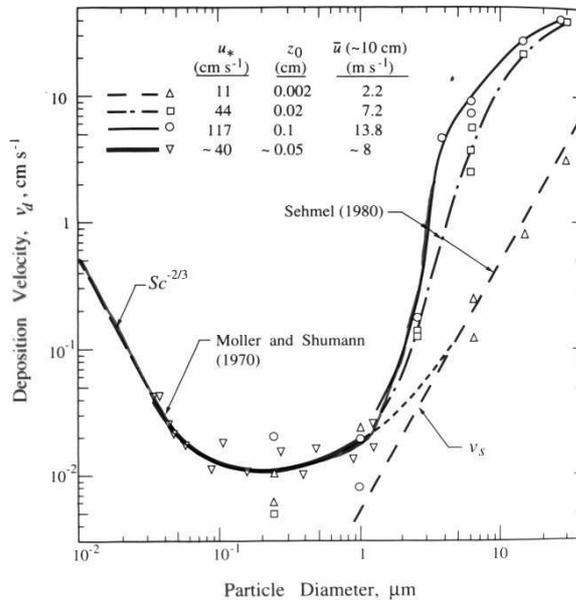


FIG. 3 – Vitesse de dépôt (d'après [1]).

Les propriétés optiques des aérosols sont aussi des fonctions complexes de leur diamètre. Par exemple l'absorption de l'intensité lumineuse I par une population d'aérosols mono-dispersée de diamètre d_p obéit à la loi :

$$I = I_0 e^{-\tau L}, \quad \tau = \frac{\pi N d_p^2 E(d_p)}{4} \quad (4)$$

où L est la longueur traversée par le rayon lumineux, N le nombre d'aérosols de diamètre d_p , et E le coefficient d'absorption d'une particule. La paramètre τ est appelé la turbidité de la population d'aérosols. Le coefficient E est lui-même une fonction non linéaire du diamètre des aérosols ([8]).

De même la diffusion de Rayleigh, valable pour les aérosols fins, a pour loi :

$$I(\theta) = I_0 \frac{\pi^4 d_p^6}{8h^2 \lambda^4} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right) (1 + \cos^2 \theta) \quad (5)$$

On montre également dans [8] que la diffusion de Mie, valable pour les gros aérosols, est une fonction complexe du rapport entre le diamètre des aérosols et la longueur d'onde ¹ du rayon incident.

Le paramètre cinétique de la coagulation entre deux aérosols de diamètre d_{p1} et d_{p2} en régime continu est de la forme :

$$K_{12} = \frac{2k_b T}{3\mu_{air}} \left(2 + \frac{d_{p2}}{d_{p1}} + \frac{d_{p1}}{d_{p2}} \right) \quad (6)$$

Enfin la loi de condensation d'un aérosol pour une espèce semi-volatile X_i est de la forme :

$$I_i = 2\pi D_i d_p f(K_{n_i}, \alpha_i) [c_i^g - c_i^{eq} \eta(d_p)], \quad K_{n_i} = \frac{2\lambda_i}{d_p}, \quad \eta(d_p) = e^{\frac{4\sigma v_p}{R_g T d_p}} \quad (7)$$

où $\eta(d_p)$ est l'effet Kelvin. Notons cependant que c_i^{eq} est une concentration d'équilibre thermodynamique indépendante des dimensions de l'aérosol. Ces deux dernières lois seront plus amplement détaillées par la suite.

Voici quelques exemples typiques de distributions d'aérosols tirées du rapport EMEP ([9]).

Le nombre de particules au sein d'une population d'aérosols est essentiellement le fait des petits aérosols (autour d'une dizaine de nanomètres) tandis que la masse totale se concentre principalement sur les aérosols de quelques centaines de micromètres et plus.

¹Le symbole λ désigne ici la longueur d'onde du rayon incident, dans la suite il prend la signification d'un libre parcours moyen

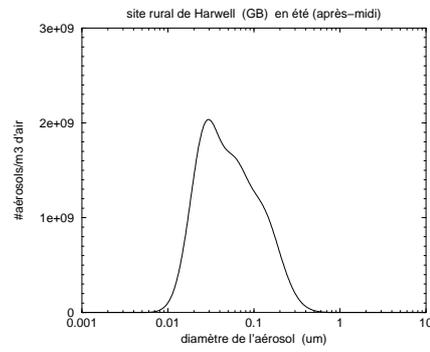


FIG. 4 – Densité numérique (site rural).

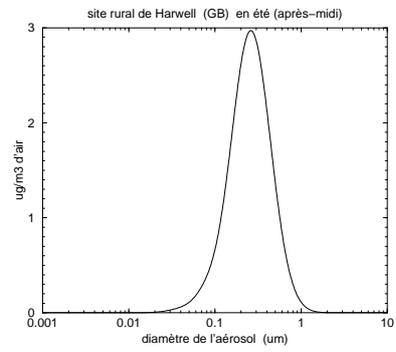


FIG. 5 – Densité massique (site rural).

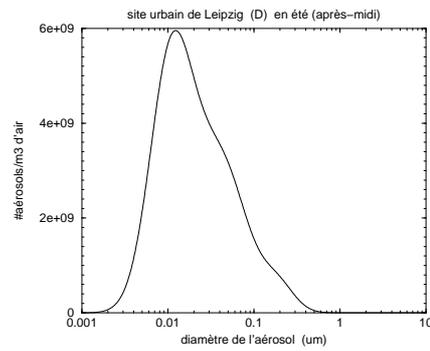


FIG. 6 – Densité numérique (site urbain).

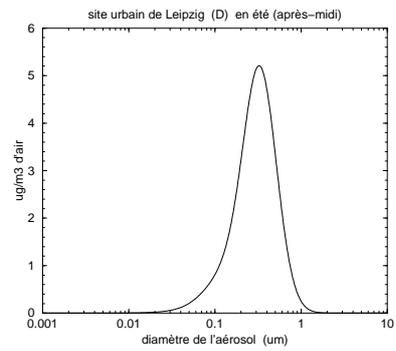


FIG. 7 – Densité massique (site urbain).

2.3 Composition chimique

La composition chimique des aérosols obéit à une loi de relaxation vers un état d'équilibre. Celui-ci peut être calculé par un modèle d'équilibre thermodynamique. On parle d'équilibre thermodynamique *global*, lorsque l'ensemble de la population d'aérosols est en équilibre thermodynamique avec la phase gaz (il n'y a plus de condensation/évaporation), et *local* lorsqu'un aérosol est en équilibre thermodynamique avec son environnement immédiat (couche de gaz à sa surface).

La figure 8 représente schématiquement chaque cas, l'un se produisant à l'échelle microscopique d'un aérosol, l'autre à l'échelle macroscopique. L'équilibre local est quasi-instantané, et permet de déterminer la concentra-

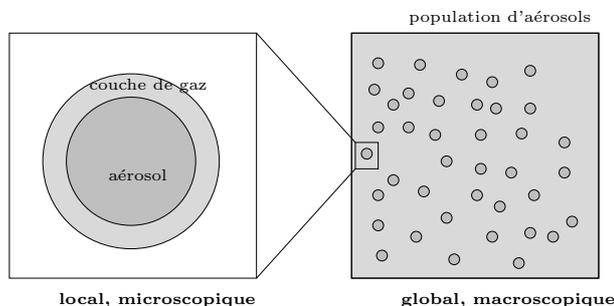


FIG. 8 – Equilibres thermodynamiques.

tion gazeuse c_i^{eq} en espèce X_i de la fine couche de gaz avec laquelle l'aérosol est à l'équilibre.

L'équilibre global, quant à lui, peut prendre plusieurs heures, en admettant qu'il ne soit pas perturbé par d'autres processus (coagulation, transport, ...) .

Les modèles de thermodynamique permettent donc de connaître la composition chimique de chaque taille d'aérosols à un instant donné, et constituent de ce fait un second point crucial de la modélisation des aérosols. En effet la nocivité des aérosols, c'est avant tout la nocivité des substances qu'ils contiennent.

La concentration gazeuse d'équilibre c_i^{eq} , qui intervient dans les flux de condensation/évaporation (7), est une fonction explicite et fortement non-linéaire (effets de seuils) de la composition chimique de l'aérosol, comme le montre la figure 9. Celle-ci illustre c_i^{eq} pour l'ammoniac, l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique suivant la quantité d'ammonium dans l'aérosol, à partir d'une composition donnée en μmol .

Enfin notons que le coût calcul des équilibres thermodynamiques représentent généralement de 50% à 80% du coût calcul total d'un CTM. Aussi de nombreux travaux de modélisation ont été menés afin d'obtenir le meilleur

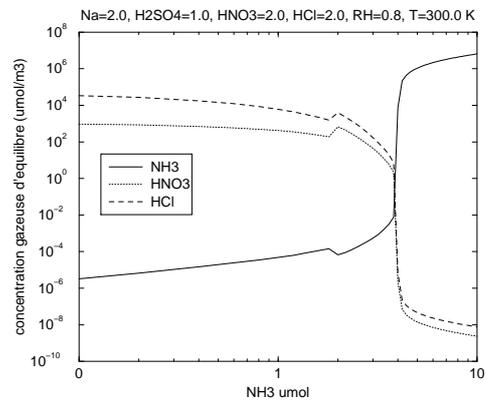


FIG. 9 – Concentrations gazeuses d'équilibres (d'après *ISORROPIA*).

compromis entre rapidité et précision.

2.4 Partie inorganique

Il existe de nombreux modèles de Thermodynamique pour la composition inorganique des aérosols : MARS ([10]), SEQUILIB ([11]), SCAPE2 ([12]), EQUISOLV ([13]), ISORROPIA ([14]), GFEMN ([15]).

Le système à résoudre est constitué des équations d'équilibre thermodynamique de chaque réaction considérée à l'intérieur de l'aérosol :

$$\sum_{i=1}^{n_e} s_i^- A_i \rightleftharpoons \sum_{i=1}^{n_e} s_i^+ A_i, \quad K(T) = \prod_{i=1}^{n_e} a_i^{s_i}, \quad s_i = s_i^+ - s_i^- \quad (8)$$

où s_i^- et s_i^+ sont respectivement les coefficients stoechiométriques des réactifs et des produits, K est la constante d'équilibre, fonction de la température T , et a_i l'activité du composant A_i . Celle-ci est donnée par

$$a_i = \gamma_i(\dots, c_j, \dots) c_i \quad (9)$$

où γ_i et c_i sont respectivement le coefficient d'activité et la concentration du composant A_i dans le mélange considéré. Lorsque le mélange est concentré, ce qui est le cas pour les aérosols, ce dernier coefficient est une fonction non linéaire de la composition du mélange, dont il faut tenir compte dans la résolution de (8).

Les coefficients d'activité sont en général donnés par des paramétrisations pour des mélanges binaires voire ternaires ([16, 17, 18, 19]). Le modèle ISORROPIA présente des tabulations des coefficients en fonction de la composition afin d'accélérer le calcul.

En sus de la paramétrisation, un point clé est la méthode de résolution des équations d'équilibres (8). La méthode "par domaine" signifie que le système d'équations initial est restreint à un sous système suivant les espèces présentes ou susceptibles d'apparaître, ce qui accélère d'autant le calcul. Une alternative est d'utiliser une méthode de minimisation de l'énergie de Gibbs du système d'équations (minimale à l'équilibre thermodynamique) ([15]). Pour la réaction (8) l'énergie libre vaut

$$G = \sum_{i=1}^{n_e} n_i \mu_i \quad (10)$$

où n_i est la concentration molaire du composant A_i et μ_i son potentiel chimique.

Cette dernière méthode présente l'avantage de pouvoir facilement rajouter une réaction, puisque la méthode de calcul est "extérieure" au système lui-même, mais s'avère coûteuse en temps calcul.

On résume dans le tableau 2 les principales caractéristiques de chacun des modèles d'équilibre inorganiques.

modèle	espèces	coefficients d'activités	méthode de calcul
MARS [10]	sulfate nitrate ammonium	Bromley Pitzer	par domaine
SEQUILIB [11]	sulfate nitrate ammonium sodium chloride	Bromley Pitzer	par domaine résolu en taille
SCAPE2 [12]	sulfate nitrate ammonium sodium chloride calcium manganèse acide carbonique	Bromley Pitzer Kussik- Meissner	par domaine
EQUISOLV [13]	sulfate nitrate ammonium sodium chloride	Bromley Pitzer Clegg Brimblecombe	par itérations résolu en taille
ISORROPIA [14]	sulfate nitrate ammonium sodium chloride	Bromley Pitzer (tabulés)	par domaine calcul des MDRH
GFEMN [15]	sulfate nitrate ammonium sodium chloride	Bromley Pitzer Clegg Brimblecombe	par minimisation

TAB. 2 – Modèles d'équilibre thermodynamique pour les inorganiques.

ISORROPIA est capable de traiter les transitions de phase liquide/solide, via le calcul des MDRH (mutual deliquescence relative humidity), c'est-à-dire le taux d'humidité (RH) à partir duquel un solide commence à se liquéfier. La figure 10 représente par exemple l'hystérésis d'un aérosol de nitrate d'ammonium. En partant d'un faible RH, la courbe de déliquescence

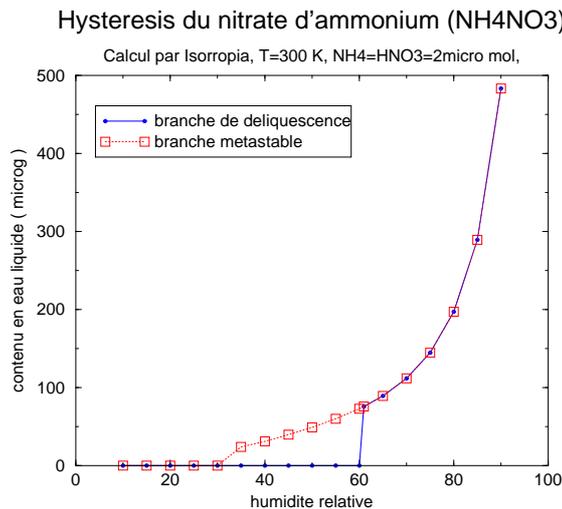


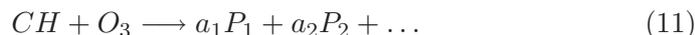
FIG. 10 – Hystérésis du nitrate d'ammonium.

montre que la particule reste solide jusqu'à 60% (donc le MDRH). En revanche, en partant d'un fort RH, la particule peut rester liquide bien au-dessous du MDRH (courbe métastable), la particule se trouve alors dans un équilibre métastable, c'est-à-dire qu'à la moindre perturbation, la particule se solidifie.

2.5 Partie organique

La matière organique des aérosols est moins connue que la matière inorganique, car difficile à mesurer. Celle-ci est généralement composée de nombreuses espèces organiques non volatiles produites dans l'atmosphère par émission (*primary organic aerosols*), de carbone élémentaire, et d'espèces organiques semi-volatiles produits par oxydation d'espèces organiques volatiles (*secondary organic aerosols*).

Un composé organique volatile CH peut en effet être oxydé dans l'atmosphère par l'ozone ou des radicaux tels que OH et NO_3 :



où a_i est le rendement molaire du produit P_i ([20]). Ces produits peuvent eux-mêmes être ré-oxydés jusqu'à ce qu'apparaissent des composés de pres-

sion de vapeur saturante suffisamment basse pour pouvoir condenser sur les aérosols.

Les produits organiques ainsi obtenus sont soit hydrophobes, et constituent alors une phase organique distincte, pouvant aussi contenir les composés organiques primaires, soit hydrophiles, et condensent dans la phase aqueuse au même titre que les espèces inorganiques.

D'autres produits organiques peuvent être amphiphiles, i.e. possédant et une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Ces produits sont susceptibles de constituer un film hydrophobe autour de la phase aqueuse, limitant ainsi la pénétration d'autres composants ([6]).

La figure 11 donne une idée du nombre de réactions de la forme (11) et du nombre de produits P_i en fonction du nombre de carbone du composé volatil.

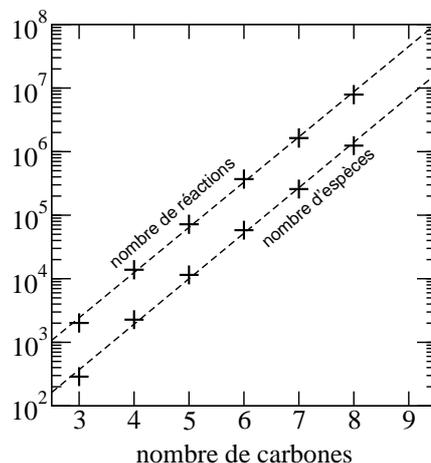


FIG. 11 – Réactions organiques.
Source : B. Aumont

Le nombre d'espèces et le manque de données ([21]) contraignent à utiliser des modèles paramétrés dans lesquels les espèces organiques sont regroupées par *classes* et la thermodynamique organique réduite à un modèle de mélange idéal ([22]). J'utilise dans ma thèse le modèle SORGAM ([23]) qui comprend huit classes : deux classes pour les produits issus de l'oxydation des aromatiques, une classe pour les produits d'alkanes, une classe pour les produits d'alkenes, deux classes pour les produits de l' α -pinène, et deux classes pour le limonène.

La condensation des espèces organiques peut se produire de différentes manières, schématisées sur la figure 12 :

- par *absorption*, i.e. les molécules de gaz pénètrent dans la phase organique, et participent au mélange organique.

- par *adsorption*, i.e. les molécules de gaz se fixent sur la surface de l'aérosol, l'entourant d'une fine couche, mais restent extérieures au mélange organique.
- ou par *dissolution* dans la phase aqueuse lorsque l'espèce organique est hydrophile.

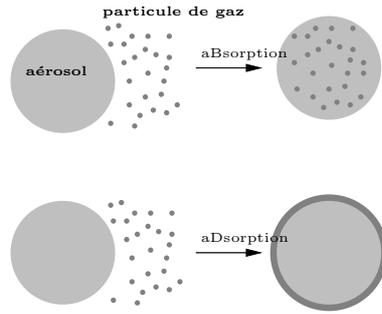


FIG. 12 – Processus de condensation/évaporation des organiques.

Le tableau suivant, tiré de [24], résume les différentes lois qui régissent la répartition de la matière dans les deux phases pour chaque processus considéré.

processus	fraction massique dans les aérosols	paramètres
adsorption	$\frac{K_i^{ad}S}{1+K_i^{ad}S}$	K_i^{ad} coefficient d'adsorption S surface de l'aérosol
absorption	$\frac{K_i^{ab}C_{om}}{1+K_i^{ab}C_{om}}$	K_i^{ab} coefficient d'absorption
dissolution	$\frac{H_iLWC}{1+H_iLWC}$	H_i constante de Henry LWC contenu en eau liquide

TAB. 3 – Loi de condensation des organiques

Aux processus de condensation du tableau 3 il faut ajouter les réactions chimiques hétérogènes liquide/gaz à la surface de l'aérosol, qui peuvent expliquer le fort grossissement des nano-particules, qui ne pourraient grossir autrement du fait du barrage de l'effet Kelvin pour les petites tailles, et également les processus de polymérisation des espèces organiques à l'intérieur de l'aérosol qui peuvent renforcer la condensation.

2.6 Quelques exemples

Voici quelques exemples de composition des $PM_{2.5}$ et PM_{10} tirés de [9]).

Les figures 13 et 14 représentent respectivement la composition des $PM_{2.5}$ et PM_{10} sur le site urbain de Zurich. De même les figures 15 et 16 représentent respectivement la composition des $PM_{2.5}$ et PM_{10} sur le site rural de Chaumont.

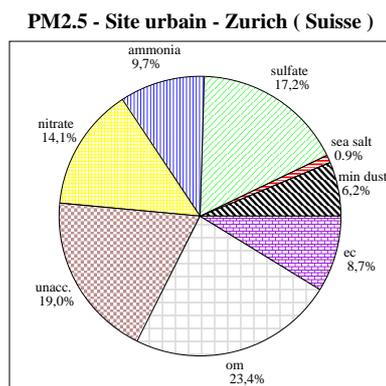


FIG. 13 – PM_{2.5} (site urbain).

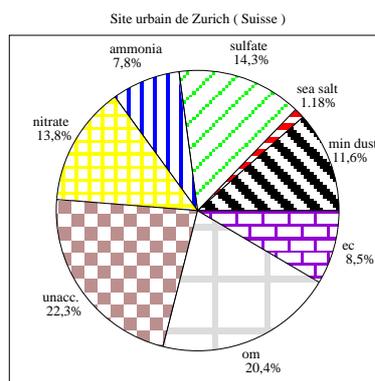


FIG. 14 – PM₁₀ (site urbain).

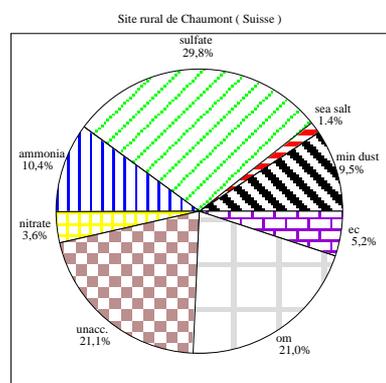


FIG. 15 – PM_{2.5} (site rural).

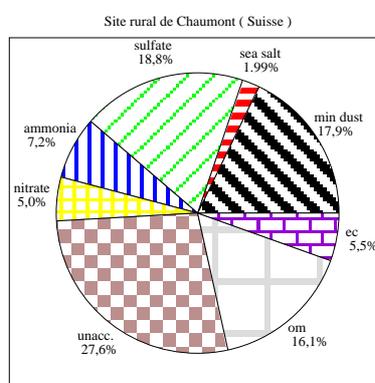


FIG. 16 – PM₁₀ (site rural).

Les abréviations *min dust*, *om*, *ec*, *unacc.* signifient respectivement poussière minérale, matière organique, carbone élémentaire, matière non comptée. Cette dernière est calculée par différence entre la masse totale mesurée et la somme des masses en chaque composant identifié.

La proportion (près du quart) de cette matière non identifiée illustre les difficultés de mesure de la composition chimique des aérosols, qui tiennent

d'une part à la grande variété des espèces chimiques présentes dans les aérosols et d'autre part aux limites des appareils de mesure.

Les deux sites représentés étant de nature continentale, la présence de sels marins (*sea salt*) est très faible.

Pour chaque site, la composition reste relativement homogène entre $PM_{2.5}$ et PM_{10} , à l'exception de la poussière minérale qui est généralement émise dans l'atmosphère sous forme de grosses particules, de la matière organique qui se concentre essentiellement sur les petits et moyens aérosols, et du sulfate qui, par nucléation, se retrouve essentiellement dans les petits aérosols.

La différence entre sites urbains et ruraux se note ici principalement à la plus grande quantité en nitrate et ammonium du site urbain.

2.7 Aérosols versus gouttes de nuage

Les aérosols et les gouttes de nuage se distinguent essentiellement par leur contenu en eau liquide : de l'ordre de grandeur de la masse des solutés pour les aérosols, plus de mille fois supérieur pour les gouttes de nuage.

De ce fait, les propriétés chimiques des gouttes de nuage (solution aqueuse diluée), leur propriétés physiques (condensation, coagulation) et optiques sont radicalement différentes de celles des aérosols ([25]). Les aérosols et les gouttes de nuage sont néanmoins étroitement couplés.

Pour un taux de sursaturation donné, certains aérosols, suivant leur composition chimique et leur diamètre, se mettent à absorber l'humidité atmosphérique jusqu'à former des gouttes de nuage.

La fraction de la population d'aérosols susceptibles de grossir ainsi est appelée *Cloud Condensation Nuclei* (CCN), toujours pour un taux de sursaturation donné.

Le seuil d'*activation* est obtenu à partir de l'équation d'équilibre du contenu en eau liquide d'un aérosol, ou formule de Köhler :

$$\ln\left(\frac{p_w(d_p)}{p^\circ}\right) = \frac{a}{d_p} - \frac{b}{d_p^3}, \quad a = \frac{4v_w\sigma}{R_gT}, \quad b = \frac{6n_{\text{sol}}v_w}{\pi} \quad (12)$$

où p_w est la pression partielle en eau à la surface de l'aérosol de diamètre d_p , p° la pression partielle de l'eau à l'état standard, n_{sol} le nombre de moles de soluté, σ la tension de surface de l'aérosol, v_w le volume molaire de l'eau, R_g la constante des gaz parfaits et T la température.

Le premier terme de l'équation (12) est dû à l'effet Kelvin, le second au soluté. La figure 17 illustre l'équilibre d'un aérosol en fonction de la sursaturation et de son diamètre. Les parties décroissantes de chaque courbe correspondent à des états d'équilibre instables, i.e. une très faible condensation ou évaporation au voisinage du point d'équilibre entraîne soit un grossissement jusqu'à l'état d'une goutte de nuage, soit une évaporation totale. Un aérosol sans soluté (goutte d'eau pure) est donc toujours instable.

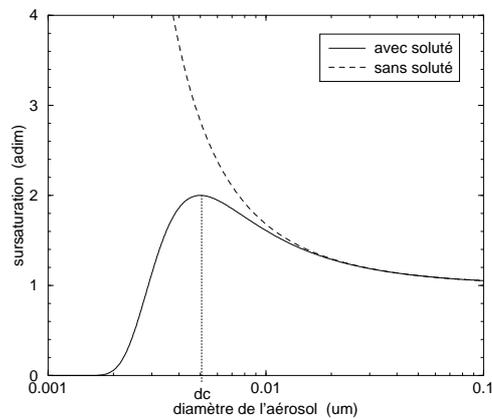


FIG. 17 – Equilibre thermodynamique d'un aérosol avec ou sans soluté

Par contre la partie croissante de la courbe avec soluté correspond à des états d'équilibres stables. Le maximum de la courbe donne le diamètre critique d_c , à partir duquel l'aérosol est *activé*.

2.8 Dynamique d'une distribution d'aérosols

Plusieurs processus micro-physiques font évoluer la granulométrie et la composition chimique des aérosols atmosphériques. Le schéma 18, tiré de [26], donne une idée de l'imbrication des processus et du spectre des ordres de grandeur du diamètre d_p dont il faut tenir compte.

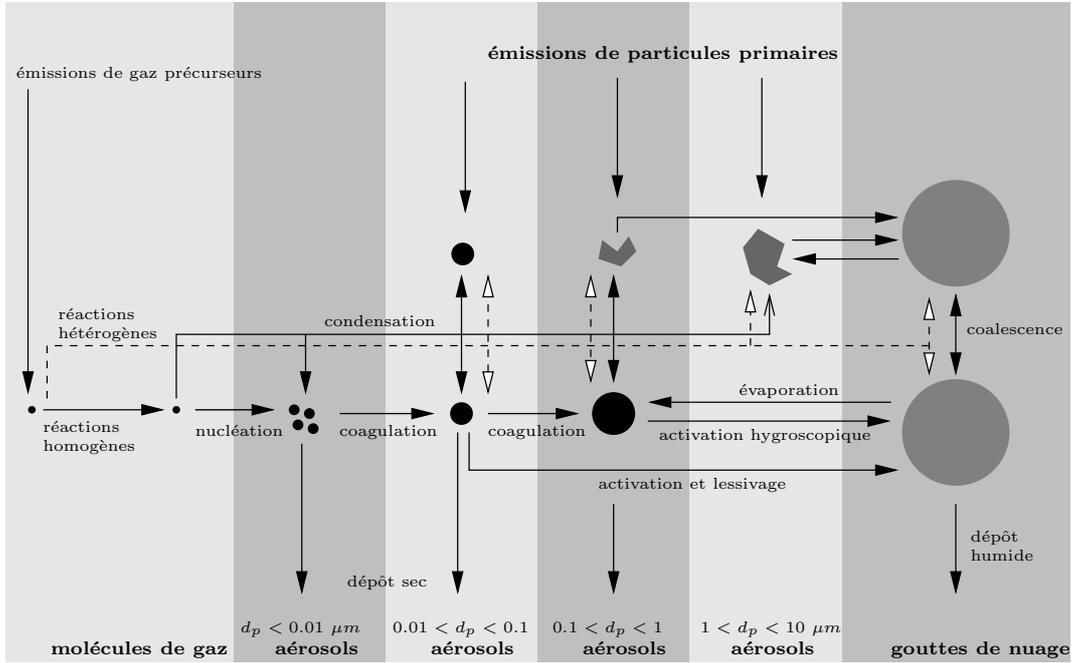


FIG. 18 – Processus microphysiques des aérosols.

Les aérosols sont directement produits dans l’atmosphère soit par *émission*, soit par *nucléation*. Les aérosols fraîchement formés sont susceptibles de grossir par *condensation* ou *réactions hétérogènes* (cf. polymérisation des SOA) ou de *coaguler*, particulièrement les petits aérosols. A une taille donnée, ils peuvent trouver un équilibre avec la phase gaz ou être activés et devenir des gouttes de nuage. Enfin les aérosols sont retirés de l’atmosphère soit par *dépôt sec*, soit par *dépôt humide*.

3 Dynamique des aérosols (GDE)

3.1 Représentation discrète

Le spectre de taille d’aérosols est en réalité discontinu. Aussi les équations de la GDE peuvent-elles être écrites à partir d’une description discrète de la distribution d’aérosols, dans laquelle la densité numérique est représentée par une infinité de concentrations N^k d’aérosols de masse m^k .

$$k = 1, \dots, \infty, \quad [N^k] = \frac{N_{\text{aer}}}{V_{\text{air}}} \quad (13)$$

exprimé en $\#\text{aérosols} \cdot m^{-3}$.

La plus petite masse m^1 du modèle discret, ou monomère, représente l'incrément entre deux tailles successives m^k et m^{k+1} d'aérosols. C'est typiquement la masse d'une molécule de gaz. toutes les autres masses m^k étant des multiples de m^1 :

$$m^k = km^1 \quad (14)$$

Les concentrations N^k pour $k = 1, \dots, k_0 - 1$ représentent la concentration gazeuse en molécules ou en clusters de molécules.

La masse m^{k_0} est le seuil de masse à partir duquel un *cluster* (ou agrégat) de molécules devient stable pour former un aérosol. Cette masse correspond donc au seuil de nucléation, m_0 .

La coagulation entre deux aérosols de masse m^i et m^j peut être représentée comme une réaction chimique :



où le noyau de coagulation K_{ij} est l'analogie d'une vitesse de réaction, symétrique en (i, j) du fait de la symétrie de la réaction (15).

3.2 Représentation continue

La distribution numérique d'aérosols est plus souvent représentée par une densité de concentrations $m \mapsto n(m, \vec{x}, t)$ telle que $n(m, \vec{x}, t) dm$ représente la concentration d'aérosols de masses comprises entre m et $m + dm$ au point \vec{x} de l'atmosphère et à l'instant t . La densité numérique a pour dimension

$$[n(m, \vec{x}, t)] = \frac{N_{\text{aer}}}{V_{\text{air}} M_{\text{aer}}} \quad (16)$$

et s'exprime en #aérosols/ $m^3/\mu\text{g}$. On désigne par m_0 la plus petite masse d'aérosols de la distribution, celle-ci correspondant au seuil de nucléation.

La densité numérique d'aérosols vérifie l'équation d'advection-diffusion-réaction :

$$\frac{\partial n}{\partial t}(m, \vec{x}, t) = - \underbrace{\text{div}(\vec{V}(\vec{x}, t)n)}_{\text{advection par le vent}} + \underbrace{\text{div}(K(\vec{x}, t)\nabla n)}_{\text{diffusion turbulente}} + \underbrace{S(n, \vec{x}, t)}_{\text{source}} \quad (17)$$

où le terme source décrit les processus dynamiques locaux des aérosols ([1]) :

$$S(n, \vec{x}, t) = \underbrace{\mathbf{E}(m \geq 2m_0) \frac{1}{2} \int_{m_0}^{m-m_0} K(u, m-u) n(u, \vec{x}, t) n(m-u, \vec{x}, t) du}_{\text{gain de coagulation}} - \underbrace{n(m, \vec{x}, t) \int_{m_0}^{\infty} K(m, u) n(u, \vec{x}, t) du}_{\text{perte par coagulation}} - \underbrace{\frac{\partial(I_0 n)}{\partial m}}_{\text{advection par c/e}} \quad (18)$$

où $\mathbf{E}(A)$ vaut 1 si la condition A est satisfaite, 0 sinon. Le terme $K(u, v)$ est le noyau de coagulation des aérosols de masse u et v , de dimension $V_{\text{air}}T_i^{-1}$, et généralement exprimé en $m^3.s^{-1}$. Le terme $I_0(m, t)$ est la vitesse de grossissement des aérosols à l'instant t , positive si condensation et négative si évaporation, de dimension $M_{\text{aer}}T_i^{-1}$, et généralement exprimé en $\mu g.s^{-1}$.

La nucléation fournit une condition aux limites :

$$(I_0 n)(m_0, \vec{x}, t) = J_0(t) \quad (19)$$

où $J_0(t)$ est le taux de nucléation, i.e. le nombre de particules nucléées par volume d'air et par unité de temps, exprimé en $\#\text{aérosols}/m^3/s$.

De même la distribution massique de chaque espèce physico-chimique X_i est représentée par une densité de concentrations $m \mapsto q_i(m, \vec{x}, t)$ telle que $q_i(m, \vec{x}, t) dm$ représente la concentration de masse en X_i dans les aérosols de masses comprises entre m et $m + dm$ au point \vec{x} de l'espace et à l'instant t . Elle a pour dimension

$$[q_i(m, \vec{x}, t)] = \frac{1}{V_{\text{air}}} \quad (20)$$

et s'exprime en $\mu g/m^3/\mu g$.

On définit la masse $m_i(m, \vec{x}, t)$ en composant X_i dans les aérosols de masse m au point \vec{x} et à l'instant t par :

$$m_i(m, \vec{x}, t) \triangleq \frac{q_i(m, \vec{x}, t)}{n(m, \vec{x}, t)} \quad (21)$$

qui vérifie bien sûr

$$\sum_{i=1}^{n_c} m_i(m, \vec{x}, t) = m \quad (22)$$

où n_c désigne le nombre d'espèces physico-chimiques de l'aérosol.

Les densités massique vérifient l'équation d'advection-diffusion-réaction :

$$\frac{\partial q_i}{\partial t}(m, \vec{x}, t) = - \underbrace{\text{div}(\vec{V}(\vec{x}, t)q_i)}_{\text{advection par le vent}} + \underbrace{\text{div}(K(\vec{x}, t)\nabla q_i)}_{\text{diffusion turbulente}} + \underbrace{S_i(n, q_i, \vec{x}, t)}_{\text{source}} \quad (23)$$

où le terme source décrit de même les processus dynamiques locaux des

aérosols ([27, 1]) :

$$\begin{aligned}
S_i(n, q_i, \vec{x}, t) = & \underbrace{\mathbf{E}(m \geq 2m_0) \int_{m_0}^{m-m_0} K(u, m-u) q_i(u, \vec{x}, t) n(m-u, \vec{x}, t) du}_{\text{gain de coagulation}} \\
& - \underbrace{q_i(m, \vec{x}, t) \int_{m_0}^{\infty} K(m, u) n(u, \vec{x}, t) du}_{\text{perte par coagulation}} \\
& - \underbrace{\frac{\partial(I_0 q_i)}{\partial m}}_{\text{advection par c/e}} + \underbrace{I_i(m_1, \dots, m_{n_c}, t) n(m, \vec{x}, t)}_{\text{transfert gaz/aérosols}} \\
& + \underbrace{\chi_i(m_1, \dots, m_{n_c}, t) n(m, \vec{x}, t)}_{\text{chimie interne aérosol}}
\end{aligned} \tag{24}$$

Le terme $I_i(m_1, \dots, m_{n_c}, t)$ représente le transfert de masse en espèce chimique X_i de la phase gaz vers un aérosol. Il a même dimension et unités que la vitesse de grossissement, et la somme sur les espèces du transfert de masse vérifie :

$$\sum_{i=1}^{n_c} I_i = I_0 \tag{25}$$

Le terme $\chi_i(m_1, \dots, m_{n_c}, t)$ est la production chimique de X_i dans l'aérosol. La nucléation fournit la condition aux limites :

$$(I_0 q_i)(m_0, \vec{x}, t) = m_i(m_0, \vec{x}, t) J_0(t) \tag{26}$$

Le transfert de masse entre phase gaz et aérosols rajoute également un terme source aux équations (1) des concentrations gazeuses :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial c_i^g}{\partial t} = & - \underbrace{\text{div}(\vec{V}(\vec{x}, t) c_i^g)}_{\text{advection par le vent}} + \underbrace{\text{div}(K(\vec{x}, t) \nabla c_i^g)}_{\text{diffusion turbulente}} - \underbrace{\lambda_{\text{wet}}^i c_i^g}_{\text{lessivage humide}} \\
& + \underbrace{\chi_i^g(\vec{c}, T(\vec{x}, t), RH(\vec{x}, t), I(\vec{x}, t))}_{\text{production chimique}} + \underbrace{S_i^g(n, \vec{x}, t)}_{\text{source}}
\end{aligned} \tag{27}$$

avec

$$S_i^g(n, \vec{x}, t) = -m_i(m_0, t) J_0(t) - \int_{m_0}^{\infty} (I_i n)(m, \vec{x}, t) dm \tag{28}$$

3.3 Mélange interne versus mélange externe

Une telle représentation mathématique de la distribution d'aérosols signifie implicitement que les aérosols de même masse m ont également même

composition. Cette hypothèse est appelée *mélange interne* par opposition à celle de *mélange externe* dans laquelle des aérosols de même masse peuvent avoir des compositions différentes.

Afin de prendre en compte cette dernière possibilité, il est nécessaire de redéfinir la densité numérique d'aérosols, non plus par rapport à sa masse m , mais par rapport à sa composition (m_1, \dots, m_{n_c}) . Une distribution numérique de mélange externe s'écrirait donc :

$$\vec{m} \mapsto n(\vec{m}, \vec{x}, t), \quad \vec{m} = (m_1, \dots, m_{n_c})^T \quad (29)$$

où $n(\vec{m}, \vec{x}, t) dm_1 \dots dm_{n_c}$ représente la concentration numérique d'aérosols, à l'instant t et à la position \vec{x} , dont la masse en chaque composant X_i est m_i à dm_i près.

La figure 19 illustre schématiquement les aérosols avec trois composants suivant chaque description. L'hypothèse de mélange interne implique que chaque taille d'aérosols contient en même temps toutes les espèces chimiques du modèle. Par contre l'hypothèse de mélange externe permet de représenter aussi les aérosols bi-composés et mono-composés.

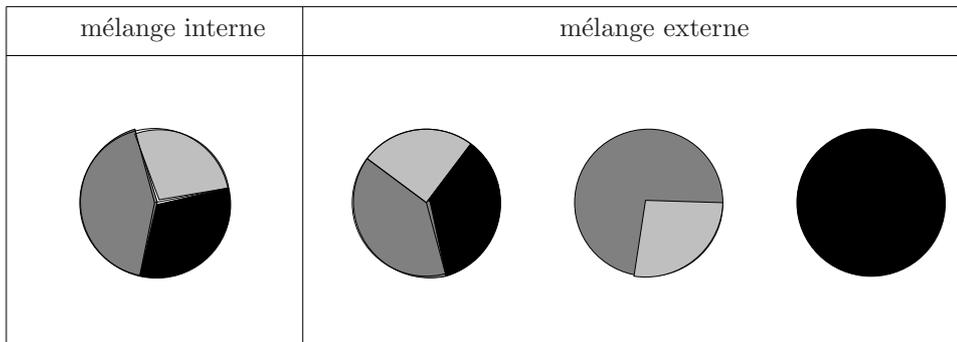


FIG. 19 – Mélange interne et externe.

La plupart des modèles d'aérosols font l'hypothèse de mélange interne, en partie à cause du surcroît de complexité du modèle de mélange externe. Cette hypothèse peut cependant être mise en défaut à proximité des sources d'émissions où se rencontrent aérosols directement émis et aérosols transportés.

3.4 Coagulation

La coagulation a tout d'abord été étudiée par Smoluchowski ([28]) dans le domaine de la chimie des polymères. Les équations discrètes de la coagulation

sont les suivantes :

$$\begin{aligned}
k = k_0, \quad \frac{dN^{k_0}}{dt}(t) &= -N^{k_0} \sum_{j=k_0}^{\infty} K_{k_0j} N^j \\
k > k_0, \quad \frac{dN^k}{dt}(t) &= \frac{1}{2} \sum_{j=k_0}^{k-k_0} K_{j, k-j} N^j N^{k-j} - N^k(t) \sum_{j=k_0}^{\infty} K_{kj} N^j
\end{aligned} \tag{30}$$

Le facteur $1/2$ du terme devant le terme du gain provient du fait que la somme compte deux fois chaque couple $(j, k-j)$ pour j différent de $k-j$. On montre dans [1] que ce même facteur est également nécessaire pour $j = k-j$.

3.4.1 Le noyau de coagulation

L'expression du noyau de coagulation dépend du processus micro-physique qui amène deux aérosols à s'agglomérer ("choc mou").

On distingue :

- le mouvement brownien ([1]) :
- en régime continu $d_{p_1}, d_{p_2} \gg \lambda_{air}$:

$$K_{12}^{Brc} = 2\pi(D_1 + D_2)(d_{p_1} + d_{p_2}) \tag{31}$$

où D_1 et D_2 sont respectivement les coefficients de diffusion dans l'air des aérosols de diamètres d_{p_1} and d_{p_2} :

$$D_i = \frac{k_b T}{3\pi\mu_{air}d_{p_i}} \tag{32}$$

avec k_b la constante de Boltzmann, T la température et μ_{air} la viscosité dynamique de l'air.

- en régime moléculaire libre, i.e. $d_{p_1}, d_{p_2} \ll \lambda_{air}$:

$$K_{12}^{Bml} = \frac{\pi}{4}(d_{p_1} + d_{p_2})^2(\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2)^{\frac{1}{2}}, \quad \bar{c}_i = \left(\frac{8k_b T}{\pi m_i}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{33}$$

où m_i et \bar{c}_i sont respectivement la masse et la vitesse quadratique moyenne des aérosols.

- en régime de transition, $d_{p_1}, d_{p_2} \sim \lambda_{air}$: le noyau de coagulation est celui du régime continu corrigé par un facteur β ([29]) :

$$\beta = \frac{d_{p_1} + d_{p_2}}{d_{p_1} + d_{p_2} + 2(g_1^2 + g_2^2)^{\frac{1}{2}}} + \frac{8(D_1 + D_2)}{(\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2)^{\frac{1}{2}}(d_{p_1} + d_{p_2})} \tag{34}$$

avec

$$g_i = \frac{1}{3d_{p_i}l_i} \left[(d_{p_i} + l_i)^3 - (d_{p_i}^2 + l_i^2)^{\frac{3}{2}} \right] - d_{p_i}, \quad l_i = \frac{8D_i}{\pi\bar{c}_i} \tag{35}$$

Le coefficient de diffusion des aérosols dans l'air doit aussi être corrigé :

$$D'_i = D_i \frac{5 + 4K_{n_i} + 6K_{n_i}^2 + 18K_{n_i}^3}{5 - K_{n_i} + (8 + \pi)K_{n_i}^2}, \quad K_{n_i} = \frac{2\lambda_{\text{air}}}{d_{p_i}} \quad (36)$$

- *l'écoulement laminaire* : on note Γ le gradient de vitesse d'un écoulement laminaire, $\Gamma = \frac{du}{dy}$, le noyau de coagulation laminaire entre deux aérosols de volumes v_1 et v_2 vaut :

$$K_{12}^L = \frac{\Gamma}{\pi} [(v_1)^{\frac{1}{3}} + (v_2)^{\frac{1}{3}}]^3 \quad (37)$$

- *l'écoulement turbulent* : on note ν la viscosité cinématique du fluide et ε_k le taux de dissipation de l'énergie cinétique par unité de masse, le noyau de coagulation turbulente entre deux aérosols de volumes v_1 et v_2 vaut :

$$K_{12}^T = \left(\frac{\pi\varepsilon_k}{120\nu}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{6}{\pi} [(v_1)^{\frac{1}{3}} + (v_2)^{\frac{1}{3}}]^3 \quad (38)$$

- *le dépôt gravitationnel* : on note ρ_p la masse volumique des aérosols, g la gravité, et μ la viscosité dynamique de l'air, le noyau de coagulation gravitationnelle entre deux aérosols de volumes v_1 et v_2 vaut :

$$K_{12}^G = \left(\frac{1}{36\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{\rho_p g}{\mu} [(v_1)^{\frac{2}{3}} - (v_2)^{\frac{2}{3}}] (v_2)^{\frac{2}{3}}, \quad v_1 \geq v_2 \quad (39)$$

Le noyau de coagulation présente par ailleurs les propriétés générales :

- de *symétrie* : $K_{12} = K_{21}$,
- de *dilatation* : il existe un coefficient α , dit de dilatation, tel que

$$\lambda > 0, \quad K(\lambda v_1, \lambda v_2) = \lambda^\alpha K(v_1, v_2) \quad (40)$$

On vérifie que la 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 laminaire,
- 1 pour l'écoulement turbulent,
- 4/3 pour le dépôt gravitationnel.

Cette dernière propriété montre que la coagulation brownienne est quasiment indépendante d'un changement d'échelle, i.e. la coagulation brownienne entre deux petits aérosols est la même que pour deux gros aérosols, alors que la coagulation turbulente en dépend linéairement.

La figure 20 montre les différents noyaux de coagulation pour un aérosol de $1\mu\text{m}$ de diamètre, fonction du diamètre de l'autre aérosol.

D'après cette figure le mouvement brownien est le principal responsable de la coagulation des aérosols de taille submicroniques à quelques micromètres. Par contre le mouvement turbulent et le dépôt gravitationnel deviennent prépondérant pour les aérosols de plusieurs micromètres. Dans la pratique, la coagulation des gros aérosols est négligeable devant celle des petits, du fait de leur faible nombre.

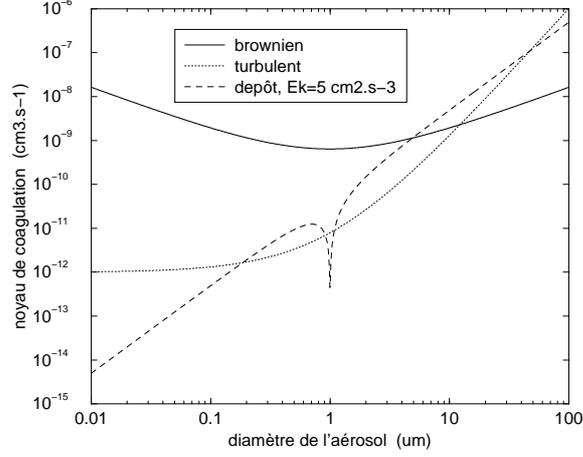


FIG. 20 – Les différents noyaux de coagulation

3.4.2 Profil des concentrations

Dans la suite on étudie l'effet de la coagulation sur le profil des concentrations d'aérosols, à partir d'une solution analytique.

Les équations (30), ayant pour conditions initiales une distribution d'aérosols mono-dispersée :

$$N^k(0) = \begin{cases} N_0 & , k = k_0 \\ 0 & , k > k_0 \end{cases} \quad (41)$$

et avec un noyau de coagulation constant $\forall i, j$, $K_{ij} = K_0$, admettent pour solution exacte :

$$N^k(t) = \begin{cases} N_0 \frac{(\frac{t}{\tau_c})^{(j-1)k_0}}{(1+\frac{t}{\tau_c})^{(j+1)k_0}} & , k = k_0 j \\ 0 & , k \neq k_0 j \end{cases} \quad (42)$$

où τ_c apparaît comme un temps caractéristique de coagulation :

$$\tau_c = \frac{2}{K_0 N_0} \quad (43)$$

On évalue ce temps caractéristique lorsque le noyau de coagulation est égal à la constante brownienne (31) :

$$K_0 = \frac{8k_b T}{3\mu_{\text{air}}} \simeq 6.4 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad (44)$$

où k_b est la constante de Boltzmann, $k_b = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$, T la température atmosphérique, prise égale à 300 K , et μ_{air} la viscosité dynamique de l'air, de valeur commune $\mu_{\text{air}} = 1.725 \cdot 10^{-5} \text{ kg.m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Pour une population d'aérosols de concentration $N_0 = 10^{12} \text{ \#/m}^3$, le temps caractéristique de la coagulation vaut alors :

$$\tau_c \simeq 3122 \text{ s} \quad (45)$$

La figure 21 illustre l'évolution en temps des concentrations N^k pour des multiples de k_0 . Chaque courbe (k_0j) , passe par un maximum en

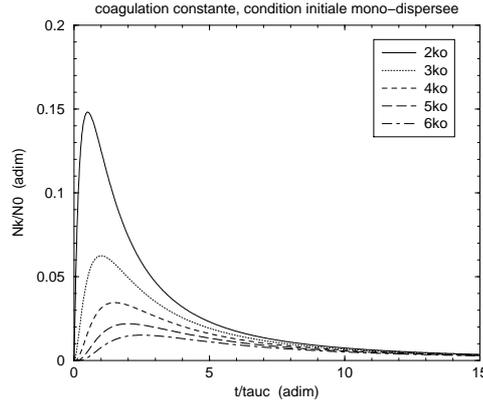


FIG. 21 – Evolution des aérosols par coagulation

$$k = k_0j, \quad t_k = \frac{k-1}{2} \tau_c, \quad N_{\max}^k = \frac{N_0}{4} \frac{1}{(1+k)^2} \left(\frac{k-1}{k+1} \right)^{k-1} \quad (46)$$

Ce maximum décroît avec la taille suivant :

$$k = k_0j \gg 1, \quad N_{\max}^k \sim \frac{N_0}{4e^2 k^2} \quad (47)$$

La figure 22 illustre la variation dN^k/dt des aérosols de tailles k suivant le multiple de k_0 . La coagulation affecte surtout les petits aérosols et a tendance à diffuser la distribution vers les grandes tailles.

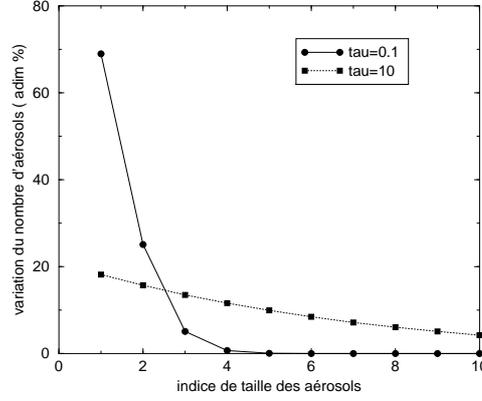


FIG. 22 – Variation du nombre d’aérosols suivant la taille.

3.4.3 Aérosols multi-composés

Il est possible d’établir directement les équations de coagulation pour une distribution d’aérosols à partir d’un raisonnement physique.

Le gain en masse de X_i des aérosols de masse m dû à la coagulation des aérosols de masse m et $m - u$ est :

$$[m_i(u, t) + m_i(m - u, t)]K(u, m - u)n(u, t)n(m - u, t) \quad (48)$$

En intégrant cette formule sur $[m_0, m - m_0]$ on obtient :

$$\frac{1}{2} \int_{m_0}^{m-m_0} [m_i(u, t) + m_i(m - u, t)]K(u, m - u)n(u, t)n(m - u, t) du \quad (49)$$

où le coefficient 1/2 vient du fait que l’intégrale compte deux fois chaque coagulation. En développant la somme on obtient deux intégrales identiques qui réduisent le gain en X_i à

$$\int_{m_0}^{m-m_0} K(u, m - u)q_i(u, t)n(m - u, t) du \quad (50)$$

De même la perte en masse de X_i des aérosols de masse m par coagulation des aérosols de masse m et u est :

$$m_i(m, t)K(m, u)n(m, t)n(u, t) \quad (51)$$

Par intégration sur tout le spectre de masse d’aérosols, on arrive à la perte totale en X_i :

$$\int_{m_0}^{\infty} K(m, u)q_i(m, t)n(u, t) du \quad (52)$$

L'équation de coagulation pour la densité de masse q_i en composant X_i s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_i}{\partial t}(m, t) = & \int_{m_0}^{m-m_0} K(u, m-u) q_i(u, t) n(m-u, t) du \\ & - q_i(m, t) \int_{m_0}^{\infty} K(m, u) n(u, t) du \end{aligned} \quad (53)$$

On note que les équations de coagulation sont quadratiques pour la distribution numérique, et linéaire pour la distribution massique.

3.5 Condensation/évaporation

L'équation de condensation/évaporation est une équation d'advection sur le spectre d'aérosols, que l'on peut également établir à partir d'un bilan du nombre d'aérosols.

Soit m_1 et m_2 deux masses d'aérosols telles que $m_1 < m_2$. On définit le nombre d'aérosols, noté $N(t)$, dont la masse m se trouve entre m_1 et m_2 à l'instant t par :

$$N(t) = \int_{m_1}^{m_2} n(m, t) dm \quad (54)$$

On effectue ensuite un bilan de masse entre les instants t_1 et t_2 . La variation de $N(t)$ entre ces deux instants est égale à la différence du flux d'aérosols φ en m_1 et m_2 entre les mêmes instants (figure 23).

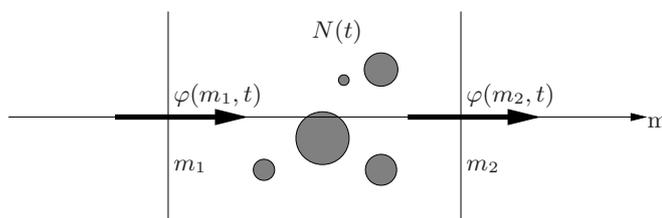


FIG. 23 – Bilan physique du nombre d'aérosols.

Soit :

$$N(t_2) - N(t_1) = \int_{t_1}^{t_2} \varphi(m_1, t) dt - \int_{t_1}^{t_2} \varphi(m_2, t) dt \quad (55)$$

qui revient à

$$\int_{m_1}^{m_2} \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial n}{\partial t} dm dt = - \int_{t_1}^{t_2} \int_{m_1}^{m_2} \frac{\partial \varphi}{\partial m} dt dm \quad (56)$$

puis

$$\int_{m_1}^{m_2} \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial m} \right) dm dt = 0 \quad (57)$$

comme cette dernière formule doit être vraie quelque soit m_1 , m_2 et t_1 , t_2 , on en déduit l'équation de bilan du nombre pour la distribution d'aérosols :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial m} = 0 \quad (58)$$

Avec l'expression suivante du flux, composée d'un terme d'advection et d'un terme de diffusion :

$$\varphi = I_0 n - \frac{\partial(I_1 n)}{\partial m} \quad (59)$$

on obtient :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(I_0 n)}{\partial m} = \frac{\partial^2(I_1 n)}{\partial m^2} \quad (60)$$

Le noyau de condensation/évaporation I_0 , ou vitesse de grossissement des aérosols, est de forme générale :

$$I_0(m, t) = \sigma(t) m^\alpha, \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \quad (61)$$

où σ et α dépendent de la nature du processus physique responsable de la condensation/évaporation (c/e) :

- *diffusion continue* : α vaut 1/3. Auquel cas le coefficient σ prend la dimension d'un coefficient de diffusion.
- *mouvement moléculaire libre* : α vaut 2/3, i.e. le noyau est proportionnel à la surface de l'aérosol.
- *réactions chimiques* : α vaut 1.

D'une manière générale, le coefficient α correspond au nombre de sites de l'aérosol permettant la condensation/évaporation. Dans le cas du mouvement moléculaire le nombre de sites est proportionnel à la surface de l'aérosol, d'où le 2/3. Néanmoins on comprend que le nombre de sites ne puisse être supérieur au volume lui-même de l'aérosol, ce qui explique que α soit limité par l'unité.

Pour le processus de transfert de masse que nous traiterons, le coefficient σ mesure l'écart entre les concentrations gazeuses d'équilibre de l'aérosol et celles du milieu gazeux (pour chaque espèce chimique).

Le terme de diffusion est négligeable par rapport au terme d'advection.

3.5.1 Aérosols multi-composés

Nous avons développé jusqu'ici l'équation de condensation/évaporation pour la densité numérique en supposant l'aérosol composé d'une seule espèce.

Nous allons à présent établir les équations de condensation/évaporation

sur les densités de masse $m \mapsto q_i(m, t)$ de chaque espèce X_i de l'aérosol.

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial n}{\partial t} m_i + n \frac{\partial m_i}{\partial t} = \frac{\partial(I_0 n)}{\partial m} m_i + n \frac{\partial m_i}{\partial t} \quad (62)$$

$$= - \frac{\partial(I_0 q_i)}{\partial m} + \frac{\partial m_i}{\partial m} I_0 n + \frac{\partial m_i}{\partial t} n \quad (63)$$

$$= - \frac{\partial(I_0 q_i)}{\partial m} + n \left(\frac{\partial m_i}{\partial t} + I_0 \frac{\partial m_i}{\partial m} \right) \quad (64)$$

Soit $\bar{m}_i(t)$ la masse en X_i le long des courbe caractéristiques :

$$\bar{m}_i(t) \triangleq m_i(\bar{m}(t), t) \quad (65)$$

elle évolue au cours du temps suivant l'équation :

$$\frac{d\bar{m}_i}{dt} = \frac{\partial m_i}{\partial t} + \frac{d\bar{m}}{dt} \frac{\partial m_i}{\partial m} = \frac{\partial m_i}{\partial t} + I_0 \frac{\partial m_i}{\partial m} \quad (66)$$

on en déduit l'équation de la densité de masse en espèce X_i :

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial(I_0 q_i)}{\partial m} = \frac{d\bar{m}_i}{dt} n(m, t) \quad (67)$$

Le terme de production au second membre correspond au gain/perte en X_i le long des courbes caractéristiques, provenant d'une part du transfert de masse, noté I_i , en espèce X_i entre les aérosols de masse m et la phase gaz, et d'autre part de chimie du composé X_i dans l'aérosol, noté χ_i :

$$\frac{d\bar{m}_i}{dt} \triangleq I_i(m_1, \dots, m_{n_c}, t) + \chi_i(m_1, \dots, m_{n_c}, t) \quad (68)$$

Les processus de transfert de masse et de chimie interne ne dépendent plus uniquement de la taille, mais sont des fonctions non-linéaires de la composition de l'aérosol.

En sommant sur l'ensemble des espèces chimiques, on retrouve la vitesse de grossissement, car la chimie conserve la masse totale de l'aérosol :

$$\bar{m}(t) = \sum_{j=1}^{n_c} \bar{m}_j(t) = \underbrace{\sum_{j=1}^{n_c} I_j}_{I_0} + \underbrace{\sum_{j=1}^{n_c} \chi_j}_0 \quad (69)$$

3.5.2 Expression du noyau de condensation

Pour la plupart des composants X_i des aérosols atmosphériques, le transfert de masse est déterminé par l'étape de diffusion du gaz X_i depuis le milieu gazeux à la surface de l'aérosol. Les phénomènes d'adsorption ou d'absorption à la surface de l'aérosol ne constituent pas une étape limitante car très rapide devant la diffusion gazeuse.

Aussi le transfert de masse I_i , est modélisé par l'expression ([1]) :

$$I_i = 2\pi D_i d_p f(K_{n_i}, \alpha_i) \left(c_i^g(t) - c_i^s(d_p, t) \right) \quad (70)$$

où D_i et c_i^g sont respectivement le coefficient de diffusion et la concentration massique de X_i dans le gaz, et c_i^s est la concentration gazeuse en X_i à la surface de l'aérosol avec laquelle celui-ci est l'équilibre thermodynamique :

$$c_i^s(d_p, t) = \eta(d_p) c_i^{eq}(m_1, \dots, m_{n_e}, RH, T) \quad (71)$$

où $\eta(d_p)$ est la correction dûe à l'effet Kelvin :

$$\eta(d_p) = \exp\left(\frac{4\sigma v_p}{R_g T d_p}\right) \quad (72)$$

où R_g est la constante des gaz parfaits, v_p le volume molaire de la particule, T sa température, d_p son diamètre et σ sa tension de surface. Ce dernier coefficient est une fonction non linéaire de la composition de l'aérosol. Dans le contexte des modèles 3D, des valeurs constantes sont souvent utilisées, par exemple 0.08 N.m^{-1} pour une solution aqueuse inorganique et 0.03 N.m^{-1} pour une solution organique.

La fonction f de (70) est le facteur de correction ([30]) suivant le nombre de Knudsen K_{n_i} et le coefficient d'accommodation α_i :

$$f(K_{n_i}, \alpha_i) = \frac{1 + K_{n_i}}{1 + 2K_{n_i}(1 + K_{n_i})/\alpha_i}, \quad K_{n_i} = \frac{2\lambda_i}{d_p} \quad (73)$$

avec λ_i le libre parcours moyen de X_i gazeux dans le gaz.

Lorsque K_{n_i} est grand, la fonction f tend vers $\frac{2K_{n_i}}{\alpha_i}$ et mène à l'expression du transfert de masse en régime moléculaire libre :

$$I_i = \alpha_i \frac{v_i^{qm}}{4} \pi d_p^2 \left(c_i - c_i^s(d_p) \right) \quad (74)$$

où v_i^{qm} est la vitesse quadratique moyenne du gaz X_i dans l'air. Pour que les expressions (70) et (74) soit cohérente, la vitesse quadratique moyenne, le coefficient de diffusion et le libre parcours moyen vérifient selon Dahneke :

$$D_i = \frac{\lambda_i v_i^{qm}}{2} \quad (75)$$

Dans la figure 24 on représente le transfert de masse total I_0 fonction du diamètre des aérosols, pour différents coefficients d'accommodation.

On distingue le passage d'un régime à l'autre par la variation de la pente de la courbe. On note par ailleurs l'influence décroissante du coefficient d'accommodation à mesure que l'on se rapproche du régime continu.

Dans le tableau 4 sont données les valeurs des différents paramètres physiques utilisés, pour les conditions de température et de pression $T = 300 \text{ K}$ et $P = 101325 \text{ Pa}$.

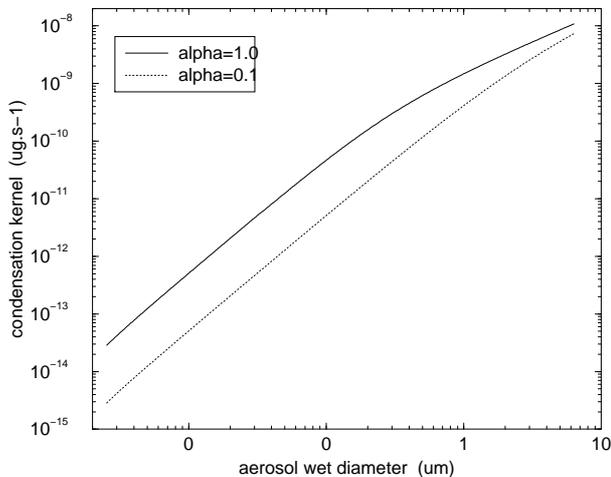


FIG. 24 – Vitesse de grossissement

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

TAB. 4 – Coefficients de diffusion et vitesse quadratique moyenne

3.6 Nucléation

La nucléation peut être soit homogène soit hétérogène, i.e. à partir de substances non gazeuses, comme la poussière atmosphérique, ou toute surface rencontrée dans l'atmosphère.

La nucléation peut également être soit homomoléculaire, i.e. un seul composant chimique intervient dans la nucléation, soit hétéromoléculaire, i.e. plusieurs composants chimiques interviennent dans le processus de nucléation. Dans ce dernier cas on parle alors de nucléation binaire ou ternaire suivant le nombre de composants.

La nucléation atmosphérique est principalement le fait du système eau-acide sulfurique. Le flux de nucléation est habituellement modélisé par l'expression :

$$J_0(t) = C \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_b T}\right) \quad (76)$$

dans laquelle la variation d'énergie libre ΔG^* dépend maintenant de la composition de l'aérosol nucléé.

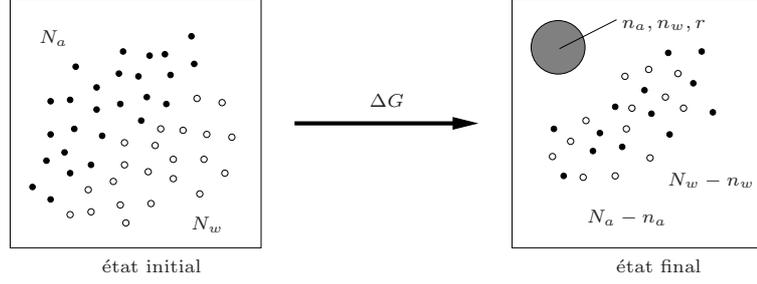


FIG. 25 – Nucléation $H_2O - H_2SO_4$.

L'énergie libre du système représenté par la figure 25 est donnée par :

$$G = (N_a - n_a)\mu_a^g + (N_w - n_w)\mu_w^g + n_a\mu_a^l + n_w\mu_w^l + 4\pi r^2\sigma(n_a, n_w) \quad (77)$$

où n_a et n_w sont respectivement le nombre de moles en acide et en eau. Un déplacement infinitésimal (dn_a, dn_w) produit la variation d'énergie libre :

$$\begin{aligned} dG = & [(N_a - n_a)d\mu_a^g + (N_w - n_w)d\mu_w^g + n_a d\mu_a^l + n_w d\mu_w^l] \\ & + (\mu_a^l - \mu_a^g)dn_a + (\mu_w^l - \mu_w^g)dn_w \\ & + 8\pi r dr\sigma(n_a, n_w) + 4\pi r^2 d\sigma(n_a, n_w) \end{aligned} \quad (78)$$

D'après la relation de Gibbs-Duhem le premier terme de (78) est nul, de plus on néglige la variation de la tension de surface avec la composition, d'où :

$$dG = \Delta\mu_a dn_a + \Delta\mu_w dn_w + 8\pi r\sigma dr \quad (79)$$

De plus l'aérosol nucléé vérifie

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = n_a v_a + n_w v_w \quad (80)$$

où v_a et v_w sont respectivement les volumes d'une molécule d'acide et d'eau. En dérivant cette dernière formule on obtient :

$$dG = \left(\Delta\mu_a + \frac{2\sigma v_a}{r} \right) dn_a + \left(\Delta\mu_w + \frac{2\sigma v_w}{r} \right) dn_w \quad (81)$$

Le point d'équilibre vérifie donc $dG = 0$ soit :

$$i = a, w, \quad \Delta\mu_i + \frac{2\sigma v_i}{r^*} = 0 \quad (82)$$

Les équations (80) et (82) permettent de calculer la composition (n_a, n_w) et le rayon r^* de l'aérosol nucléé :

$$r^* = \frac{32\pi(v^*)^2\sigma^3}{3(k_b T \ln S^*)^3}, \quad v^* = x_a^* v_a + x_w^* v_w, \quad S^* = (S_a)^{x_a^*} (S_w)^{x_w^*} \quad (83)$$

où v^* est le volume moléculaire moyen de l'aérosol nucléé, et S^* le taux de sursaturation du mélange.

Les figures 26 et 27 décrivent le seuil de nucléation suivant la concentration en NH_3 et en H_2SO_4 dans l'atmosphère, pour différentes conditions atmosphériques. Les nucléations binaire et ternaire sont respectivement tirées des paramétrisations [31] et [32]. Le seuil de nucléation est fixé à un flux de 1 #particules/ m^3/s .

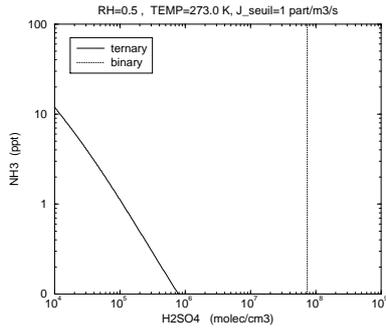


FIG. 26 – Distribution numérique.

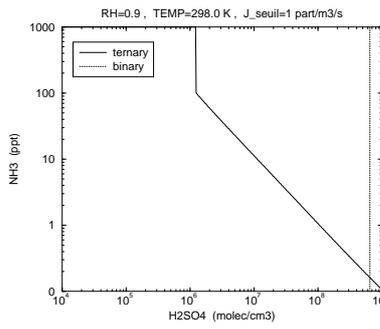


FIG. 27 – Distribution massique.

La nucléation ternaire apparaît plus favorable que la nucléation binaire, les seuils critiques d'acide sulfurique nécessaires à l'épisode de nucléation étant plus faibles pour la nucléation ternaire.

3.7 Approche multi-modale

On rencontre souvent l'approche multi-modale dans le cadre des aérosols atmosphériques car ils réduisent considérablement les équations de la GDE à un petit nombre d'inconnues comparé aux méthodes résolues en taille.

L'approche multimodale consiste à rechercher les solutions des équations de la GDE sous la forme d'une somme de distributions lognormales. C'est-à-dire que la distribution numérique est donnée par rapport au logarithme du diamètre des aérosols :

$$n(\ln d_p) d \ln d_p = n(m, t) dm \implies n(\ln d_p) = \frac{m}{3} n(m, t) \quad (84)$$

et projetée (figure 28) sur l'espace des fonctions gaussiennes Φ_j , appelées *modes* :

$$\Phi_j(\ln d_p) = \frac{N_t^j}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g^j} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln d_p - \ln d_g^j}{\ln \sigma_g^j} \right)^2 \right] \quad (85)$$

dans laquelle N_t^j est la concentration totale d'aérosols du mode j , d_g^j son diamètre moyen géométrique (*geometric mean diameter*), et σ_g^j l'écart-type moyen géométrique (*geometric standard deviation*).

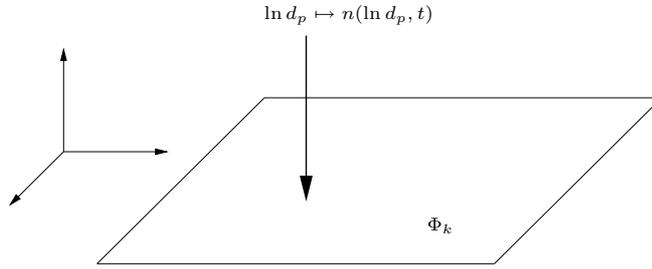


FIG. 28 – Projection sur l’espace des fonctions lognormales.

Le plus souvent trois modes sont utilisés : un mode de nucléation centré sur les plus petites particules, un mode de condensation (*accumulation mode*) et un troisième mode représentant les plus gros aérosols (*coarse mode*), si bien que la densité numérique d’aérosols (84) est approchée par :

$$n(\ln d_p) \simeq \sum_{j=1}^3 \frac{N_t^j}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g^j} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln d_p - \ln d_g^j}{\ln \sigma_g^j} \right)^2 \right] \quad (86)$$

La densité d’aérosols est ainsi entièrement connue avec neuf paramètres, trois pour chaque mode. Les paramètres d’un mode j peuvent être reliés à ces moments M_k^j , définis par

$$M_k^j(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} (d_p)^k \Phi_j(\ln d_p, t) dd_p \quad (87)$$

et pouvant se calculer analytiquement selon

$$M_k^j = N (d_g^j)^k \exp \left(\frac{k^2}{2} \ln^2 \sigma_g^j \right) \quad (88)$$

On obtient alors les relations entre modes et paramètres :

$$N = M_0, \quad d_g = \left(\frac{(M_3)^4}{M_6 (M_0)^3} \right)^{\frac{1}{6}}, \quad \sigma_g = \exp \left[\frac{1}{9} \ln \left(\frac{M_0 M_6}{(M_3)^2} \right) \right] \quad (89)$$

En introduisant l’expression trimodale (86) de la densité dans les équations de la GDE on obtient des équations pour chaque moment.

Citons dans le tableau 5 quelques valeurs typiques des paramètres des lognormales pour différents types d’aérosols.

Les figures 29 et 30 représentent respectivement les distributions numérique et massique trimodales à partir des données du tableau 5.

Les modes de nucléation sont prépondérants pour la distribution numérique, le mode des grosses particules n’étant pas visible. Par contre celui-ci forme une part non négligeable de la répartition en masse des aérosols.

mode	nucleation	accumulation	coarse
LAND			
N ($\#.cm^{-3}$)	13641	5312	1.07
r_g (μm)	0.0075	0.038	0.51
σ_g	1.7	2.0	2.16
URBAN			
N ($\#.cm^{-3}$)	111572.	31269.	2.33
r_g (μm)	0.007	0.027	0.43
σ_g	1.8	2.16	2.21
MARINE			
N ($\#.cm^{-3}$)	347.	215.	4.09
r_g (μm)	0.0308	0.120	0.484
σ_g	1.47	1.40	1.87

TAB. 5 – Paramètres log-normaux pour différents types d'aérosols (données EUROTRAC)

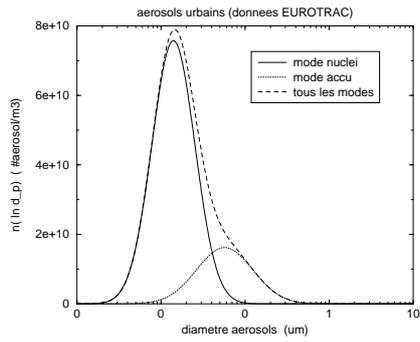


FIG. 29 – Distribution numérique.

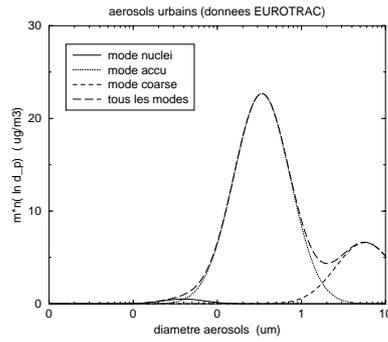


FIG. 30 – Distribution massique.

Les paramètres de chaque mode sont obtenues à partir d'observations. Un appareil (*low pressure impactor*) mesure la concentration d'aérosols sur P plages de diamètres d'aérosols. Si N^i est la concentration d'aérosols dans la $i^{\text{ème}}$ plage, le diamètre moyen géométrique est calculé par :

$$\ln d_g = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^P N^i \ln d^i \quad , \quad N = \sum_{i=1}^P N^i \quad (90)$$

avec d^i le diamètre typique de la $i^{\text{ème}}$ plage, et l'écart-type moyen géométrique par :

$$\ln(\sigma_g) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^P N^i (\ln d^i - \ln d_g)^2} \quad (91)$$

Références

- [1] J.H. Seinfeld and S.N. Pandis. *Atmospheric chemistry and Physics*. Wiley-interscience, 1998.
- [2] M.W. Gery, G.Z. Whitten, J.K. Killus, and M.C. Dodge. A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling. *J. Geophys. Research*, 94(D10) :12925–12956, 1989.
- [3] Kirchner F. Kuhn M. Stockwell, W. R. and S. Seefeld. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *Journal of Geophysical Research*, 102 :25,847–25,879, 1997.
- [4] B. Aumont. *Modélisation de la chimie de la base troposphère continentale : Développement et tests d'un modèle chimique condensé*. PhD thesis, Université Paris VII, 1994.
- [5] R. Djouad. *Contribution à la modélisation et à la simulation de la chimie atmosphérique multiphasique*. PhD thesis, Université de Rouen, 2001.
- [6] Bertrand Bessagnet. *Modélisation de l'aérosol carboné - Cas particuliers des particules fractales de combustion*. PhD thesis, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Octobre 2000.
- [7] Mark Z. Jacobson. *Fundamentals of atmospheric modeling*. Cambridge University press, Oxford, 1999.
- [8] D. Boulaud and A. Renoux. *Les aérosols Physique et métrologie*. lavoisier, 1998.
- [9] J.P. Putaud, R.V. Dingenen, U. Baltensperger, E. Brüggemann, A. Charron, M.C. Facchini, S. Decesari, S. Fuzzi, R. Gehrig, H.C. Hansson, R.M. Harrison, A.M. Jones, P. Laj, G. Lorbeer, W. Maenhaut, N. Mihalopoulos, K. Müller, F. Palmgren, X. Querol, S. Rodriguez,

- J. Schneider, G. Spindler, H.T. Brink, P. Tunved, K. Torseth, E. Weingartner, A. Wiedensohler, P. Wahlin, and F. Raes. A european aerosol phenomenology. Technical report, Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, 2003.
- [10] P. Saxena, A.B. Hudischewskyj, C. Seigneur, and J.H. Seinfeld. A comparative study of equilibrium approaches to the chemical characterization of secondary aerosols. *Atmospheric Environment*, 20 :1471–1483, 1986.
- [11] C. Pilinis and J.H. Seinfeld. Continued development of a general equilibrium model for inorganic multicomponent atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment*, 21(11) :2453–2466, 1987.
- [12] Y.P. Kim, P. Saxena, and J.H. Seinfeld. Atmospheric gas-aerosol equilibrium i. thermodynamic model. *Aerosol Science and Technology*, 19 :157–181, 1993.
- [13] M.Z. Jacobson, A. Tabazadeh, and R.P. Turco. Simulating equilibrium within aerosols and nonequilibrium between gases and aerosols. *Journal of Geophysical Research*, 101(D4) :9079–9091, April 1996. American Geophysical Union.
- [14] A. Nenes, S.N. Pandis, and C. Pilinis. Isorropia : A new thermodynamic equilibrium model for multicomponent inorganic aerosols. *Aquatic geochemistry*, 4 :123–152, 1998.
- [15] A.S. Ansari and S.N. Pandis. Prediction of multicomponent inorganic atmospheric aerosol behavior. *Atmospheric Environment*, 33 :745–757, 1999.
- [16] L.A. Bromley. Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. *American Institute of Chemical Engineering Journal*, 19 :313–320, 1973.
- [17] C.L. Kusik and H.P. Meissner. Electrolyte activity coefficients in inorganic processing. *American Institute of Chemical Engineering Symposium series*, 173 :14–20, 1978.
- [18] K.S. Pitzer. Theoretical considerations of solubility with emphasis on mixed aqueous electrolytes. *Pure and Applied Chemistry*, 58 :1599–1610, 1986.
- [19] S.L. Clegg and P. Brimblecombe. Application of a multicomponent thermodynamic model to activities and thermal properties of 0-40 mol.kg⁻¹ aqueous sulfuric acid from < 200 to 328 k. *Journal of Chemical Engineering Data*, 40 :43–63, 1995.
- [20] S.N. Pandis, R.A. Harley, G.R. Cass, and J.H. Seinfeld. Secondary organic aerosol formation and transport. *Atmospheric Environment*, 26A(13) :2269–2282, 1992.

- [21] R. Strader, F. Lurmann, and S.N. Pandis. Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter. *Atmospheric Environment*, 33 :4849–4863, 1999.
- [22] F.M Bowman, J.R Odum, J.H Seinfeld, and S.N Pandis. Mathematical model for gas-particle partitioning of secondary organic aerosols. *Atmospheric environment*, 31(23) :3921–3931, 1997.
- [23] B. Schell, I.J. Ackermann, H. Hass, F.S. Binkowski, and A. Ebel. Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model system. *Journal of Geophysical Research*, 106(D22) :28275–28293, November 2001.
- [24] Seigneur C. Current status of air quality models for particulate matter. *Air and Waste Management Associatio*, 51 :1508–1521, November 2001.
- [25] H.R. Pruppacher and J.D. Klett. *Microphysics of Clouds and Precipitation*. Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [26] F. Raes, R.V. Dingenen, E. Vignati, J. Wilson, J-P. Putaud, J.H. Seinfeld, and P. Adams. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment*, 34 :4215–4240, 2000.
- [27] C. Pilinis. Derivation and numerical solution of the species mass distribution equations for multicomponent particulate systems. *Atmospheric Environment*, 24A(7) :1923–1928, 1990.
- [28] M. von Smoluchowski. *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 92(129), 1917.
- [29] N.A. Fuchs. *Mechanics of Aerosols*. Pergamon,N.Y., 1964.
- [30] B. Dahneke. *Theory of Dispersed Multiphase Flow*. Academic press, New York, 1983.
- [31] H. Vehkamäki, M. Kulmala, I. Napari, Lehtinen K.E.J., C. Timmreck, M. Noppel, and A. Laaksonen. An improved parameterization for sulfuric acid-water nucleation rates for tropospheric and stratospheric conditions. *Journal of Geophysical Research*, 107(D22) :4622, 2002.
- [32] I Napari, M. Noppel, H. Vehkamäki, and M. Kulmala. Parametrization of ternary nucleation rates for h2so4-nh3-h2o vapors. *Journal of Geophysical research*, 107(D19), 2002.