



HAL
open science

Modélisation microphysique de la formation et de l'évolution d'aérosols et de leurs précurseurs dans les sillages d'avions

Xavier Vancassel

► **To cite this version:**

Xavier Vancassel. Modélisation microphysique de la formation et de l'évolution d'aérosols et de leurs précurseurs dans les sillages d'avions. Chimie théorique et/ou physique. Université Louis Pasteur Strasbourg I, 2003. Français. NNT: . tel-03685567

HAL Id: tel-03685567

<https://hal.science/tel-03685567>

Submitted on 2 Jun 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG 1**

Discipline : CHIMIE-PHYSIQUE

par

Xavier VANCASSEL

**MODÉLISATION MICROPHYSIQUE DE LA FORMATION
ET DE L'ÉVOLUTION D'AÉROSOLS ET DE LEURS
PRÉCURSEURS DANS LES SILLAGES D'AVIONS**

Thèse soutenue publiquement le 31 mars 2003
devant la Commission d'Examen composée de MM :

Philippe ACKERER
Serge DESPIAU-PUJO
François GARNIER
Gérard MÉGIE
Philippe MIRABEL

Rapporteur interne
Rapporteur externe
Rapporteur externe
Examineur
Directeur de thèse

à Corinne,

à mes parents,

à ma famille

Je tiens en premier lieu à adresser mes plus sincères remerciements au Professeur Philippe Mirabel, Directeur de Thèse et Directeur de Recherche au Centre de Géochimie de la Surface de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg.

Je lui suis extrêmement reconnaissant de m'avoir "donné ma chance" en m'accueillant au sein de l'équipe de Physico-Chimie de l'Atmosphère. Sa disponibilité, ses précieux conseils, m'ont permis de m'épanouir dans mon travail tout au long de ces trois années.

Je tiens également à remercier le Dr Philippe Ackerer, Directeur de Recherche à l'Institut de Mécanique des Fluides et des Solides de Strasbourg, le Dr Serge Despiau-Pujo, Maître de Conférences à l'Université de Toulon et du Var, le Dr François Garnier, de l'Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales et enfin le Dr Gérard Mégie, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie de Paris, de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je remercie également le Dr Andrey Sorokin, Chercheur au Central Institute for Aviation Motors de Moscou dont les conseils et le soutien m'ont été indispensables.

Je tiens ensuite à remercier chaleureusement les membres permanents de l'équipe, qui m'ont accompagné durant cette thèse :

- Stéphane Le Calvé qui le jour de mon arrivée m'a glissé "tu verras, tu vas apprendre plein de choses !", ... c'était vrai !
- Jean-Luc Ponche, grand connaisseur des us et coutumes des gens du Nord
- Maurice Millet, "le Momo" qui m'a donné l'occasion de parfaire mes compétences musicales : "Atmos Momo", "Vas-y Momo" resteront à n'en pas douter des chefs d'œuvre de la musique classique.

Comment oublier également tous les membres passés et présents de l'équipe, dont le soutien a contribué à la rédaction de cette thèse?

Je pense tout particulièrement aux personnes m'ayant d'abord accueilli en botanique puis à l'institut de Géologie :

- Agathe, la virtuose de la cuisine alsacienne
- Géraldine, partie vers le soleil d'Aix
- Manu (le 1^{er}) qui n'a pas manqué de m'encourager vers la fin de ma rédaction bien qu'ayant déjà quitté l'équipe
- Nathalie (la petite) et ses histoires de gouttelettes et de feuilles (Ah le fortran...)
- Yasmine (dite "Madame Téléphone" – avec l'accent Allemand), dont la bonne humeur, surtout après quelques verres d'un vin de pays Niçois..., est encore regrettée de tous
- Stéphane François, mon co-locataire en R12, mais aussi service avant-pendant-après vente de PC et excellent consultant informatique-photo-vidéo...
- Nathalie (la grande cette fois) dont le soutien et les nombreuses discussions m'ont été des plus bénéfiques
- Laurence, qui a découvert en arrivant que le monde était décidément bien petit !
- Caroline, Valérie, Manu (le 2^{ème}), Anne et Stéphane avec lesquels j'ai partagé d'excellents moments !

Je les remercie donc de tout coeur, bien qu'évidemment la liste soit loin d'être exhaustive (pardon pour les autres).

Enfin je ne saurais mettre un point final à ces quelques lignes sans une pensée pour mes proches, dont le soutien, la patience et les encouragements ont apporté plus d'une pierre à cet ouvrage. Merci.

Table des matières

INTRODUCTION	1
<hr/>	
CHAPITRE 1 : PHÉNOMÈNES DE FORMATION DE NOUVELLES PARTICULES	17
<hr/>	
1. INTRODUCTION	17
2. LA NUCLÉATION HOMOGENE HOMOMOLÉCULAIRE	19
2.1. Cas d'une transition gaz – liquide	19
2.1.1. Du point de vue thermodynamique	19
2.1.2. L'aspect cinétique	23
2.2. Cas de la transition liquide – solide (congélation)	29
3. LA NUCLÉATION HOMOGENE HÉTÉROMOLÉCULAIRE	30
3.1. Aspect thermodynamique	31
3.2. Calcul du taux de nucléation	32
3.3. Nucléation binaire dans le système eau – acide sulfurique	33
3.3.1. Introduction	33
3.3.2. Les hydrates	34
4. LA NUCLÉATION HÉTÉROGENE	42
4.1. Nucléation sur une surface plane	42
4.1.1. Le coefficient de mouillage	42
4.1.2. Calcul de l'énergie de formation d'un cluster	44
4.2. La nucléation sur une surface courbe	46
5. NUCLÉATION INDUITE PAR COLLISIONS	47
5.1. Une alternative à la théorie conventionnelle	47
5.2. La nature des précurseurs considérés	48
5.3. Un modèle cinétique plutôt que la nucléation classique	48
BIBLIOGRAPHIE	50

CHAPITRE 2 : EVOLUTION DES PARTICULES : PROCESSUS DE CROISSANCE

53

1. INTRODUCTION	53
2. LA CONDENSATION	54
2.1. En régime continu	54
2.1.1. Le flux de Maxwell	54
2.1.2. Bilan du transport de matière par particule	56
2.2. En régime de transition	57
2.3. En régime moléculaire	58
3. LA COAGULATION	59
3.1. Cas du régime continu	59
3.2. Cas du régime de transition	62
3.2.1. La forme de Fuchs du coefficient de coagulation	62
3.2.2. Comportement aux limites du coefficient de coagulation	62
3.2.3. Valeur du coefficient d'accommodation α	63
3.3. Coagulation entre particules électriquement chargées	65
3.3.1. L'attachement	65
3.3.2. Coagulation entre particules chargées	67
3.4. Les équations de coagulation	69
3.4.1. L'équation discrétisée	69
3.4.2. Solutions de l'équation de coagulation	70
BIBLIOGRAPHIE	71

CHAPITRE 3 : DESCRIPTION DU MODÈLE

73

1. PARTICULES ET PROCESSUS CONSIDÉRÉS DANS LE MODÈLE	73
1.1. Les particules	73
1.1.1. Les particules préexistantes	73
1.1.2. Les particules formées dans le panache	74
1.2. Les processus de formation et d'évolution des particules	75
1.2.1. La coagulation	75
1.2.2. Les phénomènes de transport de masse	76
1.2.3. La dilution	78
1.2.4. La nucléation	79

2. DESCRIPTION NUMÉRIQUE DU MODÈLE	82
2.1. La discrétisation de la distribution des aérosols	82
2.2. Mise en équations et résolution numérique	84
2.2.1. La coagulation	85
2.2.2. Les phénomènes de transport : condensation / évaporation	87
2.2.3. Phénomènes de nucléation de la glace (congélation)	88
3. INITIALISATION DU MODÈLE	90
3.1. L'indice d'émission	90
3.2. Pressions initiales en phase gazeuse	90
3.2.1. L'eau	90
3.2.2. L'acide sulfurique	91
3.3. Concentration initiale de particules	92
4. LE TRAITEMENT DES DONNÉES	93
4.1. La concentration	93
4.2. La taille moyenne	93
4.3. La distribution en taille	93
4.4. L'indice d'émission	94
5. VALIDATION DU MODÈLE UTILISÉ	94
5.1. Validation mathématique	95
5.2. Validation dans le cadre d'une expérience de laboratoire	96
5.2.1. Introduction	96
5.2.2. Formation d'un aérosol sulfaté en chambre de condensation	97
6. CONCLUSION	103
BIBLIOGRAPHIE	104

CHAPITRE 4 : PARTICULES VOLATILES EN L'ABSENCE DE TRAÎNÉE DE CONDENSATION

107

1. ETUDES DE SENSIBILITÉ	107
1.1. Influence de paramètres physiques ou mathématiques	108
1.1.1. Influence de la valeur du coefficient d'accommodation	108
1.1.2. Effet du Volume Ratio (VR)	113
1.2. Influence du soufre et de l'acide sulfurique	116
1.2.1. Concentration des particules	117

1.2.2. Distribution en taille	118
1.2.3. L'indice d'émission de particules	119
1.3. Influence des charges électriques	120
1.3.1. Effet de la présence des charges	121
1.3.2. Influence de la quantité initiale d'ions	123
1.4. Influence des suies	125
1.4.1. Sensibilité à la concentration initiale de suies	125
1.4.2. Influence de la taille de suies	130
1.4.3. Influence de la surface totale	132
1.5. Effets de la dilution	133
2. COMPARAISON ENTRE MESURES ET MODÉLISATION	137
2.1. Cas de l'avion ATTAS	137
2.1.1. Présentation de l'appareil	137
2.1.2. Caractéristiques du vol	138
2.1.3. Distribution en taille des particules volatiles	140
2.1.4. Indice d'émission des particules volatiles	142
2.1.5. Cas particulier d'un FSC de 20 ppm	143
2.1.6. Conclusion	145
2.2. Cas du Concorde	145
3. CONCLUSION	151
BIBLIOGRAPHIE	152
<hr/>	
CHAPITRE 5 : FORMATION DE LA TRAÎNÉE DE CONDENSATION	157
<hr/>	
1. INTRODUCTION	157
2. FORMATION DE LA TRAÎNÉE	158
2.1. Types de particules caractérisant une traînée de condensation	160
2.1.1. Les suies	160
2.1.2. Les particules volatiles gelées	162
3. ETUDE DU COMPORTEMENT DES PARTICULES VOLATILES	163
3.1. Introduction	163
3.2. Cas d'étude : l'ATTAS	164
3.2.1. Concentration des particules volatiles	165
3.2.2. Distribution en taille des particules volatiles	167
3.2.3. Indice d'émission des particules volatiles	169

4. LA FORMATION DE GLACE	170
4.1. Le rôle du soufre	170
4.1.1. Taille des particules de glace	170
4.1.2. Concentration et composition	175
5. CAS D'UN VOL SUPERSONIQUE	176
5.1. La campagne ZEBRE	177
5.2. Formation de la traînée pour une dilution moyenne	178
5.3. Caractéristiques des particules gelées	180
5.4. L'effet de la dilution	181
6. CONCLUSION	185
BIBLIOGRAPHIE	186
<hr/>	
CHAPITRE 6 : MODÉLISATION APPLIQUÉE AU PROJET PARTEMIS	189
<hr/>	
1. DESCRIPTION DU PROJET PARTÉMIS	189
1.1. Objectifs	189
1.2. Moyens mis en oeuvre	190
1.2.1. Description du banc d'essais	191
1.2.2. Description de la ligne d'échantillonnage	194
2. L'ÉTUDE DE LA FORMATION DE PRÉCURSEURS GAZEUX DE PARTICULES	195
2.1. Calcul de la distribution des clusters à l'équilibre	196
2.1.1. Rappels théoriques : la réaction chimique à l'équilibre	196
2.1.2. La distribution des clusters	197
2.1.3. Résultats	199
2.2. Modélisation des clusters dans le panache : un modèle cinétique	201
2.2.1. Introduction	201
2.2.2. Résultats dans le cas d'un panache réel	202
2.2.3. Comparaison avec des résultats expérimentaux	206
2.2.4. Application à la campagne PartEmis	208
3. ÉTUDE DE LA FORMATION DES PARTICULES VOLATILES DANS LA LIGNE DE PRÉLÈVEMENT DE LA CAMPAGNE PARTÉMIS	210
3.1. Description de la modélisation	210
3.1.1. Phénomènes de pertes	210
3.1.2. Coagulation dans le tube	214

3.1.3. Initialisation du modèle	214
3.2. Résultats	216
3.2.1. Formation des particules volatiles	216
3.2.2. Les acteurs de la croissance : soufre, eau et ions	218
3.2.3. Facteur de croissance des suies	221
4. CONCLUSION	224
BIBLIOGRAPHIE	225
<hr/>	
CONCLUSION	227
<hr/>	
BIBLIOGRAPHIE	229
<hr/>	
ANNEXES	231
<hr/>	

Liste des figures

- Figure (I-1) :** Schéma de principe du fonctionnement d'un réacteur en terme d'admission - échappement..... 2
- Figure (I-2) :** Schéma présentant les diverses émissions des avions ainsi que leurs impacts potentiels sur l'équilibre atmosphérique..... 5
- Figure (I-3) :** Photographies illustrant la formation d'un voile nuageux initié par le passage répété d'avions à des altitudes entraînant la formation de traînées de condensation. Les deux photos sont séparées de quelques heures.6
- Figure (I-4) :** Représentation schématique des processus aérodynamiques responsables du refroidissement rapide du panache..... 8
- Figure (I-5) :** Photo d'un Boeing 727 en vol d'étude. Un fumigène placé à l'extrémité des ailes permet de visualiser le tourbillon formé. Source NASA. 9
-
- Figure (1-1) :** Variation d'enthalpie libre associée à la formation d'un germe contenant i molécules d'eau à partir d'une phase vapeur..... 19
- Figure (1-2) :** Représentation des différentes transitions considérées lors de la décomposition du phénomène de formation d'un germe..... 20
- Figure (1-3) :** Evolution de l'énergie libre de formation d'un nucleus en fonction de sa taille pour différentes valeurs du rapport de saturation. Les courbes sont calculées pour de la vapeur d'eau à 293 K..... 22
- Figure (1-4) :** Schéma de formation des clusters via les mécanismes de collision et d'évaporation..... 24
- Figure (1-5) :** Comparaison entre la distribution réelle dans une vapeur sursaturée et la distribution d'équilibre de Boltzmann en taille..... 26
- Figure (1-6) :** Surface représentant l'énergie de formation d'un cluster en fonction du nombre de molécules n_A et n_B (i_A et i_B dans le texte) dont il est composé..... 32
- Figure (1-7) :** Vitesse de nucléation J , calculée à 25°C, en fonction de l'humidité relative pour le système $H_2SO_4-H_2O$. Les nombres sur les courbes correspondent à l'activité de l'acide sulfurique en phase gazeuse (Mirabel et Katz, 1974). 34
- Figure (1-8) :** Distribution initiale des hydrates dominants en sortie de tuyère d'un avion fokker. Les traits pleins représentent la distribution des hydrates pour une température de sortie de tuyère de 500 K. En traits pointillés, pour une température de 600K. Respectivement en bleu, vert et rouge les hydrates contenant 1, 2 et 3 molécules d'acide sulfurique..... 36
- Figure (1-9) :** Représentation schématique des interactions bidimensionnelles possibles entre des clusters voisins. J et I sont respectivement les taux nets de transition des clusters suivant les molécules d'eau et d'acide sulfurique. 37
- Figure (1-10) :** Evolution de l'énergie de formation en fonction du nombre de molécules d'eau présentes dans un cluster contenant 6 molécules d'acide sulfurique. RH : 90 %. Activité de l'acide en phase gazeuse : 10^{-3} . T= 298 K..... 39
- Figure (1-11) :** Représentation tridimensionnelle de l'énergie de formation d'un cluster en fonction du nombre de molécules d'eau et d'acide sulfurique qu'il contient. La vallée d'énergie (couleurs bleutées) conduisant au

point en selle est matérialisée par la courbe noire au centre. RH=90%. Activité de l'acide= 10^{-3} . La température est fixée à 298 K..... 39

Figure (1-12) : Concentration d'acide sulfurique nécessaire à maintenir un taux de nucléation de $1/\text{cm}^3$ en fonction de l'activité de l'eau : \square et Δ : résultats expérimentaux en utilisant respectivement le gaz porteur H_2 et He. Courbe du haut : avec hydrates. Courbe du bas : sans hydrates. 41

Figure (1-13) : Représentation schématique d'une gouttelette en contact avec une surface plane. 43

Figure (1-14) : Photographie d'une gouttelette d'eau en contact avec une surface de suie (Popovitcheva). La surface est partiellement mouillée..... 44

Figure (1-15) : Schéma illustrant le contact d'une gouttelette liquide sur un nucléus préexistant. 46

Figure (1-16) : Comparaison entre les taux de nucléation calculés en supposant un état permanent à $t=0.03$ s (en symboles) ou pas (traits pleins). Deux taux de conversion de soufre ont été utilisés. Vol de type ATTAS. $T_{\text{EXIT}}=620$ K. FSC=2700 ppm. $P_{\text{AMB}}=0.3$ atm. Calculs d'après Shugard et al., 1974. 49

Figure (2-1) : Représentation schématique des différentes manières dont la particule "voit" le fluide. (a) Régime continu (b) Régime de transition (c) Régime moléculaire. Les flèches représentent le libre parcours moyen..... 54

Figure (2-2) : Schéma du système simple considéré afin d'étudier la diffusion atmosphérique d'une espèce A vers une particule composée exclusivement de A. 55

Figure (2-3) : Coefficient de coagulation de particules de taille identique, pour différentes valeurs du coefficient d'accommodation. 64

Figure (2-4) : Coefficients de coagulation entre deux particules de même taille pour les cas suivants : (a) les deux particules sont neutres et $\alpha = f(r)$, (b) idem que (a) mais avec $\alpha = 1$, (c) les particules possèdent chacune une charge électrique de signe opposé, (d) une seule particule est chargée sur les deux et enfin (e), les particules possèdent chacune une charge identique. 68

Figure (3-1) : Schéma des particules prises en compte par le modèle principal 74

Figure (3-2) : Schéma illustrant la condensation d'acide sulfurique sur les particules, suivant le principe de coagulation. 78

Figure (3-3) : Schéma simplifié des mécanismes pris en compte par le modèle principal de formation et d'évolution de particules dans le panache. La dilution n'est pas spécifiée. Les flèches \uparrow/\downarrow signifient que des molécules peuvent s'évaporer ou se condenser sur les particules. 81

Figure (3-4) : Illustration de la classification des particules volatiles dans des bins, suivant le nombre de molécules d'acide qu'elles contiennent..... 82

Figure (3-5) : Distributions en taille de particules calculées pour différentes valeurs de volume ratio. 84

Figure (3-6) : Schéma de principe de la répartition des particules après condensation (ou évaporation) d'acide sulfurique. 88

Figure (3-7) : Schéma de la répartition entre des particules qui changent de type suivant les processus auxquels elles participent. Ici, le cas de la transition d'un nombre donné de particules de phase liquide à solide (gel) par nucléation homogène. 89

Figure (3-8) : Comparaison des distributions en taille des particules volatiles entre la solution analytique et la solution numérique..... 96

Figure (3-9) : Evolution de la température et de l'humidité relative au cours des expériences G1020 et G1027.98	
Figure (3-10) : Evolution de la concentration de dioxyde de soufre dans la chambre de condensation au cours des expériences G1020 et G1027.....	99
Figure (3-11) : Comparaison des concentrations mesurées et calculées. Le diamètre de coupure 30 nm permet une comparaison plus fine avec les appareils de mesure ayant un seuil de détection proche de celui-ci. Expérience G1027.....	100
Figure (3-12) : Comparaison des concentrations mesurées et calculées. Expérience G1020.....	101
Figure (3-13) : Comparaison entre les diamètres moyens des particules prédits par la modélisation et ceux mesurés expérimentalement. Expérience G1027.	102
Figure (3-14) : Comparaison entre les diamètres moyens des particules prédits par la modélisation et ceux mesurés expérimentalement. Expérience G1020.	102
<hr/>	
Figure (4-1) : Exemple de distribution en taille des particules volatiles à $t=3$ s pour différents coefficients d'accommodation. Cas n° 1 et n° 3 appliqués à l'ATTAS.....	110
Figure (4-2) : Distribution en taille des particules à $t=3$ s pour différents coefficients d'accommodation. Cas n° 1 et n° 2 (ATTAS).....	111
Figure (4-3) : Evolution de la concentration des particules volatiles au centre du jet, pour différents coefficients d'accommodation. Vol de l'ATTAS.....	112
Figure (4-4) : Evolution de la concentration des particules volatiles de taille supérieure à 2 nm au centre du jet, pour différents coefficients d'accommodation. Vol de l'ATTAS.....	112
Figure (4-5) : Schéma illustrant le phénomène de diffusion numérique, provoqué par la discrétisation des particules et un volume ratio trop grand (ici égal à 2).....	113
Figure (4-6) : Comparaison des distributions en taille calculées à $t = 3$ secondes dans le panache de l'ATTAS (tableau (4-8), § 2.1.2), pour différentes valeurs de VR.....	114
Figure (4-7) : Evolution de l'indice d'émission de particules volatiles (PEI) dans le panache d'un ATTAS en fonction de VR. □: VR=1.1 et O : VR=1.5.	115
Figure (4-8) : Distribution en taille de particules à $t = 10$ s pour un vol fictif d'un appareil de type ATTAS. Les coefficients d'accommodation sont égaux à 1. Temps de calcul pour VR=1.2 : 396 secondes (temps de référence); pour VR=1.05 : 978 secondes (+147 %) ; pour VR variable: 263 secondes (-34 %).....	116
Figure (4-9) : Evolution de la concentration des particules volatiles et de leurs précurseurs (hydrates) dans le panache de l'ATTAS (conditions du 18/04/1997) pour différentes valeurs de conversion $S(IV)/S(VI)$	117
Figure (4-10) : Distribution en taille des particules volatiles à $t = 3$ secondes après éjection des gaz, pour différents taux de conversion de soufre (ATTAS).	119
Figure (4-11) : Evolution des indices d'émission de particules au centre du jet pour différents taux de conversion SC. En traits pleins, les particules de taille supérieure à 5 nm et en pointillés les particules de diamètre supérieur à 14 nm. Symboles ronds : SC=1.8% . triangles: SC=2.2% ; carrés : SC=3%. (ATTAS)....	120
Figure (4-12) : Exemple de distribution en taille des particules volatiles formées au centre du jet en tenant compte ou pas de la présence de charges. $N_i(t_0)=2.10^9/cm^3$. Pour le cas sans ions, $\alpha_N=1$, ce qui favorise la croissance.....	121

Figure (4-13) : Exemple de distribution en taille des particules neutres avec ou sans présence initiale de charges. Pour la comparaison, dans les deux cas $\alpha_N=f(r_i, r_j)$ d'où une différence dans le cas "sans ions" avec la figure (4-12).	122
Figure (4-14) : Contribution des différents types de particules volatiles à la distribution en taille totale. Dilution de type "Concorde" (cf. Yu, 1998)	123
Figure (4-15) : Distribution en taille des particules volatiles à $t=3$ s pour différentes concentrations initiales de charges $N_i(t_0)$. Cas n° 1 : $Ni(t_0)=2.10^7/cm^3$ - Cas n° 2 : $Ni(t_0)=2.10^8/cm^3$ - Cas n° 3 : $Ni(t_0)=2.10^9/cm^3$ (ATTAS).	124
Figure (4-16) : Distribution en taille des particules volatiles au centre du panache de l'ATTAS, pour différentes distributions initiales de suies. $t=20$ s. Les cas se réfèrent au tableau (4-3).	127
Figure (4-17) : Evolution de la pression d'acide sulfurique dans le panache, pour deux concentrations initiales de particules de suie (cf. tableau (4-3)).	127
Figure (4-18) : Evolution de la concentration des particules volatiles au centre du panache de l'avion, pour différents indices d'émission de suies (cf. tableau (4-4)). Cas du Concorde survolant la Nouvelle-Zélande. FSC=230 ppm.	129
Figure (4-19) : Comparaison de l'évolution de la concentration des particules volatiles formées dans le panache du Concorde dont le carburant contiendrait 460 ppm de soufre. Les cas se réfèrent au tableau (4-4).	130
Figure (4-20) : Distribution en taille des particules volatiles à $t=20$ secondes, pour deux distributions initiales de suies.	131
Figure (4-21) : Coefficients de coagulation entre particules volatiles et suies, tracés en fonction de la taille des suies impliquées, pour plusieurs dimensions de particules volatiles (2-5-10-30 nm).	131
Figure (4-22) : Exemples de distributions en taille des particules de suie pour un indice d'émission identique.	132
Figure (4-23) : Distribution en taille des particules volatiles 20 secondes après éjection des gaz, pour deux distributions initiales de suies différentes. Cas de la dilution de l'ATTAS.	133
Figure (4-24) : Schématisation des différentes vitesses de mélange considérées, suivant la trajectoire axiale de la parcelle d'air considérée dans le panache.	134
Figure (4-25) : Evolution de la température du panache pour deux vitesses de dilution différentes. La température ambiante est de 223 K et la température de sortie de tuyère de 500 K.	135
Figure (4-26) : Evolution du rapport de saturation de l'acide sulfurique en solution pour deux vitesses de mélange différentes.	136
Figure (4-27) : Distribution en taille des particules volatiles à $t=1$ s, pour deux vitesses de mélange du panache. Cas du Concorde Nouvelle-Zélande.	136
Figure (4-28) : Photographie en vol de l'avion de recherche ATTAS du DLR, dont le panache est étudié depuis maintenant plusieurs années, notamment dans le cadre des expériences SULFUR (Photo DLR Braunschweig).	138
Figure (4-29) : Avion de recherche de type Dassault Falcon du DLR (Photographie Petzold et al., 1997).	138
Figure (4-30) : Evolution de la température des gaz et du rapport de saturation de l'eau au centre du panache, 18 avril 1997.	139
Figure (4-31) : Evolution de la distribution en taille des particules volatiles au centre du panache de l'ATTAS en fonction du temps écoulé après l'éjection des gaz. Cas du 18 avril 1997.	141

Figure (4-32) : Abondance des particules volatiles en fonction de leur taille pour différents VR et FSC. En pointillés, le cas VR=1.1 et SC=2%. En traits pleins, le cas VR=1.5 et SC=1.8%.	142
Figure (4-33) : Evolution de la distribution en taille des particules volatiles dans le panache. Cas du 18 avril 1997, FSC=20 ppm et SC=55%.	144
Figure (4-34) : Evolution des indices d'émission de particules volatiles en fonction du temps. Comparaison avec les mesures. Cas de l'ATTAS du 18 avril 1997. Le contenu du carburant en soufre est de 20 ppm et le taux de conversion suggéré de 55 %.	144
Figure (4-35) : Photo de l'avion de recherche Lockheed ER-2 de la NASA, spécialisé dans les missions à haute altitude. Source NASA.	147
Figure (4-36) : Photo du Concorde d'Air France en vol. © B.Charles.	147
Figure (4-37) : Distribution relative des particules de suie émises par le Concorde (moteur Olympus), en fonction de leur taille (Brun, 1977).	148
Figure (4-38) : Evolution de l'indice d'émission des particules volatiles dans le panache du Concorde, pour deux vitesses de mélange différentes.	149
Figure (4-39) : Evolution de la concentration des suies activées dans le panache du Concorde pour deux vitesses de mélange différentes.	150
Figure (4-40) : Evolution de l'indice d'émission de particules (suies et particules volatiles) dans le cas du mélange de l'air "à vitesse moyenne".	150
<hr/>	
Figure (5-1) : Photographie de traînées de condensation persistantes.	157
Figure (5-2) : Structure verticale de l'atmosphère.	158
Figure (5-3) : Photographie d'un avion porteur de type Boeing B-52, portant un North American X-15. La traînée de condensation se forme progressivement, quelques mètres derrière le réacteur. Source NASA.	159
Figure (5-4) : Evolution des rapports de saturation de la vapeur d'eau par rapport à l'eau liquide et à la glace. Cas de l'avion ATTAS, vol du 16 avril 1997 (Schröder et al., 1998).	159
Figure (5-5) : Evolution d'une particule de suie dans le panache d'un avion lorsque les conditions permettent son activation et sa congélation.	161
Figure (5-6) : Evolution de la taille maximale des suies activées en fonction du temps pour différents taux de conversion de soufre (IV) en soufre (VI) (SC). Cas du Concorde durant le vol ZEBRE du 31 janvier 1995. Distribution initiale de suies provenant du COVOS (Brun, 1977).	162
Figure (5-7) : Schéma de la formation éventuelle de particules volatiles gelées de manière homogène.	163
Figure (5-8) : Evolution de la concentration totale des particules volatiles en fonction du temps pour différents taux de conversion appliqués. Vol de type Concorde durant l'expérience ZEBRE. FSC ~ 200 ppm. $T_{AMB}=203$ K.	164
Figure (5-9) : Evolution de la concentration des particules volatiles dont la taille est supérieure à 4 nm pour trois cas figurant sur le tableau (5-3).	167
Figure (5-10) : Distribution en taille des particules volatiles formées dans le panache d'un ATTAS sans formation de traînée de condensation ST. Vol du 18 avril 1997.	168

Figure (5-11) : Distribution en taille des particules volatiles formées dans le panache d'un ATTAS avec formation d'une traînée de condensation AT. Cas du 16 avril 1997.....	168
Figure (5-12) : Evolution dans le panache de l'indice d'émission des particules volatiles dont la taille excède 5 nm. Comparaison avec les résultats expérimentaux de Schröder et al. (1998).	169
Figure (5-13) : Evolution de la taille moyenne des particules gelées au centre du panache de l'ATTAS. Vol du 16 avril 1998 durant la campagne SULFUR 5. Cas n° 1 et n° 2.	172
Figure (5-14) : Evolution de la taille moyenne des particules gelées au centre du panache de l'ATTAS pour différentes quantités d'acide sulfurique formé dans le panache. Les cas font référence à ceux présentés dans le tableau (5-4). Vol du 16 avril 1998 durant la campagne SULFUR 5.....	174
Figure (5-15) : Evolution du rapport de saturation de la vapeur d'eau par rapport à l'eau liquide dans le panache. Les deux cas traités sont relatifs à la quantité de soufre présent dans le kérosène (FSC) et au taux de conversion en acide sulfurique (SC) associé. Pour rappel : cas n° 1 FSC = 2700 ppm - SC = 1.8 % et cas n° 2 FSC =20 ppm - SC = 7 %.....	174
Figure (5-16) : Variation de la fraction molaire de l'acide sulfurique incorporé dans les particules de glace en fonction de leur taille à t = 0.5 s. Vol de l'ATTAS du 16 avril 1997.....	176
Figure (5-17) : Evolution du rapport de saturation de la vapeur d'eau dans le panache du Concorde, durant la première seconde après l'émission.....	178
Figure (5-18) : Evolution du rapport de saturation de la vapeur d'eau durant les 20 secondes suivant la formation du panache.	179
Figure (5-19) : Evolution dans le panache des concentrations des suies sous leurs différentes formes. SC=20 %.....	180
Figure (5-20) : Evolution au cours du temps de la concentration et du rayon moyen des suies activées ayant gelé dans le panache. SC=20 %.....	181
Figure (5-21) : Evolution du rayon moyen des particules gelées dans le panache, pour deux vitesses de mélange différentes.	182
Figure (5-22) : Evolution de la pression de vapeur d'eau dans le panache (dilution moyenne) lorsque la dilution est seule ou couplée à la condensation. La ligne pointillée noire indique le temps auquel la saturation est atteinte.	183
Figure (5-23) : Evolution de la pression d'acide sulfurique en phase gazeuse dans le panache du Concorde (SC=40 %).	184
Figure (5-24) : Fraction molaire d'acide sulfurique par suie activée quelques instants avant que la saturation de la vapeur d'eau dans le panache ne soit atteinte. Cas d'une dilution moyenne et d'une dilution lente (centre)..	184

Figure (6-1) : Schéma simplifié du montage expérimental PartEmis en janvier 2001.....	191
Figure (6-2) : Photographie du dispositif expérimental déjà décrit par le schéma figure (6-1).....	192
Figure (6-3) : Coupe transversale réalisée au point C précisé sur la figure (6-2), en aval de la chambre de combustion.....	192
Figure (6-4) : Photographie de la position de la sonde à la sortie de la chambre de combustion. Agrandissement de la zone entourée sur la figure (6-3). Les lignes tracées sur la photo matérialisent les différents axes sur lesquels la sonde a pu être déplacée.....	193

Figure (6-5) : Photographie de la tête de la sonde après usage.	194
Figure (6-6) : Schéma simplifié de la ligne d'échantillonnage utilisée.	195
Figure (6-7) : Evolution de la distribution relative des clusters $H_3O^+(H_2O)_n$ dans le panache d'un ATTAS. $EI_{eau} = 1.23$ kg d'eau/kg de kérosène. $T_{EXIT} = 600$ K.	199
Figure (6-8) : Evolution des distributions relatives des clusters de type $OH^-(H_2O)_n$ suivant leur degré d'hydratation (d'après les données de Arshadi et Kebarle, 1970).	200
Figure (6-9) : Evolution des concentrations des clusters de noyau NO_3^- dans le panache d'un ATTAS.	203
Figure (6-10) : Evolution des clusters de noyau HSO_4^- dans le panache d'un ATTAS.	203
Figure (6-11) : Temps mis pour atteindre l'équilibre : Evolution du rapport entre le modèle cinétique et le calcul à l'équilibre du rapport de concentration de clusters issus d'une même famille.	204
Figure (6-12) : Evolution des clusters de noyau NO^+ dans le panache d'un ATTAS.	205
Figure (6-13) : Evolution des clusters de noyau H_3O^+ dans le panache d'un ATTAS.	205
Figure (6-14) : Schéma simplifié du système de prélèvement utilisé.	206
Figure (6-15) : Abondances relatives mesurées et calculées pour le cas du panache d'un ATTAS au sol.	207
Figure (6-16) : Température et pression de l'échantillon prélevé par MPI environ 40 ms après l'échantillonnage en sortie de chambre de combustion et analysé à 140 ms approximativement.	208
Figure (6-17) : Evolution des clusters négatifs principaux au cours de l'échantillonnage du gaz et au moment de l'analyse par spectrométrie de masse (143 ms).	209
Figure (6-18) : Evolution de la température et de la pression dans la ligne de prélèvement diluée. Cas du point de prélèvement en position P4 (voir la figure (6-4)), se différenciant des autres par la valeur de la dilution.	210
Figure (6-19) : Schématisation des différents changements de géométrie pouvant influencer la nature de l'écoulement, dont le caractère laminaire ou turbulent est défini en partie par le nombre de Reynolds.	211
Figure (6-20) : Evolution du facteur de friction en fonction du nombre de Reynolds, dans les cas laminaires et turbulents.	212
Figure (6-21) : Facteur de perte de suies dans un tube en acier inoxydable en fonction de sa longueur. Cas d'un écoulement à une vitesse de 20 m/s dans un tube ayant un diamètre interne de 4 mm.	213
Figure (6-22) : Schéma des diverses transformations inverses effectuées afin d'obtenir les données nécessaires à l'initialisation du modèle. La distribution des suies est supposée inchangée. Seules les concentrations sont affectées par le passage dans le tube.	215
Figure (6-23) : Evolution de la concentration des particules volatiles dont la taille est comprise entre 4 et 7 nm et de la température dans la ligne d'échantillonnage diluée ($SC = 3.4$ %, $RH = 35$ %).	217
Figure (6-24) : Evolution de l'acidité des particules volatiles de plus de 1,5 nm.	217
Figure (6-25) : Variation du taux de conversion du soufre en fonction de la position de la sonde, pour que les concentrations de particules volatiles calculées par le modèle et celles mesurées par le DLR soient identiques. Les valeurs moyennes sont indiquées à côté des courbes.	219
Figure (6-26) : Distribution en taille finale des particules volatiles pour un échantillon prélevé au point 5. Etude de l'influence de la concentration initiale des charges électriques.	220

Figure (6-27) : Evolution du facteur de croissance de suies de diamètre moyen égal à 50 nm, dans la ligne de prélèvement. Le facteur de croissance varie en fonction de l'humidité relative de l'air injecté pendant la dilution.	222
Figure (6-28) : Evolution du facteur de croissance des suies au cours de leur transit dans le tube d'échantillonnage, en fonction du taux de conversion du soufre. Humidité relative après dilution: environ 35 %. TESTPOINT 5.	222
Figure (6-29) : Fraction molaire d'acide sulfurique sur des suies en fonction de leur taille	223
Figure (6-30) : Evolution du facteur de croissance des suies selon leur diamètre initial.	224

Liste des tableaux

Tableau (I-1) : Quantités d'espèces émises par un réacteur (en gramme par kilogramme de kérosène brûlé) pour différentes conditions de fonctionnement (d'après IPCC, 1999). 3

Tableau (4-1) : Tableau récapitulatif des simulations effectuées, suivant les coefficients d'accommodation α choisis. $f(r_i, r_j)$ signifie que l'efficacité des chocs varie en fonction de la taille des particules impliquées et que sa valeur est comprise entre 0.01 et 1. 109

Tableau (4-2) : Comparaison de grandeurs caractéristiques des particules volatiles en fonction du taux de conversion de soufre en acide sulfurique utilisé dans le modèle. 118

Tableau (4-3) : Caractéristiques des distributions de suies monodispersées utilisées, ayant la même taille initiale. 125

Tableau (4-4) : Indices d'émission de particules utilisés pour les simulations "Concorde" dont les résultats sont présentés figure (4-18). 128

Tableau (4-5) : Comparaison des caractéristiques principales des simulations effectuées en utilisant l'ATTAS et le CONCORDE. 128

Tableau (4-6) : Distributions de suies monodispersées utilisées pour mettre en évidence l'effet de la taille des particules. 130

Tableau (4-7) : Caractéristiques principales de l'avion de recherche ATTAS du DLR. 137

Tableau (4-8) : Paramètres principaux décrivant le vol de l'ATTAS le 18 avril 1997. AFR = "Air to Fuel Ratio". AMB = ambient. 140

Tableau (4-9) : Caractéristiques principales du Concorde. 146

Tableau (4-10) : Caractéristiques principales utilisées lors des modélisations concernant le Concorde survolant la Nouvelle-Zélande, le 8 Octobre 1994. 146

Tableau (5-1) : Informations principales associées à la figure (5-6) concernant l'activation de suies en fonction du taux de conversion. 161

Tableau (5-2) : Récapitulatif des cas de référence ayant servi de base aux modélisations. Le cas n° 3, (ST-2) reprend les conditions du vol du 16 avril mais supprime toute formation de traînée de condensation par forçage dans le modèle. 165

Tableau (5-3) : Paramètres principaux décrivant le vol de l'ATTAS du 16 avril 1997. AFR = "Air to Fuel ratio". AMB = ambient. 166

Tableau (5-4) : Récapitulatif des cas de référence traités dans ce paragraphe. 171

Tableau (5-5) : Tableau récapitulatif des conditions moyennes de vol du Concorde durant la campagne ZEBRE du 30 janvier 1995. 177

Tableau (6-1) : Récapitulatif des diverses configurations testées au cours de la première campagne PartEmis.....193

Tableau (6-2) : Tableau récapitulatif des espèces servant de noyau ou de ligand considérées dans le modèle cinétique..... 202

Introduction

L'aviation civile a connu globalement durant de nombreuses années et principalement dans les pays développés une croissance importante. Bien que les récents événements internationaux lui aient porté un sérieux préjudice, les prévisions demeurent à la hausse du trafic aérien. Celle-ci s'accompagne malheureusement d'une augmentation des nuisances associées, dont parmi les plus préoccupantes (outre le bruit occasionné aux riverains des grands aéroports), les émissions d'effluents qualifiés de "polluants".

Pourtant, en consommant une faible fraction du carburant fossile total utilisé par an (environ 5 % ; *IPCC, 1999*), et en contribuant faiblement à l'ensemble des émissions (notamment vis à vis de l'industrie et de l'automobile), l'aviation a longtemps été considérée comme une source de pollution négligeable. Mais durant les années 70, l'apparition du Concorde, premier avion supersonique de transport civil stimule les activités de recherches visant à évaluer son influence sur l'équilibre atmosphérique (*Crutzen, 1971 ; Johnston, 1971*). L'attention se porte alors davantage sur les spécificités des émissions, en particulier leurs zones de largage, typiquement la haute troposphère et la basse stratosphère. Les caractéristiques de ces régions de l'atmosphère, où la densité des espèces chimiques est faible, tendent à augmenter considérablement (par rapport à la basse troposphère par exemple) le temps de résidence des espèces, facilitant ainsi leur accumulation. Si les premières inquiétudes concernent les effets directs liés aux émissions (influence sur la chimie de la haute atmosphère et sur le bilan radiatif), les interrogations liées à la formation de particules en suspension (aérosol) suivent rapidement (voir par exemple *Hofmann et Rosen, 1978 ; Turco et al., 1980*).

De grandes incertitudes planent d'une manière générale sur le rôle de ces dernières dans l'atmosphère. D'origine naturelle (volcanisme par exemple) ou anthropique (industrie), les aérosols (désignant souvent par abus de langage les particules elles-mêmes, en faisant abstraction du gaz porteur) participent en effet à l'équilibre radiatif de la planète et peuvent être également le lieu de réactions chimiques multiphasiques. La possibilité de réactions hétérogènes stratosphériques (*Solomon et al., 1986*), activant notamment les composés chlorés impliqués dans le cycle de destruction de l'ozone est d'ailleurs un facteur majeur d'intérêt actuellement porté aux émissions aériennes. Les préoccupations environnementales concernant le réchauffement climatique tout comme la découverte du trou d'ozone aux hautes latitudes ont donc récemment motivé de nombreuses campagnes de recherche afin de caractériser les aérosols produits dans le panache des avions (AERONOX, *Schumann, 1995 ; POLINAT, Schumann, 1996a ; SUCCESS, Toon et Miake-Lye, 1998 ; AEROCONTRAIL, Mirabel et al., 1998 ; SULFUR, Schumann et al., 2002*).

Avant de détailler les circonstances générales de la formation de particules dans les panaches d'avion et leurs principaux effets potentiels, examinons les caractéristiques des

émissions typiques des avions. L'avion, comme tout véhicule propulsé par un moteur à combustion émet dans l'atmosphère un certain nombre d'espèces chimiques (cf. figure (I-1)). Outre le dioxyde de carbone et l'eau, seuls produits d'une combustion idéale, des oxydes d'azote et de soufre, ainsi que des hydrocarbures imbrûlés et des suies composent majoritairement les effluents (cf. tableau (I-1)).

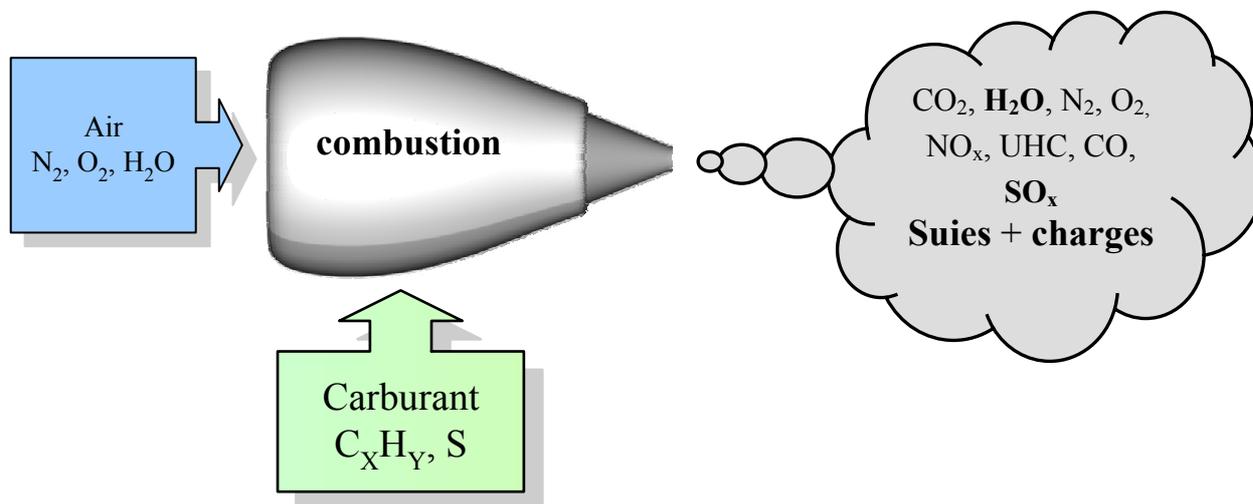


Figure (I-1) : Schéma de principe du fonctionnement d'un réacteur en terme d'admission - échappement.

En comparaison avec les émissions issues de la surface du globe, générées par les activités industrielles, la circulation automobile ou encore la combustion de la biomasse, l'aviation émet globalement peu. Sa contribution est en effet modeste et ne dépasse pas quelque soit l'espèce considérée, 10 % du total des émissions. Pourquoi donc un tel intérêt porté aux impacts potentiels de l'aviation? Un élément de réponse apparaît rapidement lorsque l'on examine les zones d'action des avions. Volant à des altitudes typiquement proches de 10000 m, les avions de transport civil sillonnent, aux latitudes moyennes les plus fréquentées, la haute troposphère et la basse stratosphère. En raison de la vitesse de transport dynamique dans la troposphère et de l'activité chimique ambiante, seule une faible fraction des émissions de surface parvient à la tropopause. L'avion qui, globalement est un faible émetteur, devient ainsi une source importante localement.

La stratosphère est une région sensible aux éventuelles perturbations. C'est en effet une zone où la densité des espèces chimiques est faible et où l'absence de mélange efficace des masses d'air, due à la forte stratification, favorise le temps de résidence des espèces. Ainsi, dans le cas de l'eau, ce dernier varie entre neuf jours dans la troposphère et plusieurs mois dans la stratosphère. L'apport d'espèces émises par les réacteurs engendre donc potentiellement diverses conséquences, qui font l'objet du paragraphe suivant (cf. figure (I-2)).

Espèces	Conditions d'utilisation du moteur		
	Ralenti	Décollage	Croisière
CO ₂	3160	3160	3160
H ₂ O	1230	1230	1230
CO	25	< 1	1-3.5
HC	4	< 0.5	0.2-1.3
NO _x	4.5	27-32	7.9-15.4
SO _x *	1 (max. 3)	1 (max. 3)	1 (max. 3)

* Valeur moyenne car variable suivant le carburant utilisé

Tableau (I-1) : Quantités d'espèces émises par un réacteur (en gramme par kilogramme de kérosène brûlé) pour différentes conditions de fonctionnement (d'après IPCC, 1999).

L'impact direct

On entend par impact direct, toute conséquence engendrée par les émissions primaires, qu'elles soient moléculaires ou particulières. Cet impact s'articule autour de deux aspects : l'influence sur le bilan radiatif et sur la chimie.

Certaines espèces comme le dioxyde de carbone et l'eau ont des propriétés absorbantes importantes. Elles contribuent à l'effet de serre en captant le rayonnement infrarouge émis par la Terre. Une augmentation de leurs concentrations est susceptible d'engendrer une augmentation de la température terrestre. Toutefois, l'impact radiatif de l'eau est actuellement faible (*Schumann, 1994*) et le CO₂ émis par l'aviation est bien inférieur aux émissions provenant de la combustion de la biomasse par exemple (en 1990, l'aviation contribuait au total des émissions de CO₂ à hauteur de 2.4 % et ne devrait pas dépasser les 10 % en 2050, dans le cas d'une croissance constante *IPCC, 1999*).

L'impact radiatif direct concerne également les particules primaires, déjà formées à la sortie de la chambre de combustion. Il s'agit essentiellement des suies, composées de carbone et de matière organique, qui résultent d'une combustion incomplète du carburant. Elles possèdent également des propriétés absorbantes, mais leur influence est actuellement faible, vis à vis du CO₂ global par exemple (*Pueschel et al., 1997 ; IPCC, 1999*).

En conclusion, l'impact radiatif directement lié aux émissions est nettement négligeable. Les estimations lui attribuaient en effet une contribution globale inférieure à 2 % en 1990 (comprenant l'impact de l'eau, du dioxyde de carbone et des suies, *IPCC, 1999*).

L'impact chimique direct (perturbation de l'équilibre ambiant) est principalement lié à l'émission massive d'oxydes d'azote. Désignés sous le symbole NO_x le monoxyde et le dioxyde d'azote sont des espèces dont l'importance sur la production (haute troposphère) et la destruction (stratosphère) de l'ozone est préoccupante. La découverte du trou d'ozone au niveau des pôles ainsi que sa médiatisation ont favorisé la prise de conscience collective et attiré l'attention de la communauté scientifique sur l'influence des émissions (via le programme AERONOX par exemple, *Schumann, 1995*). Pourtant, les préoccupations ne datent pas d'hier puisque dès les années 70 et l'arrivée du Concorde, amené à voler à 80 % dans la stratosphère, plusieurs travaux soulèvent le problème de l'influence potentielle des NO_x provenant des émissions aériennes (*Crutzen, 1971 ; Johnston, 1971*).

Les NO_x émis par les avions dans la haute troposphère et la basse stratosphère représentent relativement peu au regard des émissions de surface (2 % environ d'après *Köhler et al., 1997*). Pourtant entre 175 et 325 hPa, l'aviation est responsable de 15 à 70 % des émissions de NO_x , suivant les études et les périodes de l'année (*Köhler et al., 1997*).

Leur influence directe (par réactions homogènes) sur l'ozone demeure malgré tout faible. Toutefois, devant l'augmentation constante du trafic aérien, d'énormes efforts ont été mis en œuvre afin de diminuer les émissions, notamment grâce à l'amélioration de la combustion et de la qualité des carburants (moteurs "Low NO_x ").

L'impact indirect

L'émission d'eau et d'oxydes de soufre (SO_2 rapidement converti en SO_3 et H_2SO_4 , *Stockwell et Calvert, 1983 ; Tremmel et Schumann, 1999*) favorise la formation d'un aérosol volatil composé d'eau et d'acide sulfurique (*Hofmann et Rosen, 1978 ; Mirabel et Katz, 1974*, cf. le paragraphe suivant). Les particules formées sont en quantité relativement peu importante vis à vis des particules soufrées injectées dans la stratosphère lors d'éruptions volcaniques intenses comme celles d'El Chichon en 1982 ou celle du Mont Pinatubo en 1991 (*Académie des Sciences, 1998*). En revanche, elles initient la formation des traînées de condensation, produites à basse température. Ces dernières persistent parfois plusieurs heures, lorsque l'air ambiant est saturé de vapeur d'eau (par rapport à la glace). Les particules présentes peuvent ainsi croître et parfois donner naissance à des nuages d'altitude de type "cirrus". Ces derniers ont la particularité de modifier la couverture nuageuse, et de provoquer de nombreuses perturbations, chimiques et radiatives, que nous qualifierons d'indirectes et sur lesquelles nous reviendrons par la suite. Par ailleurs, de par la nature même des émissions secondaires (acide sulfurique, acide nitrique), un avion croisant à haute altitude est susceptible de provoquer ou de favoriser la formation de nuages stratosphériques polaires (*Kärcher, 1997*) dont l'influence sur la destruction d'ozone est importante.

La question de l'influence indirecte du trafic aérien demeure ouverte car nous avons relativement peu de recul, à échelle humaine face à une forte croissance apparue après la seconde guerre mondiale. De plus, l'étude du climat est un domaine complexe dont toutes les subtilités sont bien loin d'être connues. Pourtant, les scientifiques s'efforcent de quantifier les

effets des activités aériennes sous plusieurs aspects, dont certains ont été évoqués au paragraphe précédent et qui sont repris ci-dessous :

- l'effet radiatif direct, engendré par les rejets d'espèces comme le CO_2
- l'effet chimique direct, impliquant des réactions entre les espèces présentes in situ et les effluents (interactions ozone – NO_x par exemple)
- l'effet "microphysique" influant sur la formation de particules et de nuages. Ce dernier effet donne lieu à des conséquences indirectes que nous allons développer dans ce paragraphe.

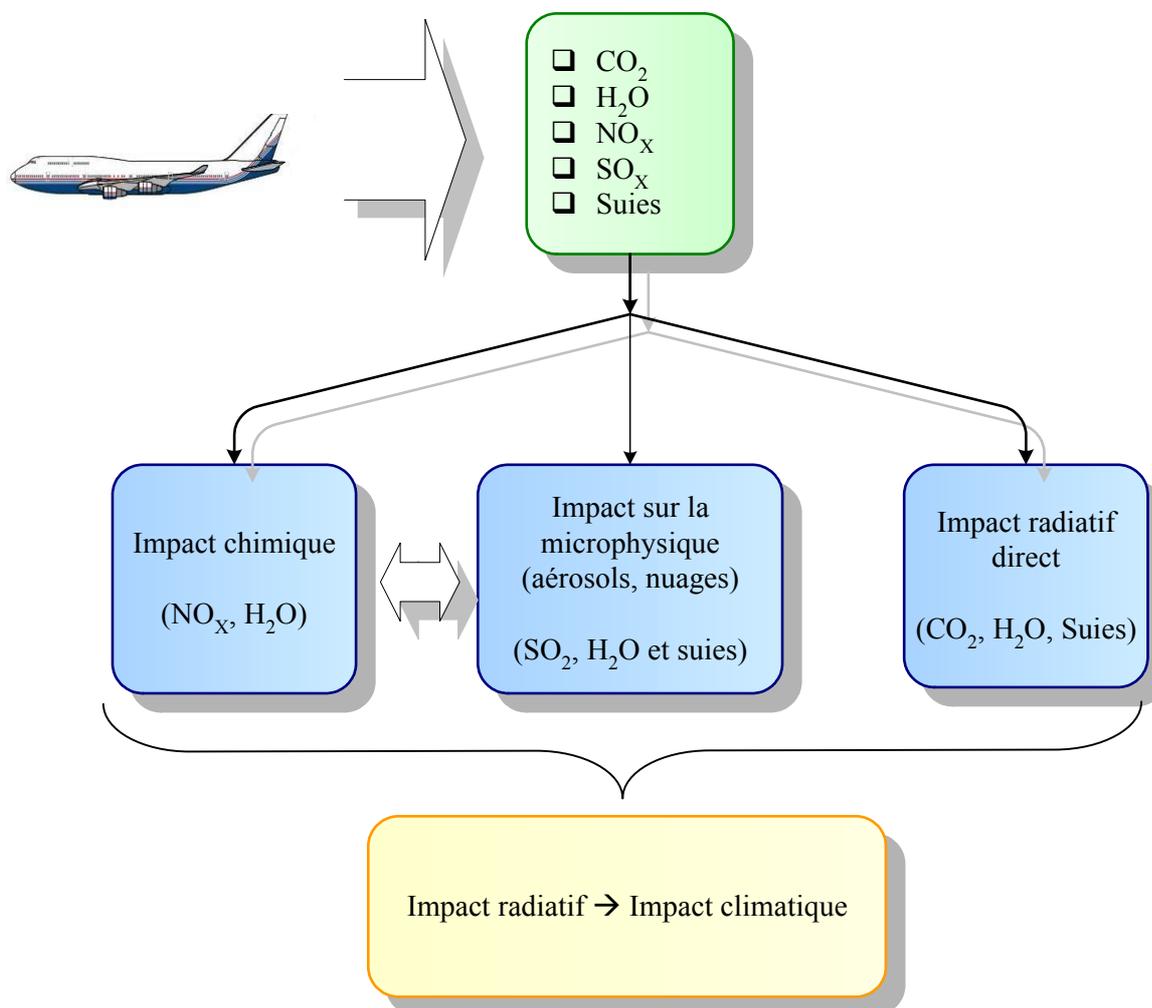


Figure (I-2) : Schéma présentant les diverses émissions des avions ainsi que leurs impacts potentiels sur l'équilibre atmosphérique.

Les particules dites volatiles (ne s'évaporant qu'au delà de 150°C) dispersent une fraction du rayonnement solaire incident, provoquant ainsi un effet de forçage radiatif négatif (l'augmentation de l'albédo due à ces particules est effectivement plus importante que le

piégeage des infrarouges émis par la Terre, *Minnis et al. 1998*). Toutefois, leur petite taille et les longueurs d'ondes considérées (0.06–0.1 μm) rendent cet effet peu important (*Brasseur et al., 1998*), notamment en considération des apports liés aux éruptions volcaniques. En revanche elles participent à la formation des traînées de condensation, en interagissant avec les suies. Ces traînées donnent parfois naissance à des nuages de type cirrus ou des nuages stratosphériques polaires. Au niveau radiatif, les nuages d'altitude, composés de cristaux de glace de taille supérieure au micron, interagissent peu avec le rayonnement solaire incident.

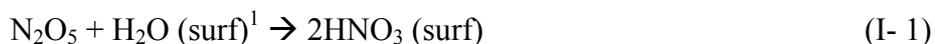


Figure (I-3) : Photographies illustrant la formation d'un voile nuageux initié par le passage répété d'avions à des altitudes entraînant la formation de traînées de condensation. Les deux photos sont séparées de quelques heures.

En revanche, aux longueurs d'ondes plus élevées (dans l'infrarouge), ils provoquent la réfraction d'une partie du rayonnement terrestre, ce qui favorise l'effet de serre. Plus son altitude est élevée, plus le nuage tend à augmenter la température de surface terrestre. La variation du flux sortant provoquée par les traînées persistantes a été estimée à moins de 0.02 W/m^2 en 1992, ce qui est extrêmement faible. Toutefois, nos connaissances des transitions entre traînées et cirrus restent limitées et la quantité de cirrus induits par l'aviation pourrait engendrer un effet radiatif dix fois plus important que celui des traînées persistantes (*IPCC, 1999*).

Concernant les conséquences indirectes sur l'équilibre chimique, elles découlent principalement de la présence de particules qui offrent des surfaces propices aux réactions hétérogènes. Elles contribuent notamment à l'activation des composés chlorés. Dans les régions polaires, ceux-ci proviennent de la conversion des réservoirs de chlore présents dans la stratosphère en dichlore Cl_2 et HOCl , d'après les réactions suivantes :

Activation des composés chlorés (régions polaires)

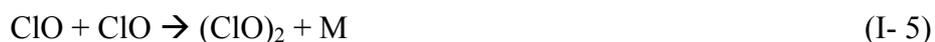


¹ "surf" signifie que le constituant est à l'état solide ou que la réaction se produit à la surface d'un aérosol liquide



Lorsque le rayonnement solaire est présent, il provoque la photodissociation de Cl_2 et HOCl qui participent ensuite à l'élimination de l'ozone, suivant par exemple le cycle dit du "dimère" $(\text{ClO})_2$:

Destruction de l'ozone stratosphérique (régions polaires)



Cette destruction d'ozone est extrêmement efficace puisqu'elle peut atteindre 2 % par jour, en présence de rayonnement solaire (*Académie des Sciences, 1998*).

Il existe également d'autres mécanismes de destruction massive d'ozone, se produisant dans la basse stratosphère, directement concernés par la production de particules volatiles dans les panaches d'avions. Les réactions se produisent généralement à la surface d'aérosols sulfatés, formant la couche de Junge. La réaction principale est l'hydrolyse de l'hémipentoxyde d'azote N_2O_5 , réservoir de NO_x formé grâce à la réaction impliquant NO_2 et le radical NO_3 :



Cette réaction diminue la concentration des oxydes d'azotes principalement régénérés par décomposition thermique de N_2O_5 et photodissociation. Par ailleurs, elle entraîne une augmentation de ClO qui réagit normalement avec NO_2 . Cette augmentation favorise le cycle catalytique de destruction d'ozone engendré par la réaction de ClO et de BrO .

Par conséquent, l'équilibre de la stratosphère et notamment de l'ozone est relativement fragile. Mis à mal par les CFC, il est également sensible à la présence de particules, fournissant un support aux réactions chimiques hétérogènes. La question des effets des aérosols produits par les avions est principalement liée à la formation potentielle de PSC et à la modification de la couverture nuageuse, qui présentent les conséquences les plus néfastes, notamment sur l'ozone. Ces champs de recherche sont encore peu explorés, probablement de fait de leur complexité. Les possibles relances de programmes supersoniques de transport sont aussi à prendre en compte. L'augmentation de la flotte civile actuelle (singulière car

composée de peu d'unités), tout comme les avancées technologiques pourraient entraîner des rejets massifs d'eau, d'acide sulfurique et d'oxydes d'azote à des altitudes plus élevées qu'actuellement. Le maximum d'ozone se trouvant à 25 km environ, la question de la formation de particules n'est pas à éluder car à cette altitude les conséquences sur l'ozone pourraient être spectaculaires. C'est pourquoi les études consacrées à la compréhension de la formation de particules (qu'elles soient volatiles ou solides) sont toujours en cours de développement, malgré des conséquences directes faibles.

Intéressons nous à présent d'un peu plus près aux particules et en particulier à leurs conditions de formation dans le panache d'un avion. Le but de ce paragraphe n'est pas de devancer le chapitre 1, donnant des explications avancées des mécanismes de formation de particules. Il s'attache néanmoins à définir dans quelles circonstances générales les particules se forment. L'évolution du panache d'échappement des gaz émis par l'avion est l'élément primordial de la formation des particules. Trois phases le caractérisent : la phase dite de jet (de 0 à 10 s après émission), la phase d'interaction jet-vortex (de 10 à 100 s) et la phase de dispersion (au delà de 100 s cf. la figure (I-4)). Durant la première et la deuxième phase, le champ proche du réacteur, le panache est rapidement refroidi, par l'entraînement de l'air ambiant mais également grâce aux tourbillons générés aux extrémités des ailes ("wing-tip vortices", cf. les figures (I-4) et (I-5)). Ceux-ci favorisent en effet le mélange de l'air froid de l'atmosphère et de l'air chaud du panache. La température de ce dernier chute donc rapidement et peut atteindre $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un dixième de seconde seulement, malgré les températures de sortie élevées (de l'ordre de 250°C à 300°C).

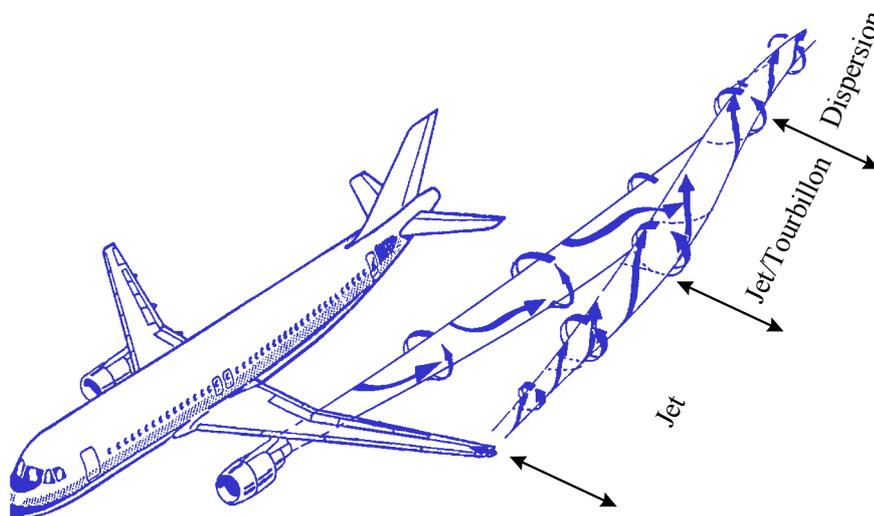


Figure (I-4) : Représentation schématique des processus aérodynamiques responsables du refroidissement rapide du panache.

La quantité d'eau présente à l'état gazeux dans le panache dépend de son indice d'émission mais aussi des propriétés thermodynamiques de l'air. Le panache ne peut en effet contenir qu'une quantité de vapeur d'eau limitée par la température (loi de Clausius-Clapeyron). Le refroidissement brutal a donc pour conséquence principale d'abaisser la

pression de vapeur saturante de l'eau, ce qui provoque un changement de phase. De plus, la présence d'acide sulfurique favorise la formation de particules volatiles (*Mirabel et Katz, 1974; Jaecker-Voirol et Mirabel, 1988*), qui sont ainsi toujours présentes dans le panache, même quand celui-ci demeure invisible.



Figure (I-5) : Photo d'un Boeing 727 en vol d'étude. Un fumigène placé à l'extrémité des ailes permet de visualiser le tourbillon formé. Source NASA.

Ces particules, formées dans le panache, sont susceptibles de donner naissance à des traînées de condensation, lorsque les conditions le permettent (basse température et saturation de vapeur d'eau dans le panache). De par leur visibilité, ce sont les phénomènes inhérents à la formation de particules dans le sillage des avions les plus connus.

Les études menées

Les premières interrogations concernant la formation de particules dans les sillages d'avion, datent du début du siècle dernier. A cette époque, les progrès de l'aviation et l'apparition des "fous volants" propulsent les avions toujours plus haut, jusqu'à ce qu'ils atteignent des altitudes propices à la formation de traînées de condensation (voir par exemple *Schumann, 1996b*). On conclut alors rapidement que la condensation de la vapeur d'eau produite par les moteurs est responsable de ces traînées, et des critères de formation sont définis un peu plus tard (*Appleman, 1953*). La découverte de l'existence de particules volatiles dans les panaches d'avions intervient ensuite à la fin des années 70, quand Hofmann et Rosen (1978) effectuent des prélèvements dans le sillage d'un avion militaire supersonique (le SR-71) à l'aide de ballons-sondes. Ils mettent ainsi en évidence l'existence d'une fine couche d'aérosols sulfatés. Parallèlement, les investigations concernant la formation de particules dans l'atmosphère (nucléation) impliquant notamment l'acide sulfurique et l'eau se multiplient (*Heist et Reiss, 1974; Mirabel et Katz, 1974; Hidy et al., 1978; Mirabel et Clavelin, 1978*).

Les travaux sont dans la plupart du temps théoriques car les moyens nécessaires pour échantillonner le panache d'un avion en vol sont relativement restreints. Durant les années 80,

la production potentielle de nouveaux aérosols par les avions est quasiment ignorée ou oubliée et il faut attendre le début des années 90 pour que ce champ de recherche se dynamise à nouveau. Probablement dopé par la découverte de l'importance des processus chimiques hétérogènes dans l'atmosphère (*Solomon, 1986*), de nouvelles études voient le jour. Elles se développent alors au gré des projets de recherche (AERONOX, *Schumann, 1995*, POLINAT, *Schumann, 1996a*, SUCCESS, *Toon et Miake-Lye, 1998*, SULFUR, *Schumann et al., 2002* ; AEROCONTRAIL, 1998). Elles se consacrent dans un premier temps aux émissions en phase gazeuse et à leurs impacts (par exemple *Arnold et al., 1992* ; *Bekki et Pyle, 1993*) puis aux particules proprement dites (*Busen et Schumann, 1995* ; *Brown et al., 1996* ; *Schumann, 1996b*).

Si les efforts de mesures entrepris sont effectivement importants et permettent de quantifier la présence de particules dans les panaches (par exemple *Busen et Buck, 1995* ; *Petzold et al., 1997* ; *Schröder et al., 1998*), la modélisation n'est pas en reste. L'utilisation de simulations numériques se révèle extrêmement pratique. Elle permet non seulement de suggérer et de valider certaines théories microphysiques, mais également d'étudier "aisément" la sensibilité des émissions à divers paramètres (température ambiante, humidité relative...). La période couvrant les années 1996 à 2000 est témoin de nombreuses avancées dans la compréhension des mécanismes de formation de particules. Les travaux conduits par le DLR par exemple (Institut aérospatial allemand) se portent notamment sur l'étude théorique du panache (*Kärcher, 1995*), sur le rôle des aérosols sulfatés (et du soufre du carburant d'une manière générale) qui engendrent la formation de particules volatiles et de traînées de condensation (*Kärcher, 1996* ; *Kärcher et Fahey, 1997*). Les travaux de *Yu et Turco* (UCLA¹) marquent également une avancée significative. Ils mettent notamment en évidence le rôle important des ions (dont la présence dans le panache est connue depuis la publication de *Frenzel et Arnold, 1994*) sur la formation et la croissance des particules volatiles (*Yu et Turco, 1997, 2000*). Ils suggèrent également l'influence potentielle des composés organiques (*Yu et al., 1999*) dont la présence résulte d'une combustion incomplète du carburant (*Slemr et al., 1998*). Ces travaux constituent les avancées théoriques les plus marquantes.

Enfin, depuis 2000, un projet Européen, nommé PartEmis s'attache à l'étude des émissions gazeuses et particulaires à la sortie d'une chambre de combustion, sur banc d'essai. Les objectifs sont principalement de reproduire les conditions de fonctionnement d'un réacteur classique, en contrôlant tous les paramètres tels que la température, la pression, la nature du carburant etc. Ainsi, des études de sensibilité systématiques peuvent être menées afin de relier les émissions mesurées aux conditions d'opération du moteur.

Ces dix dernières années ont vu l'intérêt porté aux émissions aériennes augmenter considérablement. Bien que des progrès incontestables aient été accomplis, la tâche reste importante (de nombreuses questions restent ouvertes) et mérite donc que de nouvelles études soient menées.

¹ University of California at Los Angeles

Objectifs de ce travail

Afin de comprendre l'ensemble des mécanismes dévolus à la formation de particules, la modélisation est un outil puissant. L'utilisation de ce dernier apparaît comme indispensable afin de caractériser les populations d'aérosols formées dans les panaches (concentration, distribution en taille...), conduire des études de sensibilité, prédire la formation et l'évolution des particules dans le champ proche du réacteur et enfin étudier les précurseurs gazeux de particules.

Un ensemble de programmes informatiques a donc été développé dans ce but au laboratoire. Compte tenu des espèces principales présentes en phase gazeuse, un système binaire d'eau et d'acide sulfurique a été considéré. La faible pression de vapeur saturante de l'acide le rend susceptible de provoquer relativement aisément une conversion gaz-particule. De plus, il constitue, avec l'eau, un système des plus étudiés dans l'atmosphère. Dans ce cadre d'étude, les principaux phénomènes physico-chimiques agissant sur un aérosol ont alors été considérés: la formation de particules (nucléation), leur évolution par condensation et évaporation, la coagulation. L'existence du modèle (*Taleb, 1997*), ainsi que l'implication du laboratoire dans le projet PartEmis ont permis la définition d'objectifs particuliers:

- l'analyse théorique du modèle et sa mise à jour (conduisant à l'intégration de phénomènes microphysiques pertinents non pris en compte jusque là)
- l'étude de son comportement et son optimisation (amélioration des vitesses de calculs, minimisation des risques d'erreurs, étude de la précision)
- l'étude de la sensibilité des résultats aux divers paramètres d'exécution (aussi bien les caractéristiques du moteur, les conditions de vol de l'avion que les paramètres de résolution des équations mathématiques)
- la simulation de cas réels et la comparaison avec des mesures, afin d'améliorer la prédictibilité des émissions de particules
- l'adaptation et l'utilisation du modèle dans les conditions de l'expérience PartEmis.

Ce manuscrit a donc pour but de présenter les divers résultats obtenus dans le cadre des objectifs définis ci-dessus. Une étude théorique des principaux phénomènes de formation et d'évolution de particules est ainsi présentée au cours des deux premiers chapitres. Le troisième est ensuite consacré à la présentation du modèle utilisé, de telle sorte que le lecteur se familiarise avec celui-ci mais également que l'utilisateur éventuel y trouve une documentation essentielle. Les chapitres quatre et cinq exposent pour leur part les résultats des simulations effectuées, sur les particules volatiles (Chapitre 4) puis sur la traînée de

condensation (Chapitre 5). Une large part de ces chapitres est consacrée aux études de sensibilité, afin que les nombreuses incertitudes liées à la complexité des phénomènes traités et leurs multiples interactions soient appréciées. Le dernier chapitre est enfin laissé à la présentation des résultats de la modélisation appliquée à un réacteur monté sur banc d'essai et à un système de prélèvement, utilisé lors des campagnes de mesures PartEmis. il s'oriente donc davantage vers l'étude d'un système particulier, comportant tubes de prélèvement, sondes etc... Il met également l'accent sur la formation des précurseurs de particules, composés d'agrégats moléculaires électriquement chargés.

Bibliographie

Académie des Sciences, 1998, "L'ozone stratosphérique", rapport n° 41.

Appleman H., 1953, "The formation of exhaust condensation trails by jet aircraft", *Bull. Amer. Meteorol. Soc.*, Vol. 34, pp. 14-20.

Arnold F., Scheid J., Stilp T., Schlager H., Reinhardt M.E., 1992, "Measurements of jet aircraft emissions at cruise altitude: I. The odd-nitrogen gases", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 12, pp. 2421-2424.

Bekki S., Pyle J.A., 1993, "Potential impact of combined NO_x and SO_x emissions from future high speed civil transport aircraft on stratospheric aerosols and ozone", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 20, pp. 723-726.

Brasseur G.P., Cox R.A., Hauglustaine D., Isaksen I., Lelieveld J., Lister D.H., Sausen R., Schumann U., Wahner A., Wiesen P., 1998, "European scientific assessment of the atmospheric effects of aircraft emissions", *Atmos. Environ.*, Vol. 32, pp. 2329-2418.

Brown R.C., Miake-Lye R.C., Anderson M.R., Kolb C.E., Resch T.J., 1996, "Aerosol dynamics in near-field aircraft plumes", *J. Geophys. Res.*, Vol. 101, pp. 22939-22953.

Busen R., Schumann U., 1995, "Visible contrail formation from fuels with different sulfur contents", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 22, pp. 1357-1360.

Busen R., Buck A.L., 1995, "A high performance hygrometer for aircraft use: description, installation, and flight data", *J. Atmos. Ocean. Tech.*, Vol. 12, pp. 73-84.

Crutzen P., 1971, "Ozone production rates in an oxygen-hydrogen-nitrogen oxide atmosphere", *J. Geophys. Res.*, Vol. 76, pp. 7311-7327.

Frenzel A., Arnold F., 1994, "Sulfuric acid cluster ion formation by jet engines: Implications for sulfuric acid formation and nucleation", *DLR-Mitt. 94-06*, Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt, Köln, Allemagne, pp. 106-112.

Heist R.H., Reiss H., 1974, "Hydrates in supersaturated binary sulfuric acid-water vapor", *J. Chem. Phys.*, Vol. 61, pp. 573-581.

Hidy G.M., Katz J.L., Mirabel P., 1978, "Sulfate aerosol formation and growth in the stratosphere", *Atmos. Environ.*, Vol. 12, pp. 887-892.

Hofmann D.J., Rosen J.M., 1978, "Balloon observations of a particle layer injected by stratospheric aircraft at 23 km", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 5, pp. 511-514.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 1999, "Aviation and the Global Atmosphere", Eds Penner J.E., Lister D.H., Griggs D.J., Dokken D.J., McFarland M., Cambridge Univ. Press, New-York.

Jaeger-Voirol A., Mirabel P., 1988, "Nucleation rate in a binary mixture of sulfuric acid and water vapor", *J. Phys. Chem.*, Vol. 92, pp. 3518-3521.

Johnston H.S., 1971, "Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport exhaust", *Science*, Vol. 173, pp. 517-522.

Kärcher B., 1995, "A trajectory box model for aircraft exhaust plumes", *J. Geophys. Res.*, Vol. 100, pp. 18835-18844.

Kärcher B., Peter, Th., Ottman R., 1995, "Contrail formation: Homogeneous nucleation of H₂SO₄/H₂O droplets", *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 22, pp. 1501-1504.

Kärcher B., 1996, "Aircraft generated aerosols and visible contrails", *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 23, pp. 1933-1936.

Kärcher B., 1997, "Heterogeneous chemistry in aircraft wakes: Constraints for uptake coefficients", *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, pp. 19119-19135.

Kärcher B., Fahey D.W., 1997, "The role of sulfur emission in volatile particle formation in jet aircraft exhaust plumes", *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 24, pp. 389-392.

Köhler I., Sausen R., Reinberger R., 1997, "Contributions of aircraft emissions to the atmospheric NO_x content", *Atmos. Environ.*, Vol. 31, pp. 1801-1818.

Minnis P., Garber D.P., Young D.F., Arduini R.F., Takano Y., 1998, "Parameterizations of reflectance and effective emittance for satellite remote sensing of cloud properties", *J. Atmos. Sci.*, Vol. 55, pp. 3313-3339.

Mirabel Ph., Katz J.L., 1974, "Binary homogeneous nucleation as a mechanism for the formation of aerosols", *J. Chem. Phys.*, Vol.60 (3), pp. 1138-1144.

Mirabel Ph., Clavelin J.L., 1978, "Experimental study of nucleation in binary mixtures: the nitric acid-water and sulfuric acid-water systems", *J. Chem. Phys.*, 68, pp. 5020.

Petzold A., Busen R., Schröder F.P., Baumann R., Kuhn M., Ström J., Hagen D.E., Whitefield P.D., Baumgardner D., Arnold F., Borrmann S., Schumann U., 1997, "Near-Field measurements on contrail properties from fuels with different sulfur content", *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, pp. 29867-29880.

Pueschel R.F., Boering K.A., Verma S., Howard S.D., Ferry G.V., Goodman J., Allen D.A., Hamill P., 1997, "Soot aerosol in the lower stratosphere : pole –to-pole variability and contribution by aircraft", *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, pp. 13113-13118.

Pueschel R.F., Verma S., Ferry G.V., Howard S.D., Vay S., Kinne S.A., Goodman J., Strawa A.W., 1998, "Sulfuric acid and soot particle formation in aircraft exhaust", *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 25, pp. 1685-1688.

Schröder F.P., Kärcher B., Petzold A., Baumann R., Busen R., Hoell C., Schumann U., 1998, "Ultrafine aerosol particles in aircraft plumes: In situ observations", *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 25, pp. 2789-2792.

Schumann U., 1994, "On the effect of emissions from aircraft on the state of the atmosphere", *Ann. Geophys.*, Vol. 12, pp. 365-384.

Schumann U. (Ed.), 1995, "The impact of NO_x emissions from aircraft upon the atmosphere at flight altitudes 8-15 km (AERONOX)", Final report to the commission of European communities (CEC contract EV5V-CT91-0044).

Schumann U. (Ed.), 1996a, "Pollution from aircraft emissions in the north atlantic flight corridor (POLINAT)", Final Report, contract EV5V-CT93-0310 (DG12 DTEE).

- Schumann U.**, 1996b, "On conditions for contrail formation from aircraft exhausts", *Meteorol. Zeitschrift*, N.F.5, pp. 4-23.
- Schumann U., Arnold F., Busen R., Curtius J., Kärcher B., Kiendler A., Petzold, A., Schlager H., Schröder F., Wohlfrom K.-H.**, 2002, "Influence of fuel sulfur on the composition of aircraft exhaust plumes: The experiments SULFUR 1-7", *J. Geophys. Res.*, Vol. 107, 10.1029/2001JD000813.
- Slemr F., Giehl H., Slemr J., Busen R., Haschberger P., Schulte P.**, 1998, "In flight measurements of aircraft nonmethane hydrocarbon emission indices", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 25, pp. 321-324.
- Solomon S., Garcia R.R., Rowland F.S., Wuebbles D.J.**, 1986, "On the depletion of antarctic ozone", *Nature*, Vol. 321, p. 755.
- Stockwell W.R., Calvert J.G.**, 1983, "The mechanism of the HO-SO₂ reaction", *Atmos. Environ.*, Vol. 17, pp. 2231-2235.
- Taleb D.E.**, 1997, "Etude microphysique et modélisation des sillages d'avions subsoniques et supersoniques", thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Toon O.B., Miake-Lye R.C.**, 1998, "Subsonic Aircraft: Contrail and Cloud Effects Special Study (SUCCESS)", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 25, pp. 1109-1112.
- Tremmel H.G., Schumann U.**, 1999, "Model simulations of fuel conversion efficiencies in an aircraft engine: Dependence on reaction rate constants and initial species mixing ratios", *Aerosp. Sci. Technol.*, Vol. 3, pp. 417-430.
- Turco R.P., Toon O.B., Pollack J.B., Whitten R.C., Popoff I.G., Hamill P.**, 1980, "Stratospheric aerosol modification by supersonic transport and space shuttle operations – Climate implications", *J. Appl. Met.*, Vol. 19, pp. 78-89.
- Yu F., Turco R.P.**, 1997, "The role of ions in the formation and evolution of particles in aircraft plumes", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 24, pp. 1927-1930.
- Yu F., Turco R.P., Kärcher B., Schröder F.P.**, 1998, "On the mechanisms controlling the formation and properties of volatile particles in aircraft wakes", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 25, pp. 3839-3842.
- Yu F., Turco R.P., Kärcher B.**, 1999, "The possible role of organics in the formation and evolution of ultrafine aircraft particles", *J. Geophys. Res.*, Vol. 104, pp. 4079-4088.
- Yu F., Turco R.P.**, 2000, "Ultrafine aerosol formation via ion-mediated nucleation", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 27, pp. 883-886.

Chapitre 1 : Phénomènes de formation de nouvelles particules

1. Introduction

Le terme "nucléation" (du latin nucleus – noyau) désigne le processus permettant de générer, à partir d'une phase mère rendue instable (au sens thermodynamique du terme), des fragments d'une nouvelle phase plus stable. Ce phénomène s'applique à différentes transformations parfois simples que nous avons tous eu un jour, l'occasion d'observer. Il s'agit notamment des transitions de phase :

- liquide → solide (congélation)
- gaz → liquide (condensation)
- gaz → solide (condensation-déposition)

De nombreux exemples permettent d'illustrer la présence de ces phénomènes. C'est notamment la formation de buée sur les vitres, qui n'est autre que la condensation de la vapeur d'eau que notre respiration produit, ou encore la formation de nuages dans l'atmosphère. On peut distinguer deux types de nucléation, homogène et hétérogène chacune pouvant être homomoléculaire (la phase mère est constituée d'un seul corps susceptible de nucléer) ou hétéromoléculaire (la phase mère est un mélange de deux ou de plusieurs espèces, la encore susceptibles de nucléer). Nous reviendrons plus tard sur ces dernières notions. Intéressons nous avant tout à définir le caractère homogène et hétérogène de la nucléation.

La nucléation homogène se produit en l'absence d'éléments étrangers à la phase gazeuse (poussières par exemple), cet état de pureté n'étant d'ailleurs jamais atteint dans l'atmosphère. Sans surfaces préexistantes, le système doit fournir une énergie importante à la création d'une interface entre la phase mère et la "nouvelle phase", étape essentielle à la création d'une particule. Certaines propriétés nous semblant pourtant bien connues s'en voient bouleversées. C'est le cas par exemple de la température de solidification de l'eau, qui sous une atmosphère exceptionnellement pure peut se situer en deçà de 0°C (elle peut en effet atteindre -41°C), valeur pourtant caractéristique d'un changement d'état de l'eau. C'est donc l'absence d'impuretés qui modifie des propriétés physico-chimiques que l'on croit souvent uniquement dépendantes du corps étudié et applicables sous toutes les conditions.

La nucléation hétérogène, par contre fait intervenir des particules préexistantes, agissant comme des noyaux de condensation dans le cas de la nucléation d'une vapeur. La présence de telles surfaces permet d'abaisser la quantité d'énergie nécessaire à la formation d'une particule puisque le système fait l'économie de la création d'une interface entre deux

phases. Ainsi les noyaux catalysent en quelque sorte la nucléation et en améliorent donc l'efficacité. Néanmoins quelque soit le type de nucléation se produisant, il s'agit d'un phénomène de transition de phase décomposable en quatre étapes :

- Le développement d'un état thermodynamiquement instable, résultant la plupart du temps d'un changement de température, de pression ...
- La génération de nuclei de la nouvelle phase. Ce sont des agrégats microscopiques formés de manière homogène ou bien hétérogène au contact d'impuretés
- La croissance des nuclei
- L'agglomération éventuelle de particules nouvellement formées.

Avant d'étudier plus en détail les mécanismes de nucléation, revenons sur des données essentielles et critiques des phénomènes de transition de phase, en particulier les transitions vapeur-liquide, auxquelles nous allons principalement nous intéresser par la suite.

▪ ***Définition du rapport de saturation***

Il s'agit du rapport

$$\text{Sat} = \frac{P}{P_0} \quad (1-1)$$

où P représente la pression de vapeur du corps étudié dans le système considéré et P_0 la pression d'équilibre du liquide correspondant, à la même température. On l'appelle également pression de vapeur saturante. On peut distinguer trois cas :

- $P < P_0$: la vapeur est sous saturée
- $P = P_0$: l'état d'équilibre est atteint
- $P > P_0$: la vapeur est sur saturée

Les deux premières situations sont thermodynamiquement stables. En revanche la dernière ne l'est pas. La vapeur, en contact avec son liquide va se condenser jusqu'à ce que sa pression atteigne la pression d'équilibre P_0 . En d'autres termes, le système ne peut plus contenir de vapeur au delà de la pression d'équilibre et en compense l'excès en la condensant. La sursaturation est bien sûr une condition essentielle à la transition de phase gaz – liquide.

On définit également dans le cas de l'eau, l'humidité relative RH, définie en % par

$$\text{RH} = 100 \times \text{Sat} \quad (1-2)$$

Etudions à présent les différents types de nucléation considérés.

2. La nucléation homogène homomoléculaire

2.1. Cas d'une transition gaz – liquide

Deux aspects peuvent être envisagés : l'aspect thermodynamique qui examine la formation d'un cluster du point de vue énergétique et l'aspect cinétique qui permet d'évaluer un taux de nucléation ou encore une vitesse de formation de particules.

Intéressons nous dans un premier temps à l'aspect thermodynamique. Il permet de définir une énergie minimale de formation, ainsi qu'une taille critique de cluster, au delà de laquelle une particule peut se former de manière stable. On ne considèrera dans cette partie que la formation d'une gouttelette liquide à partir d'une vapeur sursaturée. Ce phénomène, encore nommé "conversion gaz – particule" est susceptible de se produire dans le panache d'un avion dans lequel l'air chaud et humide se refroidit rapidement au contact de l'air ambiant.

La théorie classique s'appuie sur deux grands principes :

- Un cluster¹ est considéré comme une sphère caractérisée par les données usuelles macroscopiques associées au liquide correspondant, potentiel chimique, tension superficielle... C'est l'approximation "de capillarité".
- Le gaz est supposé parfait et composé de monomères et d'embryos.

2.1.1. Du point de vue thermodynamique

Afin de déterminer les grandeurs caractéristiques de la nucléation, étudions le cas d'une conversion gaz-particule, dans un cadre strictement défini. Considérons ainsi un système fermé et sursaturé contenant à l'état initial i molécules condensables (de l'eau par exemple) à l'état gazeux, à température T et à pression P . Considérons ensuite un état final, défini par un système fermé identique mais contenant un germe composé de i molécules d'eau, à température T et pression P . Nous allons évaluer le travail ΔG , supposé réversible, nécessaire à la formation de ce germe.

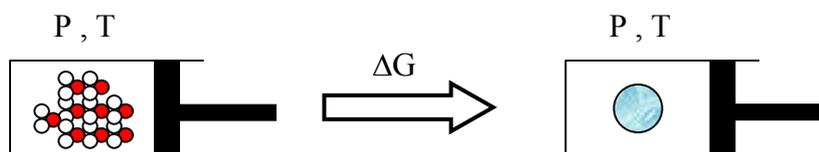


Figure (1-1) : Variation d'enthalpie libre associée à la formation d'un germe contenant i molécules d'eau à partir d'une phase vapeur.

¹ Les termes clusters, nuclei ou embryos désignent tous trois un agrégat de plusieurs molécules, précurseur d'une particule et encore considéré comme appartenant à la phase gazeuse.

La variation d'enthalpie libre ΔG dépend de la température et de la pression, qui sont deux variables intensives. Elle est donc indépendante du chemin réactionnel suivi et on peut ainsi décomposer la transition en plusieurs étapes (cf. figure (1-2)). La variation d'enthalpie libre ΔG est donc donnée par la somme des contributions de chaque étape, soit

$$\Delta G = \sum_j \Delta G_j \quad (1-3)$$

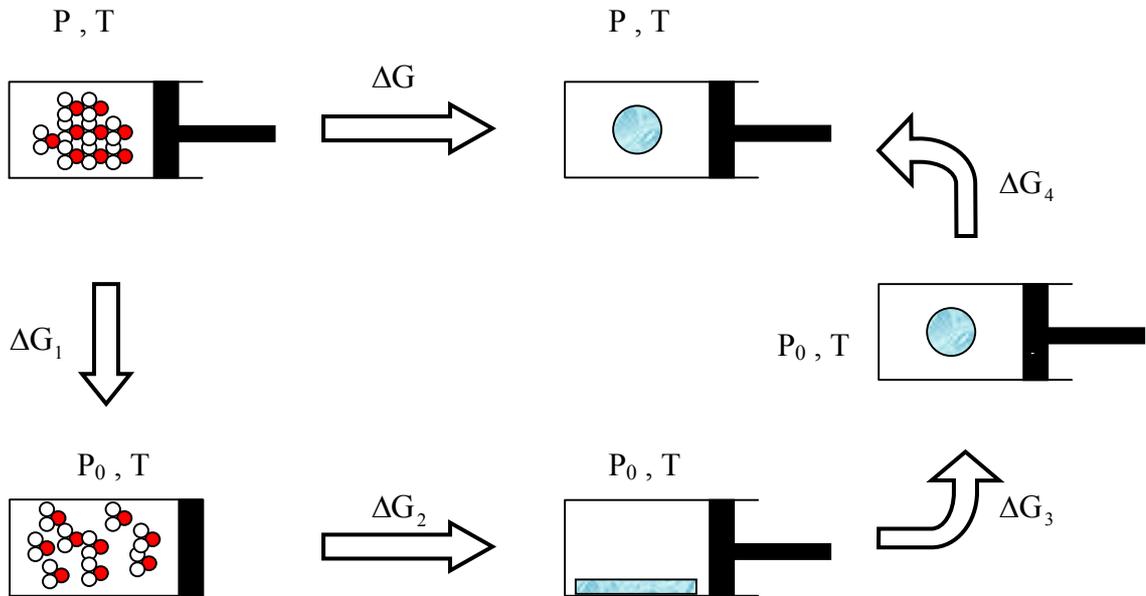


Figure (1-2) : Représentation des différentes transitions considérées lors de la décomposition du phénomène de formation d'un germe.

On calcule donc ΔG_j pour chacune des transitions thermodynamiques suivantes :

- **Etape 1 :** abaissement de la pression P à la pression d'équilibre P_0 par détente isotherme.

La différentielle de l'enthalpie libre est donnée par :

$$dG(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP = VdP - SdT \quad (1-4)$$

où V et S sont respectivement le volume de la vapeur et l'entropie du système.

On intègre cette équation en pression entre P et P_0 (à température constante) afin d'obtenir ΔG_1 . En utilisant la loi des gaz parfaits, il vient, à température constante :

$$\Delta G_1 = \int_P^{P_0} VdP = -ikT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = -ikT \ln(\text{Sat}) \quad (1-5)$$

k étant la constante de Boltzmann.

- **Etape 2** : condensation isotherme et isobare de la vapeur de la gouttelette. Cette étape se caractérise principalement par la création d'une interface plane entre phase gazeuse et liquide, nécessaire à la formation d'une gouttelette. La transformation se fait à enthalpie constante donc :

$$\Delta G_2 = 0 \quad (1-6)$$

- **Etape 3** : l'interface entre les 2 phases est en réalité courbe et nécessite une tension superficielle, maintenant la gouttelette sous une forme supposée sphérique. Son énergie de surface peut s'écrire :

$$\Delta G_3 = 4\pi r^2 \sigma \quad (1-7)$$

r étant le rayon du nucleus et σ la tension superficielle ou tension de surface de l'interface.

- **Etape 4** : la dernière étape est enfin une compression isotherme ramenant le système à son état initial. L'hypothèse d'incompressibilité de l'eau permet de ramener l'énergie à une valeur négligeable par rapport aux autres étapes,

$$\Delta G_4 = \int_{P_0}^P v dP = iv(P - P_0) \approx 0 \quad (1-8)$$

v étant le volume moléculaire de l'eau.

Finalement le bilan de la formation d'un cluster contenant i molécules d'eau à partir d'une vapeur sursaturée est, en combinant les équations (1-5) à (1-8):

$$\Delta G = -ikT \ln(\text{Sat}) + 4\pi r^2 \sigma \quad (1-9)$$

On peut encore exprimer ΔG en fonction du rayon puisque la gouttelette étant considérée comme sphérique, son volume est connu. On peut en effet écrire que

$$iv = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (1-10)$$

Ainsi en exprimant i en fonction de r dans l'équation précédente, il vient en utilisant (1-9)

$$\Delta G = -\frac{4}{3v} \pi r^3 kT \ln(\text{Sat}) + 4\pi r^2 \sigma \quad (1-11)$$

L'étude de cette équation permet dans un premier temps de remarquer la présence d'un terme où r est exprimé à la puissance trois dit "de volume" et d'un terme en r^2 dit "de surface". ΔG présente des comportements fortement liés à la valeur du rapport de saturation Sat. La courbe est ainsi croissante et monotone pour $\text{Sat} \leq 1$.

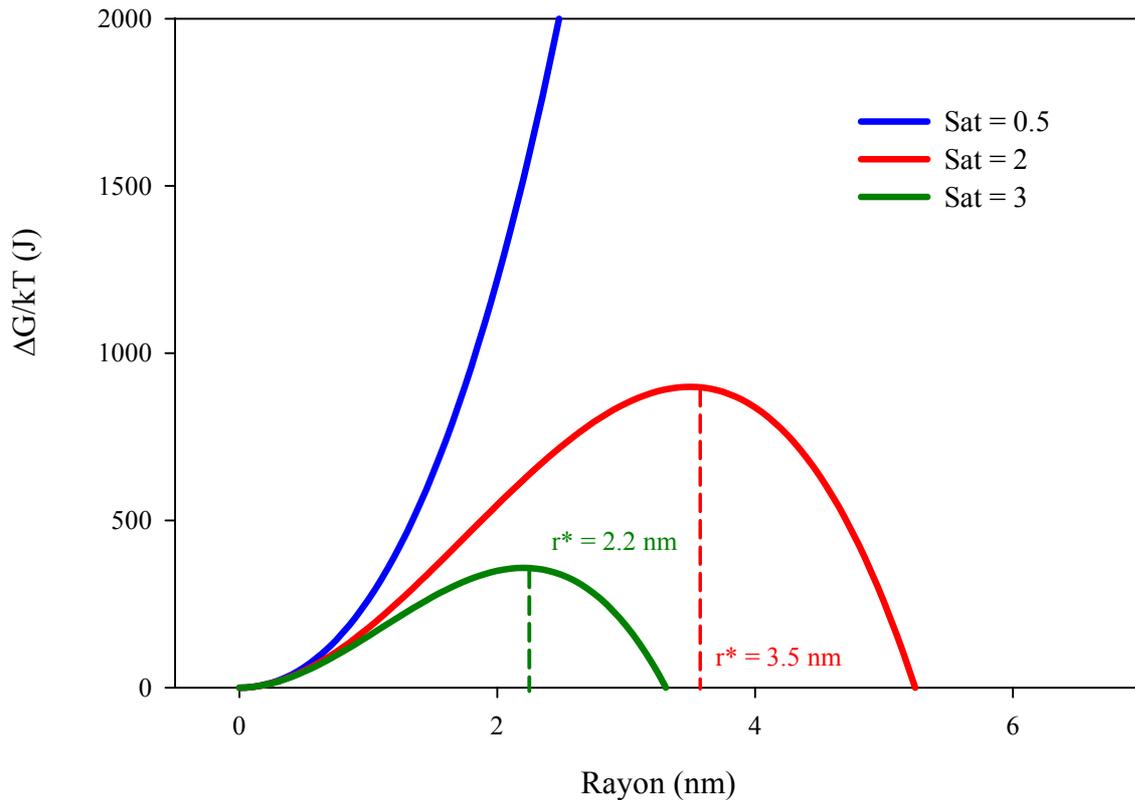


Figure (1-3) : Evolution de l'énergie libre de formation d'un nucleus en fonction de sa taille pour différentes valeurs du rapport de saturation. Les courbes sont calculées pour de la vapeur d'eau à 293 K.

En revanche, le terme $\ln(\text{Sat})$ est positif quand $\text{Sat} > 1$ et les termes de volume et de surface sont alors de signes opposés. La courbe peut donc présenter un maximum (cf. figure (1-3)). L'analyse mathématique de l'équation permet de calculer ce maximum, symbolisant pour un cluster la barrière d'énergie à surmonter pour atteindre un état stable et former ainsi une gouttelette. Ce maximum correspond à une taille critique, variant en fonction du rapport de saturation.

On constate notamment que plus le rapport de saturation est élevé, plus la barrière d'énergie est faible et plus la taille critique est petite. Une sursaturation importante facilite la nucléation. Il est possible, en étudiant les variations de ΔG de déterminer analytiquement une taille critique r^* d'un cluster pour lequel ΔG est maximum.

La dérivée de ΔG par rapport à r s'écrit :

$$\frac{\partial G}{\partial r} = -\frac{4kT\pi r^2}{v} \ln(\text{Sat}) + 8\pi r\sigma \quad (1-12)$$

L'expression du rayon critique apparaît en calculant la valeur de r annulant l'équation (1-12). Il vient donc

$$r^* = \frac{2\sigma v}{kT \ln(\text{Sat})} \quad (1-13)$$

qui n'est autre que l'équation de Kelvin.

Cette équation, outre le fait qu'elle permette de calculer le rayon critique démontre que quelque soit la température, la pression de vapeur saturante au dessus d'une gouttelette est supérieure à celle exercée sur une surface plane. En réarrangeant cette équation, on obtient en effet :

$$\text{Sat} = \frac{P}{P_0} = \exp\left(\frac{2\sigma v}{kTr^*}\right) \quad (1-14)$$

qui met en évidence que les gouttelettes les plus grosses peuvent croître davantage que les petites puisque la saturation est atteinte plus facilement.

En remplaçant r^* dans l'équation (1-14) par sa valeur déterminée en (1-13), on obtient la valeur de ΔG^* , la barrière d'énergie à la nucléation, soit encore l'énergie de formation d'une particule :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3(kT \ln(\text{Sat}))^2} \quad (1-15)$$

La méthode de calcul s'applique aussi bien à la nucléation de particules liquides que de particules de glace supposées sphériques par exemple, moyennant bien évidemment d'adapter les valeurs propres à chaque phase (la tension superficielle par exemple).

Les bases étant posées, intéressons nous à présent à la vitesse de formation de nouvelles particules.

2.1.2. L'aspect cinétique

2.1.2.1. Introduction

Si nous connaissons d'après la théorie classique, la taille critique des clusters susceptibles de donner naissance à une particule, il est également primordial de savoir combien de ces particules vont pouvoir se former en un temps donné. C'est le but de cette partie que d'étudier la cinétique de nucléation.

Quelque soit l'état de la vapeur, on admet qu'il existe une population statistique de clusters ayant une taille donnée (de taille inférieure à la taille critique) et contenant i molécules. On suppose que cette distribution obéit à une loi de répartition de Boltzmann. Ainsi la concentration des i -mers (clusters composés de i molécules) est donnée par :

$$N_i = N_t \exp\left(\frac{-\Delta G_i}{kT}\right) \quad (1-16)$$

où N_i désigne la concentration totale des clusters, remplaçable par N_1 dans la mesure où l'on peut démontrer que la population des monomères domine.

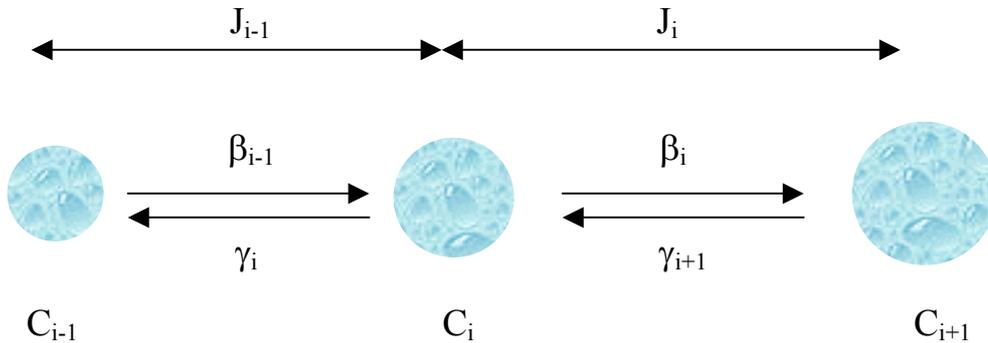


Figure (1-4) : Schéma de formation des clusters via les mécanismes de collision et d'évaporation.

Ces clusters sont susceptibles de changer de taille en acquérant des molécules, par collisions principalement (en négligeant les collisions entre clusters), ou en en perdant, par évaporation suivant le schéma ci-dessus. β_i et γ_i désignent respectivement les fréquences de collision et d'évaporation des molécules sur les clusters de classe i . C_i est la concentration du cluster de classe de taille i . J_i est défini ci-dessous.

2.1.2.2. Calcul du taux de nucléation

La variation de concentration d'un cluster de taille i durant un intervalle de temps dt s'écrit donc d'après la figure (1-4):

$$\frac{dC_i}{dt} = \beta_{i-1}C_{i-1} + \gamma_{i+1}C_{i+1} - \beta_iC_i - \gamma_iC_i \quad (1-17)$$

Soit J_i le flux net entre un cluster de taille i et un cluster de taille $i+1$. On a alors :

$$J_i = \beta_iC_i - \gamma_{i+1}C_{i+1} \quad (1-18)$$

et (1-17) peut se réécrire :

$$\frac{dC_i}{dt} = J_{i-1} - J_i \quad (1-19)$$

Diverses hypothèses permettent ensuite de simplifier les calculs.

▪ **L'hypothèse de stationnarité (état permanent)**

On suppose que le temps d'établissement d'une population stable de clusters est beaucoup plus court que le temps caractéristique des variations de concentration. Un état stationnaire est ainsi défini, et il vient :

$$\frac{dC_i}{dt} = J_{i-1} - J_i = 0 \quad (1-20)$$

soit encore $J_1 = J_2 = \dots = J_i = J \quad (1-21)$

▪ **L'équilibre contraint**

Si l'on impose un équilibre contraint à la population de clusters, le flux net J est nul et la distribution des clusters obéit à une loi de Boltzmann. Ainsi

$$C_i = N_i = N_1 \exp\left(\frac{-\Delta G_i}{kT}\right) \quad (1-22)$$

$$J = 0 \quad (1-23)$$

Nous obtenons donc en combinant (1-23) et (1-18)

$$\beta_i N_i = \gamma_{i+1} N_{i+1} \quad (1-24)$$

Ce cas particulier nous permet d'exprimer le coefficient d'évaporation γ_{i+1} et de l'introduire dans l'équation (1-18) prise dans le cas général (i.e. sans l'hypothèse de l'équilibre contraint).

Il vient alors

$$J = \beta_i C_i - \beta_i \frac{N_i}{N_{i+1}} C_{i+1} = \beta_i N_i \left(\frac{C_i}{N_i} - \frac{C_{i+1}}{N_{i+1}} \right) \quad (1-25)$$

que l'on peut réarranger en

$$\frac{J}{\beta_i N_i} = \left(\frac{C_i}{N_i} - \frac{C_{i+1}}{N_{i+1}} \right) \quad (1-26)$$

En remarquant la récurrence de cette formule, on peut éliminer de nombreux termes en sommant les équations de $i=1$ à $i \rightarrow \infty$.

On obtient ainsi

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{J}{\beta_i N_i} = \frac{C_1}{N_1} - \left(\frac{C_i}{N_i} \right)_{i \rightarrow \infty} \quad (1-27)$$

il est donc possible d'exprimer J le flux net entre des clusters voisins par

$$J = \left(\frac{C_1}{N_1} - \left(\frac{C_i}{N_i} \right)_{i \rightarrow \infty} \right) \times \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_i N_i} \right)^{-1} \quad (1-28)$$

Si finalement nous posons des conditions aux limites, la solution se simplifie encore.

On suppose dans un premier temps que pour i petit (proche de 1), le courant de cluster surmontant la barrière de nucléation est trop faible pour perturber la distribution d'équilibre. En d'autres termes, la concentration des clusters est quasiment égale à la distribution d'équilibre, d'où

$$\lim_{i \rightarrow 1} \frac{C_i}{N_i} = 1 \quad \text{soit} \quad \frac{C_1}{N_1} = 1 \quad (1-29)$$

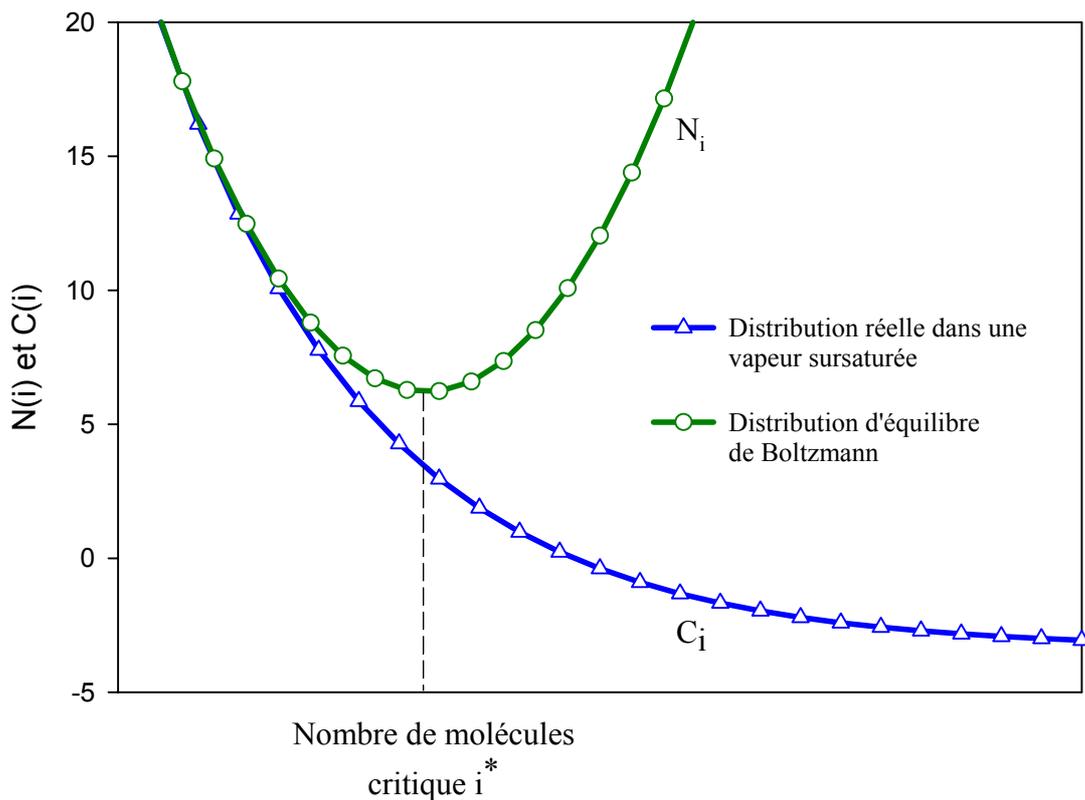


Figure (1-5) : Comparaison entre la distribution réelle dans une vapeur sursaturée et la distribution d'équilibre de Boltzmann en taille.

De plus, quand i augmente (donc que le cluster atteint une taille de plus en plus élevée), la variation d'enthalpie libre atteint un maximum puis décroît et devient négative lorsqu'il y a

sursaturation. Dans ce cas, le terme $\exp\left(-\frac{\Delta G_i}{kT}\right)$ de la distribution d'équilibre augmente avec la taille du cluster et finalement la concentration N_i peut devenir supérieure à N_1 ce qui est physiquement impossible (figure (1-5)).

On fixe donc la condition limite à l'infini suivante :

$$\lim_{i \rightarrow \infty} \frac{C_i}{N_i} = 0 \quad (1-30)$$

D'après les équations (1-28) à (1-30), le taux de nucléation s'exprime finalement par

$$J = \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_i N_i} \right)^{-1} \quad (1-31)$$

L'équation (1-31) peut se réarranger en introduisant la concentration à l'équilibre des clusters critiques exprimée en (1-16). Il vient alors

$$J = \frac{\beta_i^* N_i^*}{\beta_i N_i} \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_i N_i} \right)^{-1} = \beta_i^* N_i^* \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{\beta_i^* N_i^*}{\beta_i N_i} \right)^{-1} = \beta_i^* N_i^* Z \quad (1-32)$$

Z étant appelé le facteur de Zeldovitch. Ainsi J se réécrit

$$J = \beta_i^* N_i^* Z \exp\left(\frac{-\Delta G_{i^*}}{kT}\right) \quad (1-33)$$

où β_i^* est la fréquence de collisions sur un cluster critique et N_i^* la concentration des clusters critiques

2.1.2.3. Développement du facteur de Zeldovitch

En remarquant que les flux de molécules entrant en collision avec le cluster (β_i et β_i^*) varient peu, on peut simplifier l'expression de Z établie précédemment en (1-32) et qui donne alors

$$Z = \left(\sum_{i=1}^{\infty} \frac{N_i^*}{N_i} \right)^{-1} \quad (1-34)$$

Or N_i et N_i^* suivent une distribution de Boltzmann d'où d'après (1-16)

$$\frac{N_i^*}{N_i} = \exp\left(-\frac{\Delta G_i^* - \Delta G_i}{kT}\right) \quad (1-35)$$

Le coefficient de l'exponentielle peut être déterminé en effectuant un développement en séries de Taylor, à l'ordre 2.

$$\Delta G_i = \Delta G_{i^*} + \left(\frac{\delta(\Delta G_i)}{\delta i}\right)_{i=i^*} (i - i^*) + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta^2(\Delta G_i)}{\delta i^2}\right)_{i=i^*} (i - i^*)^2 + \varepsilon(0^3) \quad (1-36)$$

Le deuxième terme du membre de droite s'annule, puisque ΔG présentant un maximum pour la taille critique i^* sa dérivée est nulle en ce point. Il reste donc à évaluer le troisième terme. Rappelons que le cluster est supposé de forme sphérique et que l'on peut donc exprimer r en fonction de i grâce à l'équation (1-10). En l'introduisant dans l'équation (1-9), il vient en dérivant deux fois par rapport à i

$$\left(\frac{\delta^2(\Delta G_i)}{\delta i^2}\right)_{i=i^*} = -\frac{2}{9} i_*^{-4/3} (4\pi(3v)^2)^{2/3} \sigma \quad (1-37)$$

En substituant l'équation (1-37) dans (1-36), et en reportant le résultat dans (1-35), il vient

$$\frac{N_i^*}{N_i} = \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\frac{2}{9} i_*^{-4/3} (4\pi(3v)^2)^{2/3} \sigma}{kT}\right) (i - i^*)^2\right) \quad (1-38)$$

En substituant le terme $\frac{N_i^*}{N_i}$ utilisé dans l'équation (1-34) par l'expression (1-38), il vient

$$Z = \left(\sum_{i=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\frac{2}{9} i_*^{-4/3} (4\pi(3v)^2)^{2/3} \sigma}{kT}\right) (i - i^*)^2\right) \right)^{-1} \quad (1-39)$$

que l'on peut réécrire sous forme continue :

$$Z = \left[\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{b}{2} (i - i^*)^2\right) di \right]^{-1} \quad (1-40)$$

avec

$$b = \left(\frac{\frac{2}{9} i_*^{-4/3} \theta}{kT}\right) \text{ et } \theta = (4\pi(3v)^2)^{2/3} \sigma$$

La solution de l'intégrale en (1-40) est connue et l'on obtient

$$Z = \frac{1}{3} \left(\frac{\theta}{\pi kT} \right)^{1/2} i_*^{-2/3} \quad (1-41)$$

et donc d'après (1-33)

$$J = \beta_i^* N_1 \frac{1}{3} \left(\frac{\theta}{\pi kT} \right)^{1/2} i_*^{-2/3} \exp\left(-\frac{\Delta G_{i^*}}{kT}\right) \quad (1-42)$$

Le flux de collisions (en s^{-1}) est donné de manière approchée par (*Seinfeld et Pandis, 1998* par exemple)

$$\beta_i^* = N_1 \left(\frac{kT}{2\pi m_i} \right)^{1/2} \Omega_1 i_*^{2/3} \quad (1-43)$$

où Ω_1 est la surface d'un monomère. D'où finalement l'expression de J

$$J = C \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \text{ avec } C = \left(\frac{2\sigma}{\pi m} \right)^{1/2} v N_1^2 \quad (1-44)$$

Cette formule permet d'obtenir relativement simplement le taux de nucléation homogène (cf. annexe 4).

2.2. Cas de la transition liquide – solide (congélation)

Aux températures rencontrées dans la haute troposphère ou la basse stratosphère (-40°C ou -50°C) les particules liquides tendent à geler, suivant leur composition. Dans le cas de l'eau bien sur, une gouttelette passe à l'état solide. La théorie classique de la nucléation permet d'obtenir l'énergie de formation d'un cluster critique, sous une forme analogue à celle décrite en (1-15) :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_{\text{glace/eau}}^3 M_{\text{eau}}^2}{3 \left(L_f \rho_{\text{glace}} T \ln\left(\frac{T_f}{T_E}\right) \right)^2} \quad (1-45)$$

où T_f désigne la température de fusion de la glace, T_E sa température d'équilibre de congélation, M_{eau} la masse molaire de l'eau, L_f désigne l'enthalpie de fusion de la glace encore nommée chaleur latente et enfin ρ_{glace} est la masse volumique de la glace.

Le rayon du cluster critique associé s'écrit

$$r_G = \frac{2M_{\text{eau}} \sigma_{\text{glace/eau}}}{L_f \rho_{\text{glace}} \ln\left(\frac{T_f}{T_E}\right)} \quad (1-46)$$

Le calcul du taux de nucléation est différent selon que l'on considère les transitions de phases gaz – liquide ou liquide – solide. Dans ce dernier cas, objet du paragraphe actuel, les molécules d'eau sont déjà en contact avec un embryo de glace. C'est une différence majeure avec la conversion gaz → particule liquide puisque la nucléation dans ce cas dépend du flux de monomères entrant en collision avec le nucleus. La molécule d'eau va ici devoir atteindre un nouvel équilibre en tant que particule de glace. Elle devra surmonter une énergie potentielle minimale dite d'activation qui conduit à l'expression d'une densité de flux diffusif, représentant le courant de molécules d'eau "traversant" la frontière entre les deux phases. Il s'exprime par (*Turnbull et Fisher, 1949*):

$$w_{\text{diff}} = \frac{N_c kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta F_{\text{act}}}{kT}\right) \quad (1-47)$$

où N_c est le nombre de molécules d'eau en contact avec l'embryo, h la constante de Planck et ΔF_{act} l'énergie d'activation (*Pruppacher et Klett, 1978 p.178*).

Ce terme intervient lors du calcul du taux de nucléation, qui peut par exemple s'écrire sous la forme (*Pruppacher et Klett, 1978*)

$$J = 2N_c \left(\frac{\rho_w kT}{\rho_i h}\right) \left(\frac{\sigma_{i/w}}{kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta F_g + \Delta F_{\text{act}}}{kT}\right) \quad (1-48)$$

qui a été utilisé dans un des modèles, permettant la simulation de la formation des traînées de condensation. Notons que ρ_i (ρ_w) est la masse volumique de la glace (de l'eau) et que ΔF_g est l'énergie de formation d'un cluster critique telle qu'elle a été définie précédemment dans le cadre de la nucléation à partir d'une vapeur sursaturée.

3. La nucléation homogène hétéromoléculaire

La nucléation homogène homomoléculaire ne se produit que lorsque l'espèce considérée en phase vapeur est sursaturée. Dans le cas de l'eau, pourtant en grande quantité dans la troposphère, seule une humidité relative atteignant parfois plusieurs centaines de pourcent permettrait la formation d'eau sous forme liquide. Une telle humidité n'étant jamais atteinte, d'autres mécanismes, notamment la nucléation hétéromoléculaire, peuvent suppléer la nucléation homomoléculaire.

En effet lorsque l'on examine le cas d'un mélange de deux vapeurs, la nucléation peut se produire même si aucune des vapeurs n'est saturée par rapport à sa substance pure, pourvu

qu'elle soit sursaturée par rapport au mélange considéré. Voyons comme pour le cas homomoléculaire la nucléation d'un point de vue énergétique.

3.1. Aspect thermodynamique

Par analogie avec la nucléation homomoléculaire, l'enthalpie libre de formation d'un cluster composé de i_A molécules d'un corps A et i_B molécules d'un corps B s'écrit

$$\Delta G = -i_A kT \ln(\text{Sat}_A) - i_B kT \ln(\text{Sat}_B) + 4\pi r^2 \sigma \quad (1-49)$$

où Sat_A et Sat_B sont respectivement les rapports de saturation des composés A et B définis par

$$\text{Sat}_A = \frac{P_A}{P_{A,\text{SOL}}} \quad (1-50)$$

$$\text{Sat}_B = \frac{P_B}{P_{B,\text{SOL}}} \quad (1-51)$$

où P_A et P_B sont respectivement la pression partielle de A et B en phase gazeuse et $P_{A,\text{SOL}}$ et $P_{B,\text{SOL}}$ sont respectivement les pressions partielles de A et de B au dessus d'une solution plane de même composition que la gouttelette. On exprime également la différence de potentiel chimique entre phase liquide et gazeuse par

$$\mu_{jl} - \mu_{jg} = -kT \ln \frac{P_j}{P_{j,\text{SOL}}} \quad \text{avec } j = A \text{ ou } B \quad (1-52)$$

d'où d'après l'équation (1-49)

$$\Delta G = i_A (\mu_{Al} - \mu_{Ag}) + i_B (\mu_{Bl} - \mu_{Bg}) + 4\pi r^2 \sigma \quad (1-53)$$

L'énergie de formation d'un cluster dépend donc de deux variables i_A et i_B et décrit en fonction de ces dernières une surface. Afin de former un embryo stable et de pouvoir croître, un cluster devra suivre un col de moindre énergie sur cette surface, conduisant au point dit "en selle de cheval" (*Reiss, 1950*). Celui-ci n'est autre que la valeur maximum des points constituant le col de moindre énergie. Il représente la barrière de nucléation $\Delta G(n_A^*, n_B^*)$ d'après les notations de la figure (1-6).

Il est tout à fait possible de déterminer analytiquement la position du point en selle. Les conditions d'existence de celui-ci sont

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial i_A} \right)_{i_B} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial i_B} \right)_{i_A} = 0 \quad (1-54)$$

$$\text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial i_A \partial i_B} \right) - \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial i_A^2} \right)_{i_B} \left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial i_B^2} \right)_{i_A} > 0 \quad (1-55)$$

et elles permettent d'en déterminer également la position (Mirabel et Katz, 1974).

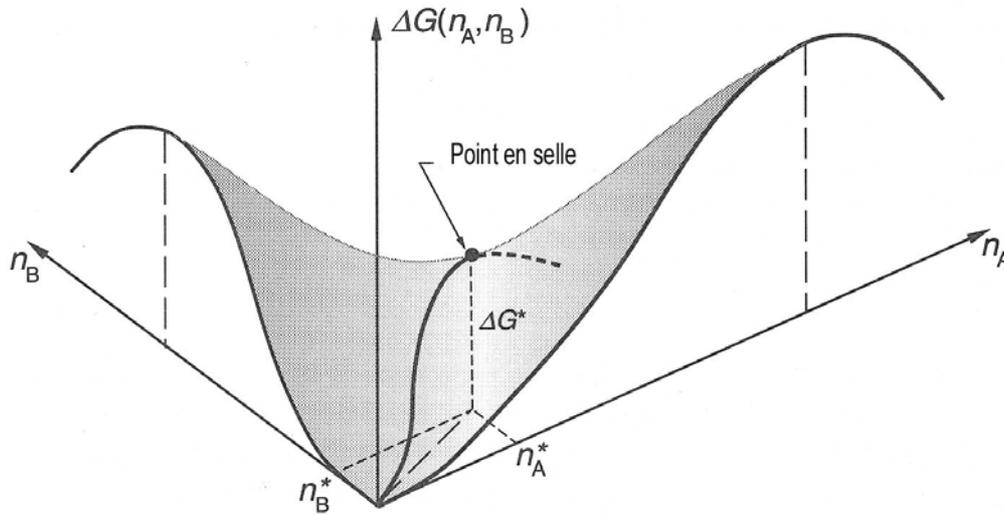


Figure (1-6) : Surface représentant l'énergie de formation d'un cluster en fonction du nombre de molécules n_A et n_B (i_A et i_B dans le texte) dont il est composé.

Par analogie avec la nucléation homogène homomoléculaire, l'enthalpie libre de formation du cluster peut s'écrire

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3(kT \ln \text{Sat}^*)^2} \quad (1-56)$$

$$\text{avec } \text{Sat}^* = \text{Sat}_A^{(1-x_A^*)} \text{Sat}_B^{x_B^*} \quad (1-57)$$

x_A^* et x_B^* étant respectivement les fractions molaires des espèces A et B dans le cluster critique.

3.2. Calcul du taux de nucléation

Dans le cas homomoléculaire, le taux de nucléation homogène est donné par

$$J = \beta_i^* N_i Z \exp\left(\frac{-\Delta G_{i^*}}{kT}\right) \quad (1-33)$$

Reiss (1950) donna le taux de nucléation dans le cas d'un mélange de deux vapeurs, que nous ne développerons pas ici :

$$J = \frac{\beta_A \beta_B}{\beta_A \sin^2 \theta + \beta_B \cos^2 \theta} (N_A + N_B) \Omega^* Z \exp\left(\frac{-\Delta G_{i^*}}{kT}\right) \quad (1-58)$$

où N_A et N_B sont les concentrations respectives des espèces A et B en phase gazeuse, Ω^* la surface du cluster critique, β_A et β_B les taux de collisions respectifs des molécules A et B sur

le cluster (en s^{-1}) et enfin, θ l'angle entre la direction de croissance des gouttelettes au point de selle et l'axe des i_a . Il peut également être exprimé par

$$\tan \theta = \frac{i_B^*}{i_A^* + i_B^*} \quad (1-59)$$

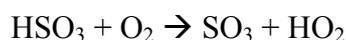
3.3. Nucléation binaire dans le système eau – acide sulfurique

3.3.1. Introduction

Différentes sources de composés soufrés existent dans l'atmosphère, qu'elles soient naturelles ou anthropiques. L'espèce soufrée la plus abondante (principalement du fait de sa faible réactivité dans la troposphère) est l'OCS, oxysulfure de carbone. Elle entraîne via diverses réactions, la formation de dioxyde de soufre que l'on peut trouver jusque dans la stratosphère où il est le principal contributeur à la présence d'une couche d'aérosols sulfatés (*Junge et al., 1961*). Notons que cette dernière est également entretenue grâce aux éruptions volcaniques ponctuelles dont le panache très élevé permet l'entrée de particules soufrées dans la stratosphère. Citons encore le DMS (Dimethyl Sulfide) produit par l'activité benthique et phytoplanctonique qui constitue une source majeure de SO_2 dans l'atmosphère marine. Enfin, l'activité humaine, en particulier industrielle représente une source supplémentaire de composés soufrés, principalement de SO_2 qui est, quelque soit la source considérée d'ailleurs, susceptible d'entraîner la formation d'acide sulfurique. Le radical hydroxyle OH, qualifié souvent d'agent nettoyant de l'atmosphère y contribue grandement.

La présence d'eau en grande quantité dans la troposphère, ainsi que les nombreuses sources font du système eau-acide sulfurique l'un des plus intéressants et des plus étudiés en terme de nucléation dans l'atmosphère (*Mirabel et Katz, 1974; Hidy et al., 1977, Jaecker-Voirol et Mirabel, 1988*). L'intérêt de ce système est que la nucléation est susceptible de se produire pour des quantités d'acide et d'eau relativement faibles (principalement grâce à la pression de vapeur saturante très basse de l'acide), comme on peut le constater sur la figure (1-7).

Dans le cadre de ce travail, l'intérêt se porte naturellement sur la combustion du kérosène (contenant en moyenne 400 à 800 μg de soufre par gramme) qui produit du dioxyde de soufre, partiellement mais rapidement oxydé et converti en trioxyde de soufre et en acide sulfurique (*Stockwell et Calvert, 1983 ; Tremmel et Schumann, 1999* par exemple) suivant les réactions ci-dessous :



Associé à l'eau, produit de la combustion également (émise à hauteur de 1.2 kg par kg de kérosène brûlé), ce dernier entraîne la formation d'un mélange binaire susceptible de nucléer.

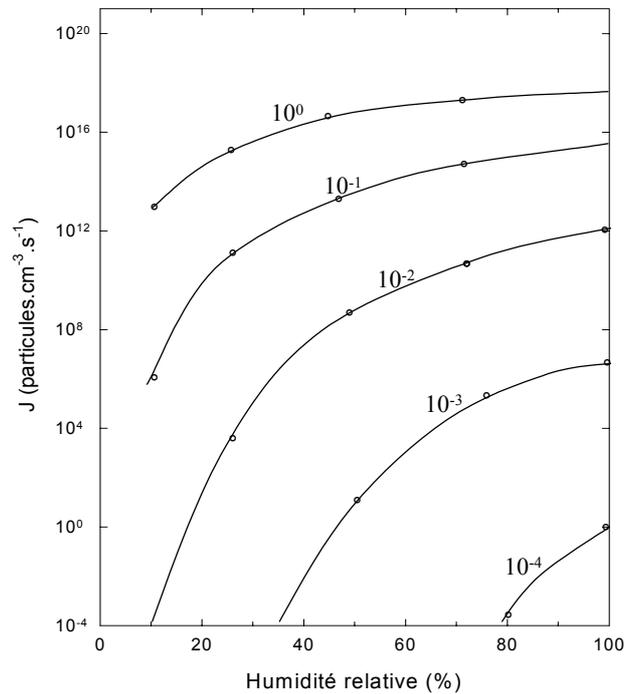


Figure (1-7) : Vitesse de nucléation J , calculée à 25°C, en fonction de l'humidité relative pour le système $H_2SO_4-H_2O$. Les nombres sur les courbes correspondent à l'activité de l'acide sulfurique en phase gazeuse (Mirabel et Katz, 1974).

3.3.2. Les hydrates

En présence d'hydrates, la nucléation n'implique plus uniquement des molécules individuelles mais des molécules d'acide sulfurique liées à plusieurs molécules d'eau. Ce type de complexe a fait l'objet d'études dès les années 60, puisque Giaouque et al. (1960) publièrent des diagrammes de phase d'acides hydratés, à l'état solide, susceptibles d'exister dans la phase gazeuse (Heist et Reiss, 1974). Peu d'acide sulfurique se trouve en effet sous forme moléculaire dans l'atmosphère, d'où la nécessité d'évaluer le rôle de sa forme hydratée, en particulier en ce qui concerne la nucléation. Heist et Reiss (1974) les premiers examinèrent cet effet au niveau thermodynamique.

3.3.2.1. Distribution des hydrates et énergie de formation

- D'après Jaecker-Voirol et Mirabel (1987 et 1988)

Soient N_A et N_B les concentrations respectives des molécules d'acide et d'eau dans la phase gazeuse. Elles incluent les molécules dites "libres" ainsi que les hydrates. On peut ainsi écrire

$$N_A = \overline{N}_A + \sum_{i_A} i_A \left[\sum_{i_B} N_H(i_A, i_B) \right] \quad (1-60)$$

et

$$N_B = \overline{N}_B + \sum_{i_B} i_B \left[\sum_{i_A} N_H(i_A, i_B) \right] \quad (1-61)$$

avec $N_H(i_A, i_B)$ la concentration des hydrates composés de i_A molécules d'acide sulfurique et de i_B molécules d'eau et \overline{N}_A et \overline{N}_B les molécules libres d'acide et d'eau.

La théorie conventionnelle nous permet d'écrire l'énergie de formation d'un hydrate considéré comme une gouttelette liquide. On a donc

$$\overline{\Delta G}(i_A, i_B) = i_A (\mu_{A_l} - \overline{\mu}_{A_g}) + i_B (\mu_{B_l} - \overline{\mu}_{B_g}) + \sigma(i_A, i_B) \Omega(i_A, i_B) \quad (1-62)$$

avec $\overline{\mu}_{A_g}$ et $\overline{\mu}_{B_g}$ les potentiels chimiques respectifs des molécules libres d'acide sulfurique et d'eau en phase gazeuse.

On peut ainsi déterminer une distribution d'hydrates donnée par

$$N_H(i_A, i_B) = N_t \exp \left[- \frac{\overline{\Delta G}(i_A, i_B)}{kT} \right] \quad (1-63)$$

qui peut être réarrangée en

$$N_H(i_A, i_B) = N_B \left(\frac{\overline{N}_A}{\overline{N}_B} \right)^{i_A} \exp \left(- \frac{\Delta G(i_A, i_B)}{kT} \right) \quad (1-64)$$

Finalement l'enthalpie libre de formation d'une gouttelette en présence d'hydrates $\Delta G'$ est modifiée et peut s'écrire

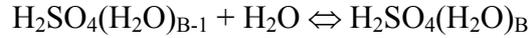
$$\Delta G' = \Delta G - kT \ln C \quad (1-65)$$

où ΔG est l'enthalpie libre de formation d'une gouttelette composée de n_1 et n_2 molécules respectives d'eau et d'acide sulfurique, en l'absence d'hydrates.

Le terme C est un facteur correctif tenant compte du phénomène d'hydratation de l'acide, formulé comme suit

$$C = \left[\frac{1 + K_1 P_{0,B} + \dots + K_1 K_2 \dots K_{i_B} (P_{0,B})^{i_B}}{1 + K_1 P_B + \dots + K_1 K_2 \dots K_{i_B} (P_B)^{i_B}} \right]^{i_A} \quad (1-66)$$

avec $P_{0,B}$ et P_B respectivement la pression partielle d'eau au dessus d'une surface plane de gaz et la pression partielle d'eau en phase gazeuse. i_A est le nombre de molécules d'acide dans le cluster considéré et i_B le nombre de molécules d'eau par hydrate. Finalement, K_i est la constante d'équilibre de formation des hydrates, suivant la réaction ci-dessous :



▪ **D'après *Wilemski et Wyslouzil (1995)***

Afin de réduire certaines incohérences et de limiter les approximations sans véritable justification physique, *Wilemski et Wyslouzil (1995)* proposèrent une nouvelle distribution. Celle-ci fut calculée suivant deux principes :

- la loi d'action de masse doit être respectée
- le comportement de la distribution doit demeurer "physiquement satisfaisant" lorsqu'un des composants du mélange binaire tend à disparaître. En particulier, la distribution évaluée pour un cluster de type monomère doit bien être égale à la concentration des monomères observée.

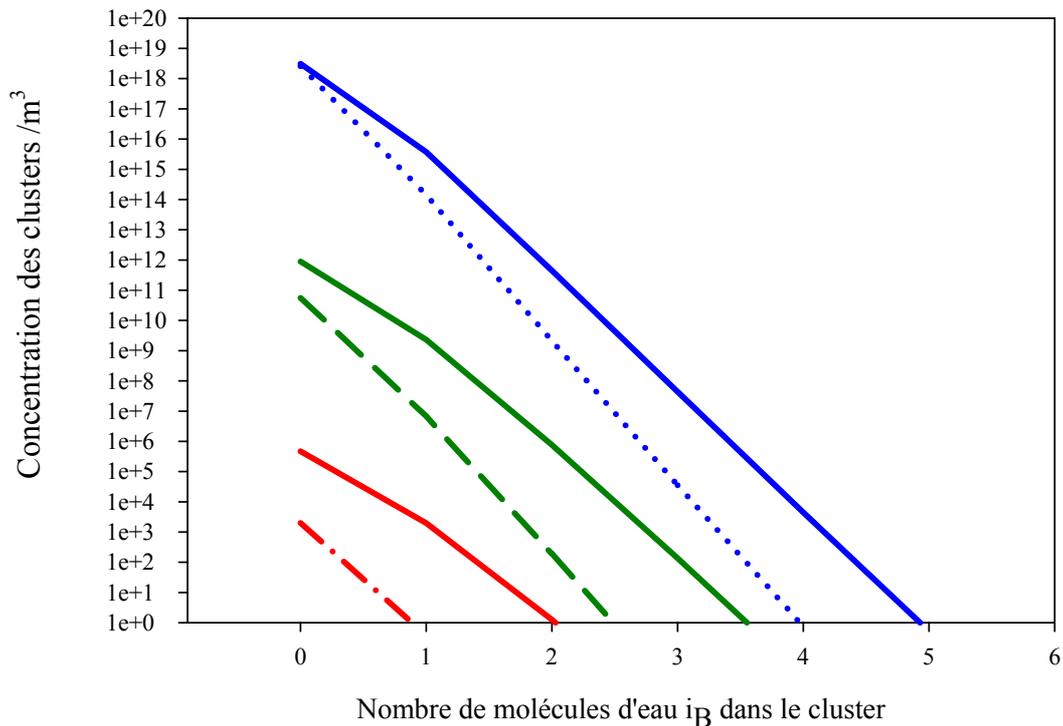


Figure (1-8) : Distribution initiale des hydrates dominants en sortie de tuyère d'un avion fokker. Les traits pleins représentent la distribution des hydrates pour une température de sortie de tuyère de 500 K. En traits pointillés, pour une température de 600K. Respectivement en bleu, vert et rouge les hydrates contenant 1, 2 et 3 molécules d'acide sulfurique.

Finalement la distribution de clusters à l'équilibre est donnée par

$$N(i_A, i_B) = (N_A^0)^{x_A} (N_B^0)^{x_B} \exp\left(x_A \frac{\Omega_A \sigma_A}{kT} + x_B \frac{\Omega_B \sigma_B}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_{i_A, i_B}}{kT}\right) \quad (1-67)$$

avec, en notant que l'indice v désigne l'espèce considérée (mélange binaire), N_v^0 la concentration de monomères à l'équilibre avec un liquide pur, $x_A = 1 - x_B = i/(i + j)$.

La distribution initiale des hydrates d'après (1-67) est présentée sur la figure (1-8), dans le cas particulier d'une tuyère d'éjection des gaz d'un avion. Cette figure illustre particulièrement bien la domination des hydrates ne contenant qu'un seul acide.

3.3.2.2. Calcul du taux de nucléation

On peut considérer la vitesse de nucléation hétéromoléculaire de la même manière que dans le cas de la nucléation homomoléculaire ; c'est à dire comme le taux de collision d'une molécule et d'un cluster critique, lui permettant alors de surmonter la barrière d'énergie ΔG . La perte ou l'acquisition de molécules (évaporation ou collisions) par un cluster est bidimensionnelle, puisque le mélange est binaire. Le changement potentiel de taille des clusters n'est plus uniquement fonction des collisions d'une espèce mais de deux.

Soit un cluster composé de i molécules d'un corps A et j molécules d'un corps B. Les transitions potentielles de taille sont décrites schématiquement sur la figure (1-9).

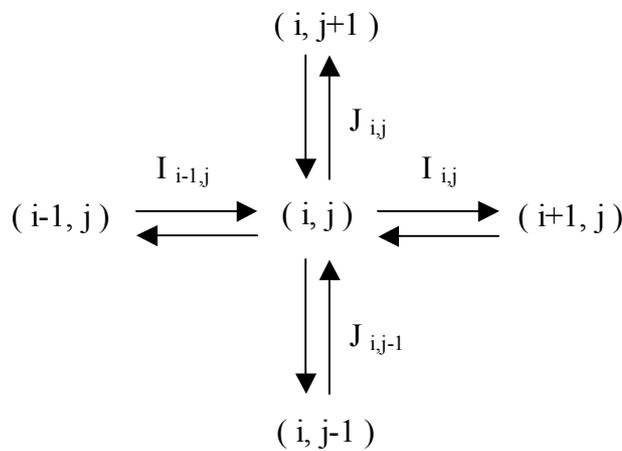


Figure (1-9) : Représentation schématique des interactions bidimensionnelles possibles entre des clusters voisins. J et I sont respectivement les taux nets de transition des clusters suivant les molécules d'eau et d'acide sulfurique.

La distribution établie précédemment (§ 3.3.1.1.) permet notamment de remarquer que les hydrates composés d'une seule molécule d'acide dominant (figure (1-8)) et que par conséquent les autres hydrates peuvent être négligés lors du calcul du taux de nucléation. Considérons donc le taux net de collision entre un hydrate composé d'un seul acide et de h molécules d'eau et d'une gouttelette (i, j) . Il s'écrit, d'après la théorie cinétique des gaz sous la forme

$$\beta_{i,j} = (8\pi kT)^{1/2} \sum_h R_h \mu_h^{-1/2} N_H(1, i_B) \quad (1-68)$$

où R_h et μ_h sont respectivement la somme des rayons et la masse réduite de la gouttelette (i,j) et de l'hydrate (1, i_B).

On effectue un bilan net des pertes/acquisitions de molécules sur le cluster (i,j). La variation de sa concentration au cours du temps s'écrit ainsi

$$\frac{dC_{i,j}}{dt} = \beta_{i-1,j}^A C_{i-1,j} - \gamma_{i,j}^A C_{i,j} - \beta_{i,j}^A C_{i,j} + \gamma_{i+1,j}^A C_{i+1,j} + \beta_{i,j-1}^B C_{i,j-1} - \gamma_{i,j}^B C_{i,j} - \beta_{i,j}^B C_{i,j} + \gamma_{i,j+1}^B C_{i,j+1} \quad (1-69)$$

Ecrivons maintenant les taux de production de clusters (i, j)

$$J_{i,j} = \beta_{i,j}^B C_{i,j} - \gamma_{i,j+1}^B C_{i,j+1} \quad \text{et} \quad I_{i,j} = \beta_{i,j}^A C_{i,j} - \gamma_{i+1,j}^A C_{i+1,j} \quad (1-70)$$

d'où

$$\frac{dC_{i,j}}{dt} = I_{i-1,j} - I_{i,j} + J_{i,j-1} - J_{i,j} \quad (1-71)$$

En supposant qu'il existe un équilibre stationnaire (état permanent $d/dt = 0$), on obtient

$$I_{i-1,j} - I_{i,j} = J_{i,j} - J_{i,j-1} \quad (1-72)$$

Imposons à présent un équilibre contraint où $I=0$, ce qui nous permet de déterminer $\gamma_{i+1,j}^A$. On impose dans ce cas que la population des clusters est à l'équilibre et que $C_{i,j} = N_{i,j}$, $N_{i,j}$ étant la distribution à l'équilibre.

Il vient

$$I_{i,j} = \beta_{i,j}^A C_{i,j} - \gamma_{i+1,j}^A C_{i+1,j} = 0 \quad (1-73)$$

d'où

$$\gamma_{i+1,j}^A = \frac{\beta_{i,j}^A N_{i,j}}{N_{i+1,j}} \quad (1-74)$$

En substituant (1-74) dans (1-70) on obtient pour le flux de la branche acide sulfurique

$$I_{i,j} = \beta_{i,j}^A N_{i,j} \left(\frac{C_{i,j}}{N_{i,j}} - \frac{C_{i+1,j}}{N_{i+1,j}} \right) \quad (1-75)$$

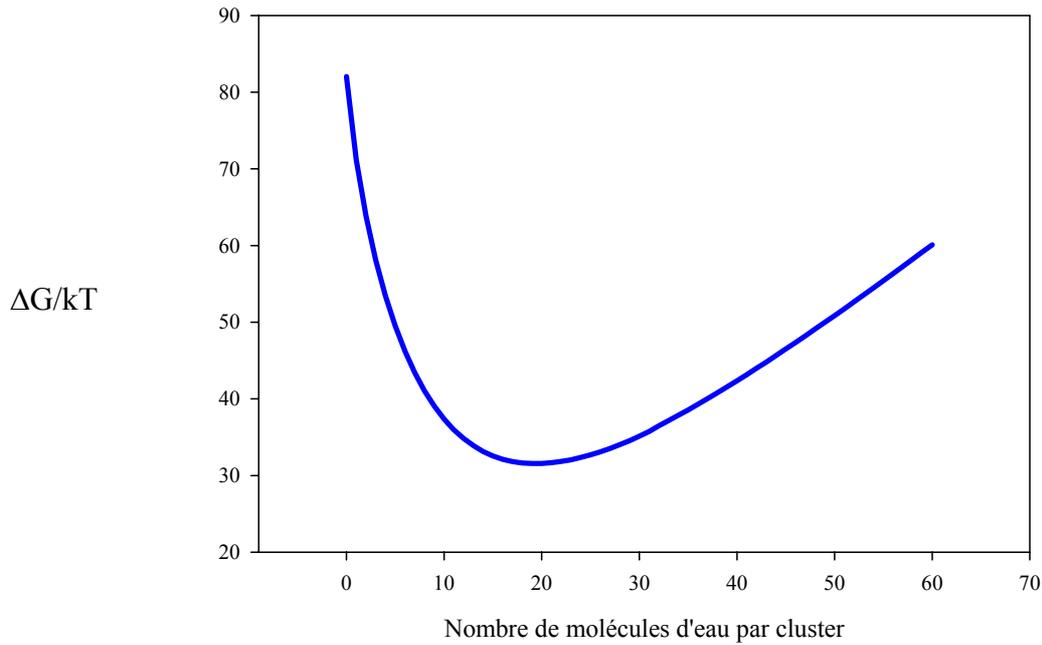


Figure (1-10) : Evolution de l'énergie de formation en fonction du nombre de molécules d'eau présentes dans un cluster contenant 6 molécules d'acide sulfurique. RH : 90 %. Activité de l'acide en phase gazeuse : 10^{-3} . T= 298 K.

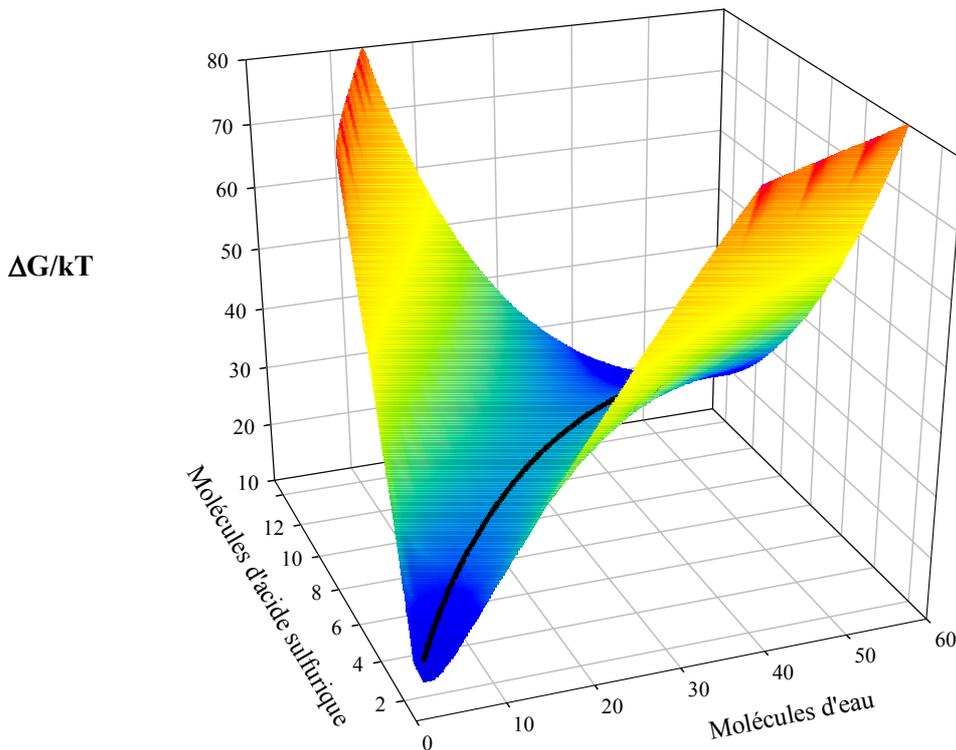


Figure (1-11) : Représentation tridimensionnelle de l'énergie de formation d'un cluster en fonction du nombre de molécules d'eau et d'acide sulfurique qu'il contient. La vallée d'énergie (couleurs bleutées) conduisant au point en selle est matérialisée par la courbe noire au centre. RH=90%. Activité de l'acide= 10^{-3} . La température est fixée à 298 K.

On admet à présent que la nucléation est contrôlée principalement par l'acide, et qu'entre deux collisions le cluster est en équilibre vis à vis de l'eau (donc que la contribution à la croissance $J_{i,j}$ est nulle, voir par exemple *Mirabel et Clavelin, 1978*). En effet, le taux de collision des molécules d'eau sur un cluster est très élevé, bien plus que celui de l'acide sulfurique. Pourtant, le col de moindre énergie conduisant au point en selle se trouve au coeur d'une "vallée d'énergie" très encaissée. Ainsi les molécules d'eau ne peuvent à elles seules contribuer à la croissance et se réévaporent rapidement, bloquées par une pente très élevée. C'est donc principalement les molécules d'acide sulfurique qui vont contrôler le système.

Il vient dès lors que dans l'état stationnaire :

$$I_{i-1,j} = I_{i,j}, \text{ ou encore que } I_i = \sum_j I_{i,j} = \sum_j I_{i+1,j} = I_{i+1} = I$$

Ainsi en omettant l'exposant A désignant l'acide sulfurique,

$$I = \sum_j \beta_{i,j} N_{i,j} \left(\frac{C_{i,j}}{N_{i,j}} - \frac{C_{i+1,j}}{N_{i+1,j}} \right) \quad (1-76)$$

Utilisant à nouveau le fait que $J_{i,j}=0$ on peut également écrire que

$$\frac{C_{i,j}}{N_{i,j}} = \frac{C_{i,j+1}}{N_{i,j+1}} \quad (1-77)$$

ou encore que quelque soit s fixé

$$\frac{C_{i,j}}{C_{i,s}} = \frac{N_{i,j}}{N_{i,s}} \quad (1-78)$$

Par suite en effectuant la somme sur j, il vient

$$\sum_j \frac{C_{i,j}}{C_{i,s}} = \sum_j \frac{N_{i,j}}{N_{i,s}} \quad (1-79)$$

soit en réarrangeant
$$\frac{C_{i,j}}{C_i} = \frac{N_{i,j}}{N_i} \quad (1-80)$$

où
$$C_i = \sum_j C_{i,j} \quad (1-81)$$

et
$$N_i = \sum_j N_{i,j} \quad (1-82)$$

qui nous permet enfin de réécrire le taux de nucléation comme suit

$$I = \left(\sum_j \beta_{i,j} N_{i,j} \right) \left(\frac{C_i}{N_i} - \frac{C_{i+1}}{N_{i+1}} \right) = \beta_i N_i \left(\frac{C_i}{N_i} - \frac{C_{i+1}}{N_{i+1}} \right) \quad (1-83)$$

On remarque qu'en effectuant une sommation sur i du dernier terme de l'équation (1-83), il vient

$$\sum_{i=1}^m \frac{I}{\beta_i N_i} = \left(\frac{C_1}{N_1} - \frac{C_m}{N_m} \right) \quad (1-84)$$

Soit en tenant compte des conditions aux limites (1-29) et (1-30) déjà utilisées auparavant

$$I = \left(\sum_{i=1}^{m-1} \frac{1}{\beta_i N_i} \right)^{-1} \quad (1-85)$$

La forme (1-85) est extrêmement proche de la forme (1-31) définie précédemment sans tenir compte des hydrates. Les principales différences résident dans le fait qu'ici le schéma est bidimensionnel et fait intervenir deux espèces. De plus, les hydrates sont pris en compte dans le facteur de fréquence de collisions.

3.3.2.3. Effet de la présence des hydrates sur le taux de nucléation

L'hydratation de l'acide sulfurique a deux effets principaux bien décrits par *Shugard et al. (1974)* par exemple. Tout d'abord, elle tend à augmenter le taux de nucléation puisque moins d'interactions entre l'eau et l'acide sulfurique sont nécessaires à la production d'un cluster critique.

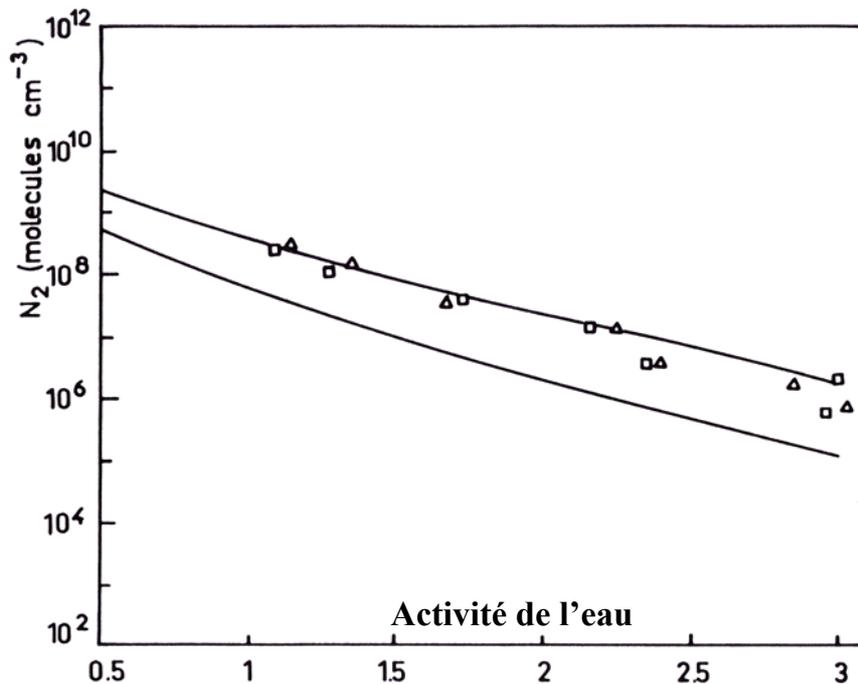


Figure (1-12) : Concentration d'acide sulfurique nécessaire à maintenir un taux de nucléation de $1/\text{cm}^3$ en fonction de l'activité de l'eau : \square et Δ : résultats expérimentaux en utilisant respectivement le gaz porteur H_2 et He . Courbe du haut : avec hydrates. Courbe du bas : sans hydrates.

Chaque collision entre un cluster et un hydrate conduit en effet à l'acquisition d'une ou plusieurs molécules d'eau et d'acide simultanément, augmentant ainsi la vitesse de nucléation. En revanche la présence d'hydrates peut également produire l'effet inverse. Du point de vue thermodynamique, les hydrates ont tendance à stabiliser la phase gazeuse, limitant ainsi les fluctuations potentielles de celle-ci d'où une réduction du taux de nucléation. Une augmentation de la pression partielle d'acide sulfurique serait ainsi compensée par la formation d'hydrates, limitant l'augmentation d'acide sulfurique moléculaire libre. Globalement, l'effet thermodynamique domine l'effet cinétique et le taux de nucléation en présence d'hydrates tend à diminuer par rapport au cas où les hydrates ne sont pas considérés. La figure (1-12) met en évidence qu'en présence d'hydrates, une plus grande concentration d'acide est nécessaire à maintenir un taux de nucléation de 1 cm^{-3} , comparativement au cas sans hydrates.

4. La nucléation hétérogène

Le phénomène de nucléation décrit jusqu'ici était dit homogène puisqu'il se produisait en l'absence de toute particule préexistante. Pourtant, l'atmosphère regorge de nombreuses particules en suspension, d'origine naturelle (volcanisme, érosion...) ou anthropique (combustions diverses, extraction de minerai...). Leur concentration varie en fonction de la proximité de la source, des conditions météorologiques, des phénomènes de coagulation et autres mécanismes de disparition existant. On peut toutefois considérer qu'il existe un fond d'aérosols correspondant à quelques centaines par centimètre cube. Ces particules sont capables d'agir comme des catalyseurs de la nucléation et d'entraîner la formation de nouvelles particules, même lorsque la sursaturation est faible. C'est ce que le développement suivant propose d'examiner.

4.1. Nucléation sur une surface plane

Bien que nous considérons essentiellement la formation d'embryo sur des surfaces courbes (car les particules préexistantes ou germes sont supposées sphériques), l'étude dans le cas d'une surface plane constitue une première approche de la nucléation hétérogène, sorte de préambule à des cas plus réalistes.

4.1.1. Le coefficient de mouillage

Considérons une gouttelette ayant la forme d'une calotte sphérique, en contact avec une surface plane (figure (1-13)). En admettant que la ligne de contact soit en position d'équilibre, on peut définir le paramètre de compatibilité encore nommé coefficient de mouillage, égal au cosinus de l'angle de contact entre la gouttelette et la surface sur laquelle

elle repose. directement lié à l'angle θ . L'équilibre est défini par la relation suivante, dite "de Young", valide lorsque la surface "solide" est supposée faiblement déformable.

$$\sigma_{S/Vap} = \sigma_{S/l} + \sigma_{l/Vap} \cos \theta \quad (1-86)$$

d'où

$$m = \cos \theta = \frac{\sigma_{S/Vap} - \sigma_{S/l}}{\sigma_{l/Vap}} \quad (1-87)$$

Lorsque m est égal à 1, la surface est complètement mouillée. Cet état, d'ailleurs très recherché dans l'industrie notamment, est l'objet de nombreuses applications. Celles-ci débouchent parfois sur la commercialisation de produits d'utilisation courante, comme les peintures à haut pouvoir couvrant ou encore les lessives pour lesquelles l'utilisation de tensioactifs permet d'assurer une meilleure pénétration de l'eau et du produit nettoyant dans les fibres.

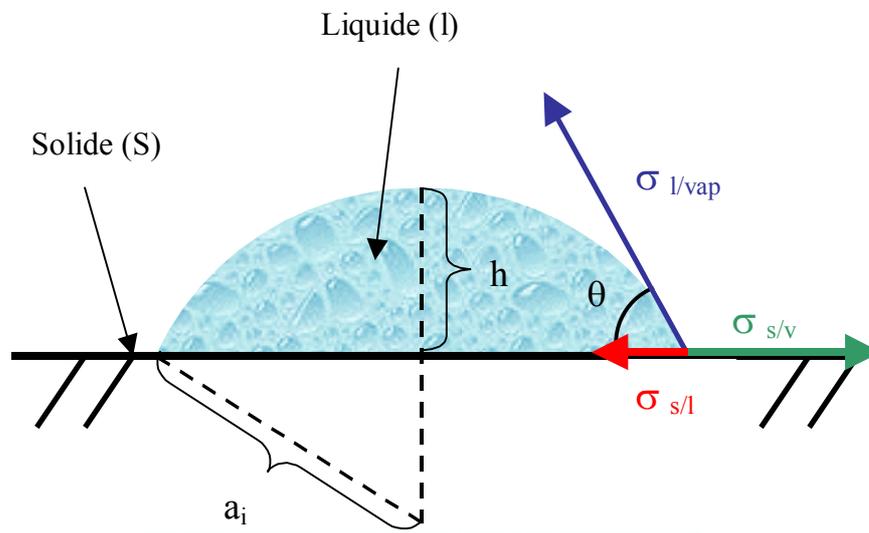


Figure (1-13) : Représentation schématique d'une gouttelette en contact avec une surface plane.

Lorsque m est en revanche inférieur à 1, on observe un mouillage partiel voire l'absence de mouillage quand $\theta = 180^\circ$, comme par exemple dans le cas d'un contact sur une surface en téflon utilisée en chimie (parois prévenant la condensation) ou plus communément en cuisine par exemple (poêles anti-adhésives). Finalement, les valeurs intermédiaires illustrent simplement que la surface n'est que partiellement mouillée.

Lors de la nucléation d'eau et d'acide sulfurique sur une particule de suie, les angles de contacts varient en général entre 50° et 80° , le mouillage étant ainsi partiel (cf. figure (1-14)).



Figure (1-14) : Photographie d'une gouttelette d'eau en contact avec une surface de suie (Popovitcheva). La surface est partiellement mouillée.

4.1.2. Calcul de l'énergie de formation d'un cluster

Comme dans le cas de la nucléation homogène, l'énergie de formation d'un cluster se décompose en une partie dite de volume et un terme de surface et s'écrit sous la forme

$$\Delta G = V_i \Delta g_{VOL} + \sigma \Omega \quad (1-88)$$

où V_i est le volume du cluster considéré et Δg_{VOL} la variation d'énergie de la substance par unité de volume.

Calculons donc tous les éléments de l'équation (1-88).

D'après le schéma, on peut décomposer le terme de surface comme suit

$$\sigma \Omega = \sigma_{l,vap} \Omega_{l,vap} + (\sigma_{S,l} - \sigma_{S,vap}) \Omega_{S,l} \quad (1-89)$$

La surface entre le germe liquide et la particule S est un disque de rayon $a_i \sin \theta$ où a_i est le rayon du germe. L'aire de ce disque est

$$\Omega_{S,l} = \pi a_i^2 \sin^2 \theta \text{ soit } \Omega_{S,l} = \pi a_i^2 (1 - m^2) \quad (1-90)$$

Quant à l'aire du germe $\Omega_{l,vap}$ (interface liquide/vapeur) il suffit d'intégrer un élément de surface en coordonnées sphériques pour le calculer. Ainsi,

$$\Omega_{l,vap} = \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta} a_i^2 \sin \theta \times dr d\theta d\varphi = 2\pi a_i^2 (1 - m) \quad (1-91)$$

d'où finalement le terme de surface

$$\sigma\Omega = \pi a_i^2 \sigma_{l,vap} (2 + m)(1 - m)^2 \quad (1-92)$$

Calculer le volume du germe revient enfin à calculer le volume d'une calotte sphérique. Dans un repère cartésien, le volume défini par la révolution d'une courbe $f(x)$ autour de l'axe des ordonnées est donné par la formule suivante dite de Leibniz

$$V_i = \pi \int_{x_{min}}^{x_{max}} (f(x))^2 dx \quad (1-93)$$

Considérons un cercle centré en l'origine et d'équation $x^2 + y^2 = a_i^2$. Le volume de la calotte sphérique de hauteur h est alors donné par

$$V_i = \pi \int_{a_i-h}^{a_i} (a_i^2 - x^2) dx \quad (1-94)$$

En remarquant que $h = a_i(1 - \cos\theta)$ et en s'appuyant sur (1-93) il vient

$$V_i = \frac{\pi a_i^3}{3} (2 - 3m + m^3) = \frac{\pi a_i^3}{3} (2 + m)(1 - m)^2 \quad (1-95)$$

Finalement, on obtient pour l'énergie de formation du cluster

$$\Delta G_{i,s} = \left(\frac{\pi a_i^3 \Delta g_{VOL}}{3} + \pi a_i^2 \sigma_{l,vap} \right) (2 + m)(1 - m)^2 \quad (1-96)$$

En dérivant cette équation par rapport à a_i (à m fixé) on trouve, à la constante $(2+m)(1-m)^2$ près le rayon du cluster critique, identique à celui calculé dans le cas de la nucléation homogène homomoléculaire. L'enthalpie libre de formation de ce cluster critique est pratiquement semblable au cas homogène mais prend en compte l'effet de la surface de contact. On peut ainsi écrire (les indices HET et HOM désignant respectivement le cas de la nucléation hétérogène et homogène)

$$\Delta G_{HET}^* = \Delta G_{HOM}^* f(m) \quad (1-97)$$

où $f(m)$ ($m = \cos\theta$) est donné par

$$f(m) = \frac{1}{4} (2 + m)(1 - m)^2 \quad (1-98)$$

L'énergie de formation d'un germe, de manière hétérogène est donc égale à celle dans le cas homogène modulée d'un facteur dépendant du coefficient de mouillage. Si la surface est

entièrement mouillée par l'eau (coefficient de mouillage=1), la barrière de nucléation est nulle. En général, $f(m)$ est compris entre 0 et 1, confirmant que la surface solide préexistante permet de réduire l'énergie nécessaire à la nucléation.

4.2. La nucléation sur une surface courbe

Le cas simplifié exposé précédemment n'est toutefois pas révélateur des conditions atmosphériques, puisqu'il est probable que la majorité des surfaces favorisant la nucléation soient courbes. Dans le cas du panache émis par les avions, les suies, résidus de combustion constituent une source majeure de surfaces propices à la nucléation. Leurs tailles comprises entre 20 et 100 nm environ ne permettent pas toujours de les considérer comme des surfaces planes.

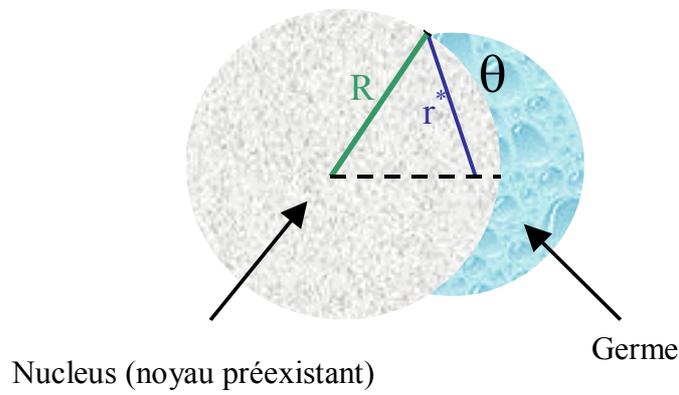


Figure (1-15) : Schéma illustrant le contact d'une gouttelette liquide sur un nucléus préexistant.

Les travaux de *Fletcher (1958)* permettent de recalculer un facteur correctif à la nucléation homogène, prenant en compte cette fois l'effet de la courbure (cf. figure (1-15)). Le principe est le même que celui développé au paragraphe précédent. Les considérations géométriques ne sont toutefois pas détaillées dans cette partie.

On obtient ainsi
$$\Delta G_{\text{HET}} = \Delta G_{\text{HOM}} f(m, x) \quad (1-99)$$

avec $x = \frac{R}{r^*}$ où R est le rayon du noyau préexistant et r^* le rayon du cluster critique.

$f(m, x)$ est donné par

$$f(m, x) = 1 + \left(\frac{1 - mx}{g} \right)^3 + x^3 \left[2 - 3 \left(\frac{x - m}{g} \right) + \left(\frac{x - m}{g} \right)^3 \right] + 3mx^2 \left(\frac{x - m}{g} - 1 \right) \quad (1-100)$$

$$\text{avec } g = (1 + x^2 - 2mx)^{1/2} \quad (1-101)$$

▪ Le taux de nucléation

Celui-ci peut être calculé d'une manière proche de celle employée pour le cas de la nucléation homogène de la glace. On peut le calculer d'après la formule suivante (*Pruppacher et Klett, 1978* par exemple)

$$J = \frac{kTN_S}{h} \exp\left(-\frac{\Delta F_{ACT} - \Delta F_g}{kT}\right) \quad (1-102)$$

où ΔF_{ACT} est l'énergie d'activation déjà décrite, et N_S la concentration de noyaux présents et susceptibles d'activer le phénomène de nucléation.

5. Nucléation induite par collisions

5.1. Une alternative à la théorie conventionnelle

La formation de particules via la théorie de la nucléation conventionnelle, implique l'existence d'un courant de clusters, franchissant la barrière de nucléation. Cette dernière ne permet qu'aux embryos ayant atteint une certaine taille de former une nouvelle particule. Ces nuclei, encore appelés clusters critiques sont supposés

- apparaître instantanément
- obéir à une distribution d'équilibre de Boltzmann
- satisfaire à l'approximation capillaire (§ 2.) malgré leur taille réduite.

De nombreuses études semblent pourtant indiquer que la théorie de la nucléation classique est inadaptée aux conditions atmosphériques (*Mirabel et Clavelin, 1978 ; Raes et al 1992...*)

- le taux de nucléation serait extrêmement sensible aux paramètres thermodynamiques employés (notamment pour le système $H_2SO_4-H_2O$)
- elle est parfois dépendante de l'utilisation de facteurs correctifs dits "coefficient tuners" ajustant les taux de nucléation pour éviter les aberrations.

Les problèmes soulevés précédemment incitent donc à envisager une autre approche de la formation de particules, ne reposant pas sur l'existence d'une barrière d'énergie liée à la formation d'un embryo critique. L'alternative est en effet de considérer la nucléation comme le résultat d'interactions entre précurseurs dont les collisions successives avec des monomères ou d'autres clusters conduisent à la création d'une particule (*Yu et Turco, 2001*).

5.2. La nature des précurseurs considérés

Le mécanisme précédemment décrit ne peut cependant être qualifié de purement cinétique. En effet, dans le système binaire qui nous intéresse, la forte énergie de liaison entre H_2O et H_2SO_4 laisse supposer la présence d'hydrates, particulièrement lorsque l'eau est en excès par rapport à l'acide sulfurique (*Heist et Reiss, 1974*). La vapeur n'étant pas exclusivement composée de monomères, les hydrates sont donc susceptibles de contribuer également à la formation d'une particule par coagulation. Ils initient en quelque sorte la nucléation.

L'utilisation d'hydrates en tant que précurseurs de particules, impose d'en connaître la distribution, donnée par exemple, par l'équation (1-67). On remarque ainsi que l'utilisation du modèle cinétique fait malgré tout intervenir des considérations thermodynamiques, appliquées aux embryos. Toutefois, la notion de cluster critique et de "chemin" de nucléation privilégié disparaissent, faisant place à un mécanisme cinétiquement limité et physiquement plus réaliste. Le développement analytique de la méthode est effectué au chapitre suivant, puisque la coagulation est un mécanisme de formation et de croissance de particules également.

5.3. Un modèle cinétique plutôt que la nucléation classique

La théorie de la nucléation classique, développée au début du siècle dernier et constamment modifiée, corrigée, a récemment fait l'objet de critiques relativement vives (cf. Chapitre 1, paragraphe 5). En particulier, le calcul d'une vitesse de nucléation suppose l'existence d'un état permanent, atteint instantanément. Pourtant, il existe un décalage temporel entre le moment où les conditions thermodynamiques permettent la formation de particules et le moment où elles sont effectivement formées. Il s'agit du "time lag". Lors d'une expérience de laboratoire (chambre de condensation par exemple) où les paramètres thermodynamiques importants (P, T, RH) sont finement contrôlés et varient peu, ce décalage importe assez peu. En revanche, dans le cadre de l'étude d'un panache d'avion, variant très rapidement en température, ce décalage temporel va correspondre également à un décalage des propriétés du panache.

La figure (1-16) illustre les décalages pouvant exister suivant que l'on suppose un état permanent ou pas. Les symboles représentent la valeur de la vitesse de nucléation pour des conditions thermodynamiques correspondant à 0.03 s après l'éjection des gaz, pour deux taux de conversion de soufre différents. Dans ce cas, la vitesse de nucléation classique est instantanément atteinte. En traits pleins est représentée l'évolution de la vitesse de nucléation avec le temps lorsque l'on ne suppose pas un état permanent. On peut remarquer que le temps nécessaire à atteindre la vitesse de nucléation définie pour $t=0.03$ s est jusqu'à trois fois plus important (0.09 s) que l'âge du panache. Par conséquent, comme suggéré il y a quelques années (*Taleb et al., 1997*) la nucléation dans le panache est probablement de type instationnaire et considérer un état permanent n'est probablement pas adapté.

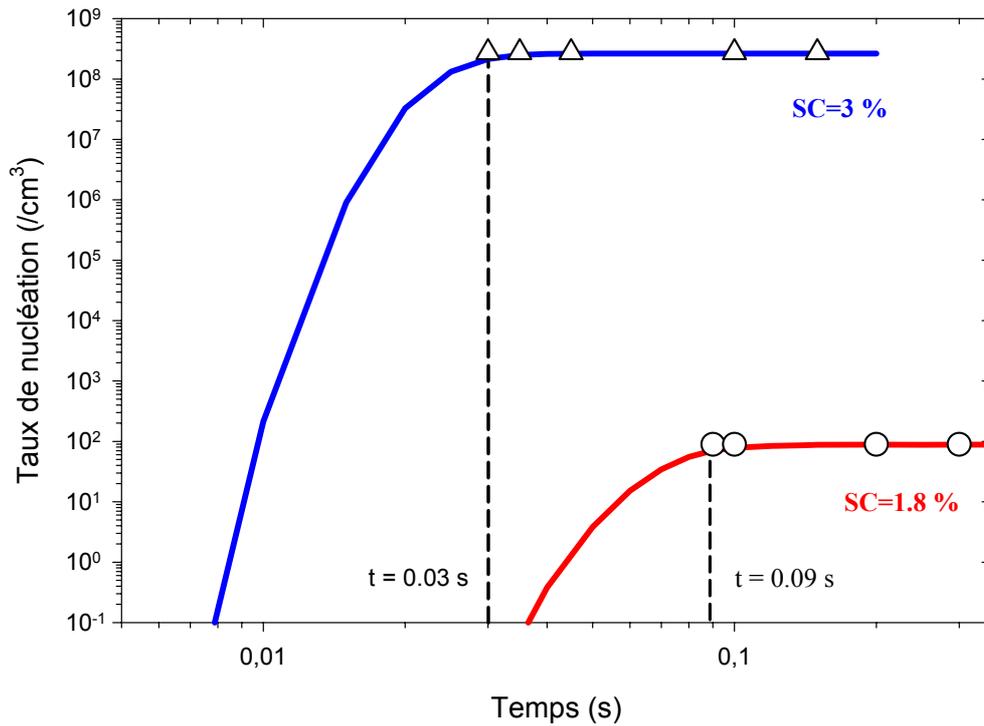


Figure (1-16) : Comparaison entre les taux de nucléation calculés en supposant un état permanent à $t=0.03$ s (en symboles) ou pas (traits pleins). Deux taux de conversion de soufre ont été utilisés. Vol de type ATTAS. $T_{EXIT}=620$ K. $FSC=2700$ ppm. $P_{AMB}=0.3$ atm. Calculs d'après Shugard et al., 1974.

Compte tenu des nombreuses critiques, de la sensibilité des résultats aux données thermodynamiques et vu le caractère particulier du panache engendrant des états transitoires en terme de nucléation, une approche plutôt cinétique a donc été préférée.

Bibliographie

- Fletcher N.H.**, 1958, "Size effect in heterogeneous nucleation", *J. Chem. Phys.*, Vol. 29, pp. 572-576.
- Giauque W.F., Hornung E.W. Kunzler, J.E., Rubin T.R.**, 1960, "The thermodynamic properties of aqueous sulfuric acid solutions and hydrates from 15 to 300° K", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 82, pp. 62-70.
- Heist R.H, Reiss H.**, 1974, "Hydrates in supersaturated binary sulfuric acid-water vapor", *J. Chem. Phys.*, Vol. 61, pp. 573-581.
- Hidy G.M., Katz J.L., Mirabel P.**, 1978, "Sulfate aerosol formation and growth in the stratosphere", *Atmos. Environ.*, Vol. 12, pp. 887-892.
- Jaeger-Voirol A., Mirabel P., Reiss H.**, 1987, "Hydrates in supersaturated binary sulfuric acid-water vapor: a reexamination", *J. Chem. Phys.*, Vol. 87, pp. 4849-4852.
- Jaeger-Voirol A., Mirabel P.**, 1988, "Nucleation rate in a binary mixture of sulfuric acid and water vapor", *J. Phys. Chem.*, Vol. 92, pp. 3518-3521.
- Junge C.E., Chagnon C.W., Manson J.E.**, 1961, "Stratospheric aerosols", *J. of Met.*, Vol. 18, pp. 81-108.
- Mirabel Ph., Katz J.L.**, 1974, "Binary homogeneous nucleation as a mechanism for the formation of aerosols", *J. Chem. Phys.*, Vol. 60(3), pp. 1138-1144.
- Mirabel Ph., Clavelin J.L.**, 1978, "Experimental study of nucleation in binary mixtures: the nitric acid-water and sulfuric acid-water systems", *J. Chem. Phys.*, 68, pp. 5020.
- Pruppacher H.R., Klett J.D.**, 1978, *Microphysics of clouds and precipitation*, Ed. D.Reidel, London.
- Raes F., Saltelli A., Van Dingenen R.**, 1992, "Modelling formation and growth of H₂SO₄-H₂O aerosols: Uncertainty analysis and experimental evaluation", *J.Aerosol Sci.*, Vol. 23, No. 7, pp. 759-771.
- Reiss H.**, 1950, "The kinetics of phase transitions in binary systems", *J. Chem. Phys.*, 18, pp. 840-848.
- Seinfeld J.H., Pandis S.N.**, 1998, *Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change*, Eds John Wiley & Sons, New York.
- Shugard W.J., Heist R.H., Reiss H.**, 1974, "Theory of vapor phase nucleation in binary mixtures of water and sulfuric acid", *J. Chem. Phys.*, Vol. 61, pp. 5298-5305.
- Stockwell W.R., Calvert J.G.**, 1983, "The mechanism of the HO-SO₂ reaction", *Atmos. Environ.*, Vol. 17, pp. 2231-2235.
- Tremmel H.G., Schumann U.**, 1999, "Model simulations of fuel sulfur conversion efficiencies in an aircraft engine: Dependence on reaction rate constants and initial species mixing ratios", *Aerosp. Sci. Technol.*, Vol. 3, pp. 417-430.
- Turnbull D., Fisher J.C.**, 1949, *J. Chem. Phys.*, Vol. 17, p. 71.

Wilemski G., Wyslouzil B.E., 1995, "Binary nucleation kinetics. I. Self-consistent size distribution", *J.Chem.Phys.*, Vol. 103, pp. 1127-1136.

Yu F., Turco R.P., 2001, "From molecular clusters to nanoparticles: role of ambient ionization in tropospheric aerosol formation", *J. Geophys. Res.*, Vol. 106, pp. 4797-4814.

Chapitre 2 : Evolution des particules : processus de croissance

1. Introduction

Les particules ou les clusters en suspension dans un fluide subissent en permanence un bombardement des molécules de leur environnement. Chaque choc modifiant la trajectoire des éléments impliqués, les clusters exhibent une agitation aléatoire encore nommée *agitation Brownienne*. Les collisions entre clusters, résultant de la présence de ce mouvement constituent le phénomène de coagulation Brownienne. Cette dernière, ainsi que la condensation (phénomène de collision entre clusters et monomères) sont les deux processus majeurs de croissance d'aérosols, associés à un transport de masse. Ils modifient notamment la composition des particules entrant en collision (si initialement elles ont des compositions différentes) ainsi que leur distribution en taille.

▪ Les différents régimes de transport

Le transport de matière sur des particules dépend de la manière dont le fluide est "vu" par ces dernières. Le rapport du libre parcours moyen λ (distance moyenne que parcourt une molécule entre deux collisions) et du rayon R_p de la particule étudiée permet de définir différents régimes de transport. Ce rapport est connu comme étant le nombre de Knudsen K_n

$$K_n = \frac{\lambda}{R_p} \quad (2-1)$$

Les régimes associés à ce nombre sans dimension sont :

- le régime continu ($K_n \rightarrow 0$) pour lequel le fluide est vu par la particule comme un milieu continu
- le régime de transition ($K_n \sim 1$), les dimensions de la particule et du libre parcours moyen des molécules environnantes étant de même ordre de grandeur (ou sont relativement proches)
- le régime moléculaire ($K_n \rightarrow \infty$) où le fluide est vu comme un milieu discontinu, discret

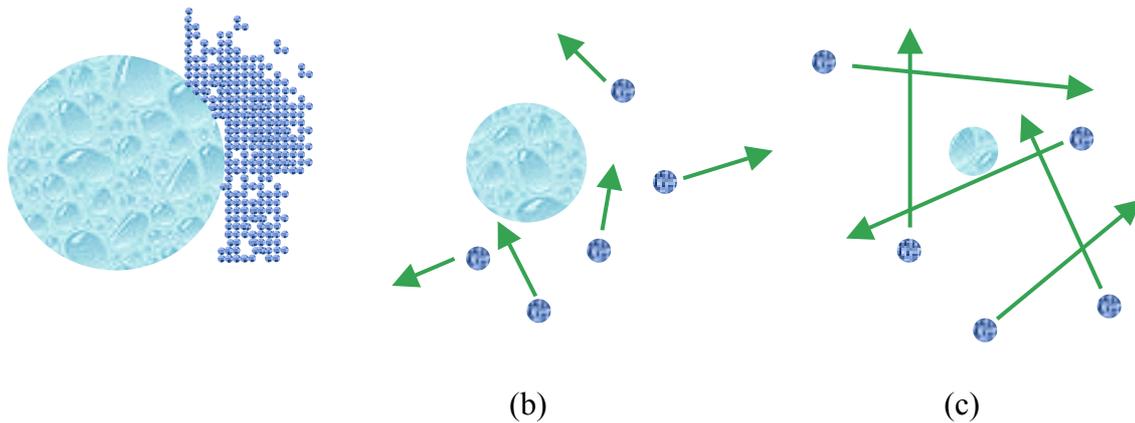


Figure (2-1) : Représentation schématique des différentes manières dont la particule "voit" le fluide. (a) Régime continu (b) Régime de transition (c) Régime moléculaire. Les flèches représentent le libre parcours moyen.

Les différents régimes définis, nous pouvons aborder le cœur du problème. Ce chapitre est donc consacré à la caractérisation des deux principaux phénomènes de croissance, adaptés à notre étude. Examinons dans un premier temps le cas de la condensation.

2. La condensation

Considérons un système simple constitué d'une particule entièrement composée d'une espèce A sous forme liquide dans une atmosphère contenant elle-même des molécules de A en phase vapeur. Etudions à partir de ces conditions, le cas idéal du transfert de matière entre une particule et son environnement, ce qui revient à examiner le transfert de molécules entre les deux phases présentes.

2.1. En régime continu

2.1.1. Le flux de Maxwell

Dans l'atmosphère, il est possible de caractériser la diffusion de molécules de l'espèce A présentes dans l'air sur une particule de rayon R_p par l'équation suivante (loi de Fick)

$$\frac{\partial N_A(r,t)}{\partial t} = D_g \left(\frac{\partial^2 N_A(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial N_A(r,t)}{\partial r} \right) \quad (2-2)$$

où D_g est le coefficient de diffusion de l'espèce considérée dans l'air et où $N_A(r,t)$ représente sa concentration avec r la distance radiale considérée depuis le centre de la particule.

En régime continu, l'expression du coefficient de diffusion est donné par la relation de Stokes-Einstein :

$$D_g = \frac{kT}{6\pi\mu R_p} \quad (2-3)$$

où μ est la viscosité dynamique du fluide.

Soit $N_{A,\infty}$ la concentration de A dans l'atmosphère et $N_{A,S}$ sa concentration en phase gazeuse à la surface de la particule. On peut alors écrire une série de conditions aux limites.

$$N_A(r,0) = N_{A,\infty} \quad (2-4)$$

$$N_A(\infty, t) = N_{A,\infty} \quad (2-5)$$

$$N_A(R_p, t) = N_{A,S} \quad (2-6)$$

qui signifient respectivement que:

- Initialement, au temps $t=t_0$, la concentration de A dans la particule est la même que celle dans l'atmosphère
- à une distance radiale r de la particule tendant vers l'infini, la concentration de A est celle que l'on trouve dans l'atmosphère
- la concentration à la surface de la particule (à une distance radiale $r=R_p$) est $N_{A,S}$.

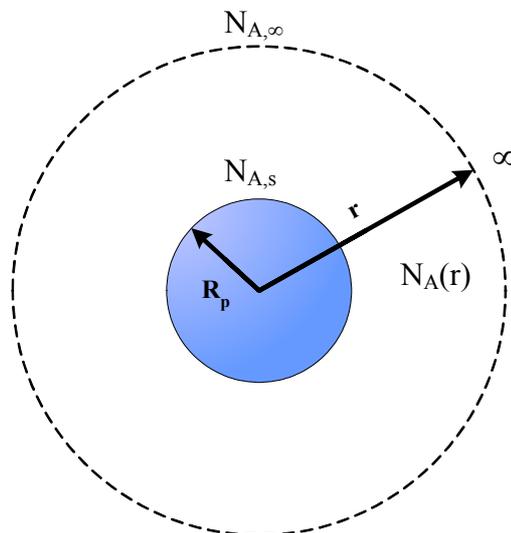


Figure (2-2) : Schéma du système simple considéré afin d'étudier la diffusion atmosphérique d'une espèce A vers une particule composée exclusivement de A.

La solution de l'équation (2-2) compte tenu des conditions établies précédemment (Eqs (2-4) ; (2-6)) s'écrit pour t relativement grand (dans l'état stationnaire)

$$N_A(r) = N_{A,\infty} - \frac{R_p}{r} (N_{A,\infty} - N_{A,S}) \quad (2-7)$$

Le flux moléculaire surfacique de l'espèce A à une distance radiale r, noté $\tilde{J}_{A,r}$, est lui aussi donné par la loi de Fick, qui dans les conditions atmosphériques (forte dilution notamment) s'écrit

$$\tilde{J}_{A,r} = -D_g \frac{\partial N_A}{\partial r} \quad (2-8)$$

Le flux total moléculaire par particule (supposée sphérique) s'écrit ainsi

$$J_A = -4\pi R_p^2 D_g \left. \frac{\partial N_A}{\partial r} \right|_{r=R_p} \quad (2-9)$$

Finalement en dérivant l'équation (2-7) par rapport à r en R_p et en introduisant le résultat dans l'équation (2-9), il vient

$$J_A = 4\pi R_p D_g (N_{A,\infty} - N_{A,S}) \quad (2-10)$$

encore défini comme étant le flux de Maxwell. En considérant que la concentration de A à la surface de la particule est égale à la concentration d'équilibre N_A^0 (en tenant compte notamment de l'effet Kelvin), et que $N_A = N_{A,\infty}$ le flux de molécules vers la particule se réécrit

$$J_A = 4\pi R_p D_g (N_A - N_A^0) \quad (2-11)$$

Notons que le flux de molécules d'une espèce A incorporées sur une particule est l'opposé du flux de molécules ainsi perdues par l'atmosphère.

2.1.2. Bilan du transport de matière par particule

En présence d'une population monodispersée de particules, de concentration totale N_t et de rayon R_p , la variation de concentration de A en phase gazeuse, due au transport de matière sur l'ensemble des particules s'écrit

$$\frac{dN_A}{dt} = -4\pi R_p D_g N_t (N_A - N_A^0) \quad (2-12)$$

obtenue d'après (2-11) et qui se réarrange en

$$\frac{d(N_A - N_A^0)}{dt} = -4\pi R_p D_g N_t (N_A - N_A^0) \quad (2-13)$$

En intégrant (2-13) entre t_1 et t_2 il vient

$$\frac{N_A(t_2) - N_A^0}{N_A(t_1) - N_A^0} = \exp(-4\pi R_p D_g N_t \Delta t) \quad (2-14)$$

avec $\Delta t = t_2 - t_1$ d'où

$$N_A(t_2) - N_A(t_1) = (N_A(t_1) - N_A^0) \cdot (\exp(-4\pi R_p D_g N_t \Delta t) - 1) \quad (2-15)$$

Par conséquent on peut écrire que, pour une particule, pendant un laps de temps Δt , la variation de concentration d'une espèce A incorporée dans la particule par condensation (ou évaporation) est donnée par

$$\Delta N_A = \frac{(P_A(t_1) - P_A^0)}{kTN_t} [1 - \exp(-4\pi R_p D_g N_t \Delta t)] \quad (2-16)$$

où P_A^0 est la pression de vapeur saturante de l'espèce A par rapport à une particule de rayon R_p et $P_A(t_1)$ la pression de A en phase gazeuse considérée au temps t_1 . L'équation (2-16) effectue en fait le bilan entre l'acquisition (que l'on désigne souvent par le terme "condensation") et la perte de molécules ("évaporation"). Deux modes apparaissent :

- $P_A(t_1) < P_A^0$: le bilan est négatif du point de vue de la particule. La concentration de A diminue, entraînant une évaporation de la particule
- $P_A(t_1) > P_A^0$: le bilan est positif, la particule peut croître par accumulation de molécules de A

Le cas d'une population monodispersée de particules traité dans ce paragraphe est tout à fait adapté à la structure du modèle utilisée. En effet, les particules de caractéristiques identiques (composition, taille) sont réparties en classes dans des cellules appelées "size-bin" (cf. le chapitre suivant). Chaque bin correspond en quelque sorte à une population monodispersée de particules de composition identique. Par conséquent, l'équation de transfert de matière (2-16) est parfaitement applicable successivement à chaque classe de particule.

2.2. En régime de transition

Quand la taille de la particule et le libre parcours moyen sont comparables, l'équation de Maxwell (2-10) établie dans le cadre du régime continu n'est plus valable.

On utilise alors la forme de *Fuchs (1964)* suivante très proche de (2-10) et qui en diffère d'un facteur correctif β_f . Par conséquent, en conservant le système d'étude ainsi que les notations adoptées précédemment, il vient

$$N_A(r) = N_{A,\infty} - \frac{R_p}{r} (N_{A,\infty} - N_{A,S}) \beta_F \quad (2-17)$$

L'équation (2-12) précédemment établie pour le cas du régime continu devient donc

$$\frac{dN_A}{dt} = -4\pi R_p D_g (N_A - N_A^0) \times f(K_n, \alpha) \quad (2-18)$$

où $f(K_n, \alpha)$ est un développement du facteur correctif β_f et où α est le coefficient d'accommodation (précédemment choisi égal à un) qui définit le rapport entre les molécules effectivement incorporées dans la particule et le nombre total de collisions. α définit en quelque sorte une "aptitude" de la particule à conserver les molécules avec lesquelles elle entre en contact (α est défini en anglais par le terme "sticking coefficient" soit littéralement "coefficient de collage").

Le coefficient de diffusion est également corrigé par rapport au régime continu puisqu'il peut être exprimé de la manière suivante (facteur de Cunningham, voir par exemple *Jacobson et al., 1994*)

$$D_i = \frac{kT}{6\pi\mu R_p} \left[1 + K_n \left(A + B \exp\left(-\frac{C}{K_n}\right) \right) \right] \quad (2-19)$$

avec $A=1.249$, $B=0.42$ et $C=0.87$ (*Millikan, 1923*).

Cette dernière équation permet notamment de définir le coefficient de diffusion dans les trois régimes considérés.

Plusieurs études ont enfin été réalisées par *Fuchs (1964)*, *Fuchs et Sutugin (1971)*, *Loyalka (1983)* et d'autres afin de calculer le terme correctif $f(K_n, \alpha)$. Dans l'ensemble des calculs de condensation que nous avons menés, il a été défini par

$$f(K_n, \alpha) = \frac{1 + K_n}{1 + 1.333(1 + K_n)K_n/\alpha} \quad (2-20)$$

qui est proche de celui donné par *Loyalka (1983)*.

2.3. En régime moléculaire

En régime moléculaire, le flux molaire vers une particule de rayon R_p est donné par

$$J = \pi R_p^2 \bar{c}_A \alpha (N_\infty - N_S) \quad (2-21)$$

où \bar{c}_A la vitesse moléculaire moyenne est donnée par

$$\bar{c}_A = \left(\frac{8kT}{\pi m_A} \right)^{1/2} \quad (2-22)$$

où m_A est la masse moléculaire de l'espèce A considérée.

Ainsi, l'équation (2-10) établie pour le cas du régime continu se réécrit

$$\frac{dN_A}{dt} = -4\pi R_p D_g (N_A - N_{eq}) \times \frac{\bar{c}_A}{4D_g} R_p \quad (2-23)$$

D'un certain point de vue, la condensation n'est qu'un cas particulier de la coagulation, lorsque les clusters entrant en collision (avec une particule ou un autre cluster) sont des monomères. Poursuivons donc notre étude de la croissance par la coagulation.

3. La coagulation

La coagulation traitée dans cette partie fait référence aux chocs que subissent les particules du fait de leur mouvement Brownien. La coagulation provoquée par les phénomènes de turbulence ou par sédimentation n'est pas évoquée ici. En l'absence de traînée de condensation, les particules présentes dans les panaches d'avions ont en effet une taille typique inférieure au micron¹. Or, la coagulation Brownienne domine la coagulation générée par turbulence ou gravitation jusqu'à des tailles proches du micron², ce qui justifie donc que l'on ne s'intéresse qu'aux effets de l'agitation Brownienne.

Comme pour le processus de condensation, on distingue trois régimes, le régime continu, moléculaire et enfin le régime de transition. Commençons donc par le régime continu, en traitant en première approche d'un cas simple.

3.1. Cas du régime continu

Intéressons nous à la coagulation entre deux particules supposées sphériques, de rayon R_p , dont l'une est fixe, son centre définissant l'origine du système. On peut poser, comme condition de contact entre ces particules que la distance entre leurs centres respectifs est égale à $2R_p$. Mathématiquement, cela revient à considérer une collision entre une particule de rayon $2R_p$ et un point matériel. En traitant la coagulation comme un phénomène de diffusion, et en supposant que le coefficient d'accommodation est égal à 1, l'équation (2-2) est encore applicable pour décrire la population de particules entourant la particule fixe. Ainsi,

$$\frac{dN(r, t)}{dt} = D \left(\frac{\partial^2 N(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial N(r, t)}{\partial r} \right) \quad (2-24)$$

¹ Les particules volatiles et les suies ont respectivement des dimensions de l'ordre de 10 nm et 100 nm.

² Voir par exemple la figure 12-5 p.379 de *Pruppacher et Klett (1978)*

avec r la distance entre les particules et l'origine, N la concentration, D le coefficient de diffusion Brownienne des particules. On pose également les conditions aux limites suivantes, par analogie avec (2-4), (2-5) et (2-6)

$$N(r,0) = N_0 \quad (2-25)$$

$$N(\infty, t) = N_0 \quad (2-26)$$

$$N(2R_p, t) = 0 \quad (2-27)$$

qui signifient respectivement que

- la population de particules est initialement répartie de manière homogène
- les particules situées à une distance radiale infinie de la particule fixe ne sont pas perturbées
- une particule adhère à la particule fixe à chaque collision (efficacité de collision maximale).

La solution de l'équation (2-24) combinée aux conditions aux limites posées en (2-25), (2-26) et (2-27) est

$$N(r, t) = N_0 \left[1 - \frac{2R_p}{r} \operatorname{erf} \left(\frac{r - 2R_p}{2(Dt)^{1/2}} \right) \right] \quad (2-28)$$

Pour rappel, erf est la fonction d'erreur définie par

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-\eta^2) d\eta \quad (2-29)$$

Le flux par unité de surface de particules entrant en contact avec la sphère absorbante de rayon $2R_p$ est donné par

$$J = D \left. \frac{\partial N}{\partial r} \right|_{r=2R_p} \quad (2-30)$$

et en utilisant l'aire de la sphère absorbante

$$\Omega = 4\pi(2R_p)^2 \quad (2-31)$$

il vient alors en utilisant (2-28) et (2-30) la concentration de particules entrant en collision avec la particule fixe par unité de temps, soit

$$J_{\text{col}} = 8\pi R_p D N_0 \left(1 + \frac{2R_p}{(\pi D t)^{1/2}} \right) \quad (2-32)$$

On remarque que lorsque $t \gg \frac{4R_p^2}{\pi D}$ le flux de collisions est donné par

$$J_{\text{col}} = 8\pi R_p D N_0 \quad (2-33)$$

Examinons à présent le cas plus réel où une particule de rayon R_{p2} entre en collision avec une particule stationnaire de rayon R_{p1} . Le coefficient de diffusion D_{12} entre les deux particules dont le mouvement est supposé Brownien est alors égal à la somme des coefficients de diffusion des deux particules prises individuellement. Donc

$$D_{12} = D_1 + D_2 \quad (2-34)$$

Le taux de collision entre la particule 1 considérée comme fixe, et la particule 2 peut être calculé de la même manière que précédemment. Ainsi, par analogie avec (2-33), il vient

$$J_{\text{col}}^{12} = 4\pi(R_{p1} + R_{p2})D_{12}N_2 \quad (2-35)$$

J_{col}^{12} étant la fréquence de collision des particules de type 2 (de concentration N_2) sur une particule stationnaire de type 1. En supposant que la concentration de particules 1 est N_1 , le nombre de collisions par seconde et par unité de volume de particules 2 sur 1 se réécrit

$$J_{\text{col}}^{12} = 4\pi(R_{p1} + R_{p2})D_{12}N_2N_1 \quad (2-36)$$

ou encore

$$J_{\text{col}}^{12} = K_{12}N_2N_1 \quad (2-37)$$

avec K_{12} le coefficient de coagulation, tel que

$$K_{12} = 4\pi(R_{p1} + R_{p2})D_{12} \quad (2-38)$$

qui s'écrit en utilisant (2-3)

$$K_{12} = \frac{2kT}{3\mu} (R_{p1} + R_{p2}) \left(\frac{1}{R_{p1}} + \frac{1}{R_{p2}} \right) \quad (2-39)$$

Lorsque les deux particules sont de taille identique, le coefficient de coagulation est donc constant quelque soit cette taille mais varie néanmoins en fonction de la température et de la viscosité de l'air.

3.2. Cas du régime de transition

3.2.1. La forme de Fuchs du coefficient de coagulation

Comme pour la condensation, le changement de régime nécessite l'introduction d'un facteur correctif lié à la nature de la diffusion au voisinage de la particule.

Ainsi, le coefficient de coagulation modifié par *Fuchs (1964)* s'écrit sous la même forme qu'en (2-38), à un facteur correctif près (voir également (2-17))

$$K_{12} = 4\pi(R_{p1} + R_{p2})(D_1 + D_2)\beta_F \quad (2-40)$$

Après développement du facteur correctif β_F , K_{12} s'exprime sous la forme

$$K_{12} = \frac{4\pi(R_{p1} + R_{p2})(D_1 + D_2)}{\frac{R_{p1} + R_{p2}}{R_{p1} + R_{p2} + (g_1^2 + g_2^2)^{1/2}} + \frac{4(D_1 + D_2)}{(R_{p1} + R_{p2})(\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2)^{1/2}} \cdot \left(\frac{1}{\alpha}\right)} \quad (2-41)$$

équation dans laquelle

$$g_i = \frac{1}{6R_{pi}\lambda_i} \left[(2R_{pi} + \lambda_i)^3 - (4R_{pi}^2 + \lambda_i^2)^{3/2} \right] - 2R_{pi} \quad (2-42)$$

le libre parcours moyen λ_i s'écrit

$$\lambda_i = \frac{8D_i}{\pi c_i} \quad (2-43)$$

et enfin la vitesse moyenne des molécules en phase gazeuse est donnée par

$$\bar{c}_i = \left(\frac{8kT}{\pi m_i} \right)^{1/2} \quad (2-44)$$

Pour rappel, α dans l'équation (2-41) désigne le coefficient d'accommodation (§ 2.2) dont la valeur est discutée quelques lignes plus loin.

3.2.2. Comportement aux limites du coefficient de coagulation

Les limites du régime de transition sont définies par une limite inférieure $Kn \rightarrow 0$ (vers le régime continu) et une limite supérieure $Kn \rightarrow \infty$ (vers le régime moléculaire). Etudions le comportement du coefficient K_{12} exprimé par (2-41) aux limites définies ci-dessus.

▪ **$K_n \rightarrow 0$ (vers le régime continu)**

Intéressons nous dans un premier temps à l'expression du coefficient de diffusion, à la limite inférieure. Ainsi,

$$\text{Lim}_{K_n \rightarrow 0} \{D_i\} = \text{Lim}_{K_n \rightarrow 0} \left\{ \frac{kT}{6\pi\mu R_p} \left[1 + K_n \left(A + B \exp\left(-\frac{C}{K_n}\right) \right) \right] \right\} = \frac{kT}{6\pi\mu R_p} \quad (2-45)$$

qui correspond à la valeur de D_i en régime continu, donnée par l'équation (2-3). De plus en utilisant l'équation (2-20), il vient

$$\text{Lim}_{K_n \rightarrow 0} \{\beta_F\} = 1 \quad (2-46)$$

Il est donc finalement possible de calculer la limite inférieure de K_{12} d'après (2-40). On obtient alors

$$\lim_{K_n \rightarrow 0} \{K_{12}\} = \frac{2kT}{3\mu} (R_{p1} + R_{p2}) \left(\frac{1}{R_{p1}} + \frac{1}{R_{p2}} \right)$$

qui n'est autre que le coefficient de coagulation en régime continu donné par l'équation (2-39). Examinons à présent le cas de la limite supérieure.

▪ **$K_n \rightarrow \infty$ (vers le régime moléculaire)**

En effectuant le calcul aux limites de (2-41), il est possible de retrouver le coefficient de coagulation sous une forme proche de celle du régime moléculaire. En effet,

$$\lim_{K_n \rightarrow \infty} \{K_{12}\} = \pi (R_{p1} + R_{p2})^2 (\bar{c}_1^{-2} + \bar{c}_2^{-2})^{1/2} \quad (2-47)$$

ce qui donne une expression de K_{12} cohérente avec l'équation (2-23) de condensation en régime moléculaire, qui n'est autre qu'un cas particulier de la coagulation. Finalement, les équations (2-20), (2-40) et (2-41) permettent de définir un coefficient de coagulation valable quelque soit le régime considéré, continu, moléculaire ou de transition.

3.2.3. Valeur du coefficient d'accommodation α

Le coefficient d'accommodation intervient notamment dans la forme de Fuchs du coefficient de coagulation (2-41). Soulignant le manque de données expérimentales applicable au cas particulier des panaches d'avion qui contiennent initialement des clusters de petite taille, *Yu (1998)* formula α en s'appuyant sur des résultats expérimentaux. Il définit ainsi la valeur de α par la valeur minimum entre α_0^A et 1 où α_0 est le coefficient d'accommodation entre 2 molécules d'acide non chargées (égal à 0.01) et A est donné par l'expression suivante :

$$A = \frac{\log\left(\frac{r_{\text{ref}}}{\sqrt{r_i r_j}}\right)}{\log\left(\frac{r_{\text{ref}}}{r_{\text{molecule}}}\right)} \quad (2-48)$$

équation pour laquelle r_{ref} est le rayon de référence (ici 10 nm), r_{molecule} le rayon d'une molécule d'acide sulfurique (0.277 nm) et r_i et r_j les rayons respectifs des molécules entrant en collision l'une avec l'autre.

Ainsi lors de collisions entre particules de même taille, le coefficient d'accommodation augmente en fonction de la taille des particules de manière monotone jusqu'à ce que ces dernières atteignent 10 nm. Au delà de cette taille, le coefficient d'accommodation demeure constant et égal à un. Il modifie le coefficient de coagulation des particules de manière significative, ce qu'illustre la figure (2-3) ci-dessous.

L'emploi d'un tel coefficient d'accommodation ralentit le processus de coagulation impliquant des petites particules ne portant pas de charge électrique. En revanche, il favorise globalement la croissance en présence de charges électriques. En effet, les plus petites particules neutres demeurant en grand nombre vu la faible efficacité des chocs, elles se rendent disponibles à d'éventuelles collisions avec des particules chargées, qui via les forces électrostatiques de Van der Waals que leur charge induit, favorisent la croissance.

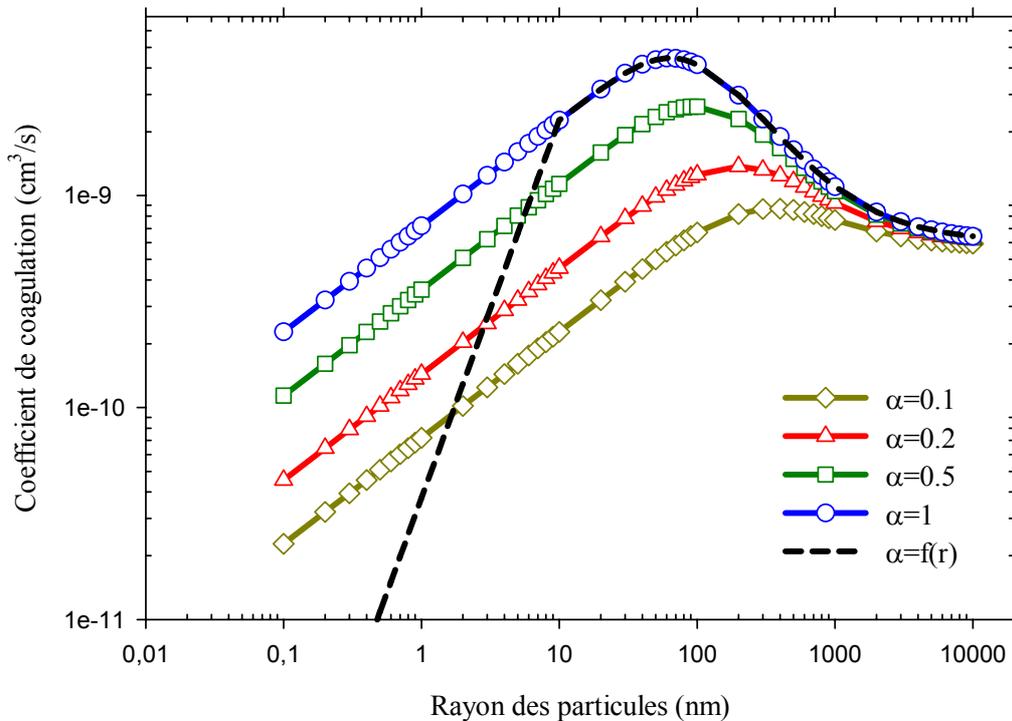


Figure (2-3) : Coefficient de coagulation de particules de taille identique, pour différentes valeurs du coefficient d'accommodation.

La figure (2-3) met donc en évidence une différence extrêmement importante suivant que l'on considère un coefficient d'accommodation fixé à 1 ou un coefficient variable dont la valeur est calculée d'après les travaux de *Yu (1998)*.

Pour des particules ayant un rayon d'environ 2 nm, la différence est d'un ordre de grandeur, ce qui n'est pas négligeable, d'autant que les clusters de taille réduites donc particulièrement touchés par de telles variations sont des précurseurs indispensables à la formation des particules.

Examinons à présent l'importance des interactions entre les particules portant des charges, ce dont il a déjà été brièvement question précédemment.

3.3. Coagulation entre particules électriquement chargées

Comme deux aimants, les charges électriques portées par les particules engendrent des phénomènes d'attraction et de répulsion, suivant leurs signes respectifs. Si les vitesses de coagulation entre particules identiquement chargées sont lentes (cf. figure (2-4)), en revanche, la coagulation entre particules portant des charges de signes opposés est favorisée par les forces électrostatiques s'exerçant entre les particules. Etudions dans quelle mesure l'efficacité de la coagulation est modifiée en présence de forces électrostatiques.

3.3.1. L'attachement

Le terme "attachement" désigne la coagulation entre deux particules, dont l'une n'est pas électriquement chargée et dont l'autre contient au moins une charge positive ou négative. La présence de cette charge favorise le phénomène de collisions d'un facteur β que l'on détermine ci-dessous.

▪ Calcul du facteur d'accroissement de la coagulation

Supposons l'existence d'une force F dérivant d'un potentiel ϕ entre deux particules désignées par les indices respectifs 1 et 2. Cette force s'exprime alors de la manière suivante

$$\vec{F}_{12} = -\vec{\nabla}\phi \quad (2-49)$$

Si l'on suppose à présent que le potentiel ne dépende que de r , la distance entre les centres respectifs des particules, on peut montrer (par exemple *Seinfeld et Pandis, 1998*) que le flux de collisions défini par l'équation (2-37) s'écrit en présence de F

$$J_{12} = \frac{1}{W} K_{12} N_1 N_2 \quad (2-50)$$

où W est le terme prenant en compte l'effet des forces inter particules, donné par

$$W = (R_{p1} + R_{p2}) \int_{R_{p1}+R_{p2}}^{\infty} \frac{1}{r^2} \exp\left(\frac{\phi(r)}{kT}\right) dr \quad (2-51)$$

Le facteur d'amélioration de la coagulation β est donc égal à $1/W$. Le potentiel ϕ correspondant à la force centripète appliquée aux particules, induite par la présence de charges électriques peut être exprimé sous la forme suivante (*Fuchs, 1964*)

$$\phi\left(\frac{R_{p1} + R_{p2}}{x}\right) = \frac{1}{R_{p1} + R_{p2}} \left[q_1 q_2 \left(x + \frac{15}{448} x^7 + \dots \right) - (q_1^2 + q_2^2) \left(\frac{1}{16} x^4 + \frac{1}{64} x^6 + \dots \right) \right] \quad (2-52)$$

où l'on a effectué le changement de variable

$$x = \frac{R_{p1} + R_{p2}}{r} \quad (2-53)$$

et où q_1 et q_2 sont les charges respectives portées par les particules. Etudions donc le cas de la coagulation entre une particule neutre et une particule ne possédant qu'une seule charge. Ainsi, $q_1=0$ et $|q_2|=e$, e étant la charge élémentaire. L'équation (2-53) se simplifie encore lorsque l'on admet que la distance r est supérieure à la somme des rayons respectifs, soit $x \ll 1$. L'équation (2-52) se réduit ainsi en

$$\phi\left(\frac{R_{p1} + R_{p2}}{x}\right) = -\frac{e^2}{R_{p1} + R_{p2}} \left(\frac{x^4}{16}\right) \quad (2-54)$$

En combinant (2-51), (2-52) et (2-54), le facteur de coagulation devient

$$\beta = \left[(R_{p1} + R_{p2}) \int_1^{\infty} \frac{x^2}{R_{p1} + R_{p2}} \exp\left(\frac{\phi\left(\frac{R_{p1} + R_{p2}}{x}\right)}{kT}\right) \left(-\frac{dx}{x^2}\right) \right]^{-1} \quad (2-55)$$

qui se réarrange, en tenant compte de (2-54), en

$$\beta = \left[\int_0^1 \exp\left(\frac{-\frac{e^2}{R_{p1} + R_{p2}} \left(\frac{x^4}{16}\right)}{kT}\right) dx \right]^{-1} \quad (2-56)$$

On effectue ensuite le changement de variable suivant

$$\tau = \frac{e^2}{(R_{p1} + R_{p2})kT} \quad (2-57)$$

permettant finalement d'obtenir

$$\beta = \left[\int_0^1 \exp\left(-\left(\frac{x\tau^{1/4}}{2}\right)^4\right) dx \right]^{-1} \quad (2-58)$$

Enfin en posant $y = \frac{x\tau^{1/4}}{2}$, on obtient

$$\beta = \frac{a}{\int_0^a \exp(-y^4) dy} \quad (2-59)$$

avec $a=0.5 \tau^{1/4}$ et $y=ax$.

L'équation (2-59) est donc l'expression du coefficient d'accroissement de la coagulation en présence de charges, lorsque l'on considère des collisions entre des particules neutres (électriquement non chargées) et des particules chargées. Le coefficient de coagulation précédemment défini par K_{12} devient ainsi en tenant compte des forces de coulomb

$$K_{12}^C = K_{12} \cdot \beta \quad (2-60)$$

La figure (2-4) illustre un peu plus loin l'effet engendré par la présence de charges électriques sur la coagulation, dont le coefficient peut augmenter parfois de plus d'un ordre de grandeur comparativement au cas où les particules sont exclusivement neutres.

3.3.2. Coagulation entre particules chargées

Considérons à présent le cas de deux particules portant respectivement q_1 et q_2 charges, entrant en collision. L'énergie potentielle d'interaction entre les deux particules séparées d'une distance r est donnée par

$$\psi(r) = \frac{q_1 q_2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \quad (2-61)$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide et ϵ la constante diélectrique du milieu. Si l'on introduit (2-61) dans l'équation (2-51), il vient

$$W = (R_{p1} + R_{p2}) \int_{R_{p1}+R_{p2}}^{\infty} \frac{1}{r^2} \exp\left(\frac{q_1 q_2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon kT} \frac{1}{r}\right) dr \quad (2-62)$$

ce qui conduit après une intégration simple à

$$W = \frac{\exp(v) - 1}{v} \quad (2-63)$$

avec
$$v = \frac{q_1 q_2 e^2}{(R_{p1} + R_{p2}) 4\pi\epsilon_0 \epsilon kT} \quad (2-64)$$

Finalement, le coefficient de coagulation entre deux particules chargées s'écrit

$$K_{12}^{CC} = \frac{K_{12}}{W} \quad (2-65)$$

La présence de charges électriques sur les particules modifie l'expression de leur coefficient de coagulation. La figure (2-4) permet d'apprécier les modifications engendrées par les forces électrostatiques.

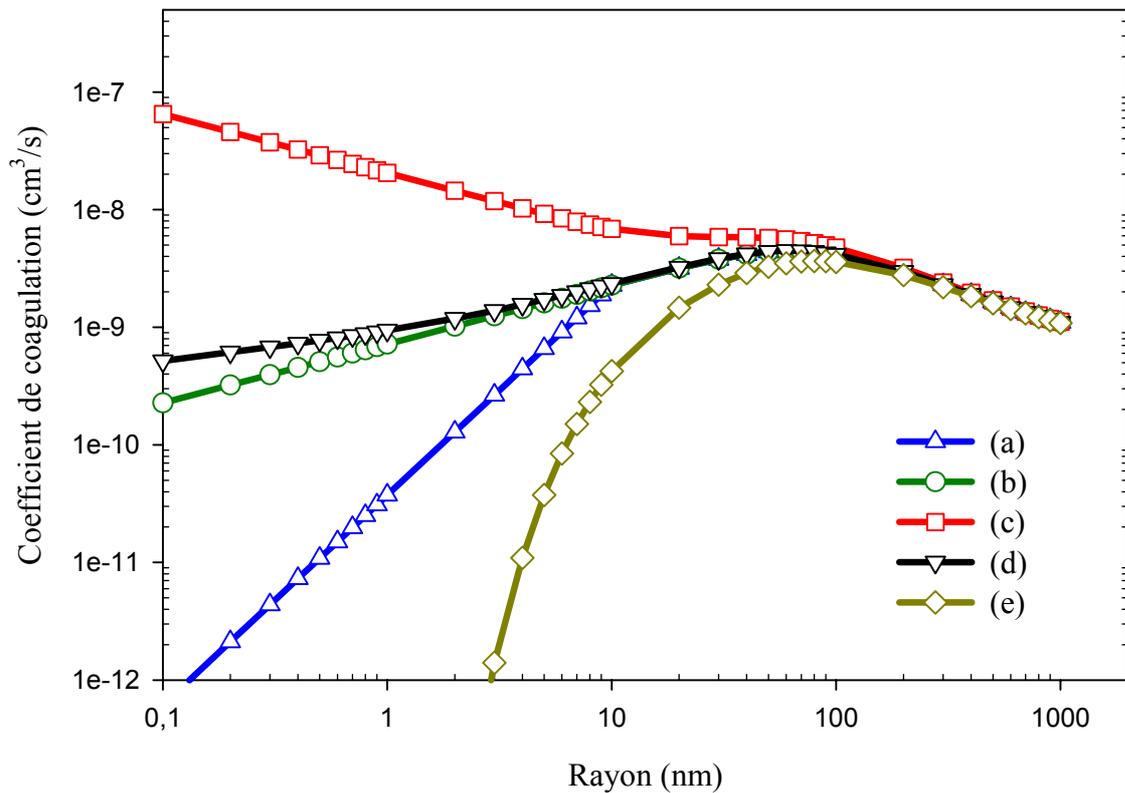


Figure (2-4) : Coefficients de coagulation entre deux particules de même taille pour les cas suivants : (a) les deux particules sont neutres et $\alpha = f(r)$, (b) idem que (a) mais avec $\alpha = 1$, (c) les particules possèdent chacune une charge électrique de signe opposé, (d) une seule particule est chargée sur les deux et enfin (e), les particules possèdent chacune une charge identique.

Les courbes (c) et (e) illustrent très bien les phénomènes d'attraction/répulsion entre deux éléments possédant respectivement des charges de signes opposés ou identiques.

3.4. Les équations de coagulation

Au cours des paragraphes précédents, le phénomène de coagulation a été mis en équation uniquement pour le cas d'une population composée au maximum de deux types de particules, définies par leurs tailles respectives R_{p1} et R_{p2} (équation (2-36)). Dans le cas plus réaliste d'une population polydispersée de particules classées suivant leur taille, prendre en compte toutes les collisions potentielles devient indispensable. La discrétisation de la population s'impose donc, afin d'étudier la variation de concentration des particules de toutes classes par unité de temps.

3.4.1. L'équation discrétisée

Considérons une population de particules de composition identique, caractérisées par leur concentration N_k et leur classe de taille k . Effectuons un bilan de la concentration de ces particules soumises au phénomène de coagulation. Comme dans tout bilan, on identifie un terme de production (collision entre deux particules de classes respectives $k-j$ et j) et un terme de perte (toute collision impliquant une particule de classe k). On peut ainsi écrire le terme de production suivant sous une forme proche de (2-37) mais de manière discrétisée

$$\frac{dN_k^{\text{prod}}}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{k-1} K_{k-j,j} N_{k-j} N_j \quad (2-66)$$

Notons que le terme $1/2$ intervient afin de ne pas compter deux fois le même type de collisions. On peut exprimer les pertes sous la même forme

$$\frac{dN_k^{\text{perte}}}{dt} = -N_k \sum_{j=1}^{\infty} K_{k,j} N_j \quad (2-67)$$

qui met bien en évidence que toute collision d'une particule de type k provoque sa disparition de la classe à laquelle elle appartient. L'équation générale discrétisée de la coagulation s'écrit finalement

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{k-1} K_{k-j,j} N_{k-j} N_j - N_k \sum_{j=1}^{\infty} K_{k,j} N_j \quad (2-68)$$

équation à laquelle des solutions analytiques peuvent être trouvées, lorsque le problème est simplifié.

3.4.2. Solutions de l'équation de coagulation

- *Cas d'une population monodispersée*

Considérons une population de particules de taille identique, et de concentration totale N telle que

$$N = \sum_{j=1}^{\infty} N_j \quad (2-69)$$

où j définit la classe de la particule.

L'équation (2-58) se réécrit alors, en considérant que le coefficient de coagulation est constant

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{2} K \sum_{j=1}^{k-1} N_{k-j} N_j - KN_k N \quad (2-70)$$

On effectue à présent une sommation sur k de l'équation (2-70). Il vient

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{2} K \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{k-1} N_{k-j} N_j - KN^2 \quad (2-71)$$

qui se réarrange finalement en

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{2} KN^2 \quad (2-72)$$

Cette équation s'intègre facilement entre 0 et t et finalement la population varie par coagulation en fonction du temps de la manière suivante

$$N(t) = \frac{N_0}{1 + t/\tau} \quad (2-73)$$

avec $\tau = \frac{2}{KN_0}$ qui est appelé "temps caractéristique" de la coagulation. Il représente le temps nécessaire à la réduction de la concentration initiale d'un facteur 2.

Bibliographie

Fuchs N.A., 1964, *The Mechanics of Aerosols*, Pergamon Press, New York.

Fuchs N.A., Sutugin A.G., 1971, "High dispersed aerosols" dans *Topics in Current Aerosol Research (Part 2)*, Eds G.M. Hidy et J.R. Brock, Pergamon, New York, pp. 1-200.

Jacobson M.Z., Turco R.P., Jensen E.J., Toon O.B., 1994, "Modeling coagulation among particles of different composition and size.", *Atmos. Environ.*, Vol. 28, pp. 1327-1337.

Loyalka S.K., 1983, "Modeling of condensation on aerosols", *Prog. Nucl. Energy*, Vol. 12, pp. 1-8.

Millikan R.A., 1923, "The general law of fall of a small spherical body through a gas and its bearing upon the nature of molecular reflection from surfaces", *Phys. Rev.*, Vol. 22, p.1.

Pruppacher H.R., Klett J.D., 1978, *Microphysics of clouds and precipitation*, Ed. D.Reidel, London.

Seinfeld J.H., Pandis S.N., 1998, *Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change*, Eds John Wiley & Sons, New York.

Yu F., 1998, "A study of the formation and evolution of aerosols and contrails in aircraft wakes: Development, validation and application of an advanced particle microphysics (APM) model" Ph.D. thesis, Univ. of Calif., Los Angeles.

Chapitre 3 : Description du modèle

L'objectif principal des études de modélisation que nous menons est de pouvoir simuler le déroulement de phénomènes microphysiques dans le panache, impliquant notamment la formation et l'évolution de nouvelles particules. Le terme "simuler" revient en fait principalement à calculer à l'aide d'outils informatiques les caractéristiques de ces particules (taille, composition, concentration etc.). Le développement de modèles mathématiques devient indispensable afin de pouvoir traiter de nombreux processus relativement complexes, et surtout non linéaires. Le but de ce chapitre est de décrire le système auquel nous nous intéressons et surtout de détailler le fonctionnement du modèle initié par *Taleb (1997)* du point de vue physico-chimique et mathématique.

1. Particules et processus considérés dans le modèle

1.1. Les particules

1.1.1. Les particules préexistantes

Les particules préexistantes dans le panache sont essentiellement des suies, formées dans la chambre de combustion. Elles sont constituées de composés carbonés, ainsi que d'éléments organiques dus à une combustion incomplète d'hydrocarbures. Leur concentration à la sortie du réacteur est de l'ordre de 10^6 à 10^7 par cm^3 (*Petzold et al. 1999 ; Pueschel et al. 1998*) mais varie selon le type d'appareil. Leur diamètre moyen se situe entre 10 et 60 nm.

- **L'activation des suies**

Les suies sont considérées comme des particules "hydrophobes" à leur sortie de la tuyère d'éjection des gaz. Cependant, l'hydratation de telles particules a été observée en laboratoire, après qu'elles aient été en contact avec de l'acide sulfurique, ce dernier les rendant ainsi "hydrophiles" (*Wyslouzil et al., 1994*). Elles sont dans ce cas dites "activées". Le degré d'exposition à l'acide nécessaire à activer la particule de suie n'est pas encore bien défini. Le critère le plus courant est celui donné par *Wyslouzil et al. (1994)*, qui consiste à supposer que l'activation est effective lorsque l'acide sulfurique déposé sur la particule représente au moins 10% de la masse totale de cette dernière. Une alternative proche repose sur le recouvrement (de l'ordre de 10% en masse également) d'une particule non plus par de l'acide sulfurique uniquement mais par un mélange binaire d'eau et d'acide.

Une fois activées, les suies sont rapidement hydratées et peuvent geler, si les conditions ambiantes le permettent (voir équation (1-102)). Les particules préexistantes prises en compte dans le modèle sont donc:

- les particules de suie "sèches" (non activées)
- les suies activées
- les suies activées ayant gelé (gel de matière à l'état liquide autour d'un noyau préexistant).

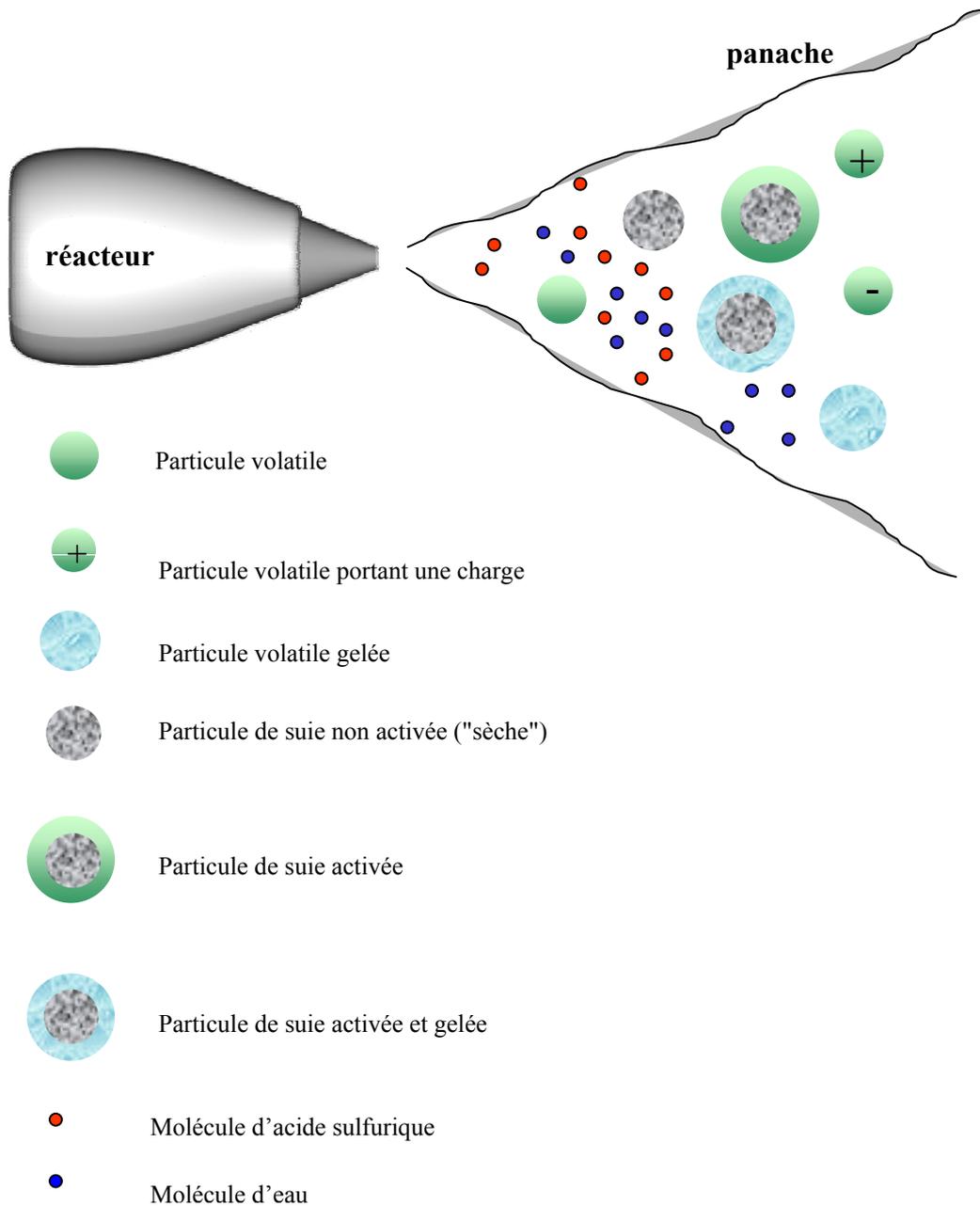


Figure (3-1) : Schéma des particules prises en compte par le modèle principal

1.1.2. Les particules formées dans le panache

Les particules considérées dans le modèle et autres que celles décrites au paragraphe précédent sont :

- des particules volatiles, non électriquement chargées et composées d'eau et d'acide sulfurique (cf. Chapitre 1)
- des particules volatiles portant une seule charge électrique : - positive
- négative
- des particules volatiles gelées

Notons que quelque soit le type de particule que l'on considère, quelques hypothèses importantes sont posées initialement :

- les particules sont de forme sphérique
- leur composition est homogène (on exclut le cas des suies traité précédemment, pour lequel les particules sont composées d'un noyau et d'un enrobage)

L'ensemble des particules prises en compte est résumé sur la figure (3-1).

1.2. Les processus de formation et d'évolution des particules

1.2.1. La coagulation

▪ *La formation de particules volatiles*

Les particules volatiles neutres sont supposées se former par coagulation entre précurseurs, nommément des hydrates (cf. chapitre 1, § 5). Ceux-ci sont donc initialement distribués suivant l'équation (1-67) lorsque le panache ne présente pas de saturation par rapport au mélange eau-acide sulfurique (on considère que les hydrates sont en phase gazeuse). Ensuite, ils s'agrègent pour former des particules, par coagulation.

▪ *La coagulation*

Le phénomène de coagulation Brownienne a été traité au chapitre précédent dont les résultats seront bien sur utilisés. En théorie toutes les particules entrent en collision les unes avec les autres, quelque soit leur type (suies, particules volatiles...). Toutefois, la complexité du processus nous a amené à faire quelques hypothèses simplificatrices, à savoir que :

- toute collision entre une particule volatile chargée et une particule de suie supprime la charge électrique du système. Les suies demeurent électriquement neutres.
- les particules volatiles ne peuvent porter plus d'une charge électrique, quelque soit le signe de celle-ci. Cette simplification est raisonnable et se justifie d'une part au vu des résultats expérimentaux obtenus sur la nature des clusters chargés dans les panaches d'avion (principalement des clusters formés autour de l'ion HSO_4^- , ne portant qu'une seule charge, *Arnold et al., 1998 ; Kiendler et Arnold, 2002*). D'autre part, les coefficients de coagulation entre les particules portant des charges électriques de

même signe (cf. la figure (2-4), chapitre 2) sont peu importants aux tailles considérées, rendant la coagulation peu efficace. Par conséquent, l'accumulation de charges électriques de même signe sur une particule ne portant initialement qu'une seule charge est peu probable. Ceci dispense de la prise en compte des collisions de ce type par le modèle.

- l'équation dynamique de coagulation (2-68) n'est utilisée que pour gérer les collisions entre particules volatiles neutres (non chargées).

Pour rappel, elle s'écrit (cf. Eq. (2-68))

$$\frac{dN_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{k-1} K_{k-j,j} N_{k-j} N_j - N_k \sum_{j=1}^{\infty} K_{k,j} N_j \quad k > 1 \quad (2-68)$$

- Pour le cas de l'attachement (Chap.2, § 3.3.1), l'évolution de la concentration de particules neutres d'une classe k par collision avec des particules de classe j est calculée suivant l'équation :

$$\frac{dN_k}{dt} = -K_{kj} N_j^{\pm} N_k \quad (3-1)$$

où N_j^{\pm} correspond aux particules chargées de classe j. Concernant la recombinaison, l'équation est de la même forme mais produit au contraire des particules neutres.

- La coagulation entre suies n'est pas prise en compte (leur concentration étant faible par rapport aux particules volatiles, ce qui conduit à un temps caractéristique de coagulation élevé)

1.2.2. Les phénomènes de transport de masse

1.2.2.1. Condensation et évaporation de l'eau

- *L'équilibre thermodynamique (particules volatiles)*

Considérons une particule liquide composée de i_B molécules d'eau et de i_A molécules d'acide sulfurique, de telle sorte que la fraction molaire acide du mélange soit donnée par

$$X_A = \frac{i_A}{i_A + i_B} \quad (3-2)$$

La pression d'équilibre de l'eau au dessus de la particule étudiée s'exprime en tenant compte de l'effet de courbure par rapport à une surface plane (effet Kelvin), et de la présence d'acide en solution. Elle peut donc s'écrire en utilisant l'équation (1-14)

$$P_{\text{part}}^0 = P^0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta\mu}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{2\sigma v}{rkT}\right)$$

utilisant les notations déjà définies au cours du chapitre 1 notamment.

On peut considérer que même pour des valeurs d'humidité relative faibles, les molécules d'eau vont quasi-instantanément s'ajuster à l'équilibre (voir par exemple *Jacobson et al., 1996*). Cette supposition permet de décrire simplement les processus de condensation et d'évaporation de l'eau appliqués aux particules volatiles. En revanche, lorsque l'on considère les transferts de masse entre phase gazeuse et particules de suie gelées, il convient d'utiliser l'équation (2-18) suivante

$$\frac{dN_A}{dt} = -4\pi R_p D_g (N_A - N_A^0) \times f(Kn, \alpha)$$

où A désigne d'ailleurs une espèce quelconque et avec

$$N_A^0 = \frac{P_A^0}{kT} \quad (3-3)$$

qui désigne la concentration de molécules d'eau à l'équilibre.

1.2.2.2. Condensation et évaporation d'acide sulfurique

- **La condensation**

Il s'agit d'un cas particulier de la coagulation, qui implique la collision entre une particule et des monomères. Une grande partie de l'acide sulfurique en phase gazeuse étant hydratée, toute collision entre des particules et des hydrates (ou des molécules d'acide sulfurique libres), est considérée comme de la condensation.

- **L'évaporation**

Elle obéit à l'équation du transport de masse donnée au chapitre 2. Cette dernière s'écrit sous la forme (2-18) suivante

$$\frac{dN_A}{dt} = -4\pi R_p D_g (N_A - N_{\text{eq}}) \times f(Kn, \alpha)$$

qui donne l'évolution de la concentration des espèces condensables (eau et acide sulfurique) sur les particules considérées.

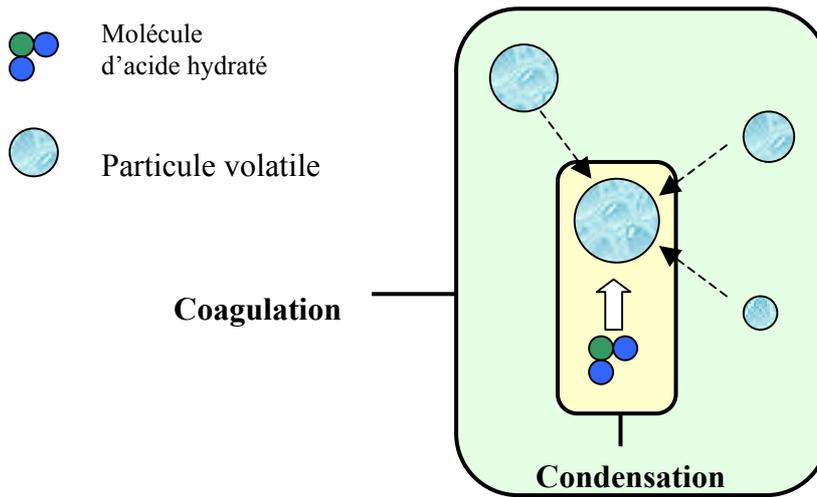


Figure (3-2) : Schéma illustrant la condensation d'acide sulfurique sur les particules, suivant le principe de coagulation.

1.2.3. La dilution

Outre la coagulation, c'est le principal phénomène modifiant la concentration des particules. L'air émis à haute vitesse par l'avion, entraîne du fait de sa viscosité, l'air environnant dans le sillage. Les principaux effets de ce phénomène physique sont :

- une expansion du panache, qui se traduit par une diminution de concentration des particules (en supposant l'apport atmosphérique particulaire quasiment nul ou négligeable)
- une diminution de la température du panache, refroidi par l'air ambiant, très froid
- un apport d'espèces présentes dans l'atmosphère, de la vapeur d'eau notamment

La dilution du panache au temps t peut se définir en terme de variation de température par

$$Y(t) = \frac{T(t) - T_{AMB}}{T_{EXIT} - T_{AMB}} \quad (3-4)$$

où $T(t)$ est la température du panache au temps t , T_{EXIT} la température d'éjection des gaz et T_{AMB} la température de l'air ambiant.

La concentration des gaz et des particules dans le panache est donc affectée par cette dilution. En effet, qu'il s'agisse de molécules (de vapeur d'eau ou d'acide sulfurique) ou de particules, leur concentration au temps t_2 est donnée par

$$N(t_2) = N(t_1) \times \frac{Y(t_2)}{Y(t_1)} \quad (3-5)$$

Notons qu'entre deux pas de temps, la concentration des particules du panache est modifiée par la dilution d'un facteur $Y(t_2)/Y(t_1)$. La dilution des gaz est également affectée par le rapport entre la masse d'air nécessaire à la combustion d'un kilogramme de carburant. En effet, plus la quantité d'air nécessaire à la combustion d'un kilogramme de carburant est importante, plus les gaz formés (notamment vapeur d'eau et acide sulfurique) sont dilués. La dilution peut également être calculée via des formules semi empiriques (par exemple pour l'ATTAS du DLR, *Schröder et al., 1998*).

1.2.4. La nucléation

La théorie classique de la nucléation est ici essentiellement appliquée à la formation de glace, de manière homogène ou hétérogène. Les équations utilisées respectivement sont les équations (1-48) et (1-102) établies au cours du premier chapitre.

$$J = 2N_c \left(\frac{\rho_w kT}{\rho_i h} \right) \left(\frac{\sigma_{i/w}}{kT} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta F_g + \Delta F_{act}}{kT} \right) \quad (1-48)$$

$$J = \frac{kTN_s}{h} \exp\left(-\frac{\Delta F_{ACT} - \Delta F_g}{kT} \right) \quad (1-102)$$

Ces équations donnent le taux de particules qui effectuent la transition liquide solide par unité de temps et de surface (1-48) ou de volume (1-102). Elles utilisent (voir par exemple *Tabazadeh et al., 1997*)

$$\Delta F_g = \frac{4}{3} \pi \sigma r_g^2 \quad (3-6)$$

où r_g est le rayon critique du germe de glace, défini par *Jensen et al. (1994)* sous la forme

$$r_g = \frac{2M_{eau} \sigma}{\rho_{glace} \left[L_m \ln\left(\frac{T_f}{T} \right) + \frac{1}{2} R(T + T_f) \ln(a_{eau}) \right]} \quad (3-7)$$

où ρ_{glace} est la masse volumique de la glace, L_m la chaleur latente de fusion, T la température ambiante, T_f la température de fonte de la glace (273.16 K) et a_{eau} l'activité de l'eau.

Cette formule est susceptible de causer des problèmes tant au niveau du sens physique des équations qu'au niveau informatique. En effet, la valeur maximale de l'activité de l'eau est 1. Par conséquent, le deuxième terme du dénominateur de l'équation (3-7) est souvent négatif.

Le premier étant lui, positif, il est envisageable que le rayon puisse présenter des valeurs négatives. L'exemple simple ci-dessous illustre cette possibilité.

▪ **Exemple de calcul du rayon critique du germe :**

- La température ambiante est de 220 K et la température de fusion de la glace est fixée à 273.16 K.

$$T = 220 \text{ K } (-53.16 \text{ } ^\circ\text{C})$$

$$T_f = 273.16 \text{ K } (0^\circ \text{ C})$$

- La chaleur latente de la glace est donnée d'après *Pruppacher et Klett (1978)*¹ par

$$L_m = (79.7 + 0.485 \times T - 2.5 \times 10^{-3} \times T^2) \times 4.18 \times 18 \text{ (en J.mol}^{-1}\text{)}$$

- Ces données conduisent aux résultats suivants, selon l'activité de l'eau a_{eau} en solution:

$$a_{\text{eau}} = 0.802 \rightarrow r_g = 1.53 \text{ nm}$$

$$a_{\text{eau}} = 0.484 \rightarrow r_g = - 2.25 \text{ nm}$$

Lorsque le rayon calculé est négatif, une valeur lui est attribuée arbitrairement et il tend alors vers l'infini (i.e. le dénominateur de l'équation (3-7) est alors considéré comme tendant vers 0 mais ne devient pas négatif). Typiquement, le rayon du germe critique est d'environ 0.4 nm (*Kärcher et al., 1995*).

¹ Voir Annexe 1

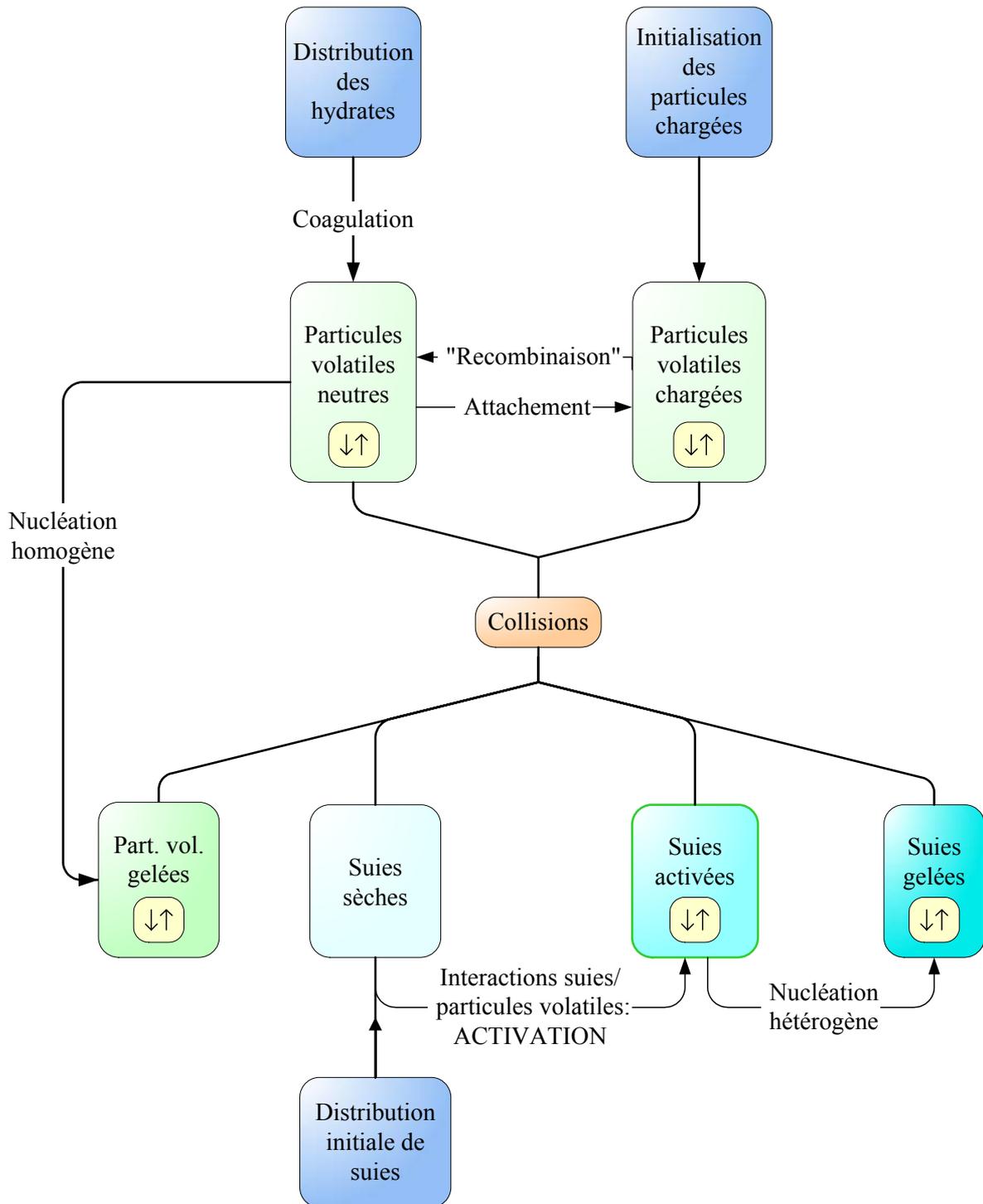


Figure (3-3) : Schéma simplifié des mécanismes pris en compte par le modèle principal de formation et d'évolution de particules dans le panache. La dilution n'est pas spécifiée. Les flèches↑↓ signifient que des molécules peuvent s'évaporer ou se condenser sur les particules.

2. Description numérique du modèle

2.1. La discrétisation de la distribution des aérosols

Les particules présentes dans le panache possèdent des caractéristiques propres, composition, taille... Pour des raisons mathématiques et informatiques, il est difficile de décrire une population de particules de manière continue. On effectue donc une discrétisation de l'aérosol considéré, en répartissant les particules par classe suivant leurs caractéristiques. Les particules volatiles considérées ici sont ainsi classées suivant le nombre de molécules d'acide sulfurique qu'elles contiennent¹.

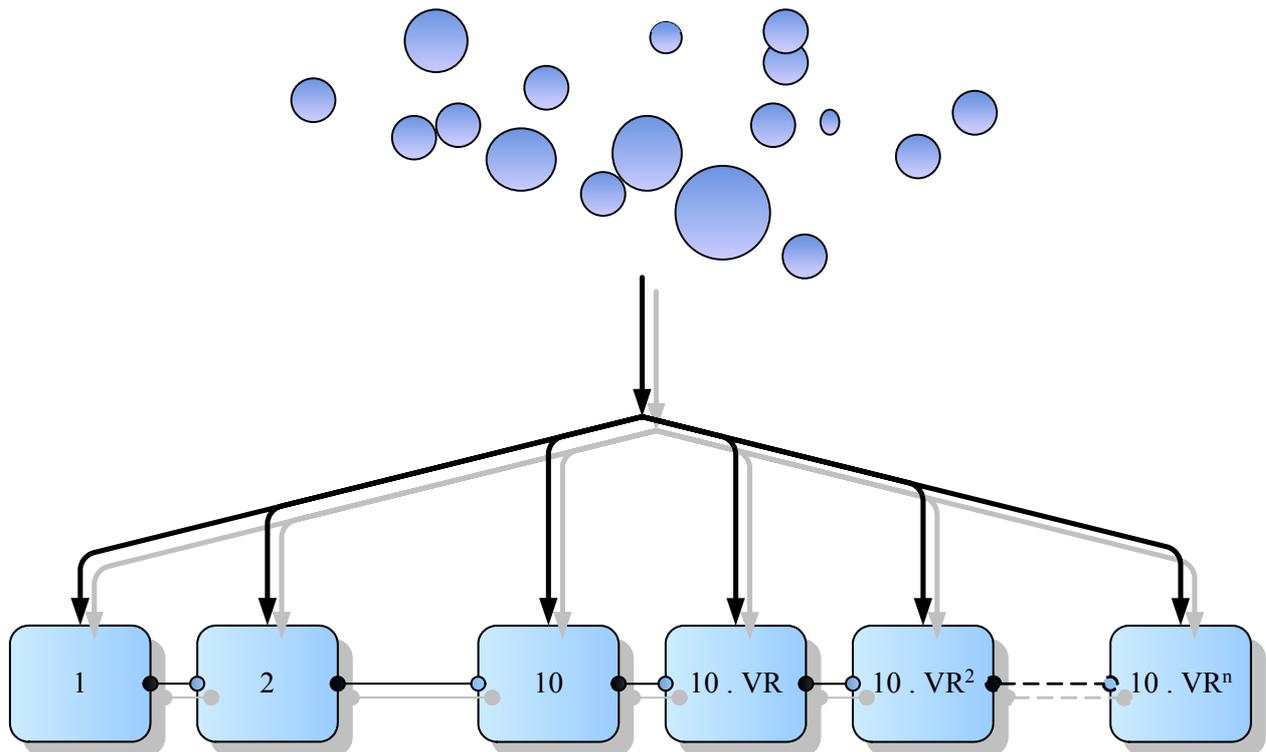


Figure (3-4) : Illustration de la classification des particules volatiles dans des bins, suivant le nombre de molécules d'acide qu'elles contiennent.

On définit donc une sorte de chaîne de structures, appelées "bins", dont le premier maillon contient les informations relatives aux particules contenant une molécule d'acide, le deuxième les données des particules contenant deux molécules d'acide et ainsi de suite (figure 3-4).

¹ Le nombre total de molécules d'acide sulfurique incorporées dans les particules dépend bien sur des conditions de vols mais typiquement, 15400 molécules permettent, lorsque l'humidité relative ambiante est d'environ 50 %, de former des particules de 20 nm de diamètre. En outre, le nombre de molécules d'acide dans le système est conservatif.

Le nombre de molécules d'acide sulfurique contenues dans les particules détermine donc leur classe c c'est à dire la cellule dans laquelle toutes les informations les concernant sont stockées. On peut écrire, en première approche que

$$N_a[\text{bin}(i+1)] = N_a[\text{bin}(i)] + 1 \quad (3-8)$$

qui signifie simplement que les particules du bin $(i+1)$ contiennent une molécule d'acide de plus que celles du bin précédent. Notons qu'en ce qui concerne les particules de suies, elles restent classées par taille suivant leur distribution initiale.

- ***Le "Volume Ratio"***

Un trop grand nombre de bin devient rapidement ingérable, les temps de calculs s'allongeant excessivement. C'est pourquoi l'équation (3-8) n'est utilisée que jusqu'un nombre de molécules d'acide peu élevé (10 par exemple). Ensuite, la progression arithmétique décrite par l'équation (3-8) laisse place à une suite géométrique de raison VR (pour "Volume Ratio").

Le nombre de molécules d'acide par particule associée à un bin donné se réécrit donc

$$N_a[\text{bin}(i+1)] = N_a[\text{bin}(i)] + 1 \quad i \leq \text{IMAXB} \quad (3-9)$$

$$N_a[\text{bin}(i+1)] = N_a[\text{bin}(i)] \cdot \text{VR} \quad i > \text{IMAXB} \quad (3-10)$$

où IMAXB est une limite laissée à l'appréciation de l'utilisateur. L'équation (3-10) peut également être réarrangée en

$$N_a[\text{bin}(i+1)] = N_a[\text{bin}(\text{IMAXB})] \cdot \text{VR}^{[(i+1)-\text{IMAXB}]} \quad (3-11)$$

La définition de la valeur de VR est laissée aux soins de l'utilisateur. Il doit, suivant ses besoins assurer un compromis entre la précision des résultats et le temps de calcul, en gardant à l'esprit que chaque bin supplémentaire se traduit par une augmentation du nombre d'équations à traiter.

- ***Le phénomène de diffusion numérique***

Plus VR est proche de l'unité, meilleure est la résolution de la population des particules, ce qui améliore la précision des résultats. En revanche, plus VR est grand, moins le temps de calcul est important car peu de bins sont nécessaires à définir entièrement la population de particules étudiée. On accroît néanmoins le phénomène de diffusion numérique (voir par exemple *Jacobson et al., 1994 ; Sorokin et al., 2001*). Celui-ci est mis en évidence par la figure (3-5) où est représentée à $t = 2$ s la distribution en taille de particules initialement monodispersées qui coagulent entre elles.

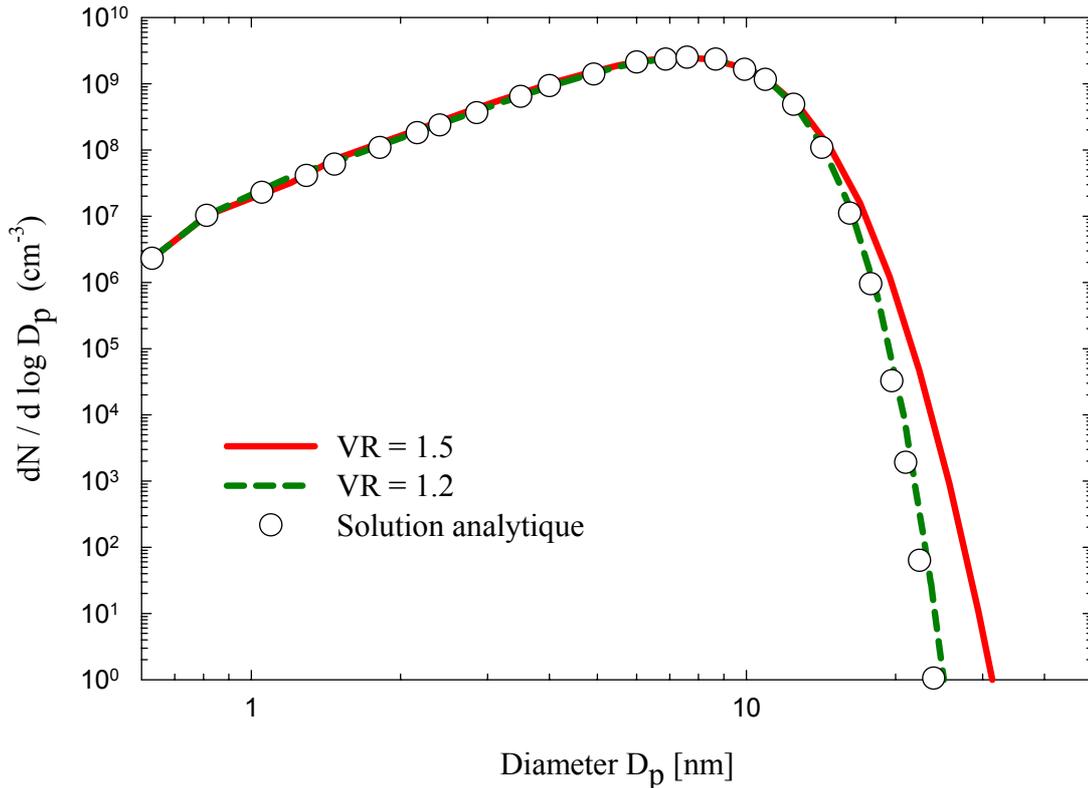


Figure (3-5) : Distributions en taille de particules calculées pour différentes valeurs de volume ratio.

Plus le volume ratio employé est grand, plus la solution numérique s'éloigne de la solution analytique aux plus grandes tailles (cf. § 5.1. "Validation mathématique" pour les détails). Ceci est purement artificiel et ne relève évidemment d'aucune réalité physique mais de la méthode de classification employée. Il est néanmoins possible de lutter contre la diffusion numérique, soit en diminuant la valeur de VR, au détriment du temps de calcul, soit en utilisant des rapports entre bins différents des suites (3-9) et (3-10) mais qui nécessitent des calculs spécifiques à chaque simulation (*Fernandez-Diaz et al., 2000*). Les imprécisions dues à une valeur trop élevée de VR se localisent principalement au niveau des plus grosses particules. Les petites y sont en revanche insensibles (cf. figure (3-5)). La diffusion numérique fait l'objet de calculs de sensibilité présentés au chapitre 4.

2.2. Mise en équations et résolution numérique

La concentration des particules, tout comme leur composition en terme de molécules d'acide sulfurique évoluent sous l'influence des phénomènes de dilution du panache, de coagulation des particules et des transferts de masse (condensation/évaporation). Ainsi l'évolution de la concentration de particules d'une classe donnée peut s'écrire

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{total}}^k = \left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{dilution}}^k + \left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{coagulation}}^k + \left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{nucléation}}^k \quad (3-12)$$

De la même manière, la composition de la particule peut être affectée par la coagulation, la condensation et l'évaporation. Le nombre de molécules d'acide sulfurique contenues dans une particule évolue donc comme suit

$$\left(\frac{di_A}{dt}\right)_{\text{total}}^k = \left(\frac{di_A}{dt}\right)_{\text{condensation}}^k + \left(\frac{di_A}{dt}\right)_{\text{évaporation}}^k + \left(\frac{di_A}{dt}\right)_{\text{coagulation}}^k \quad (3-13)$$

2.2.1. La coagulation

2.2.1.1. La coagulation entre particules volatiles

La concentration des particules, un des résultats les plus importants du modèle dépend uniquement du phénomène de coagulation, si l'on excepte la dilution. En effet, la coagulation réduit le nombre de particules, qui s'agrègent, tout en augmentant leur taille moyenne. La discrétisation de la population considérée suivant le nombre de molécules d'acide par particule (grandeur conservative) permet d'envisager une résolution de l'équation de coagulation (2-68). En effet, chaque cellule contient des particules de composition uniforme, ce qui permet d'appliquer un schéma de résolution aux différences finies. Une solution semi-implicite peut être déterminée (*Jacobson et al., 1994*). La concentration d'une particule de classe k résultant de la collision de deux particules respectivement de classe i et j , s'écrit au temps $t + \Delta t$

$$C_k^{t+\Delta t} = \frac{C_k^t + \Delta t \sum_{j=1}^k \left\{ \sum_{i=1}^{k-1} K_{i,j} N_i C_i^{t+\Delta t} C_j^t \right\}}{1 + \Delta t \sum_{j=1}^{NB} K_{k,j} C_j^t} \quad (3-14)$$

où $C_k^{t+\Delta t}$ et C_k^t sont respectivement les concentrations d'une particule du bin k au temps t et Δt et K le coefficient de coagulation.

Lorsque deux particules de classes respectives i et j entrent en collision, elles forment une nouvelle particule dont la classe correspond à la somme des molécules d'acide sulfurique portées par les particules i et j . Or il est peu probable qu'une cellule déjà existante puisse être exactement associée à la nouvelle particule. Celle-ci sera donc classée par répartition entre les deux cellules adjacentes dont les caractéristiques sont les plus proches de la nouvelle particule. Le coefficient de partition entre les deux bins s'exprime de la manière suivante

$$f_{i,j,k} = \begin{cases} \left(\frac{N_{k+1} - N_{i,j}}{N_{k+1} - N_k} \right) \frac{N_k}{N_{i,j}} & N_k \leq N_{i,j} \leq N_{k+1} ; & k < N_B \\ 1 - f_{i,j,k-1} & N_{k-1} \leq N_{i,j} \leq N_k ; & k > 1 \\ 1 & N_{i,j} > N_k ; & k = N_B \\ 0 & \text{Tous les autres cas} \end{cases}$$

En utilisant ce coefficient de partition dans l'équation (3-14), il vient

$$N_k^{t+1} = \frac{N_k^t + \Delta t \sum_{j=1}^k \left\{ \sum_{i=1}^{k-1} f_{i,j,k} K_{i,j} N_i N_i^{t+1} N_j^t \right\}}{1 + \Delta t \sum_{j=1}^{N_B} (1 - f_{k,j,k}) K_{k,j} N_j^t} \quad (3-15)$$

qui permet une résolution numérique.

- **Détermination du pas de temps**

L'utilisation de la solution (3-15) nécessite que l'intervalle temporel d'étude soit divisé en pas de temps. Celui-ci a une importance critique puisque lorsqu'il est faible, il garantit une précision optimale mais au détriment du temps de calcul. La coagulation étant le phénomène cinétique majeur se produisant dans le panache de l'avion, le pas de temps "primaire" est considéré comme étant le temps moyen s'écoulant entre deux collisions de particules. Le taux global de disparition des k-mers par collisions avec d'autres particules apparaît dans l'équation (2-68) et s'écrit

$$J_{\text{disp}}^k(t) = N_k(t) \sum_{j=1}^{\infty} K_{k,j} N_j(t) \quad (3-16)$$

On définit ainsi le temps moyen de coagulation par

$$\tau_{\text{coag}} = \text{MIN}_k \left(\frac{J_{\text{disp}}^k(t)}{N_k(t)} \right) = \text{MIN}_k \left(\left[\sum_{j=1}^{\infty} K_{k,j} N_j(t) \right]^{-1} \right) \quad (3-17)$$

qui a été défini plus haut comme le pas de temps primaire. C'est le temps caractéristique minimum, quelque soit la classe de particules considérée.

On peut remarquer que plus la concentration des particules est élevée, plus le pas de temps est faible, ce qui peut conduire à une augmentation considérable du temps de calcul. Par conséquent, une limite inférieure a été posée afin d'éviter toute stagnation du calcul. Le

pas de temps minimum choisi (1 ms) a bien entendu fait l'objet de tests de sensibilité afin de garantir le compromis adéquat entre précision et temps d'exécution du programme. Le calcul du pas de temps est effectué de manière cyclique toutes les ISTEP itérations, où ISTEP est fixé par l'utilisateur.

2.2.1.2. La coagulation entre particules volatiles et suies

Elle est décrite de manière relativement simple par l'équation (3-1). La concentration des particules volatiles de classe k soumises au phénomène de coagulation Brownienne avec des particules de suies de classe i s'écrit donc de la manière suivante

$$N_k^{t+\Delta t} = N_k^t \exp(-K_{k,i} N_{suies}^i \Delta t) \quad (3-18)$$

où $N_k^{t+\Delta t}$ est la concentration des particules volatiles de classe k au temps $t+\Delta t$, N_k^t la concentration des particules volatiles de classe k au temps t, $K_{k,i}$ le coefficient de coagulation entre une particule volatile de classe k et une particule de suie de classe i et N_{suies}^i la concentration des suies de classe i.

2.2.2. Les phénomènes de transport : condensation / évaporation

Les équations utilisées pour traiter des phénomènes de condensation/évaporation d'eau et d'acide sulfurique ont été introduites au chapitre 2. La variation de concentration d'une espèce A sur une particule pendant un laps de temps Δt est en effet donnée par l'équation (2-16) suivante

$$\Delta N_A^k = \frac{(P_A(t_1) - P_{A,k}^p)}{kT \sum_k N_k} \left[1 - \exp\left(-4\pi R_p^k D_g^k \sum_k N_k \Delta t\right) \right]$$

où k désigne la classe des particules considérées et p fait référence à la particule.

La structure de classification utilisée et schématisée figure (3-4) ne permet pas d'altérer le nombre de molécules d'acide affecté à chaque cellule. Celui-ci demeure fixe, d'où à nouveau la nécessité d'utiliser un coefficient de partition de même type qu'en (3-15). La distribution de particules voyant le nombre de molécules d'acide qu'elles contiennent modifié par condensation est illustré figure (3-6). La variation d'acidité se traduit finalement par une variation de concentration des particules proches sans modification effective directe de la composition qui demeure exclusivement liée à la classe de la particule (le nombre de molécules d'acide qu'elle contient) et à l'humidité relative.

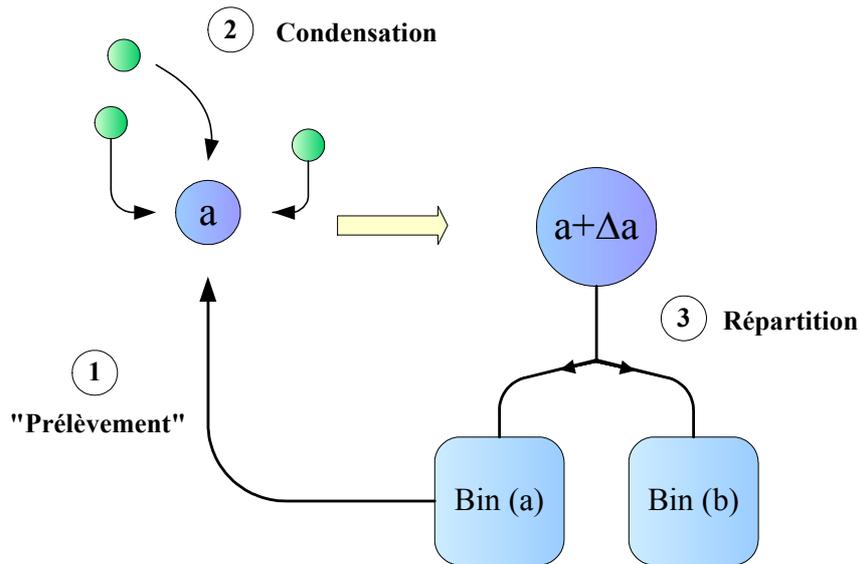


Figure (3-6) : Schéma de principe de la répartition des particules après condensation (ou évaporation) d'acide sulfurique.

▪ Les espèces condensables

Il s'agit de l'eau et de l'acide sulfurique qui se trouvent en grande quantité dans le panache des avions. Produit par la combustion, l'eau est en effet présente à hauteur de 1.2 kg par kg de kérosène brûlé. En ce qui concerne l'acide sulfurique, il est produit rapidement par oxydation de SO_2 , induit par la présence de soufre dans le kérosène (à hauteur moyenne de 0.4 g par kg de carburant). Ces deux espèces sont les principales actrices de la formation et de la croissance des particules, et leur pression en phase gazeuse est un paramètre primordial. Elle est réévaluée à chaque pas de temps de la manière suivante

$$P_i^g(t) = P_i^g(t_0) - P_i^p(t) \quad (3-19)$$

où P désigne la pression partielle exercée par les molécules i en phase gazeuse (exposant g) ou particulaire (p). Notons que les hydrates, qui constituent des précurseurs de particules sont bien considérés comme appartenant à la phase gazeuse.

2.2.3. Phénomènes de nucléation de la glace (congélation)

Le taux de particules gelées par unité de surface a été donné par l'équation (1-102) pour la cas de la nucléation hétérogène. On peut par conséquent exprimer l'évolution de la concentration N_k de suies de classe k , activées et susceptibles de geler au cours du temps par

$$\frac{dN_k}{dt} = -J_{\text{HET}} \Omega_p N_k \quad (3-20)$$

où Ω_p est la surface de la particule de suie.

Pour le cas de la nucléation homogène, l'équation (1-48) fournit le taux de formation de particules (volatiles) gelées par unité de volume. La variation de concentration des particules volatiles de classe k est ainsi donnée par

$$\frac{dN_k}{dt} = -J_{\text{HOM}} \Theta N_k \quad (3-21)$$

où Θ est le volume du germe critique, de rayon r_g . Les équations (3-20) et (3-21) se résolvent facilement et la concentration de particules volatiles (ou de suies activées) due à la nucléation homogène (ou hétérogène) s'écrit donc sous la forme

$$N_k^{t+1} = N_k^t \exp(-J\Delta t) \quad (3-22)$$

Notons que la concentration des particules gelées est alors donnée au temps $t + \Delta t$ par

$$N_{k,\text{gelées}}^{t+1} = N_{k,\text{gelées}}^t + N_k^t (1 - \exp(-J\Delta t)) \quad (3-23)$$

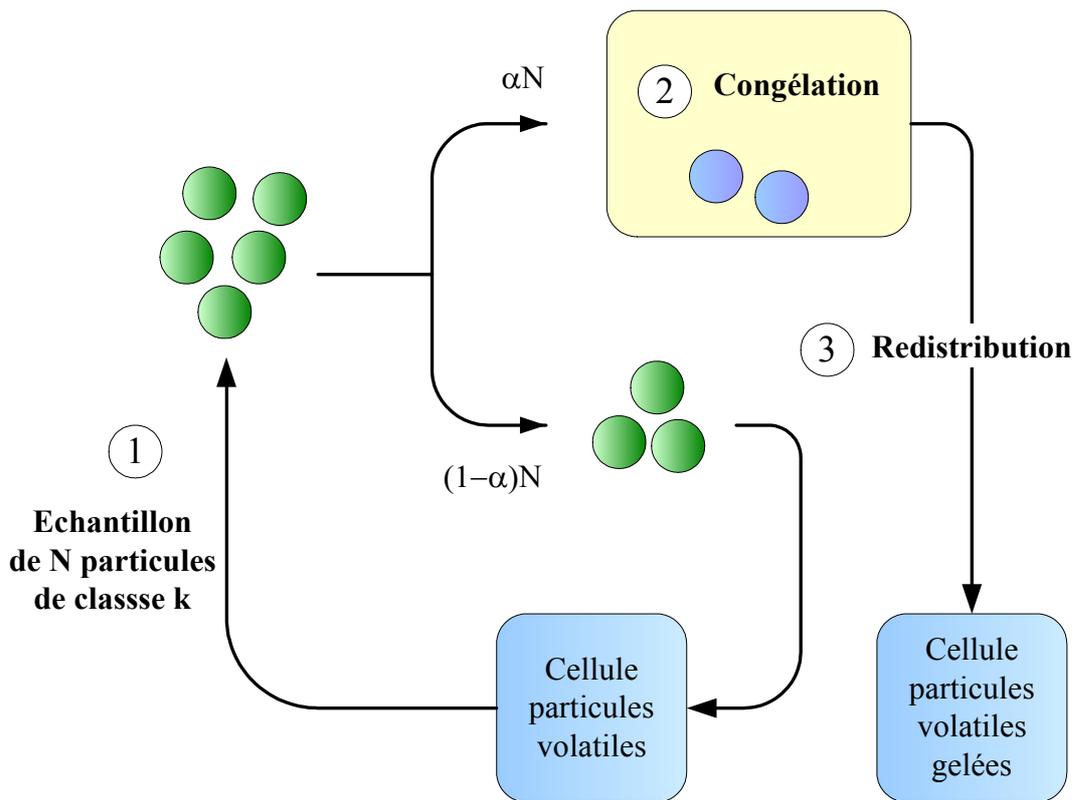


Figure (3-7) : Schéma de la répartition entre des particules qui changent de type suivant les processus auxquels elles participent. Ici, le cas de la transition d'un nombre donné de particules de phase liquide à solide (gel) par nucléation homogène.

La figure (3-7) illustre la manière dont les transitions entre différents types de particules sont organisées. Le cas décrit est celui du gel homogène mais dans le cas de la nucléation hétérogène (transition de suies activées à gelées) le principe est identique.

3. Initialisation du modèle

Cette partie concerne essentiellement les données initiales à fournir au modèle. Ces dernières sont constituées de données standard (masses molaires, constantes physiques...) mais également d'informations spécifiques au vol considéré (température ambiante par exemple) et à l'avion employé (température des gaz d'échappement...). Commençons donc par définir quelques grandeurs caractéristiques.

3.1. L'indice d'émission

L'indice d'émission d'un élément A éjecté par un avion, se définit par la masse de A produite par combustion d'un kilogramme de carburant, qui s'écrit encore

$$EI_A = \frac{m_A}{m_{\text{CARBURANT}}} \quad (3-24)$$

Si A désigne l'eau, la valeur typique de EI_A est d'environ 1.2 ce qui signifie que 1.2 kg d'eau sont émis par combustion d'un kilogramme de kérosène. Cette valeur varie relativement peu d'un avion à l'autre.

Lorsque l'on s'intéresse aux particules, on peut également définir leur indice d'émission, exprimé en nombre de particules émises par kilogramme de fuel consommé, désigné par EIP_X .

3.2. Pressions initiales en phase gazeuse

3.2.1. L'eau

La pression d'eau initiale dans le panache de l'avion s'exprime, suivant la loi des gaz parfaits par :

$$P_{\text{EAU}} = \frac{n_{\text{EAU}} R T_{\text{EXIT}}}{V_p} \quad (3-25)$$

où V_p , R , T_{EXIT} et n_{EAU} désignent respectivement le volume du panache correspondant à la combustion d'un kilogramme de carburant, la constante des gaz parfaits, la température des gaz d'échappement en sortie de tuyère et enfin le nombre de moles d'eau dans le panache. En considérant que le panache évolue de manière isobare, on peut encore écrire

$$V_p = \frac{n_{\text{AIR}} RT_{\text{EXIT}}}{P_{\text{AMB}}} \quad (3-26)$$

où n_{AIR} et P_{AMB} désignent le nombre de moles d'air dans le panache et la pression atmosphérique ambiante, à l'altitude de vol considérée. En combinant (3-25) et (3-26), il vient

$$P_{\text{EAU}} = \frac{m_{\text{EAU}}}{m_{\text{AIR}}} P_{\text{AMB}} \frac{M_{\text{AIR}}}{M_{\text{EAU}}} \quad (3-27)$$

où l'on a également introduit la relation simple entre masse, masse molaire et nombre de moles. M_{AIR} et M_{EAU} désigne d'ailleurs la masse molaire de l'air et de l'eau. Introduisons enfin un paramètre spécifique au réacteur de l'avion, le facteur de dilution. Il s'agit de l'AFR (Air to Fuel Ratio), la masse d'air nécessaire à la combustion d'un kilogramme de carburant. En règle générale, ce paramètre varie initialement entre 50 et 75 kilogramme d'air par kilogramme de kérosène. Finalement, en utilisant l'indice d'émission de l'eau défini au paragraphe 3.1, l'équation (3-27) se réarrange sous la forme suivante :

$$P_{\text{EAU}} = \frac{EI_{\text{EAU}}}{(\text{AFR} + 1)} \cdot \frac{M_{\text{AIR}}}{M_{\text{EAU}}} \cdot P_{\text{AMB}} \quad (3-28)$$

3.2.2. L'acide sulfurique

La quantité d'acide sulfurique présente dans le panache dépend de deux paramètres :

- la quantité de soufre contenu dans le carburant
- le taux de conversion entre le dioxyde de soufre et l'acide sulfurique

On désigne couramment le contenu du carburant en soufre par FSC (de l'anglais Fuel Sulfur Content). Quant au taux de conversion, il est connu sous la forme SC (Sulfur Conversion) ou η . D'après (3-28), la pression initiale de dioxyde de soufre en phase gazeuse est donnée par

$$P_{\text{SO}_2} = \frac{EI_{\text{SO}_2}}{(\text{AFR} + 1)} \cdot \frac{M_{\text{AIR}}}{M_{\text{SO}_2}} \cdot P_{\text{AMB}} \quad (3-29)$$

D'après l'équation (3-24), l'indice d'émission de SO_2 s'écrit

$$EI_{\text{SO}_2} = \frac{m_{\text{SO}_2}}{m_{\text{CARBURANT}}} \quad (3-30)$$

En supposant que toutes les moles de soufre présentes initialement dans le fuel sont converties en dioxyde de soufre, la masse de SO_2 s'exprime en fonction de la masse de soufre sous la forme

$$m_{\text{SO}_2} = \frac{m_s M_{\text{SO}_2}}{M_s} \quad (3-31)$$

où S désigne le soufre moléculaire. Donc (3-30) se réarrange en

$$EI_{\text{SO}_2} = \frac{m_s}{m_{\text{CARBURANT}}} \frac{M_{\text{SO}_2}}{M_s} \quad (3-32)$$

et qui donne finalement

$$EI_{\text{SO}_2} = \text{FSC} \cdot \frac{M_{\text{SO}_2}}{M_s} \quad (3-33)$$

En supposant qu'en phase gazeuse, le dioxyde de soufre se convertit en acide sulfurique avec un taux de conversion SC, on peut exprimer la pression initiale d' H_2SO_4 en utilisant (3-29) et (3-33). Il vient ainsi

$$P_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{\text{FSC}}{(\text{AFR} + 1)} \cdot \frac{M_{\text{AIR}}}{M_s} \cdot P_{\text{AMB}} \cdot \text{SC} \quad (3-34)$$

L'équation (3-34) permet donc d'initialiser la pression d'acide en phase gazeuse en utilisant notamment le contenu du kérosène en soufre, le taux de conversion $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ et enfin le rapport air/fuel en masse, caractéristique du type de moteur propulsant l'avion et de ses conditions de fonctionnement.

3.3. Concentration initiale de particules

On rencontre régulièrement dans les publications l'indice d'émission de particules défini au paragraphe 3.1. Cependant, il est parfois plus intéressant de connaître la concentration des particules. On peut définir le volume du panache en fonction du kérosène consommé. Il s'écrit

$$V_p = \frac{(\text{AFR} + 1)}{\rho_{\text{AIR}}} \quad (3-35)$$

où ρ_{AIR} est la masse volumique de l'air du panache à la température T_{EXIT} . On peut ainsi déterminer la concentration initiale de particules par

$$N_{\text{PART.}}^{\text{INI.}} = \frac{EIP \cdot \rho_{\text{AIR}}}{(\text{AFR} + 1)} \quad (3-36)$$

ce qui permet d'obtenir une relation entre l'indice d'émission de particules et la concentration de ces dernières.

4. Le traitement des données

Caractériser des particules revient en règle générale à en définir les aspects principaux : concentration, composition, taille etc. Différentes méthodes de calculs et de traitement des données peuvent parfois produire des résultats sensiblement différents. C'est pourquoi ce paragraphe propose d'apporter un éclairage sur les manipulations et calculs effectués. Les calculs présentés ci-dessous sont à considérer effectués pour un temps t donné.

4.1. La concentration

Pour un type k de particules donné (volatiles, suies ...), la concentration s'exprime de la manière suivante

$$N_{\text{total}}^k = \sum_i N_i^k \quad (3-37)$$

où N_i^k est la concentration des particules de type k et de classe i (c'est à dire contenues dans le bin i). La sommation se fait sur l'ensemble des bins. La distribution des particules définie par Jacobson (équation (3-15)) permet de prendre en compte toutes les particules, quelque soit le nombre de molécules d'acide sulfurique qu'elles contiennent.

4.2. La taille moyenne

La taille moyenne n'est pas une information essentielle mais permet de mettre en évidence des changements de régimes, notamment en ce qui concerne les phénomènes d'évaporation ou de condensation (par exemple l'humidité relative dans le panache qui dépasse l'unité). Le diamètre moyen des particules de type k est donc défini par

$$D_{\text{moyen}}^k = \left[\frac{\sum_i N_i^k D_i^3}{N_{\text{total}}^k} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3-38)$$

où la sommation en i est effectuée sur tous les bins. Le diamètre moyen considéré est donc le diamètre d'une particule dont le volume est égal au volume moyen de la population de particules étudiée.

4.3. La distribution en taille

On la définit de différentes manières mais celle utilisée dans le modèle est logarithmique et s'écrit

$$n_N^0(\log(D_p)) = \frac{dN}{d \log D_p} \quad (3-39)$$

où D_p désigne le diamètre d'une particule. En rappelant que $2.303 \cdot \log D_p = \ln D_p$, l'équation (3-39) se réarrange sous la forme suivante

$$\frac{dN}{d \log D_p} = 2.303 \cdot dN \frac{D_p}{dD_p} \quad (3-40)$$

En désignant par l'indice i la cellule (bin) considérée, il vient finalement

$$\left(\frac{dN}{d \log D_p} \right)_i = 2.303 \cdot N_i \frac{(D_p)_i}{(D_p)_i - (D_p)_{i-1}} \quad (3-41)$$

4.4. L'indice d'émission

L'indice d'émission défini au paragraphe 3.1 se réfère aux particules présentes en sortie de tuyère. Il est néanmoins relativement courant de déterminer un indice apparent d'émission de particules, d'après leur concentration à un instant donné. D'après l'équation (3-36), on peut écrire en se plaçant au temps t après éjection des gaz que

$$EIP(t) = \frac{N_{PART}^t \cdot (AFR + 1)}{\rho_{AIR}} \quad (3-42)$$

Le principal phénomène modifiant la concentration des particules est la dilution du panache par entraînement d'air. Si l'on définit par Y le facteur de dilution au temps t (rapport entre le volume initial du panache pour un kg de carburant brûlé et son volume au temps t), il vient

$$EIP^0 = \frac{N_{PART}^t \cdot (AFR + 1)}{\rho_{AIR} \cdot Y} \quad (3-43)$$

qui est l'indice apparent d'émission de particules au temps t mais ramené au niveau de la sortie de la tuyère (on fait abstraction de la dilution).

5. Validation du modèle utilisé

L'utilisation d'un modèle mathématique relativement complexe à des fins spécifiques nécessite que sa fiabilité soit avérée, et qu'il réagisse de manière satisfaisante aux sollicitations. Ces critères correspondent à la validation du modèle. Cette étape a été menée sous deux formes. La première consiste à tester les réactions du modèle en lui soumettant un calcul dont la solution est connue analytiquement. La comparaison de cette dernière avec les

résultats numériques fournis par le modèle constitue le critère majeur validant ou non le modèle du point de vue mathématique. La deuxième forme de validation est plus avancée puisqu'il s'agit d'utiliser le modèle dans un cadre plus spécifique et appliqué, une expérience de laboratoire finement contrôlée par exemple, de telle sorte que tous les paramètres d'entrée du modèle soient renseignés expérimentalement. Le cas de l'étude des panaches d'avions est un cas trop incertain en terme de validation initiale. De nombreux paramètres sont en effet encore mal appréciés ou trop approximatifs (taux de conversion soufre/acide sulfurique, concentration de charges électriques en sortie de tuyère...) et les conditions de mesures sont extrêmes. En revanche, l'étude de la formation d'aérosols dans une chambre de condensation, menée par le Professeur Zetzsch (FHG ITA Hannovre) dans le cadre du programme européen DOMAC¹ nous a fourni tous les éléments nécessaires à la conduite d'une simulation numérique, dont les résultats sont détaillés paragraphe 6.2. Mais avant toute chose, examinons la validation du modèle d'un point de vue mathématique.

5.1. Validation mathématique

L'algorithme gérant le processus de coagulation est le plus important du modèle et constitue le test majeur garantissant son bon fonctionnement. En imposant des conditions initiales particulières à l'équation dynamique de coagulation, il est possible de la résoudre analytiquement. Supposons donc que l'on soit en présence d'une population monodispersée de particules, soumises à une agitation Brownienne. Pour simplifier encore le problème, choisissons un coefficient de coagulation constant. La concentration des particules de classe k en fonction du temps est ainsi donnée par (*Seinfeld, 1986*)

$$N_k(t) = \frac{N_0 z^{k-1}}{(1+z)^{k+1}} \quad (3-44)$$

$$\text{avec} \quad z = \frac{t}{\tau_c} \quad (3-45)$$

$$\text{et} \quad \tau_c = \frac{2}{KN_0} \quad (3-46)$$

où N_0 est la concentration initiale de particules exclusivement composées en terme d'acide, sulfurique d'une seule molécule (monomères) et K le coefficient de coagulation fixé à 10^{-9} cm^3/s .

¹ Dimethyl sulfide (DMS) : Oxidation Mechanism in relation to Aerosols and Climate

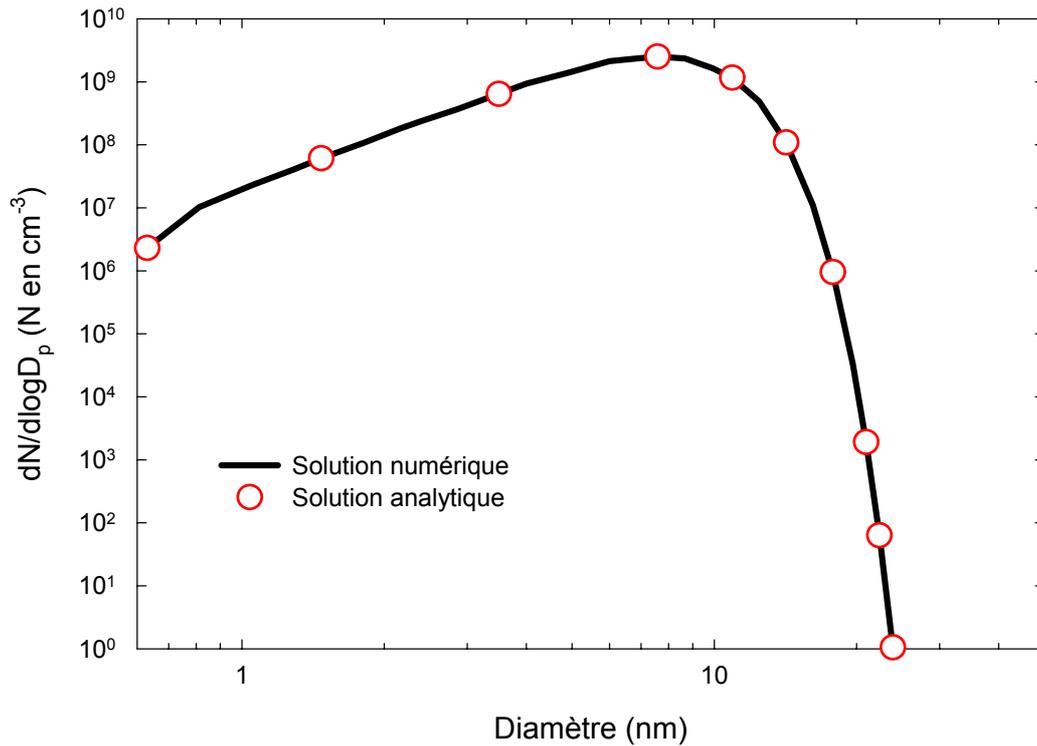


Figure (3-8) : Comparaison des distributions en taille des particules volatiles entre la solution analytique et la solution numérique.

En fixant la température à 240 K, l'humidité relative à 80% et la concentration d'acide en phase gazeuse à 10^{12} cm^{-3} , toutes les conditions initiales requises sont connues ou renseignées. Tous calculs faits, les résultats portés sur la figure (3-8) illustrent bien la capacité du modèle à produire une solution proche de la solution analytique, dans un cadre strict clairement défini. Les algorithmes de résolution des nombreuses équations différentielles se montrent performants et adaptés. Cependant l'opportunité d'appliquer le modèle à une expérience, de vérifier sa reproductibilité par simulation numérique constitue une avancée supplémentaire. La validation mathématique ne suffit pas à elle seule et la validation d'un point de vue physique est essentielle et passe notamment par une comparaison entre résultats numériques et résultats expérimentaux.

5.2. Validation dans le cadre d'une expérience de laboratoire

5.2.1. Introduction

Le DMS est un des principaux composés soufrés d'origine biogène émis dans l'atmosphère par les océans. Son influence sur la formation éventuelle de noyaux de condensation, le dispose à jouer un rôle au niveau de l'équilibre radiatif de la planète. Cet impact potentiel dépend principalement de la production d'acide sulfurique dérivant du DMS, qui engendre la formation de particules par nucléation homogène hétéromoléculaire. Dans le cadre du projet Européen DOMAC, ces particules ont été produites et analysées par l'équipe

du Pr. Zetzsch, dans une chambre de condensation déjà utilisée par le passé (*Behnke et al., 1988; Nolting et al., 1988*).

5.2.2. Formation d'un aérosol sulfaté en chambre de condensation

5.2.2.1. Présentation du principe

Le principe de base est relativement simple puisqu'il s'agit de former des particules volatiles composées d'eau et d'acide sulfurique, initiées par l'oxydation de dioxyde de soufre¹. Ce dernier, dont l'évolution est en permanence contrôlée est en effet oxydé par le radical hydroxyle, dont la formation est initiée par photolyse de l'ozone, initialement introduite à hauteur de 300 ppb dans la chambre. Se forme alors de l'acide sulfurique qui en présence d'eau en phase gazeuse génère un mélange binaire susceptible de nucléer (cf. Chapitre 1).

Différentes approximations ont été utilisées dans le modèle afin de simplifier la problématique et de définir notamment l'évolution de la quantité d'acide sulfurique dans le système, paramètre essentiel à la formation de particules :

- toute disparition de SO₂ correspond à une production d'acide sulfurique en quantité égale :

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_t = [\text{SO}_2]_0 - [\text{SO}_2]_t \quad (3-47)$$

- les espèces intermédiaires entre SO₂ et H₂SO₄ (à savoir HSO₃ et SO₃) sont négligées ; on suppose par exemple qu'il n'y a pas de condensation de SO₃ sur les particules volatiles formées.
- L'effet des parois est négligé (des sacs en téflon ont été utilisés afin de réduire la déposition des particules sur les murs, cf. *Behnke et al., 1999*).

5.2.2.2. Conditions expérimentales

- **Température, humidité relative et concentration de H₂SO₄**

Deux expériences respectivement dénommées G1027 et G1020 ont été modélisées. Ces dernières ont été réalisées de manière identique, suivant le principe décrit précédemment, mais présentent toutefois certaines particularités, notamment au niveau des conditions ambiantes que décrit la figure (3-9).

¹ formé par oxydation de DMS

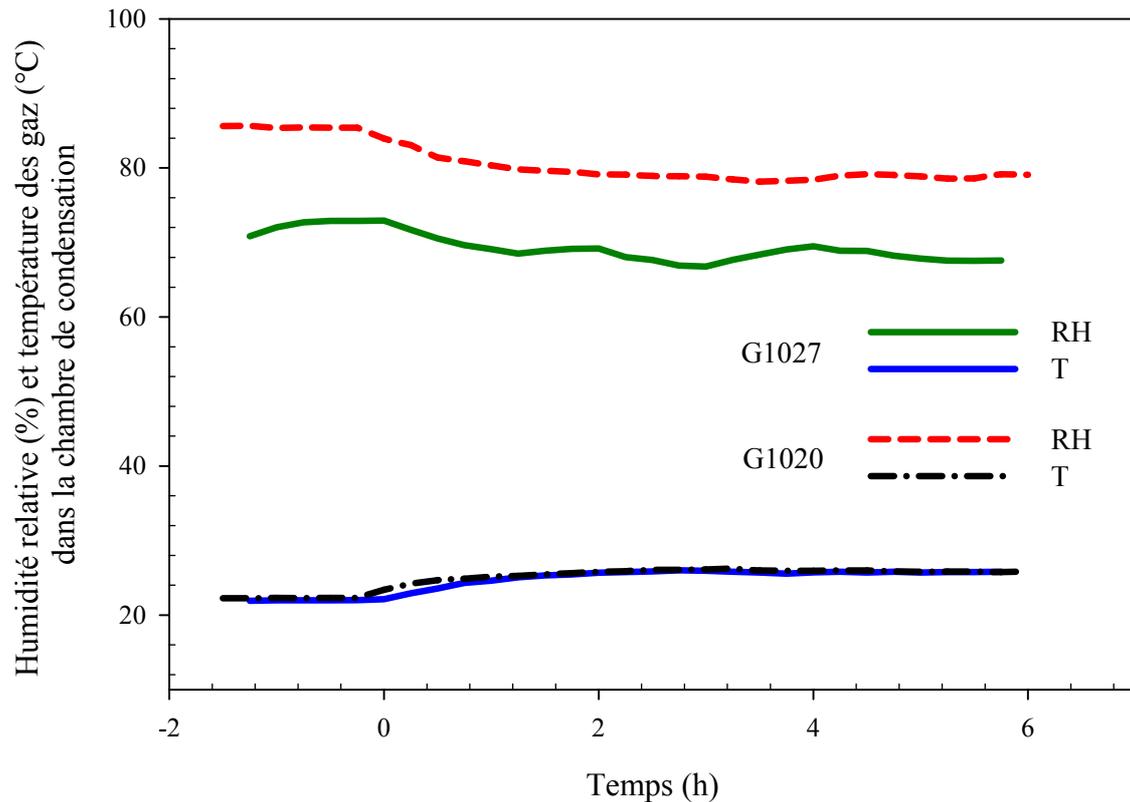


Figure (3-9) : Evolution de la température et de l'humidité relative au cours des expériences G1020 et G1027.

Elles se distinguent en effet par les humidités relatives différentes régnant dans la chambre mais également par la quantité de dioxyde de soufre initialement présente au début de l'expérience. L'expérience G1020 a en effet été réalisée avec une concentration initiale de SO_2 de 40 ppbv contre environ 80 ppbv dans le cas de l'expérience G1027.

D'après la figure (3-9), la température des gaz évolue peu et a été fixée dans le modèle à 24° C. L'humidité relative plus variable a fait l'objet d'une petite étude visant à estimer l'impact de ses oscillations au cours du temps. L'influence des variations s'est avérée relativement négligeable et l'humidité relative a donc été fixée à 72 % et 80 % respectivement pour les expériences G1027 et G1020.

Concernant l'acide sulfurique, dont la concentration est un paramètre crucial lorsque l'on s'intéresse à la formation de particules dans un tel système, il a été déterminé grâce à l'équation (3-47) établie précédemment. La concentration de SO_2 a donc été mesurée régulièrement.

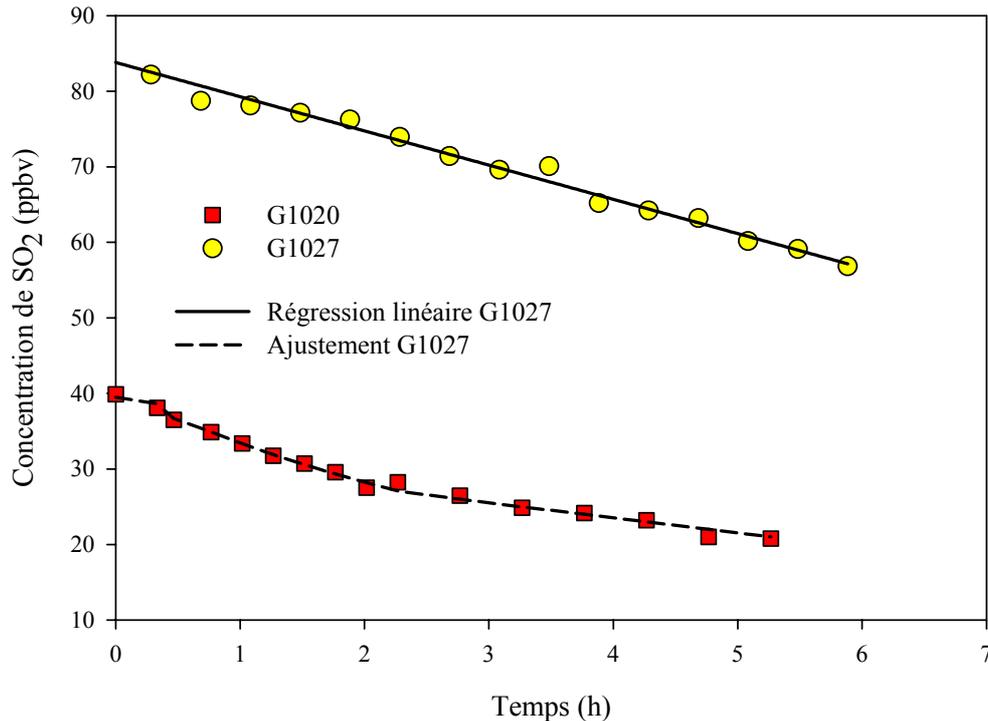


Figure (3-10) : Evolution de la concentration de dioxyde de soufre dans la chambre de condensation au cours des expériences G1020 et G1027.

La figure (3-10) décrit ainsi les profils de dioxyde de soufre relevés durant les expériences. La variation de la concentration d'acide sulfurique au cours du temps est donc directement calculable à partir de ces courbes, ajustées par de simples régressions linéaires (en une ou plusieurs étapes), reproduisant fidèlement les tendances mesurées.

▪ *Appareils de mesure*

La distribution de taille des particules a été mesurée grâce à un DMA¹ (TSI 3071 + 3020) modifié (Behnke et al., 1991). Le seuil de sensibilité du compteur de particules (CNC²) utilisé est de 30 nm et les données ont donc été corrigées en raison de la diminution de l'efficacité de mesure aux tailles inférieures à 60 nm.

5.2.2.3. Comparaison entre résultats numériques et expérimentaux

▪ *Concentration des particules*

La figure (3-11) représente l'évolution de la concentration des particules formées au cours du temps dans la chambre de condensation pendant l'expérience menée le 22 février 1999, référencée par le code G1027. Le dioxyde de soufre a été initialement introduit dans la

¹ Differential Mobility Analyser

² Condensation Nuclei Counter

chambre de condensation à hauteur de 82 ppbv. La tendance des concentrations de particules semble assez bien reproduite par le modèle cinétique utilisé bien que l'on puisse remarquer une surestimation des résultats du modèle par rapport aux résultats expérimentaux. Cette dernière, surtout visible après le pic de nucléation peut être attribuée à l'effet des parois non pris en compte par le modèle. En effet, d'après les mesures, seul 70 % de l'acide sulfurique se retrouve incorporé dans les particules volatiles formées dans la chambre de condensation. En revanche, près de 20 % s'est condensé sur les parois en téflon à la fin de l'expérience.

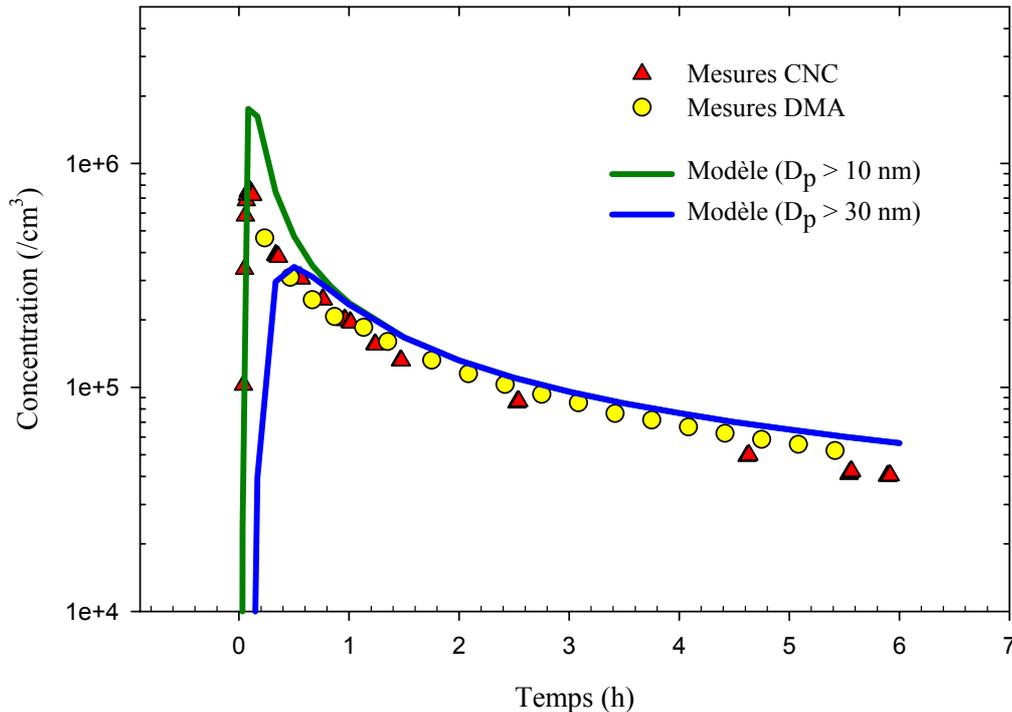


Figure (3-11) : Comparaison des concentrations mesurées et calculées. Le diamètre de coupure 30 nm permet une comparaison plus fine avec les appareils de mesure ayant un seuil de détection proche de celui-ci. Expérience G1027.

Comme l'on peut s'y attendre les particules les plus abondantes sont assez petites, ce qu'illustre la différence entre les concentrations des particules de taille supérieure à 10 nm ou 30 nm. Il est par conséquent regrettable que les appareils de mesure mis en place n'aient pas été plus sensibles aux petites particules.

Examinons à présent le cas d'une expérience comparable, effectuée le 6 janvier 1999 (G1020) mais où la quantité initiale de dioxyde de soufre est plus faible (40 ppbv). Durant l'expérience G1020, la quantité de SO_2 ayant disparu paraît manifestement être plus faible que durant l'expérience G1027. Pourtant, la production de particules de taille supérieure à 30 nm ne semble pas vraiment être affectée par cette variation, à laquelle est rappelons le, directement liée la concentration d'acide sulfurique, le paramètre crucial de la formation de particules. La comparaison des résultats des expériences G1020 (figure (3-12)) et G1027 (figure (3-11)), montrent en effet que seule une différence relativement faible est notable suivant les cas traités.

En revanche, les résultats numériques sont en moins bon accord avec les résultats expérimentaux que pour la modélisation de l'expérience G1027, même si les tendances demeurent justes. Des détails sont donnés au paragraphe suivant.

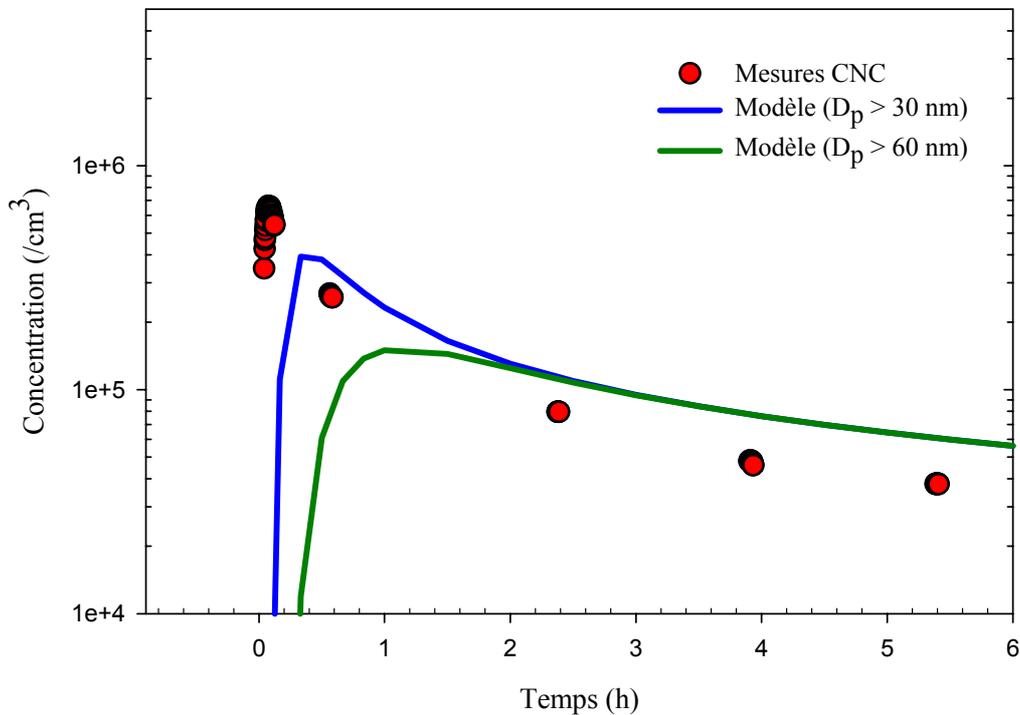


Figure (3-12) : Comparaison des concentrations mesurées et calculées. Expérience G1020.

Examinons à présent la taille moyenne des particules formées par le modèle, comparativement aux résultats expérimentaux.

- **Diamètre des particules**

Le diamètre correspondant au volume moyen d'une particule a lui aussi été calculé pour les deux cas déjà décrits précédemment. Comme pour le cas de la concentration des particules, la comparaison se montre satisfaisante même si la taille finale moyenne est légèrement surestimée. L'étude des figures (3-13) et (3-14) est susceptible d'apporter quelques éléments de réponse à la question soulevée précédemment, concernant les faibles variations enregistrées d'une expérience à l'autre. Les particules de taille supérieure à 30 nm présentent en effet une concentration finale quasiment identique, quelque soit l'expérience considérée.

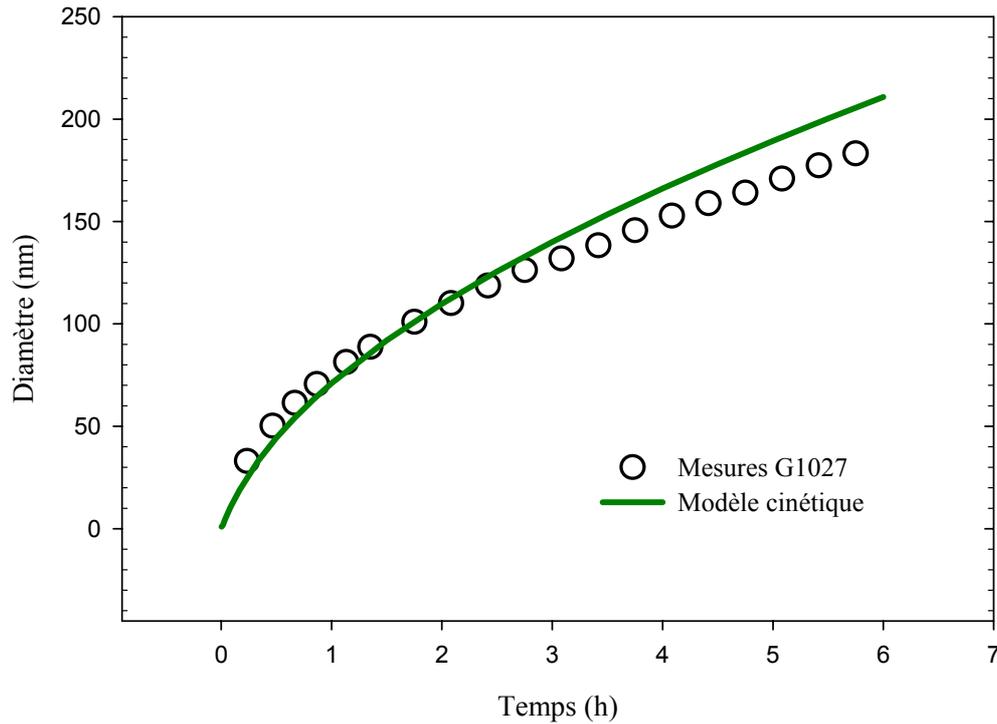


Figure (3-13) : Comparaison entre les diamètres moyens des particules prédits par la modélisation et ceux mesurés expérimentalement. Expérience G1027.

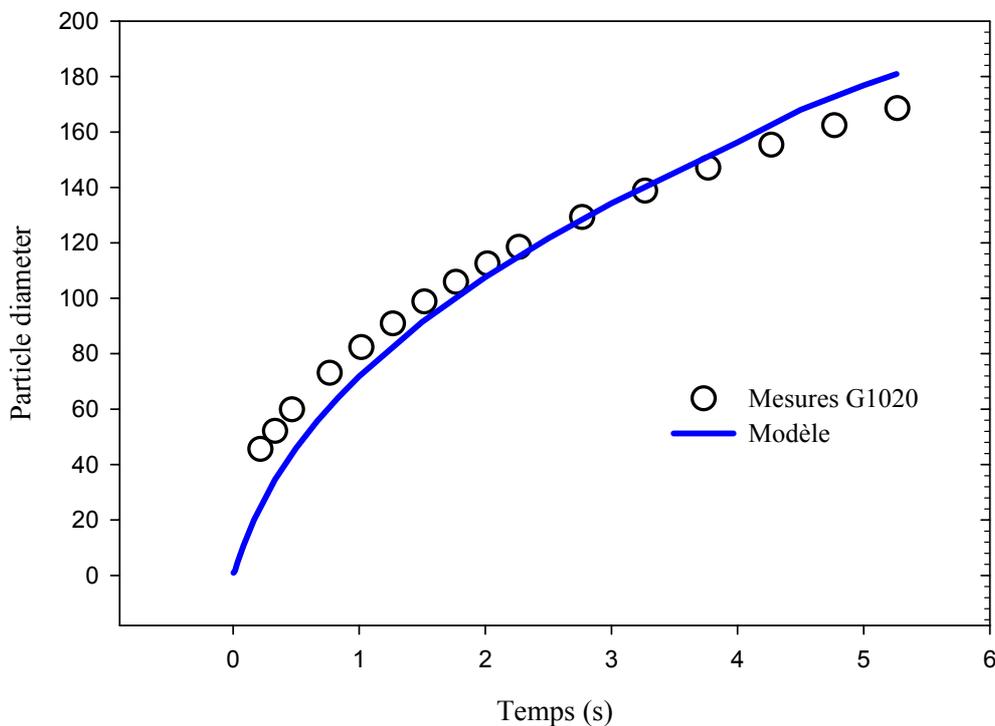


Figure (3-14) : Comparaison entre les diamètres moyens des particules prédits par la modélisation et ceux mesurés expérimentalement. Expérience G1020.

Pourtant la quantité totale de dioxyde de soufre transformé en acide sulfurique est différente. Il est probable que l'acide sulfurique se soit condensé en plus grande quantité durant

l'expérience G1027, puisqu'à la fin de l'expérience, davantage de molécules d'acide se sont trouvées dans le système. Il est donc tout à fait envisageable que la différence ait été en partie compensée par une plus forte croissance des particules. Cette idée est confirmée par les figures (3-13) et (3-14), qui mettent en évidence un diamètre moyen des particules volatiles plus élevé dans le cas de l'expérience G1027. La concentration des particules de taille supérieure à 30 nm n'est donc pas affectée par les différences de concentration d'acide sulfurique, qui se traduisent par contre par une croissance plus efficace. Celle-ci est d'autant plus importante que dans le cas G1020, l'humidité relative est plus élevée que dans le cas G1027.

6. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la description d'un modèle de formation de particules, engendrées par collisions successives de précurseurs (hydrates). L'évolution des particules via les processus de condensation, d'évaporation, de congélation a fait l'objet de nombreuses explications, nécessaires à la compréhension du modèle. Cette dernière est en effet primordiale pour apprécier les résultats à leur juste valeur. Le développement de structures informatiques adaptées, la validation des résultats d'un point de vue mathématique mais aussi physique (modélisation d'une chambre de condensation) permettent donc d'étudier la formation d'un aérosol et son devenir dans des systèmes plus complexes, à savoir les panaches d'avion. C'est le but du chapitre suivant.

Bibliographie

Arnold F., Stilp Th., Busen R., Schumann U., 1998, "Jet engine exhaust chemiion measurements: implications for gaseous SO₃ and H₂SO₄", *Atmos. Environ.*, Vol. 32, pp. 3073-3077.

Behnke W., Holländer W., Koch W., Nolting F., Zetzsch C., 1988, "A smog chamber for studies of the photochemical degradation of chemicals in the presence of aerosols", *Atmos. Environ.*, Vol. 22, pp. 1113-1120.

Behnke W., Krüger H.-U., Scheer V., Zetzsch C., 1991, "Formation of atomic Cl from sea spray via photolysis of nitryl chloride: determination of the sticking coefficient of N₂O₅ on NaCl aerosol", *J. Aeros. Sci.*, Vol. 22, Suppl. 1, pp. S609-S612

Behnke W., Elend M., Krüger U., Zetzsch C., 1999, "The influence of NaBr/NaCl Ratio on the Br-catalysed production of halogenated radicals", *J. Atmos. Chem.*, Vol. 34, pp.87-99

Fernandez-Diaz J.M., Gonzalez-Pola Muniz C., Rodriguez Brana M.A., Arganza Garcia B., Garcia Nieto P.J., 2000, "A modified semi-implicit method to obtain the evolution of an aerosol by coagulation", *Atmos. Environ.*, Vol. 34, pp. 4301-4314.

Jacobson M.Z., Turco R.P., Jensen E.J., Toon O.B., 1994, "Modeling coagulation among particles of different composition and size.", *Atmos. Environ.*, 28, pp. 1327-1337.

Jacobson M.Z., Tabazadeh A., Turco R.P., 1996, "Simulating equilibrium within aerosols and nonequilibrium gases and aerosols", *J. Geophys. Res.*, Vol. 101, pp. 9079-9091 .

Jensen E.J., Toon O.B., Westphal D.L., Kinne S., Heymsfield A.J., 1994, "Microphysical modeling of cirrus 1. Comparison vith 1986 FIRE IFO measurements", *J. Geophys. Res.*, Vol. 99, pp.10421-10442.

Kärcher B., Peter Th., Ottman R., 1995, "Contrail formation: Homogeneous nucleation of H₂SO₄/H₂O droplets", *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 22, pp. 1501-1504.

Kiendler A., Arnold F., 2002, "Unambiguous identification and measurement of sulfuric acid cluster chemiions in aircraft jet engine exhaust", *Atmos. Environ.*, Vol. 36, pp, 1757-1761.

Nolting F., Behnke W., Zetzsch C., 1988, "A smog chamber for studies of the reactions of terpenes and alkanes with ozone and OH", *J. Atmos. Chem.*, Vol. 6, pp. 47-59.

Petzold A., Ström J., Schröder F.P., Kärcher B., 1999, "Carbonaceous aerosol in jet engine exhaust: emission characteristics and implications for heterogeneous chemical reactions", *Atmos. Environ.*, Vol. 33, pp. 2689-2698.

Pruppacher H.R., Klett J.D., 1978, *Microphysics of clouds and precipitation*, Ed. D.Reidel, London.

Pueschel R.F., Verma S., Ferry G.V., Howard S.D., Vay S., Kinne S.A., Goodman J., Strawa A.W., 1998, "Sulfuric acid and soot particle formation in aircraft exhaust", *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 25, pp. 1685-1688.

Schröder F.P., Kärcher B., Petzold A., Baumann R., Busen R., Hoell C., Schumann U., 1998, "Ultrafine aerosol particles in aircraft plumes: In situ observations", *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 25, pp. 2789-2792 .

Seinfeld, J.H., Atmospheric chemistry and physics of air pollution, John Wiley and Sons Inc., 1986.

Sorokin A., Vancassel X., Mirabel P., 2001, "On volatile particle formation in aircraft exhaust plume", *Phys. Chem. Earth (C)*, Vol. 26, pp. 557-561.

Tabazadeh A., Toon O.B., Jensen E.J., 1997, "Formation and implications of ice particle nucleation in the stratosphere", *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 24, pp. 2007-2010.

Taleb D.E., 1997, "Etude microphysique et modélisation des sillages d'avions subsoniques et supersoniques", thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur, Strasbourg.

Wyslouzil B.E., Carleton K.L., Sonnenfroh D.M., Rawlins W.T., Arnold S., 1994, "Observation of hydration of single, modified carbon aerosols", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 21, pp. 2107-2110.

Chapitre 4 : Particules volatiles en l'absence de traînée de condensation

Le mélange binaire d'eau et d'acide sulfurique se formant après l'éjection des gaz d'échappement est susceptible d'entraîner la formation de particules volatiles (*Hofmann et Rosen, 1978*), par nucléation hétéromoléculaire (*Mirabel et Katz, 1974*). Même si leur impact radiatif direct est négligeable du fait de leur petite taille (de l'ordre d'une dizaine de nanomètres), ces particules n'en présentent pas moins un grand intérêt. Susceptibles en effet de contribuer à la production de noyaux de condensation, elles représentent une étape essentielle à la formation de la traînée de condensation. Cette dernière fait depuis de nombreuses années l'objet d'attentions particulières (*Schumann 1996a; Miake-Lye et al. 1998; Anderson et al., 1998; Schumann, 2000*) eu égard à son influence sur la chimie de la basse stratosphère (*Weisenstein et al., 1991; Bekki et Pyle, 1993; Solomon et al., 1997*) et à son impact radiatif potentiel (*IPCC, 1999*). Ses mécanismes de formation demeurent pourtant mal connus mais le rôle des particules volatiles apparaît comme essentiel.

1. Etudes de sensibilité

De nombreux paramètres d'entrée du modèle conditionnent les caractéristiques des particules volatiles modélisées. A l'heure actuelle, des données cruciales demeurent incertaines, en dépit des récents efforts de mesures déployés au cours des campagnes POLINAT (*Schumann, 1996b*), SUCCESS (*Toon et Miake-Lye, 1998*), SULFUR (*Schumann et al., 2002*) etc.

Dans ces conditions, des études de sensibilité permettent non seulement d'estimer l'importance de certains facteurs (quantité de soufre contenu dans le carburant par exemple), mais également de discuter les valeurs choisies lorsqu'elles sont faiblement contraintes par des résultats expérimentaux. On peut ainsi :

- évaluer l'impact de facteurs caractéristiques des émissions, comme le taux de conversion du soufre (IV) du carburant en soufre (VI) présent dans le panache
- examiner l'influence de certains paramètres physiques ou mathématiques tels que le coefficient d'accommodation massique par exemple.

Ces études font l'objet de la première partie de ce chapitre, qui se veut avant tout qualitative. Néanmoins, la plupart des simulations ont été réalisées à partir de vol réels référencés, dont celui de l'ATTAS¹, en avril 1997, dont les caractéristiques sont détaillées au paragraphe 2.

1.1. Influence de paramètres physiques ou mathématiques

La mise en équations d'un phénomène conduit souvent à l'introduction de paramètres mathématiques, traduisant une réalité physique. Quant aux techniques de résolution, associées à l'informatique, elles engendrent généralement de nouvelles variables, qui influent sur l'efficacité des algorithmes ou la précision des résultats. Ces derniers ne dépendent donc pas uniquement des caractéristiques liées à la nature du phénomène considéré (comme le mode de fonctionnement d'un réacteur dans notre cas d'étude), mais également de paramètres moins apparents, parfois inhérents à la conception même du modèle.

1.1.1. Influence de la valeur du coefficient d'accommodation

La formation et la croissance des particules volatiles s'appuient sur le principe de la coagulation. Or, lorsque deux particules entrent en collision, la probabilité qu'elles forment une nouvelle particule n'est pas maximale. Même si de récentes études tendent à attribuer au coefficient d'accommodation une valeur supérieure à 0.5, voire proche de 1 (*Pöschl et al., 1998; Jefferson et al., 1997*), celle-ci demeure discutable. Il nous est donc apparu souhaitable d'estimer l'importance de ce paramètre. Deux possibilités ont été considérées, compte tenu des plus récents travaux de modélisation effectués (*Yu, 1998*):

- le coefficient d'accommodation α est égal à un
- α varie en fonction de la taille des particules entrant en collision ($\alpha=f(r_i,r_j)$, *Yu, 1998*) et atteint l'unité au delà d'un seuil de référence (10 nm lorsque les particules qui coagulent sont de même taille, cf. p.63 et 64).

1.1.1.1. Description des cas d'étude

Le coefficient d'accommodation intervient lors de tout type de collision mais est susceptible de varier suivant la nature des particules impliquées. Le modèle inclut trois types de collisions entre les particules volatiles, à savoir des chocs :

- entre particules non chargées électriquement (type 1)
- entre une particule chargée et une particule ne portant pas de charge (type 2)
- entre deux particules portant chacune une charge de signe opposé (type 3)

¹ Advanced Technology Testing Aircraft System (*Busen et Schumann, 1995*).

CAS		Valeur du coefficient d'accommodation		
		n° 1	n° 2	n° 3
Type de collision	Neutre-Neutre (type 1)	1	$f(r_i, r_j)$	1
	Neutre-Charge (type 2)	1	1	$f(r_i, r_j)$
	Charge-Charge (type 3)	1	1	$f(r_i, r_j)$

Tableau (4-1) : Tableau récapitulatif des simulations effectuées, suivant les coefficients d'accommodation α choisis. $f(r_i, r_j)$ signifie que l'efficacité des chocs varie en fonction de la taille des particules impliquées et que sa valeur est comprise entre 0.01 et 1.

Concernant le phénomène de condensation sur les suies, l'efficacité de collision a été choisie égale à un. En revanche, en ce qui concerne la coagulation des particules volatiles, différentes valeurs d'efficacité de chocs ont été testées, suivant la nature des particules impliquées dans les collisions. Les trois cas d'étude choisis sont décrits sur le tableau (4-1) et favorisent tour à tour chaque type de collision.

Les caractéristiques principales sur lesquelles notre attention s'est portée sont l'évolution de la concentration des particules volatiles dans le panache et surtout la distribution en taille de celles-ci. Cette dernière permet non seulement d'estimer la proportion de particules présentes dans les petites ou les grandes tailles mais fait également apparaître le processus de transfert de masse provoqué par la coagulation.

1.1.1.2. Résultats des simulations

▪ Comparaison des cas n° 1 et n° 3

Le cas n° 1 est une simulation pour laquelle aucun type de collision n'est favorisé en terme d'efficacité des chocs; cette dernière est maximale. En revanche, le cas n° 3 associe à toute collision impliquant au moins une particule chargée une efficacité variant suivant la taille des particules se rencontrant.

Au vu des distributions en taille (cf. figure (4-1)), limiter l'efficacité de collision des particules chargées, limite manifestement la croissance des particules, ce qui paraît physiquement raisonnable du reste, quelque soit le type de particule considéré. Toutefois, dans le cas des particules électriquement chargées, la faible efficacité de collision aux tailles inférieures (cf. paramétrisation de Yu, 1998, équation (2-48)) est contrebalancée par l'augmentation du coefficient de coagulation dû aux forces inter particules.

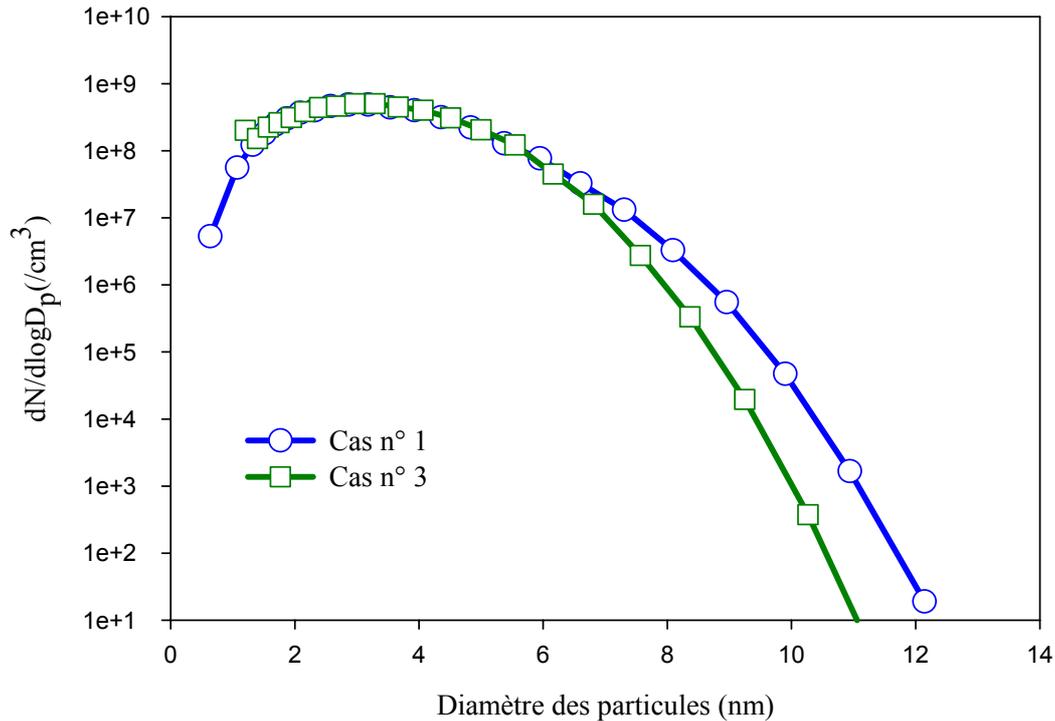


Figure (4-1) : Exemple de distribution en taille des particules volatiles à $t=3$ s pour différents coefficients d'accommodation. Cas n° 1 et n° 3 appliqués à l'ATTAS.

Ainsi, la différence entre les deux cas présentés figure (4-1) n'est pas très importante, puisqu'un seul nanomètre sépare les plus grosses particules, après 3 secondes.

▪ Comparaison des résultats n° 1 et n° 2

Le cas n° 2 est opposé au cas n° 3 au niveau des valeurs associées au coefficient d'accommodation. Ce dernier est en effet égal à 1 dans le cas n° 2 lorsqu'une collision implique au moins une particule électriquement chargée; par contre toute collision entre deux particules dites neutres est associée au coefficient semi empirique calculé par Yu (1998). La coagulation impliquant des particules chargées est ainsi favorisée, non seulement par la présence des forces de Van Der Waals mais également par une efficacité accrue des chocs. La distribution en taille des particules volatiles associées au cas n° 2, présente, sur la figure (4-2), une forme particulière déjà décrite par Yu (1998). Il s'agit en effet d'une forme bimodale composée d'un mode dit "neutre" et d'un mode "ion" vers les tailles les plus élevées, dont il est question au paragraphe 1.3. 3 secondes après l'éjection des gaz, la différence, d'un cas à l'autre, entre les plus grosses particules est de 3 nm, ce qui n'est pas négligeable. Les distributions en taille des particules volatiles se montrent ainsi plus sensibles à α lors de l'utilisation des valeurs du cas n° 2. Ceci peut s'expliquer par le fait que la réduction de α_N^1 limite l'efficacité des collisions des particules neutres entre elles. Celles-ci sont donc

¹ Coefficient d'accommodation lors de collisions entre particules neutres. Par opposition à α_C faisant référence à des collisions impliquant au moins une particule électriquement chargée.

disponibles en plus grand nombre et contribuent davantage à la formation de particules chargées, par attachement. Ces dernières voient leur concentration augmenter vers les grandes tailles et la croissance s'en trouve favorisée grâce aux forces de Van Der Waals et à l'efficacité des chocs, égale à 1 dans ce cas. Le deuxième mode est ici clairement le résultat de l'efficacité des collisions de particules chargées. Cette différence de comportement des particules volatiles, lié au coefficient d'accommodation utilisé est également visible en terme de concentration. Une meilleure efficacité de collision réduit en effet le nombre de particules présentes dans le panache, ce qu'illustre la figure (4-3).

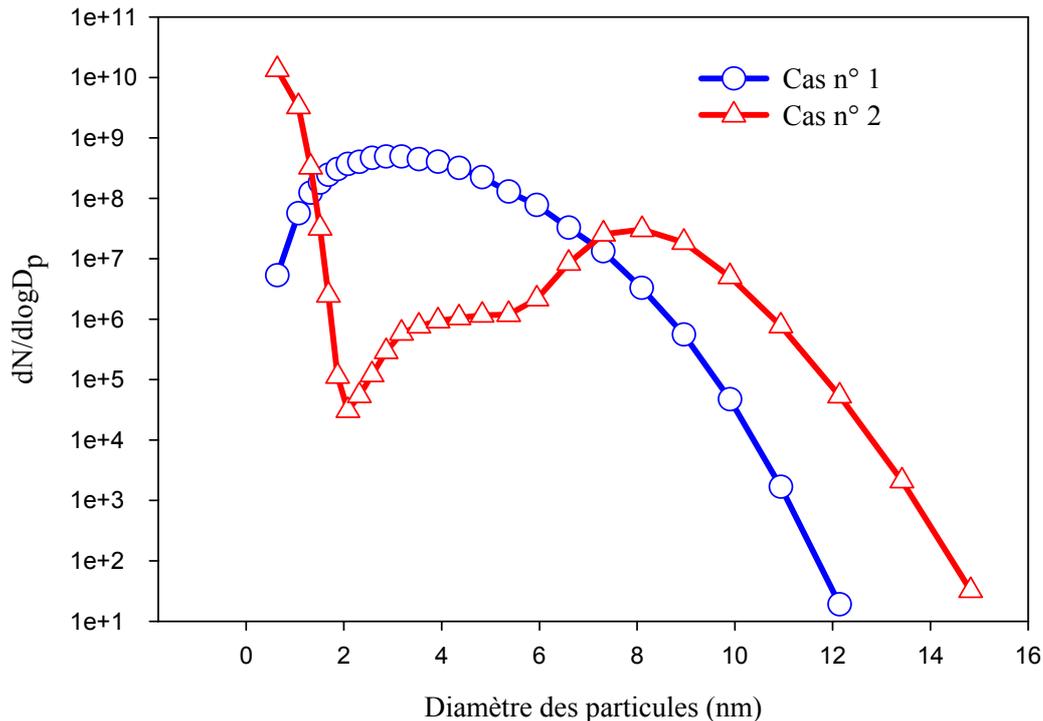


Figure (4-2) : Distribution en taille des particules à $t=3$ s pour différents coefficients d'accommodation. Cas n° 1 et n° 2 (ATTAS).

A première vue, on pourrait supposer que les particules dont la concentration finale est plus faible (cas n° 1) ont une taille finale plus élevée, du fait des phénomènes de coagulation. Pourtant, c'est l'inverse que l'on constate sur la figure (4-2). Ceci provient du fait que les collisions entre particules neutres de petite taille sont peu efficaces dans le cas n° 2. Ainsi il en reste, même après 10 secondes, un grand nombre qui contribue majoritairement à la concentration des particules portée sur la figure (4-3). Cette hypothèse peut être validée par l'observation de la concentration des particules de taille supérieure à 2 nm, représentée figure (4-4). La tendance observée figure (4-3) s'inverse en effet, mettant donc en évidence que lors d'une simulation de cas n° 2, les petites particules probablement de taille comprise entre 1 et 2 nm, dominant.

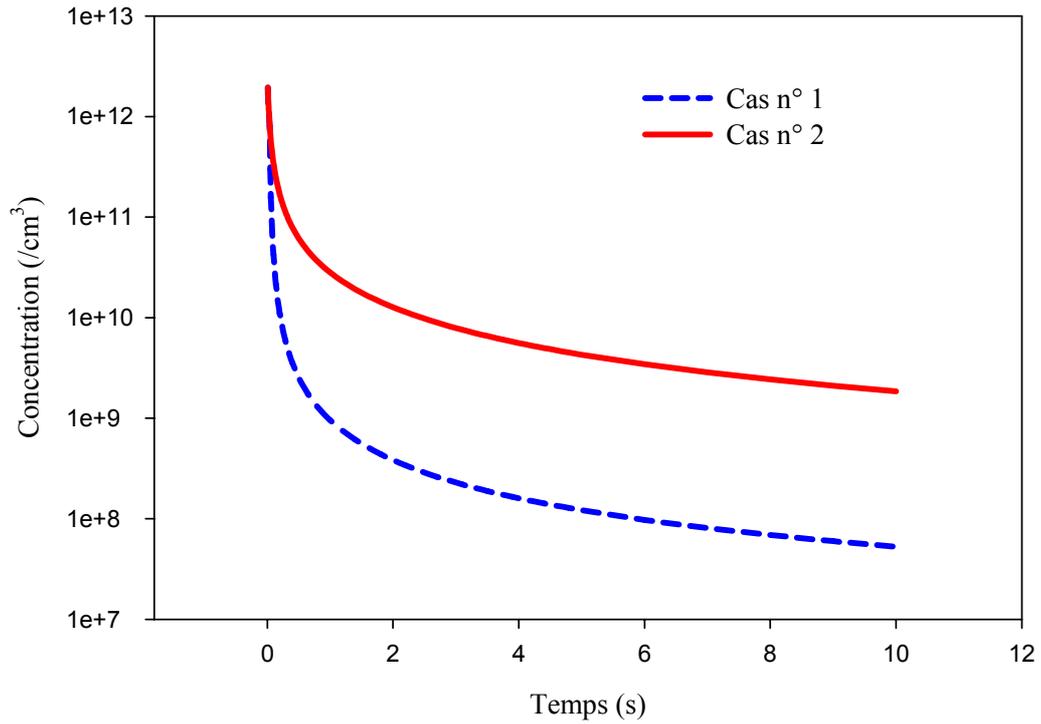


Figure (4-3) : Evolution de la concentration des particules volatiles au centre du jet, pour différents coefficients d'accommodation. Vol de l'ATTAS.

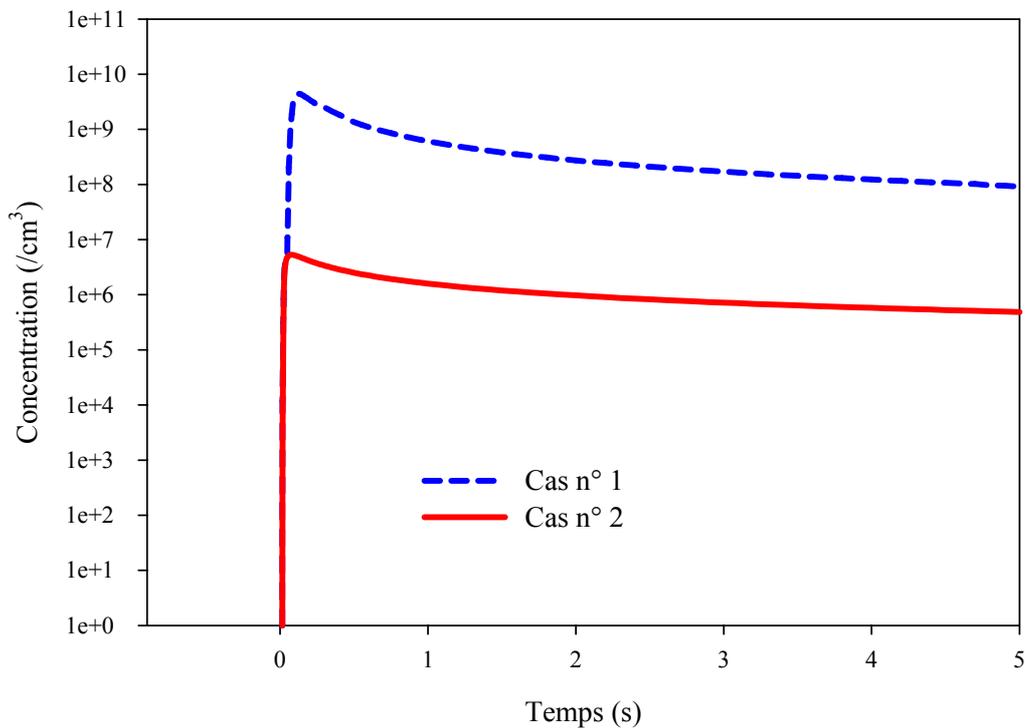


Figure (4-4) : Evolution de la concentration des particules volatiles de taille supérieure à 2 nm au centre du jet, pour différents coefficients d'accommodation. Vol de l'ATTAS.

La faible efficacité de collision des petites particules neutres entre elles dans le cas n° 2, favorise indirectement la formation de particules chargées, par attachement, ce qui influe sur

la croissance et le rôle des charges électriques. Finalement, la comparaison des figures (4-2) et (4-4) ne présente aucune singularité particulière au niveau de l'interprétation. Les particules de taille supérieure à 2 nm présentent dans le cas n° 2 une concentration inférieure à celle relevée dans le cas n° 1 mais sont d'après la distribution en taille, probablement plus grosses. C'est un effet simple de la coagulation.

1.1.1.3. Conclusion

Dans l'optique d'une éventuelle étude d'impact des particules volatiles sur l'environnement (et sur la formation de la traînée), la taille de ces dernières est un élément essentiel. Les particules présentant les tailles les plus élevées sont en effet susceptibles de constituer notamment des noyaux de condensation. Il paraît donc préférable de proposer, en terme de tailles calculées, plutôt des limites supérieures qu'inférieures. Par conséquent, nous avons privilégié les facteurs les plus favorables, à savoir le cas n° 2. Le coefficient d'accommodation est donc variable pour les collisions de particules neutres entre elles et égal à un dans toutes les autres configurations.

1.1.2. Effet du Volume Ratio (VR)

L'importance du Volume Ratio ainsi que l'existence du phénomène de diffusion numérique, ont déjà été abordés au chapitre 3.

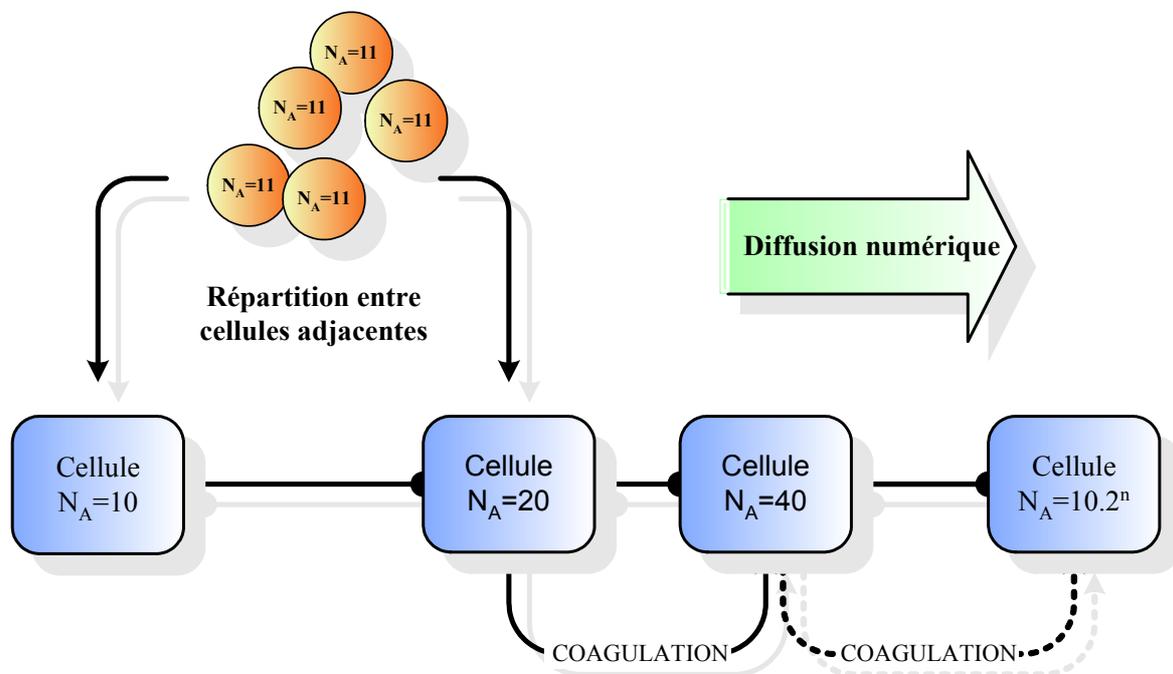


Figure (4-5) : Schéma illustrant le phénomène de diffusion numérique, provoqué par la discrétisation des particules et un volume ratio trop grand (ici égal à 2).

Si les effets de VR, n'y ont été étudiés que dans le cadre d'un calcul simple de coagulation, ils n'en demeurent pas moins présents quand on considère le panache d'un avion. Pour rappel, le phénomène de diffusion numérique, lié à la méthode de discrétisation employée, conduit à une production artificielle de particules de grande taille, sans réalité physique. En effet, quand une nouvelle particule est formée, elle ne correspond en général pas exactement à une classe pré-établie (size bin). Elle et ses semblables de même nature sont alors réparties entre les deux classes les plus proches de leurs caractéristiques. De ce fait, des particules de taille supérieure à celles réellement calculées sont formées par le modèle (cf. *Sorokin et al., 2001*). La figure (4-5) illustre la répartition de plusieurs particules contenant 11 molécules d'acide sulfurique (N_A) entre les deux cellules les plus proches. Faute d'une cellule prévue pour le cas $N_A=11$ (trop faible résolution), des particules de 20 molécules d'acide vont artificiellement apparaître, puis coaguler, former des particules bien plus grosses encore etc. Finalement, la croissance des particules volatiles s'en trouve fortement favorisée.

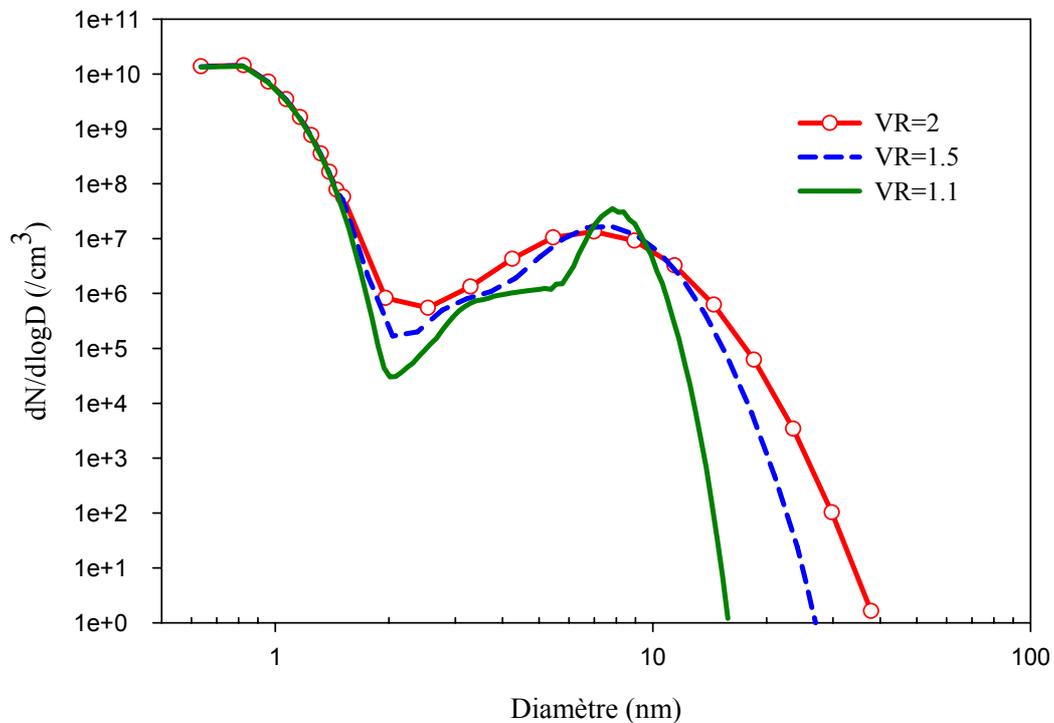


Figure (4-6) : Comparaison des distributions en taille calculées à $t = 3$ secondes dans le panache de l'ATTAS (tableau (4-8), § 2.1.2), pour différentes valeurs de VR.

La figure (4-6) permet de mettre en évidence l'effet de la valeur du Volume Ratio sur la diffusion numérique donc sur la forme de la distribution en taille des particules. Ainsi, entre VR=1.1 et VR=2, les tailles maximales atteintes à 3 secondes sont doublées. En ce qui concerne la concentration totale, elle n'est évidemment pas affectée, puisque la diffusion numérique provient d'une distribution d'un nombre de particules donné indépendant de VR. En revanche, l'indice d'émission des particules, donnant le nombre de particules par kg de carburant brûlé est évidemment sensible à VR car il est toujours relatif à une taille donnée. Les indices d'émission des particules volatiles de taille supérieure à 5 nm et à 14 nm, sont

portés sur la figure (4-7). Cette dernière permet de conclure –comme pour la distribution en taille-, que l'augmentation de VR se traduit par une augmentation des particules les plus grosses. Ainsi, 1 seconde après la sortie du réacteur, les particules de 14 nm et plus sont deux fois plus nombreuses lorsque VR est égal à 1.5 que lorsqu'il est égal à 1.1.

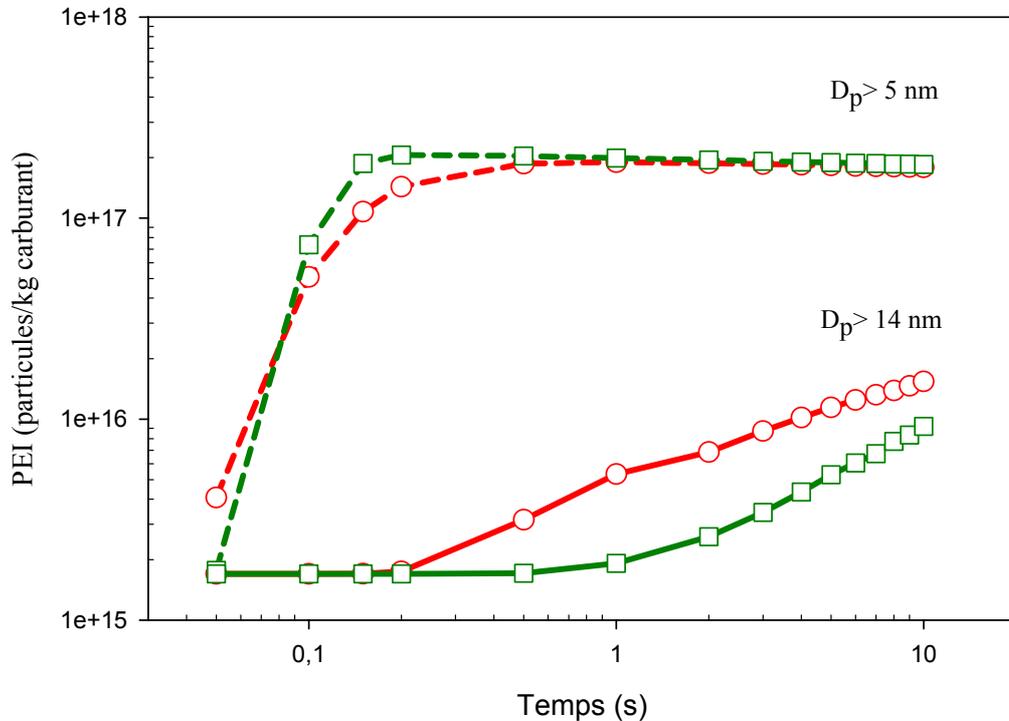


Figure (4-7) : Evolution de l'indice d'émission de particules volatiles (PEI) dans le panache d'un ATTAS en fonction de VR. □ : VR=1.1 et ○ : VR=1.5.

L'importance de ce paramètre, sans sens physique est donc évidente. Pour faire écho au chapitre 3, le choix de VR revient à l'utilisateur, qui doit en quelque sorte évaluer le couple [temps de calcul – précision] lui permettant d'assurer la cohérence des résultats. Les récents développements concernant ce sujet (*Fernandez-Diaz et al., 2000*) permettent également d'adapter VR à la situation d'étude. En effet, maintenir un faible volume ratio nécessite un nombre de bins important donc un temps de calcul long. Pourtant, l'effet de la diffusion numérique s'exerce peu au niveau des petites particules. Par conséquent, l'utilisation d'un VR variable (relativement grand pour les premiers bins et plus proche de 1 lorsque la taille augmente) est une alternative aux méthodes couramment utilisées (VR fixe). L'utilisation des résultats de *Fernandez-Diaz et al. (2000)*, offrent en effet précision, flexibilité et temps de calcul réduit mais la méthode nécessite un investissement avant d'effectuer les calculs. Nous l'avons testée mais rarement utilisée, nos simulations dans le champ proche n'étant en général valides que sur un intervalle temporel faible (de l'ordre de 10 s), menant à des temps de calculs raisonnables (de l'ordre de la journée). De plus les résultats observés sont peu différents entre le VR fixe que nous avons utilisé (VR=1.1) et un VR variable. La nécessité d'une précision accrue nous aurait néanmoins porté vers ce dernier choix, qui se différencie de celui de Yu, utilisant VR=1.5.

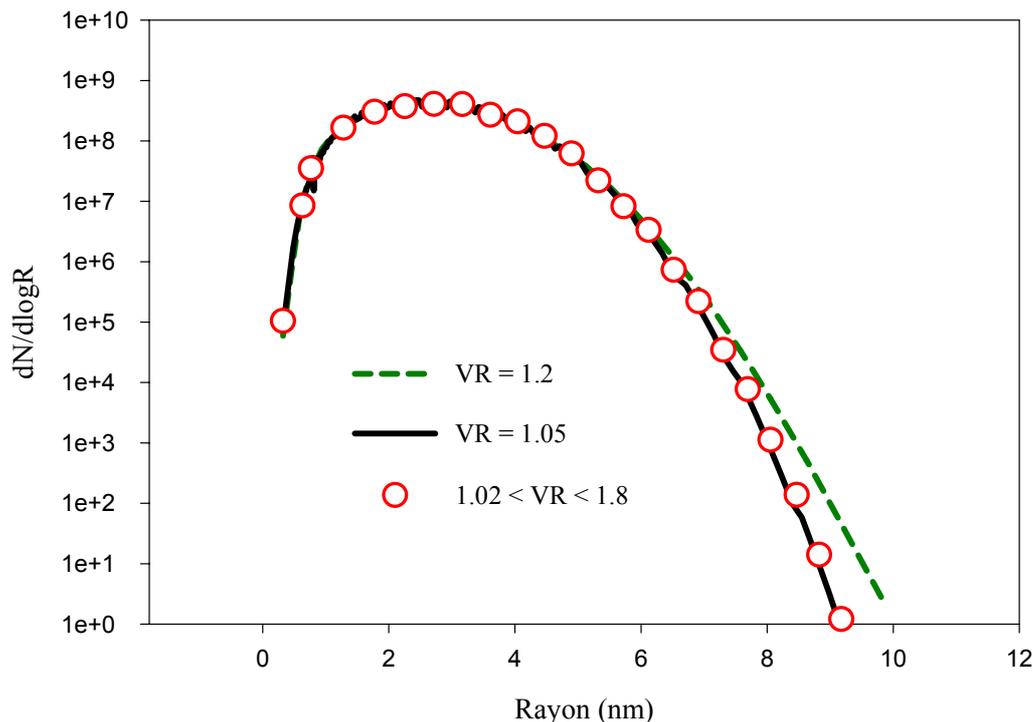


Figure (4-8) : Distribution en taille de particules à $t = 10$ s pour un vol fictif d'un appareil de type ATTAS. Les coefficients d'accommodation sont égaux à 1. Temps de calcul pour $VR=1.2$: 396 secondes (temps de référence); pour $VR=1.05$: 978 secondes (+147 %); pour VR variable: 263 secondes (-34 %).

La figure (4-8) illustre les avantages de la méthode de variation de VR, c'est à dire une précision élevée et un temps de calcul près de 4 fois inférieur aux simulations effectuées à VR constant (pour une précision identique). Cependant, certains problèmes demeurent présents quelque soit la méthode utilisée. En effet choisir un facteur de croissance entre les cellules adjacentes proche de 1 favorise la précision car l'échantillonnage des particules est en quelque sorte de meilleure résolution. Une trop grande précision peut malgré tout entraîner des phénomènes oscillatoires sur les premières cellules dont les particules respectivement associées ne sont pas séparées d'une molécule entière d'acide sulfurique. Enfin, la méthode du "VR variable" est plus contraignante car elle nécessite le calcul de paramètres qui varient avec le nombre de bins utilisés. Par conséquent, l'utilisation d'un VR fixe reste une solution raisonnable lorsqu'une valeur de 1.1 est employée.

1.2. Influence du soufre et de l'acide sulfurique

L'influence du soufre contenu dans le carburant sur la formation des particules n'a été mise en évidence que relativement récemment, au cours de l'expérience SULFUR 2, initiée par le DLR¹ (Schumann et al. 1996 ; Gierens et Schumann, 1996). Le sillage de l'avion de

¹ Deutsches zentrum für Luft und Raumfahrt

recherche ATTAS (*Busen et Schumann, 1995*) consommant alternativement différents types de carburants, de teneur en soufre (FSC¹) préalablement déterminée, a ainsi été "sondé" par divers systèmes d'analyses embarqués à bord d'un Falcon pénétrant régulièrement dans le panache. Une corrélation franche entre les caractéristiques des particules volatiles (concentration et taille) et le contenu du kérosène en soufre fut établie. Toutefois la conversion du soufre (IV) du carburant en soufre (VI) présent dans le panache n'est pas totale. Le taux de conversion estimé (désigné par η ou SC) est donc un critère essentiel, demeurant très incertain, variant de 0.4% à 80% (*Schumann et al., 2002*).

1.2.1. Concentration des particules

La concentration des particules est une des caractéristiques majeures d'un aérosol. Le nombre de particules par unité de volume est d'après les données expérimentales (*Schröder et al., 1998*), fortement corrélé au contenu du carburant en soufre, converti en acide sulfurique dans le panache. Il convient cependant de noter que la simulation que nous avons effectuée, bien que fonctionnant avec un FSC constant met bien en évidence le rôle de l'acide, par le biais de la variation du taux de conversion appliqué au soufre du kérosène.

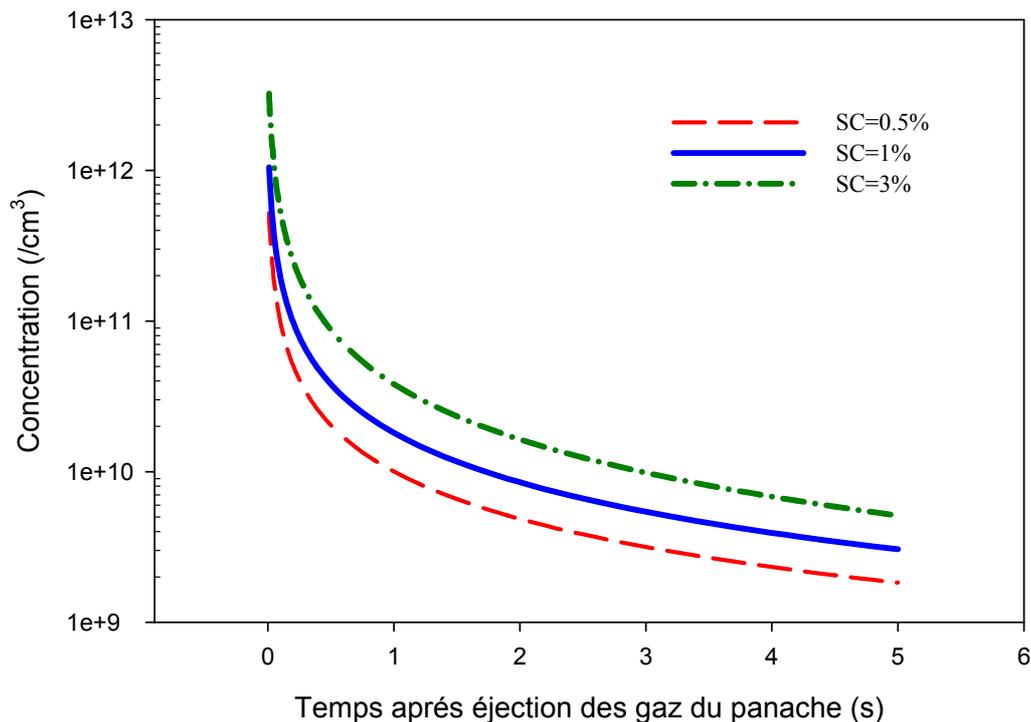


Figure (4-9) : Evolution de la concentration des particules volatiles et de leurs précurseurs (hydrates) dans le panache de l'ATTAS (conditions du 18/04/1997) pour différentes valeurs de conversion $S(IV)/S(VI)$.

¹ Fuel Sulfur Content

La figure (4-9) illustre le fait que la quantité d'acide sulfurique présente dans le panache (proportionnelle au taux de conversion SC- équation (3-34)) modifie sensiblement les concentrations de particules obtenues. Plus le taux de conversion augmente, plus la concentration des particules volatiles augmente. En effet, l'augmentation de la quantité d'acide sulfurique dans le panache s'accompagne d'une augmentation de la concentration des hydrates. Ces derniers étant les précurseurs des particules volatiles, celles-ci se forment alors en quantité plus importante. La même tendance serait observée du point de vue de la nucléation classique, l'injection d'une plus grande quantité d'acide sulfurique en phase gazeuse augmente en effet la sursaturation et permet à des clusters plus petits de franchir la barrière de nucléation (Fig. 1-3).

1.2.2. Distribution en taille

La taille des particules volatiles dépend de l'intensité des processus de transfert de masse se produisant dans le panache : la coagulation et la condensation tendent à accroître le volume de la particule tandis que l'évaporation s'y oppose. Ces deux derniers phénomènes sont traités grâce à l'équation (2-16) qui fait notamment intervenir la pression d'équilibre du mélange eau – acide sulfurique. La présence d'acide en solution, favorise la condensation en diminuant la pression de vapeur saturante de l'eau de la gouttelette. Par ailleurs, l'augmentation de la concentration des particules, observée précédemment favorise les phénomènes de collisions, tendant à produire des particules de taille plus importante. Calculées d'après l'équation (3-40) les distributions en taille exhibent une forme bimodale, résultant de la présence de charges électriques en sortie de tuyère. Il convient de noter que la forme des distributions demeure difficile à vérifier expérimentalement. Les compteurs de particules fréquemment utilisés ne disposent en effet pas d'une résolution suffisante pour classer précisément les particules par taille. Ils permettent néanmoins d'observer des tendances et de donner des valeurs approximatives.

SC	1%	3%	5%
Taille maximale	11.5 nm	19.5 nm	25 nm
Concentration $D > 12$ nm	$10 / \text{cm}^3$	$10^7 / \text{cm}^3$	$10^7 / \text{cm}^3$

Tableau (4-2) : Comparaison de grandeurs caractéristiques des particules volatiles en fonction du taux de conversion de soufre en acide sulfurique utilisé dans le modèle.

Les distributions mettent en évidence un rôle important du taux de conversion. La taille maximum des particules formées augmente en effet avec la quantité d'acide sulfurique émise (figure (4-10)). Ainsi lorsque l'on recense 10 particules d'une douzaine de nm de diamètre par cm^3 pour SC=1%, on en dénombre environ 10^6 fois plus lorsque SC est à 5%

(cf. tableau (4-2)). Dans ce dernier cas, le nombre de 10 par cm^3 est atteint à des tailles avoisinant les 25 nm. L'examen des figures (4-9) et (4-10) permet, qualitativement, de confirmer des tendances observées lors des campagnes de mesures SULFUR.

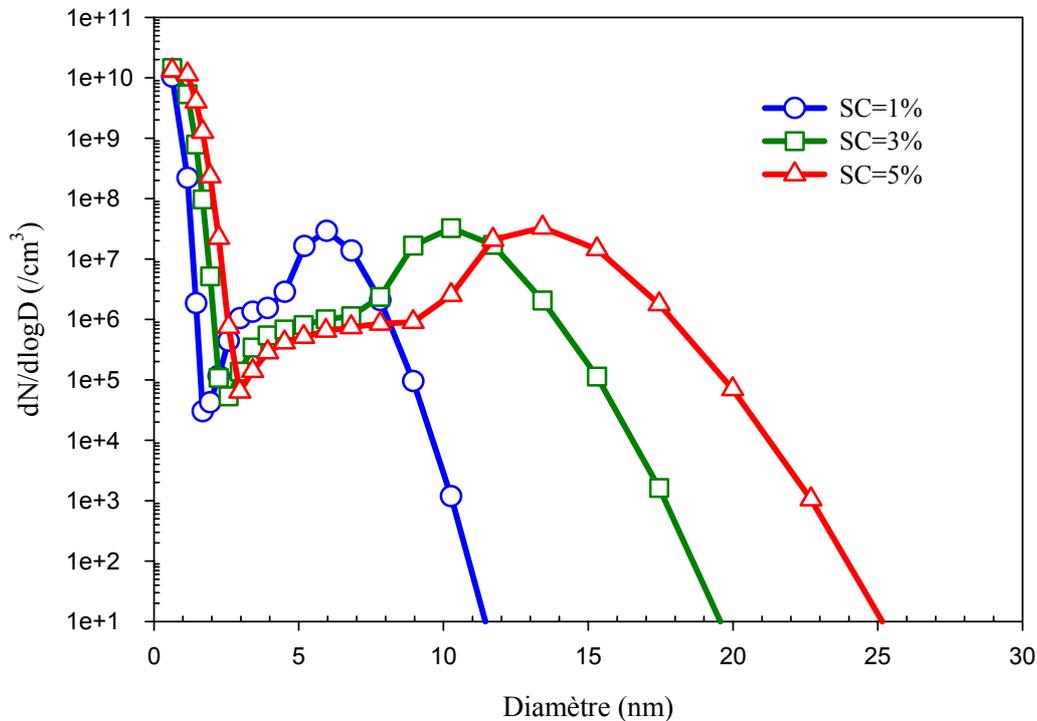


Figure (4-10) : Distribution en taille des particules volatiles à $t = 3$ secondes après éjection des gaz, pour différents taux de conversion de soufre (ATTAS).

1.2.3. L'indice d'émission de particules

La concentration des particules dans le panache dépend de nombreux processus tels que la dilution, la coagulation. Il est donc difficile au vu d'une tendance comme celle représentée figure (4-9) par exemple d'imputer à un processus plus qu'à un autre, le phénomène de décroissance de la concentration observé au cours du temps. De plus les particules classées par taille peuvent avoir des comportements différents. Ainsi, la concentration des particules les plus petites diminue au profit de celle des plus grosses puisque la coagulation favorise la croissance. C'est pourquoi le calcul de l'indice d'émission apparent de particules peut apporter un éclairage intéressant. Cet indice se définit par :

$$\text{EIP}_X(t) = \frac{N_X(t)}{\rho(t)Y(t)} (\text{AFR} + 1) \quad (4-1)$$

où EIP_X est l'indice d'émission apparent des particules de taille X (ou de classe X), exprimé en particules par kilogramme de carburant brûlé, N la concentration des particules X, ρ la masse volumique du panache, Y la dilution et AFR le rapport air/fuel.

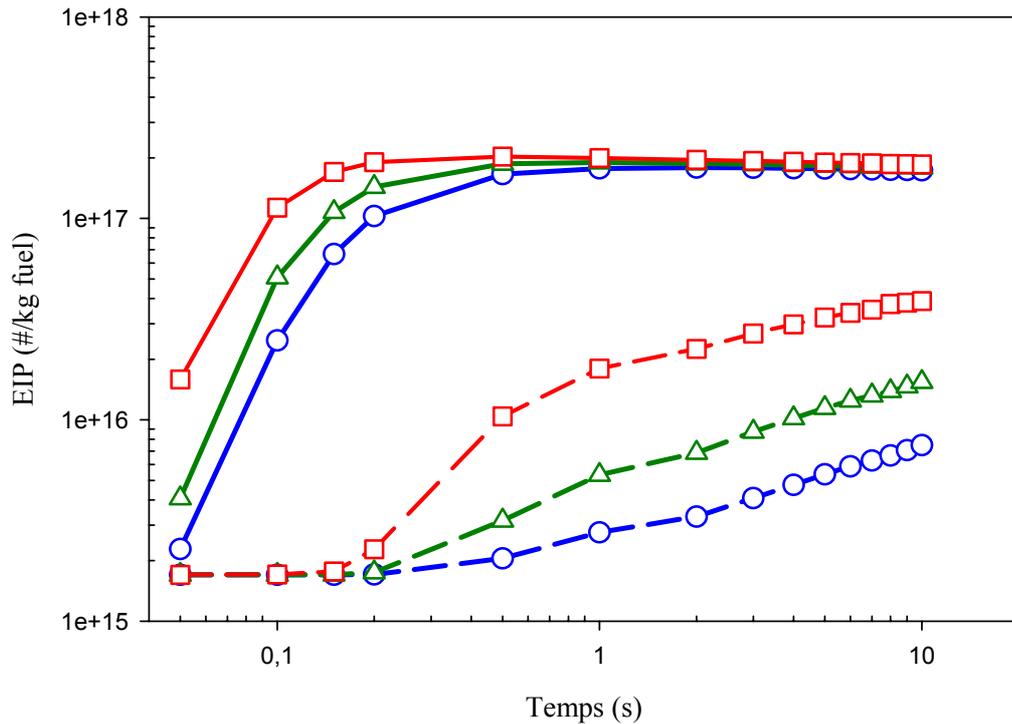


Figure (4-11) : Evolution des indices d'émission de particules au centre du jet pour différents taux de conversion SC. En traits pleins, les particules de taille supérieure à 5 nm et en pointillés les particules de diamètre supérieur à 14 nm. Symboles ronds : SC=1.8%. triangles: SC=2.2% ; carrés : SC=3%. (ATTAS).

Cet indice, encore dénommé abondance, permet de visualiser la tendance d'une classe de particules, en terme de concentration, en faisant abstraction de l'effet de la dilution. La concentration calculée au temps t , en fonction de la masse de carburant brûlé est ainsi ramenée à un niveau équivalent à la sortie de la tuyère. Les résultats présentés figure (4-11) concernent les particules de taille supérieure à 5 nm et à 14 nm, ces dernières correspondant à des classes de compteurs de particules (cf. Schröder *et al.*, 1998). Ils illustrent notamment le phénomène de "transfert" de particules des petites vers les plus grandes tailles lié à la coagulation. L'augmentation de l'abondance des particules de 5 nm est beaucoup plus rapide que celui des 14 nm, car moins de collisions sont nécessaires aux particules pour atteindre la classe de taille la moins élevée. De plus la source de particules de 5 nm n'est pas infinie et une légère décroissance peu visible est amorcée dès la première seconde. Comme pour les résultats précédents, l'augmentation de la quantité d'acide sulfurique dans le panache entraîne une augmentation de la production de particules et de leur croissance.

1.3. Influence des charges électriques

La combustion produit des réactions d'ionisation, conduisant à l'émission d'ions en grande quantité dans les panaches d'avions nommés Chemi-ion (CI) (Frenzel *et Arnold*, 1994 ; Sorokin *et al.*, 2003). Ceux-ci sont considérés comme des précurseurs capables de favoriser la formation et la croissance de nouvelles particules en raison des forces

électrostatiques qui s'exercent (cf. Chap. 2) et qui engendrent une efficacité accrue du processus de coagulation (*Fuchs, 1964; Yu et Turco, 1997*). La quantité de charges présentes en sortie de tuyère est, tout comme le taux de conversion du soufre, un paramètre important qui demeure malheureusement relativement mal connu. Ainsi *Yu* utilise en entrée de leur modèle une concentration initiale supérieure à 10^9 charges par cm^3 , qui leur permet d'obtenir des résultats numériques flatteurs, comparativement aux résultats expérimentaux. Compte tenu du peu de données expérimentales disponibles, ce paragraphe propose d'examiner d'une part, l'effet qualitatif de la considération des CI dans le modèle, et d'autre part d'étudier la sensibilité de la population des particules volatiles formées, à la quantité de charges initialement présentes dans le panache.

1.3.1. Effet de la présence des charges

Le chapitre 2 a fait l'objet d'une attention particulière à l'égard de la coagulation en présence de particules électriquement chargées. Afin d'évaluer l'effet direct de la présence de ces charges sur une population de particules, nous avons réalisé deux simulations. L'une en l'absence d'ions, l'autre en leur présence. Les résultats sont parlants, particulièrement en ce qui concerne la distribution en taille des particules volatiles.

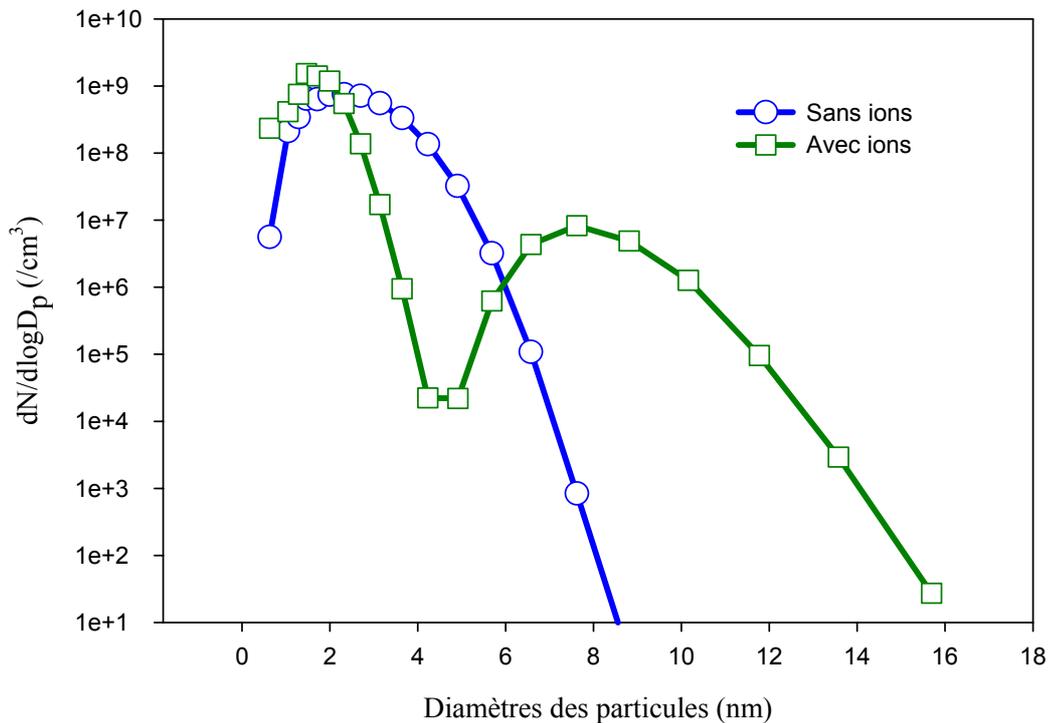


Figure (4-12) : Exemple de distribution en taille des particules volatiles formées au centre du jet en tenant compte ou pas de la présence de charges. $N_i(t_0)=2.10^9/\text{cm}^3$. Pour le cas sans ions, $\alpha_N=1$, ce qui favorise la croissance.

Celle-ci, représentée sur la figure (4-12) illustre l'effet principal de la prise en compte de charges électriques dans le modèle et permet de constater que :

- la présence de CI (couplée au coefficient d'accommodation choisi) génère une distribution en taille de forme bimodale
- les particules volatiles formées en présence de charges ont une taille beaucoup plus grande que sans.

Il convient de souligner que l'injection de précurseurs de particules supplémentaires (cas avec ions), de l'ordre de 10^9 par cm^3 , n'a à elle seule qu'une faible influence sur la distribution en taille. Le phénomène principal conduisant à une croissance des particules en présence de charges électriques est bien l'existence de forces électrostatiques, favorisant la coagulation.

Les distributions des particules volatiles présentées font référence à l'ensemble des particules, chargées ou pas. Bien que dénommé communément "mode ion", le deuxième mode n'en est pas pour autant composé essentiellement de particules chargées. Les particules neutres forment également une distribution bimodale.

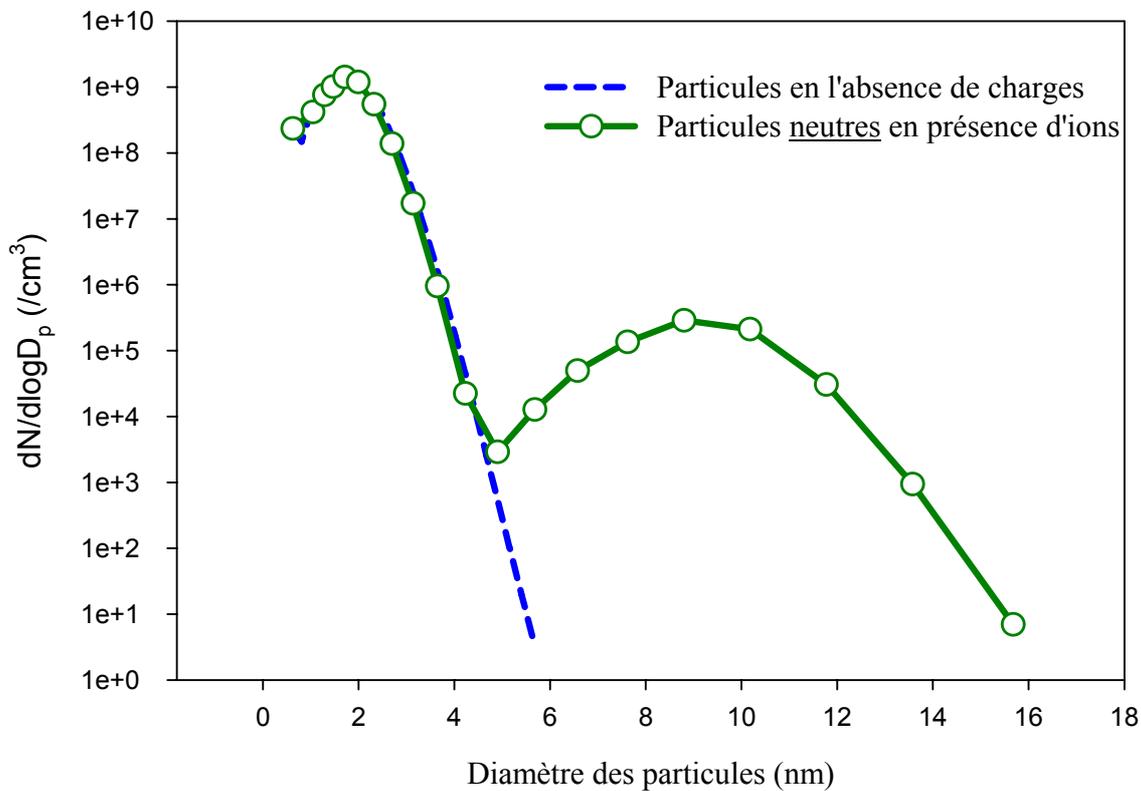


Figure (4-13) : Exemple de distribution en taille des particules neutres avec ou sans présence initiale de charges. Pour la comparaison, dans les deux cas $\alpha_N=f(r_i,r_j)$ d'où une différence dans le cas "sans ions" avec la figure (4-12).

Bien que moins marqué que lorsque l'on considère l'ensemble des particules, le deuxième mode porté sur la figure (4-13), exclusivement composé de particules neutres, provient probablement des phénomènes de collisions entre particules chargées de signes opposés ("recombinaison"), qui sont extrêmement efficaces (Sorokin et Mirabel, 2001). Malgré tout, les particules chargées contribuent majoritairement au mode "ion", grâce

notamment au processus d'attachement, générant collision après collision des particules de plus en plus grosses.

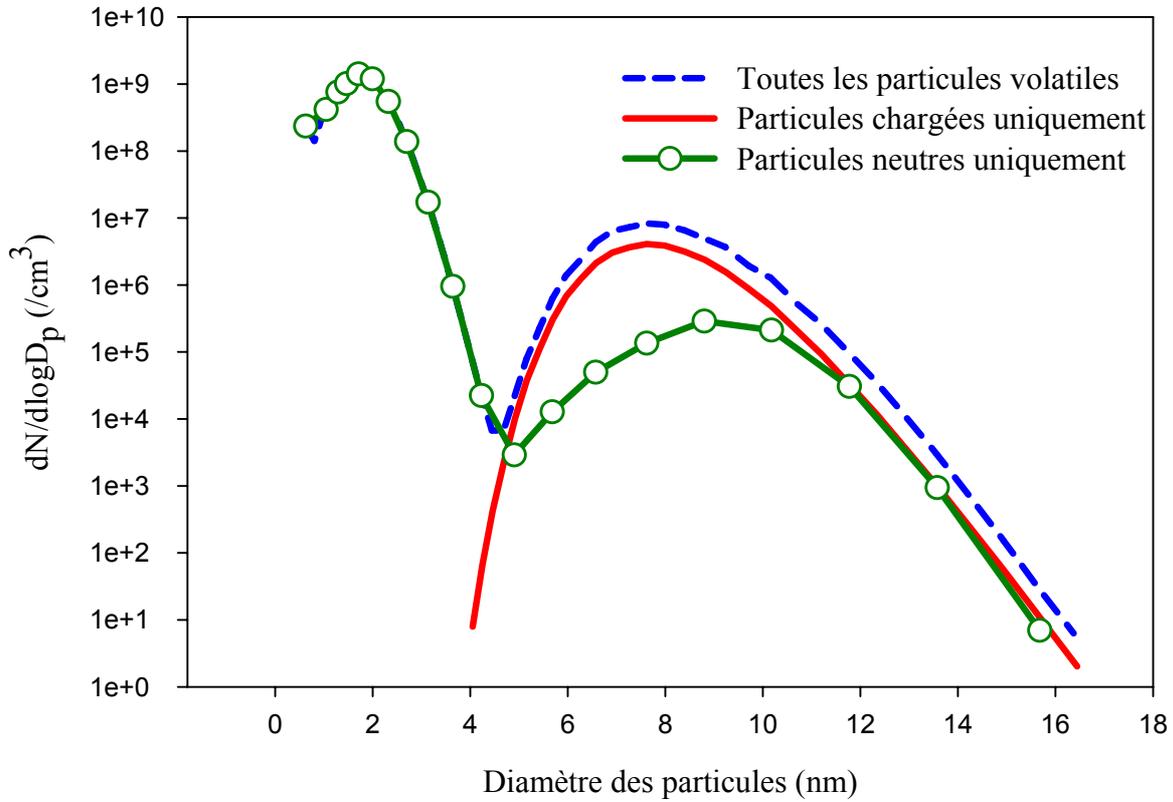


Figure (4-14) : Contribution des différents types de particules volatiles à la distribution en taille totale. Dilution de type "Concorde" (cf. Yu, 1998).

1.3.2. Influence de la quantité initiale d'ions

La combustion d'hydrocarbures tels que le méthane ou des dérivés comme l'acétylène produisent des charges électriques en grande quantité (Keil et al., 1984). Néanmoins la production des CI dans la chambre de combustion d'un réacteur (Starik et al., 2002) reste un domaine assez peu étudié jusqu'à présent. Les récents travaux de l'équipe de F. Arnold du MPI-K¹ ainsi que les études que nous avons menées (Sorokin et Mirabel, 2001 ; Sorokin et al., 2003) suggèrent des indices d'émission supérieurs à 10^{15} (Arnold et al., 1998a, 1998b) conduisant à des concentrations initiales de 10^6 à 10^8 ions par centimètre cube (Arnold et al. 1998b ; Arnold et al. 2000). Si l'effet des charges sur la croissance est indiscutable, il convient d'examiner dans quelle mesure une variation du nombre initial de celles-ci dans le panache, influe sur la concentration des particules et sur la distribution en taille notamment.

¹ Max Planck Institut für Kernphysik, Heidelberg.

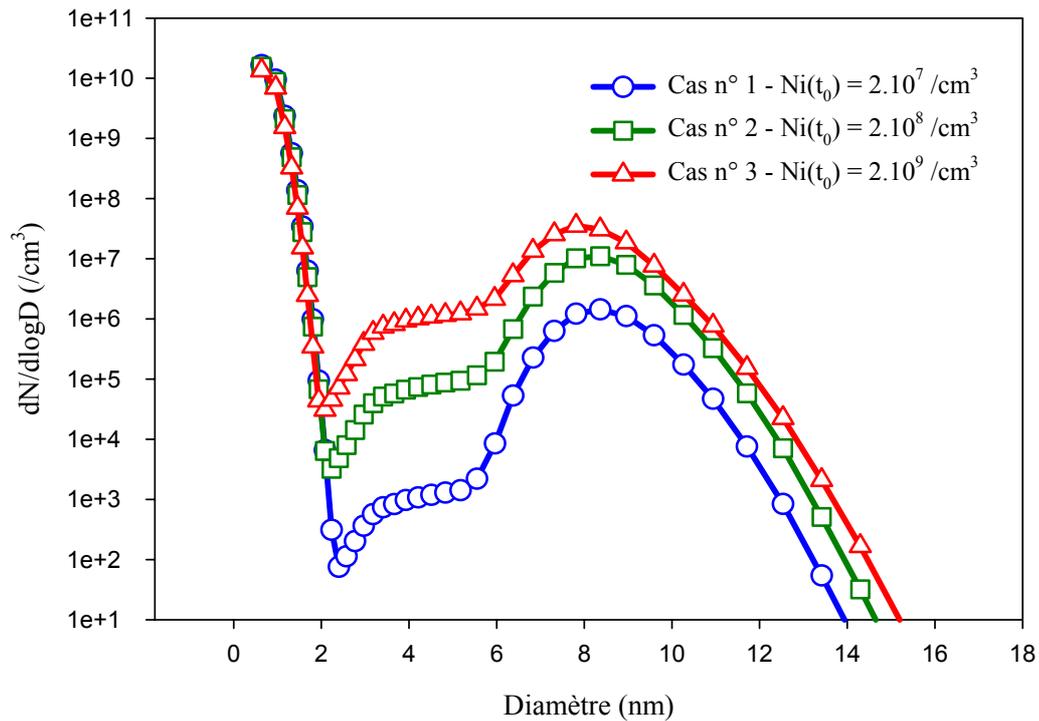


Figure (4-15) : Distribution en taille des particules volatiles à $t = 3$ s pour différentes concentrations initiales de charges $N_i(t_0)$. Cas n° 1 : $Ni(t_0) = 2.10^7 /\text{cm}^3$ - Cas n° 2 : $Ni(t_0) = 2.10^8 /\text{cm}^3$ - Cas n° 3 : $Ni(t_0) = 2.10^9 /\text{cm}^3$ (ATTAS).

La figure (4-15) illustre l'influence de la quantité d'ions initialement présents dans le panache. Plus les charges sont nombreuses, plus les particules atteignent des tailles élevées. La queue de la distribution en taille demeure cependant relativement homogène quelque soit le cas considéré. En effet, la taille finale varie d'un nanomètre environ, mais pour des différences de concentrations initiales d'ions allant jusqu'à deux ordres de grandeur. En revanche, au niveau des concentrations, les particules les plus grosses (14 nm environ) sont plus abondantes de deux ordres de grandeur dans le cas n°3, par rapport au cas n° 1. Par conséquent, dans ce cas précis la taille finale ne dépend pas fortement de l'indice d'émission des charges. En revanche la concentration est manifestement plus sensible. Dans la gamme des petites particules, dont le diamètre est compris entre 2 et 6 nm, la différence est plus importante et se situe dans la zone de transition entre le premier et le deuxième mode. On peut invoquer principalement l'effet de la coagulation, accru par la présence de charges en grande concentration. En effet, la courbe associée au cas n° 3 par exemple (la plus grande concentration initiale de charges) présente, comparativement aux autres cas, une décroissance moindre de la concentration des petites particules (< 2 nm), accompagnée d'une concentration plus élevée aux tailles supérieures (2-6 nm). Ce comportement illustre manifestement une plus grande efficacité de la coagulation des petites particules en présence de CI en plus grand nombre. La plupart du temps, une concentration initiale d'ions de 2.10^9 par cm^3 a été utilisée. Cette valeur représente, à l'heure actuelle une limite supérieure de l'estimation des charges émises par un réacteur.

1.4. Influence des suies

Les particules carbonées émises par la combustion demeurent relativement mystérieuses à l'heure actuelle. Leur mode de formation dans la chambre de combustion est à l'étude depuis plusieurs années (par exemple *Brocklehurst 2000* ; *Hu et al., 2000*). Pourtant, les caractéristiques de ces particules, encore appelées "suies" par abus de langage sont toujours mal connues. En particulier, leur caractère hydrophobe en sortie de tuyère, puis hydrophile après exposition à une quantité importante d'acide sulfurique est discutable (*Wyslouzil et al., 1994* ; *Popovitcheva et al., 2000*). Introduites dans le modèle via une distribution en taille en général mesurée dès l'éjection des gaz ou dans le panache, elles sont susceptibles de modifier considérablement la formation et l'évolution des particules volatiles. D'une part, les collisions se produisant entre suies et particules volatiles réduisent le nombre de ces dernières, diminuant leur concentration et empêchant leur croissance. D'autre part, les suies activées¹ sont des centres de condensation de vapeur d'eau et surtout de vapeur d'acide sulfurique qui lorsqu'elle se condense n'est ainsi plus disponible pour la croissance des particules volatiles. Compte tenu une nouvelle fois des incertitudes de mesures (notamment pour ce qui concerne les émissions des moteurs Pegasus et Olympus), une étude de sensibilité s'avère nécessaire. Elle s'oriente principalement vers la détermination des propriétés des suies susceptibles de modifier sensiblement l'aérosol volatil : la taille des particules et leur concentration.

1.4.1. Sensibilité à la concentration initiale de suies

1.4.1.1. Utilisation d'une distribution monodispersée

L'influence de la concentration initiale des suies est estimée afin d'évaluer l'importance à accorder à la précision des données initiales, notamment de l'indice d'émission de particules. Pour se faire, la taille des particules de carbone est maintenue constante, dans un premier temps, afin que seule l'influence de leur concentration soit étudiée. Les caractéristiques des distributions choisies sont détaillées sur le tableau (4-3) ci-dessous.

	Cas n° 1	Cas n° 2	Cas n° 3
$N_{\text{SUIES}} (/m^3)$	$4.8.10^{12}$	$4.8.10^{13}$	$4.8.10^{14}$
$R_{\text{SUIES}} (nm)$	22.5	22.5	22.5

Tableau (4-3) : Caractéristiques des distributions de suies *monodispersées* utilisées, ayant la même taille initiale.

¹ Selon les critères en usage actuellement, l'activation est admise notamment lorsque la masse liquide entourant le noyau de suie représente 10% de la masse de l'ensemble (cf. Chapitres 3 et 5).

Les résultats des trois simulations effectuées et notamment la distribution en taille des particules volatiles (figure (4-16)) sont assez explicites : plus la concentration initiale des suies est élevée, plus la distribution en taille de l'aérosol se rétrécit. On enregistre en effet un écart de diamètre moyen des plus grosses particules volatiles de 5 nm, entre les trois cas étudiés, il est vrai pour des concentrations de suies variant d'un facteur 100. Par conséquent sans plus d'analyse, il apparaît clairement qu'une concentration élevée de particules de suies, réduit l'abondance des plus grosses particules volatiles.

Prétendre analyser parfaitement les phénomènes se produisant pourrait paraître prétentieux, tant les processus sont couplés et complexes et les interactions nombreuses. Malgré tout, deux hypothèses au moins sont susceptibles d'expliquer le comportement de la distribution en taille :

- les suies en plus grande quantité empêchent les petites particules de croître, d'où l'absence de concentrations élevées au delà d'une taille de 15 nm (cas n° 3)
- les suies entrent en collision avec les particules de grande taille et en réduisent ainsi la concentration.

La première hypothèse peut être validée par l'observation de la distribution correspondant au cas n° 3. Celle-ci présente des concentrations de particules inférieures à 6 nm, sensiblement en retrait par rapport aux cas n° 1 et n° 2. La concentration des suies, plus élevée dans le cas n° 3, génère probablement plus d'interactions avec les particules volatiles de petite taille que dans les cas n° 1 et n° 2. La perte de ces particules volatiles, incorporées sur les suies, les rendant ainsi indisponibles à une croissance éventuelle, permettent donc d'expliquer la faible taille maximale calculée dans le cas n° 3. Toutefois, un autre phénomène tend à réduire la croissance des particules volatiles : la condensation, qui pourrait être qualifiée d'effet indirect de l'influence des suies sur la croissance. En effet, après de nombreuses collisions, les suies alors recouvertes d'un mélange d'eau et d'acide sulfurique sont dites "activées" et agissent comme des noyaux de condensation. L'acide sulfurique et l'eau en phase gazeuse se condensent donc à leur surface. Toute molécule d'acide sulfurique déposée sur une particule de suie ne participe ainsi plus à la croissance des particules volatiles. Or, plus les suies sont nombreuses, plus la quantité totale d'acide dont elles sont recouvertes est importante. La figure (4-17) illustre parfaitement ce comportement, mettant en évidence une baisse de la quantité d'acide en phase gazeuse plus importante dans le cas où la concentration initiale des suies est plus élevée.

En ce qui concerne la deuxième hypothèse, elle est à abandonner car la vitesse de coagulation est lente entre une particule volatile de "grande" taille et une suie de 45 nm (figure (4-21)). Par conséquent il est vraisemblable que l'absence de grosses particules volatiles résulte plutôt d'une faible croissance, plutôt que d'une perte par collision liée à l'activité des suies.

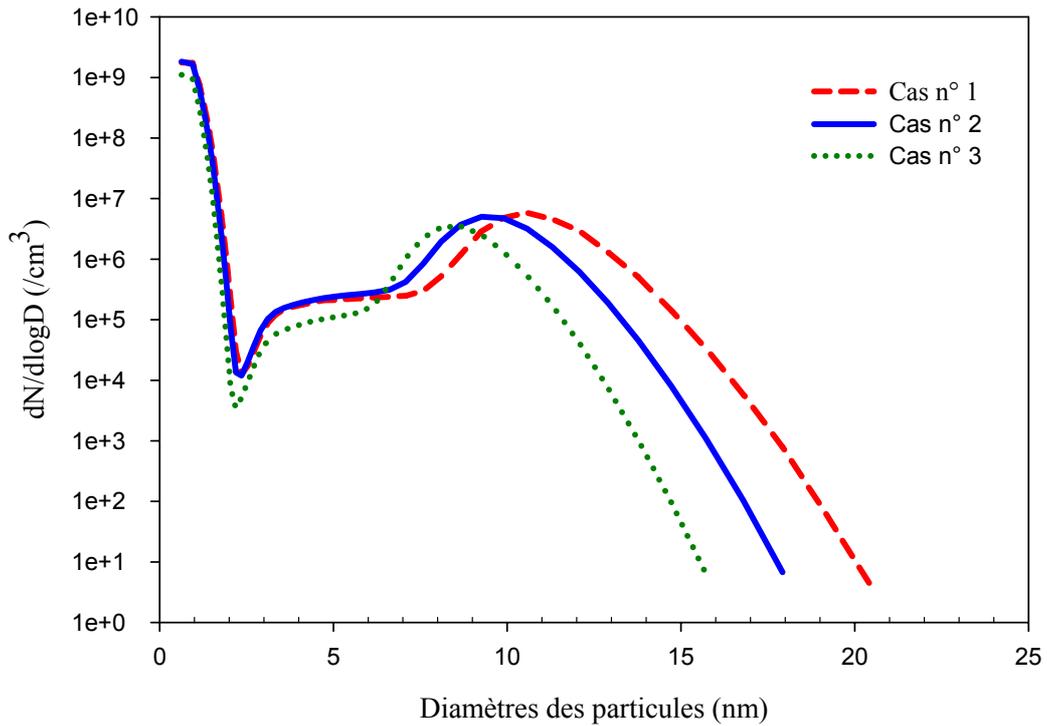


Figure (4-16) : Distribution en taille des particules volatiles au centre du panache de l'ATTAS, pour différentes distributions initiales de suies. $t = 20$ s. Les cas se réfèrent au tableau (4-3).

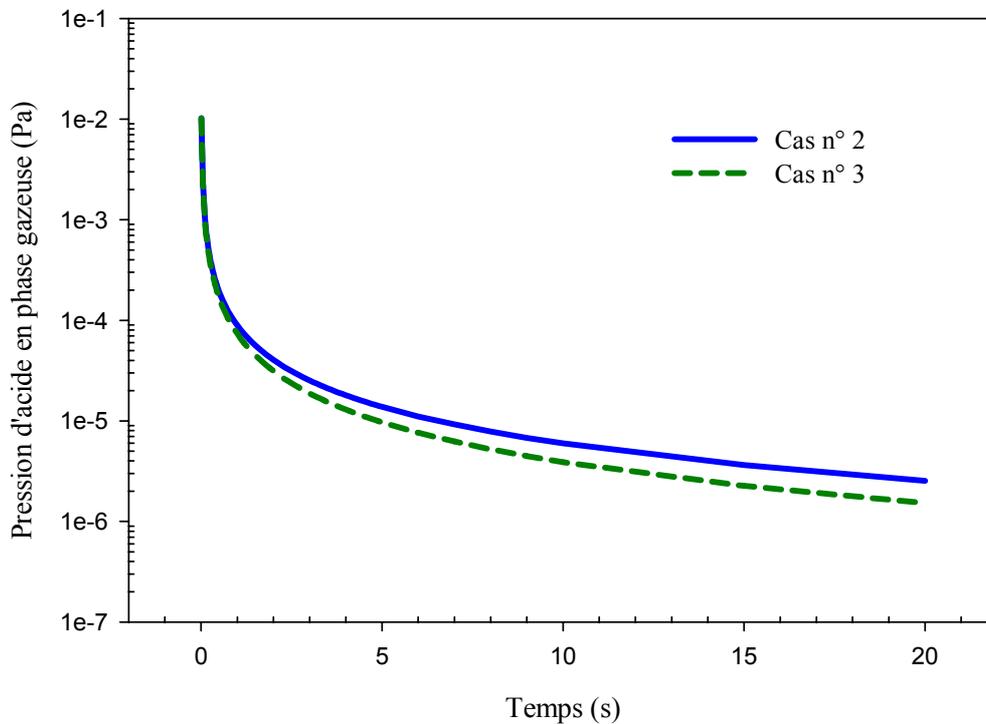


Figure (4-17) : Evolution de la pression d'acide sulfurique dans le panache, pour deux concentrations initiales de particules de suie (cf. tableau (4-3)).

Finalement, le rôle de la concentration initiale des particules de suies est un paramètre susceptible de modifier significativement les distributions en taille des particules volatiles. Toutefois, les variations observées correspondent à des différences de concentrations initiales de 2 ordres de grandeur. Des variations bien moins importantes peuvent avoir des effets également spectaculaires qui manifestement dépendent aussi des conditions ambiantes et de la quantité de soufre émise dans le panache sous forme d'acide sulfurique. Cette influence est examinée ci-dessous.

1.4.1.2. Utilisation d'une distribution réaliste

La distribution monodispersée est idéale pour les études de sensibilité mais ne correspond à aucune réalité, quelque soit l'appareil considéré. L'effet de la concentration initiale des suies peut être bien sur mis en évidence en utilisant une distribution réelle comme celle fournie par le COVOS¹ (Brun, 1977) (cf. figure (4-22)). Cette dernière a été appliquée au cas du Concorde (moteur Olympus 593) survolant la Nouvelle-Zélande le 8 octobre 1994. Deux indices d'émission ont été utilisés, variant de l'un à l'autre d'un facteur 2 (cf. tableau (4-4)).

	CAS n° 1	CAS n° 2
PEI _{SUIES} (#/kg fuel)	3.10^{16}	6.10^{16}

Tableau (4-4) : Indices d'émission de particules utilisés pour les simulations "Concorde" dont les résultats sont présentés figure (4-18).

Cette différence conduit, au vu des résultats obtenus, à des variations importantes de concentration de particules volatiles. On relève en effet entre les deux cas une différence d'un facteur 10^6 après 10 secondes (figure (4-18)). Le modèle présente donc, dans ces conditions, une sensibilité à l'initialisation des suies extrêmement importante.

	FSC	SC	N _{H2SO4} /m ³	Vitesse de mélange
ATTAS	2700 ppm	1.8%	$2.3.10^{12}$	Rapide
CONCORDE	230 ppm	30%	$1.5.10^{12}$	Lente

Tableau (4-5) : Comparaison des caractéristiques principales des simulations effectuées en utilisant l'ATTAS et le CONCORDE.

¹ Comité d'Etudes sur les Conséquences des Vols Stratosphériques

Ce phénomène, non observé d'après les résultats de l'ATTAS (cf. paragraphe précédent) est explicable en considérant les caractéristiques principales des simulations effectuées pour les deux appareils. Ainsi d'après le tableau (4-5), le panache de l'ATTAS contient 55% d'acide sulfurique de plus que celui du Concorde.

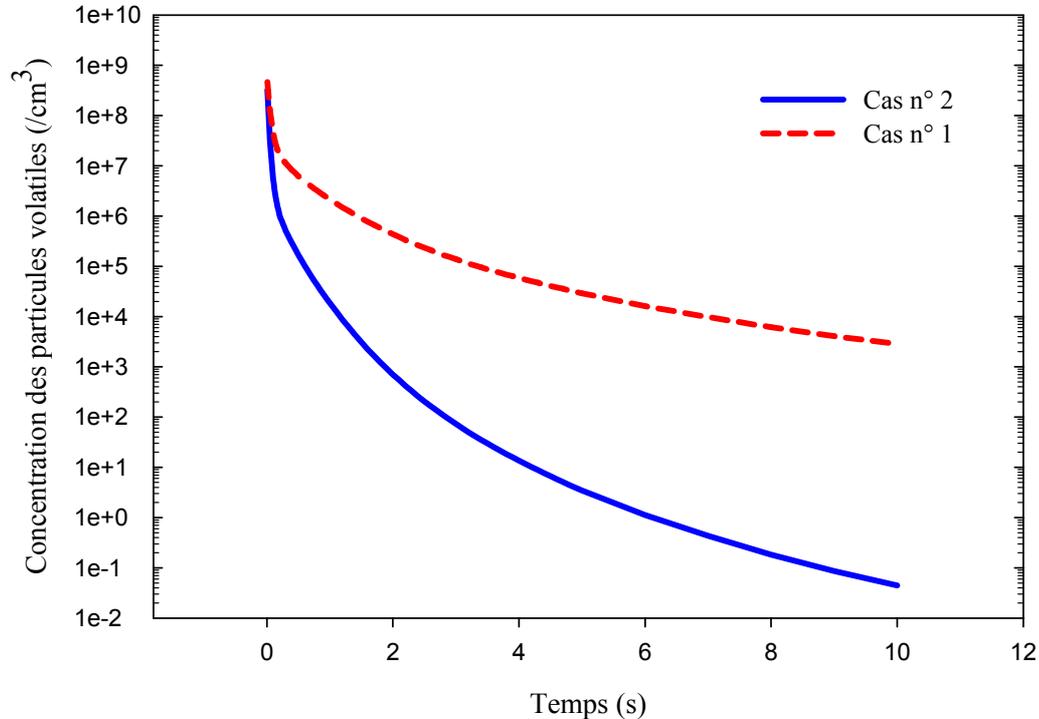


Figure (4-18) : Evolution de la concentration des particules volatiles au centre du panache de l'avion, pour différents indices d'émission de suies (cf. tableau (4-4)). Cas du Concorde survolant la Nouvelle-Zélande. FSC=230 ppm.

Cette particularité est susceptible de favoriser la production de particules volatiles dont la population, ainsi plus nombreuse est alors moins sensible à l'effet des suies. Cette hypothèse se vérifie facilement puisqu'en doublant le FSC (passage de 230 ppm à 460 ppm) dans le cas du Concorde, la sensibilité des particules volatiles aux suies est beaucoup moins grande (figure 4-19). En effet, multiplier par deux l'indice d'émission de particules de suies ne génère plus qu'une différence d'un ordre de grandeur, contre six auparavant. De plus, une vitesse de dilution plus rapide (ce qui est le cas de l'ATTAS) tend à entraîner une production de particules plus importante (cf. § 1.5), qui va également dans le sens d'une diminution de la sensibilité de l'aérosol volatil aux particules de suie. Les variations combinées de la température et de la pression d'acide sulfurique dans le panache, génèrent finalement une sorte d' "effet tampon" réduisant dans le cas de l'ATTAS la sensibilité des particules volatiles aux concentrations de suies initialement imposées. Même si des tendances sont donc observables, le comportement des différentes populations reste fortement lié aux conditions de vol et aux paramètres de combustion du moteur.

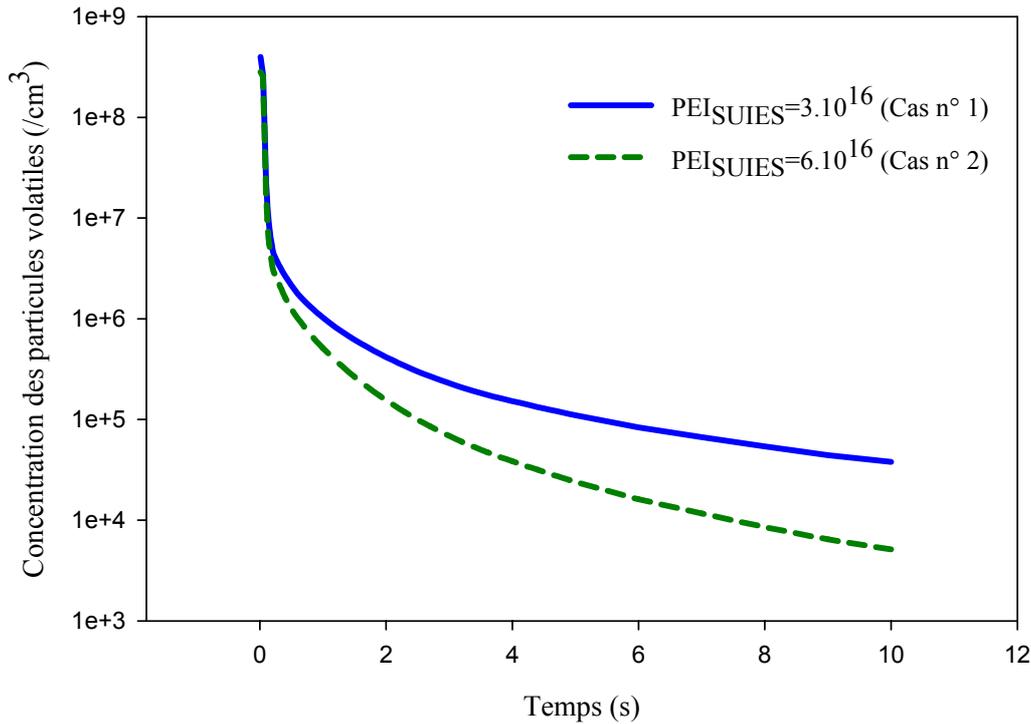


Figure (4-19) : Comparaison de l'évolution de la concentration des particules volatiles formées dans le panache du Concorde dont le carburant contiendrait 460 ppmm de soufre. Les cas se réfèrent au tableau (4-4).

1.4.2. Influence de la taille de suies

Une nouvelle fois la distribution monodispersée a été introduite dans le modèle afin de tester la sensibilité des particules volatiles à la taille seule des suies. Les deux distributions utilisées sont décrites sur le tableau (4-6).

	Cas n° 1	Cas n° 2
N_{SUIES} (/m ³)	$4.8 \cdot 10^{14}$	$4.8 \cdot 10^{14}$
R_{SUIES} (nm)	2.5	22.5

Tableau (4-6) : Distributions de suies monodispersées utilisées pour mettre en évidence l'effet de la taille des particules.

Les distributions en taille des particules volatiles associées aux cas n° 1 et n° 2 sont présentées sur la figure (4-20). Elles illustrent des différences significatives de comportement. La taille finale des particules volatiles semble en effet fortement liée à la taille des suies considérée dans le modèle. Cette caractéristique est liée à la forme du coefficient de coagulation entre les suies et les particules volatiles employé. Il ne varie pas, en fonction de la taille des suies, d'une manière monotone et présente un extremum (cf. figure (4-21)).

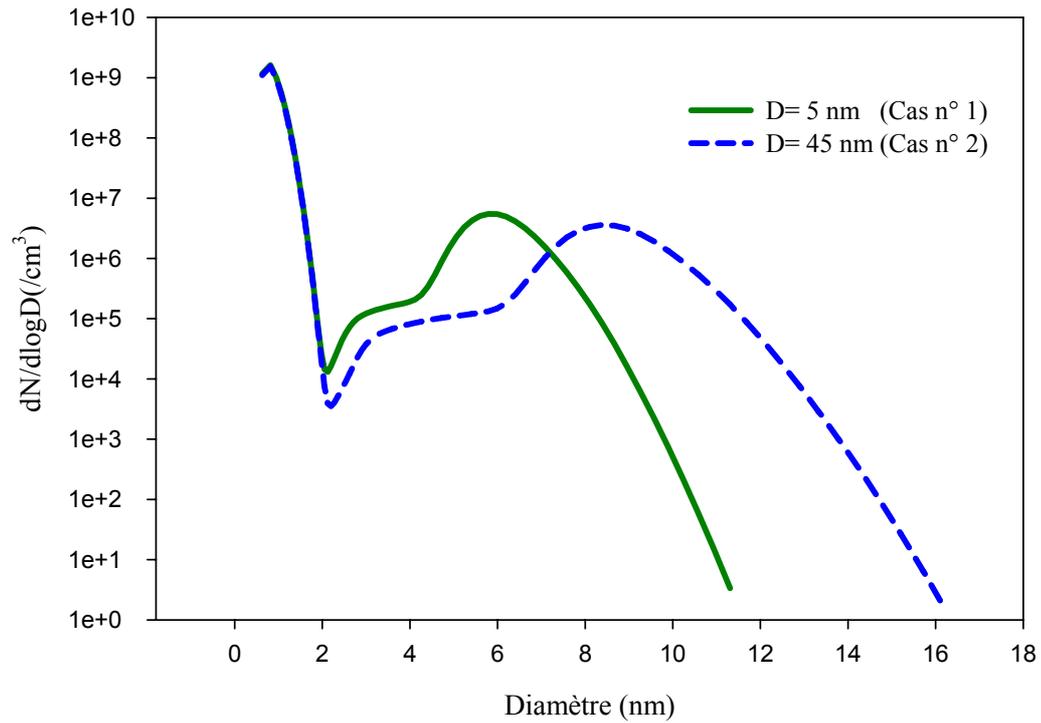


Figure (4-20) : Distribution en taille des particules volatiles à $t=20$ secondes, pour deux distributions initiales de suies.

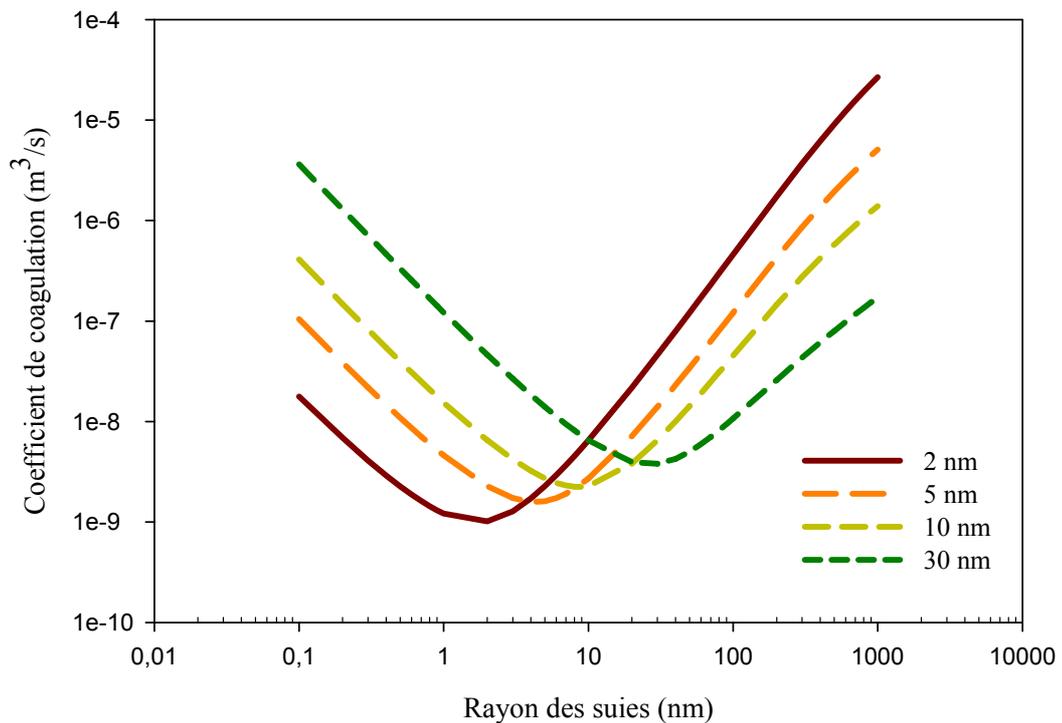


Figure (4-21) : Coefficients de coagulation entre particules volatiles et suies, tracés en fonction de la taille des suies impliquées, pour plusieurs dimensions de particules volatiles (2-5-10-30 nm).

Ainsi, la coagulation des suies de 45 nm s'effectue plus rapidement avec des particules volatiles de petite taille (2-5 nm), la tendance étant complètement inversée lorsque l'on considère des particules de suies de 5 nm. Cette différence est visible sur la figure (4-20)

puisque entre 2 et 7 nm, la courbe correspondant au cas n° 2 marque un net déficit en particules en comparaison avec la courbe n° 1. En revanche, les particules volatiles de plus grande taille (10-30 nm) coagulent plus vite avec les particules de suie de 5 nm de diamètre. Ainsi, la distribution en taille n° 2 s'étend à des tailles nettement supérieures à celles atteintes dans le cas n° 1. Les plus grosses particules sont en effet préférentiellement "captées" par les suies de petites taille et disparaissent ainsi au profit d'une particule constituée d'un noyau solide et d'un enrobage d'eau et d'acide sulfurique.

1.4.3. Influence de la surface totale

L'effet de la surface totale des suies sur les particules volatiles est la combinaison de l'effet de la concentration et de la taille moyenne. Des distributions aussi distinctes que celles représentées figure (4-22) sont évidemment susceptibles de modifier les propriétés de l'aérosol volatil dans des proportions différentes, bien que l'indice d'émission initial des suies soit identique dans les deux cas.

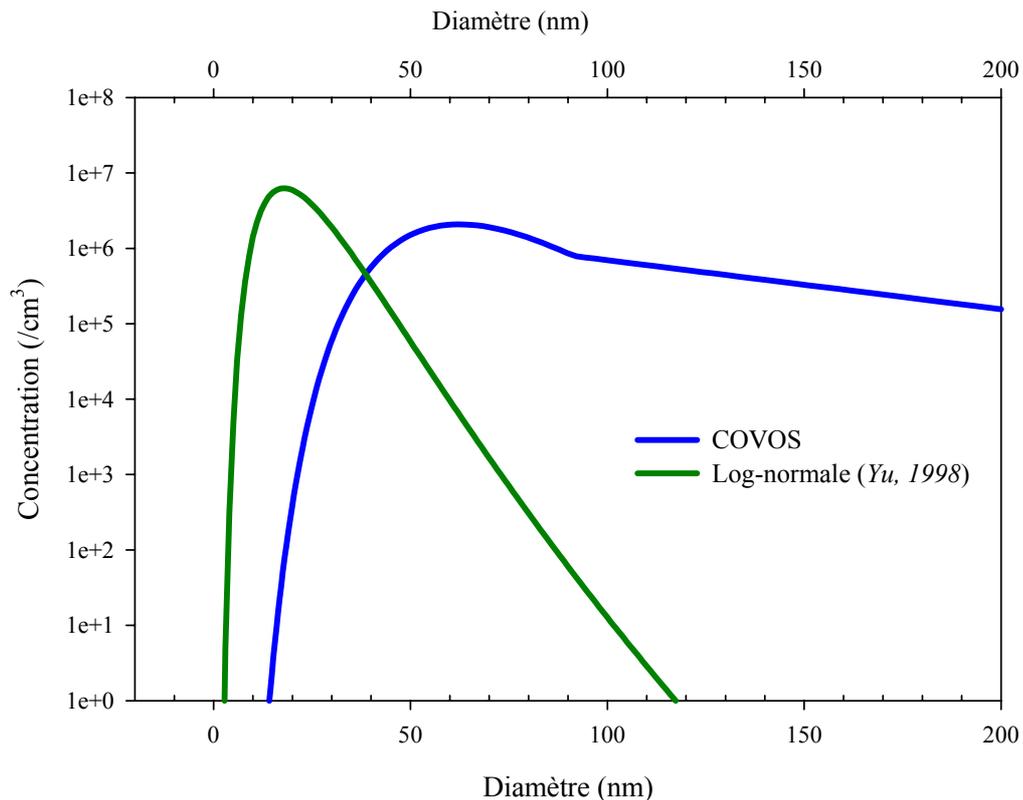


Figure (4-22) : Exemples de distributions en taille des particules de suie pour un indice d'émission identique.

Ainsi l'influence de la distribution la plus large (COVOS) conduit à une distribution en taille de particules volatiles qui se rétrécit aux grandes tailles (figure (4-23)).

La surface donnée par le COVOS (et proche de celle de *Brown et al., 1996*), 4 fois plus importante que celle suggérée par *Yu* conduit à une efficacité accrue des collisions probablement due à un coefficient de coagulation plus élevé entre les particules volatiles et les suies.

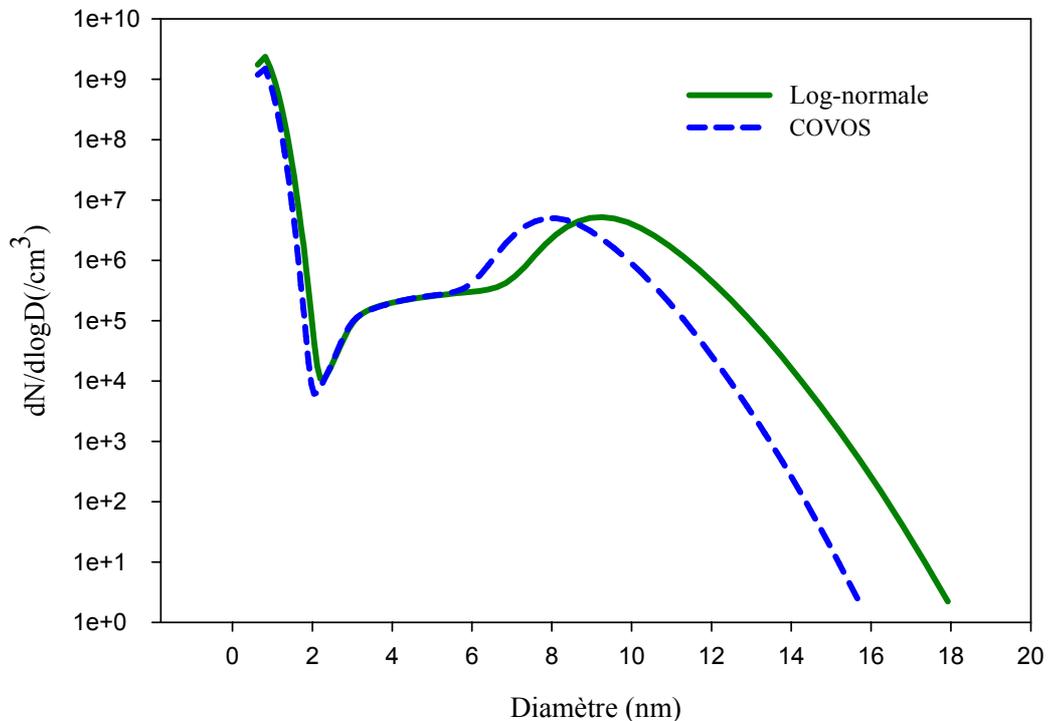


Figure (4-23) : Distribution en taille des particules volatiles 20 secondes après éjection des gaz, pour deux distributions initiales de suies différentes. Cas de la dilution de l'ATTAS.

Pour conclure, l'effet des suies sur les particules volatiles a été évalué, en insistant sur l'influence individuelle de la concentration initiale et de la taille principalement. Il est difficile d'interpréter les résultats obtenus car de nombreuses interactions sont possibles et des effets rétroactifs peuvent parfois donner des résultats surprenants. Toutefois, les résultats incitent à une analyse prudente des données de sortie du modèle, fortement dépendantes des paramètres d'entrée encore parfois incertains. De plus, si l'influence individuelle de la concentration des suies, ou de leur taille met en évidence des tendances, l'étude du phénomène complet, incluant tous les effets simultanément conduit à des résultats difficiles à interpréter.

1.5. Effets de la dilution

Le terme de dilution appliqué à notre champ d'étude caractérise l'entraînement de l'air ambiant dans le panache de l'avion. Le refroidissement (de plusieurs centaines de degrés en une fraction de seconde) provoque généralement une augmentation brutale du rapport de saturation des espèces en phase gazeuse. Celles-ci rencontrent alors des conditions thermodynamiques favorables leur permettant de se condenser et de former de nouvelles

particules, ou de contribuer à la croissance de noyaux préexistants, comme les suies par exemple. La température, variable thermodynamique la plus influente dans notre cas, évolue en fonction de la vitesse de refroidissement qui elle-même dépend de la position de la parcelle d'air considérée. Or, malgré le développement d'outils informatiques de plus en plus performants, il demeure à l'heure actuelle difficile de modéliser le suivi d'une parcelle d'air selon une trajectoire réelle. De plus, les modèles microphysiques, incluant celui dont nous disposons, peinent à gérer les nombreuses fluctuations que rencontre une masse d'air étudiée de manière Lagrangienne.

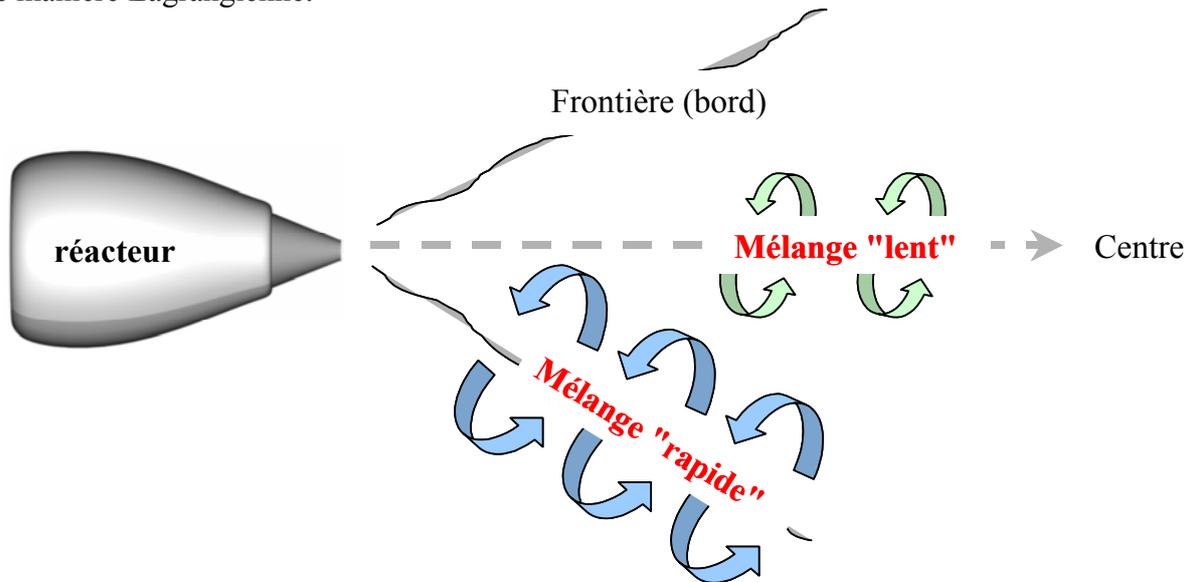


Figure (4-24) : Schématisation des différentes vitesses de mélange considérées, suivant la trajectoire axiale de la parcelle d'air considérée dans le panache.

C'est pourquoi par défaut, les facteurs de dilution utilisés, permettant de calculer la température moyenne notamment (en l'absence de perturbations), sont supposés correspondre à des conditions particulières, centre du panache, frontière... (cf. figure (4-24)). On parle également de vitesses de mélange différentes, à savoir qu'une dilution "lente" correspond plutôt aux températures relevées au centre du panache alors qu'une dilution "rapide" s'applique plutôt au "bord" du jet. Ces vitesses différentes provoquent des variations de sursaturation et conduisent ainsi à des taux de production de particules différents. Toutefois ni l'une ni l'autre ne correspondent à la réalité du déplacement de l'air dans le panache mais permettent d'observer des tendances.

La figure (4-25) illustre les différences de température observables lorsque deux vitesses de mélanges sont appliquées. Ainsi, après 1 seconde de simulation, l'écart de température entre les deux panaches, suivant que la dilution soit lente ou rapide peut être de plus de 50 K ce qui modifie les valeurs de nombreuses grandeurs thermodynamiques utilisées dans le modèle. La pression de vapeur saturante de l'acide sulfurique en solution diminue ainsi beaucoup plus et conduit à une saturation très élevée quand la dilution s'effectue rapidement, comme le montre la figure (4-26).

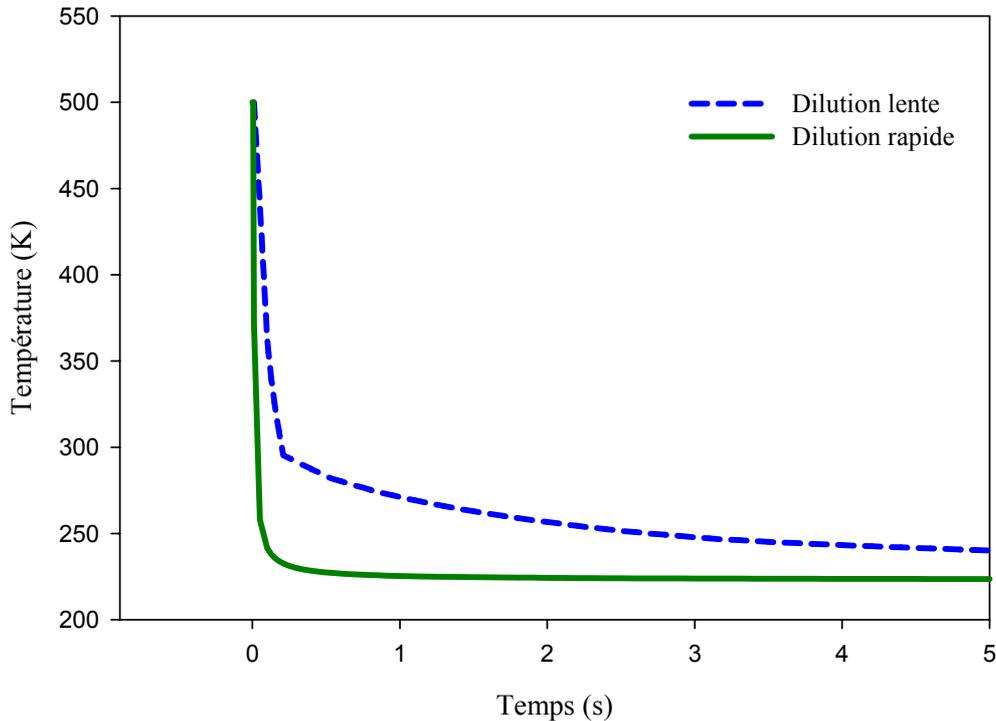


Figure (4-25) : Evolution de la température du panache pour deux vitesses de dilution différentes. La température ambiante est de 223 K et la température de sortie de tuyère de 500 K.

Du point de vue de la nucléation classique, une augmentation de la sursaturation permet à des clusters plus petits de franchir la barrière de nucléation (cf. figure (1-3) -chapitre 1). Or ces clusters forment une population stable d'embryos, obéissant à une répartition statistique de Boltzmann, donnée par l'équation (1-22). La concentration des clusters augmentant lorsque leur taille diminue (cf. figure (1-5)), plus la sursaturation est élevée, plus les particules formées sont petites et nombreuses. Par la suite, une partie de l'acide sulfurique et de l'eau en phase gazeuse se condense sur les particules volatiles fraîchement formées contribuant ainsi à leur croissance. Toutefois, la répartition de matière, plus éparse en présence d'une grande concentration de particules volatiles, ne génère pas une croissance aussi élevée qu'en présence de particules en faible abondance. Par conséquent, les valeurs de sursaturation observées lorsque la dilution du panache est rapide, conduisent d'après la théorie classique à :

- la formation d'une grande quantité de particules volatiles de petite taille
- une croissance limitée de celles-ci.

Ce comportement attendu est confirmé par la figure (4-27), qui met en avant en présence d'une dilution rapide :

- une concentration de petites particules volatiles plus élevée
- une taille maximale de particules inférieure à la taille calculée en dilution lente.

Ceci illustre la capacité du modèle à reproduire des comportements parfois observés expérimentalement et confirmés d'après la théorie de la nucléation classique.

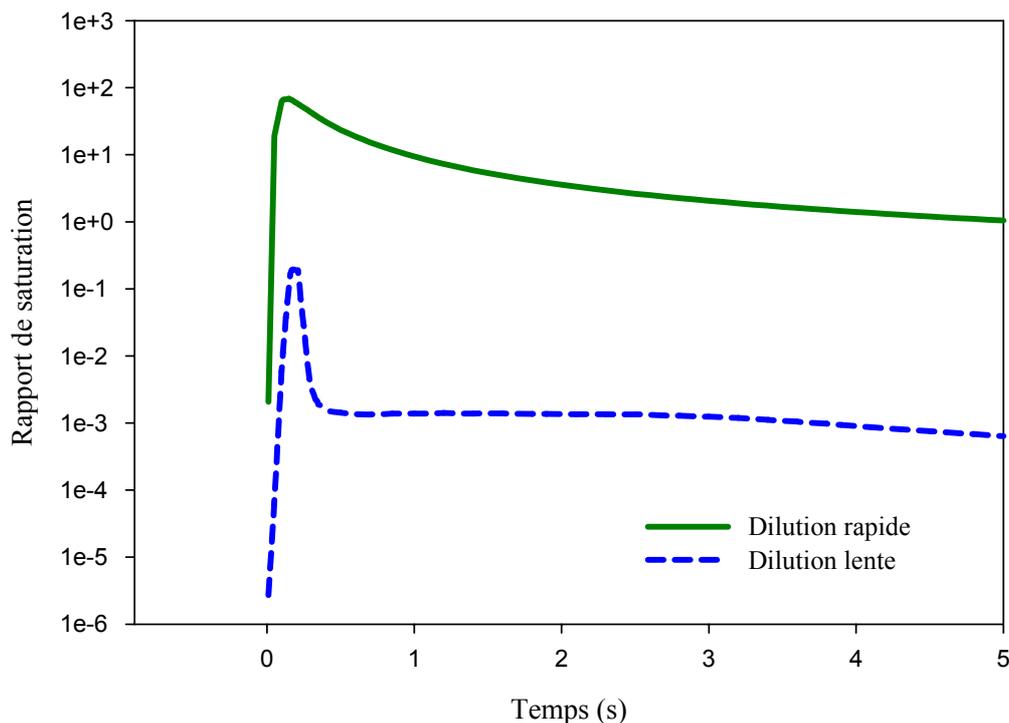


Figure (4-26) : Evolution du rapport de saturation de l'acide sulfurique en solution pour deux vitesses de mélange différentes.

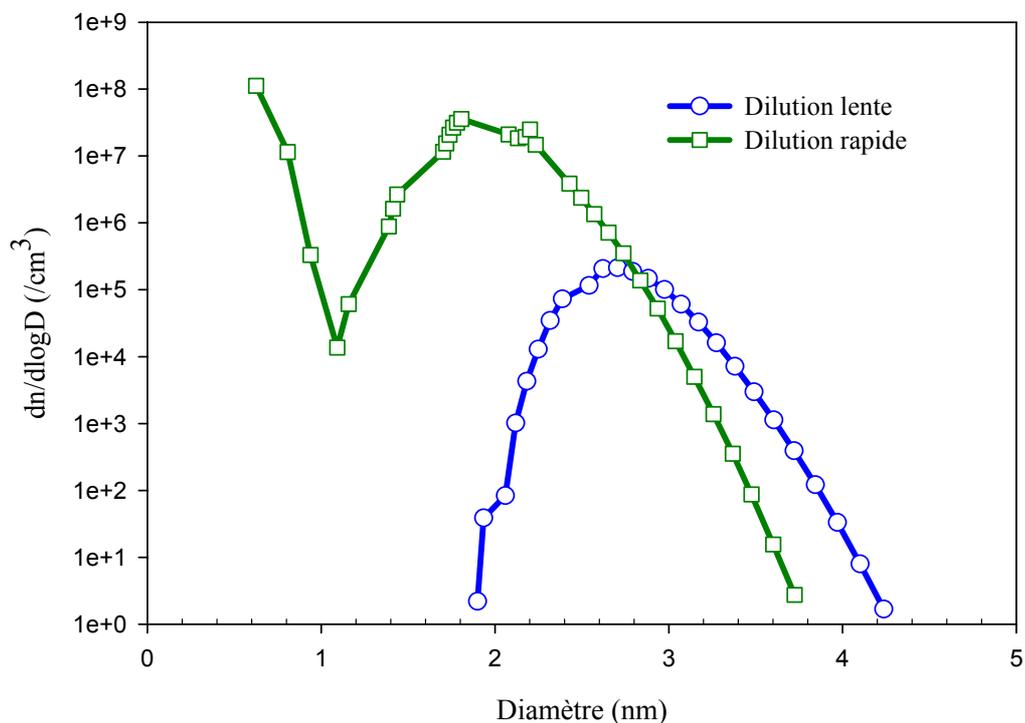


Figure (4-27) : Distribution en taille des particules volatiles à $t = 1$ s, pour deux vitesses de mélange du panache. Cas du Concorde Nouvelle-Zélande.

Du point de vue cinétique, les particules volatiles sont avant tout caractérisées par le nombre de molécules d'acide sulfurique qu'elles contiennent. Le nombre de molécules d'eau est

ensuite ajusté de telle sorte que la particule obtenue soit en équilibre thermodynamique dans le panache (cf. Chapitre 3). A nombre de molécules d'acide équivalent, la taille des particules est donc conditionnée par la pression d'équilibre de l'eau, variant avec la température et également la masse volumique du mélange constituant la particule, qui diminue lorsque la température augmente. Ainsi, un centième de seconde après l'éjection des gaz, les plus petites particules formées dans le panache, bien qu'ayant la même fraction molaire d'acide et le même nombre total de molécules, n'ont pas la même taille suivant que la dilution soit lente ou rapide. Cette dernière, dans le cas d'un mélange rapide, génère des particules légèrement plus petites que celles observées dans le panache se diluant lentement. Cet effet est couplé à d'autres mécanismes, dont la coagulation, omniprésente. Le coefficient de coagulation augmente effectivement avec la température. Ainsi, la croissance des particules est favorisée par la dilution lente, qui, comparativement à une dilution plus rapide maintient des températures plus élevées sur notre intervalle d'étude. Ceci peut expliquer la présence d'un mode centré 1 nanomètre plus loin lorsque la dilution est lente. De plus, la nature même de la dilution lente favorise la croissance puisque la concentration des particules diminue peu rapidement, d'où une coagulation accrue par rapport à une dilution rapide.

2. Comparaison entre mesures et modélisation

2.1. Cas de l'avion ATTAS

2.1.1. Présentation de l'appareil

L'avion ATTAS (Advanced Technology Testing Aircraft System) est un outil extrêmement précieux dont dispose le DLR (Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt). Baptisé VFW 614 à sa sortie, ce Fokker de taille moyenne, effectua son premier vol en 1971. Equipé de deux moteurs SNECMA/Rolls-Royce M45H 501, il participe aujourd'hui activement aux campagnes de mesures visant à estimer l'impact du trafic aérien sur l'environnement. Le tableau (4-7) ci-dessous recense les principales caractéristiques techniques de cet appareil, représenté figure (4-28).

Nom	Envergure	Surface de voilure	Longueur	Hauteur	Réacteurs	Masse à vide
VFW Fokker 614	21,50 m	64 m ²	20,60 m	7,48 m	2 RR/SNECMA M45H 501	12,8 t

Tableau (4-7) : Caractéristiques principales de l'avion de recherche ATTAS du DLR.



Figure (4-28) : Photographie en vol de l'avion de recherche ATTAS du DLR, dont le panache est étudié depuis maintenant plusieurs années, notamment dans le cadre des expériences SULFUR (Photo DLR Braunschweig).



Figure (4-29) : Avion de recherche de type Dassault Falcon du DLR (Photographie Petzold et al., 1997).

En règle général, l'étude du panache de l'ATTAS nécessite l'appui d'un avion se plaçant dans son sillage, afin de recueillir les particules s'y formant ainsi que les gaz. Cet appui est assuré par un Falcon (Dassault Aviation) équipé de systèmes de prélèvement de gaz, de détecteurs optiques de particules etc.

2.1.2. Caractéristiques du vol

Le vol de référence considéré ici est celui effectué le 18 avril 1997 (Schröder et al., 1998) qui permet notamment de mettre en évidence la présence de particules volatiles ultrafines. Le choix de ce vol se justifie par la qualité des données disponibles sur cet appareil,

également par l'absence de traînée de condensation et enfin par la présence de résultats relatifs à l'abondance des particules volatiles.

La dilution est un processus extrêmement important conditionnant la vitesse de refroidissement et donc la production de particules. L'étude du panache de l'ATTAS entreprise depuis plusieurs années permet à présent d'exprimer, quelques soient les conditions de vol, la dilution d'une manière analytique, ce qui nous épargne de lourdes résolutions d'équations hydrodynamiques. La dilution s'écrit en effet (*Schröder et al., 1998*) :

$$Y(t) = \left(\frac{0.005}{t} \right)^\alpha \quad t > 5 \text{ ms} \quad (4-2)$$

où α est le paramètre de dilution égal à 0.9 et t le temps écoulé après l'éjection des gaz.

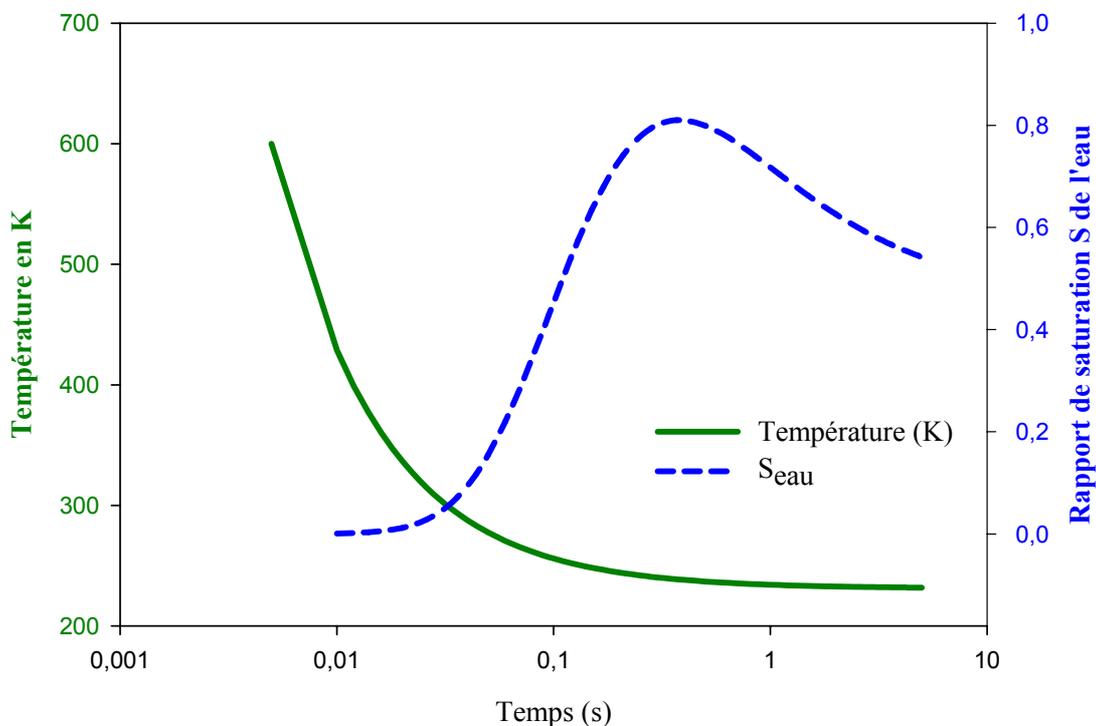


Figure (4-30) : Evolution de la température des gaz et du rapport de saturation de l'eau au centre du panache, 18 avril 1997.

Durant les cinq premières millisecondes suivant l'éjection des gaz, la dilution est considérée comme étant égale à un. Le panache est alors constitué d'un point chaud ("hot core") dont le noyau demeure à une température d'environ 600 K, en allure de croisière et qui varie suivant les conditions d'utilisation. L'équation (4-2) est donc valable sur l'intervalle [0.005 s ; 20 s] et permet une étude dans le champ proche de l'avion, intervalle typiquement de l'ordre d'une dizaine de secondes. S'appuyant sur cette approche analytique, la figure (4-30) met en évidence le refroidissement extrêmement rapide du panache, dont la température chute de plus de 300 K en un dixième de seconde. Par ailleurs, les calculs confirment l'absence de traînée de condensation, la plupart du temps observée lorsque l'eau atteint la

saturation dans le panache (*Jensen et al., 1998*), ce qui n'est pas le cas ici. Néanmoins, les conditions thermodynamiques rencontrées provoquent une brutale augmentation du rapport de saturation, liée à la diminution de la pression de vapeur saturante avec la température.

Le tableau (4-8) résume les principales données d'entrée utilisées. Toutefois, certaines informations importantes n'y ont pas été portées, par souci de clarté. Ainsi, la distribution en taille initiale des suies, qui provient des travaux réalisés par le DLR (*Petzold et Schröder, 1998; Petzold et Döpelheuer, 1998; Petzold et al., 1999*) est de forme log-normale (diamètre moyen d'environ 34 nm). De plus, l'indice d'émission de charges électriques n'est pas précisément connu. Il a donc été initialisé de telle sorte que les charges d'un seul signe aient une concentration initiale de $10^9/\text{cm}^3$.

Paramètre	Valeur
Appareil	ATTAS
Date	18/04/1997
Mission	SULFUR 5
T_{EXIT}	599 K
T_{AMB}	231 K
RH_{AMB}	46%
P_{AMB}	35700 Pa
AFR	72 kg air / kg fuel
FSC	2700 ppm
SC estimé	1.8 %
EIP_{IONS}	$3.5 \cdot 10^{17} \text{ \# / kg}$
N_{SUIES}	$4.3 \cdot 10^{12} / \text{m}^3$

Tableau (4-8) : Paramètres principaux décrivant le vol de l'ATTAS le 18 avril 1997. AFR = "Air to Fuel Ratio". AMB = ambient.

2.1.3. Distribution en taille des particules volatiles

Les distributions en taille des particules volatiles n'ont pas été renseignées expérimentalement durant ce vol. Néanmoins, il s'agit de résultats importants caractéristiques de l'étude des particules volatiles. Ce paragraphe présente ainsi les distributions calculées par le modèle, obtenues au temps t après l'éjection des gaz. Elles mettent généralement en évidence l'effet de la coagulation, qui consomme des petites particules au profit de la création

de plus grosses. Une comparaison des distributions en taille calculées à divers instants dans le panache (toujours au centre du jet) permet d'étudier la croissance des particules en fonction du temps et des modifications thermodynamiques éventuelles rencontrées (par exemple une variation de rapport de saturation de l'eau).

La figure (4-31) illustre l'évolution de la distribution en taille des particules volatiles au cours du temps. On distingue deux tendances principales :

- plus l'âge du panache augmente, plus la concentration des petites particules (principalement inférieures à 2 nm) et des hydrates diminue. Ce comportement persiste lors de la phase de transition entre les deux modes (taille inférieure à 9 nm environ).
- Les particules correspondant à un temps de résidence dans le panache plus élevé ont des tailles maximales plus importantes. Ces dernières sont respectivement d'environ 5 nm, 14 nm, 18 nm et 20 nm (tailles limites pour une distribution de 10 particules par cm^3) aux temps 0.05 s, 0.5 s, 5 s, 20 s.

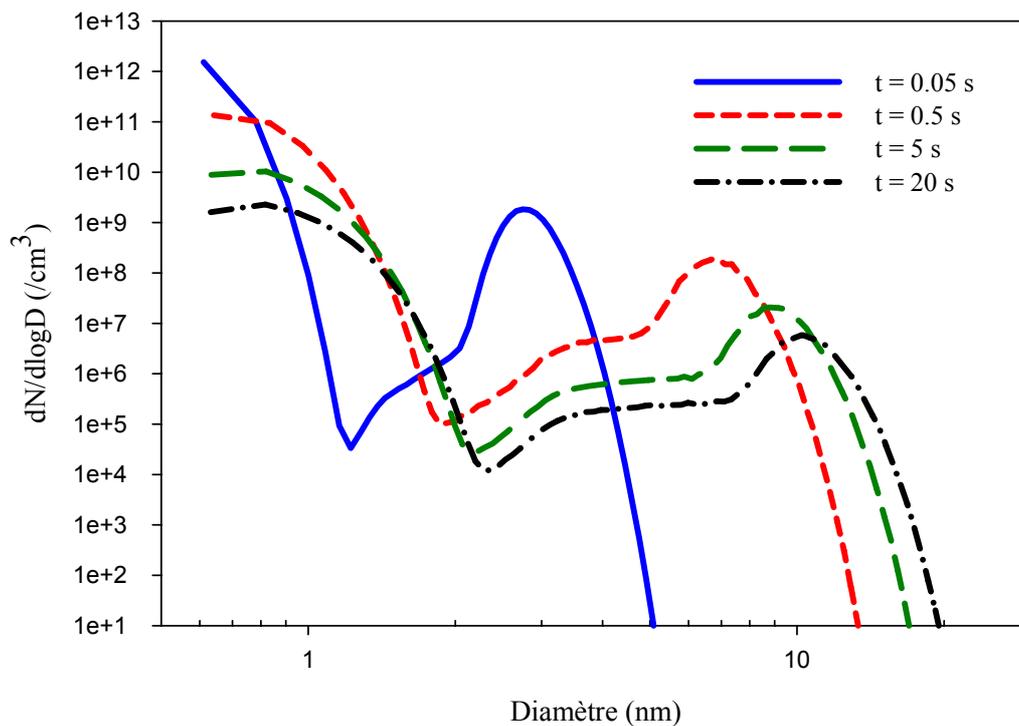


Figure (4-31) : Evolution de la distribution en taille des particules volatiles au centre du panache de l'ATTAS en fonction du temps écoulé après l'éjection des gaz. Cas du 18 avril 1997.

On peut également souligner la rapidité de la croissance, puisque des particules atteignent une taille de 14 nm seulement une demi seconde après la formation du panache. De plus, aucun phénomène d'évaporation ne semble entraver la croissance des particules entre 5 s et 20 s. La distribution en taille la plus large est bien celle correspondant à l'âge le plus élevé du panache.

Ceci provient également du fait que l'effet Kelvin favorise surtout l'évaporation des plus petites particules. Les particules de taille supérieure sont peu sensibles à l'évaporation.

2.1.4. Indice d'émission des particules volatiles

Le vol effectué le 18 avril 1997 dans le cadre de la campagne SULFUR 5, fournit principalement l'abondance (ou indice d'émission) des particules volatiles, échantillonnées de 1 à 20 secondes après l'éjection des gaz de la tuyère. Deux classes de particules ont été analysées grâce à l'utilisation de compteurs à particules présentant deux seuils de détection différents, respectivement 5 nm et 14 nm. La figure (4-32) décrit l'évolution des ces particules et la compare avec les résultats provenant de nos simulations.

L'abondance des particules de taille supérieure à 14 nm est initialement dominée par les suies, qui, en l'absence de processus de pertes, demeurent en égale quantité dans le panache. Puis, la condensation et la coagulation des particules volatiles, très rapides, provoquent, dès la première seconde, la croissance des particules. Ainsi, l'abondance augmente.

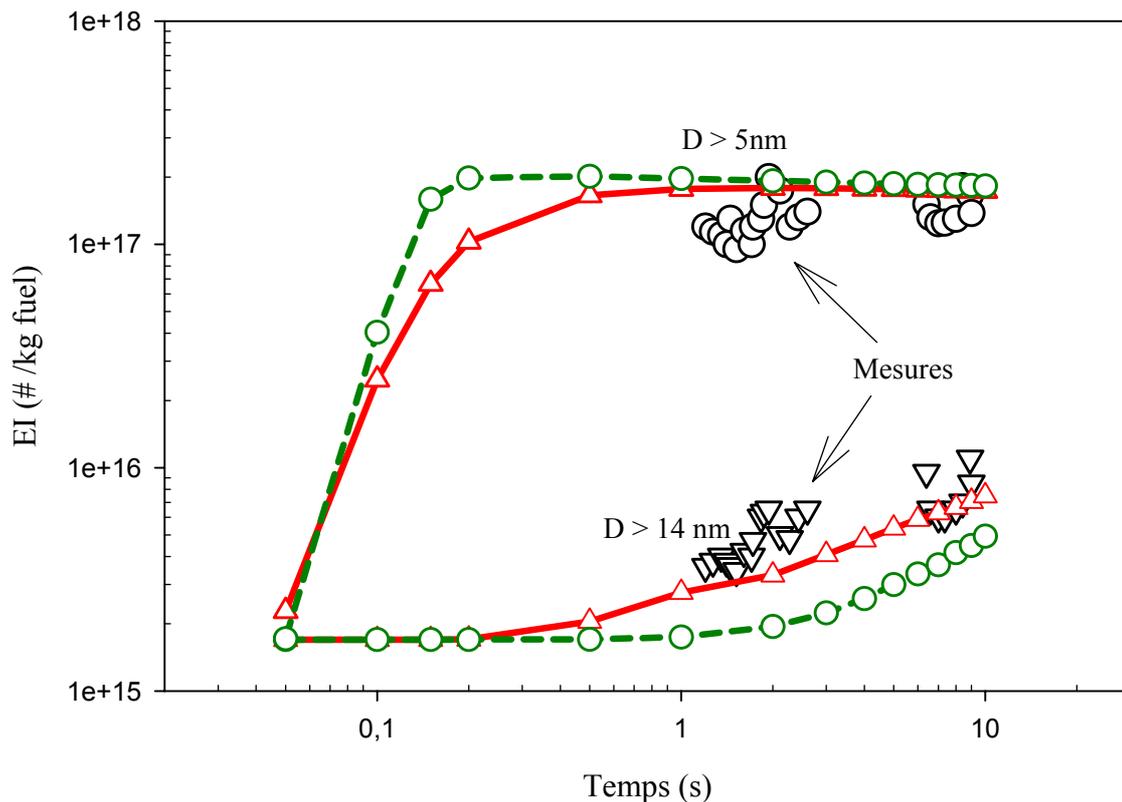


Figure (4-32) : Abondance des particules volatiles en fonction de leur taille pour différents VR et FSC. En pointillés, le cas VR=1.1 et SC=2%. En traits pleins, le cas VR=1.5 et SC=1.8%.

La modélisation semble donner des résultats en assez bon accord avec les mesures lorsque le Volume Ratio utilisé est de 1.5 et que le taux de conversion de soufre est de 1.8 %, comme suggéré par Kärcher *et al.*, 1998,. Cependant, l'influence de VR, étudiée en première

partie de ce chapitre est loin d'être négligeable et la valeur de 1.5, utilisée par *Yu, 1998*, ne garantit pas un effet limité de la diffusion numérique. En particulier, le risque d'une surestimation de l'abondance des plus grosses particules est grand. Nous avons donc effectué une deuxième simulation, en utilisant un VR de 1.1, représentant un bon compromis entre précision et vitesse de calcul. Même en portant SC à 2 % (ayant pour conséquence de favoriser la production de particules volatiles de taille importante), l'effet d'une diminution de VR domine et éloigne les résultats modélisés des mesures. Finalement, à la concentration initiale de charges choisie, il est difficile de reproduire fidèlement l'évolution de l'abondance des particules supérieures à 14 nm lorsqu'un taux de conversion bas est suggéré.

Concernant finalement les particules supérieures à 5 nm, quelque soit la simulation, les résultats présentés sont proches des mesures. La concentration déduite des mesures est effectivement comprise entre $1.2 \cdot 10^{17}$ et $1.5 \cdot 10^{17}$ particules par kilogramme de fuel (*Schröder et al., 1998*), alors que le modèle suggère au final une abondance d'environ $1.7 \cdot 10^{17}$ particules par kg de fuel (pour VR=1.5 et SC=1.8 %). Cependant, en réduisant VR et en augmentant légèrement SC, l'abondance est portée à $2 \cdot 10^{17}$ particules par kg de carburant. L'indice d'émission des particules volatiles de taille supérieure à 5 nm semble donc facilement reproductible. Outre la comparaison avec les mesures, la figure (4-33) souligne également la rapidité de la croissance des particules, associée à l'augmentation très rapide de l'indice d'émission des particules supérieures à 5 nm, produites par coagulation principalement.

2.1.5. Cas particulier d'un FSC de 20 ppm

Une partie du vol dont les caractéristiques figurent sur le tableau (4-8) a été effectuée en consommant un carburant contenant très peu de soufre (20 ppm soit 0.02 grammes de soufre par kilogramme de kérosène). Bien que le taux de conversion SC ait été estimé dans ce cas précis à 55 %, ce qui est énorme, notre modèle parvient difficilement à obtenir des comparaisons satisfaisantes avec les mesures collectées in situ. En effet, la croissance, comme l'indique la figure (4-33) est relativement limitée puisque les particules les plus grosses n'atteignent pas 10 nm (contre 20 nm pour 2700 ppm de soufre dans le carburant). Cette tendance apparaît également sur la figure (4-34) où les indices d'émission des particules sont présentés.

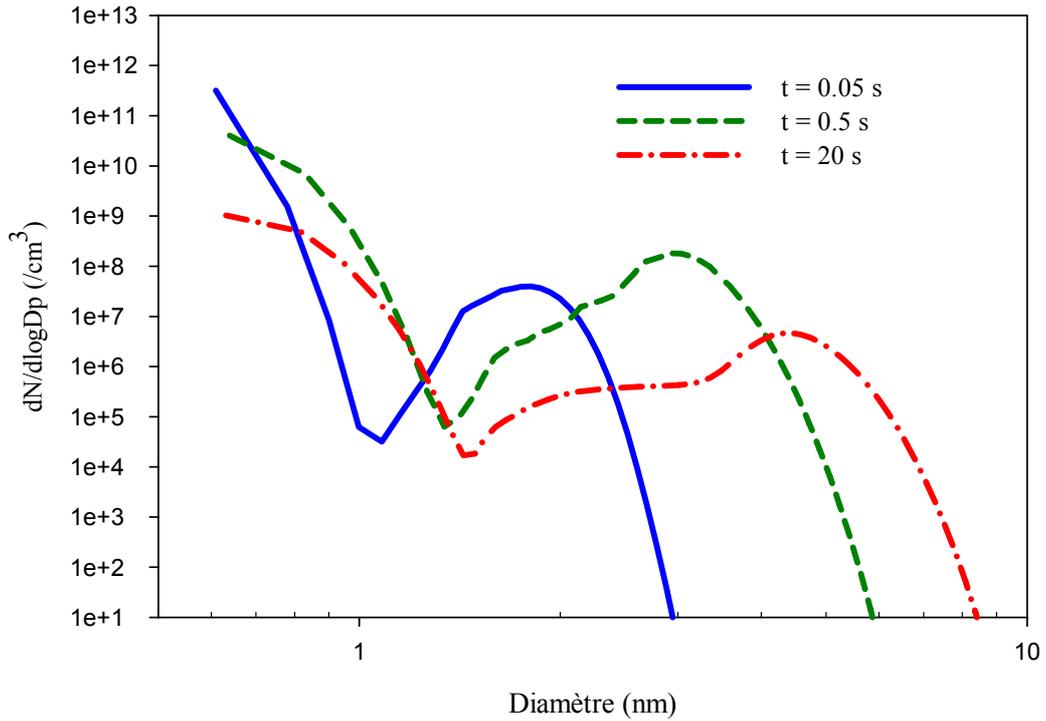


Figure (4-33) : Evolution de la distribution en taille des particules volatiles dans le panache. Cas du 18 avril 1997, FSC=20 ppm et SC=55%.

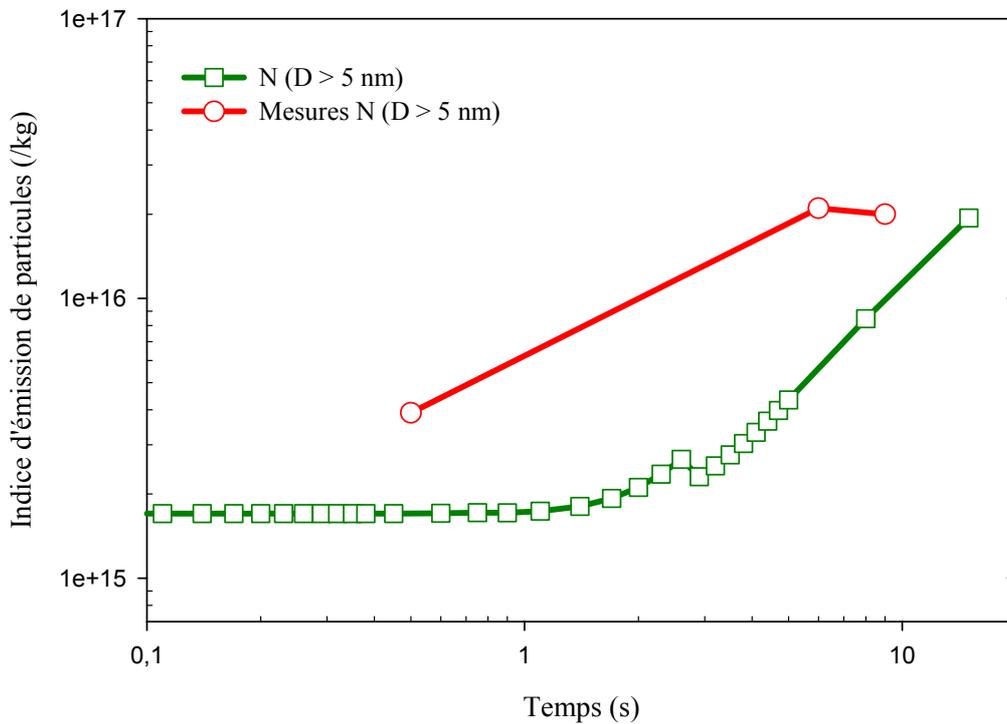


Figure (4-34) : Evolution des indices d'émission de particules volatiles en fonction du temps. Comparaison avec les mesures. Cas de l'ATTAS du 18 avril 1997. Le contenu du carburant en soufre est de 20 ppm et le taux de conversion suggéré de 55 %.

La courbe en rouge, matérialisée par les symboles ronds représente une tendance approximative des données recueillies en vol, concernant les particules de plus de 5 nm. La comparaison entre les résultats du modèle et les mesures est peu satisfaisante aux paramètres initiaux choisis (en particulier au couple taux de conversion SC de 55 % et contenu du carburant en soufre 20 ppm), même dans le cas des plus petites particules. Concernant les plus grosses, de taille supérieure à 14 nm, non représentées ici, elles sont essentiellement composées de particules de suies, dont l'indice d'émission demeure constant¹. Les particules volatiles n'atteignent en effet jamais une taille supérieure à 10 nm (cf. figure (4-33)).

2.1.6. Conclusion

Au niveau de la précision des valeurs obtenues par modélisation, il semble difficile d'obtenir des résultats satisfaisants, à la fois pour des particules de classe 5 nm et 14 nm en utilisant les mêmes données d'entrée. La variation du taux de conversion d'acide sulfurique ou de la concentration initiale de charges, ne permet pas d'ajuster artificiellement les valeurs expérimentales et les résultats du modèle. De plus, en utilisant un carburant contenant initialement 20 ppm de soufre, la qualité des comparaisons diminue encore, même lorsqu'un taux de conversion de soufre (IV) en soufre (VI) égal à 55 % est utilisé. Une trop faible croissance, ou un trop faible taux de production de particules est en effet évident.

Dans les conditions de précision requises par de telles investigations, et vu la sensibilité du modèle à des paramètres encore mal définis quantitativement, les résultats publiés dans un passé récent (*Kärcher et al., 1998 ; Yu et al., 1998*) sont susceptibles d'être remis en cause. L'utilisation d'un volume ratio de 1.5 notamment n'est pas en mesure de fournir une précision suffisante.

2.2. Cas du Concorde

Les vols supersoniques font depuis l'apparition du Concorde notamment (cf. figure (4-36) et tableau (4-9)), l'objet d'interrogations quant à leurs impacts potentiels sur la chimie de la stratosphère (*Johnston, 1971 ; Crutzen, 1971*). En effet, si concernant les émissions sensibles vis à vis de la formation des particules, la différence avec les appareils subsoniques n'est pas très importante, en revanche les effluents sont directement rejetés dans une zone où l'atmosphère est particulièrement raréfiée. Son équilibre est alors susceptible d'être modifié, via un accroissement des surfaces réactionnelles induit par le passage des avions.

L'altitude de croisière du Concorde est d'environ 18000 mètres (près de 600 hft), bien au dessus de la tropopause, située entre 8 et 12 km aux latitudes moyennes. Par conséquent, son étude présente un intérêt particulier puisque les conditions ambiantes sont particulières

¹ On néglige en effet les phénomènes de collisions entre suies qui sont les seuls termes de pertes potentielles pour ces dernières. Par conséquent, leur concentration demeure inchangée au cours du temps si l'on fait abstraction de la dilution, ce qui est le cas quand on exprime un indice d'émission.

(faible humidité relative de l'ordre de quelques %, très basse température proche de 200 K dans les cas extrêmes).

Nom	Envergure	Surface de voilure	Longueur	Hauteur	Réacteurs	Masse à vide
Concorde	25,60 m	358 m ²	62,2 m	12,2 m	4 Olympus 593	79,3 t

Tableau (4-9) : *Caractéristiques principales du Concorde.*

Paramètre	Valeur
Appareil	Concorde
Date	08/10/1994
T _{EXIT}	500 K
P _{AMB}	10000 Pa
T _{AMB}	222 K
RH _{AMB}	~ 1-2 %
AFR	~ 60 kg air / kg fuel
FSC	230 ppm
SC	12 %-45 %
N _{IONS(t₀)}	2.0 ¹⁵ #/cm ³
EI _{SUIES}	4.3-8.7 .10 ¹⁶ #/kg
Altitude	16.2 km

Tableau (4-10) : *Caractéristiques principales utilisées lors des modélisations concernant le Concorde survolant la Nouvelle-Zélande, le 8 Octobre 1994.*



Figure (4-35) : Photo de l'avion de recherche Lockheed ER-2 de la NASA, spécialisé dans les missions à haute altitude. Source NASA.



Figure (4-36) : Photo du Concorde d'Air France en vol. © B.Charles.

En 1994, le Concorde survole la Nouvelle-Zélande. Son panache est alors analysé par un appareil de type ER-2 de la NASA (figure (4-35)). Les caractéristiques de ce vol sont résumées sur le tableau (4-10). Les données d'entrée du modèle proviennent des observations

(mesures de *Fahey et al., 1995*), à l'exception de la concentration initiale des charges. Le taux de conversion est une moyenne des valeurs extrêmes données par les mesures in situ. Le paragraphe 1.4. a particulièrement attiré l'attention sur l'effet d'une variation de concentration initiale des suies. En l'absence d'études précises concernant la quantité de suies émises par le Concorde, présenter des comparaisons entre modélisation et observations est un exercice délicat. L'extrême sensibilité des particules volatiles aux concentrations initiales de suies, à la quantité d'acide sulfurique formé dans la panache (SC compris entre 12% et 45%), incite à ajuster au mieux les nombreux paramètres incertains, vis à vis des données expérimentales. Notons qu'en l'absence de données, *Yu (1998)* utilise une distribution de suies lognormale centrée à 20 nm (en diamètre) qui, associée à un volume ratio élevé, favorise la croissance de particules volatiles.

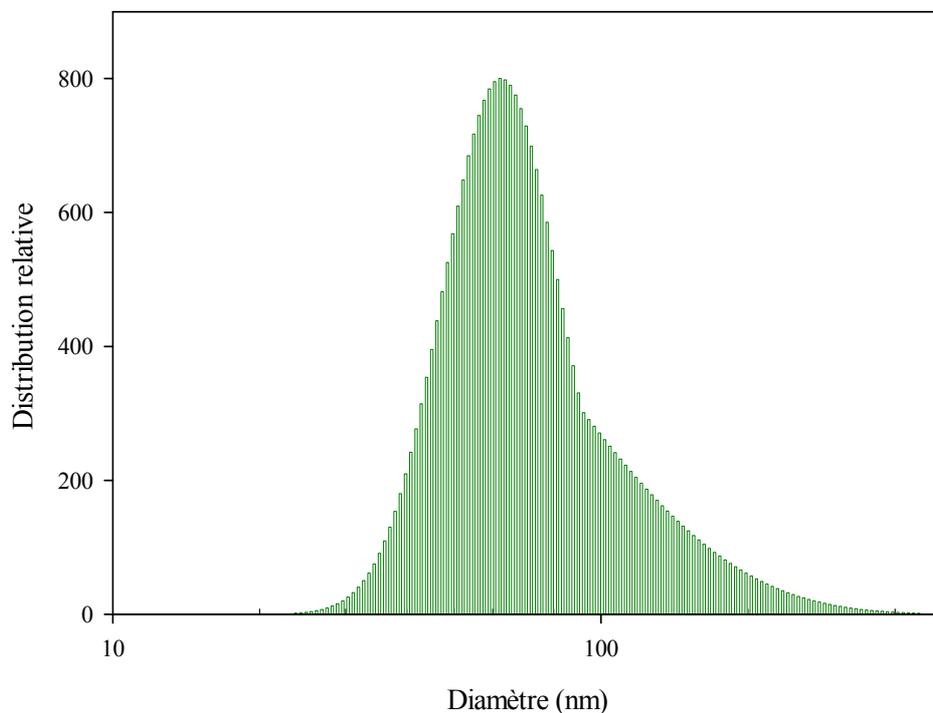


Figure (4-37) : *Distribution relative des particules de suie émises par le Concorde (moteur Olympus), en fonction de leur taille (Brun, 1977).*

Cependant, cette distribution n'est validée par rapport au Concorde, ni par les données du COVOS (cf. la figure (4-37)), donnant des particules centrées à 60 nm, ni par *Brown et al., 1996*, qui obtiennent une distribution très proche de la précédente (s'appuyant sur les travaux de *Low et al., 1990* et *Rosen et Greigor, 1974*).

Suivant les informations publiées par *Fahey et al., 1995*, l'indice d'émission des particules de suie a été choisi égal à $4.3 \cdot 10^{16}$ particules par kg de carburant émis. La forme de la distribution a quant à elle été sélectionnée d'après les mesures du COVOS. Concernant le taux de conversion utilisé, il est de 45% soit le maximum suggéré par *Fahey*, afin de favoriser au mieux la production de particules.

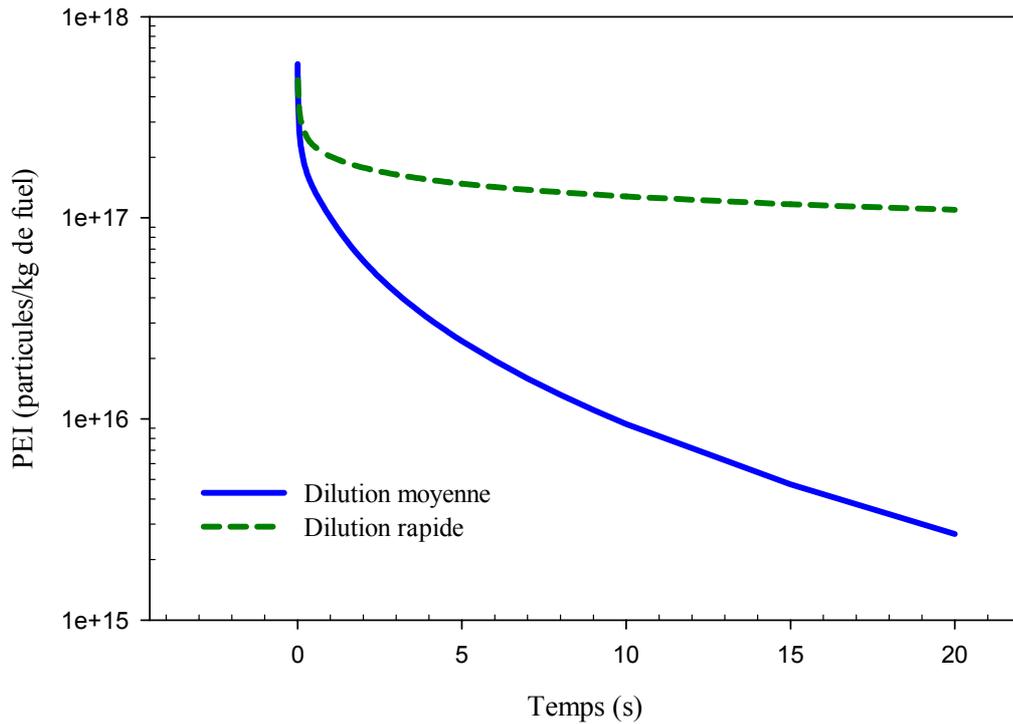


Figure (4-38) : Evolution de l'indice d'émission des particules volatiles dans le panache du Concorde, pour deux vitesses de mélange différentes.

La figure (4-38) présente l'évolution de l'indice d'émission des particules volatiles dans le panache. Deux types de dilution ont été appliqués, représentant une vitesse de mélange moyenne (source ONERA) et une plus rapide (source ATTAS). Cette dernière entraîne la formation de particules volatiles en grande quantité, puisque l'indice d'émission à $t=20$ secondes est d'environ 10^{17} particules par kg. Cette valeur est assez proche de celle donnée par Fahey ($1.7 \cdot 10^{17}$ à $6.5 \cdot 10^{17}$ particules par kg), qui est une valeur moyenne. Malgré tout, en extrapolant à 16 minutes, le principal point de mesure expérimental, la réduction des particules volatiles par collisions avec les suies, abaisserait l'abondance calculée à un niveau bien inférieur aux mesures. Il faudrait de plus tenir compte des phénomènes de sédimentation.

Lorsqu'une vitesse de mélange moyenne est utilisée, l'abondance des particules volatiles diminue assez rapidement pour atteindre $3 \cdot 10^{15}$ /kg après 20 s de vol. Cette réduction provient probablement d'une augmentation d'efficacité de la coagulation, due à une température plus élevée. Qu'il s'agisse du cas d'un refroidissement moyen du panache, ou rapide, la croissance des particules volatiles est faible. Elle est néanmoins favorisée dans la cas où le mélange est le plus lent (cf. § 1.5). Mais même dans cette configuration, les particules les plus grosses sont dominées par le mode suie, dont l'indice d'émission est assez élevé. La figure (4-40) illustre ainsi la faible abondance des particules dont la taille excède 5 nm 10 secondes après le passage de l'avion. L'utilisation d'une dilution rapide conduit quant à elle à la formation de particules dont la croissance limitée les empêche de dépasser 5 nm.

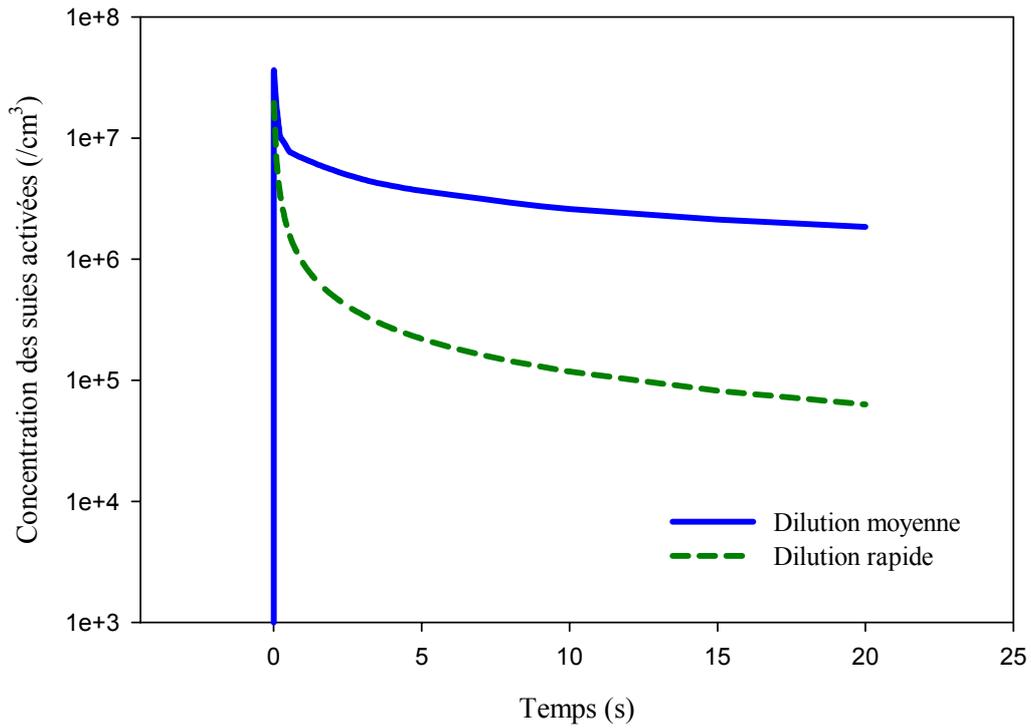


Figure (4-39) : Evolution de la concentration des suies activées dans le panache du Concorde pour deux vitesses de mélange différentes.

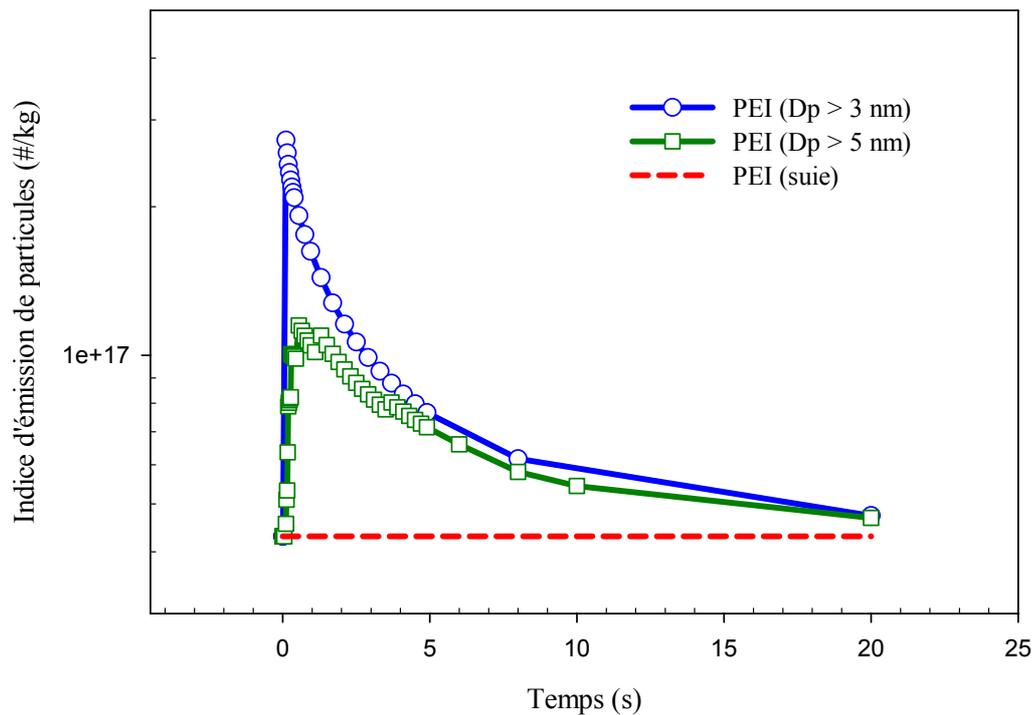


Figure (4-40) : Evolution de l'indice d'émission de particules (suies et particules volatiles) dans le cas du mélange de l'air "à vitesse moyenne".

Il convient de rappeler que les simulations effectuées par *Yu et Turco, 1998*, mettent en avant l'existence de nombreuses particules de taille supérieure à 9 nm après 16 minutes en utilisant

néanmoins une distribution de particules de suies de petites tailles et un volume ratio élevé (VR=1.5). Ces simulations sont donc soumises à caution.

3. Conclusion

La modélisation permet de produire des résultats dont les tendances sont relativement fidèles, particulièrement pour l'ATTAS lorsqu'une quantité importante d'acide sulfurique est émise dans le panache. En revanche, il semble difficile, même en utilisant au mieux les données (i.e. en choisissant les cas les plus favorables) d'obtenir des résultats de calculs en bon accord avec les mesures, au demeurant relativement pauvres concernant le Concorde. La croissance des particules volatiles ou leur production peuvent être tour à tour favorisées mais jamais simultanément.

La possibilité d'un rôle important des composés organiques est évidemment à évoquer. Leur impact potentiel sur la croissance des particules volatiles est considéré depuis quelques années maintenant. L'effort s'est en effet porté à la fois sur les mesures (*Kiendler et Arnold 2002; Eichkorn et al., 2002*) et sur la modélisation de la croissance des particules volatiles, potentiellement favorisée (*Yu et al., 1999*). Cependant, même si les recherches s'orientent vers des composés à faible volatilité, ayant une pression de vapeur saturante peu élevée, l'identification de ces derniers demeure problématique. De plus, quand bien même ils pourraient être identifiés, ces composés n'en présenteraient pas moins des caractéristiques indéterminées telles que leur pression de vapeur saturante ou leur tension superficielle. La modélisation de particules formées en partie grâce à des composés organiques reste en suspens à l'heure actuelle.

Malgré cette absence, le modèle permet néanmoins de bien mettre en évidence le rôle de l'acide sulfurique, qui contribue à la formation et à la croissance des particules. L'effet des charges est également indéniable mais demeure insuffisant pour former des particules de taille supérieure à 20 nm en général. Enfin, l'accent a été mis sur le rôle de la vitesse de mélange du panache. La température de ce dernier est en effet primordiale et tenir compte de son évolution réelle pourrait conduire à des modifications significatives, notamment en ce qui concerne la croissance des particules par condensation.

Rappelons enfin que la plupart des données d'entrée critiques du modèle sont encore discutées. Il s'agit en particulier du taux de conversion du soufre, de la concentration initiale des charges et du coefficient d'accommodation. Ces paramètres déterminent notamment la concentration de précurseurs formés dans le panache, mais également la croissance des particules. L'amélioration de la précision de ces données dépend des avancées expérimentales, auxquelles le projet PartEmis (cf. le chapitre 6) accorde une grande part.

Bibliographie

Anderson B.E., Cofer W.R., Barrick J.W., Bagwell D.R., Hudgins C.H., 1998, "Airborne observations of aircraft aerosol emissions II: Factors controlling volatile particle production", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 25, pp. 1693-1696.

Arnold F., Stilp Th., Busen R., Schumann U., 1998a, "Jet engine exhaust chemiion measurements: Implications for gaseous SO₃ and H₂SO₄", *Atmos. Environ.*, Vol.32, pp.3073-3077.

Arnold F., Wohlfrom K.-H., Klemm M.W., Schneider J., Gollinger K., Schumann U., Busen R., 1998b, "First gaseous ion composition measurements in the exhaust plume of a jet aircraft in flight: Implications for gaseous sulfuric acid, aerosols, and chemiions", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 25, pp. 2137-2140.

Arnold F., Kiendler A., Wiedemer V., Aberle S., Stilp T., 2000, "Chemiion concentration measurements in jet engine exhaust at the ground: Implications for ion chemistry and aerosol formation in the wake of a jet aircraft", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 27, pp. 1723-1726.

Bekki S., Pyle J.A., 1993, "Potential impact of combined NO_x and SO_x emissions from future high speed civil transport aircraft on stratospheric aerosols and ozone", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 20, pp. 723-726.

Brocklehurst H.T., 2000, "Soot predictions within an aero gas turbine combustion chamber", Proceedings "Aviation, aerosols, contrails and cirrus clouds (A²C³)", Seeheim, Allemagne, Eds. Schumann et Amanatidis, pp. 80-84.

Brown R.C., Miake-Lye R.C., Anderson M.R., Kolb C.E., Resch T.J., 1996, "Aerosol dynamics in near-field aircraft plumes", *J. Geophys. Res.*, Vol. 101, pp. 22939-22953.

Brun E.A., 1977, "Comité d'Etudes sur les Conséquences des Vols Stratosphériques (COVOS) : Activités 1972-1976", Société Météorologique de France, Boulogne.

Busen R., Schumann U., 1995, "Visible contrail formation from fuels with different sulfur contents", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 22, pp. 1357-1360.

Crutzen P., 1971, "Ozone production rates in an oxygen-hydrogen-nitrogen oxide atmosphere", *J. Geophys. Res.*, Vol. 76, pp. 7311-7327.

Eichkorn S., Wohlfrom K.-H., Arnold F., Busen R., 2002, "Massive positive and negative chemiions in the exhaust of an aircraft jet engine at ground level: mass distribution measurements and implications for aerosol formation", *Atmos. Environ.*, Vol. 36, pp. 1821-1825.

Fahey D.W., Keim E.R., Boering K.A., Brock C.A., Wilson J.C., Jonsson H.H., Anthony S., Hanisco T.F., Wennberg P.O., Miake-Lye R.C., Salawitch R.J., Louisnard N., Woodbridge E.L., Gao R.S., Donnelly S.G., Wamsley R.C., Del negro L.A., Solomon S., Daube B.C., Wofsy S.C., Webster C.R., May R.D., Kelly K.K., Loewenstein M., Podolske J.R., Chan K.R., 1995, "Emission measurements of the Concorde supersonic aircraft in the lower stratosphere", *Science*, Vol. 270, pp. 70-74.

Fernandez-Diaz J.M., Gonzalez-Pola Muniz C., Rodriguez Brana M.A., Arganza Garcia B., Garcia Nieto P.J., 2000, "A modified semi-implicit method to obtain the evolution of an aerosol by coagulation", *Atmos. Environ.*, Vol. 34, pp. 4301-4314.

- Frenzel A., Arnold F.**, 1994, "Sulfuric acid cluster ion formation by jet engines: Implications for sulfuric acid formation and nucleation", *DLR-Mitt. 94-06*, Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt, Köln, Allemagne, pp. 106-112.
- Fuchs N.A.**, 1964, *The Mechanics of Aerosols*, Pergamon Press, New York.
- Gierens K., Schumann U.**, 1996, "Colors of contrails from fuels with different sulfur contents", *J. Geophys. Res.*, Vol. 101, pp. 16731-16736.
- Hofmann D.J., Rosen J.M.**, 1978, "Balloon observations of a particle layer injected by stratospheric aircraft at 23 km", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 5, pp. 511-514.
- Hu D., Braun-Unkloff M., Franck P.**, 2000, "Early stage of soot formation at elevated pressures", Proceedings "Aviation, aerosols, contrails and cirrus clouds (A²C³)", Seeheim, Allemagne, Eds. Schumann et Amanatidis, pp. 85-90.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)**, 1999, "Aviation and the Global Atmosphere", Eds Penner J.E., Lister D.H., Griggs D.J., Dokken D.J., McFarland M., Cambridge Univ. Press, New-York.
- Jefferson A., Eisele F.L., Ziemann P.J., Weber R.J., Marti J.J., McMurry P.H.**, 1997, "Measurements of the H₂SO₄ mass accommodation coefficient onto polydisperse aerosol", *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, pp. 19021-19028.
- Jensen E.J., Toon O.B., Kinne S., Sachse G.W., Anderson B.E., Roland Chan K., Twohy C.H., Gandrud B., Heymsfield A., Miake-Lye R.C.**, 1998, "Environmental conditions required for contrail formation and persistence", *J. Geophys. Res.*, Vol. 103, pp. 3929-3936.
- Johnston H.S.**, 1971, "Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport exhausts", *Science*, Vol. 173, pp. 517-522.
- Kärcher B., Yu F., Schröder F.P., Turco R.P.**, 1998, "Ultrafine aerosol particles in aircraft plumes: Analysis of growth mechanisms", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 25, pp. 2793-2796.
- Keil D.G., Gill R.J., Olson D.B., Calcote H.F.**, 1984, "Ion concentrations in premixed acetylene-oxygen flames near the soot threshold", *The Chemistry of Combustion Processes*, T.M. Sloane, Ed. American Chemical Society, Washington, D.C., pp. 33-47.
- Kiendler A., Arnold F.**, 2002, "First composition measurements of positive chemiions in aircraft jet engine exhaust: Detection of numerous ion species containing organic compounds", *Atmos. Environ.*, Vol. 18, pp. 2979-2984.
- Low H.C., Scott C.J., Veninger A.**, 1990, "Correlated fuel property effects on an F402-RR-406A (Pegasus) engine combustor", Gas turbine and Aeroengine Congress and Exposition, Bruxelles, Belgique, 11-14 juin.
- Miake-Lye R.C., Anderson B.E., Cofer W.R., Wallio H.A., Nowicki G.D., Ballenthin J.O., Hunton D.E., Knighton W.B., Miller T.M., Seeley J.V., Viggiano A.A.**, 1998, "SO_x oxidation and volatile aerosol in aircraft exhaust plumes depend on fuel sulphur content", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 25, pp. 1677-1680.
- Mirabel Ph. et Katz J.L.**, 1974, "Binary homogeneous nucleation as a mechanism for the formation of aerosols", *J. Chem. Phys.*, Vol. 60, pp. 1138-1144.

Petzold A., Busen R., Schröder F.P., Baumann R., Kuhn M., Ström J., Hagen D.E., Whitefield P.D., Baumgardner D., Arnold F., Borrmann S., Schumann U., 1997, "Near-Field measurements on contrail properties from fuels with different sulfur content", *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, pp. 29867-29880.

Petzold A., Schröder F.P., 1998, "Jet engine aerosol characterization", *Aeros. Sci. Tech.*, Vol. 28, pp. 62-76.

Petzold A., Döpelheuer A., 1998, "Reexamination of black carbon mass emission indices of a jet engine", *Aeros. Sci. Tech.*, Vol. 29, pp. 355-356.

Petzold A., Ström J., Schröder F.P., Kärcher B., 1999, "Carbonaceous aerosol in jet engine exhaust: emission characteristics and implications for heterogeneous chemical reactions", *Atmos. Environ.*, Vol. 33, pp. 2689-2698.

Popovitcheva O.B., Persiantseva N.M., Trukhin M.E., Shonija N.K., Starik A.M., Suzanne J., Ferry D., Demirdjian B., 2000, "Hydration of soot particles under conditions of relative humidity evolution in young plume", Proceedings "Aviation, aerosols, contrails and cirrus clouds (A²C³)", Seeheim, Allemagne, Eds Schumann et Amanatidis, pp. 99-102.

Pöschl U., Canagaratna M., Jayne J.T., Molina L.T., Worsnop D.R., Kolb C.E., Molina M.J., 1998, "Mass accommodation coefficient of H₂SO₄ Vapor on aqueous acid surfaces and gaseous diffusion coefficient of H₂SO₄ in N₂/H₂O", *J. Chem. Phys. A*, Vol. 102, pp. 10082-10089.

Rosen J.M., Gregor R., 1974, "Jet engine soot emission measured at altitude", *J. Aircr.*, Vol. 11, pp. 243-245.

Schröder F., Kärcher B., Petzold A., Baumann R., Busen R., Hoell C., Schumann U., 1998, "Ultrafine aerosol particles in aircraft plumes: in situ observations", *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 25, pp. 2789-2792.

Schumann U., 1996a, "On conditions for contrail formation from aircraft exhausts", *Meteor. Z.*, Vol. 5, pp. 4-24.

Schumann U. (Ed.), 1996b, "Pollution from aircraft emissions in the north atlantic flight corridor (POLINAT)", Final Report.

Schumann U., Ström J., Busen R., Baumann K., Gierens K., Krautstrunk F., Schröder F.P., Stingl J., 1996, "In situ observations of particles in jet aircraft exhausts and contrails for different sulfur containing fuels", *J. Geophys. Res.*, Vol. 101, pp. 6853-6869.

Schumann U., 2000, "Experimental test of the influence of propulsion efficiency on contrail formation", *J. Aircr.*, Vol. 37, pp. 1083-1087.

Schumann U., Arnold F., Busen R., Curtius J., Kärcher B., Kiendler A., Petzold, A., Schlager H., Schröder F., Wohlfrom K.-H., 2002, "Influence of fuel sulfur on the composition of aircraft exhaust plumes: The experiments SULFUR 1-7", *J. Geophys. Res.*, Vol. 107, 10.1029/2001JD000813.

Solomon S., Bormann S., Garcia R.R., Portmann R., Thomason L., Poole L.R., Winker D., McCormick M.P., 1997, "Heterogeneous chlorine chemistry in the tropopause region", *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, pp. 21411-21429.

Sorokin A., Mirabel P., 2001, "Ion recombination in aircraft exhaust plumes", *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 28, pp. 955-958.

Sorokin A., Vancassel X., Mirabel P., 2001, "On volatile particle formation in aircraft exhaust plume", *Phys. Chem. Earth (C)*, Vol. 26, pp. 557-561.

Sorokin A., Vancassel X., Mirabel P., 2003, "Emission of ions and charged soot particles by aircraft engines", accepté pour publication dans *Atmos. Chem. and Phys.*

Starik A.M., Savel'ev A.M., Titova N.S., Schumann U., 2002, "Modeling of sulfur gases and chemiions in aircraft engines", *Aerosp. Sci. Tech.*, Vol. 6, pp. 63-81.

Toon O.B., Miake-Lye R.C., 1998, "Subsonic Aircraft: Contrail and Cloud Effects Special Study (SUCCESS)", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 25, pp. 1109-1112.

Weisenstein D.K., Ko M.K.W., Rodriguez J.M., Sze N.D., 1991, "Impact of heterogeneous chemistry on model-calculated ozone change due to HSCT aircraft", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 18, pp. 1991-1994.

Wyslouzil B.E., Carleton K.L., Sonnenfroh D.M., Rawlins W.T., Arnold S., 1994, "Observation of hydration of single, modified carbon aerosols", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 21, pp. 2107-2110.

Yu F., Turco R.P., 1997, "The role of ions in the formation and evolution of particles in aircraft plumes", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 24, pp. 1927-1930.

Yu F., Turco R.P., 1998, "The formation and evolution of aerosols in stratospheric aircraft plumes : Numerical simulations and comparisons with observations", *J. Geophys. Res.*, Vol. 103, pp. 25915-25934.

Yu F., Turco R.P., Kärcher B., Schröder F.P., 1998, "On the mechanisms controlling the formation and properties of volatiles particles in aircraft wakes", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 25, pp. 3839-3842.

Yu F., 1998, "A study of the formation and evolution of aerosols and contrails in aircraft wakes: Development, validation and application of an advanced particle microphysics (APM) model". Ph.D. thesis, Univ. of Calif., Los Angeles.

Yu F., Turco R.P., Kärcher B., 1999, "The possible role of organics in the formation and evolution of ultrafine aircraft particles", *J. Geophys. Res.*, Vol. 104, pp. 4079-4087.

Chapitre 5 : Formation de la traînée de condensation

1. Introduction

Les traînées de condensation font partie intégrante de notre environnement atmosphérique, au même titre que les nuages, le soleil... Qui en effet n'a jamais aperçu ces lignes cotonneuses se formant au passage d'un avion ? Il n'est pas rare d'en observer de nombreuses, par temps clair et à proximité des couloirs aériens (voir par exemple la figure (5-1)).



Figure (5-1) : Photographie de traînées de condensation persistantes.

Leur apparition n'est pas récente puisque les observations de ce phénomène datent des premières décennies du siècle dernier. Les progrès de l'aéronautique, dopés par l'arrivée de la première guerre mondiale, permettent en effet aux avions de l'époque d'atteindre des altitudes respectables (9520 m en 1919 ; *Schumann, 1996*). Aux températures correspondantes (de l'ordre de -50°C , cf. figure (5-2)), les particules formées dans le panache qui se refroidit rapidement en se diluant dans l'atmosphère, sont susceptibles de geler, suivant leur nature. S'ensuit, lorsqu'elles atteignent une taille suffisante, l'apparition d'une traînée visible, dont la couleur dépend principalement de l'angle d'inclinaison du soleil, mais aussi d'autres

paramètres tels que le contenu du kérosène en soufre dans le cas des avions actuels (Schumann *et al.*, 1996 ; Gierens *et Schumann*, 1996).

Les récentes interrogations concernant l'effet potentiel des traînées de condensation sur le climat ont donné naissance à de nombreuses études concernant leur formation (Schumann, 1996 ; Jensen *et al.*, 1998) mais également leur évolution (Jensen *et al.*, 1998, Schröder *et al.*, 2000 ; Gierens, 1996). Le but de ce chapitre est de détailler les caractéristiques de la formation de la traînée (temps d'apparition de cristaux, taille et concentration de ceux-ci), d'estimer son influence sur les particules volatiles et également de discuter des mécanismes considérés par le modèle.

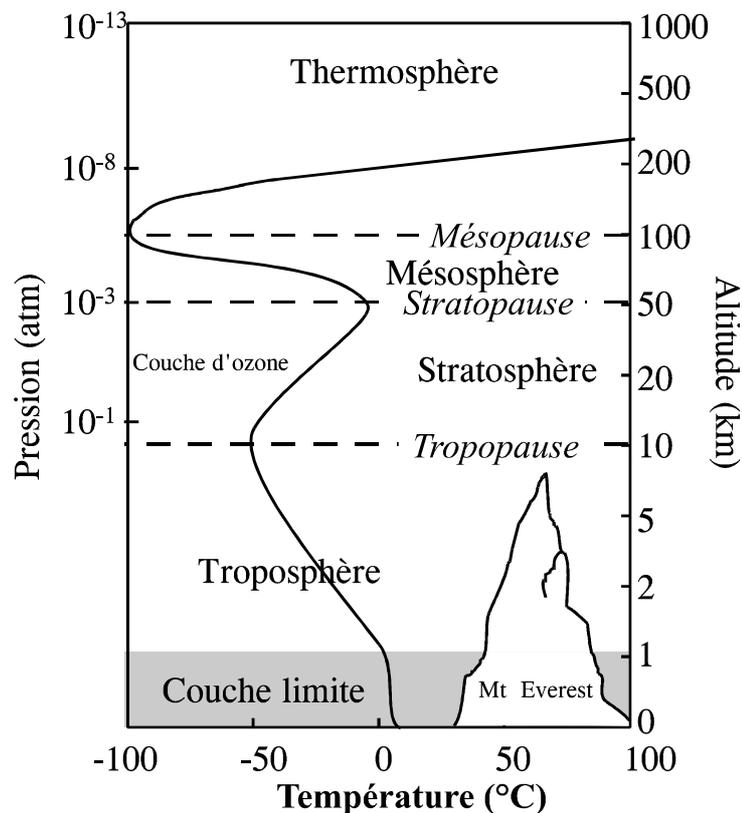


Figure (5-2) : Structure verticale de l'atmosphère.

2. Formation de la traînée

La formation de la traînée de condensation et sa persistance éventuelle dépendent principalement du rapport de saturation de l'eau dans le panache. D'après les récents travaux de Jensen *et al.* (1998) mais également plus anciens d'Appleman (1953), la saturation par rapport à l'eau liquide doit être supérieure à 1 dans le panache afin que la traînée puisse se former. Cette formation n'est pas instantanée comme l'illustre la figure (5-3), qui met en évidence la présence de particules de glace visibles quelques mètres après la sortie des gaz d'échappement des réacteurs.



Figure (5-3) : Photographie d'un avion porteur de type Boeing B-52, portant un North American X-15. La traînée de condensation se forme progressivement, quelques mètres derrière le réacteur. Source NASA.

Même si la saturation par rapport à la glace est atteinte plus rapidement que par rapport à l'eau liquide, la conversion vapeur - glace n'est pas envisageable directement. La création d'une interface solide demande en effet une énergie importante (énergie de surface) que le système ne peut fournir.

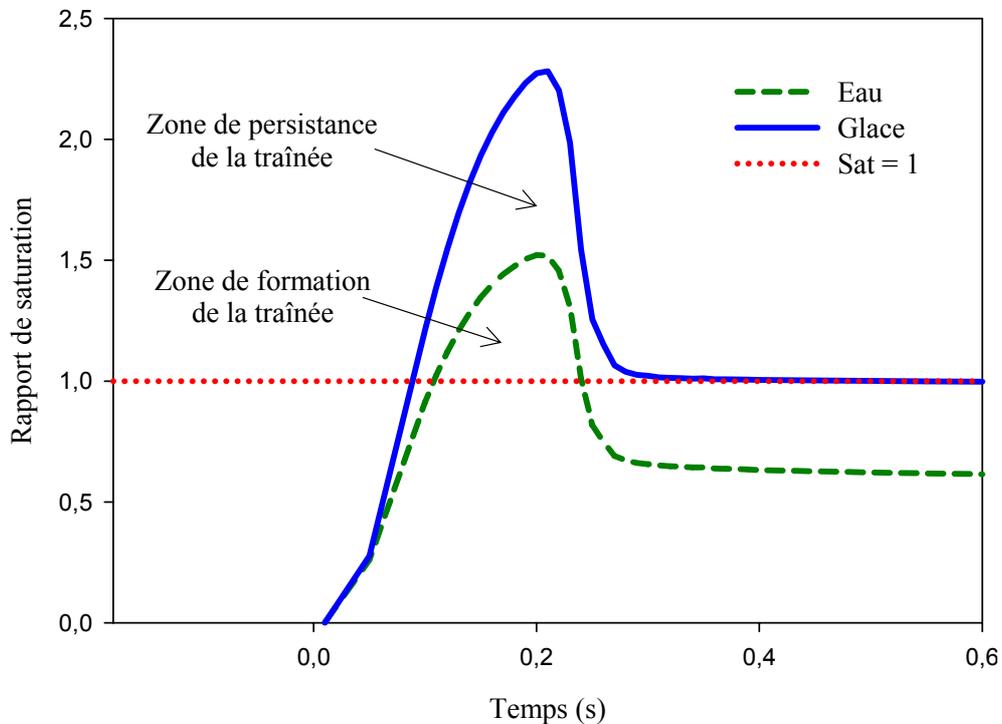


Figure (5-4) : Evolution des rapports de saturation de la vapeur d'eau par rapport à l'eau liquide et à la glace. Cas de l'avion ATTAS, vol du 16 avril 1997 (Schröder et al., 1998).

Par conséquent, on suppose que la transition vapeur – particules de glace s'effectue via une étape par l'état liquide. Les particules liquides se forment ainsi en premier puis gèlent plus ou moins rapidement, suivant leur taille et la quantité d'acide présent en solution.

Une fois la traînée formée, elle peut, suivant les conditions ambiantes et météorologiques, s'évaporer ou persister pendant plusieurs heures. Sa persistance dépend en premier lieu de l'humidité relative ambiante. Si l'atmosphère est en effet sursaturée par rapport à la glace, les cristaux ne s'évaporent pas (cf. les figures (5-1) et (5-4)). La traînée est toutefois susceptible de disparaître progressivement, du fait de la sédimentation des particules qui croissent, de la dispersion liée aux cisaillements s'ajoutant aux turbulences générées par l'avion.

2.1. Types de particules caractérisant une traînée de condensation

2.1.1. Les suies

Tout comme dans le cas d'une transition vapeur – liquide, la présence de noyaux préexistants favorise la formation de particules. Les particules non volatiles émises lors de la combustion (suies principalement) jouent un rôle particulier sur la formation de la traînée en servant de "noyaux de congélation" (heterogeneous freezing nuclei).

2.1.1.1. Principe et critères d'activation

Lors de leur émission dans le panache, les suies sont supposées être hydrophobes. En présence d'acide sulfurique en phase gazeuse, elles sont susceptibles de s'hydrater (*Wyslouzil et al., 1994*), même lorsque la saturation par rapport à l'eau liquide n'est pas atteinte. Les suies peuvent ensuite croître par adsorption d'eau et geler. L'importance de l'acide sulfurique sur l'hydratation des suies a été récemment discutée par *Popovitcheva et al. (2000)*, qui soulèvent la possibilité d'une hydratation des suies lorsqu'un carburant ne contenant pas de soufre est utilisé. Dans l'attente de résultats complémentaires, l'influence de l'acide sulfurique a été privilégiée.

Lorsque les suies sont susceptibles de s'hydrater, elles sont dites activées. Divers critères permettent de définir l'activation (*Andronache et Chameides, 1997*). Une particule de suie est ainsi dite "activée" lorsque :

- 10 % de sa masse totale est constituée par un enrobage liquide (eau et acide sulfurique) essentiellement acquis par le biais de collisions entre les suies et les particules volatiles, les molécules d'eau et d'acide sulfurique
- elle est recouverte de 0.1 monocouches d'acide sulfurique, ce qui est à peu près équivalent à la condition précédente.

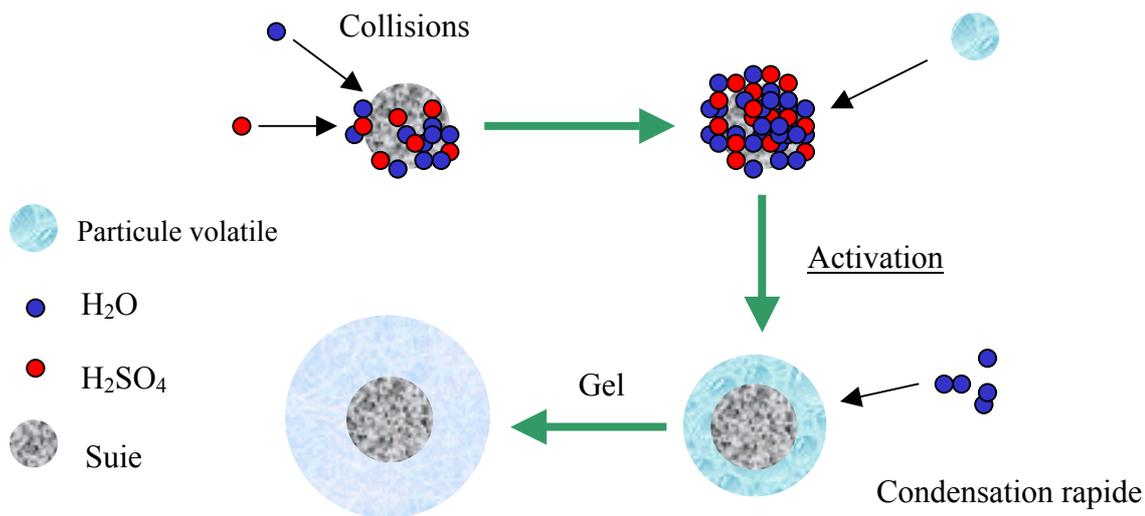


Figure (5-5) : Evolution d'une particule de suie dans le panache d'un avion lorsque les conditions permettent son activation et sa congélation.

L'activation se fait extrêmement rapidement puisqu'en général, un centième de seconde suffit aux particules émises par l'avion pour remplir les conditions ci-dessus. Toutefois, la quantité initiale de soufre présente dans le kérosène, ainsi que son taux de conversion en acide sulfurique sont des facteurs importants influant sur la vitesse d'activation. Lorsque les suies peuvent être hydratées, leur taille augmente rapidement, puis elles gèlent si les conditions de température le permettent. Elles contribuent donc directement à l'apparition de la traînée (cf. figure (5-5)).

2.1.1.2. Vitesse et taille d'activation

La taille des suies activées ainsi que la vitesse à laquelle cette activation a lieu dépendent des fréquences de collisions de l'acide sulfurique et de l'eau, constituant le mélange susceptible de nucléer dans le panache. Par conséquent, l'activation est étroitement liée à la conversion du soufre (IV) du carburant en soufre (VI) dans le panache.

Taux de conversion SC	20%	30%	40%
Taille maximale des suies activées (nm)	44	103	182
Temps d'activation des suies de 40 nm de diamètre (ms)	54	15	9,4

Tableau (5-1) : Informations principales associées à la figure (5-6) concernant l'activation de suies en fonction du taux de conversion.

La figure (5-6) met en évidence diverses tendances liées notamment à la quantité d'acide sulfurique présent dans le panache. D'une part, les particules de suies les plus petites sont activées en premier. Leur faible masse (facteur influant sur le critère d'activation) paraît donc plus déterminante manifestement que la faible surface de collision qu'elles offrent aux molécules d'eau et d'acide sulfurique. Les plus grosses particules sont donc activées en dernier. Par ailleurs, le temps d'activation d'une particule de taille donnée, diminue lorsque le taux de conversion SC augmente. Finalement, des particules plus grosses sont activées lorsque la quantité d'acide sulfurique présente dans le panache est plus importante.

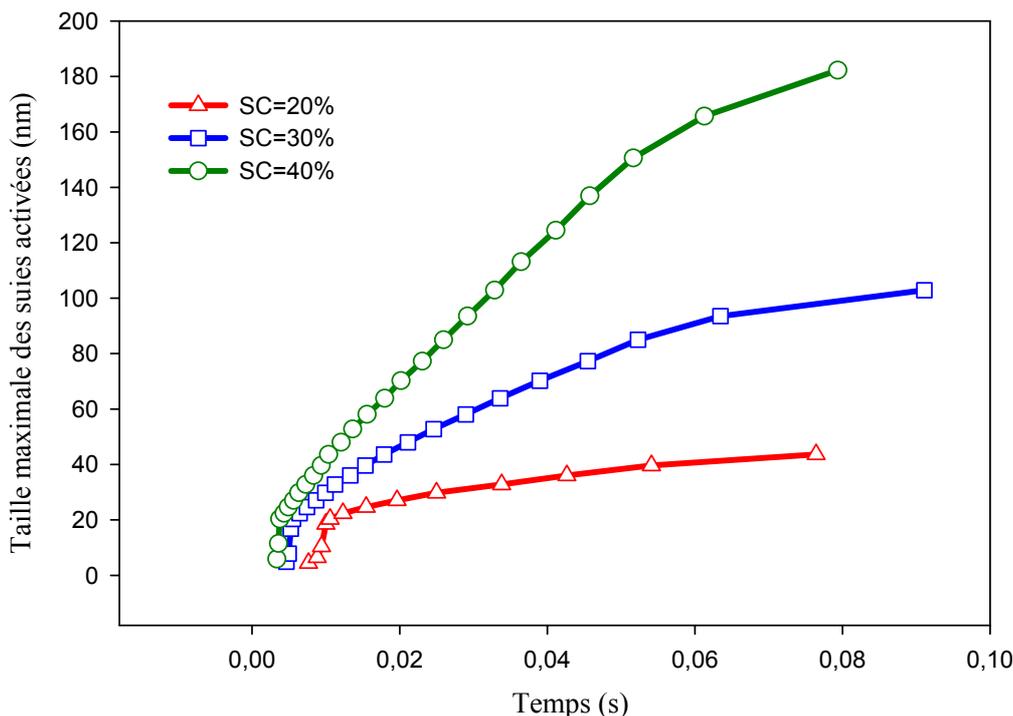


Figure (5-6) : Evolution de la taille maximale des suies activées en fonction du temps pour différents taux de conversion de soufre (IV) en soufre (VI) (SC). Cas du Concorde durant le vol ZEBRE du 31 janvier 1995. Distribution initiale de suies provenant du COVOS (Brun, 1977).

2.1.2. Les particules volatiles gelées

Les particules volatiles formées dans le panache, sont essentiellement composées d'acide sulfurique et d'eau. L'acide présent en solution tend à diminuer la pression de vapeur saturante au dessus du mélange. Par conséquent, la température d'équilibre de la solution se déplace par rapport à l'eau pure. Les particules volatiles du panache sont donc moins facilement susceptibles de geler que les particules formées d'eau pure.

D'après les conditions de formation de glace de manière homogène, décrites au chapitre 3, le modèle n'a que rarement créé des particules volatiles gelées, privilégiant la formation de glace par voie hétérogène. Cette dernière est en particulier effective à des températures relativement élevées comparativement au mode de formation homogène, dont le temps caractéristique est également plus long (Petzold et al., 1997).

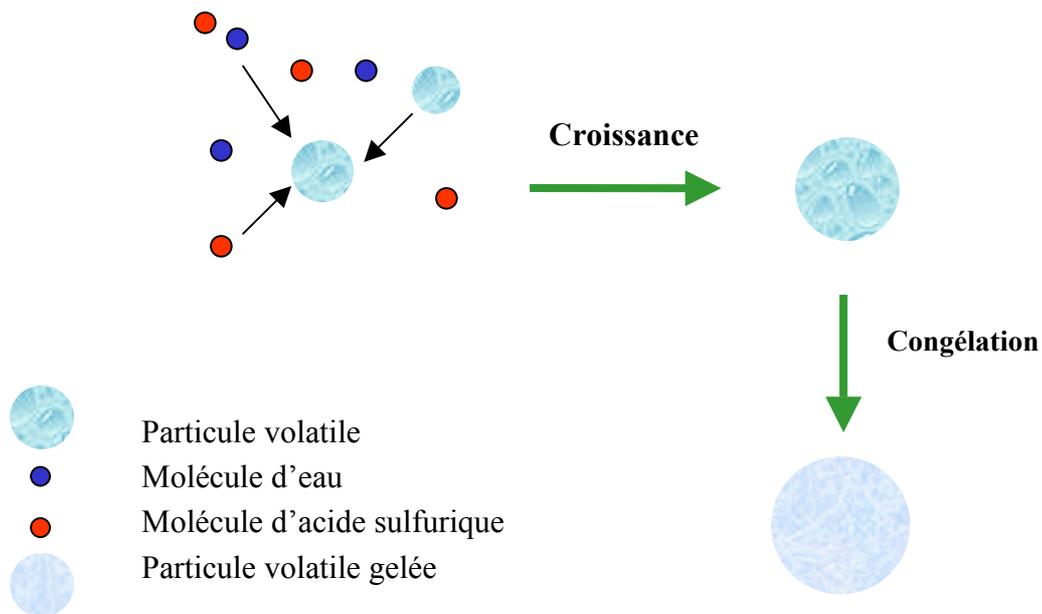


Figure (5-7) : Schéma de la formation éventuelle de particules volatiles gelées de manière homogène.

3. Etude du comportement des particules volatiles

3.1. Introduction

Le chapitre 4 a mis en évidence le rôle important des suies sur la concentration et la taille notamment des particules volatiles. L'augmentation rapide de la surface des suies activées qui gèlent durant la phase de formation de la traînée de condensation est susceptible d'engendrer des effets comparables. Ceux-ci sont principalement : une réduction de la taille maximale des particules volatiles observées et une diminution de leur concentration globale. Tant que les suies ne sont pas activées, elles ne peuvent non seulement ni croître par adsorption d'eau (hydrophobicité), ni geler (car en fait c'est l'enrobage liquide qui gèle). Leur influence sur les particules volatiles demeure alors relativement faible. En revanche, lorsqu'elles croissent après activation, puis gèlent, elles atteignent des tailles proches du micron, et leur surface de collision importante favorise la déplétion des particules volatiles qui entrent en contact avec elles. Ce phénomène est fort bien illustré par la figure (5-8) : quelque soit le taux de conversion de soufre utilisé, tant que le panache demeure sous-saturé, (de 0 à 0.4 s), la concentration des particules volatiles obéit principalement au phénomène de dilution du panache. Par contre, au delà de 0.4 s, le panache est saturé en humidité, ce qui provoque la croissance des suies activées par condensation massive d'eau.

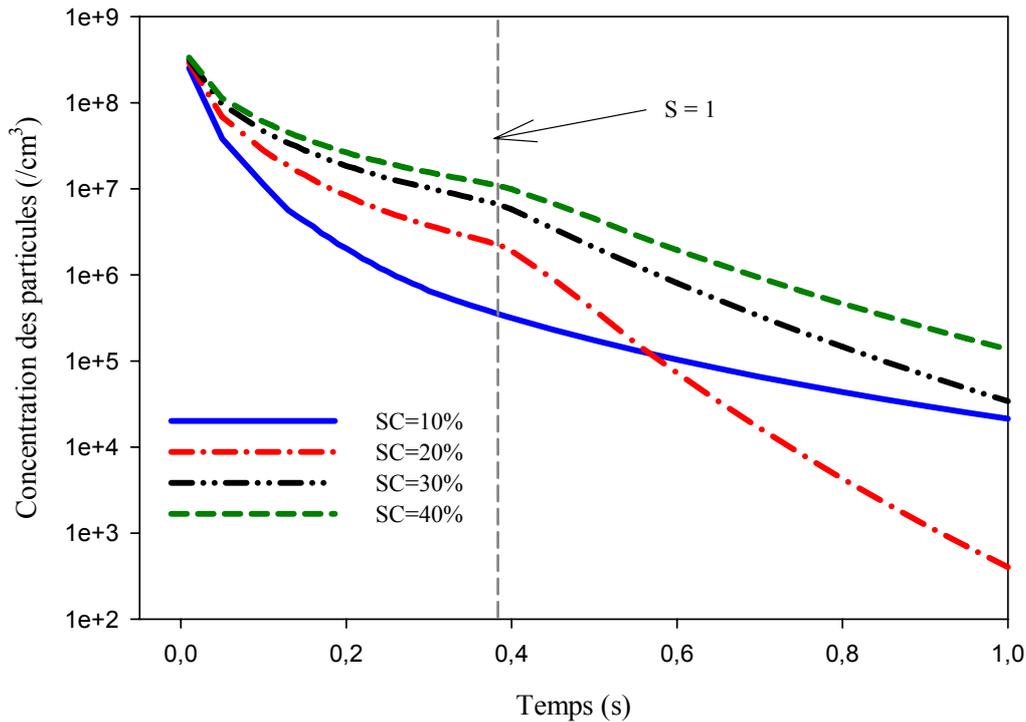


Figure (5-8) : Evolution de la concentration totale des particules volatiles en fonction du temps pour différents taux de conversion appliqués. Vol de type Concorde durant l'expérience ZEBRE. FSC ~ 200 ppm. $T_{AMB}=203$ K.

Une nette rupture de pente est ensuite visible, indiquant la présence d'un mécanisme efficace réduisant la concentration des particules volatiles. Seule la courbe correspondant à SC = 10 % semble ignorer ce phénomène. Il s'agit en fait de la seule simulation présentée sur la figure (5-8) pour laquelle les suies n'ont pas été activées, en raison d'une quantité d'acide sulfurique dans le panache de l'avion trop faible. Les collisions impliquant suies gelées et particules volatiles sont donc bien responsables de la diminution de concentration de ces dernières. Comme détaillé au chapitre précédent, de nombreux paramètres influencent la concentration des particules volatiles et le cas présenté sur la figure (5-8) est un peu extrême car il réunit un ensemble de conditions favorables à la disparition des particules volatiles (dilution lente, concentration de suies élevée...). Par conséquent, il présente surtout un intérêt qualitatif.

3.2. Cas d'étude : l'ATTAS

Les résultats de la campagne de mesures SULFUR 5 en partie réalisée par le DLR avec l'ATTAS, déjà utilisés au cours du chapitre 4, se sont à nouveau révélés extrêmement utiles de par leur qualité et leur disponibilité. Plusieurs vols ont en effet été réalisés en l'absence ou en présence d'une traînée de condensation. Ces différents vols ont été modélisés afin d'effectuer des études comparatives. Les caractéristiques du vol sans formation de traînée de condensation (référéncé ici en tant que vol ST –Sans Traînée-, 18 avril 1997) sont

détaillées au chapitre 4 (§ 2.1.2, tableau (4-8)). Une traînée de condensation a en revanche été observée lors du vol effectué deux jours auparavant, le 16 avril 1997 (cf. tableau (5-2)), référencé en tant que vol AT -Avec Traînée-. Les deux cas présentent l'avantage d'avoir en commun un contenu de soufre dans le carburant connu et identique, de 2700 ppm (soit 2.7 g de soufre par kilogramme de kérosène). En revanche, l'altitude plus élevée dans le cas du vol AT, associée à une température plus basse comparativement au vol ST (219 K contre 231 K) est probablement responsable de la formation de particules de glace, ayant donné naissance à une traînée visible.

Le but de ce paragraphe est d'étudier le comportement des particules volatiles dans le panache d'un avion, suivant qu'une traînée de condensation se produise ou pas. La priorité est donnée aux comparaisons entre des simulations de vols relativement proches les uns des autres au niveau des caractéristiques (conditions ambiantes, régime moteur...) afin de mettre en lumière l'effet de la formation de particules de glace.

3.2.1. Concentration des particules volatiles

Bien que les vols du 16 et du 18 avril soient proches, des différences subsistent. Si la différence de température d'émission des gaz en sortie de tuyère (581 K et 599 K) est négligeable vu la rapidité du refroidissement, les températures ambiantes sont assez éloignées l'une de l'autre (219 K et 231 K). Pour tenir compte de l'influence de ces différences, trois simulations ont été réalisées. La première restitue les conditions de vol rencontrées le 18 avril 1997, sans qu'une formation de traînée n'ait été observée (Vol ST). La deuxième se porte sur le vol du 16 avril 1997, en présence d'une traînée visible (Vol AT). La troisième enfin reprend les caractéristiques de la deuxième, en supprimant tout mécanisme de formation potentielle de glace (ST-2).

Cas	Vol	Formation d'une traînée
n° 1 ST	18 avril 1997	Non
n° 2 AT	16 avril 1997	Oui
n° 3 ST-2	16 avril 1997	Non (absence forcée par le modèle)

Tableau (5-2) : Récapitulatif des cas de référence ayant servi de base aux modélisations. Le cas n° 3 (ST-2) reprend les conditions du vol du 16 avril mais supprime toute formation de traînée de condensation par forçage dans le modèle.

L'observation des résultats correspondant à ces cas rend alors possible la distinction entre les différences provenant des conditions initiales (température ambiante, humidité relative ...) et les différences inhérentes à l'influence de la formation de la traînée de condensation.

Paramètre	Vol avec traînée (AT)	Vol sans traînée (ST)
Appareil	ATTAS	ATTAS
Date	16/04/1997	18/04/1997
Mission	SULFUR 5	SULFUR 5
T_{EXIT}	581 K	599 K
T_{AMB}	219 K	231 K
RH_{AMB}	33%	46%
P_{AMB}	28700 Pa	35700 Pa
AFR	68 kg air / kg fuel	72 kg air / kg fuel
FSC	2700 ppm	2700 ppm
SC estimé	1.8 %	1.8 %
EIP_{IONS}	$4.36 \cdot 10^{17}$ #/kg	$3.5 \cdot 10^{17}$ #/kg
N_{SUIES}	$4.3 \cdot 10^{12}$ /m ³	$4.3 \cdot 10^{12}$ /m ³

Tableau (5-3) : Paramètres principaux décrivant le vol de l'ATTAS du 16 et du 18 avril 1997. AFR = "Air to Fuel ratio". AMB = ambient.

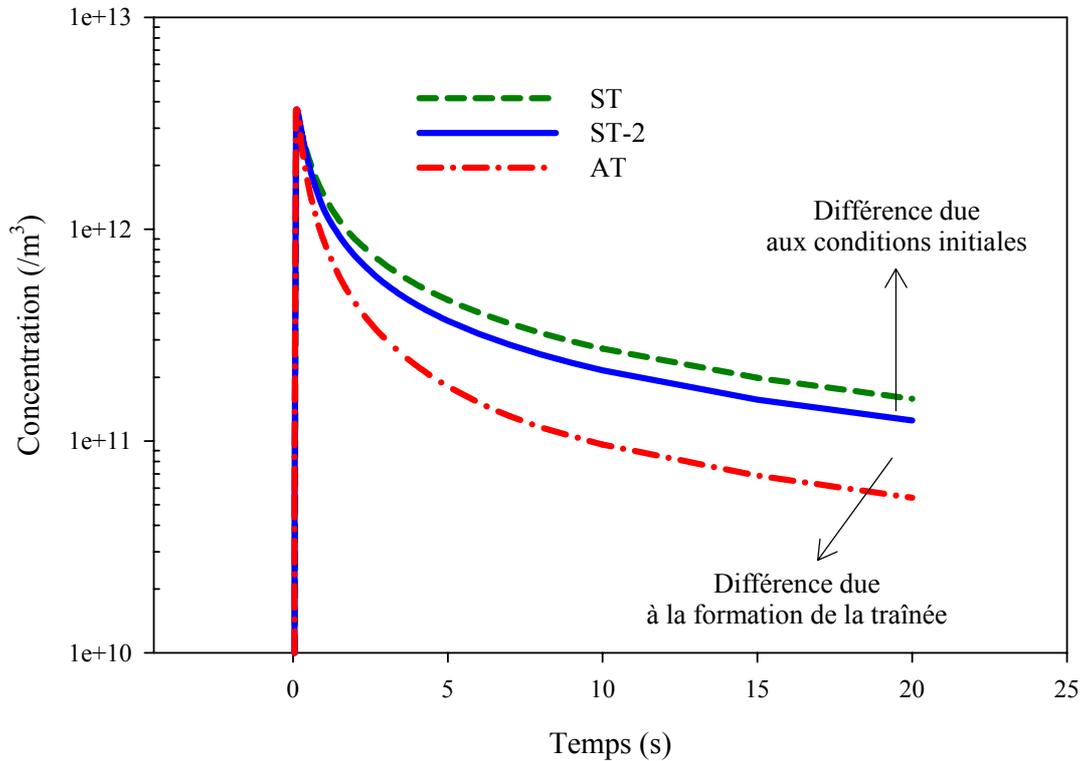


Figure (5-9) : Evolution de la concentration des particules volatiles dont la taille est supérieure à 4 nm pour trois cas figurant sur le tableau (5-3).

Les courbes ST et ST-2 représentées sur la figure (5-9) sont relativement proches l'une de l'autre et les conditions ambiantes n'ont donc que peu d'influence dans ce cas. Aucune traînée de condensation ne se forme dans les deux cas. En revanche, une différence marquée est observable entre les cas ST-2 et AT, directement imputable à la formation de la traînée de condensation (les caractéristiques d'entrée du modèle sont identiques dans les deux cas). Ainsi, 20 secondes après l'éjection des gaz, il y a environ trois fois moins de particules volatiles dont la taille dépasse 4 nm dans le cas AT. Cette tendance est également visible par l'observation de la distribution en taille des particules volatiles, traitée au cours du paragraphe suivant.

3.2.2. Distribution en taille des particules volatiles

La distribution en taille des particules volatiles permet d'étudier non seulement la croissance des particules, par coagulation et condensation mais également leur disparition par collision avec les suies en particulier.

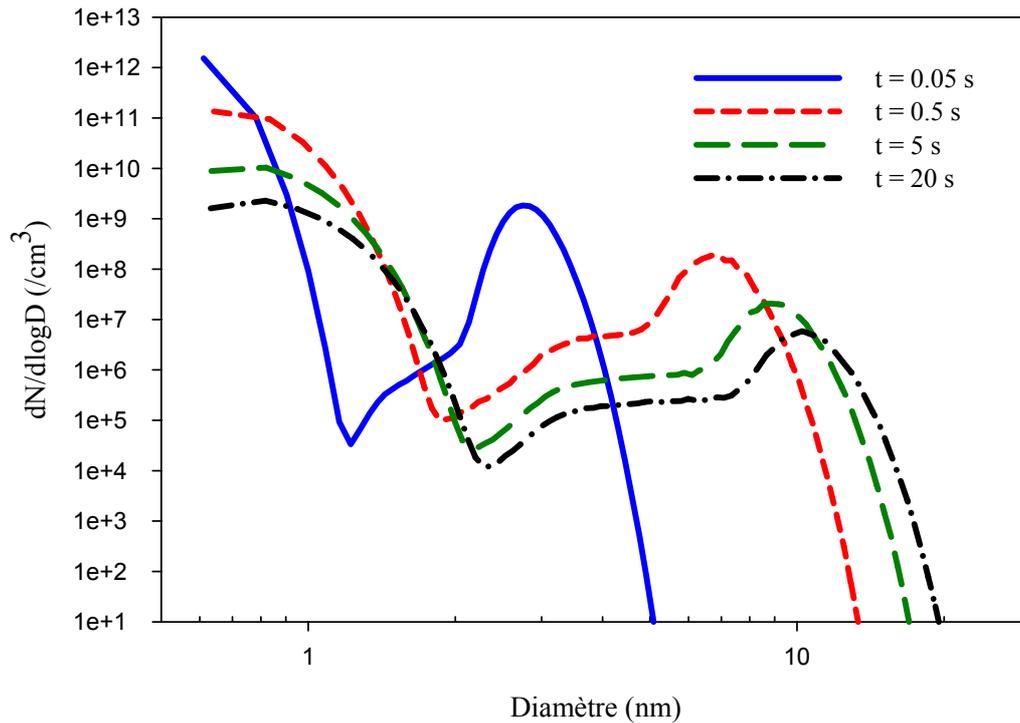


Figure (5-10) : Distribution en taille des particules volatiles formées dans le panache d'un ATTAS sans formation de traînée de condensation ST. Vol du 18 avril 1997.

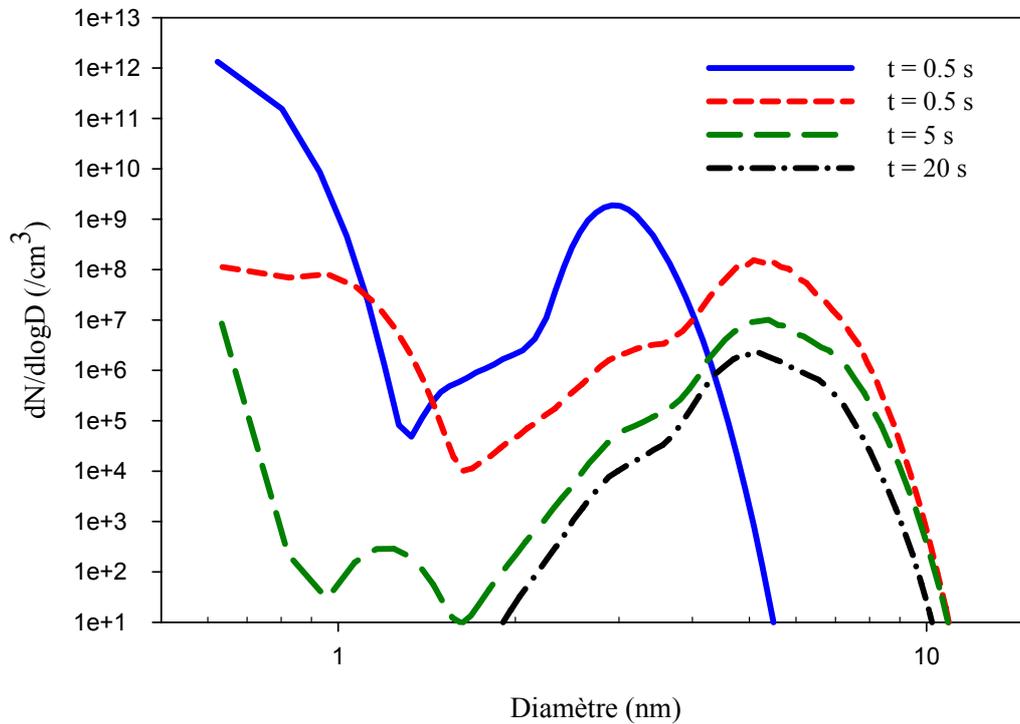


Figure (5-11) : Distribution en taille des particules volatiles formées dans le panache d'un ATTAS avec formation d'une traînée de condensation AT. Cas du 16 avril 1997.

Les précurseurs de particules, inférieurs à 2 nm voient leur concentration chuter de trois ordres de grandeur à $t = 0.5$ s. Quelques secondes plus tard, ils ont complètement disparu. Les

particules comprises entre 2 et 5 nm se révèlent également être en concentration inférieure dans le cas AT. Les raisons de ce comportement sont multiples et le paragraphe suivant, consacré aux indices d'émission, s'attache également à les examiner en détail.

3.2.3. Indice d'émission des particules volatiles

En complément des résultats présentés précédemment, les indices d'émission des particules volatiles ont été examinés. Ils présentent notamment l'avantage de pouvoir être comparés aux résultats expérimentaux collectés par *Schröder et al.* (1998) durant la campagne SULFUR 5. Les deux vols AT et ST ont été modélisés. Notre attention s'est portée sur les particules dont la taille excède 5 nm. Concernant les particules supérieures à 14 nm, les conditions initiales du modèle n'ont pas permis la formation de ce type de particules, la taille maximale ne dépassant pas 11 nm (cf. la figure (5-11)).

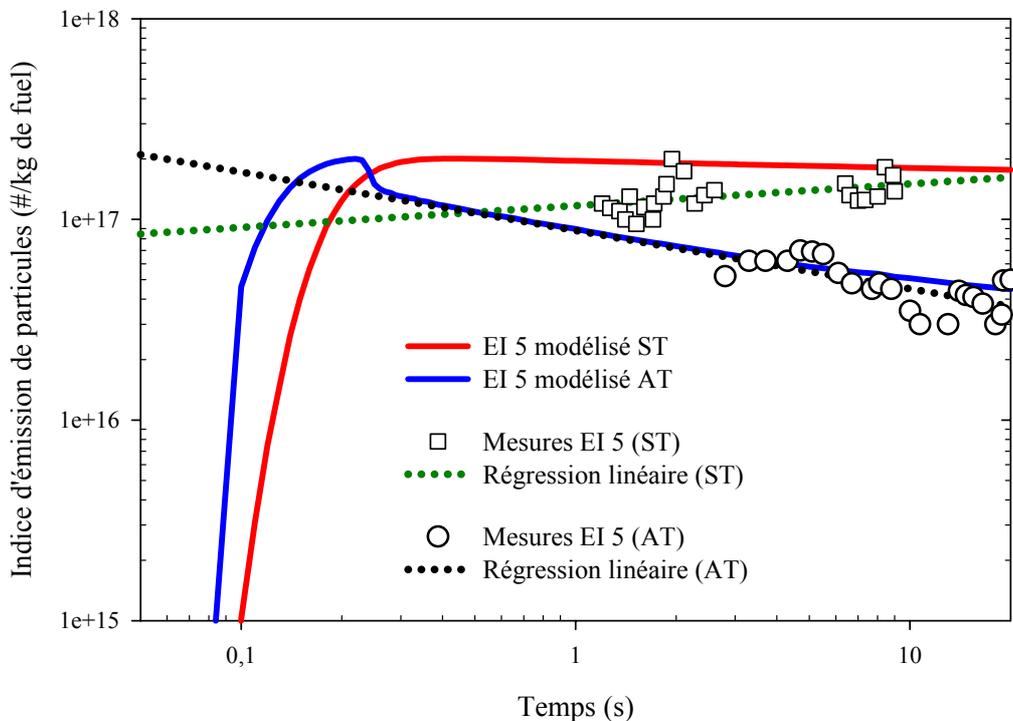


Figure (5-12) : Evolution dans le panache de l'indice d'émission des particules volatiles dont la taille excède 5 nm. Comparaison avec les résultats expérimentaux de Schröder et al. (1998).

La figure (5-12) illustre parfaitement des tendances déjà décrites par *Schröder et al.* (1998). En effet, lorsque aucune traînée de condensation ne se forme (ST), l'indice d'émission des particules de taille supérieure à 5 nm (EI 5) se stabilise dès la première seconde à une valeur proche de $1,7 \cdot 10^{17}$ particules par kilogramme de carburant brûlé. Compte tenu des incertitudes ($0,3 \cdot 10^{17}$ particules/kg), le modèle reproduit relativement bien ces tendances (cf. également le chapitre 4). En revanche, lorsqu'une traînée de condensation apparaît (AT), la tendance de EI 5 est à la décroissance en fonction du temps, comme l'indique la régression

linéaire des valeurs expérimentales obtenues dans ce cas (cf. la figure (5-12)). Une nouvelle fois, ce comportement est parfaitement bien reproduit par le modèle.

Les résultats, qu'ils soient expérimentaux ou qu'ils proviennent de calculs numériques soulèvent deux remarques :

- en présence de traînée de condensation, les particules volatiles de 5 nm et plus sont quatre fois moins abondantes que lorsque la glace n'apparaît pas
- l'évolution des indices d'émission en fonction du temps dans le panache présentent des tendances opposées (croissance pour le cas ST et décroissance pour le cas AT).

Le premier effet est imputable aux collisions entre les particules de glace et les particules volatiles, très efficaces. Le comportement observé des particules volatiles a d'ailleurs pu être reproduit analytiquement (*Schröder et al., 1998*) en étudiant le comportement d'une population monodispersée de particules volatiles (de 5 nm) en présence de particules de glace d'un micron (taille typique relevée, SULFUR 4, *Petzold et al., 1997*).

Le deuxième effet, lui, provient probablement de l'évaporation des particules volatiles. Comme l'illustre effectivement la figure (5-2), le rapport de saturation dans le panache diminue rapidement dès que des particules de glace se forment. Ces dernières jouent en effet le rôle de noyaux de condensation qui accumulent les molécules d'eau très efficacement. Par conséquent, comme l'humidité relative du panache chute rapidement, les particules tendent à s'évaporer, les plus petites étant de plus soumises à un effet Kelvin important. La forme de l'indice d'émission, représenté sur la figure (5-12) est par ailleurs à rapprocher de celle du rapport de saturation de la figure (5-2). Une nette rupture de pente est remarquable à des temps sensiblement identiques, proches de 0.25 s. Ce qui confirme encore l'hypothèse d'une brusque évaporation des particules volatiles quelques instants seulement après la formation de particules de glace .

4. La formation de glace

Le but de ce chapitre est d'étudier les caractéristiques des particules formant une traînée de condensation et notamment de comparer les résultats du modèle avec les mesures. L'ATTAS est bien sur un cas d'étude privilégié mais l'étude ZEBRE réalisée en 1995 sur le CONCORDE donne aussi l'occasion de tester le modèle.

4.1. Le rôle du soufre

4.1.1. Taille des particules de glace

Les campagnes de mesures SULFUR se sont attachées à déterminer l'influence du soufre contenu dans le carburant des avions sur les principales caractéristiques des particules

formées dans leur sillage, en particulier dans celui de l'ATTAS. Bien documentées (*Schumann et al., 1996; Petzold et al., 1997; Schröder et al., 1998*), utilisant un appareil dont les caractéristiques sont à présent bien connues (*Busen et Schumann, 1995; Schröder et al., 1998, Schumann et al., 2002*, voir également le chapitre 4), ces expériences nous ont donné la possibilité de simuler les différents vols effectués, afin d'obtenir une comparaison des résultats expérimentaux et numériques. Cette étude complète notamment les travaux entamés précédemment concernant les particules volatiles formées pendant le vol du 18 avril 1997 (cf. Chapitre 4).

Le but de ce paragraphe est de comparer les variations des caractéristiques des particules de glace mesurées et modélisées, engendrées en particulier par les différences d'émission d'acide sulfurique, récapitulées sur le tableau (5-4).

Cas	Contenu du carburant en soufre (FSC)	Taux de conversion S/H ₂ SO ₄	Quantité d'acide sulfurique formé (mg par kg de kérosène)
n° 1	2700 ppm	1,80%	148,84
n° 2	20 ppm	55%	33,69
n° 3	20 ppm	7%	4,29

Tableau (5-4) : Récapitulatif des cas de référence traités dans ce paragraphe.

Les diverses données d'entrée concernant le soufre ont fait l'objet d'études visant à estimer leur influence sur les propriétés des particules de glace formées dans le panache. Examinons quels impacts peut avoir une modification de la quantité d'acide sulfurique.

Au cours de la campagne SULFUR 2, des carburants contenant des quantités respectives de soufre (FSC) de 170 ppm et 5500 ppm ont été utilisés. Pendant la première seconde écoulee après l'éjection des gaz, un accroissement de 10 à 20 % du diamètre des particules formant le panache visible de l'ATTAS a été décelé, lors de l'utilisation du carburant le plus soufré (*Schumann et al., 1996*).

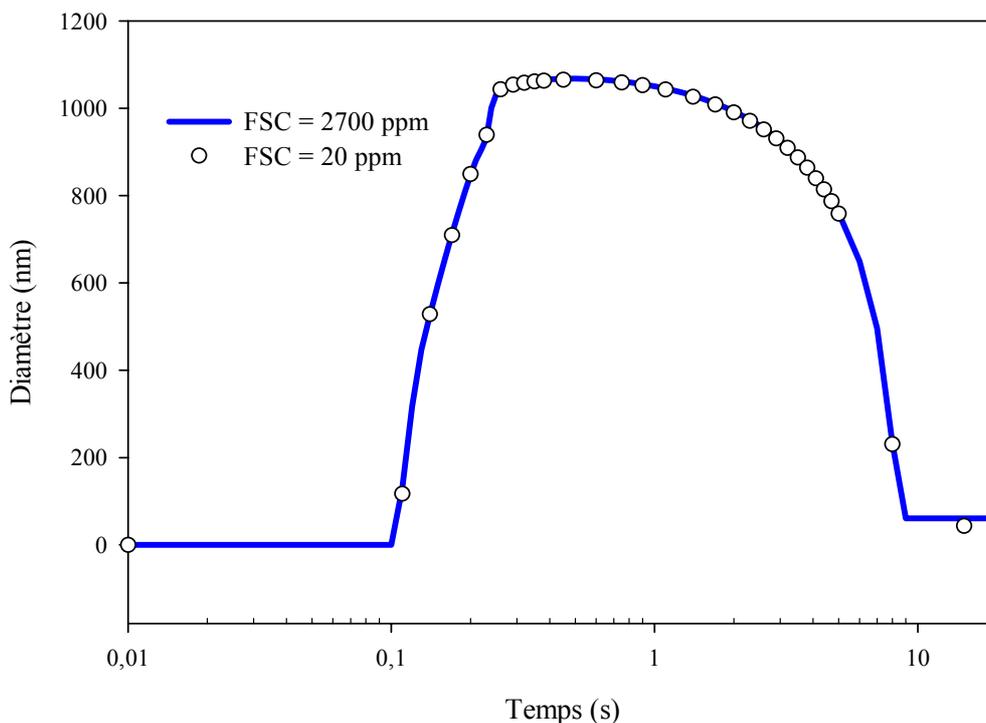


Figure (5-13) : Evolution de la taille moyenne des particules gelées au centre du panache de l'ATTAS. Vol du 16 avril 1998 durant la campagne SULFUR 5. Cas n° 1 et n° 2.

Les travaux de *Petzold et al.* (1997) soulignent également la présence de particules de glace plus petites lorsque le taux de soufre présent dans le carburant est plus élevé, lorsque le panache est plus âgé, confirmant une évaporation probablement plus rapide des particules pour le cas d'un FSC élevé, déjà remarquée par *Schumann et al.* (1996). La figure (5-13) représente l'évolution du diamètre moyen des particules gelées (essentiellement formées de manière hétérogène sur des suies) pour les cas référencés n° 1 et n° 2 présentés dans le tableau (5-4). Malgré les résultats expérimentaux obtenus détaillés précédemment, aucune influence du soufre sur la taille des particules ne peut être mise en évidence par le modèle. Cette différence très importante entre les prédictions du modèle et les mesures effectuées in situ trouve probablement partiellement son explication au niveau du couple [FSC- taux de conversion] appliqué dans le cas du FSC le plus bas. En effet, les taux de conversion de soufre s'appuient principalement sur des extrapolations de mesures. La quantité de matière particulaire volatile récoltée dans les panaches est en effet considérée comme étant uniquement formée d'acide sulfurique et d'eau, sans tenir compte de la présence de matière organique condensable. Cela implique donc que pour le cas d'un taux de soufre de 20 ppm présent dans le carburant, un taux irréaliste (55 %) de conversion en acide sulfurique ait été proposé¹. Lorsque le soufre est en quantité beaucoup plus importante dans le kérosène, il est

¹ Ainsi, bien que le taux de soufre le plus bas utilisé durant la campagne SULFUR 5 par exemple (20 ppm) soit 135 fois plus faible que le taux le plus élevé (2700 ppm), leur association à des taux de conversion différents et parfois irréalistes (respectivement 55 % et 1.8 %) conduit à des émissions d'acide sulfurique dont la concentration ne diffère plus que d'un facteur 4.4.

probable qu'il soit le principal vecteur de formation et de croissance des particules volatiles, même pour des taux de conversion peu élevés. Toutefois, les composés organiques maintiennent une contribution à la croissance mais les études de modélisation menées (*Yu et al.*, 1999 et *Yu*, 1998) demeurent pour le moment relativement insatisfaisantes. Le mode d'intégration de ces composés aux particules composées d'eau et d'acide sulfurique demeure en suspens et en particulier, nécessite des avancées au niveau expérimental. Le choix des espèces organiques, à déterminer, tout comme l'indisponibilité de données cruciales (pression de vapeur saturante par exemple) limitent en effet les avancées au niveau de la modélisation.

Concernant les résultats présentés sur la figure (5-13), la quantité d'acide sulfurique formée dans le panache s'est révélée suffisante quelque soit le cas traité pour activer les suies. Dans le cas où le soufre était plus concentré dans le carburant, l'activation s'est faite plus rapidement (8 ms contre 23 ms) que dans le cas d'une faible concentration en soufre (n° 2) mais a malgré tout été effectuée avant que la saturation dans le panache ne soit atteinte, autorisant ainsi la formation de glace. Par ailleurs dans les deux cas, l'activation a couvert toutes les tailles de suies émises dans le panache, en raison notamment de la faiblesse du diamètre moyen (34 nm) permettant au critère d'activation défini précédemment (cf. § 2.1.1.1) d'être atteint. Finalement, la distribution des suies ayant été activées est identique dans les deux cas, entraînant ainsi une formation de particules de glace identique également car indépendante de l'acide sulfurique¹. A la lumière des travaux de *Brown et al.* (1996) et de l'analyse des résultats obtenus, examinons la possibilité de formation d'une traînée de condensation, pour le cas d'un FSC peu élevé (20 ppm correspondant au cas n° 3) et d'un taux de conversion relativement faible, égal à 7 % qui correspond à peu près à la limite inférieure d'activation des suies dans le modèle en terme d'acide sulfurique (condition essentielle pour former une traînée de condensation par congélation hétérogène). Cette valeur est assez proche de la conversion de 6 % calculée par *Brown et al.* (1996).

Les résultats de cette simulation, concernant la taille moyenne des particules de glace sont présentés sur la figure (5-14). La comparaison des cas n° 1 et n° 3 conduit à deux constatations immédiates. D'une part la taille moyenne des suies gelées est inférieures dans le cas n° 3 (faible FSC et faible taux de conversion) par rapport au cas n° 1 mais de plus, la croissance est également moins rapide. Ces résultats soulèvent une nouvelle fois le rapport étroit entre l'activation des suies et la formation de particules de glace. En effet, lorsque la quantité d'acide sulfurique disponible initialement² dans le panache est peu élevée (cas n° 3), le temps nécessaire à l'activation des suies (donc à leur éventuelle congélation) est supérieur à 0.1 s. Les suies sont alors activées plus tardivement et gèlent également plus tard dans le cas n° 3, ce qui explique le décalage de croissance.

¹ En effet la croissance des particules de glace formées est surtout dépendante de la vapeur d'eau, identique évidemment quelque soit le cas traité (humidité relative ambiante de 33 %).

² Pour rappel la conversion du soufre (IV) du kérosène en acide sulfurique est supposée instantanée.

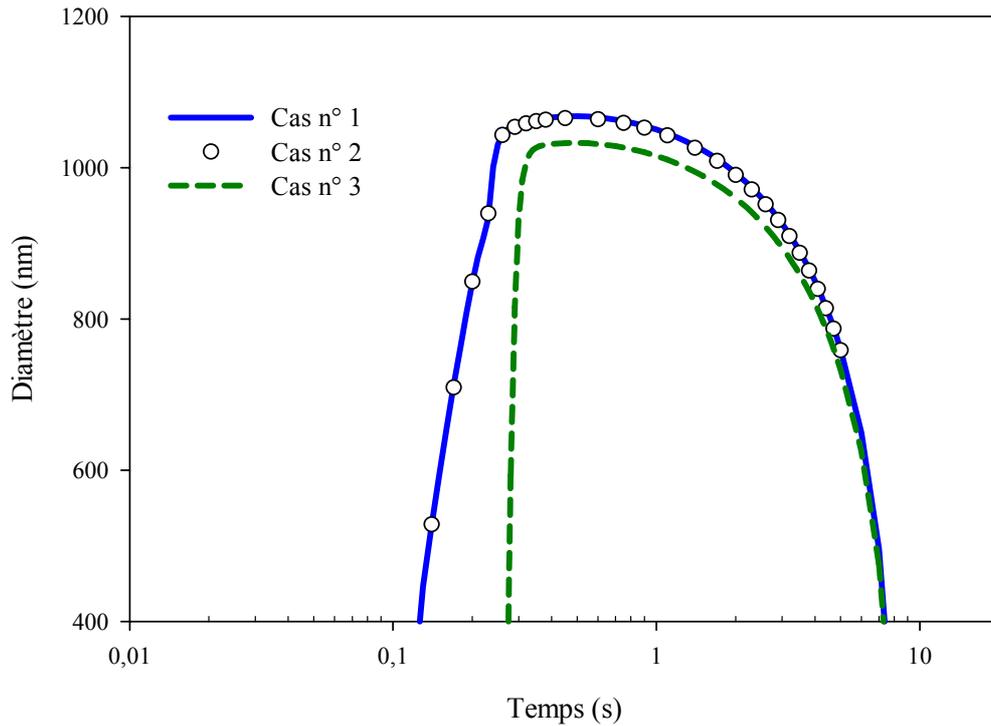


Figure (5-14) : Evolution de la taille moyenne des particules gelées au centre du panache de l'ATTAS pour différentes quantités d'acide sulfurique formé dans le panache. Les cas font référence à ceux présentés dans le tableau (5-4). Vol du 16 avril 1998 durant la campagne SULFUR 5.

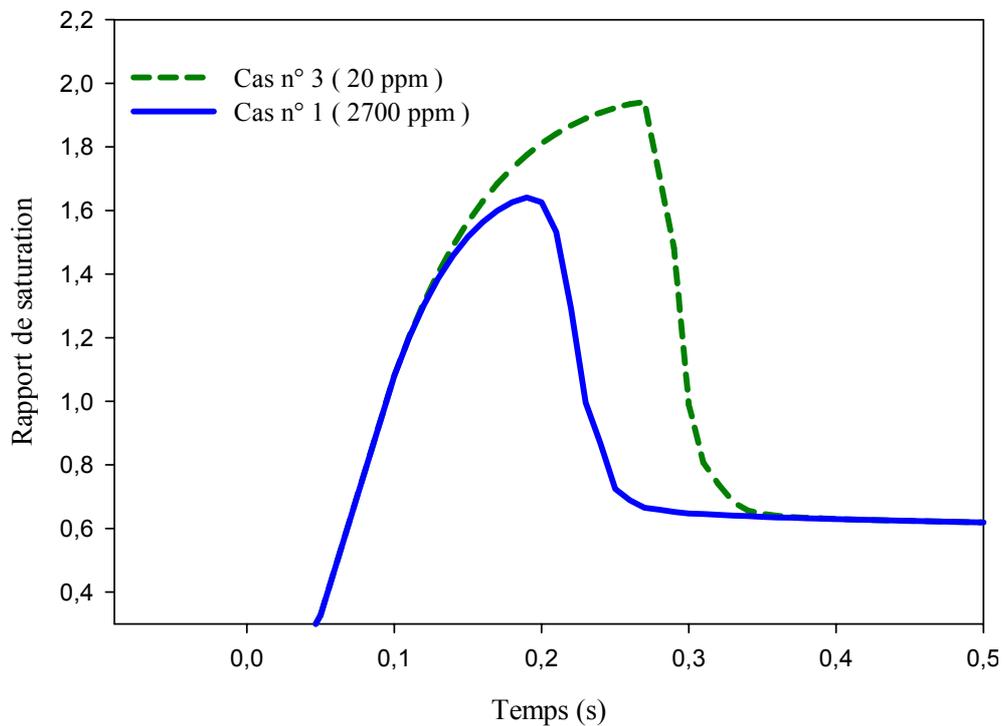


Figure (5-15) : Evolution du rapport de saturation de la vapeur d'eau par rapport à l'eau liquide dans le panache. Les deux cas traités sont relatifs à la quantité de soufre présent dans le kérosène (FSC) et au taux de conversion en acide sulfurique (SC) associé. Pour rappel : cas n° 1 FSC = 2700 ppm - SC = 1,8 % et cas n° 2 FSC = 20 ppm - SC = 7 %.

Ce décalage permet également de comprendre la légère différence de taille moyenne relevée entre les cas n° 1 et n° 3. En effet si l'activation de suies se produit relativement tard dans le cas de faible FSC (cas n° 3), l'apparition de glace est aussi retardée. Par conséquent, la température atteinte dans le panache lorsque le gel peut se produire est plus basse, ce qui favorise le taux de congélation hétérogène (60 fois plus important dans le cas n° 3 par rapport au cas n° 1). Toutes les suies activées sont donc gelées, ce qui n'est pas le cas lorsque le taux de soufre dans le carburant le plus élevé est appliqué (une fraction de suies activées d'environ 10 % pour le cas n° 3 demeure effectivement sous cette forme, sans geler). Une température moins élevée ainsi que l'absence de particules gelées (la principale source de consommation d'eau par condensation) favorise également l'augmentation de la saturation dans le panache. Sa brusque diminution (cf. la figure (5-15)), indiquant l'apparition de glace dans le panache, permet de visualiser le décalage temporel entre les deux cas, près de 0.1 s, correspondant à une différence de 4 K dans un panache se refroidissant très rapidement.

Finalement, l'effet de l'augmentation de concentration des particules gelées prévaut manifestement sur l'effet d'une forte sursaturation, ce qui réduit la taille moyenne des particules. Dans le cas n° 1, cette dernière atteint environ un micromètre ce qui correspond au centre de la distribution en taille donnée par *Petzold et al.* (1997) dans le cadre d'un vol tout à fait comparable durant la campagne SULFUR 4. En revanche, l'apparition de particules de taille plus élevée n'a pu être modélisée, quelque soient les différents vols considérés.

4.1.2. Concentration et composition

Le problème de la concentration des particules a déjà été évoqué au paragraphe précédent. Dans un panache jeune, où la formation de glace par voie hétérogène domine (*Petzold et al.*, 1997), la concentration des particules gelées est directement liée à l'activation des suies, elle-même dépendante de la quantité d'acide sulfurique potentiellement disponible. Quand les particules de suie gèlent, elles grossissent ensuite très rapidement par condensation d'eau à leur surface, dont elles sont majoritairement composées. La figure (5-16) illustre malgré tout les différences de composition calculées pour deux taux de soufre, initialement présent dans le carburant de l'appareil. La simulation relative au cas n° 1 entraîne en effet une augmentation de la quantité d'acide sulfurique présent dans la phase particulaire, qui se traduit par une acidité des particules plus importante. Les particules calculées dans le cas n° 1 présentent en effet une fraction molaire d'acide plus de 4 fois supérieure à celle obtenue dans le cas n° 2, indépendamment de la taille de la particule considérée. Ce facteur est tout à fait comparable au rapport entre les quantités respectives d'acide sulfurique formé dans le panache dans le cas de plus forte concentration de soufre (cas n° 1, 2700 ppm) et le cas intermédiaire (cas n° 2, 20 ppm mais conversion de 55 %). Cette variation a déjà été mise en évidence au niveau expérimental puisque *Petzold et al.* (1997) rapportent une différence d'un facteur 3.5 de la quantité d'eau contenue par particule de glace, suivant le FSC initial utilisé (2700 ppm ou 20 ppm).

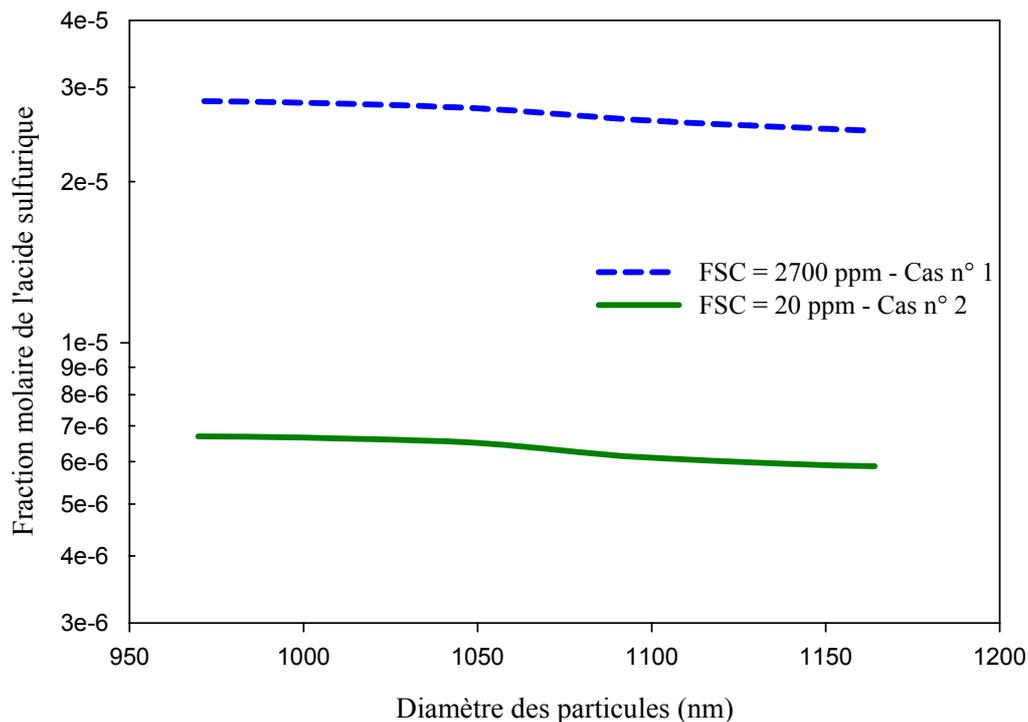


Figure (5-16) : Variation de la fraction molaire de l'acide sulfurique incorporé dans les particules de glace en fonction de leur taille à $t = 0.5$ s. Vol de l'ATTAS du 16 avril 1997.

5. Cas d'un vol supersonique

A l'heure actuelle, nous ne disposons pas d'un nombre important de mesures ou d'observations relatives aux avions supersoniques. Et pour cause, actuellement le seul type d'avion de transport civil volant au delà de Mach 1 est le Concorde, dont la flotte avoisine la douzaine d'unités. Par conséquent son impact est probablement relativement négligeable. Concernant les avions militaires, ils sont évidemment beaucoup plus nombreux mais les émissions propres aux avions de combat, liées à la nature même du réacteur et à la qualité du carburant restent évidemment un sujet des plus sensibles, marqué du sceau de la confidentialité. Signalons toutefois que les premières mesures de particules formées grâce au passage d'un avion militaire SR 71 effectuant des manœuvres datent de 1978 (*Hofman et Rosen, 1978*).

Le Concorde présente différentes singularités par rapport aux avions de transport les plus classiques (Boeing 747, Airbus A 340...). Non seulement il vole à une vitesse élevée (proche de Mach 2), associée à une altitude supérieure à 15000 m en général, mais de plus, il est de conception relativement ancienne (fin des années 60). Ce facteur est loin d'être négligeable, puisque les moteurs les moins récents semblent produire davantage de suies qui sont fortement impliquées dans la formation de la traînée (10^{17} particules émises par kilogramme de kérosène pour le Concorde contre 10^{15} à l'Airbus A340, *IPCC, 1999*). Ces particularités confèrent au Concorde un intérêt spécial pour notre étude.

5.1. La campagne ZEBRE

Le 30 janvier 1995, une campagne d'étude de la formation et de l'évolution d'une traînée de condensation dans le vortex polaire de l'hémisphère nord est lancée. Divers instruments d'observation et de mesure sont rendus disponibles par la proximité de la campagne SESAME (Second European Stratospheric Arctic and Mid-Latitude Experiment). Le Concorde décolle de Paris puis décrit en quelque sorte une trajectoire zébrée, en effectuant des passages NE-SO au dessus de la Scandinavie. Son altitude de vol est d'environ 16000 m tandis que la température ambiante atteint -70°C . Nous avons modélisé ce vol en reproduisant les conditions atmosphériques ambiantes mais également en tenant compte de tous les paramètres propres au Concorde (température de sortie des gaz, indice d'émission de suies, contenu du kérosène en soufre FSC etc.). Ces résultats sont récapitulés dans le tableau (5-5). En l'absence de composés organiques, les taux de conversion les plus audacieux ont été avancés (plus de 50 %), lorsque le carburant est peu soufré. Nous avons néanmoins choisi des taux de conversion élevés car 10 % ne suffisent pas à activer les suies. Or une traînée visible s'est formée, d'après le résultats des observations effectuées notamment grâce à un radar de précision RIR774C du DLR-MRB. Par conséquent, nous avons choisi 20 % comme limite inférieure du taux de conversion.

Paramètre	Valeur
Appareil	Concorde
T_{EXIT}	500 K
T_{AMB}	203 K
RH_{AMB}	~ 5 %
AFR	~ 60 kg air / kg fuel
FSC	212 ppm
SC	20-40 %
$N_{\text{IONS}}(t_0)$	2.0^{15} #/cm ³
EIP_{SUIES}	$2-8.10^{16}$ #/kg
Altitude	16.2 km

Tableau (5-5) : Tableau récapitulatif des conditions moyennes de vol du Concorde durant la campagne ZEBRE du 30 janvier 1995.

▪ Observations

L'étude du vol du Concorde a permis, grâce aux systèmes de mesures au sol (radars notamment) et en vol (ARAT) d'obtenir quelques informations caractéristiques : une traînée de condensation visible s'est formée environ 210 mètres derrière l'avion et a persisté durant environ 20 à 30 secondes (12 à 18 km derrière l'avion).

Ces informations nous ont permis d'estimer la qualité de la modélisation, en particulier de tester sa capacité à reproduire fidèlement les tendances dans le cas du vol supersonique. Les données de dilution du panache nous ont été fournies par l'ONERA grâce au modèle hydrodynamique BOAT (*Dash et Pergament, 1978*).

5.2. Formation de la traînée pour une dilution moyenne

Comme il en a déjà été question au cours des chapitres précédents, l'influence de la dilution est loin d'être négligeable. Ainsi, suivant que la température du panache soit considérée en son centre ou sur les bords, les résultats diffèrent énormément. Une vitesse de mélange intermédiaire a donc été utilisée dans un premier temps.

La valeur du rapport de saturation par rapport à l'eau liquide et à la glace dans le panache est un paramètre important laissant augurer de la formation ou non d'une traînée et de sa persistance au cours du temps.

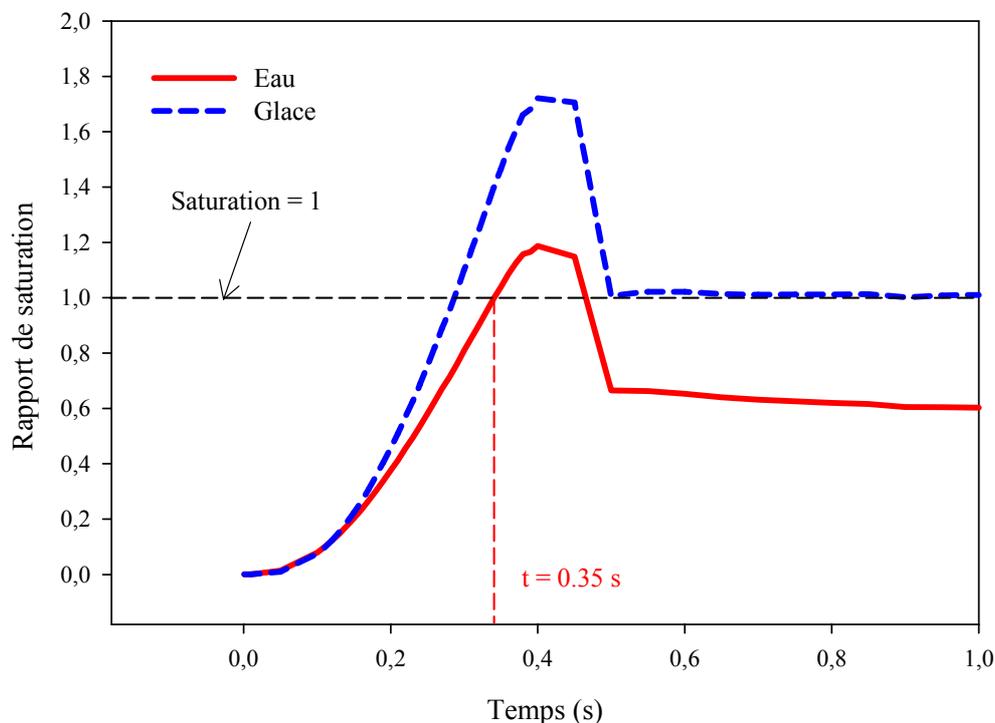


Figure (5-17) : Evolution du rapport de saturation de la vapeur d'eau dans le panache du Concorde, durant la première seconde après l'émission.

Les rapports de saturation de la vapeur d'eau dans le panache représentés sur la figure (5-17) indiquent qu'une traînée de condensation est susceptible de se former 0,35 s après le

passage de l'avion. Cette valeur est confirmée par les observations. Par ailleurs, la traînée du Concorde est restée visible durant 20 à 30 secondes, tendance que confirme la figure (5-18) puisque le rapport de saturation de la vapeur d'eau par rapport à la glace demeure proche de 1 durant les 20 secondes suivant l'émission des gaz d'échappement.

Par conséquent les premières indications fournies par le modèle semblent relativement proches des observations. Toutefois, il convient d'examiner un peu plus en détail les caractéristiques des particules déterminées par le modèle afin de vérifier la cohérence des résultats. Les particules de glace typiquement formées dans le panache exhibent une taille maximale comprise entre 1 et 2 microns (voir par exemple *IPCC, 1999 ; Kärcher, 1998*). De plus, la concentration limite assurant la visibilité de la traînée (c'est à dire lui conférant une épaisseur optique supérieure au seuil de détection) est proche de 10^4 particules par cm^3 (*Kärcher et al., 1996*). En utilisant un indice d'émission de 6.10^{16} particules de suies par kg de kérosène (soit $6.3.10^7$ particules par cm^3 en sortie de tuyère), la congélation de 0.1 % des particules, qui paraît tout à fait envisageable suffit à assurer leur visibilité.

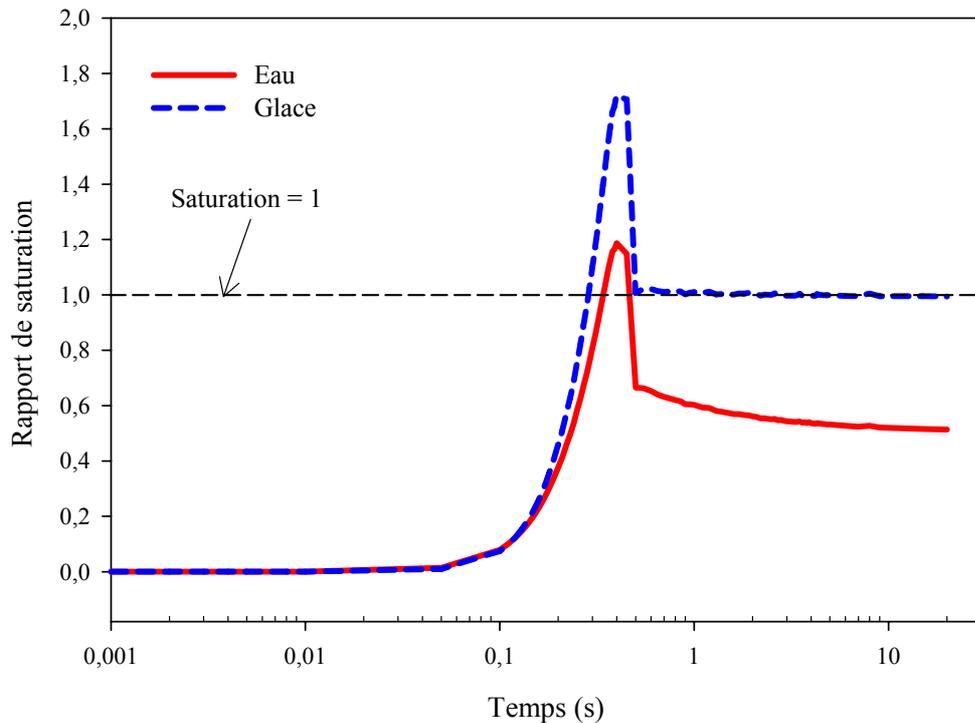


Figure (5-18) : Evolution du rapport de saturation de la vapeur d'eau durant les 20 secondes suivant la formation du panache.

En effet, d'après les simulations, environ 10% des suies sont activées et encore 10% de ces dernières gèlent (cf. la figure (5-19) paragraphe 5.3), cette dernière constatation étant également confirmée par *Yu (1998)*. La concentration des suies gelées atteint donc aisément 10^5 particules par cm^3 assurant probablement leur visibilité (car leur taille moyenne avoisine le micron). En négligeant tout phénomène d'évaporation et en ne considérant que l'effet de la dilution, la limite supposée de 10^4 particules par cm^3 en deçà de laquelle la traînée n'est plus visible est atteinte à 25 s.

5.3. Caractéristiques des particules gelées

Les calculs n'ont permis de conclure qu'à la formation d'une traînée de condensation via le mode hétérogène. Par conséquent aucune particule volatile n'a gelé spontanément de manière homogène. Examinons néanmoins les principales caractéristiques des particules gelées, à savoir leur concentration et leur taille.

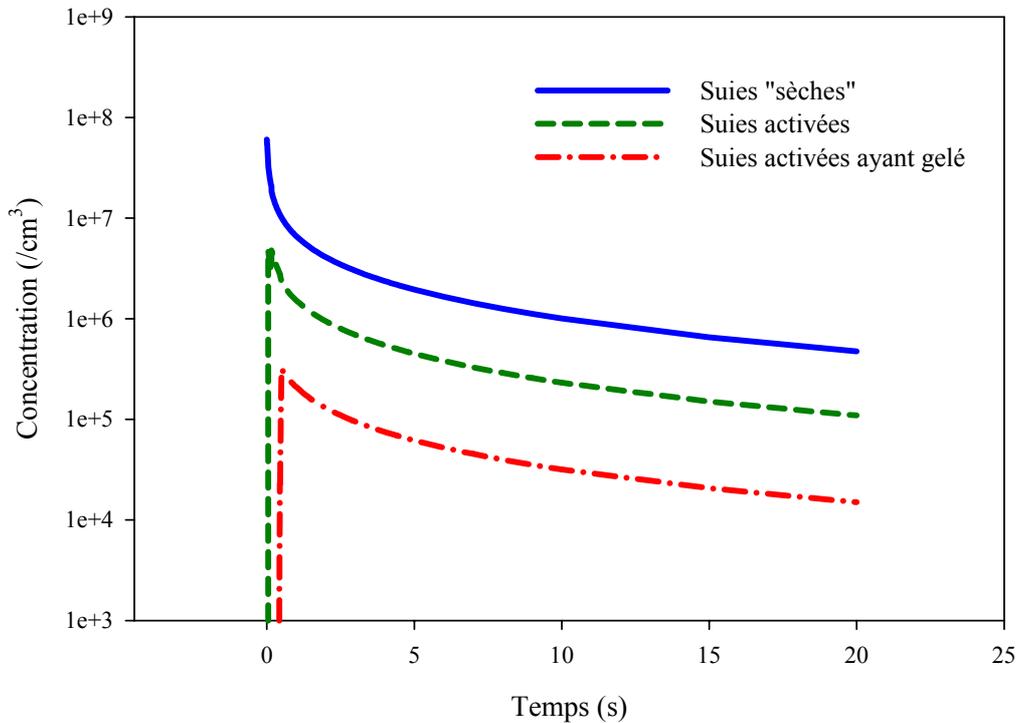


Figure (5-19) : Evolution dans le panache des concentrations des suies sous leurs différentes formes. $SC=20\%$.

La figure (5-19) met en avant la fraction des suies sèches étant activées, puis gelées. Dès lors que la concentration maximale de chaque type de particule est atteinte, elle diminue uniquement par le biais de la dilution. En effet, les suies non activées dès les premiers instants ne le sont plus par la suite. De plus, la saturation par rapport à l'eau liquide étant requise pour que la traînée se forme, au delà d'une demi seconde plus aucune particule activée ne peut geler (cf. la figure (5-17)). Par conséquent, la formation d'une traînée est circonscrite à la demi seconde suivant l'éjection des gaz dans l'atmosphère. Sa persistance dans le domaine visible dépend ensuite de la taille moyenne des cristaux, de leur concentration ainsi que de l'humidité relative ambiante. Vu la forme du rapport de saturation de la vapeur d'eau par rapport à la glace, on peut légitimement se demander si la disparition de la traînée provient plutôt de l'évaporation des cristaux ou de la simple dilution dans l'atmosphère ambiante qui entraîne une décroissance de la concentration. De plus pour les particules ayant une taille proche du micron, la coagulation Brownienne ne domine plus les termes de pertes liés à la coagulation turbulente et à la sédimentation.

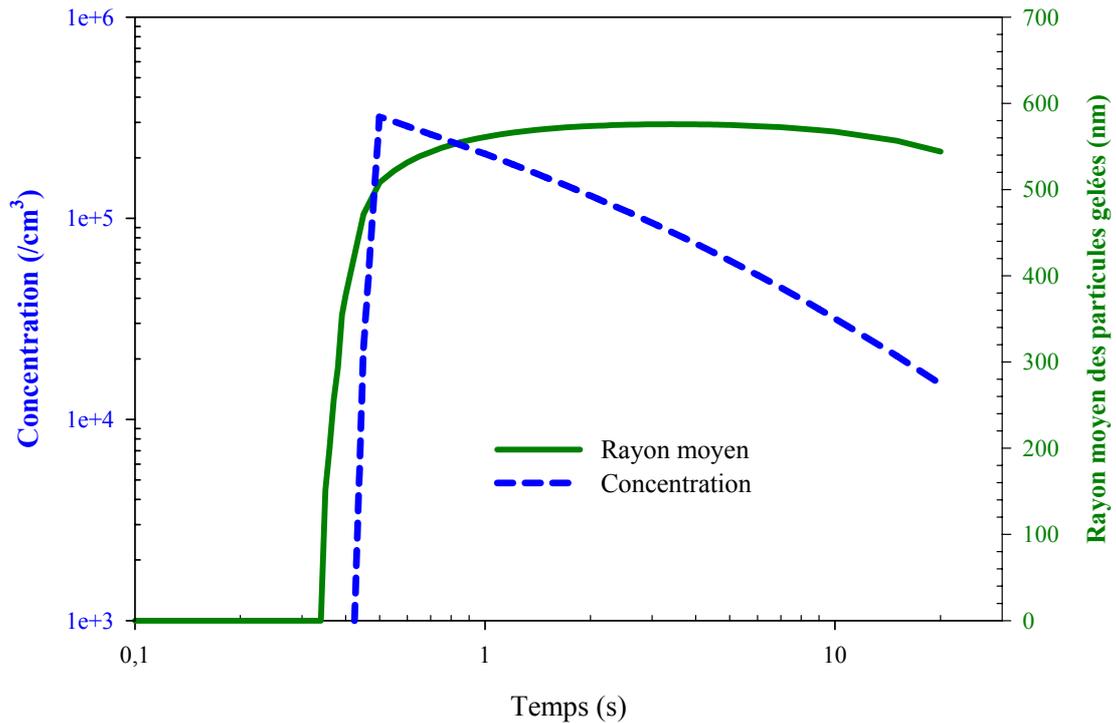


Figure (5-20) : Evolution au cours du temps de la concentration et du rayon moyen des suies activées ayant gelé dans le panache. $SC=20\%$.

Nous tutoyons donc ici les limites du modèle car ces derniers phénomènes ne sont pas pris en compte. Au delà de 20 secondes, on ne peut plus vraiment considérer que l'on travaille dans le champ proche du réacteur. Dès lors, les phénomènes de dispersion des particules (dans une zone de cisaillement par exemple) ainsi que les éventuelles transitions vers des nuages de type cirrus devraient être prises en compte. La figure (5-20) illustre la variation de la concentration des suies gelées et de leur rayon moyen dans un panache en dilution. Le rayon des particules demeure relativement constant jusque 4 secondes derrière l'avion. Ensuite les particules s'évaporent très progressivement puisque le rapport de saturation demeure à une valeur proche de l'équilibre (cf. figure (5-18)). Ces résultats ont été obtenus pour le cas d'une dilution moyenne fournie par l'ONERA. Examinons à présent le cas d'une dilution plus lente, caractérisant plutôt les conditions rencontrées au centre du panache.

5.4. L'effet de la dilution

La vitesse de mélange du panache de l'avion dans l'air ambiant s'est avérée être un facteur relativement important, jouant sur la concentration des particules volatiles. Qu'en est-il des particules de glace ? Une dilution rapide (typiquement au bord du panache) entraîne une décroissance rapide de la température, engendrant ainsi une augmentation brutale de la saturation de la vapeur d'eau. Les particules de glace se forment donc rapidement. Examinons à présent l'effet d'un refroidissement plus lent. La figure (5-21), s'attachant à comparer les rayons moyens de particules gelées suivant la vitesse de dilution du panache, met en évidence

des différences extrêmement importantes au niveau des tailles moyennes relevées pour une dilution moyenne et une dilution lente. Dans les deux cas, les conditions d'opération du moteur ainsi que les conditions ambiantes sont strictement identiques. Pourtant la taille moyenne des particules est trois fois plus grande dans le cas n° 2 que dans le cas n° 1. ce phénomène est explicable en examinant certains points importants concernant la manière dont le panache et la formation de particules sont modélisés.

- L'examen détaillé des résultats du modèle laisse apparaître, qu'avant que la saturation ne soit atteinte dans le panache, la principale source de décroissance de la pression d'eau en phase vapeur est la dilution (cf. la figure (5-22)).
- La congélation des suies activées n'est possible que lorsque la saturation par rapport à l'eau liquide est atteinte dans le panache.
- Contrairement à l'eau émise en grande quantité dans le panache, dont les pertes par condensation sur les particules en régime sous-saturé sont faibles, l'acide sulfurique est rapidement incorporé dans les particules volatiles et sur les suies sèches, rendant ainsi possible leur activation (cf. figure (5-24)).

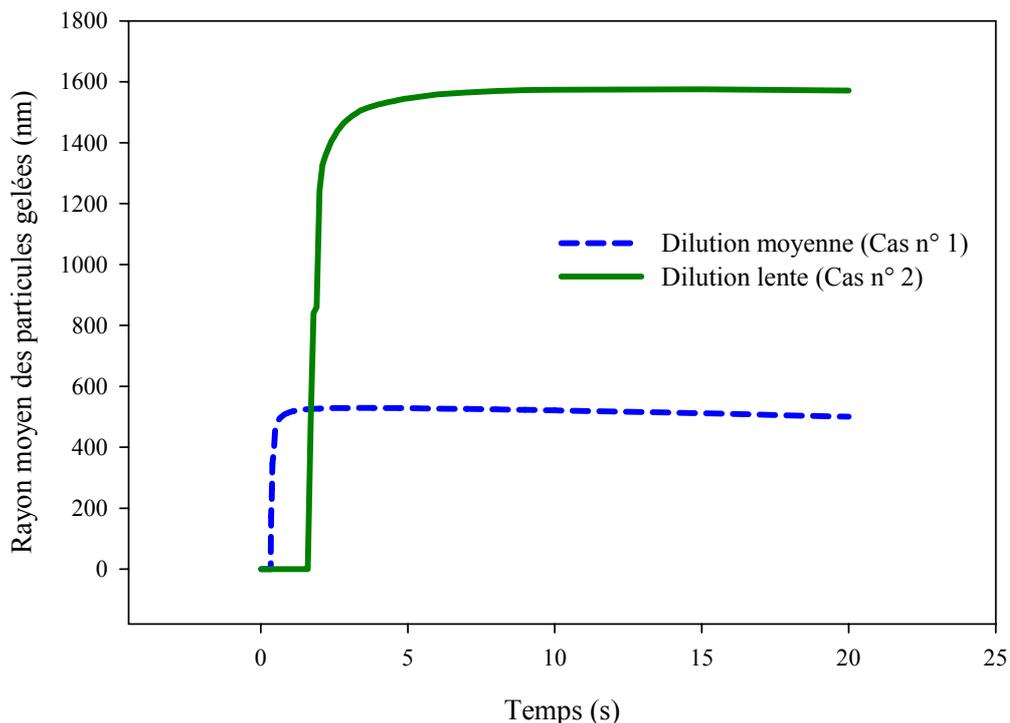


Figure (5-21) : Evolution du rayon moyen des particules gelées dans le panache, pour deux vitesses de mélange différentes.

Forts de ces constatations, nous pouvons raisonnablement supposer qu'une dilution plus lente tend simplement à retarder le moment où la saturation par rapport à l'eau est atteinte dans le panache. Cette dernière est en effet, jusqu'à ce que la saturation ne soit atteinte, uniquement

proportionnelle à la dilution. En revanche, plus les particules (volatiles ou suies activées) résident longtemps dans le panache avant de geler, plus elles sont exposées aux collisions d'hydrates ou de particules volatiles. Ajouté au fait que les coefficients de coagulation augmentent avec la température, une dilution lente tend à favoriser l'acidité des particules (cf. la figure (5-24)). Cette dernière limite le taux de congélation hétérogène permettant aux particules de geler et de former ainsi une traînée de condensation.

Ainsi, lorsque la saturation est atteinte dans le panache, peu de particules vont geler dans le cas d'une dilution lente (au "centre" du panache) comparativement au cas d'une dilution moyenne. En revanche, la quantité d'eau disponible pour la croissance est identique dans les deux cas (figure (5-22)). La dilution lente va donc permettre un transfert de nombreuses molécules d'eau sur un nombre relativement restreint de particules, augmentant ainsi leur taille moyenne significativement. Les particules formées dans le cas n° 2 présentent ainsi un diamètre moyen de 3 micromètres contre une taille de 1 micron uniquement dans le cas n° 1. Cette tendance a été observée, dans une moindre mesure, par *Petzold et al.* (1997) dans le cas de l'ATTAS. Les auteurs mentionnent en particulier la présence au centre du panache de particules dont la concentration est moins élevée qu'au bord ($750 /\text{cm}^3$ contre $1100 /\text{cm}^3$ - cas d'un FSC élevé), mais dont la taille est cependant deux fois plus grande ($1.9 \mu\text{m}$ contre $0.9 \mu\text{m}$). Les conditions rencontrées au niveau du bord du jet sont à rapprocher du cas de dilution moyenne pour le concorder, comparativement au cas du centre du jet.

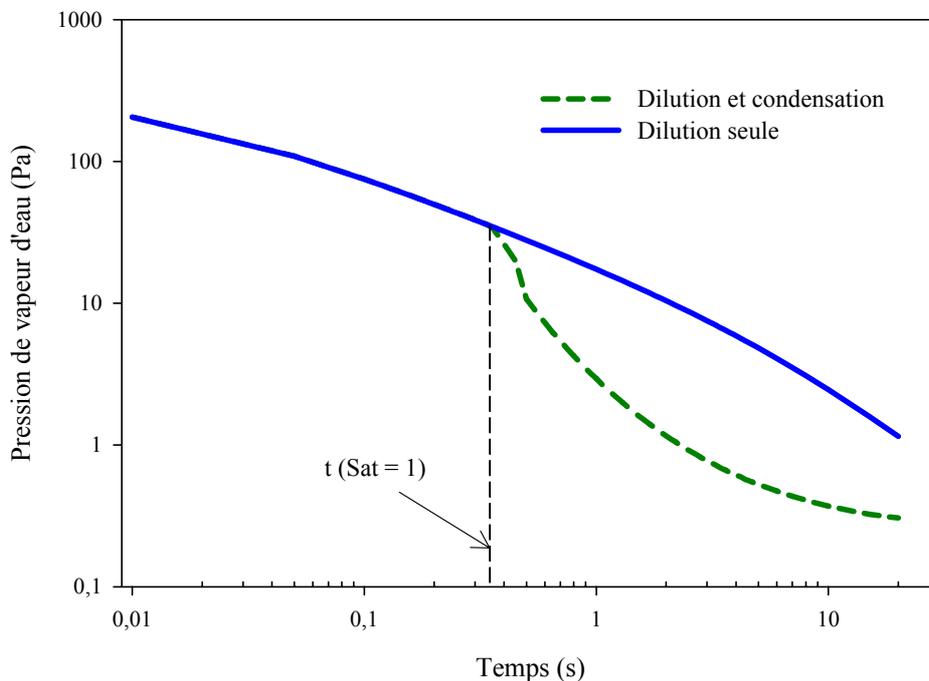


Figure (5-22) : Evolution de la pression de vapeur d'eau dans le panache (dilution moyenne) lorsque la dilution est seule ou couplée à la condensation. La ligne pointillée noire indique le temps auquel la saturation est atteinte.

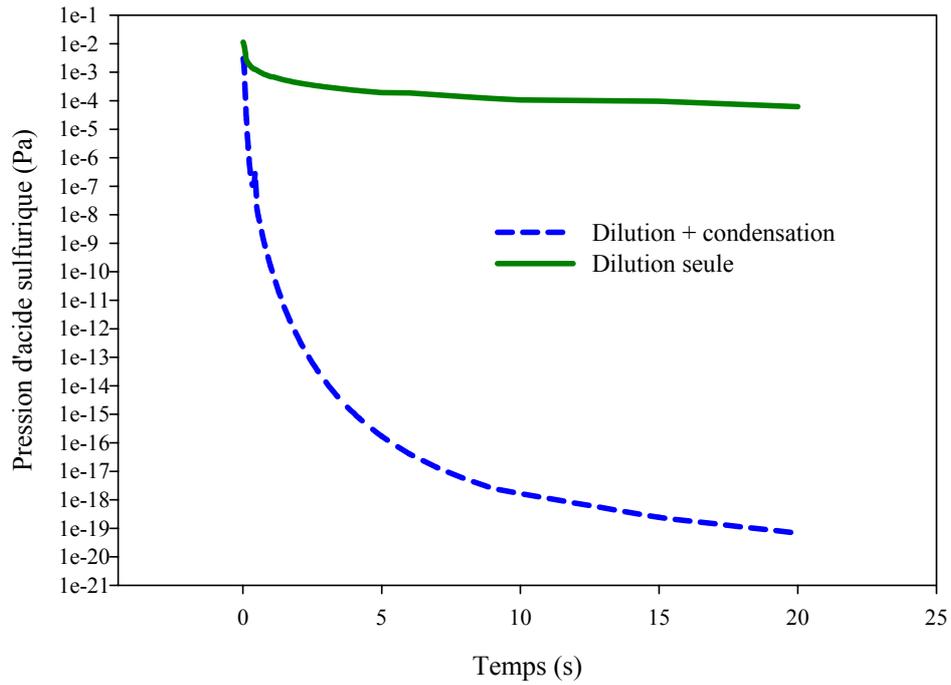


Figure (5-23) : Evolution de la pression d'acide sulfurique en phase gazeuse dans le panache du Concorde (SC=40 %).

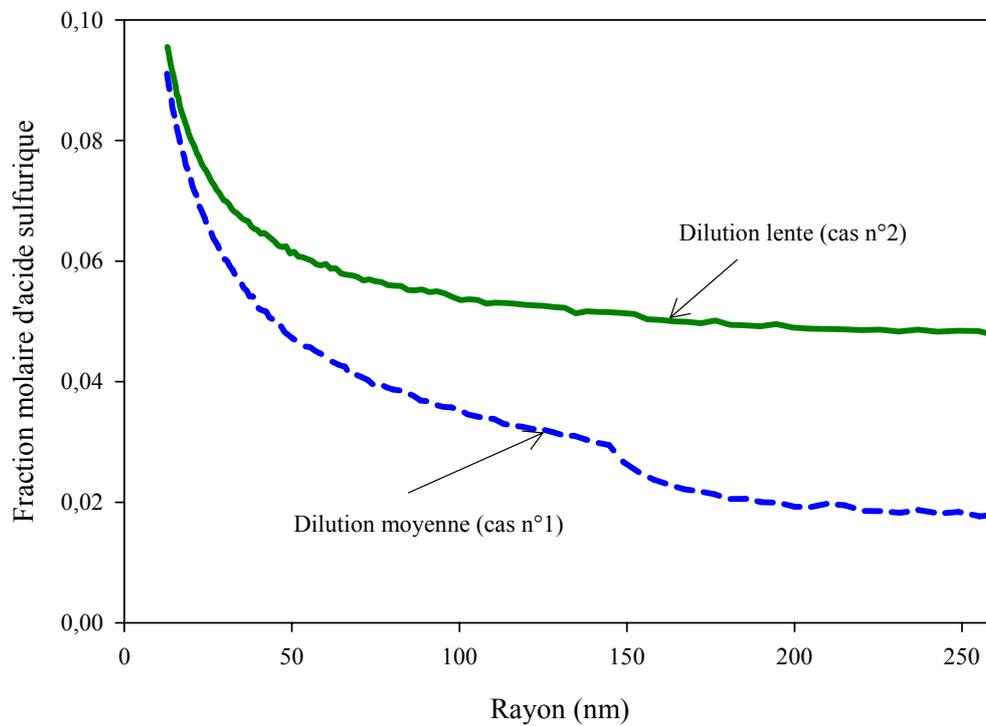


Figure (5-24) : Fraction molaire d'acide sulfurique par suie activée quelques instants avant que la saturation de la vapeur d'eau dans le panache ne soit atteinte. Cas d'une dilution moyenne et d'une dilution lente (centre).

6. Conclusion

La modélisation de la traînée de condensation demeure un exercice difficile. Si sa vitesse de formation semble relativement bien déterminée par les calculs, en revanche, la détermination de concentration et de la taille des particules mériterait davantage de précision. Le modèle souffre ici d'un manque de développement théorique, notamment au niveau des taux de congélation. Ainsi, les particules volatiles ne gèlent pas de manière homogène dans des conditions de vol classiques. Ce problème, lié notamment à l'équation (3-7) a déjà été discuté au cours du chapitre 3. Il est de plus assez difficile d'obtenir des corrélations entre la taille des particules gelées, leur concentration et la quantité d'acide sulfurique présent dans le panache. Les tendances observées sont souvent liées au phénomène d'activation, qui, suivant son intensité et à quelles particules il s'applique va provoquer lors de la congélation la formation de particules plus ou moins grosses. Pourtant, la mise en évidence de la variation des propriétés de la traînée suivant la fraction de suies activée va à l'encontre des conclusions de *Yu (1998)*. Signalons que bien que le modèle utilisé soit sans doute plus performant dans l'étude des particules volatiles que de la traînée, cette dernière reste assez mal modélisée et à l'heure actuelle, peu de prédictions, de quelque modèle qu'elles soient issues s'avèrent précises et fiables.

Les travaux effectués dans le cadre de la thèse ont malgré tout permis d'effectuer un certain nombre de développements intéressants. En particulier, le premier modèle de formation de traînée de condensation ne prenait en compte que l'effet de particules volatiles non électriquement chargées. Ce travail a donc permis la prise en compte des particules volatiles chargées dans un modèle global (incluant la traînée) gérant la microphysique du panache dans le champ proche. Ces développements ont notamment permis d'améliorer les possibilités de comparaison avec des modèles existants (*Yu, 1998* notamment) et d'obtenir un modèle plus à jour.

Bibliographie

- Andronache C., Chameides W.L.**, 1997, "Interactions between sulphur and soot emissions from aircraft and their role in contrail formation 1. Nucleation", *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, pp. 21443-21451.
- Appleman H.**, 1953, "The formation of exhaust condensation trails by jet aircraft", *Bull. Amer. Meteorol. Soc.*, Vol. 34, pp.14-20.
- Brown R.C., Anderson M.R., Miake-Lye R.C., Kolb C.E., Sorokin A.A., Buriko Y.I.**, 1996, "Aircraft exhaust sulfur emissions", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 23, pp. 3603-3606.
- Brun E.A.**, 1977, "Comité d'Etudes sur les Conséquences des Vols Stratosphériques (COVOS) : Activités 1972-1976", Société Météorologique de France, Boulogne.
- Busen R., Schumann U.**, 1995, "Visible contrail formation from fuels with different sulfur contents", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 22, pp. 1357-1360.
- Dash S.M., Pergament H.S.**, "A computational model for the prediction of jet entrainment in the vicinity of nozzle boat tails", NASA n° 3075.
- Gierens K.**, 1996, "Numerical simulations of persistent contrails", *J. Atmos. Sci.*, Vol. 53, pp. 3333-3348.
- Gierens K., Schumann U.**, 1996, "Colors of contrails from fuels with different sulfur contents", *J. Geophys. Res.*, Vol. 101, pp. 16731-16736.
- Hofmann D.J., Rosen J.M.**, 1978, "Balloon observations of a particle layer injected by stratospheric aircraft at 23 km", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 5, pp. 511-514.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)**, 1999, "Aviation and the Global Atmosphere", Eds Penner J.E., Lister D.H., Griggs D.J., Dokken D.J., McFarland M., Cambridge Univ. Press, New-York.
- Jensen E.J., Toon O.B., Kinne S., Sachse G.W., Anderson B.E., Roland Chan K., Twohy C.H., Gandrud B., Heymsfield A., Miake-Lye R.C.**, 1998, "Environmental conditions required for contrail formation and persistence", *J. Geophys. Res.*, Vol. 103, pp. 3929-3936.
- Kärcher B., Peter Th., Biermann U.M., Schumann U.**, 1996, "The initial composition of jet condensation trails", *J. Atmos. Sci.*, Vol. 53, pp. 3066-3083.
- Kärcher B.**, 1998, "Physicochemistry of aircraft-generated liquid aerosols, soot, and ice particles. 1. Model description.", *J. Geophys. Res.*, Vol. 103, pp.17111-17128.
- Petzold A., Busen R., Schröder F.P., Baumann R., Kuhn M., Ström J., Hagen D.E., Whitefield P.D., Baumgardner D., Arnold F., Borrmann S., Schumann U.**, 1997, "Near-Field measurements on contrail properties from fuels with different sulfur content", *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, pp. 29867-29880.
- Popovitcheva O.B., Persiantseva N.M., Trukhin M.E., Shonija N.K., Starik A.M., Suzanne J., Ferry D., Demirdjian B.**, 2000, "Hydration of soot particles under conditions of relative humidity evolution in young plume", Proceedings "Aviation, aerosols, contrails and cirrus clouds (A²C³)", Seeheim, Allemagne, Eds Schumann et Amanatidis, pp. 99-102.

Schröder F.P., Kärcher B., Petzold A., Baumann R., Busen R., Hoell C., Schumann U., 1998, "Ultrafine aerosol particles in aircraft plumes: In situ observations", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 25, pp. 2789-2792.

Schröder F., Kärcher B., Duroure C., Ström J., Petzold A., Gayet J.-F., Strauss B., Wendling P., Borrmann S., 2000, "On the transition of contrails into cirrus clouds", *J. Atmos. Sci.*, Vol. 57, pp. 464-480.

Schumann U., 1996, "On conditions for contrail formation from aircraft exhausts", *Meteorol. Zeitschrift*, N.F.5, pp. 4-23.

Schumann U., Ström J., Busen R., Baumann R., Gierens K., Krautstrunk M., Schröder F.P., Stingl J., 1996, "In situ observations of particles in jet aircraft exhausts and contrails for different sulfur-containing fuels", *J. Geophys. Res.*, Vol. 101, pp. 6853-6869.

Schumann U., Arnold F., Busen R., Curtius J., Kärcher B., Kiendler A., Petzold, A., Schlager H., Schröder F., Wohlfrom K.-H., 2002, "Influence of fuel sulfur on the composition of aircraft exhaust plumes: The experiments SULFUR 1-7", *J. Geophys. Res.*, Vol. 107, 10.1029/2001JD000813.

Wyslouzil B.E., Carleton K.L., Sonnenfroh D.M., Rawlins W.T., Arnold S., 1994, "Observation of hydration of single, modified carbon aerosols", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 21, pp. 2107-2110.

Yu F., 1998, "A study of the formation and evolution of aerosols and contrails in aircraft wakes: Development, validation and application of an advanced particle microphysics (APM) model". Ph.D. thesis, Univ. of Calif., Los Angeles.

Yu F., Turco R.P., Kärcher B., 1999, "The possible role of organics in the formation and evolution of ultrafine aircraft particles", *J. Geophys. Res.*, Vol. 104, pp. 4079-4087.

Chapitre 6 : Modélisation appliquée au projet PartEmis

1. Description du projet PartEmis

1.1. Objectifs

L'inquiétude croissante concernant l'impact des gaz émis par les avions et les aérosols se formant dans leur panache a donné naissance à différents programmes de recherche successifs tels que AERONOX (*Schumann, 1995*), POLINAT (*Schumann, 1996*), SUCCESS (*Toon et Miake-Lye, 1998*), SULFUR (*Schumann et al., 2002*). Pourtant, mis à part pour les NO_x les résultats ont souffert jusqu'à présent d'une exploitation réduite par l'industrie aéronautique (les concepteurs de moteurs et les compagnies pétrolières notamment). La faute en est sans doute imputable à l'absence de liens parfaitement définis entre les résultats obtenus in situ et les caractéristiques de fonctionnement du réacteur (voir par exemple *Schumann, 2000*).

C'est donc pour combler cette carence et faciliter le travail des concepteurs de moteurs en terme de prédiction d'émissions, et donc d'amélioration et de développement des réacteurs, qu'un projet scientifique de grande envergure, PartEmis¹, a été lancé en 2000. Il s'est développé autour de deux axes de travail:

- le développement d'un banc d'essai destiné à reproduire différentes conditions d'opération d'un réacteur et l'étude des émissions grâce à l'emploi de techniques de mesure spécifiques.
- le développement de modèles mathématiques visant à étudier les phénomènes physico-chimiques se produisant pendant et après la combustion (réactions chimiques en phase gazeuse, formation de particules)

Deux campagnes de mesures ont été menées, en janvier 2001 et mars 2002, dans des configurations expérimentales différentes. Les recherches se sont orientées vers:

- la mesure de la concentration des gaz (CO₂, N₂, O₂, CO, NO₂, NO, NO_x, SO₂, H₂SO₄, ...) en particulier les espèces soufrées dont l'influence sur la formation de particule est importante
- la mesure de la concentration des particules (suies, particules volatiles)

¹ Pour "Particle Emission"

- l'influence du soufre contenu dans le kérosène et l'impact d'un additif non soufré sur les émissions de gaz et de particules (mesures, modélisation de la cinétique chimique, études de sensibilité...)
- la mesure et la modélisation de la concentration des clusters ioniques (HSO_4^- (H_2SO_4)_n notamment), ainsi que la concentration totale des charges électriques à la sortie de la chambre de combustion
- l'étude de l'hygroscopicité des suies (leur capacité d'adsorption d'eau)
- d'une manière générale, l'étude des composés organiques
- la modélisation des écoulements etc.

1.2. Moyens mis en oeuvre

Les moyens mis en œuvre, tant du point de vue humain que technique sont considérables. Plusieurs instituts de recherche ont en effet participé au projet (PSI¹, MPI², DLR³, QinetiQ⁴), mais aussi des universités (Leeds, Essen, Wuppertal, Vienne et Strasbourg) tout comme l'industrie aéronautique (Rolls-Royce) et pétrolière (Shell). Au niveau technique, les savoirs faire en terme de conception et de mesure ont été réunis afin d'optimiser la réussite des campagnes. De nombreux systèmes d'échantillonnage et d'analyse ont été utilisés, dont parmi les principaux:

- la chromatographie en phase gazeuse (détection de chaînes carbonées)
- la spectrométrie de masse à ionisation chimique (composés soufrés et azotés)
- la fluorescence laser (mesures d'OH)
- des compteurs de noyaux de condensation
- des analyseurs différentiels de mobilité (DMA), permettant d'obtenir la distribution en taille des particules volatiles notamment.
- un SMPS (Scanning Particle Mobility Sizer) permettant d'obtenir la distribution en taille des suies, etc.

Examinons à présent les caractéristiques du banc d'essai mis en place à Farnborough (QinetiQ, Angleterre).

¹ Paul Sherrer Institut, Villigen, Suisse

² Max Planck Institut, Heidelberg, Allemagne

³ Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt, Allemagne

⁴ Ancien département de recherche du ministère de la défense Britannique

1.2.1. Description du banc d'essais

L'attention s'est dans un premier temps portée sur les caractéristiques des émissions à la sortie d'une chambre de combustion seule, fonctionnant dans des conditions proches de la réalité d'un point de vue thermodynamique (cf. les figures (6-1) et (6-2)). Passons rapidement en revue le principe. Un compresseur et un système destiné à élever la température de l'air constituent les premiers éléments de la chaîne mise en place afin de reproduire une combustion identique à celle d'un moteur typique. Les températures moyennes d'admission d'air mesurées varient de 570 K à 770 K environ, et la pression de l'air de 705 kPa à 820 kPa selon les conditions. A l'entrée de la chambre de combustion, l'injection de kérosène à hauteur de 32 g/s (soit un rapport massique air/fuel d'environ 50 à 60) entraîne au contact de l'air brûlant la combustion immédiate du mélange.

Le but désigné de cette première campagne a été de déterminer la distribution spatiale des émissions à la sortie de la chambre de combustion, pour différents types de carburants et différentes allures de croisière simulées. Concernant la résolution spatiale des émissions, différents points de mesures ont été définis en modifiant la position de la sonde afin de tenir compte de la non homogénéité du mélange en sortie de chambre de combustion. Des prélèvements ont donc pu être réalisés non seulement dans l'axe de sortie de la chambre mais aussi à plusieurs endroits plus excentrés (cf. la figure (6-4)).

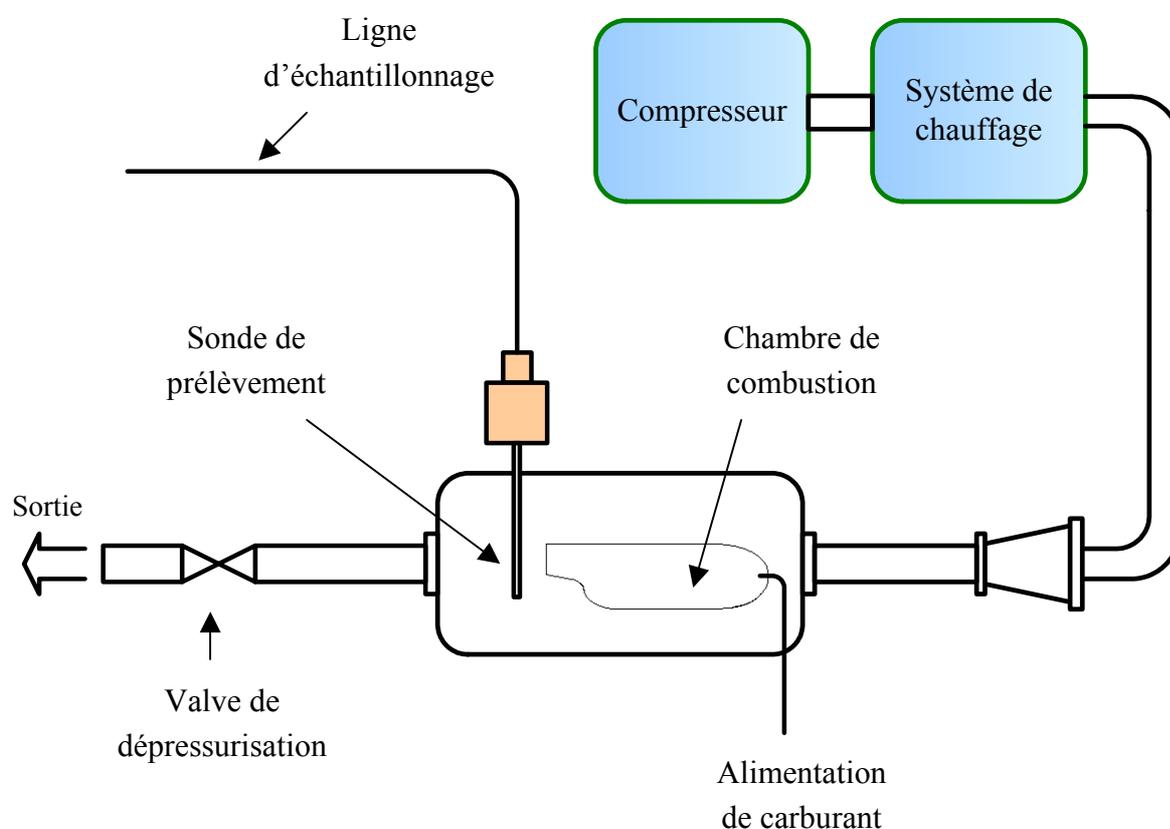


Figure (6-1) : Schéma simplifié du montage expérimental PartEmis en janvier 2001.

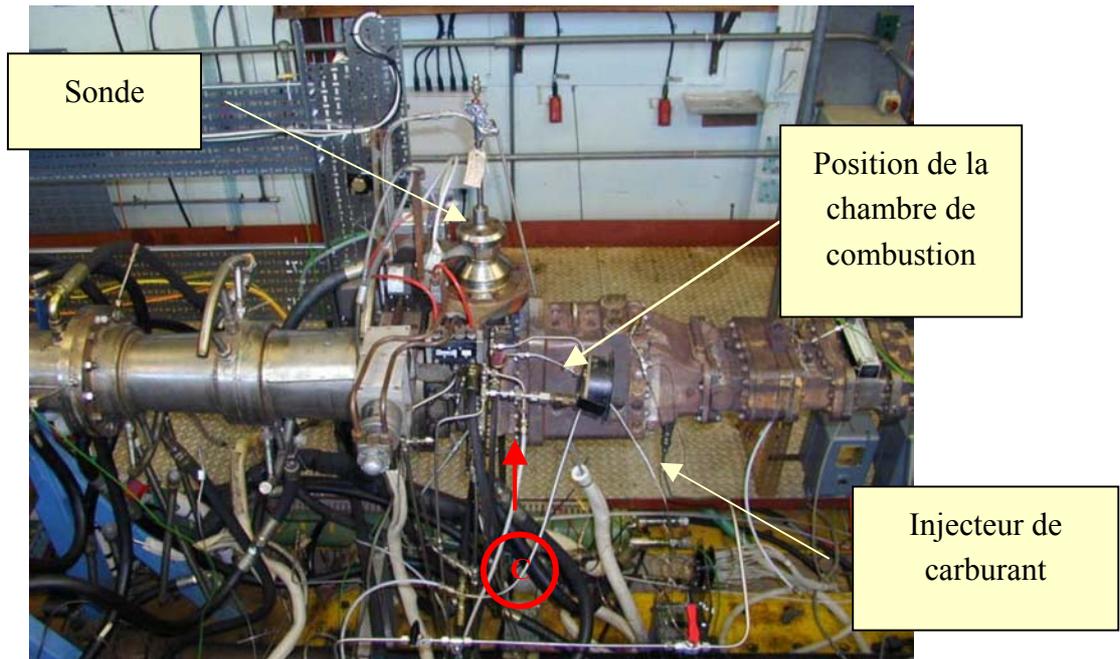


Figure (6-2) : Photographie du dispositif expérimental déjà décrit par le schéma figure (6-1).

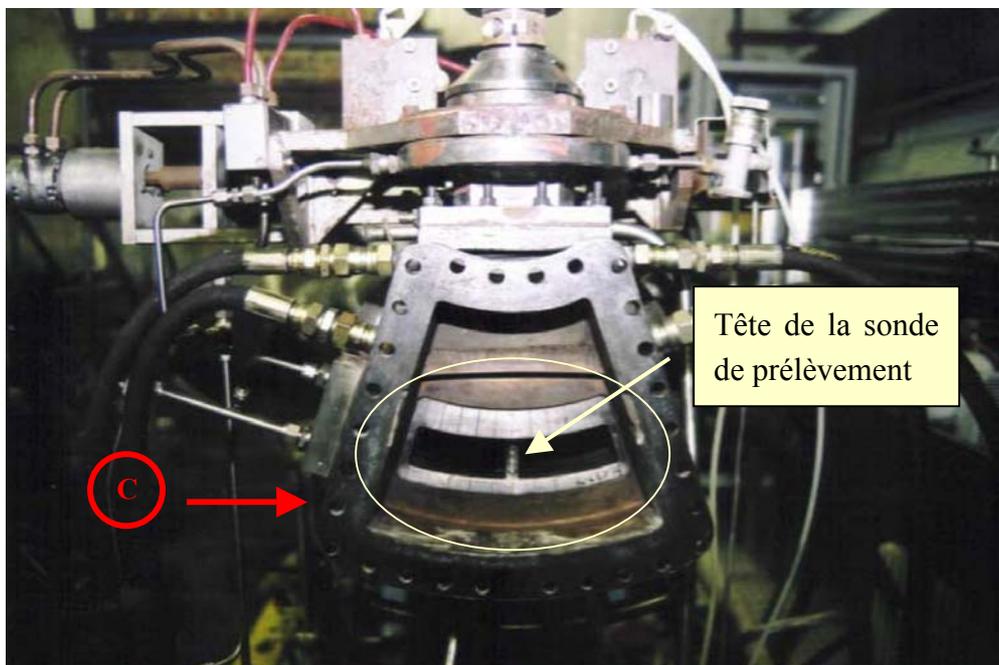


Figure (6-3) : Coupe transversale réalisée au point C précisé sur la figure (6-2), en aval de la chambre de combustion.

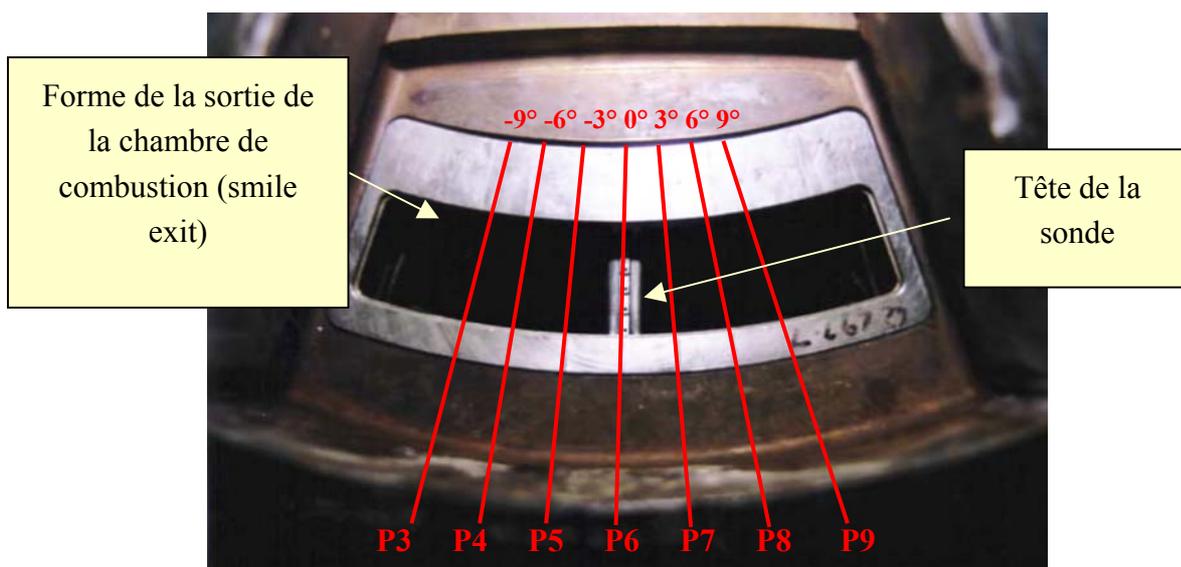


Figure (6-4) : Photographie de la position de la sonde à la sortie de la chambre de combustion. Agrandissement de la zone entourée sur la figure (6-3). Les lignes tracées sur la photo matérialisent les différents axes sur lesquels la sonde a pu être déplacée.

Des carburants contenant différentes concentrations de soufre (50 ppm, 410 ppm, 1270 ppm) ont été testés, chacun ayant bien sur une influence différente sur les émissions et en particulier sur la formation éventuelle de particules volatiles ou l'hydratation des suies. L'expérience a également été étendue à l'utilisation d'un additif fourni par Shell (composition confidentielle).

Régimes moteurs	Type de carburant FSC	Position de la sonde
"Old Cruise"	50 ppm 410 ppm 1270 ppm	13 positions autour de l'origine de -18 ° à + 18°
"Modern Cruise"	Additif : APA-101 Shell	

Tableau (6-1) : Récapitulatif des diverses configurations testées au cours de la première campagne PartEmis.

Enfin pour chaque carburant et chaque position de la sonde, deux allures de croisières ont été simulées, "old cruise" et "modern cruise" faisant référence aux conditions thermodynamiques de fonctionnement des moteurs dits d'ancienne et de nouvelle génération.

Ainsi, l'allure "modern cruise" diffère de l'"old cruise" en raison d'une température et d'une pression plus élevées dans la chambre de combustion.

1.2.2. Description de la ligne d'échantillonnage

La première étape de la mesure est le prélèvement. Celui-ci a été réalisé à l'aide d'une sonde dont la position a déjà été discutée précédemment. Examinons la de plus près. Conçue en acier inoxydable, elle mesure environ 60 cm de long. Sa tête, longue d'environ 5 cm est munie d'orifices (cf. la figure (6-5)) permettant d'échantillonner le gaz et de réduire la pression à l'entrée de la sonde. Cette dernière est pourvue d'un système de refroidissement par eau (circulant à 150°C à une pression de 3300 kPa pour prévenir toute vaporisation) permettant d'abaisser rapidement la température tout en maintenant les gaz prélevés à 150° C, gelant en quelque sorte les réactions susceptibles de se produire après le prélèvement dont par exemple la condensation d'espèces en phase gazeuse sur les parois.

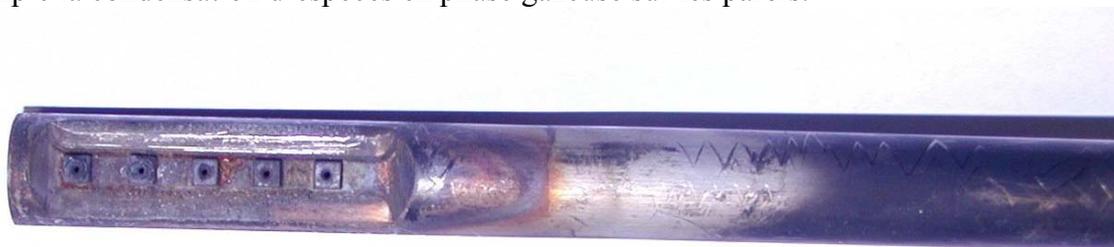


Figure (6-5) : Photographie de la tête de la sonde après usage.

Pour des raisons de sécurité, les principaux appareils de mesure ont été installés dans une pièce différente de la salle dans laquelle se trouvait le réacteur modèle. Ainsi, la mise en place d'une ligne d'échantillonnage très longue (environ 20 à 30 m) s'est avérée indispensable afin que chaque participant puisse effectuer ses mesures. La sensibilité de détection de certains systèmes de mesure a de plus rendu indispensable la dilution d'une partie de l'échantillon, entraînant par la même son refroidissement rapide. Il est donc vraisemblable que des phénomènes de pertes dans la ligne, tout comme la formation de particules aient été favorisés par la dilution. En effet, celle-ci se produisant quasi instantanément par l'entrée massive d'air à température ambiante a probablement engendré une augmentation brutale du rapport de saturation de l'eau et de l'acide sulfurique dans la ligne. Des particules volatiles ont donc dans ces conditions été susceptibles de se former rapidement. Par ailleurs le Max Planck Institut d'Heidelberg a requis la possibilité d'installer un système de prélèvement particulier, relativement proche de la sonde (environ 3 mètres) afin de pouvoir étudier dans les meilleures conditions les espèces ayant une durée de vie relativement courte (le SO_3 par exemple et les clusters ioniques disparaissant facilement par recombinaison). Un orifice de prélèvement calibré a permis d'accéder à leur demande motivée par l'importance de la chimie du soufre, dont les principales réactions sont rapides (maximum de conversion atteint en 0.01 s d'après *Tremmel et Schumann, 1999*).

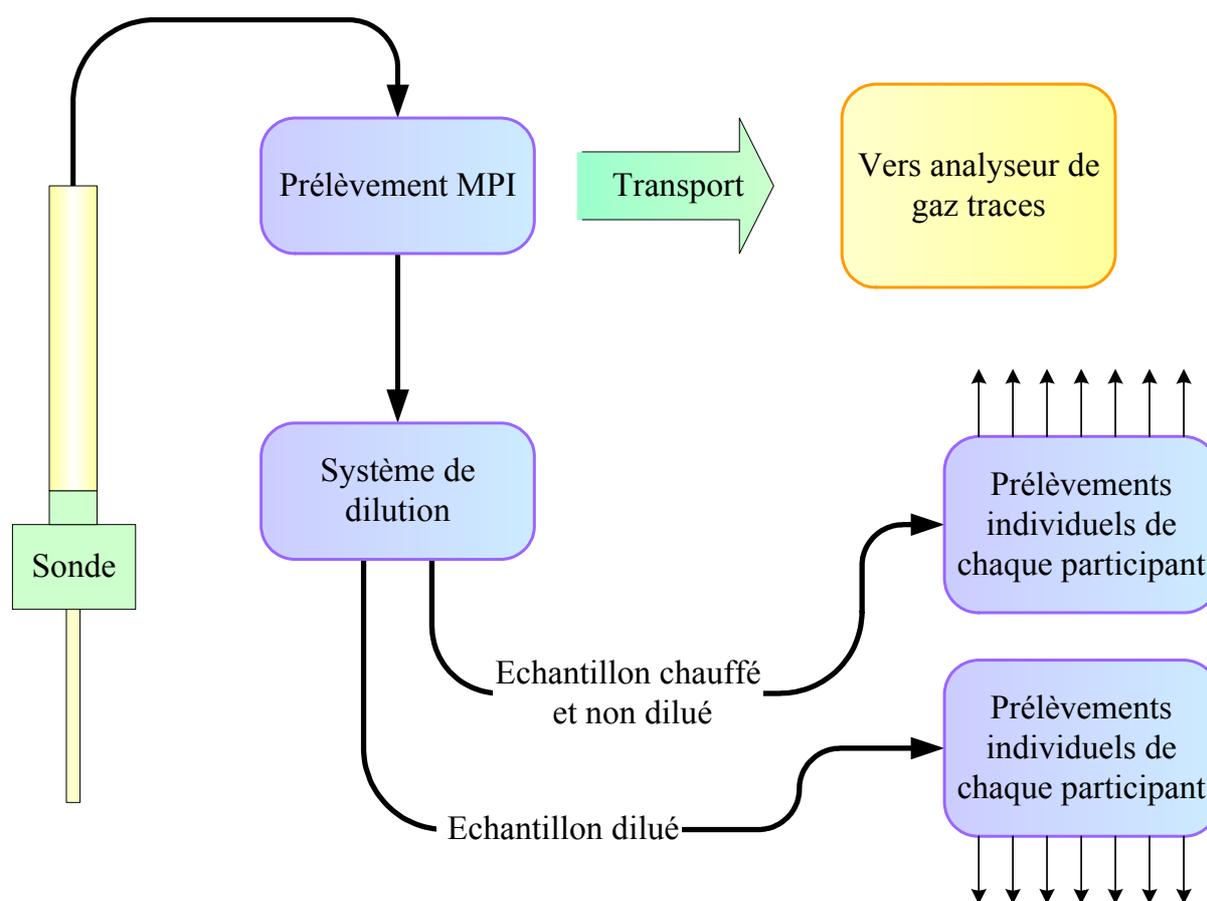


Figure (6-6) : Schéma simplifié de la ligne d'échantillonnage utilisée.

La figure (6-6) illustre les principaux aspects du système d'échantillonnage des gaz, ainsi que de leur transport.

2. L'étude de la formation de précurseurs gazeux de particules

Comme cela a déjà été évoqué au cours du chapitre 4 (§ 1.3.), les clusters ioniques (Chemi-Ion ou CI) mesurés en grande quantité dans le panache des avions (*Frenzel et Arnold, 1994*) sont susceptibles de favoriser la formation et la croissance des particules volatiles (*Yu et Turco, 1997*). Un cluster est par définition un agrégat composé de plusieurs éléments dont les propriétés se situent entre celles d'une molécule de grande taille en phase gazeuse et celles de la phase condensée ("bulk properties") (voir par exemple *Castleman et Keese, 1986*). La connaissance de ces clusters, leur nature, leur distribution et leur évolution dans le panache sont des informations intéressantes afin de remonter toujours plus en amont vers la source des particules volatiles. Les travaux prolifiques de mesures des clusters chargés de l'équipe du Pr Arnold (MPI) (par exemple *Arnold et al., 1998, 2000 ; Eichkorn et al., 2002 ; Kiendler et Arnold, 2002a, 2002b*) nous ont incité à nous pencher sur la modélisation des processus

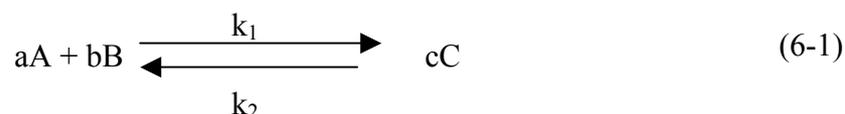
conduisant à l'agrégation de molécules formant un cluster¹. Différents modèles ont donc été développés afin d'étudier la répartition des clusters, et ont été appliqués successivement à des cas réels et au système expérimental utilisé durant la campagne PartEmis.

2.1. Calcul de la distribution des clusters à l'équilibre

L'étude de la distribution des clusters à l'équilibre permet d'observer leur répartition au sein d'une même famille en négligeant la plupart du temps les interactions avec d'autres espèces. Le rôle de la température par exemple peut en outre être testé individuellement. Examinons dans un premier temps les éléments théoriques nécessaires à la modélisation.

2.1.1. Rappels théoriques : la réaction chimique à l'équilibre

Considérons une réaction chimique simple, réversible, du type :



où k_1 et k_2 sont les constantes de réaction associées.

On peut définir la vitesse de disparition des espèces A et B (aussi égale à la vitesse d'apparition de C) par

$$v_A = v_B = k_1 \times [A]^a \times [B]^b \quad (6-2)$$

et la vitesse de disparition de C (aussi égale à la vitesse d'apparition de A et B) par

$$v_C = k_2 \times [C]^c \quad (6-3)$$

A l'équilibre, on peut écrire que

$$v_A = v_B = v_C \quad (6-4)$$

soit encore

$$k_1 \times [A]^a \times [B]^b = k_2 \times [C]^c \quad (6-5)$$

L'équation (6-5) nous permet d'exprimer la constante d'équilibre K de la réaction de la manière suivante

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c}{[A]^a \times [B]^b} \quad (6-6)$$

ou encore

¹ Dans cette partie, le terme "cluster" fait implicitement référence à un cluster chargé.

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) \quad (6-7)$$

où ΔG^0 est la variation d'enthalpie libre standard. Notons que la constante d'équilibre est aussi égale au monôme des activités, ce qui conduit à la loi d'action de masse suivante :

$$K = \frac{\prod_i a_i^{\alpha_i} (\text{produits})}{\prod_j a_j^{\alpha_j} (\text{réactifs})} \quad (6-8)$$

où a_i est l'activité de l'espèce i et α_i son coefficient stoechiométrique. Examinons à présent une réaction typique de "clusterisation"¹. Celle-ci s'écrit généralement sous la forme suivante :



où A^\pm est l'espèce chargée constituant le noyau du cluster et B l'espèce venant s'agréger au cluster déjà existant par collision (ligand). Enfin M est une espèce stabilisant le nouveau cluster formé, typiquement du diazote ou du dioxygène dans l'atmosphère. En considérant que la pression des clusters en phase gazeuse est faible, leur activité est égale à leur pression partielle. Par conséquent, la constante d'équilibre définie grâce à l'équation (6-8) s'écrit pour la réaction (6-9) :

$$K = \frac{\prod_i a_i^{\alpha_i} (\text{produits})}{\prod_j a_j^{\alpha_j} (\text{réactifs})} = \frac{P_{A^\pm(B)_n} \times P_M}{P_{A^\pm(B)_{n-1}} \times P_B \times P_M} = \frac{N_{A^\pm(B)_n}}{N_{A^\pm(B)_{n-1}} \times P_B} \quad (6-10)$$

Suivant la disponibilité des données expérimentales, la constante d'équilibre K peut être déterminée d'après l'équation (6-7). Le rapport entre les concentrations de deux clusters séparés seulement d'une seule molécule B est donc calculable d'après l'équation (6-10) lorsque la pression partielle de B en phase gazeuse et K sont connus.

2.1.2. La distribution des clusters

On définit par commodité une pseudo constante d'équilibre K' , dérivée de l'équation (6-10). D'après celle-ci on peut en effet écrire que

$$\frac{N_{A^\pm(B)_n}}{N_{A^\pm(B)_{n+1}}} = K \times P_B \quad (6-11)$$

que l'on réarrange en

¹ Dérivé de l'anglais

$$\frac{N_{A^{\pm}(B)_n}}{N_{A^{\pm}(B)_{n+1}}} = K'_{n,n+1} \quad (6-12)$$

où

$$K'_{n,n+1} = K \times P_B \quad (6-13)$$

Le but de la modélisation mathématique appliquée ici est de déterminer à partir d'une concentration de clusters initialement fixée, appartenant à une même famille¹, comment la population va évoluer. Soit N_t la concentration totale de clusters de type $A^{\pm}(B)_n$ (cf. l'équation (6-9)) initialement présents dans le système². Considérons qu'à tout instant, ce nombre reste constant (car il n'y a pas de processus de pertes par collision entre clusters mais simplement des processus d'échanges entre ceux-ci). Soit N_i le nombre de clusters de type $A^{\pm}(B)_i$ dans le système. On peut écrire que :

$$N_t = N_0 + N_1 + N_2 + \dots + N_i + \dots + N_n + N_{n+1} \quad (6-14)$$

soit en factorisant que

$$N_t = N_0 \times \left(1 + \frac{N_1}{N_0} + \frac{N_2}{N_0} + \dots + \frac{N_n}{N_0} + \frac{N_{n+1}}{N_0} \right) \quad (6-15)$$

En remarquant que

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{N_i}{N_{i-1}} \times \frac{N_{i-1}}{N_{i-2}} \times \dots \times \frac{N_1}{N_0} = \prod_{i=0}^n K_{i,i+1} \quad (6-16)$$

on peut calculer facilement la distribution relative d'un cluster $A^{\pm}(B)_n$ dont l'abondance est N_n dans le système. En combinant en effet les équations (6-15) et (6-16), il vient

$$\frac{N_0}{N_t} = f_0 = \left[1 + K'_{0,1} + K'_{0,1}K'_{1,2} + \dots + K'_{0,1}K'_{1,2}\dots K'_{n,n+1} \right]^{-1} \quad (6-17)$$

où f_0 est la fraction relative du cluster $A^{\pm}(B)_0$ considéré.

Pour déterminer les fractions relatives des autres clusters du même type, on utilisera l'équation (6-16). On peut alors par exemple calculer f_2 , et le mettre sous la forme suivante :

$$f_2 = \frac{N_2}{N_t} = \frac{N_0}{N_t} \times \frac{N_1}{N_0} \times \frac{N_2}{N_1} = f_0 \times K'_{0,1} \times K'_{1,2} \quad (6-18)$$

qui s'écrit d'une manière plus générale

$$f_i = \frac{N_i}{N_t} = f_k \times \prod_{j=k+1}^i K'_{j-1,j} \quad (6-19)$$

¹ C'est à dire des clusters réagissant suivant une équation de type (6-9), formés d'un noyau et de ligands donnés.

² N_t est la somme sur n des concentrations de tous les clusters $A^{\pm}(B)_n$

et permet donc de retrouver les différentes distributions lorsque l'on dispose de données thermodynamiques obtenues expérimentalement, qui autorisent le calcul de la constante d'équilibre de chaque réaction de clusterisation considérée. Lorsque ces dernières sont connues, la connaissance de N_0 (initialisée par l'utilisateur par exemple) suffit à retrouver de proche en proche toutes les distributions relatives. Pour rappel, d'après l'équation (6-7), la constante d'équilibre s'écrit

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}\right) \quad (6-20)$$

où H et S désignent respectivement l'enthalpie et l'entropie.

L'absence de données concernant ces deux paramètres limite souvent l'intégration d'espèces de taille importante dans un modèle.

2.1.3. Résultats

Les calculs analytiques développés précédemment ont été appliqués au cas d'un avion de type ATTAS, dont la dilution est facilement calculable. Aucun phénomène de perte de clusters n'a été pris en compte. Par conséquent les résultats présentés ici sont plutôt qualitatifs et permettent d'apprécier l'évolution des clusters pris en compte par un modèle simple.

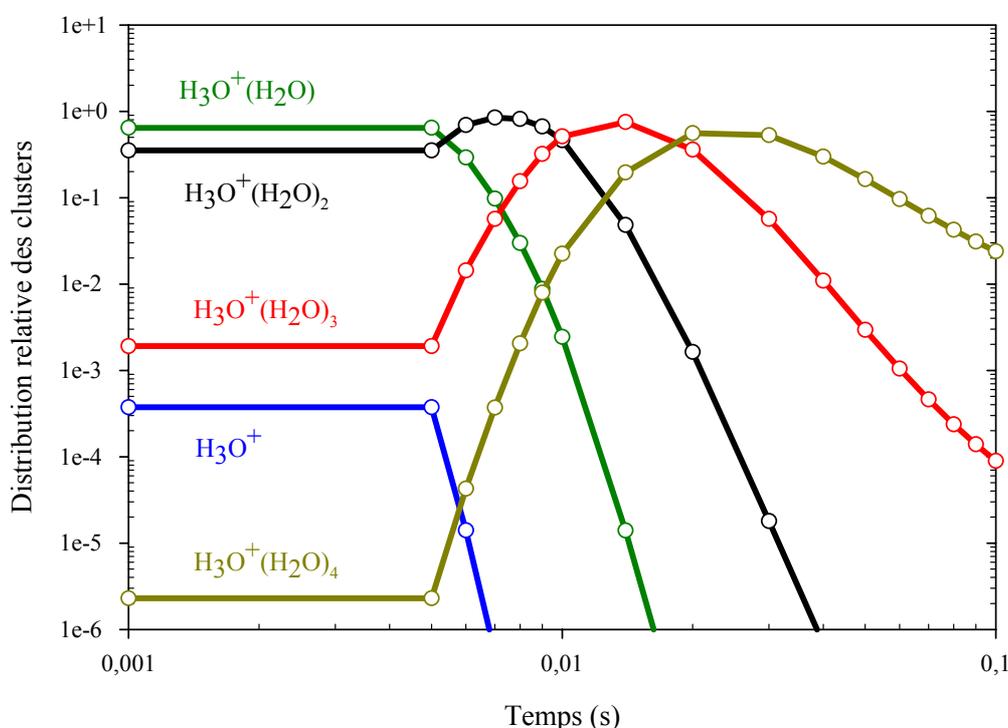


Figure (6-7) : Evolution de la distribution relative des clusters $H_3O^+(H_2O)_n$ dans le panache d'un ATTAS. $EI_{eau} = 1.23$ kg d'eau/kg de kérosène. $T_{EXIT} = 600$ K.

La liste des clusters utilisés n'est bien sûr pas exhaustive puisque comme il en a déjà été fait mention auparavant, le manque de données est le premier facteur susceptible de limiter les espèces intégrées dans le modèle.

La figure (6-7) illustre la distribution relative des clusters de type $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ dans le panache d'un ATTAS. Les données thermodynamiques nécessaires au calcul des différentes constantes d'équilibre des réactions proviennent des travaux de *Lau et al.* (1982). La quantité initiale d'eau introduite dans le panache est de 1.23 kg par kilogramme de carburant brûlé. Pendant les cinq premières millisecondes après l'éjection des gaz, la distribution demeure inchangée puisque le panache ne se dilue pas. Il s'agit en effet d'une zone chaude ("hot core") dont la température demeure constante et environ égale à 600 K dans le cas présent. Bien que la distribution initiale des clusters ne montre pas de dépendance particulière au nombre de ligands (H_2O) par cluster, les clusters les plus gros se forment peu à peu aux dépens des plus petits. La distribution des hydrates de type $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ chute en effet rapidement tandis que celle des clusters de taille plus importante augmente progressivement.

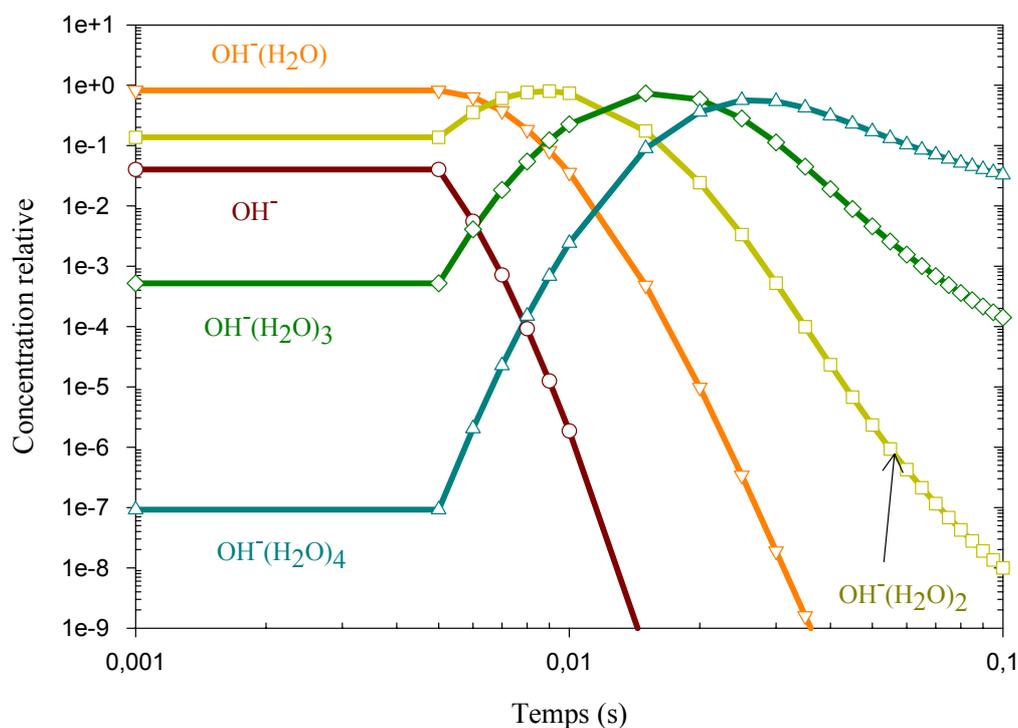
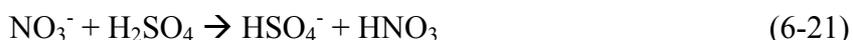


Figure (6-8) : Evolution des distributions relatives des clusters de type $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$ suivant leur degré d'hydratation (d'après les données de Arshadi et Kebarle, 1970).

Ce type de graphique est tout à fait caractéristique, quelque soit l'espèce étudiée. Dans le cas de la famille $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$ (cf. la figure (6-8)), le phénomène de formation de cluster de plus en plus gros est également visible. Lors d'une collision entre un ligand et le noyau, un simple transfert de matière s'opère, favorisant les clusters de plus grande taille au détriment des plus petits, collision après collision.

Ces résultats sont valides dans la mesure où l'on considère que les réactions de clusterisation sont à l'équilibre mais également qu'il n'existe pas d'interaction entre clusters

possédant des noyaux différents. Ainsi lorsque l'on s'intéresse aux clusters à l'équilibre ayant un noyau de type NO_3^- ou HSO_4^- , on néglige les relations d'échanges possibles entre différentes familles, comme par exemple par la réaction suivante :

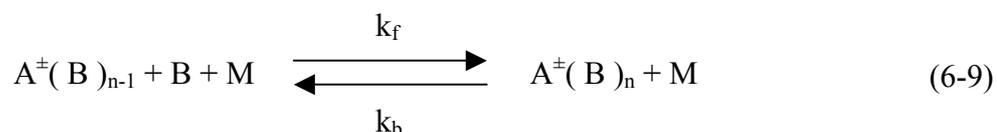


Par conséquent, l'utilisation d'un modèle cinétique incluant le maximum de réactions chimiques pertinentes et renseignées (dont les constantes sont connues) est apparu comme une étape supplémentaire nécessaire pour pallier les limitations d'un modèle à l'équilibre. Examinons la manière dont ce modèle cinétique a été développé.

2.2. Modélisation des clusters dans le panache : un modèle cinétique

2.2.1. Introduction

Les différents types de clusters traités auparavant ont été inclus simultanément dans un modèle de type cinétique, développé en FORTRAN, permettant de prendre en compte les diverses interactions entre les espèces. Les calculs ne se sont donc pas arrêtés à une simple distribution au sein d'une même famille caractérisée par le noyau du cluster. Les réactions et les espèces prises en compte figurent dans l'annexe 3 et sont du type de l'équation (6-9) réécrite ci-dessous :



où les constantes de réaction s'écrivent k_f (f pour forward, sens direct) et k_b (b pour backward, sens inverse). Le bilan de l'espèce $\text{A}^\pm(\text{B})_n$ s'écrit donc d'après cette réaction :

$$\frac{d[\text{A}^\pm(\text{B})_n]}{dt} = k_f [\text{A}^\pm(\text{B})_{n-1}] \times [\text{B}] \times [\text{M}] - k_b [\text{A}^\pm(\text{B})_n] \times [\text{M}] \quad (6-22)$$

Vu les réactions de clusterisation successives considérées, le calcul de la concentration de chaque espèce, à chaque pas de temps, a nécessité la résolution d'un système d'équations différentielles dont la taille est égale au nombre de réactions chimiques prises en compte (environ 70). Une routine de la bibliothèque mathématique du fortran a été utilisée, le système ayant ainsi pu être résolu par une méthode dite de Gear.

Noyaux positivement chargés	Noyaux négativement chargés	ligands
NO^+	NO_3^-	H_2O
H_3O^+		HNO_3
CH_3O^+		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$	HSO_4^-	H_2SO_4
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$		CH_2O
$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3^+$		

Tableau (6-2) : Tableau récapitulatif des espèces servant de noyau ou de ligand considérées dans le modèle cinétique.

A chaque pas de temps, la concentration de toutes les espèces présentes en phase gazeuse a donc été réévaluée. La dilution, tout comme la recombinaison des clusters ont été considérées.

2.2.2. Résultats dans le cas d'un panache réel

Le vol d'un appareil dont les caractéristiques sont proches de celles d'un ATTAS (température de sortie proche de 600 K et dilution du panache dans un air ambiant à une température proche de 220 à 230 K) a été modélisé afin de pouvoir examiner l'évolution des clusters, calculés en tenant compte de toutes les interactions possibles, notamment entre familles différentes.

L'initialisation du modèle se doit de définir la concentration initiale d'au moins un noyau par signe (NO_3^- , H_3O^+ et NO^+ par exemple...). Concernant la simulation décrite ici, NO_3^- a été supposé constituer la totalité des noyaux de charge négative en sortie de réacteur, soit ici $10^8 / \text{cm}^3$, qui est une valeur raisonnable au vu des diverses mesures de Chemi-Ion effectuées (Arnold *et al.*, 1998; Arnold *et al.*, 2000; Sorokin *et al.*, 2003). La quantité de vapeur d'eau a été initialisée d'après les données classiques d'un appareil actuel, soit environ 1.23 kilogramme d'eau émis par kilogramme de kérosène brûlé.

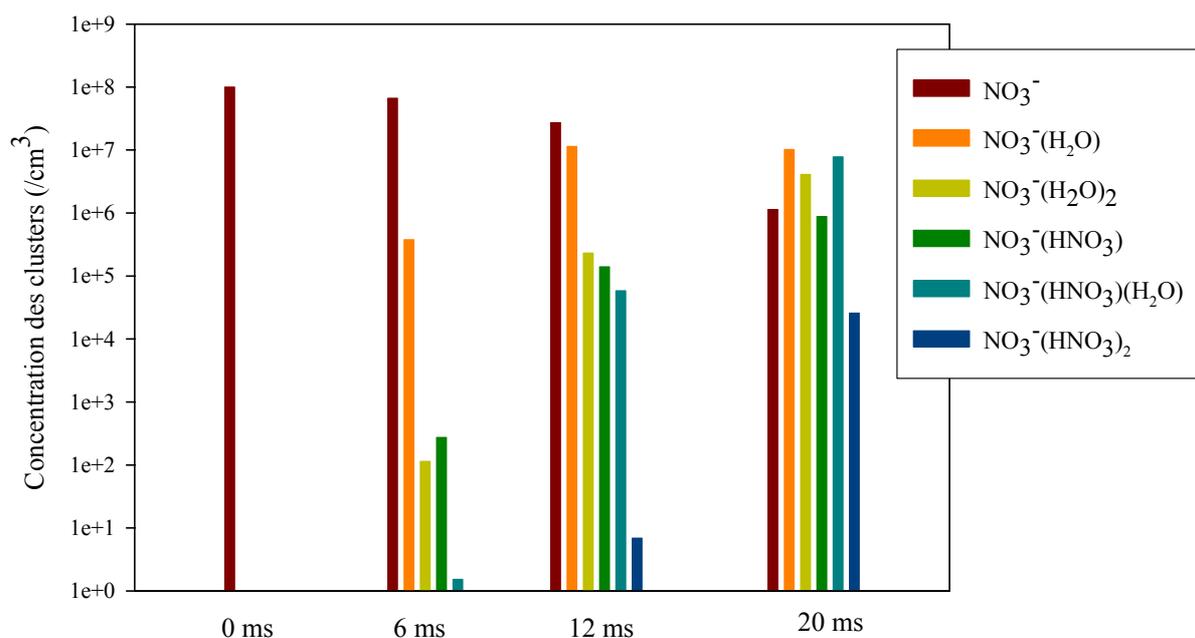


Figure (6-9) : Evolution des concentrations des clusters de noyau NO_3^- dans le panache d'un ATTAS.

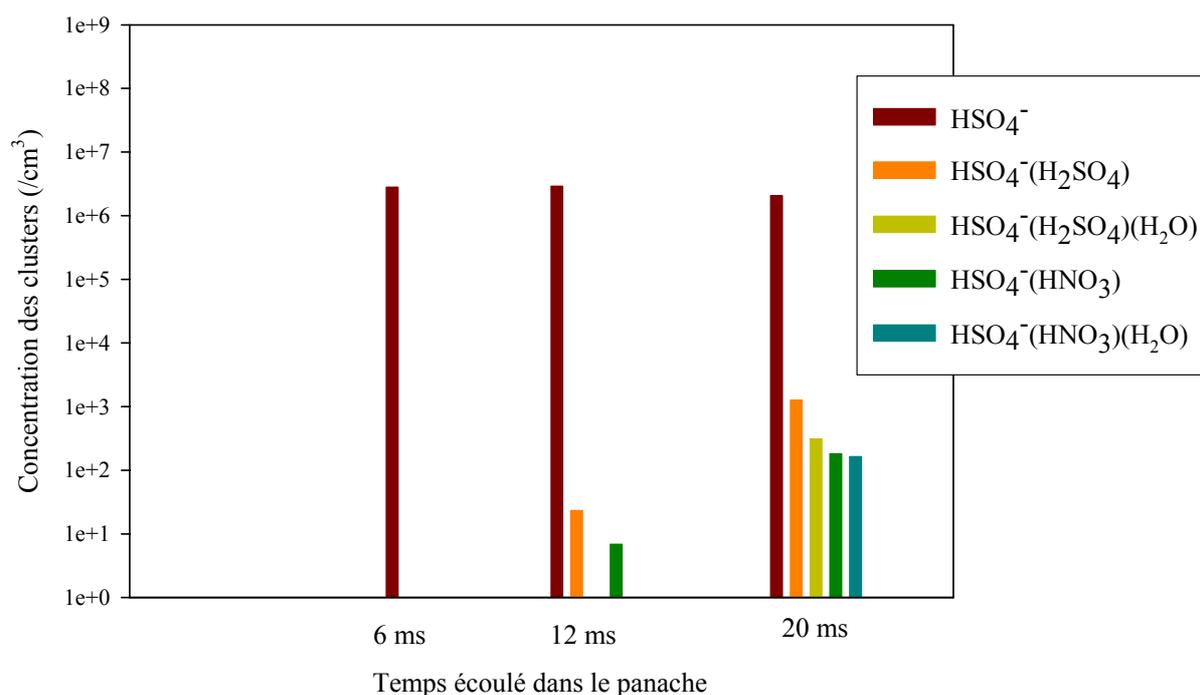


Figure (6-10) : Evolution des clusters de noyau HSO_4^- dans le panache d'un ATTAS.

L'acide sulfurique a été initialisé en utilisant un faible taux de soufre dans le carburant (66 ppm) associé à un taux de conversion de 0.1 % permettant d'éviter la disparition rapide de certains clusters, masqués par une quantité d'acide sulfurique trop importante.

Les figures (6-9) et (6-10) illustrent l'évolution simultanée des clusters de la famille HSO_4^- et NO_3^- . La première figure met en évidence l'hydratation rapide du nitrate qui voit peu à peu sa concentration diminuer. 20 ms après la sortie du réacteur, l'espèce dominante n'est

plus le nitrate mais sa forme hydratée. Dans une moindre mesure, l'interaction entre le nitrate et HSO_4^- entraîne la décroissance de la concentration de NO_3^- . En effet lorsque l'on examine la figure (6-10), HSO_4^- apparaît relativement rapidement bien qu'au temps initial sa concentration soit nulle. Par la suite les clusters se forment par attachement d'acide sulfurique notamment sur ce noyau. La réaction chimique (6-21) rappelée ci-dessous est responsable de la formation d' HSO_4^- . Une réaction d'échange entre les deux familles se produit en effet :

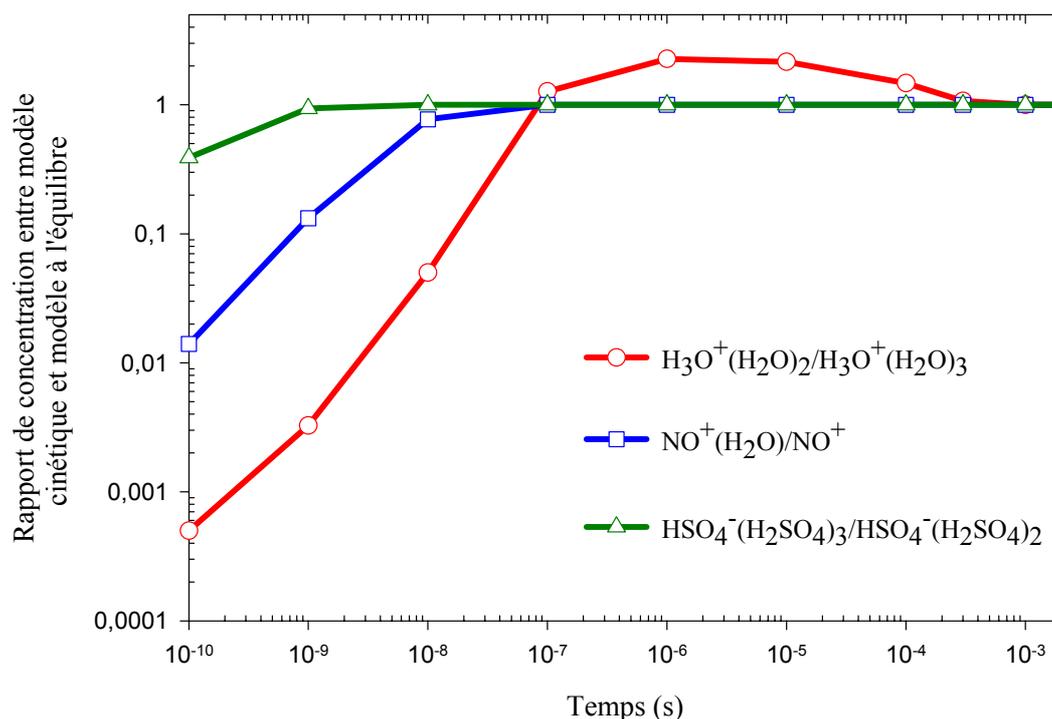


Figure (6-11) : Temps mis pour atteindre l'équilibre : Evolution du rapport entre le modèle cinétique et le calcul à l'équilibre du rapport de concentration de clusters issus d'une même famille.

De plus cette réaction contribue à augmenter la concentration d'acide nitrique, initialisée à hauteur de 9 ppbv. Une telle simulation, englobant de multiples interactions entre espèces est probablement plus réaliste qu'un calcul à l'équilibre, même si celui-ci est atteint très rapidement pour chaque famille, comme l'indique la figure (6-11). En effet le rapport entre les résultats des deux modèles pour les réactions précisées dans la légende tend vers 1 en moins d'une milliseconde.

Les figures (6-12) et (6-13) illustrent l'évolution des clusters positifs dans un panache du même type que celui d'un ATTAS. Les concentrations de NO^+ et H_3O^+ ont été initialisées en supposant que leurs abondances relatives sont respectivement égales à 90 % et 10 % de la quantité de charges électriques présentes en sortie de tuyère ($10^8/\text{cm}^3$). On peut remarquer deux comportements distincts. Qu'il s'agisse de NO^+ ou de H_3O^+ , la concentration des clusters les moins hydratés diminue au cours du temps au profit de celle des clusters de plus

grande taille. Les distributions évoluent en effet rapidement et $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})$ espèce dominante à 6 ms, perd ce statut après 12 ms au profit de $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_2$.

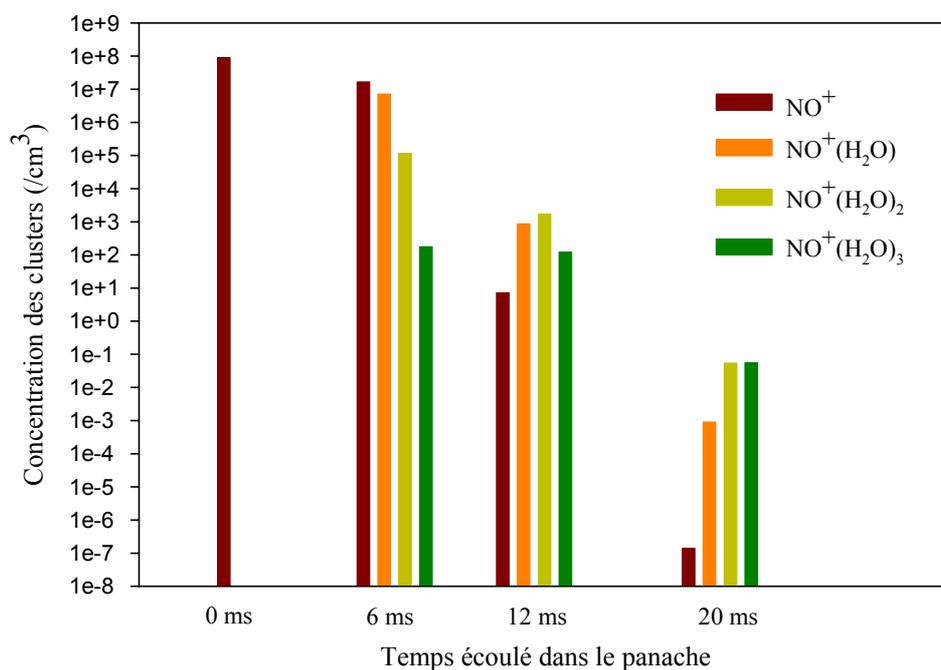


Figure (6-12) : Evolution des clusters de noyau NO^+ dans le panache d'un ATTAS.

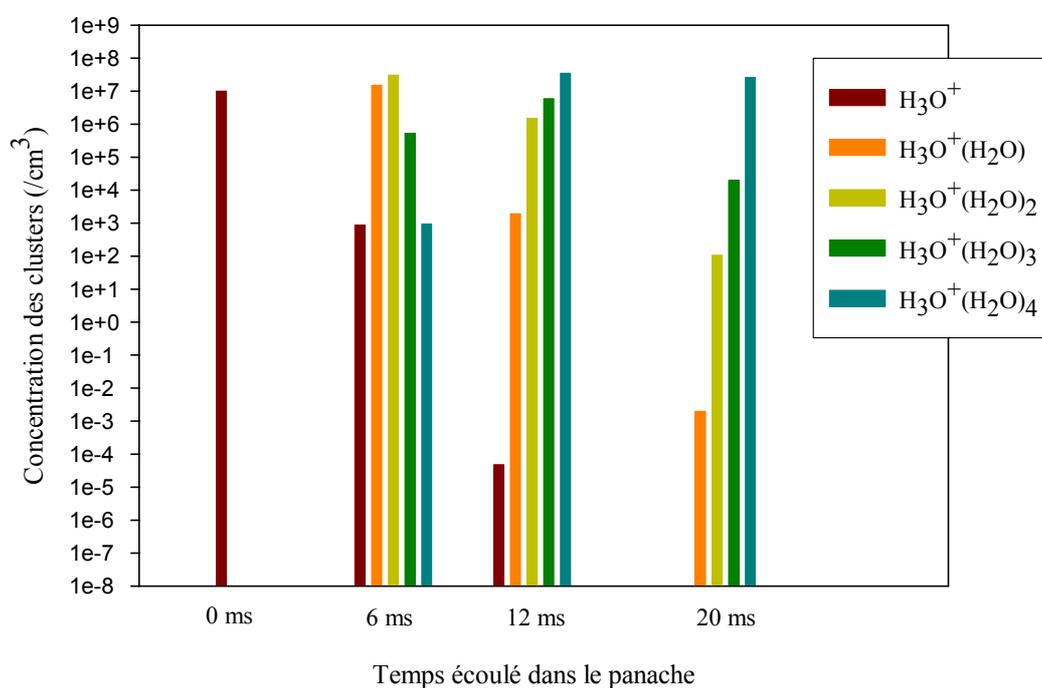
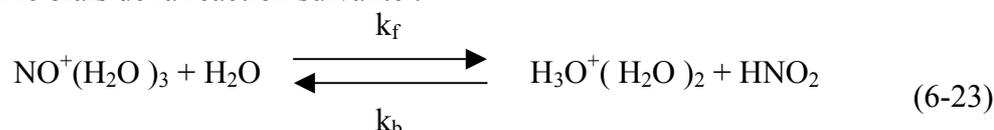


Figure (6-13) : Evolution des clusters de noyau H_3O^+ dans le panache d'un ATTAS.

Toutefois, cette variation de distribution s'accompagne d'une diminution constante de la concentration des clusters, ce qui ne se produit pas dans le cas de l'évolution des H_3O^+

présentée sur la figure (6-13). Il y semble en effet que les clusters les plus petits soient remplacés par les plus gros au cours du temps, mais sans changement de concentration totale. Ces comportements différents proviennent probablement des réactions d'échanges entre les deux familles, par le biais de la réaction suivante :



qui engendre notamment la formation d'acide nitreux.

2.2.3. Comparaison avec des résultats expérimentaux

De récents travaux ont permis d'effectuer des mesures de l'abondance relative de clusters soufrés dans le panache de l'avion de recherche ATTAS au sol (*Kiendler et Arnold, 2002a*). Ces résultats expérimentaux nous ont permis d'appliquer le modèle à un cas réel et bien documenté. Les mesures effectuées ont été réalisées grâce à une sonde de prélèvement placée dans le panache de l'avion et un spectromètre de masse possédant une résolution et une portée en masse importante (un pic à mi hauteur a en effet une largeur de 0.5 uma contre 3.8 uma sur les appareils précédemment utilisés pour ce type d'analyse). L'efficacité de la détection de clusters soufrés parfois formés de l'isotope ³⁴ du soufre, plus lourd, a pu être ainsi améliorée. Les conditions de mesures ont été reproduites par le modèle. En effet, de la sortie de la tuyère au point de prélèvement (46 ms), la dilution du panache dans l'air ambiant a constitué la principale source de variation des divers paramètres thermodynamiques (notamment la variation de température). Les conditions d'échantillonnage ont ensuite été reproduites au mieux d'après les données expérimentales fournies, résumées sur la figure (6-14).

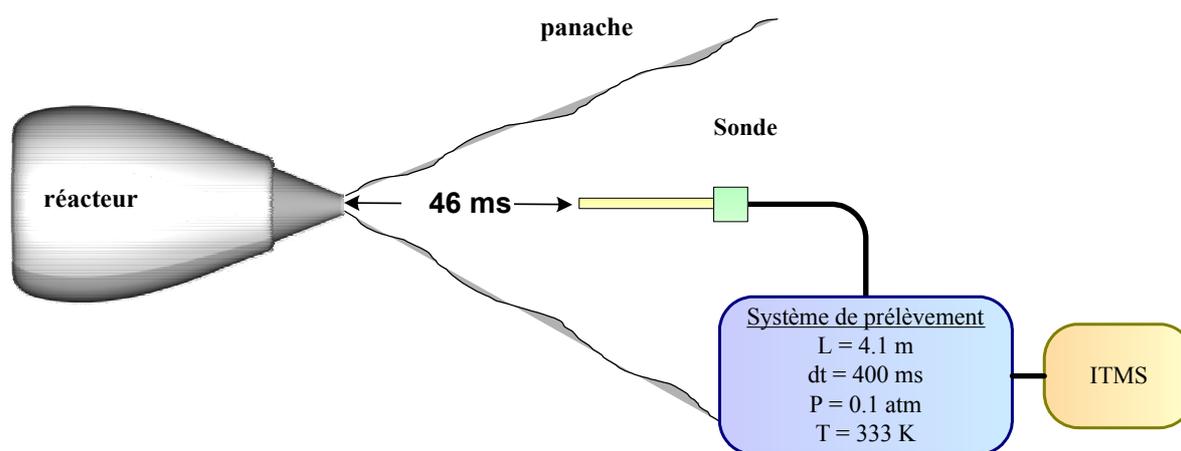


Figure (6-14) : Schéma simplifié du système de prélèvement utilisé.

Les conditions de prélèvement ont probablement entraîné une formation de clusters après l'échantillonnage. Evidemment toute comparaison ou appréciation des résultats doit

tenir compte de ce facteur important. Les pertes dans la ligne n'ont toutefois pas été prise en compte, du fait de la faible longueur du tube et de la température relativement élevée, qui ne favorisent pas les phénomènes de déposition et de condensation des clusters dans le tube.

La figure (6-15) permet de comparer les résultats obtenus par le modèle et les résultats expérimentaux. Le taux de conversion de soufre dans le panache a été choisi égal à 2 % conformément à ce que laissent supposer les conclusions de *Kiendler et Arnold* (2002a). Qu'il s'agisse de la simulation ou des mesures par spectrométrie, le maximum de l'abondance relative (100 %) a été calé sur la concentration de l'espèce la plus abondante. Ainsi, toutes les valeurs données par le graphique sont relatives à l'espèce la plus abondante (masse 293).

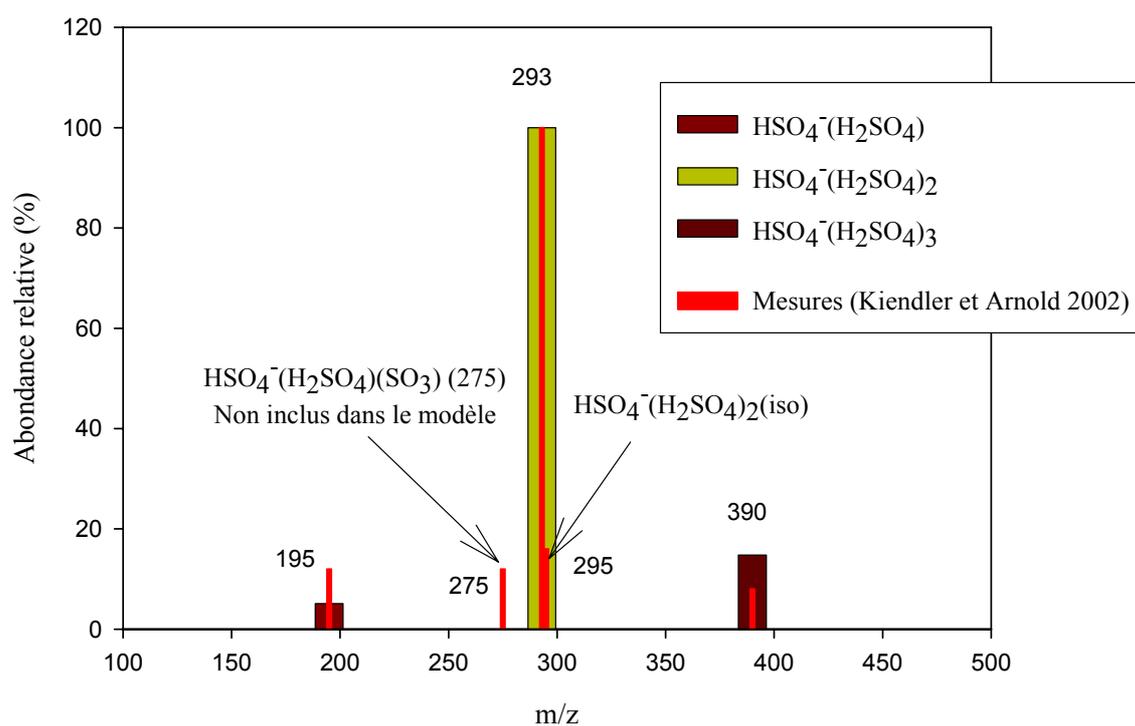


Figure (6-15) : Abondances relatives mesurées et calculées pour le cas du panache d'un ATTAS au sol.

Le modèle reproduit relativement bien les tendances observées expérimentalement. L'espèce la plus abondante est de loin le cluster $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$. Les autres éléments détectés ont une abondance environ dix fois plus faible. Outre les désaccords malgré tout visibles au niveau des espèces les moins abondantes, l'analyse expérimentale révèle la présence de deux espèces non considérées par le modèle. Il s'agit en effet du cluster $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ (iso) et du $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)(\text{SO}_3)$. Le premier est désigné par les auteurs des mesures comme étant un "isotopomer", c'est à dire un cluster formé à partir d'un isotope du soufre (^{34}S). Le fractionnement isotopique n'ayant pas été inclus dans le modèle, cette espèce n'apparaît pas. En ce qui concerne le deuxième type de clusters non pris en compte, il met en évidence la présence de trioxyde de soufre, ce qui indique que dans les conditions de l'expérience, le soufre (IV) du carburant n'a pas été intégralement, ou tout du moins instantanément

transformé en acide sulfurique. Une fraction est en effet restée à l'état de SO_3 gazeux. Malgré tout, ces résultats sont encourageants et ont donc servi de validation du modèle.

2.2.4. Application à la campagne PartEmis

Les conditions thermodynamiques rencontrées dans la ligne d'échantillonnage durant la première campagne de mesure PartEmis ont été reproduites afin d'y modéliser la distribution des clusters ioniques (cf. la figure (6-16)).

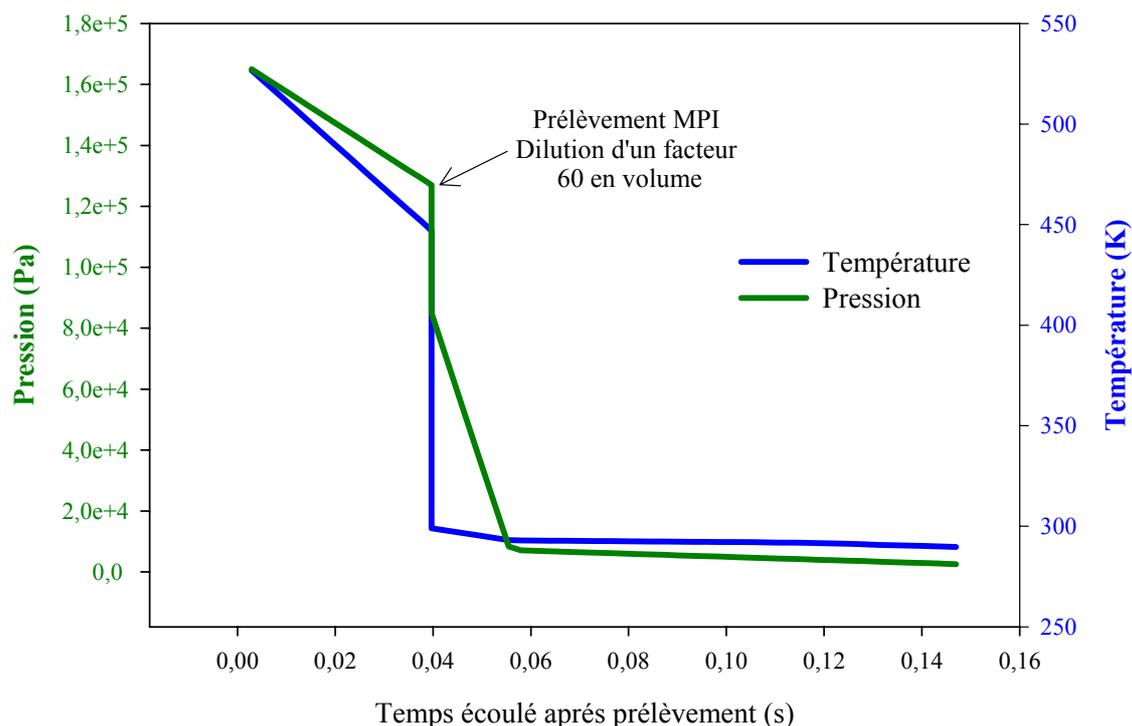


Figure (6-16) : Température et pression de l'échantillon prélevé par MPI environ 40 ms après l'échantillonnage en sortie de chambre de combustion et analysé à 140 ms approximativement.

La température et la pression ont été mesurées à de nombreux endroits. Une mesure effectuée près de l'orifice critique de prélèvement a permis de déterminer la pression et la température à l'extrémité de la sonde, en utilisant l'équation de Darcy suivante :

$$\Delta P = \frac{4fLV^2\rho}{2d} \quad (6-24)$$

où f est le facteur de friction de la ligne (0.006), L sa longueur, V la vitesse de l'écoulement, ρ la masse volumique du fluide et enfin d le diamètre interne du tube. La loi des gaz parfaits a ensuite été appliquée afin de calculer la température de la tête de la sonde, où le prélèvement a été effectué. Comme l'indique la figure (6-6), un prélèvement a été réalisé par MPI grâce à un orifice calibré ($t \sim 40$ ms) afin d'étudier les clusters mais aussi les gaz traces présents dans l'échantillon. Le gaz, dilué dans de l'azote, a ensuite été conduit à une vitesse d'environ 15 m/s vers le spectromètre de masse, chargé d'analyser les ions présents. Faute d'informations,

les pertes éventuelles de clusters par déposition sur les parois de la ligne n'ont pas été prises en considération.

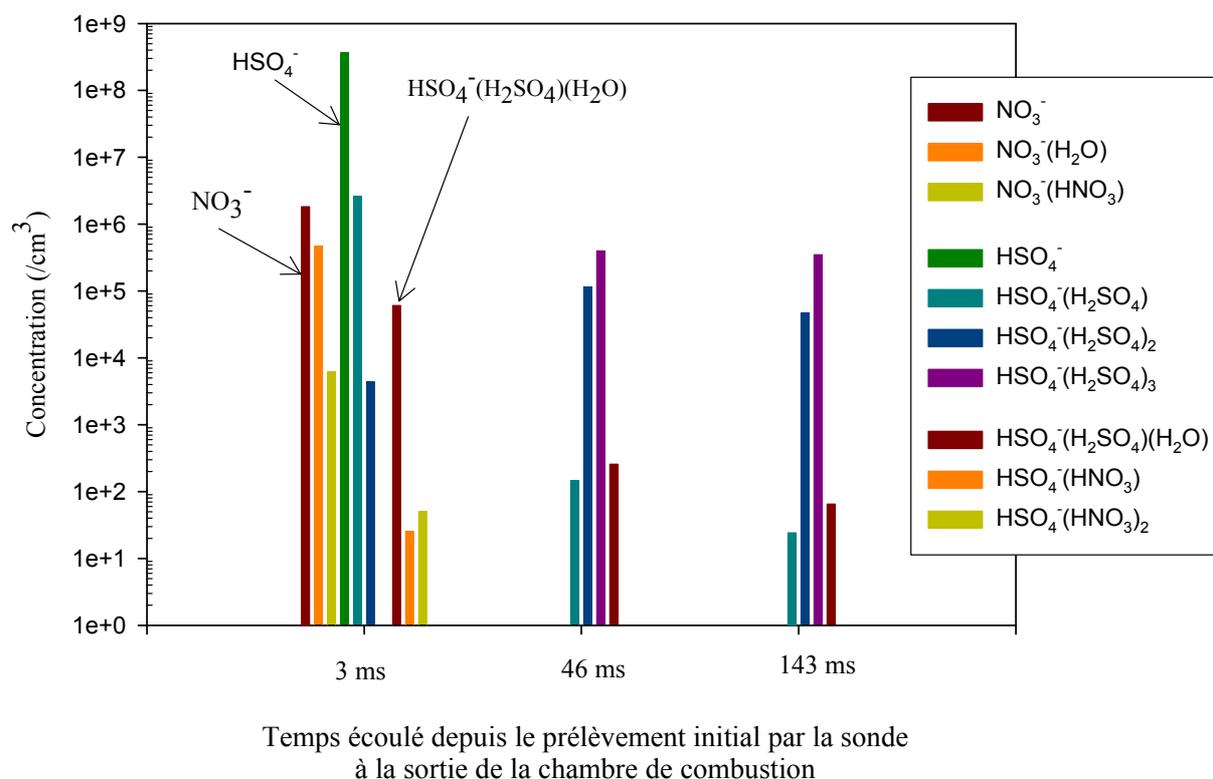


Figure (6-17) : Evolution des clusters négatifs principaux au cours de l'échantillonnage du gaz et au moment de l'analyse par spectrométrie de masse (143 ms)

La figure (6-17) met en évidence la nature des principaux clusters visibles dans les conditions d'analyse applicables au prélèvement. Les clusters de noyau NO_3^- disparaissent rapidement pour ne laisser place qu'aux clusters soufrés.

Différentes réactions ont favorisé l'apparition des clusters HSO_4^- :



Les variations de concentration ou de distribution relative sont faibles lorsque le gaz se trouve dans la ligne spécifique conduisant au spectromètre. Les variations de pression et surtout de température sont en effet faibles et modifient peu les concentrations. Les cluster négatifs dominant sont donc $\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ et $\text{HSO}_4^- (\text{H}_2\text{SO}_4)_3$. Ces données n'ont toutefois pas pu être comparées avec des résultats expérimentaux en raison de l'échec de la tentative de mesures durant la campagne PartEmis.

3. Etude de la formation des particules volatiles dans la ligne de prélèvement de la campagne PartEmis

3.1. Description de la modélisation

La position de la sonde de prélèvement rendant impossible l'étude de particules formées directement dans le panache¹, notre attention s'est donc portée sur la formation de particules volatiles, observées dans la ligne de prélèvement.

Comme il en a déjà été question dans un paragraphe précédent (§ 1.2.2.), des particules sont en effet susceptibles de se former en raison du refroidissement brutal se produisant lors de la dilution d'une partie de l'échantillon (cf. la figure (6-6)). Le modèle de formation de particules dans un panache, décrit au chapitre 3 a donc été utilisé, dans les conditions particulières de la ligne de prélèvement, décrites sur la figure (6-18).

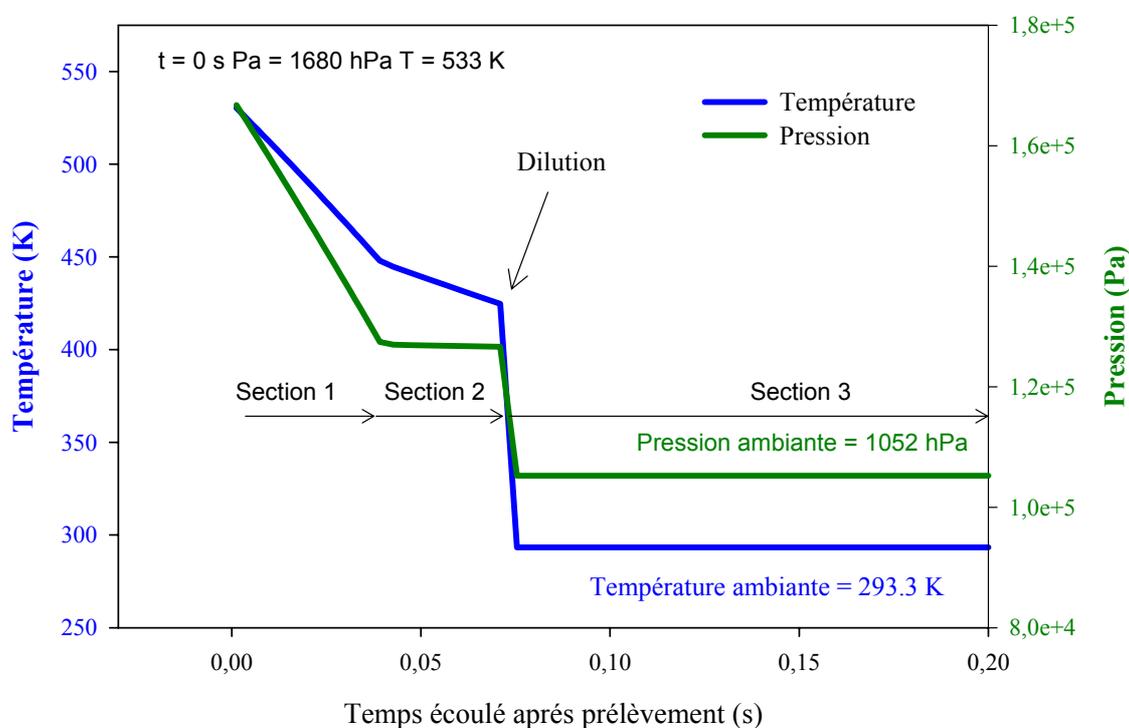


Figure (6-18) : Evolution de la température et de la pression dans la ligne de prélèvement diluée. Cas du point de prélèvement en position P4 (voir la figure (6-4)), se différenciant des autres par la valeur de la dilution.

3.1.1. Phénomènes de pertes

Comme l'illustre la figure (6-18), la ligne de prélèvement a été maintenue à haute température jusqu'au point de dilution, de manière à prévenir toute condensation ou

¹ En sortie de chambre de combustion, les gaz demeurent à une température élevée, ce qui exclut toute augmentation brutale de la saturation dans le panache et par la même la formation de particules volatiles.

déposition de particules ou d'espèces en phase gazeuse sur les parois. Une température élevée, certes, tend à augmenter l'agitation moléculaire, ce qui favorise la déposition mais provoque également une ré-évaporation quasi instantanée de la matière déposée à la surface du tube. Par conséquent, nous avons négligé toute interaction entre le tube et les espèces présentes dans celui-ci jusqu'au point de dilution (cf. la figure (6-19)) à partir duquel la température n'est plus maintenue à une valeur élevée. Sur la dernière portion de la ligne (section 3), les pertes ont été considérées. Celles-ci dépendent en général de la nature même de l'écoulement et de la rugosité du tube, caractérisée par un facteur de friction. Examinons dans un premier temps le type d'écoulement du fluide à travers la section 3.

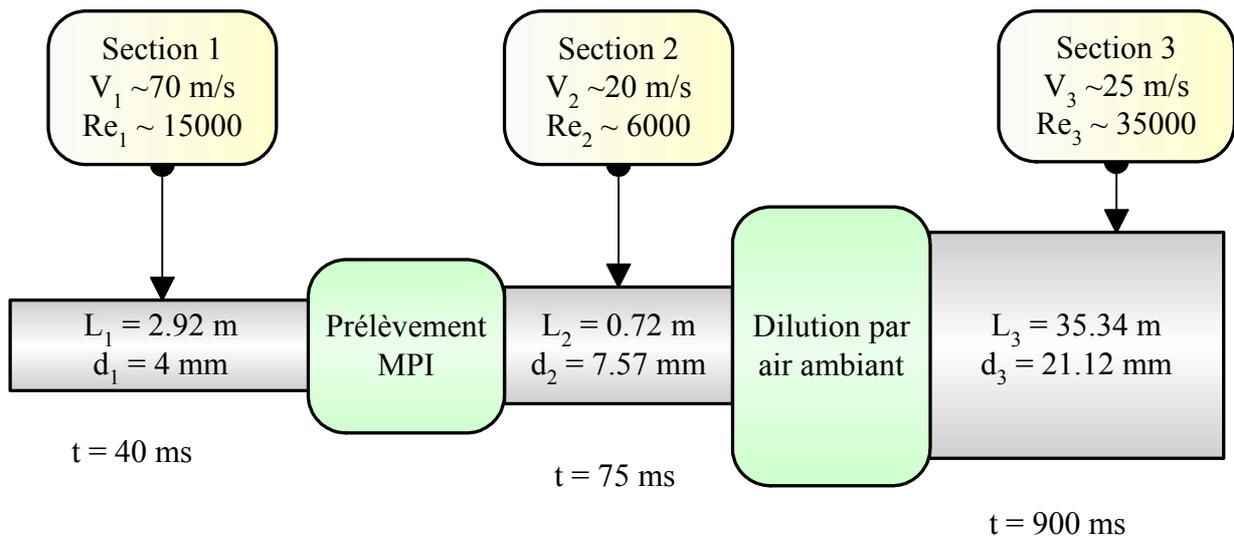


Figure (6-19) : Schématisation des différents changements de géométrie pouvant influencer la nature de l'écoulement, dont le caractère laminaire ou turbulent est défini en partie par le nombre de Reynolds.

Il se caractérise par la valeur du nombre de Reynolds, sans dimension, qui par définition s'écrit

$$Re = \frac{Vd}{\nu} \quad (6-28)$$

où V est la vitesse moyenne d'écoulement du fluide, d le diamètre interne du tube et ν la viscosité cinématique. Comme l'indique la figure (6-19), ce nombre varie dans le cas de la ligne d'échantillonnage, entre 6000 et 35000. Cette dernière valeur suggère que l'écoulement est turbulent car elle dépasse les valeurs critiques généralement rencontrées sur ce type de conduit. Par ailleurs, la nature turbulente de l'écoulement nous est confirmée par la figure (6-20) qui met en évidence que le couple constitué par le facteur de friction f (égal à 0.006 d'après les concepteurs de la ligne d'échantillonnage) et le nombre de Reynolds obéit parfaitement à une loi de Blasius (voir par exemple *Bird et al., 1960*), dans le domaine turbulent, sur la dernière section du tube.

Des pertes de particules par diffusion turbulente ont donc été considérées sur cette section. En suivant par exemple les travaux de *Brockmann et al.* (1982), la variation de concentration des particules volatiles a pu être mise sous la forme suivante :

$$\frac{\partial N(r, t)}{\partial t} = -\frac{4k_T(r, T)}{d} N(r, t) \quad (6-29)$$

où $N(r, t)$ est la concentration des particules de rayon r au temps t , et k_T le coefficient de transfert de masse. D'après *Friedlander* (1977) ce coefficient peut se mettre sous la forme théorique suivante :

$$k_T(r) = 0.042 \times V \times f^{1/2} \times Sc^{-2/3} \quad (6-30)$$

où Sc est le nombre de Schmidt, qui compare la viscosité du gaz à la diffusivité de la particule. Ce nombre sans dimension s'écrit donc

$$Sc = \frac{\nu(T)}{D(r, T)} \quad (6-31)$$

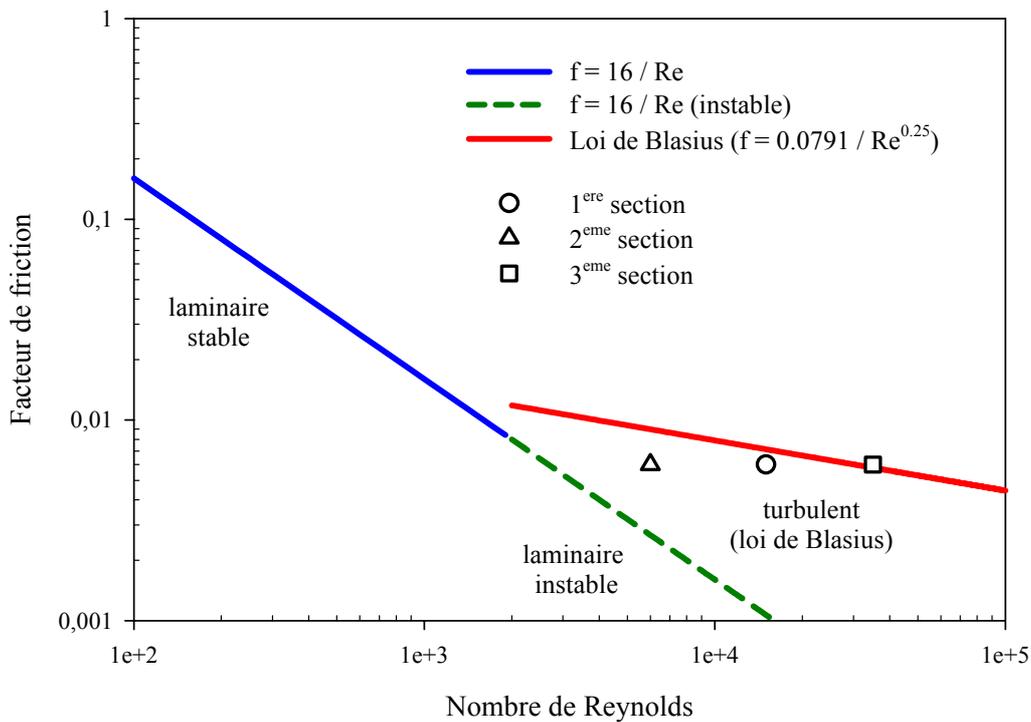


Figure (6-20) : Evolution du facteur de friction en fonction du nombre de Reynolds, dans les cas laminaires et turbulents.

où D est la diffusivité de la particule. Les pertes de particules volatiles, qu'elles soient électriquement chargées ou pas, ont ainsi pu être calculées de cette manière. De plus, afin de tenir compte des pertes d'acide sulfurique en phase gazeuse, cette méthode a également été appliquée aux hydrates qui dominent la forme moléculaire de l'acide sulfurique. Les collisions entre les particules volatiles et la paroi de la ligne d'échantillonnage ont été

supposées être d'une efficacité égale à 100 %. En effet, les suies émises par la combustion recouvrent rapidement les parois du tube, favorisant ainsi l'attachement des particules volatiles, très acides.

Lorsqu'un pas de temps relativement court est utilisé (limité au plus haut à 0.5 ms), il est possible de simplifier la résolution de l'équation (6-29) en admettant que sur l'intervalle temporel considéré, la variation de température est faible. Le coefficient de transfert de masse k_T est donc constant pendant un temps dt petit. On peut ainsi résoudre l'équation facilement, ce qui conduit à une décroissance exponentielle. La concentration de particules au temps t_2 est donc égale à la concentration des particules de même classe au temps $t_1 < t_2$ modulée par un coefficient de perte. On peut en effet écrire que :

$$N(t_2) = N(t_1) \times \exp\left(-\frac{4k(t_1, T(t_1))}{d}(t_2 - t_1)\right) \quad (6-32)$$

Les pertes de suies ont été prises en compte également. Les travaux de *Hurley* (1996) permettent de déterminer le rapport entre la concentration des suies à l'entrée (N_{suies}^0) et à la sortie (N_{suies}) d'un tube en acier inoxydable (équation semi empirique):

$$\frac{N_{\text{suies}}}{N_{\text{suies}}^0} = \exp\left(-\left(1.05 \cdot 10^{-4} \times V + 2.27 \cdot 10^{-4}\right) \frac{L}{DV}\right) \quad (6-33)$$

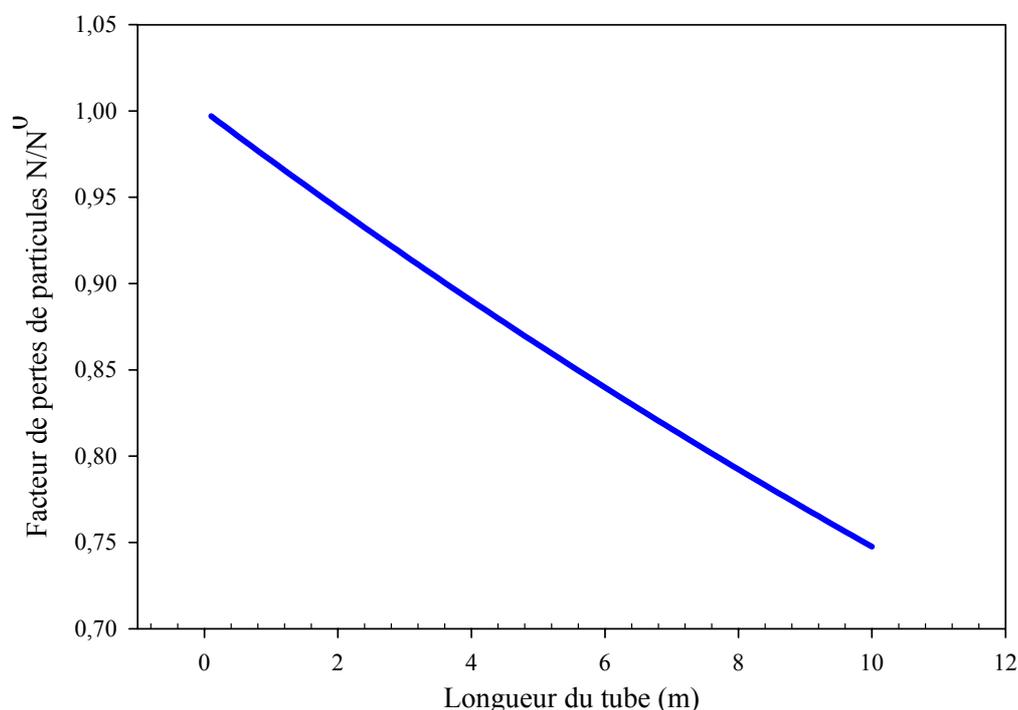


Figure (6-21) : Facteur de perte de suies dans un tube en acier inoxydable en fonction de sa longueur. Cas d'un écoulement à une vitesse de 20 m/s dans un tube ayant un diamètre interne de 4 mm.

Au cours des expériences ayant permis d'obtenir l'équation (6-33), la distribution en taille des suies n'a pas été affectée par le passage dans le tube d'une manière significative. Par conséquent, cette équation a été appliquée à toutes les particules de suie, sans distinction de taille.

3.1.2. Coagulation dans le tube

Jusqu'à présent, la coagulation entre les particules volatiles a été supposée induite par l'agitation Brownienne. Pourtant, le caractère turbulent de l'écoulement est susceptible de favoriser les collisions, ce qui conduit à une croissance plus rapide des particules. Nous avons donc évalué l'importance relative de la coagulation turbulente, essentiellement vis à vis de la coagulation Brownienne. D'après les travaux de *Saffman et Turner* (1956), pour des petites particules, le coefficient de coagulation turbulente peut s'écrire sous la forme suivante :

$$K_{ij}^{\text{turb}} = \left(\frac{\pi \varepsilon_k}{120\nu} \right)^{1/2} (D_{p1} + D_{p2})^3 \quad (6-34)$$

où ε_k est le taux de dissipation d'énergie cinétique par unité de masse. Il s'écrit, pour un tube, sous la forme (voir par exemple *Okuyama et al., 1978*) :

$$\varepsilon_k = \frac{fV^3}{d} \quad (6-35)$$

Compte tenu de la valeur du facteur de friction (0.006), de la vitesse moyenne du fluide (25 m/s) dans la section turbulente du tube (section 3), et du diamètre de ce dernier (21.12 mm), nous avons pu déterminer le coefficient de coagulation turbulente d'après l'équation (6-35). Pour une collision entre deux particules identiques de 10 nm, à température ambiante, celui-ci est de $2.26 \cdot 10^{-20}$ m³/s, tandis que le coefficient Brownien est d'environ $9 \cdot 10^{-16}$ m³/s. Par conséquent, l'agitation Brownienne a été supposée être le principal responsable de la coagulation, tandis que la coagulation turbulente a été négligée, vu les tailles de particules détectées dans le tube (de l'ordre de 5 nanomètres).

3.1.3. Initialisation du modèle

3.1.3.1. Les suies

Comme l'illustre la figure (6-6), les caractéristiques des suies ont été déterminées au point de mesure du DLR. Afin d'initialiser le modèle, une simple "méthode inverse" a permis de déterminer la concentration initiale des suies, à l'extrémité de la sonde de prélèvement, comme l'indique le schéma de la figure (6-22).

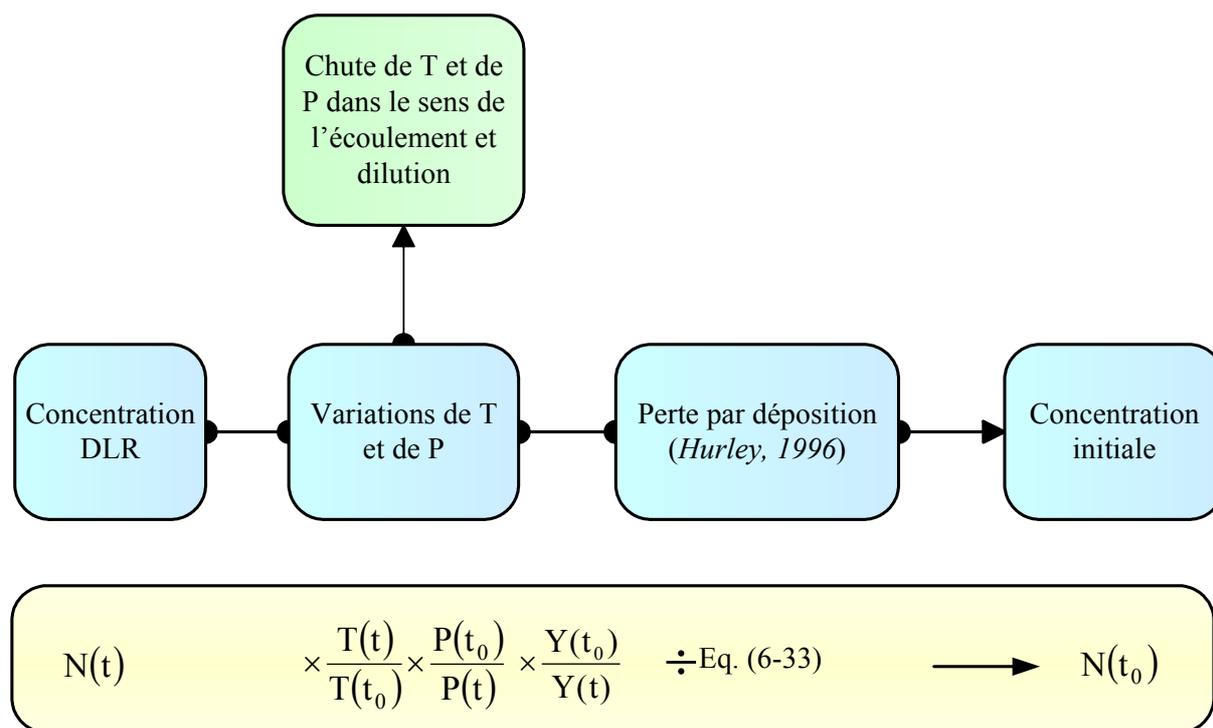


Figure (6-22) : Schéma des diverses transformations inverses effectuées afin d'obtenir les données nécessaires à l'initialisation du modèle. La distribution des suies est supposée inchangée. Seules les concentrations sont affectées par le passage dans le tube.

3.1.3.2. les charges électriques

La quantité d'ions présents à la sortie de la chambre de combustion n'a pu être déterminée durant la première campagne de mesure en janvier 2001. La seconde campagne a en revanche donné des résultats satisfaisants. Durant le mois de mars 2002, un étage supplémentaire a été ajouté au système déjà en place, décrit par les figures (6-1) à (6-4). Cet élément supplémentaire dénommé HES (Hot End Simulator) a donc été greffé à la sortie de la chambre de combustion afin de reproduire les conditions thermodynamiques rencontrées dans les étages inférieurs d'un réacteur classique (constitués notamment de turbines de haute et basse pression). La sonde a ensuite été placée dans le HES, dans l'axe de l'écoulement, à des positions plus ou moins éloignées de la sortie de la chambre de combustion, afin que des prélèvements puissent être réalisés dans des conditions de haute pression (HP), de pression intermédiaire (IP) et de basse pression (BP), typiquement rencontrées dans un réacteur. Des mesures de concentration de Chemi-Ion au niveau de la position HP de la sonde ont donc permis d'en déduire l'indice d'émission des charges électriques à proximité de la chambre de combustion. Une valeur supérieure d'émission d'ions de $5.3 \cdot 10^{17}$ charges par kg de fuel a finalement été proposée par MPI, ce qui conduit à une concentration initiale de $1.14 \cdot 10^{10}$ ions par cm^3 lorsque le rapport air/fuel AFR est égal à 50.

3.1.3.3. L'eau et l'acide sulfurique

L'émission de vapeur d'eau a été mesurée dans le cas de la première campagne, à chaque simulation et pour chaque position de la sonde. Les valeurs oscillent entre 1.4 et 2 kilogrammes d'eau par kilogramme de carburant brûlé. Une limite supérieure de l'humidité relative RH de l'air ambiant servant à diluer l'échantillon de 35 % nous a été transmise par le DLR. Cette source de vapeur d'eau a bien entendu été considérée dans le modèle en négligeant toute perte d'humidité durant la phase de dilution (notamment durant le processus de compression-expansion de l'air). Néanmoins, des calculs ont aussi été effectués en utilisant une valeur d'humidité relative beaucoup moins élevée, de l'ordre de 5 % (ce qui permet d'étudier la sensibilité de la croissance des particules à RH). Concernant l'acide sulfurique, la seule certitude réside dans la quantité initiale de soufre présent dans le kérosène. Trois types de carburants ont en effet été utilisés, contenant chacun du soufre à hauteur de 50 ppm, 410 ppm et 1270 ppm. L'analyse des échantillons de gaz prélevés par MPI ont permis de calculer le taux de conversion de soufre, entraînant la transformation de SO₂ (soufre IV) en SO₃ et H₂SO₄ (soufre VI). D'après *Frank Arnold* (communication personnelle), il est peu probable que du dioxyde de soufre ait pu encore se transformer dans la sonde, si il y était encore présent en phase gazeuse. De plus, au point de dilution de la ligne PartEmis, tout trioxyde de soufre provenant de l'oxydation de SO₂ aurait été transformé en acide sulfurique à 100 % ou aurait été présent en quantité négligeable. Nous avons donc supposé que toute quantité de soufre IV transformée en soufre VI l'était sous la forme d'acide sulfurique et que cette transformation était complète à l'extrémité de la sonde. Par conséquent, comme dans le cas d'un panache réel, la quantité d'acide sulfurique à l'origine (au temps $t = 0$, en tête de sonde) correspond au produit du taux de soufre (du carburant) par son taux de conversion SC. Le rôle de ce dernier est une fois de plus primordial. Mesuré par MPI, sa valeur reste néanmoins imprécise, en raison des difficultés de mesure et d'analyse, notamment des pertes possibles par condensation dans le tube d'extraction etc. Une valeur fixe du taux de conversion n'a pu être suggérée mais en revanche, un intervalle dans lequel se trouve SC a pu être avancé. Il s'échelonne entre 0.4 % et 1.5 % (environ 1% pour des incertitudes de -40 % et +100 %, *F. Arnold*, communication personnelle) ce qui constitue probablement une limite inférieure.

3.2. Résultats

3.2.1. Formation des particules volatiles

La formation des particules volatiles dépend de l'efficacité de mécanismes de collisions mais également de la présence de conditions favorables. L'augmentation brutale du rapport de saturation des espèces condensables dans un panache peut être considérée comme l'élément déclencheur d'un changement de phase, initié par les collisions de clusters subcritiques. Dans le cas d'un panache réel, l'entraînement de l'air ambiant très froid dans le panache humide provoque une sursaturation.

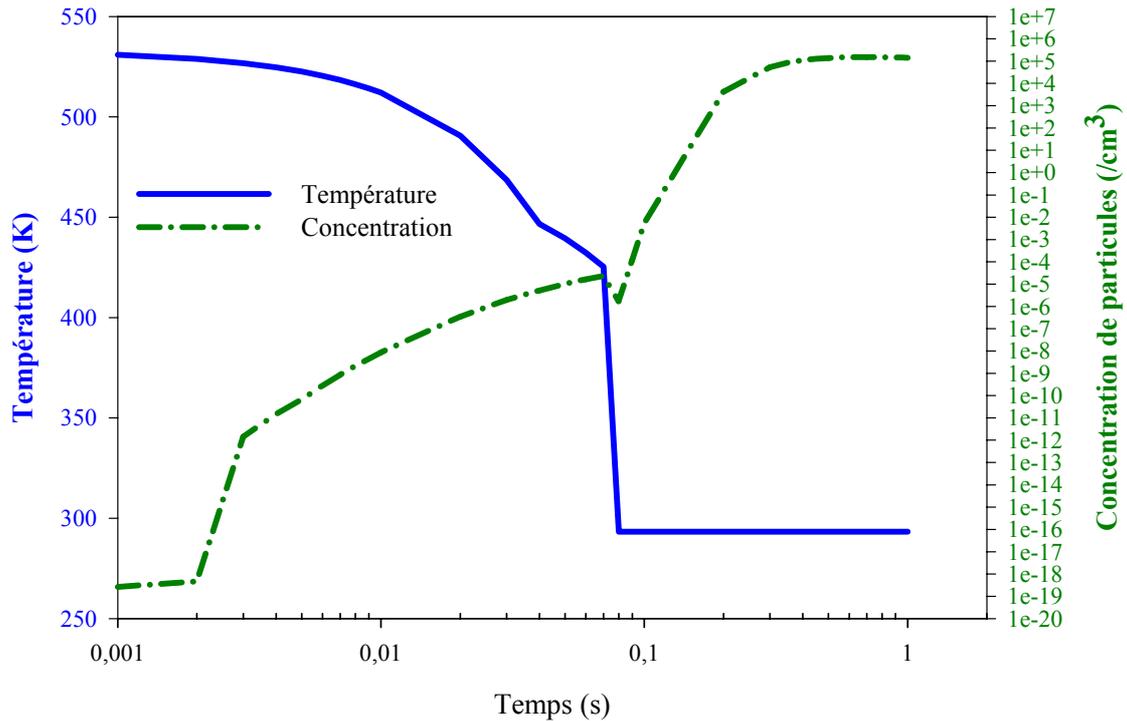


Figure (6-23) : Evolution de la concentration des particules volatiles dont la taille est comprise entre 4 et 7 nm et de la température dans la ligne d'échantillonnage diluée (SC =3.4 %, RH=35 %).

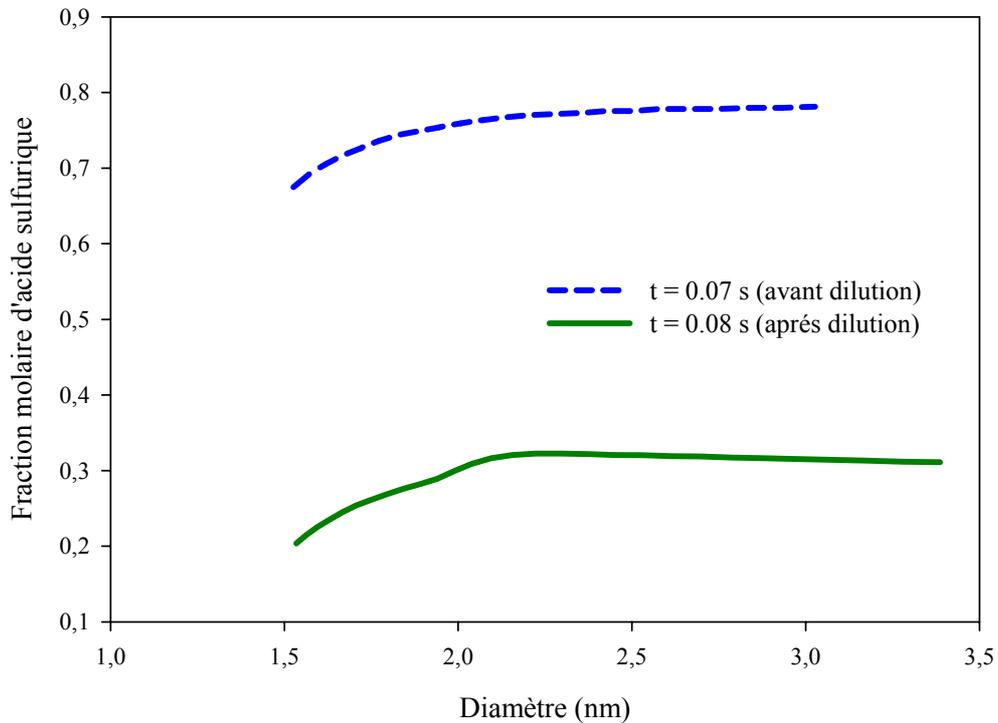


Figure (6-24) : Evolution de l'acidité des particules volatiles de plus de 1,5 nm.

Bien que les conditions ambiantes aient été beaucoup moins extrêmes qu'à haute altitude, elles ont contribué dans le cas de l'expérience PartEmis à la formation de particules grâce au refroidissement des gaz de 420 K environ à 293.3 K, quasiment instantanément. Au

niveau de la modélisation, ce point de départ est confirmé par l'évolution brusque de la concentration des particules volatiles au cours du temps (cf. la figure (6-23)).

La représentation en parallèle de la température et de la concentration des particules volatiles dans la ligne met bien en évidence une rupture de pente assez marquée qui se produit après la dilution. La croissance des particules est probablement due à deux effets. D'abord, le premier est dû à la condensation soudaine d'acide sulfurique provoquée par une brutale augmentation de la saturation dans la ligne. Ensuite, l'ajustement des molécules d'eau à l'équilibre entraîne l'augmentation de la taille des particules, favorisée également par l'augmentation du rapport de saturation de l'eau due au refroidissement mais aussi à l'injection d'air non sec, chargé de diluer l'échantillon. Cette hypothèse est confirmée par les tendances observées sur la figure (6-24), mettant en évidence la chute de l'acidité des particules volatiles juste après la dilution. Par ailleurs, si aucun refroidissement soudain dans le panache ne s'opère, les précurseurs ne permettent pas par leur seule présence de former des particules de plus de 4 nm.

3.2.2. Les acteurs de la croissance : soufre, eau et ions

Les mesures effectuées par le DLR à la fin de la ligne d'échantillonnage diluée nous ont permis, pour le cas du taux de soufre le plus élevé (1270 ppm), de disposer des concentrations de particules volatiles, comprises au point de mesure entre 4 et 7 nm. Le seuil de détection des particules, tout comme la résolution en taille de l'appareil n'ont pas permis d'obtenir une distribution plus précise. Des particules de taille supérieure ont été détectées mais elles n'ont pas montré de dépendance à la teneur en soufre du carburant. Il est probable que dans un tel cas de figure, les particules supérieures à 7 nm soient des suies ou alors qu'elles soient volatiles mais minoritairement constituées d'acide sulfurique (laissant envisager l'influence de composés organiques). Compte tenu des taux de conversion estimés par MPI qui varient de la plus petite à la plus grande valeur d'un facteur 4, nous avons tenté d'ajuster, pour chaque position de la sonde autour de la sortie de la chambre de combustion, le taux de conversion SC, afin d'obtenir des concentrations de particules volatiles calculées égales à celles mesurées par le DLR, au point de prélèvement.

La figure (6-25) présente les résultats de ce calcul suivant que l'on prenne en compte ou pas les phénomènes de pertes de particules volatiles par diffusion turbulente dans la ligne. Lorsque ceux-ci sont considérés, le taux de conversion, vu comme un paramètre librement ajustable, doit être augmenté afin de compenser la perte de particules par un accroissement d'efficacité des processus de formation et de croissance de celles-ci. On remarque l'absence des deux points extrêmes correspondant aux positions 2 et 9 (TESTPOINT 2 et 9) de la sonde (soit une inclinaison d'un angle respectif de -12° et $+9^\circ$ par rapport à l'axe de la sortie de la chambre de combustion). En effet, ces deux cas ne sont pas significatifs de notre étude. Les points les plus proches des parois ont fait apparaître un rapport air/fuel beaucoup plus élevé qu'au centre, ce qui illustre l'inhomogénéité du mélange des gaz au moment du prélèvement. En effet, alors que le rapport air/fuel est d'environ 50 pour toutes les positions de la sonde, il

atteint 123 et 155 aux points 2 et 9. Ainsi, un kilogramme de carburant est brûlé dans une quantité d'air plus importante que dans le cas des autres points de mesure. Les espèces gazeuses émises sont ainsi plus diluées, d'où la nécessité d'augmenter le taux de conversion afin de compenser cet effet, qui agit bien sûr sur la formation des particules. Les taux de conversion calculés pour les positions extrêmes (atteignant parfois 10 %) ne sont donc pas représentés sur les figures suivantes (à l'exception du cas sans pertes).

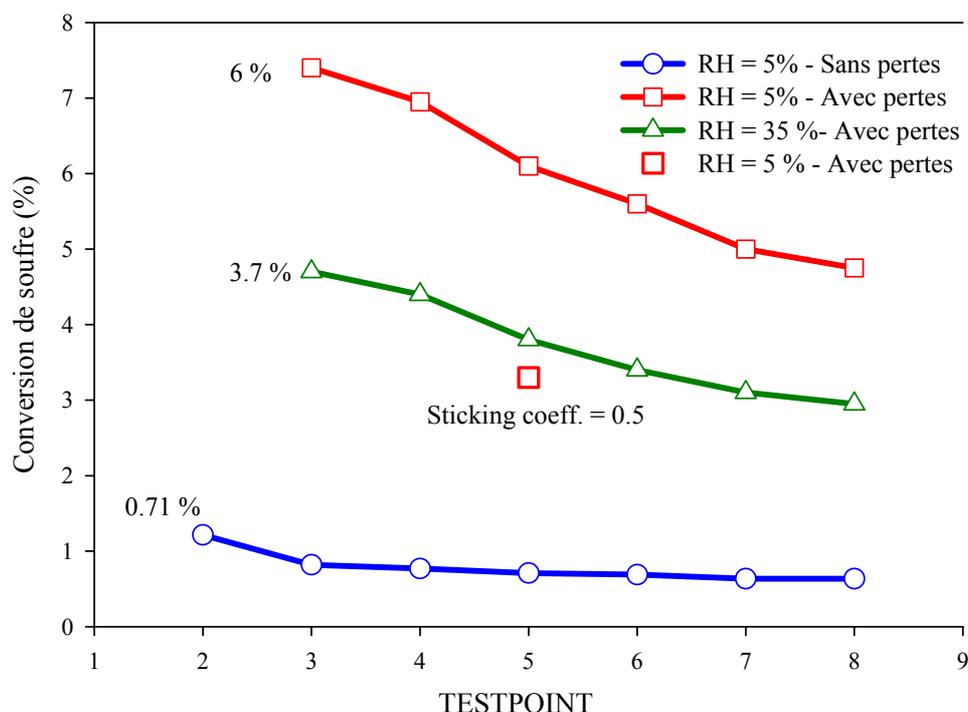


Figure (6-25) : Variation du taux de conversion du soufre en fonction de la position de la sonde, pour que les concentrations de particules volatiles calculées par le modèle et celles mesurées par le DLR soient identiques. Les valeurs moyennes sont indiquées à côté des courbes.

On peut déterminer une valeur moyenne du taux de conversion proche de 6 % lorsque le cas le moins favorable à la croissance est traité. On suppose alors que l'air servant à la dilution est peu humide (RH = 5 %) et que l'efficacité des chocs entre les particules volatiles et les parois du tube (sticking coefficient α) est maximale. Par ailleurs lorsque α diminue de moitié, le taux de conversion déterminé pour la position 5 de la sonde chute à une valeur proche de 3 %. En effet, les particules et les molécules d'acide sulfurique non perdues par diffusion turbulente restent alors disponibles pour favoriser la croissance par coagulation, et condensation. Une quantité initiale d'acide sulfurique moindre est donc requise pour former des particules de caractéristiques proches des mesures. Une telle sensibilité nous incite à souligner que peu d'informations sont disponibles sur l'efficacité de collision et que de meilleures données (dépendant notamment d'expériences de laboratoire) permettraient d'affiner la modélisation. La calibration des tubes d'échantillonnage utilisés durant les campagnes de mesure devraient prochainement donner des indications quant à la transmission des lignes de prélèvement, particulièrement pour l'acide sulfurique.

La figure (6-25) met aussi en lumière le rôle extrêmement important des pertes mais aussi de l'humidité relative. En effet, en l'absence de pertes de particules volatiles dans la ligne, un taux de conversion de 0.7 % est nécessaire au modèle pour reproduire les mesures. Ce taux se situe parfaitement dans la gamme données par MPI (0.4 à 1.5 %) mais n'est absolument pas révélateur des phénomènes se produisant pendant l'échantillonnage. Par ailleurs l'influence de l'humidité relative dans le tube est également importante, comme la figure (6-24) l'a déjà illustré. L'application de taux d'humidité relative constants (après la dilution) de 35 % (air ambiant) et 5 % (mesuré dans la ligne) nous a fourni deux cas limite, en l'absence d'informations précises sur la question (l'évolution de la vapeur d'eau dans la ligne, tout comme l'humidité de l'air de dilution n'ont pas été déterminés expérimentalement). Les variations de taux de conversion requis par le modèle pour ces deux humidités (de 6 % à 3.7 %) illustrent à nouveau l'importance de l'eau sur la croissance, que l'on oublie un peu en se focalisant sur l'acide sulfurique. Outre son rôle sur la croissance des particules volatiles, elle participe également à l'activation et la croissance éventuelle des suies, point qui sera traité plus loin.

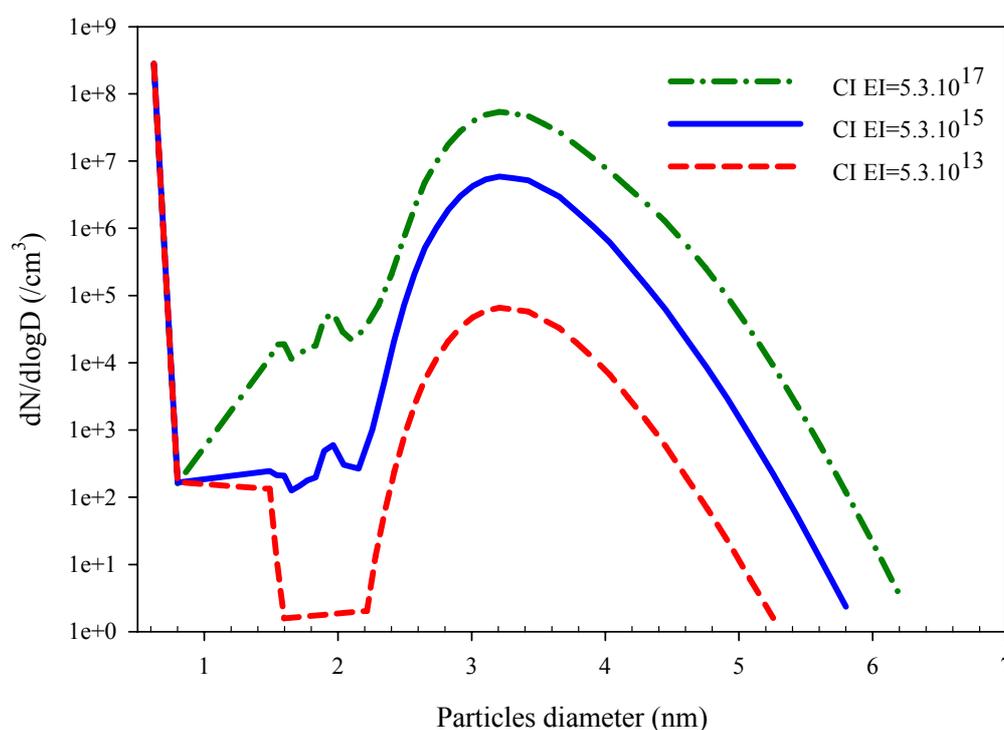


Figure (6-26) : Distribution en taille finale des particules volatiles pour un échantillon prélevé au point 5. Etude de l'influence de la concentration initiale des charges électriques.

La quantité d'ions présents à la sortie de la chambre de combustion a été extrapolée d'après les mesures effectuées dans l'étage "Haute Pression" du HES (Hot End Simulator). Ce paramètre est très important, et il en a été largement question au cours des chapitres précédents. Néanmoins, l'intérêt porté aux études de sensibilité concernant l'influence des charges électriques demeure grand, notamment en raison des difficultés de mesures rencontrées. En effet, les valeurs suggérées sont toujours soumises aux phénomènes de pertes

en ligne (interaction avec les parois) mais également à la recombinaison de charges opposées et à l'attachement (cf. Chapitre 2). Par conséquent les mesures en sortie de chambre de combustion ne sont évidemment pas absolues et en l'absence actuelle de calibration des systèmes de prélèvements, les études de sensibilité s'avèrent indispensables.

La figure (6-26) compare ainsi la distribution en taille des particules volatiles lorsque la quantité initiale d'ions varie. L'influence sur la taille finale des particules d'une réduction de l'indice d'émission de quatre ordres de grandeur est faible (environ 1 nanomètre). Toutefois, en considérant les faibles possibilités de croissance et la taille des particules (centrées sur 3 nm si l'on exclut les précurseurs de taille inférieure à 2 nm), cette variation finale représente quand même 30 % de la taille moyenne. Par ailleurs, le "mode ion" voit son amplitude varier de 3 ordres de grandeur au maximum. L'effet de la présence des ions est également bien illustré puisque la croissance des petites particules (favorisée par un coefficient d'accommodation égal à 1 cf. le Chapitre 4) est plus importante lorsque la concentration de charges est élevée (variation de plusieurs ordres de grandeur à 2 nm).

3.2.3. Facteur de croissance des suies

Lorsque les suies sont activées, par accumulation d'eau et d'acide sulfurique, leur croissance devient possible, principalement par condensation d'eau (*Wyslouzil et al., 1994*). Différentes simulations ont donc été réalisées, afin d'évaluer le facteur de croissance des suies en fonction du taux de conversion de soufre et de l'humidité relative. Par définition, le facteur de croissance est le rapport entre le diamètre moyen d'une particule considérée au temps t et sa taille moyenne initiale (considérée comme la taille moyenne atteinte après l'activation, quelques millisecondes après l'entrée de la particule dans le tube de prélèvement). La figure (6-27) illustre l'effet de l'humidité relative appliquée dans le tube de prélèvement sur la croissance des suies. Bien que le facteur de croissance demeure faible (inférieur à 1.1), il dépend nettement de la quantité de vapeur d'eau disponible qui se condense sur les suies. A la fin de la ligne (après environ 1 seconde de transport) les particules ont pu croître par condensation d'eau, d'acide sulfurique et par coagulation avec des particules volatiles formées pendant la dilution. La figure (6-28) permet de mettre en évidence le rôle de l'acide sulfurique. En travaillant avec un carburant contenant 1270 ppm de soufre, il est possible d'évaluer le rôle de l'acide initialement disponible en phase gazeuse en modifiant la valeur du taux de conversion. L'évolution de la croissance de particules de suie de 30 nm de diamètre, a été suivie dans la ligne, pour différents taux de conversion de soufre et pour une humidité relative constante, égale à 30 %. L'influence du soufre sur la croissance est indéniable. On peut néanmoins légitimement s'interroger sur le fait qu'une augmentation de matière condensable quelle qu'elle soit pourrait avoir les mêmes effets (on augmente en effet l'acide sulfurique d'un facteur trois selon les simulations, ce qui octroie au système un surplus de vapeur disponible pour la condensation). Toutefois il est évident qu'une augmentation de l'humidité relative ne provoque pas d'effets si importants.

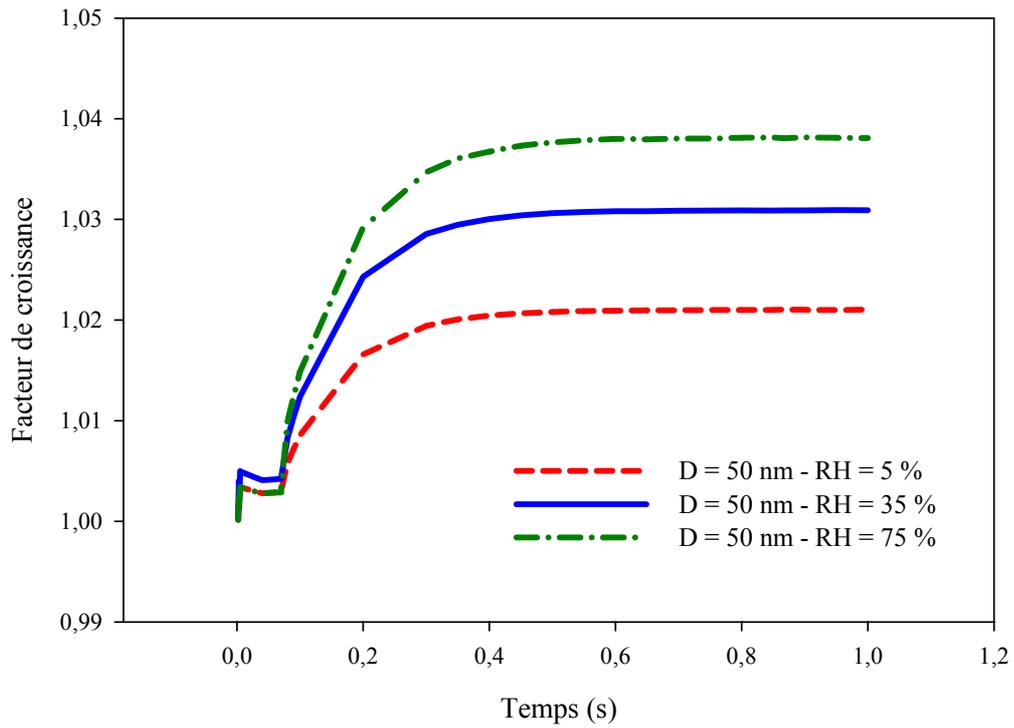


Figure (6-27) : Evolution du facteur de croissance de suies de diamètre moyen égal à 50 nm, dans la ligne de prélèvement. Le facteur de croissance varie en fonction de l'humidité relative de l'air injecté pendant la dilution.

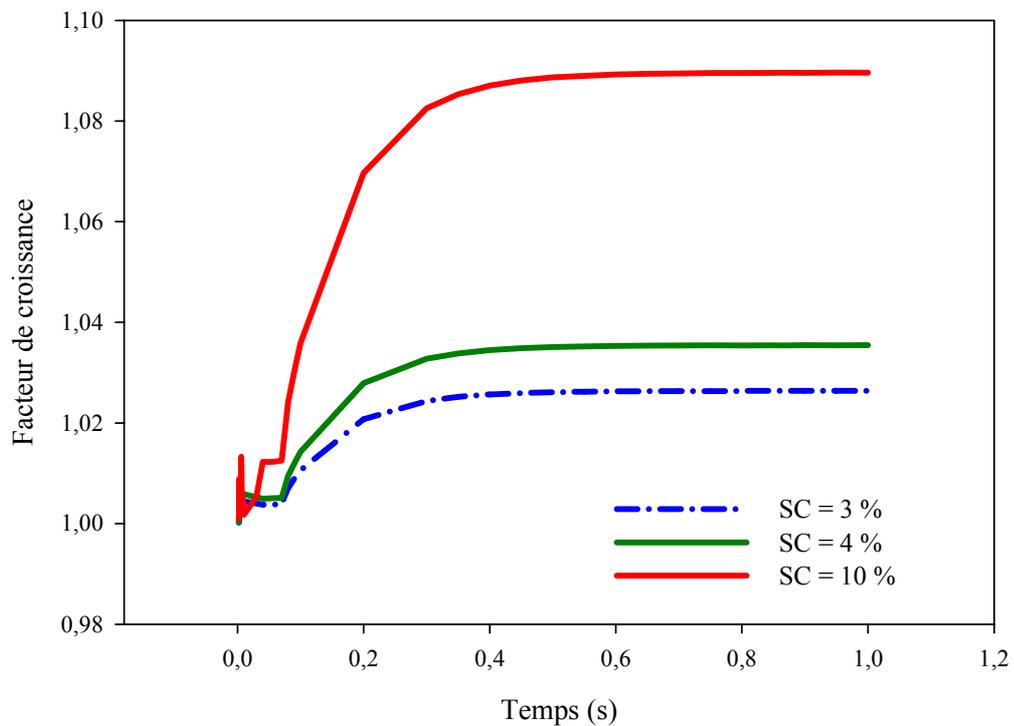


Figure (6-28) : Evolution du facteur de croissance des suies au cours de leur transit dans le tube d'échantillonnage, en fonction du taux de conversion du soufre. Humidité relative après dilution: environ 35 %. TESTPOINT 5.

Par conséquent les propriétés de l'acide sulfurique (qui favorise la condensation en abaissant la pression de vapeur saturante de l'eau) sont probablement bien à l'origine de l'accroissement des suies.

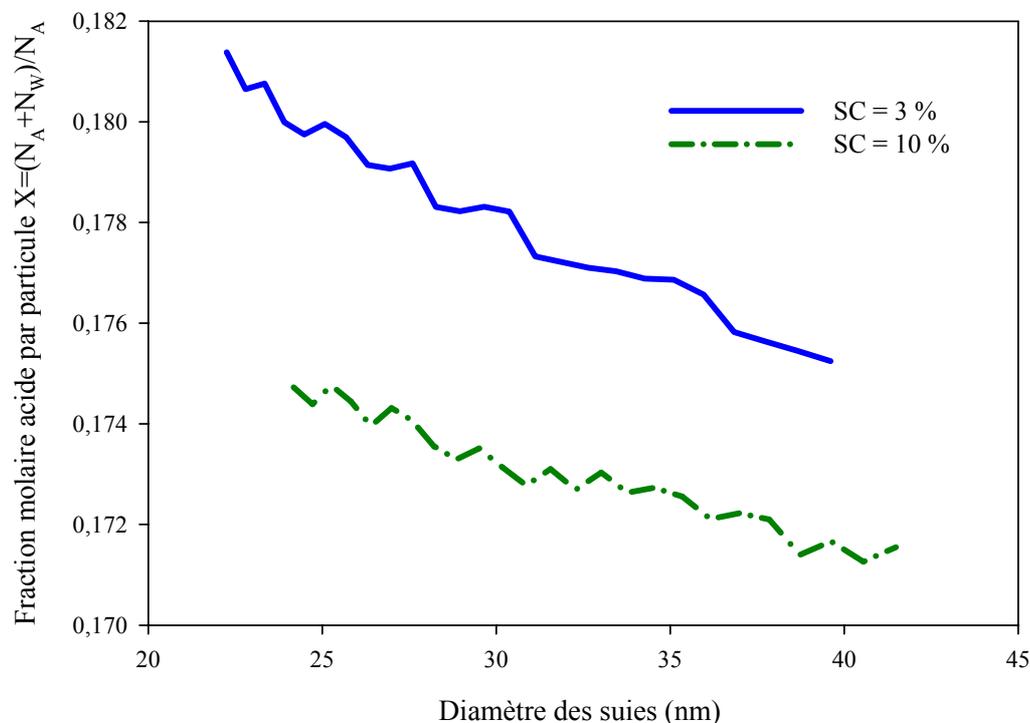


Figure (6-29) : Fraction molaire d'acide sulfurique sur des suies en fonction de leur taille

Le rôle du soufre sur la croissance des suies et en particulier sur l'adsorption d'eau est visible également sur la figure (6-29). La fraction molaire d'acide sulfurique présent sur les suies, exprimée en fonction de la taille de ces dernières diminue quand le taux de conversion augmente. Cela signifie qu'une grande quantité d'acide sulfurique dans le panache favorise l'apport d'eau, qui tend ainsi à diminuer l'acidité des suies.

Enfin, les mesures effectuées par *Gysel et al.* (2003) mettent en évidence que lorsque l'on applique à la sortie du tube de prélèvement une humidité relative de 95 %, les particules les plus petites grossissent plus en proportion que les grosses. Cet aspect a été également mis en évidence par le modèle mais dans une moindre mesure puisque jamais des taux de croissance aussi élevés que ceux mesurés (plus de 1.2) n'ont été trouvés. Toutefois, les résultats présentés ici ne correspondent pas exactement au système de mesure utilisé durant la campagne PartEmis. Il ne s'agit pas d'une modélisation précise mais d'une approche préliminaire. Dès le point de dilution, nous avons donc appliqué une humidité relative constante, de 95 %. Deux simulations ont été effectuées, chacune utilisant une distribution initiale de suies différente : la première centrée sur 30 nm et la deuxième sur 50 nm. Bien que la variation soit faible, le facteur de croissance atteint des valeurs de 1.08 pour les suies de 30 nm contre 1.06 pour celles de 50 nm (cf. la figure (6-30)).

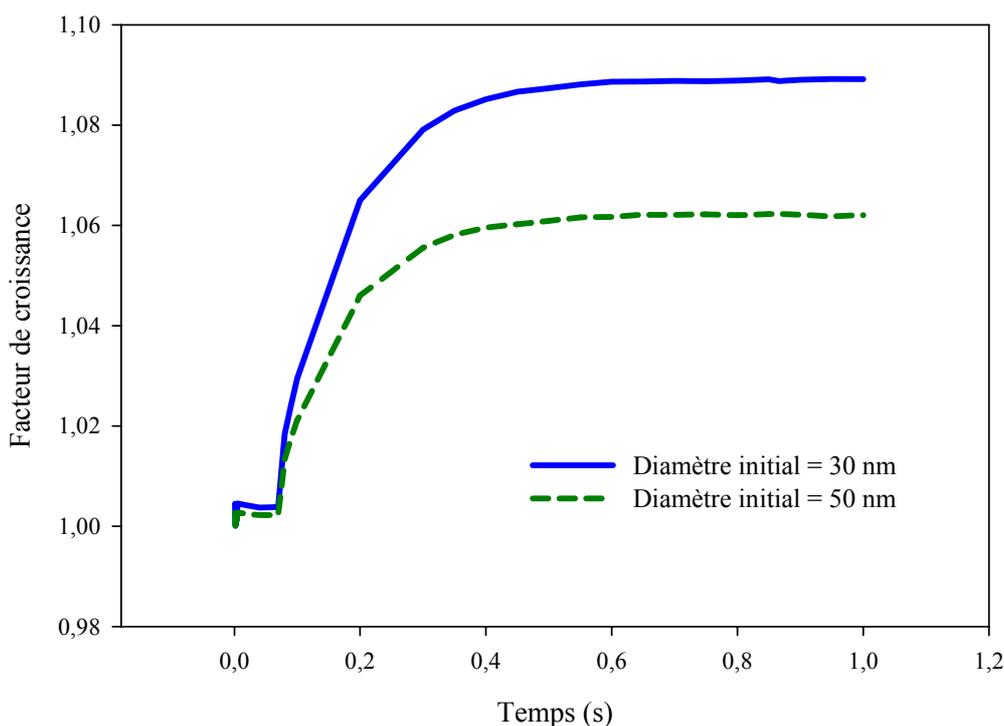


Figure (6-30) : Evolution du facteur de croissance des suies selon leur diamètre initial.

Cette tendance a été attribuée par Gysel et al. (2003) à l'effet d'une fraction volumique d'acide sulfurique plus importante dans le cas de petites particules, ce qui favorise la croissance par adsorption d'eau. Ceci se vérifie effectivement juste avant la dilution et peut expliquer les variations de facteurs de croissance observées.

4. Conclusion

La campagne de mesure PartEmis a permis de réaliser une étude systématique des espèces émises par une chambre de combustion, fonctionnant seule dans des conditions typiques. Les nombreux résultats expérimentaux recueillis nous ont permis d'y confronter les résultats obtenus grâce à la modélisation. Bien que la formation des particules n'obéisse pas aux mêmes règles que dans le cas d'un vol réel, les simulations nous ont donné l'opportunité d'étudier l'importance du soufre, via le taux de conversion ainsi que la croissance des suies. La spécificité du banc d'essai et de la ligne d'échantillonnage ont rendu difficiles les calculs. Leurs résultats sont par conséquent assez particuliers et relèvent autant de l'exercice de modélisation d'un système complexe que de l'étude spécifique de la formation des particules. Des développements de cette partie sont envisageables car bien que les campagnes de mesures soient terminées, de nombreux résultats expérimentaux sont encore en cours d'analyse. Ils devraient permettre d'étudier plus en détail le rôle des conditions d'opération du moteur, l'impact du HES ou encore l'influence bien sur de l'acide sulfurique, notamment sur la croissance des suies.

Bibliographie

Arnold F., Wohlfrom K.-H., Klemm M.W., Schneider J., Gollinger K., Schumann U., Busen R., 1998, "First gaseous ion composition measurements in the exhaust plume of a jet aircraft in flight: Implications for gaseous sulfuric acid, aerosols, and chemiions", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 25, pp. 2137-2140.

Arnold F., Kiendler A., Wiedemer V., Aberle S., Stilp T., 2000, "Chemiion concentration measurements in jet engine exhaust at the ground: Implications for ion chemistry and aerosol formation in the wake of a jet aircraft", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 27, pp. 1723-1726.

Arshadi M., Kebarle P., 1970, "Hydration of OH⁻ and O₂⁻ in the gas phase. Comparative solvation of OH⁻ by water and the hydrogen halides. Effect of acidity", *J. Phys. Chem.*, Vol. 74, p. 1483.

Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N., 1960, *Transport Phenomena*, Wiley international Edition.

Brockmann J.E., McMurry P.H., Liu B.Y.H., 1982, "On simultaneous coagulation and diffusional loss of free molecule aerosols in turbulent pipe flow", *Aeros. Sci. Tech.*, Vol. 1, pp. 163-178.

Castleman A.W. Jr, Keesee R.G., 1986, "Clusters: Bridging the gas and condensed phases", *Acc. Chem. Res.*, Vol. 19, pp. 413-419.

Eichkorn S., Wohlfrom K.-H., Arnold F., Busen R., 2002, "Massive positive and negative chemiions in the exhaust of an aircraft jet engine at ground level: mass distribution measurements and implications for aerosol formation", *Atmos. Environ.*, Vol. 36, pp. 1821-1825.

Frenzel A., Arnold F., 1994, "Sulfuric acid cluster ion formation by jet engines: Implications for sulfuric acid formation and nucleation", *DLR-Mitt. 94-06*, Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt, Köln, Allemagne, pp. 106-112.

Friedlander S.K., 1977, *Smoke, Dust, and Haze*, Eds. Wiley, New York.

Gysel M., Baltensperger U., Nyeki S., Weingartner E., Giebl H., Hittenberger R., Petzold A., Wilson C.W., 2003, "Properties of jet engine combustor particles during the PartEmis experiment. Part II: Hygroscopic properties at subsaturated conditions", non publié.

Hurley C.D., 1996, "Measurements of particulates from an engine combustor", *AEROTRACE proceedings, Impact of Aircraft Emissions upon the Atmosphere*, Paris, Vol. 1, p. 113.

Kiendler A., Arnold F., 2002a, "Unambiguous identification and measurement of sulphuric acid cluster chemiions in aircraft jet engine exhaust", *Atmos. Environ.*, Vol. 11, pp. 1757-1761.

Kiendler A., Arnold F., 2002b, "First composition measurements of positive chemiions in aircraft jet engine exhaust: Detection of numerous ion species containing organic compounds", *Atmos. Environ.*, Vol. 18, pp. 2979-2984.

Lau Y.K., Ikuta S., Kebarle P., 1982, "Thermodynamics and kinetics of the gas-phase reactions : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 104, pp. 1462-1469.

Okuyama K., Kousaka Y., Yoshida T., 1978, "Turbulent coagulation of aerosols in a pipe flow", *J. Aeros. Sci.*, Vol. 9, pp. 399-410.

- Saffman P.G., Turner J.S.**, 1956, "On collision of drops in turbulent clouds", *J. Fluid Mech.*, Vol. 1, pp. 16-30.
- Schumann U.** (Ed.), 1995, "The Impact of Nox Emissions from Aircraft Upon the Atmosphere at Flight Altitudes 8-15 km (AERONOX)". Final Report, contract EV5V-CT93-0310 (DG12 DTEE).
- Schumann U.** (Ed.), 1996, "Pollution from aircraft emissions in the north atlantic flight corridor (POLINAT)", Final Report.
- Schumann U.**, 2000, "Influence of propulsion efficiency on contrail formation", *Aerosp. Sci. Technol.*, Vol. 4, pp. 391-401.
- Schumann U., Arnold F., Busen R., Curtius J., Kärcher B., Kiendler A., Petzold, A., Schlager H., Schröder F., Wohlfrom K.-H.**, 2002, "Influence of fuel sulfur on the composition of aircraft exhaust plumes: The experiments SULFUR 1-7", *J. Geophys. Res.*, Vol. 107, 10.1029/2001JD000813.
- Sorokin A., Vancassel X., Mirabel P.**, 2003, "Emission of ions and charged soot particles by aircraft engines", accepté pour publication dans *Atmos. Chem. and Phys.*
- Tremmel H.G., Schumann U.**, 1999, "Model simulations of fuel sulfur conversion efficiencies in an aircraft engine: Dependence on reaction rate constants and initial species mixing ratios", *Aerosp. Sci. Technol.*, Vol. 3, pp. 417-430.
- Toon O.B., Miake-Lye R.C.**, 1998, "Subsonic Aircraft: Contrail and Cloud Effects Special Study (SUCCESS)", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 25, pp. 1109-1112.
- Wyslouzil B.E., Carleton K.L., Sonnenfroh D.M., Rawlins W.T., Arnold S.**, 1994, "Observation of hydration of single, modified carbon aerosols", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 21, pp. 2107-2110.
- Yu F., Turco R.P.**, 1997, "The role of ions in the formation and evolution of particles in aircraft plumes", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 24, pp. 1927-1930.

Conclusion

Les activités commerciales aériennes ne se sont développées que dans les cinquante dernières années. Moins d'une vie d'homme... Pourtant elles ont pris une telle ampleur que négliger leurs impacts éventuels ne relèverait à présent en rien de l'objectivité. Mais les progrès de l'aviation, qui posent aujourd'hui des problèmes en terme d'altitude de vol, d'émissions, se sont accompagnés de l'explosion de l'informatique, et de ses applications. La modélisation est en effet actuellement une alliée quasi incontournable du scientifique, aussi bien pour l'archéologue que le chimiste.

Au service des études microphysiques, la modélisation du panache a été étudiée dans les détails au cours de cette thèse. Nous disposons donc aujourd'hui d'un modèle dont les multiples facettes et possibilités ont été testées. L'étude de ses performances, de ses limites et de ses défauts devrait permettre de faciliter son évaluation afin évidemment de l'optimiser encore davantage. La gestion des modules, les performances en terme de vitesse et de consommation de mémoire ont fait l'objet d'une attention particulière. De plus, une réelle volonté de mettre à la disposition de l'équipe un outil relativement simple d'utilisation, transparent, a motivé une révision quasi-complète du modèle, au niveau informatique comme mathématique. Enfin, l'étude de la formation de la traînée a engendré l'intégration complète des particules volatiles chargées dans un modèle global (particules volatiles et traînée) qui en était à l'origine dépourvu. Les comparaisons avec d'autres simulations proches (*Yu, 1998*) ont ainsi été rendues possibles.

Les nombreuses simulations effectuées nous ont permis de conclure sur quelques points extrêmement importants, relevant autant de la physico-chimie que du calcul numérique. Les résultats des modèles développés laissent entrevoir des comportements intéressants vis à vis des observations. En particulier, le rôle du soufre, décrit comme un élément majeur de la nucléation, s'avère être assez bien mis en évidence par nos calculs. En particulier, les modèles cinétiques de clusterisation soulignent la présence massive d'ions de type $\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ également mesurés dans le champ proche du réacteur. En revanche la formation des particules et surtout leur croissance affectée par l'acide sulfurique est plus difficile à reproduire, en particulier lorsque des taux de soufre peu élevés sont utilisés (par exemple 20 ppm). La modélisation permet dans ce cas de mettre en évidence l'absence d'un maillon sans doute important, suggéré précédemment comme étant l'adsorption de composés organiques à faible volatilité. A l'heure actuelle, cette question reste suspendue aux progrès expérimentaux, indispensables à la détermination de la nature des principaux composés organiques présents dans les panaches et de leurs caractéristiques. Ainsi, les travaux effectués il y a quelques années par *Yu et al.* (1999) demeurent l'unique référence.

D'autres paramètres, moins souvent discutés que le soufre présent dans le carburant ont reçu une attention particulière. Il s'agit notamment de l'impact des émissions primaires (suies) sur les particules volatiles, de l'effet de la dilution du panache dans l'air ambiant, des techniques de discrétisation.... Ces études de sensibilité sont à mon sens extrêmement importante, car les résultats d'un modèle sont rarement le reflet parfait de la réalité. Par conséquent, un modèle doit être apprécié à sa juste valeur, suivant les approximations effectuées, les cas d'études choisis, les données d'entrée sur lesquelles la communication devrait être limpide. En outre les études de sensibilité nous ont permis de nous pencher sur certains aspects parfois négligés, comme l'importance de la discrétisation des aérosols. Il a ainsi été mis en évidence que l'effet de la technique de discrétisation de type "size-bin" nécessite l'utilisation de paramètres adaptés. Les prochaines étapes de développement dans cette voie pourraient porter sur la qualité de la résolution de l'équation de coagulation, en particulier, sur la possibilité éventuelle d'effectuer une résolution numérique complète pour tous les types de particules simultanément.

Concernant les aspects un peu plus physiques ou chimiques, il convient bien évidemment d'aborder le cas du coefficient d'accommodation massique. Une fois encore, il s'agit d'un paramètre très important, tout comme les ions, pour pouvoir simuler la croissance des particules. Les incertitudes planant sur les valeurs ou les plages suggérées conduisent à des variations finales importantes, mises en évidence notamment lors de l'étude des particules volatiles dans le panache de l'ATTAS mais également dans le cas de la modélisation appliquée à la campagne PartEmis.

Outre l'inclusion future de composés organiques dans le modèle, des améliorations paraissent indispensables pour décrire notamment la formation de la traînée. En effet, les calculs n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de particules volatiles gelées, bien qu'elles soient probablement présentes dans le panache. La révision des calculs permettant de déterminer le rayon du germe critique pourraient apporter un éclairage sur la question. Par ailleurs, les mesures, comme nos calculs effectués sur une trajectoire axiale indiquent des différences notables entre les tailles de particules au centre du panache ou sur les bords. Il serait donc intéressant de pouvoir étudier le comportement des particules suivant une trajectoire réelle. Le couplage entre dynamique et microphysique est actuellement à l'étude par l'ONERA mais les phénomènes de croissance notamment sont limitées aux suies pour éviter une complexification du modèle peut être prématurée. Cette étape représente une avancée supplémentaire afin de modéliser le panache d'une manière plus précise.

Bibliographie

Yu F., 1998, "A study of the formation and evolution of aerosols and contrails in aircraft wakes: Development, validation and application of an advanced particle microphysics (APM) model". Ph.D. thesis, Univ. of Calif., Los Angeles.

Yu F., Turco R.P., Kärcher B., 1999, "The possible role of organics in the formation and evolution of ultrafine aircraft particles", *J. Geophys. Res.*, Vol. 104, pp. 4079-4087.

Annexe 1 : Grandeurs thermodynamiques du mélange eau-acide sulfurique

▪ Pression de vapeur saturante de l'acide sulfurique

La pression d'équilibre de l'acide sulfurique gazeux au dessus d'une surface plane d'acide pur a été déterminée d'après *Ayers et al.* (1980). Elle s'exprime en fonction de la température de la manière suivante:

$$\ln(P_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0) = -\frac{10156}{T} + 16.259$$

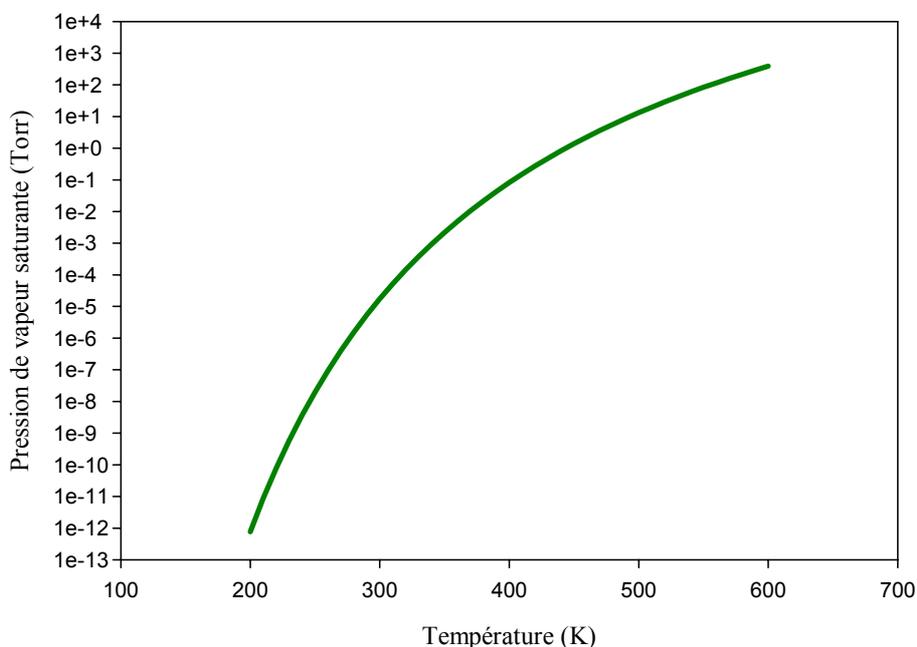


Figure (A-1) : Pression d'équilibre de l'acide sulfurique en phase gazeuse au dessus d'une surface plane d'acide pur en fonction de la température

▪ Pression d'équilibre de l'eau

La pression d'équilibre de l'eau a été calculée d'après les travaux de *Tabata* (1973) et s'exprime sous la forme :

$$\ln(P_{\text{H}_2\text{O}}^0) = 8.42926609 - \frac{182.17843}{T} - \frac{71208.271}{T^2}$$

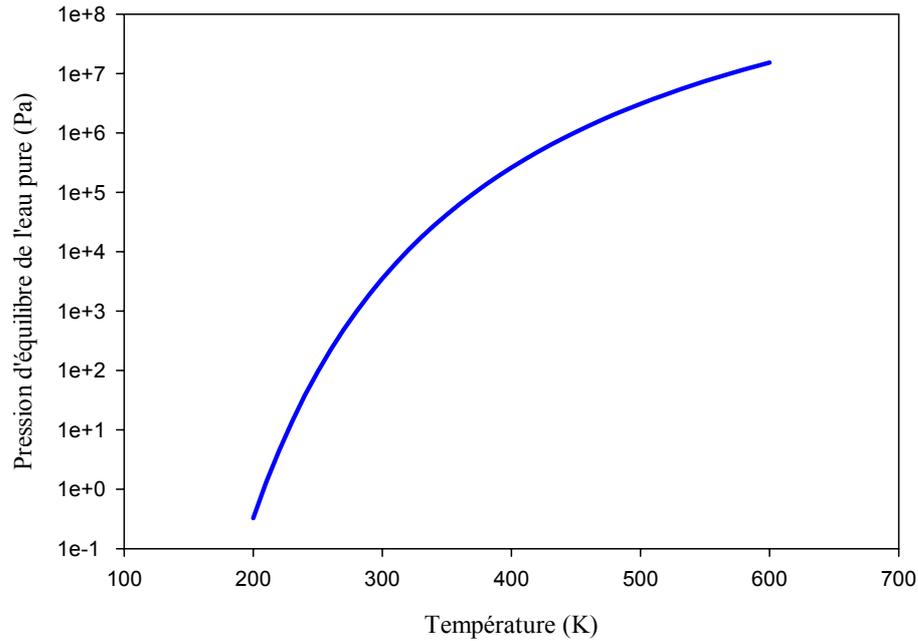


Figure (A-2) : Pression d'équilibre de l'eau en phase gazeuse au dessus d'une surface plane d'eau pure en fonction de la température.

▪ Potentiels chimiques en phase gazeuse

Le potentiel chimique d'une espèce i en phase gazeuse a été calculé d'après la formule suivante :

$$\mu_g^i = kT \ln\left(\frac{P_i}{P_i^0}\right)$$

▪ Potentiels chimiques en phase liquide

En phase liquide, le potentiel chimique de l'eau en présence d'acide sulfurique s'écrit

$$\mu_l^{\text{H}_2\text{O}} = kT \ln(a_{\text{H}_2\text{O}})$$

avec $a_{\text{H}_2\text{O}}$ l'activité de l'eau. Elle est donnée en fonction de x (fraction molaire d'acide sulfurique en solution) d'après l'équation de Van Laar (*Taleb et al., 1996*)

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = (1 - x) \times 10^{(\alpha)}$$

avec

$$\alpha = \frac{\frac{1}{T} C_1 x^2}{(x + C_2(1 - x))^2}$$

et

$$C_1 = 2.989 \times 10^3 - \frac{2.147 \times 10^6}{T} + \frac{233 \times 10^6}{T^2}$$

$$C_2 = 0.527$$

On peut définir le potentiel chimique de l'acide sulfurique en solution sous une forme identique. On obtient en effet

$$\mu_1^{\text{H}_2\text{O}} = kT \ln(a_{\text{H}_2\text{SO}_4})$$

où l'activité de l'acide sulfurique s'écrit

$$a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = x \times 10^{(\beta)}$$

avec

$$\beta = \frac{\frac{1}{T} \frac{C_1}{C_2} (1-x)^2}{((1-x) + C_2 x)^2}$$

▪ Tension superficielle du mélange eau-acide sulfurique

Elle a été calculée d'après les récents travaux de *Martin et al.* (2000). Mesurée puis paramétrée à deux températures différentes (253 K et 293 K), elle est déterminée à toute température par interpolation ou extrapolation.

$$\gamma(x) = \frac{\sum_{i=0}^5 \gamma_i x^i}{(\gamma_0 + \gamma_1 x)}$$

où γ_i désigne des coefficients donnés par *Martin et al.*(2000)

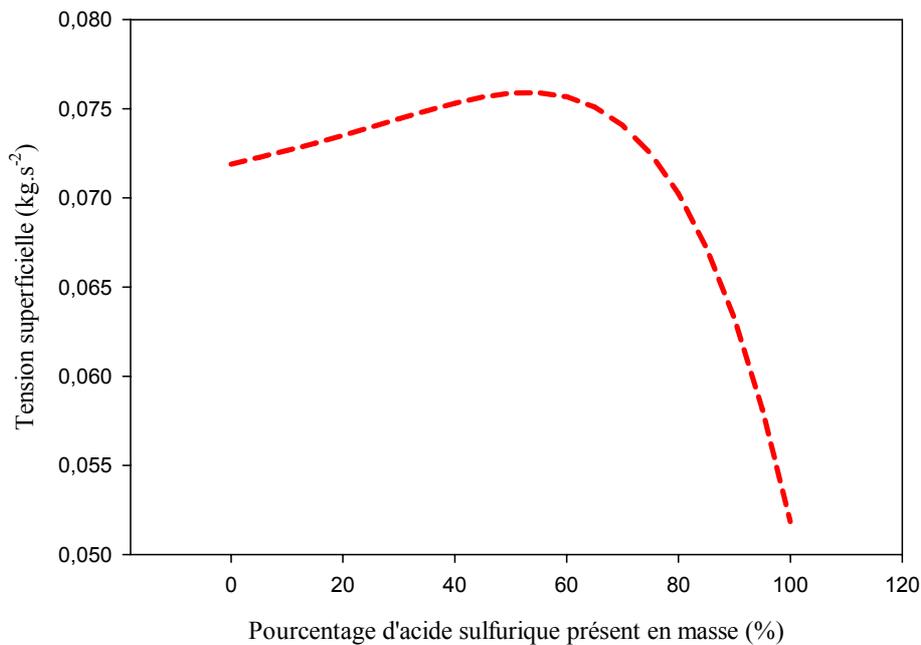


Figure (A-3) : Variation de la tension superficielle d'un mélange eau-acide sulfurique en fonction de la quantité d'acide présente en masse ($T=298\text{ K}$).

▪ Chaleur latente de fusion de la glace

La chaleur latente de fusion de la glace peut être exprimée en ajustant des résultats expérimentaux (*Pruppacher et Klett, 1978*). Il vient

$$L_{m,0} = 79.7 + 0.485 \times T - 2.5 \cdot 10^{-3} \times T^2$$

où la température T est donnée en Kelvin et la chaleur latente est en calories par gramme.

▪ Masse volumique de la glace

Elle est exprimée d'après *Tabazadeh et al. (2000)* par exemple et se met sous la forme suivante :

$$\rho_{\text{glace}}(T) = 0.916 - 8.75 \cdot 10^{-5}(T - 273.15) - 1.667 \cdot 10^{-7}(T - 273.15)^2$$

▪ Tension superficielle de la glace

La tension superficielle de l'interface entre la glace et l'air a été choisie d'après *Pruppacher et Klett (1978)* et sa valeur est environ égale à 105 dyn/cm

▪ Coefficient de diffusion de vapeur d'eau dans l'air

Ce coefficient a été déterminé d'après *Hall et Pruppacher (1977)*. Il s'écrit

$$D_V^{\text{H}_2\text{O}} = 2.11 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.94} \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad \text{pour } T \in [-40^\circ\text{C}, 40^\circ\text{C}]$$

en m^2/s avec $T_0=273.15$ K et $P_0=101325$ Pa.

Bibliographie

Ayers G.P., Gillet R.W., Gras J.L., 1980, "On the vapour pressure of sulphuric acid", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 7, pp. 433-436.

Hall W.D., Pruppacher H.R., 1977, *J. Atmos. Sci.*, Vol. 33, p. 1995.

Martin E., George C., Mirabel P., 2000, "Densities and surface tensions of H₂SO₄/HNO₃/H₂O solutions", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 27, pp. 197-200.

Pruppacher H.R., Klett J.D., 1978, *Microphysics of Clouds and Precipitation*, Ed. Reidel.

Tabata S., 1973, "A simple but accurate formula for the saturation vapour pressure over liquid water", *J. Appl. Meteor.*, Vol. 12, p. 1410.

Tabazadeh A., Martin S.T., Lin J.-S., 2000, "The effect of particle size and nitric acid uptake on the homogeneous freezing of aqueous sulphuric acid particles", *Geophys. Res. Let.*, Vol. 27, pp. 1111-1114.

Taleb D.E., Ponche J.-L., Mirabel P., "Vapor pressures in the ternary system water- nitric acid-sulfuric acid: A re-examination", *J. Geophys. Res.*, Vol. 101, pp. 25967-25978.

Annexe 2 : Structure du modèle de formation de particules

La structure globale modulaire

L'objectif de cette partie est d'illustrer de la manière la plus concrète possible, la façon dont le modèle est bâti, en particulier du point de vue informatique. L'attention est donc portée sur la structure du programme. Celui-ci, écrit en langage C, se divise en plusieurs parties distinctes :

- l'entrée, servant à fournir au modèle
 - les paramètres de simulation (température, humidité relative, ...)
 - les informations concernant la dilution du panache lorsque celle-ci ne peut être comme dans le cas de l'ATTAS, calculée simplement. Le modèle hydrodynamique BOAT (*Dash et Pergament, 1978*), résolvant les équations de Navier-Stokes de l'écoulement du jet peut pourvoir à ce besoin (source ONERA).
 - les indications de sortie (temps d'affichage etc.)
- le programme principal, dont le rôle est essentiellement d'organiser et d'exécuter les calculs
- les annexes, dont chacune assure une partie des calculs intermédiaires, à savoir principalement :
 - la coagulation
 - le calcul de données thermodynamiques de base (tension superficielle, pression de vapeur saturante, ...)
 - les calculs de microphysique (condensation, évaporation, nucléation hétérogène, ...)
- la sortie des résultats, à savoir :
 - la distribution en taille des particules (cf. équation (3-40))
 - la concentration des différentes particules recensées figure (3-1)
 - les paramètres thermodynamiques caractéristiques (température, rapport de saturation, ...)
 - la taille moyenne des particules définie par l'équation (3-38)

La structure reprenant les différentes parties est présentée figure (A-4).

L'organisation du chaînage des bins

Le paragraphe (2.1) et en particulier la figure (3-4) du chapitre 3 illustrent la manière dont les particules sont réparties, en fonction du nombre de molécules d'acide sulfurique qu'elles contiennent. Des cellules (ou bins), qui sont en fait des structures (en terme de programmation), accueillent donc toutes les informations concernant le type de particules qu'elles représentent :

- le nombre de molécules d'acide sulfurique contenues dans chaque particule
- la concentration des particules de la cellule considérée
- le nombre de molécules d'eau contenues par chaque particule
- le rayon de la particule et le temps de simulation
- la localisation de la cellule suivante

Tous les bins sont reliés entre eux et constituent un arbre binaire défini par une tête, le premier bin et une queue, le dernier maillon de la chaîne.

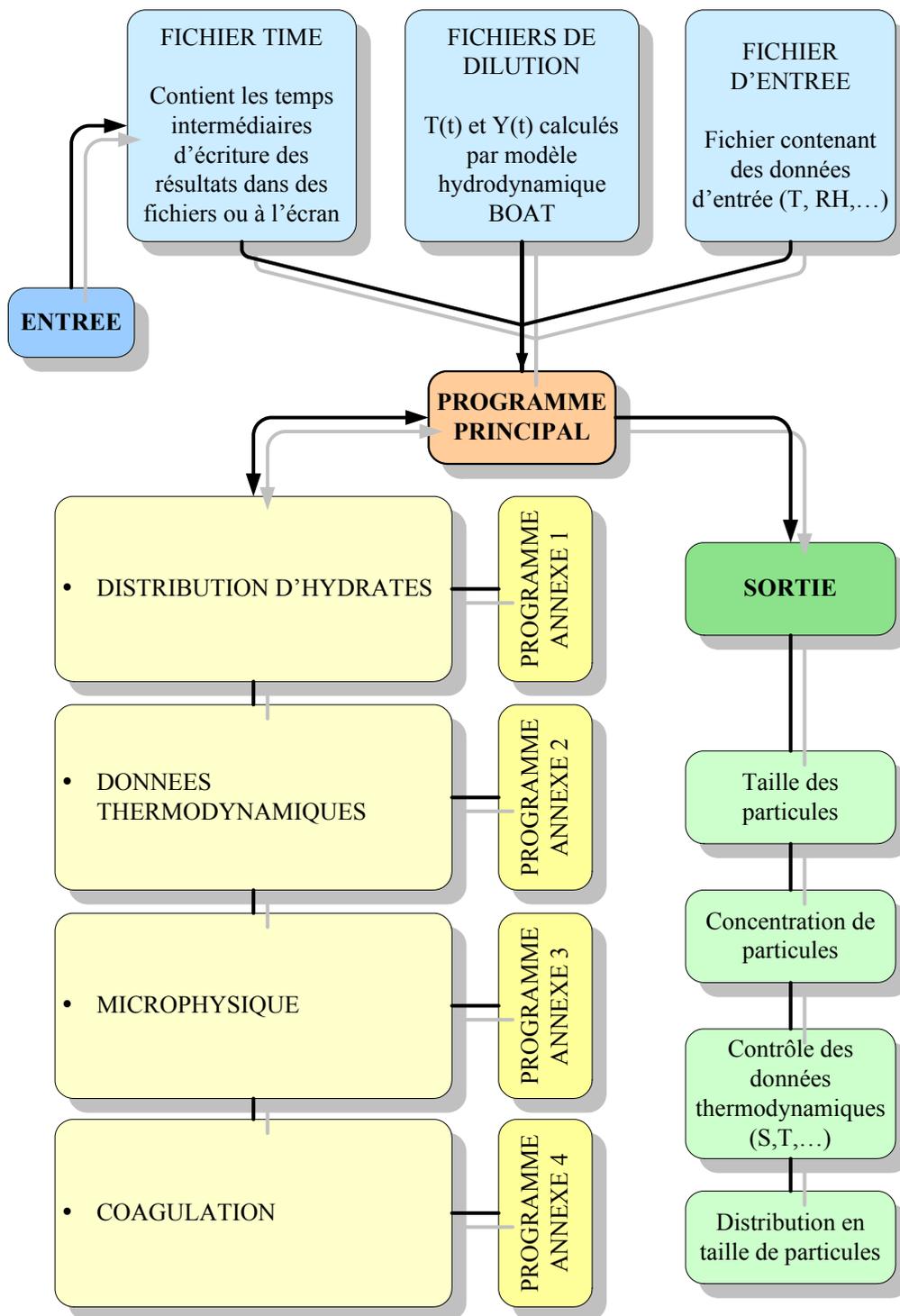


Figure (A-4) : Schéma de principe du modèle et en particulier des connexions entre les éléments de base.

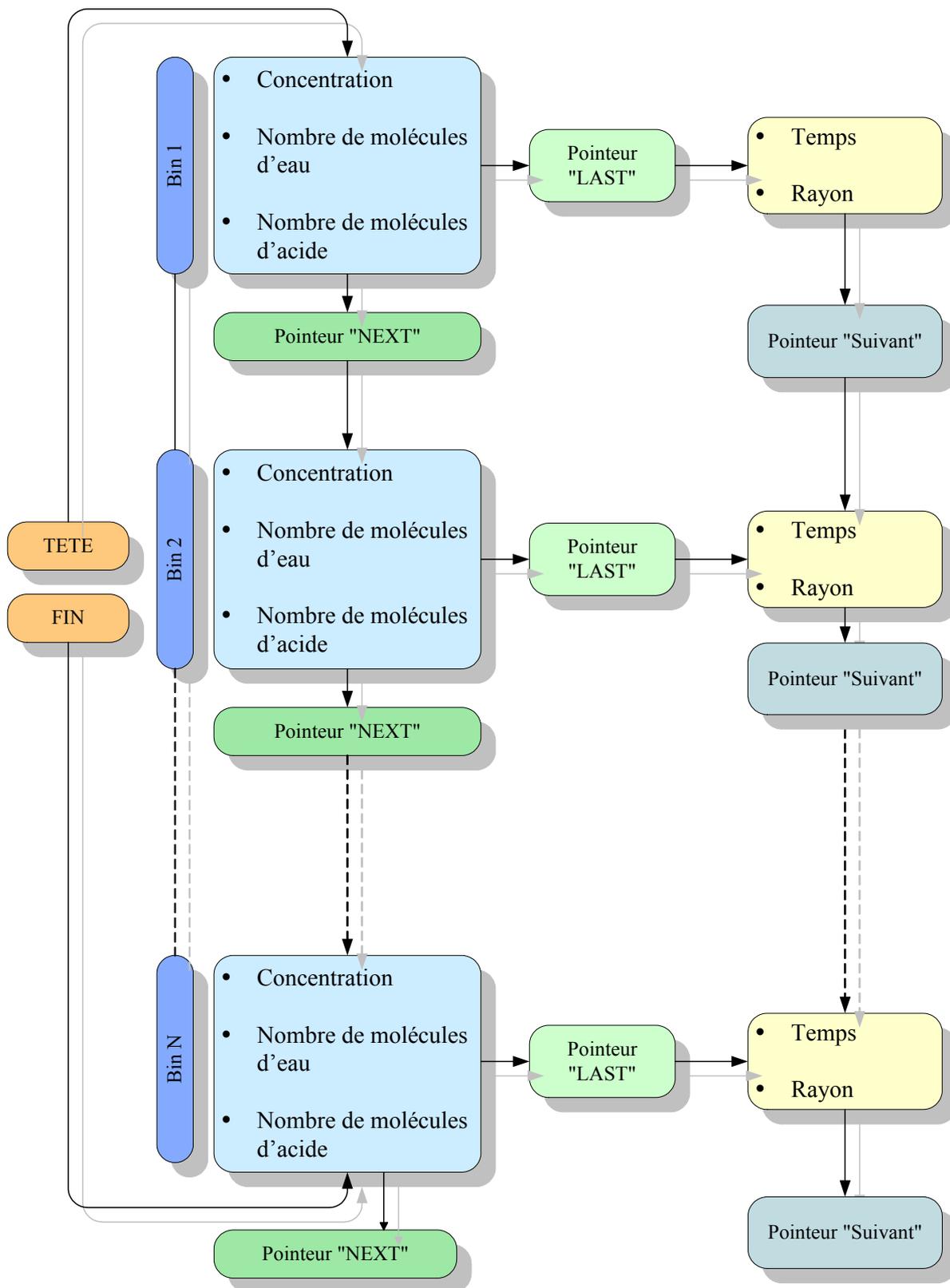


Figure (A-5) : Schéma illustrant la manière dont les bins et le stockage des informations concernant les particules sont organisés.

Bibliographie

Dash S.M., Pergament H.S., "A computational model for the prediction of jet entrainment in the vicinity of nozzle boat tails", NASA n° 3075.

Annexe 3 : Etude des précurseurs de particules : données cinétiques et thermodynamiques

Le modèle de clusterisation détaillé au chapitre 6 a nécessité l'emploi de données thermodynamiques (constantes d'équilibre des réactions) et cinétiques (constantes de réaction). Le but de cette annexe est de récapituler les différentes réactions prises en compte ainsi que de leur associer les références bibliographiques dont elles sont issues.

NO ₃ ⁻	Sources cinétiques	k _f (cm ³ /s ou cm ⁶ /s)	k _b	Sources thermo.
NO ₃ ⁻ + H ₂ O + M = NO ₃ ⁻ (H ₂ O) + M	Réf.1	1.6.10 ⁻²⁸	k _f /4.4.10 ⁻¹⁵	Réf.5
NO ₃ ⁻ (H ₂ O) + H ₂ O + M = NO ₃ ⁻ (H ₂ O) ₂ + M	Réf.1	1.6.10 ⁻²⁸	1.6.10 ⁻²⁸ /1.96.10 ⁻¹⁶	Réf.5
NO ₃ ⁻ + HNO ₃ + M = NO ₃ ⁻ (HNO ₃) + M	Réf.1	9.10 ⁻²⁵	160/T.exp(-13130/T)	Réf.5
NO ₃ ⁻ (HNO ₃) + HNO ₃ + M = NO ₃ ⁻ (HNO ₃) ₂ + M	Réf.1	1.10 ⁻²⁶	5.3/T.exp(-9240/T)	
NO ₃ ⁻ (H ₂ O) + HNO ₃ = NO ₃ ⁻ (HNO ₃) + H ₂ O	Réf.1	3.10 ⁻⁹	5.10 ⁻⁵	
NO ₃ ⁻ (H ₂ O) ₂ + HNO ₃ = NO ₃ ⁻ (H ₂ O)(HNO ₃) + H ₂ O	Réf.1	1.10 ⁻⁹	5.10 ⁻⁵	
NO ₃ ⁻ (HNO ₃) + H ₂ O + M = NO ₃ ⁻ (H ₂ O)(HNO ₃) + M	Réf.1	3.10 ⁻²⁸	6.10 ⁻¹⁵	
NO ₃ ⁻ (H ₂ O)(HNO ₃) + HNO ₃ = NO ₃ ⁻ (HNO ₃) ₂ + H ₂ O	Réf.1	1.10 ⁻⁹	5.10 ⁻⁵	

NO ⁺	Sources cinétiques	k _f (cm ³ /s ou cm ⁶ /s)	k _b	Sources thermo.
NO ⁺ + H ₂ O + M = NO ⁺ (H ₂ O) + M	Mätzing H., 1989 (Réf. 6)	1.5.10 ⁻²⁸ (300/T)		French et al. , 1973 (Ref. 7)
NO ⁺ (H ₂ O) + H ₂ O + M = NO ⁺ (H ₂ O) ₂ + M	Réf. 6	1.1.10 ⁻²⁷ (300/T)		Réf. 7
NO ⁺ (H ₂ O) ₂ + H ₂ O + M = NO ⁺ (H ₂ O) ₃ + M	Réf. 6	2.10 ⁻²⁷ (300/T)		Réf. 7
NO ⁺ (H ₂ O) ₃ + H ₂ O = H ₃ O ⁺ (H ₂ O) ₂ + HNO ₂	Réf. 6	2.10 ⁻⁶ (3000/T)	1.1.10 ⁻⁸ (300/T) ^{2.6}	Réf. 7

HSO_4^-	Sources cinétiques	k_f (cm^3/s ou cm^6/s)	k_b	Sources thermo.
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{HNO}_3$	<i>Brasseur et Chatel</i> , 1983 Réf.1	$2.6 \cdot 10^{-9}$		
$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M} = \text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4) + \text{M}$	Réf.1	$3 \cdot 10^{-26}$	$1 \cdot 10^{-21}$	
$\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4) + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M} = \text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_2 + \text{M}$	Réf.1	$1 \cdot 10^{-26}$	$3 \cdot 10^{-20}$	
$\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M} = \text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_3 + \text{M}$	Réf.1	$1 \cdot 10^{-26}$	$7 \cdot 10^{-21}$	
$\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4) + \text{H}_2\text{O} + \text{M} = \text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O}) + \text{M}$	Réf.1	$3 \cdot 10^{-28}$	$6 \cdot 10^{-15}$	
$\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$	Réf.1	$1 \cdot 10^{-9}$		
$\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3) + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3) + \text{HNO}_3$	Réf.1	$2.3 \cdot 10^{-9}$		
$\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3) + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4) + \text{HNO}_3$	Réf.1	$5 \cdot 10^{-10}$		
$\text{HSO}_4^- + \text{HNO}_3 + \text{M} = \text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3) + \text{M}$	Réf.1	$2 \cdot 10^{-26}$	$1 \cdot 10^{-21}$	
$\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)_2 + \text{HNO}_3$	Réf.1	$1.1 \cdot 10^{-9}$		

HSO_4^- (suite)	Sources cinétiques	k_f (cm^3/s ou cm^6/s)	k_b	Sources thermo.
$\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3) + \text{HNO}_3 + \text{M} = \text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)_2 + \text{M}$	Réf.1	1.10^{-26}	5.10^{-18}	
$\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3) + \text{H}_2\text{O} + \text{M} = \text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{O})(\text{HNO}_3) + \text{M}$	Réf.1	3.10^{-28}	6.10^{-15}	
$\text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)(\text{HNO}_3) + \text{HNO}_3$	Réf.1	5.10^{-10}		
$\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{O})(\text{HNO}_3) + \text{HNO}_3 = \text{HSO}_4^-(\text{HNO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	Réf.1	1.10^{-9}	$2.5.10^{-15}$	
$\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4) + \text{HNO}_3 + \text{M} = \text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)(\text{HNO}_3) + \text{M}$	Réf.1	1.10^{-26}	$1.5.10^{-17}$	
$\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)(\text{HNO}_3) + \text{H}_2\text{O} + \text{M} = \text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{HNO}_3) + \text{M}$	Réf.1	3.10^{-28}	3.10^{-15}	
$\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)(\text{HNO}_3) + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)_2 + \text{HNO}_3$	Réf.1	5.10^{-9}		
$\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O}) + \text{HNO}_3 = \text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)(\text{HNO}_3) + \text{H}_2\text{O}$	Réf.1	1.10^{-9}	$2.5.10^{-15}$	
$\text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{O})(\text{HNO}_3) + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HSO}_4^-(\text{H}_2\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O}) + \text{HNO}_3$	Extrapolé Réf.1	1.10^{-9}		

H_3O^+	Sources cinétiques	Wf (cm ³ /s ou cm ⁶ /s)	Wb	Sources thermo.
$H_3O^+ + H_2O + M = H_3O^+(H_2O) + M$	Réf. 1	$2.5 \cdot 10^{-17}/T^4$	$3.77 \cdot 10^{-17}/T^5 \cdot \exp(-15910/T)$	
$H_3O^+(H_2O) + H_2O + M = H_3O^+(H_2O)_2 + M$	Réf.1	$2.8 \cdot 10^{-8.1}/T^{7.5}$	$1.14 \cdot 10^{18.9}/T^{8.5} \cdot \exp(-9819/T)$	
$H_3O^+(H_2O)_2 + H_2O + M = H_3O^+(H_2O)_3 + M$	Réf.1	$2.9 \cdot 10^{-7}/T^{8.1}$	$3.44 \cdot 10^{21}/T^{9.1} \cdot \exp(-9013/T)$	
$H_3O^+(H_2O)_3 + H_2O + M = H_3O^+(H_2O)_4 + M$	Réf.1	$1.91 \cdot 10^{-7.1}/T^{14}$	$1.51 \cdot 10^{34}/T^{15} \cdot \exp(-6394/T)$	
$H_3O^+(H_2O)_4 + H_2O + M = H_3O^+(H_2O)_5 + M$	<i>Brasseur et Solomon, Réf.3</i>	$3.2 \cdot 10^9/T^{15.3}$		<i>Keese et Castelman, 1986 (Réf.5)</i>
$H_3O^+(H_2O)_5 + H_2O + M = H_3O^+(H_2O)_6 + M$	Réf.3	$3.2 \cdot 10^9/T^{15.3}$		Réf.5
$H_3O^+(H_2O)_6 + H_2O + M = H_3O^+(H_2O)_7 + M$	Réf.3	$3.2 \cdot 10^9/T^{15.3}$		Réf.5
$H_3O^+(H_2O)_7 + H_2O + M = H_3O^+(H_2O)_8 + M$	Réf.1 et Réf.3 extrapolées	$3.2 \cdot 10^9/T^{15.3}$		<i>Shi et al., 1993 (Réf. 4)</i>
$H_3O^+(H_2O)_8 + H_2O + M = H_3O^+(H_2O)_9 + M$	idem	$3.2 \cdot 10^9/T^{15.3}$		Réf.4
$H_3O^+(H_2O)_9 + H_2O + M = H_3O^+(H_2O)_{10} + M$	idem	$3.2 \cdot 10^9/T^{15.3}$		Réf.4

Composés organiques	Sources cinétiques	k_f (cm ³ /s ou cm ⁶ /s)	k_b	Sources thermo.
$H_3O^+ + CH_2O = CH_3O^+ + H_2O$	<i>Midey et al.</i> , (Réf.2)	$3.3 \cdot 10^{-9} (294/T)^{0.5}$		Réf.5
$CH_3O^+ + CH_2O + M = CH_3O^+(CH_2O) + M$	Réf.3	$1.66 \cdot 10^{-17} \cdot T^{-4}$		Réf.4
$H_3O^+(H_2O) + CH_2O = H_3O^+(CH_2O) + H_2O$	Réf.2	$2.3 \cdot 10^{-9} \cdot (294/T)^{0.5}$		Réf.4
$H_3O^+(CH_2O) + CH_2O + M = H_3O^+(CH_2O)_2 + M$	Extrapolé de Réf.3	$1.59 \cdot 10^{-8} \cdot T^{-7.5}$		Réf.4
$H_3O^+(CH_2O)_2 + CH_2O + M = H_3O^+(CH_2O)_3 + M$	Réf.3	$1.98 \cdot 10^{-7} \cdot T^{-8.1}$		Réf.3
$CH_3O^+ + H_2O + M = CH_3O^+(H_2O) + M$	Réf.1 extrapolée	$2.8 \cdot 10^{-8.1} \cdot T^{-7.5}$	$1.14 \cdot 10^{18.9} \cdot T^{-8.5} \cdot \exp(-9819/T)$	Réf.5
$CH_3O^+(H_2O) + H_2O + M = CH_3O^+(H_2O)_2 + M$	Réf.1 extrapolée	$2.9 \cdot 10^7 \cdot T^{-14}$	$3.44 \cdot 10^{21} \cdot T^{-9.1} \cdot \exp(-9013/T)$	Réf.5
$CH_3O^+(H_2O)_2 + H_2O + M = CH_3O^+(H_2O)_3 + M$	Réf.1 et Réf.3	$1.52 \cdot 10^7 \cdot T^{-14}$	$1.51 \cdot 10^{34} \cdot T^{-15} \cdot \exp(-6394/T)$	Réf.5
$CH_3O^+(H_2O)_3 + H_2O + M = CH_3O^+(H_2O)_4 + M$	Réf.3 extrapolée	$3.2 \cdot 10^9 \cdot T^{-15.3}$		Réf.5
$CH_3O^+(H_2O)_4 + H_2O + M = CH_3O^+(H_2O)_5 + M$	idem	$3.2 \cdot 10^9 \cdot T^{-15.3}$		Réf.5

Composés organiques (suite)	Sources cinétiques	k_f (cm^3/s ou cm^6/s)	k_b	Sources thermo.
$\text{CH}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_5 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} = \text{CH}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{M}$	idem	$3.2 \cdot 10^9 \cdot T^{-15.3}$		Réf.5
$\text{CH}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_6 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} = \text{CH}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_7 + \text{M}$	idem	$3.2 \cdot 10^9 \cdot T^{-15.3}$		Réf.5
$\text{CH}_3\text{O}^+(\text{CH}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O} + \text{M} = \text{CH}_3\text{O}^+(\text{CH}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O}) + \text{M}$	idem	$3.2 \cdot 10^9 \cdot T^{-15.3}$		Réf.5
$\text{CH}_3\text{O}^+(\text{CH}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O} + \text{M} = \text{CH}_3\text{O}^+(\text{CH}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{M}$	idem	$3.2 \cdot 10^9 \cdot T^{-15.3}$		Réf.5
$\text{CH}_3\text{O}^+(\text{CH}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} = \text{CH}_3\text{O}^+(\text{CH}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{M}$	idem	$3.2 \cdot 10^9 \cdot T^{-15.3}$		Réf.5
$\text{CH}_3\text{O}^+(\text{CH}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} = \text{CH}_3\text{O}^+(\text{CH}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_4 + \text{M}$	idem	$3.2 \cdot 10^9 \cdot T^{-15.3}$		Réf.5
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+ + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$	Réf.2	$3.7 \cdot 10^{-9} (294/T)^{0.5}$		Réf.5 (4)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+(\text{H}_2\text{O}) + \text{M}$	Réf.1 et Réf.3 extrapolées	$3.2 \cdot 10^9 \cdot T^{-15.3}$		Réf.5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+(\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O} + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{M}$	idem	$3.2 \cdot 10^9 \cdot T^{-15.3}$		Réf.5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{M}$	idem	$3.2 \cdot 10^9 \cdot T^{-15.3}$		Réf.5

Composés organiques (suite)	Sources cinétiques	k_f (cm ³ /s ou cm ⁶ /s)	k_b	Sources thermo.
$C_2H_5O^+(H_2O)_3 + H_2O + M = C_2H_5O^+(H_2O)_4 + M$	Réf.1 et Réf.3 extrapolées	$3.2 \cdot 10^9 \cdot T^{-15.3}$		Réf.5
$C_2H_5O^+(H_2O)_4 + H_2O + M = C_2H_5O^+(H_2O)_5 + M$	idem	$3.2 \cdot 10^9 \cdot T^{-15.3}$		Réf.5
$C_2H_5O^+(H_2O)_5 + H_2O + M = C_2H_5O^+(H_2O)_6 + M$	idem	$3.2 \cdot 10^9 \cdot T^{-15.3}$		Réf.5
$C_2H_5O^+(H_2O)_6 + H_2O + M = C_2H_5O^+(H_2O)_7 + M$	idem	$3.2 \cdot 10^9 \cdot T^{-15.3}$		Réf.5
$C_2H_4O + CH_3O^+(CH_2O) + M = C_4H_9O_3^+ + M$	idem	$3.2 \cdot 10^9 \cdot T^{-15.3}$		Réf.5
$C_4H_9O_3^+ + H_2O + M = C_4H_9O_3^+(H_2O) + M$	idem	$3.2 \cdot 10^9 \cdot T^{-15.3}$		Réf.5 (3)
$C_4H_9O_3^+(H_2O) + H_2O + M = C_4H_9O_3^+(H_2O)_2 + M$	idem	$3.2 \cdot 10^9 \cdot T^{-15.3}$		Réf.5 (3)
$C_4H_9O_3^+(H_2O)_2 + H_2O + M = C_4H_9O_3^+(H_2O)_3 + M$	idem	$3.2 \cdot 10^9 \cdot T^{-15.3}$		Réf.5 (3)
$C_4H_9O_3^+(H_2O)_3 + H_2O + M = C_4H_9O_3^+(H_2O)_4 + M$	idem	$3.2 \cdot 10^9 \cdot T^{-15.3}$		Réf.5 (3)

Bibliographie

Brasseur G., Chatel A., 1983, "Modelling of stratospheric ions : a first attempt", *Ann. Geophys.*, Vol. 1, pp. 173-185.

Brasseur, G., Solomon S., 1984, *Aeronomy of the Middle Atmosphere*, Reidel Pub., Co., Dordrecht.

French M.A., Hills L.P., Kebarle P., "Kinetics and Temperature Dependence of the Hydration of the Nitrosonium Ion in the Gas Phase", *Can. J. Chem.*, 1973, Vol. 51, p. 456.

Keese R.G., Castelman A.W., 1986, "Thermochemical data on gas-phase ion-molecule Association and clustering reactions", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 15, pp. 1011-1071.

Mätzing H., 1989, "Chemical kinetics of flue gas cleaning by irradiation with electrons. Part II: The agate code", *Tech. Rep. KfK 4494*, Kernforschungszentrum, Karlsruhe.

Midey A.J., Arnold S.T., Viggiano A., 2000, "Reactions of $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ with formaldehyde and acetaldehyde", *J. Phys. Chem. A*, Vol. 104, pp. 2706-2709.

Shi Z., Ford V., Wei S., Castelman A.W., 1993, "Water Clusters - Contributions of Binding Energy and Entropy to Stability", *J. Chem. Phys.*, Vol. 99, p. 8009.

Annexe 4 : Calcul du coefficient de collision entre un i-mer et un monomère

Cette annexe se réfère au calcul du taux de nucléation exprimé au cours du chapitre 1 (§ 2.1.2.3).

D'après la théorie cinétique des gaz, la fréquence de collisions de deux clusters par unité de volume de gaz s'écrit

$$\beta_{AB} = \left(\frac{8\pi kT}{m_{AB}} \right)^{1/2} (r_A^2 + r_B^2) N_A N_B \quad (\text{A4- 1})$$

où m_{AB} est la masse réduite, r_A et r_B les rayons respectifs des molécules et N_A et N_B leurs concentrations.

β_{AB} peut donc se réécrire sous la forme suivante

$$\beta_{AB} = (8\pi kT)^{1/2} \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)^{1/2} (r_A^2 + r_B^2) N_A N_B \quad (\text{A4- 2})$$

Considérons à présent le cas des collisions entre clusters formés de i molécules (i -mer) et monomères, tous deux supposés de forme sphérique. β se réécrit alors

$$\beta_{ii} = (8\pi kT)^{1/2} \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_1} \right)^{1/2} (r_i^2 + r_1^2) N_i N_1 \quad (\text{A4- 3})$$

Supposons à présent que la masse du cluster formé de i molécules soit égale à i fois la masse du monomère, soit

$$m_i = im_1 \quad (\text{A4- 4})$$

Supposons également que les masses volumiques respectives des nuclei soient identiques. On peut alors écrire

$$v_i = iv_1 \quad (\text{A4- 5})$$

soit en développant le terme de volume en fonction du rayon

$$r_i = i^{1/3} r_1 \quad (\text{A4- 6})$$

D'où en remplaçant,

$$\beta_{ii} = (8\pi kT)^{1/2} \left(\frac{1}{im_1} + \frac{1}{m_1} \right)^{1/2} (r_1^2 + r_1^2 i^{2/3}) N_i N_1 \quad (\text{A4- 7})$$

ou encore

$$\beta_{ii} = \left(\frac{(8\pi kT)^{1/2}}{m_1} \right)^{1/2} r_1^2 \left(\frac{1}{i} + 1 \right)^{1/2} (1 + i^{2/3}) N_i N_1 \quad (\text{A4- 8})$$

Appelons à présent Ω_i la surface d'un monomère. Elle s'écrit

$$\Omega_i = 4\pi r_1^2 \quad (\text{A4- 9})$$

et permet d'exprimer β_{ii} sous la forme

$$\beta_{ii} = \left(\frac{kT}{2\pi m_1} \right)^{1/2} \Omega_i \left(\frac{1}{i} + 1 \right)^{1/2} (1 + i^{2/3}) N_i N_1 \quad (\text{A4- 10})$$

Finalement, la fréquence de collision d'un monomère sur un i-mer s'écrit

$$\beta_i = \left(\frac{kT}{2\pi m_1} \right)^{1/2} \Omega_i \left(\frac{1}{i} + 1 \right)^{1/2} (1 + i^{2/3}) N_1 \quad (\text{A4- 11})$$

et cette forme se simplifie encore en négligeant tous les termes en i devant $i^{2/3}$. Il est ainsi admis que

$$\beta_i = \left(\frac{kT}{2\pi m_1} \right)^{1/2} \Omega_i \times i^{2/3} \times N_1 \quad (\text{A4- 12})$$

en introduisant l'équation (A4-12) dans l'équation (1-42), nous obtenons le taux de nucléation sous la forme utilisée par l'équation (1-44).

Annexe 5 : Publications

On volatile Particle Formation in Aircraft Exhaust Plumes

A. Sorokin, X. Vancassel and Ph. Mirabel

Centre de Géochimie de la Surface
 CNRS and Université Louis Pasteur
 28, rue Goethe F-67083
 Strasbourg, France
 e-mail: mirabel@illite.u-strasbg.fr

Abstract. In this article, the effect of the size bin resolution in a discrete aerosol dynamic model which predicts the formation of particles in an aircraft plume is examined. The model includes plume dilution and both the effect of neutral and charged particles on coagulation, with coefficients which vary with particle size and charge. A comparison of the model results is made with the in-flight experimental data collected in the plume of the ATTAS aircraft during the SULFUR-5 mission (Schröder et al., 1998). From this comparison, it appears that the choice of the value to be used for the "volume ratio" in the coagulation scheme is crucial to correctly determine the size distribution of the particles, especially for the larger sizes, as well as the emission indices for volatile particles.

It was found that the classical homogeneous heteromolecular nucleation theory, which is generally invoked for the formation of volatile particles, was unable to provide a good comparison between the model results and the observations. A good comparison was obtained only when the influence of chemi-ions was considered. Chemi-ions (CI) which are known to be emitted by aircraft engines (Frenzel and Arnold, 1994) are thought to act as condensation centres and then to promote the formation of binary droplets of water and sulfuric acid, but they are also invoked in the coagulation of the newly formed particles, where their presence will enhance coagulation and then will lead to particles larger than in the absence of charges. The good agreement between modelling and observation required a CI number concentration larger than $10^9/\text{cm}^3$ at the nozzle exit of the engine (Yu et al., 1998).

1 Introduction

Direct in flight measurements have shown that aircrafts produce a large number of small volatile particles with size in the range of 1-20 nm (IPCC, 1999, Schröder et al., 2000). The assessment of the influence of volatile particles emitted by aircraft on the background aerosol layer or on the formation of contrails strongly depends upon our ability to model the particle evolution in the wake (number density, size distribution, composition etc.). Some of the measurements noted above give a unique possibility to compare experimental measurements with the results of simulation.

A numerical analysis of the observed volatile particles

formed in the wake of the ATTAS aircraft during the SULFUR 5 mission (Schröder et al., 1998) has already been performed by Kärcher et al. (1998) and Yu et al. (1998). In these works, the aerosol number densities predicted by the models were compared with the available measurements for two cut-off diameters ($d > 5$ and 14 nm).

However, one of the most crucial parameter, i.e. the initial CI concentration at the nozzle exit of the engine, is still unknown. Only a few direct measurements behind jet engines, either in flight or at ground level, are available. In-flight measurements have recently been reported by Arnold et al. (1998b, 1999), but for plume ages larger than 0.3 s. Unfortunately, at such plume ages, the data are difficult to analyse due to the complexity of the ion-removal processes (ion-ion recombination, ion attachment to neutral species etc.). More recently, measurements on the ground made behind an ATTAS engine (Arnold et al., 2000), lead to an ion emission index of the order of $8 \cdot 10^{16}$ ions/kg-fuel (Sorokin and Mirabel, 2000a), which in turn leads to an initial concentration of about $6 \cdot 10^8/\text{cm}^3$. These concentrations are about two times lower than those required by Yu and Turco (1998) and Kärcher et al. (1998) in their model, in order to obtain a satisfactory comparison with the available measurements.

Moreover, in these models, the calculations of the main growth process for volatile aerosols, i.e. coagulation, were performed using a discrete approach, with a rather coarse size bins resolution (a value of $G=1.5$ or more was used for the so-called volume ratio). A good choice of this

Correspondence to: P.Mirabel

parameter is very important, especially for an accurate modelling of the tail of the size distribution function. If this ratio is too large, numerical diffusion can lead to an overestimate of the particle growth, particularly for the larger sizes.

It is the purpose of this work to study the effect of the size resolution on the evolution of the size distribution of the volatile aerosol particles formed in the wake of an aircraft. Our coagulation scheme will be first compared with a simple model which has an exact analytical solution. A comparison of the model results will then be made with the in-flight experimental data collected in the ATTAS aircraft plume during the SULFUR-5 mission.

2 Model Description

It has been already shown that, in the case of aircraft plume modelling, classical nucleation theory is unable to explain the formation rates as well as the size distribution evolution of the volatile particles, if they are supposed to be only composed of sulphuric acid-water solution (Miake-Lye et al., 1994, Yu and Turco, 1997). To overcome this difficulty, different additional mechanisms have been suggested to promote the rate of particles formation and growth such as the influence of chemi-ions, which are known to exist in exhaust plumes (Frenzel and Arnold, 1994, Yu et al., 1998), or the influence of hydrate collisions (Sorokin and Mirabel, 2000b). Other mechanisms, including the condensation of organic compounds, have also been examined to explain the total aerosol mass (Yu et al., 1999).

In this work, since we want to focus mainly on the coagulation scheme and on the effect of the "volume ratio", we shall use the same "kinetic" approach as the one used by Yu and Turco (1998) to describe the formation and evolution of aerosols in aircraft plumes.

In this kinetic approach (see Yu and Turco, 1998, for more details), the complete evolution, from cluster to particle size, is described by a "unified collisional mechanism". This model includes the presence of chemi-ions which promote cluster growth and particle coagulation. In particular, the growth of clusters or particles is a consequence of collision-aggregation processes, starting at the molecular scale (acid monomers), with a size dependent sticking coefficient (at the molecular level this coefficient is in the order of 0.01 and increases to unity for sizes 5-10 nm).

Since the differences between previous modelling results and our present study are mainly due to the numerical treatment of coagulation, we will briefly develop below this part of the model.

It has already been shown that, in the case of sulfuric acid water particles, the number of water molecules in a particle (or cluster) is determined by its number of acid molecules N_a (Mirabel and Katz, 1974, Steele and Hamill, 1981). It is therefore suitable to describe the coagulation process in terms of the acid content N_a per cluster or particle.

An exact solution for the coagulation equation is difficult to obtain since it would require to solve the coagulation

equation simultaneously for about 10^5 size bins (corresponding approximately to 30 nm particles). An exact solution is then generally impossible and a numerical approach with discrete size bins is usually applied. In the case of sulfuric acid-water aerosols, it is preferable to distribute the particles in these size-bins, according to their acid content N_a instead of their total volume as it is usually done.

In the model, the particle size range in terms of N_a , is divided into a discrete number of bins such that the content of bin $(i+1)$ is given by $N_a(i+1)=N_a(i)+1$ for small i and by $N_a(i+1)=G_{Na} N_a(i)$ for $i>i_u$. Here i_u is a limiting number such that for $i<i_u$, the bin structure has an exact monomer structure (generally, $i_u \approx 20$). A bin i contains $N_p(i)$ monodisperse particles (or clusters) with a fixed number of acid molecules $N_a(i)$. After collision of particles (or clusters) $N_a(i)$ and $N_a(j)$ during some time interval dt , the resulting particles have a concentration N_p corresponding to their coagulation rate and a size $N_a=N_a(i)+N_a(j)$, which generally does not correspond to a fixed bin (except for bins with $i<i_u$).

The new particles with an acid content N_a have then to be distributed between two neighbouring bins : $N_p\delta(l)$ particles in the closest left bin with an acid content $N_a(l)$ and $N_p\delta(l+1)$ in the closest right bin with $N_a(l+1)=G_{Na} N_a(l)$. Of course, during this partition, the total number of particles and of acid molecules must remain constant i.e. the following conditions must be fulfilled : $N_a=\delta(l)*N_a(l)+\delta(l+1)*N_a(l+1)$ and $\delta(l)+\delta(l+1)=1$, where $\delta(l)$ and $\delta(l+1)$ are the corresponding partition coefficients.

The fact that the new particles have to be distributed between bins which do not correspond exactly to their size (in terms of N_a), creates particles which are larger (or smaller) than what they should be. The repetitive application of this partitioning leads to an artificial growth of the larger particles, this growth being directly connected with the value of G_{Na} . The best accuracy will be obtained with values of G_{Na} close to unity, but this will be achieved at the expense of computing time. Note that it is difficult to prescribe, a priori, the best value for the size bin resolution since it depends on the intensity of the coagulation process and then on the rate of particle formation. Therefore some preliminary calculations seem necessary to select the "best" value for G_{Na} .

3 Comparison of model results with an exact analytical solution

In some simple situations, it is possible to derive an analytical solution for the coagulation equation. This is the case if one starts with monodisperse particles (with number density N_0) and if the coagulation coefficient K_v is considered as being constant, whatever is the size of the colliding particles. In such a case, the solution of the discrete coagulation equation is (Seinfeld, 1986) :

$$N_k(t) = \frac{N_0 z^{k-1}}{(1+z)^{k+1}},$$

where $z = t/\tau_c$, $\tau_c = \frac{2}{K_v N_0}$ and

$$N_1(0) = N_0, N_k(0) = 0 \text{ for } k \geq 2$$

This analytical solution provides a good possibility to test the numerical scheme used in our work. We have then applied both the analytical and numerical solutions to a simple case with constant temperature (240 K), relative humidity (80%), acid concentration in the gas phase ($10^{12}/\text{cm}^3$) and coagulation constant ($K_v=10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$). This value of temperature is typical for the upper troposphere and the relative humidity and acid concentration are also typical of those prevailing in the very early stage of an aircraft exhaust.

For the initial distribution, we used "acid monomers" ($N_a = 1$) with a number density $N_p=10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Coagulation, starting from monomer collisions, is the only process to add acid molecules to a particle (evaporation of acid molecules from particles has been neglected), and it should be remembered that the final size of the particles must also take into account the water content.

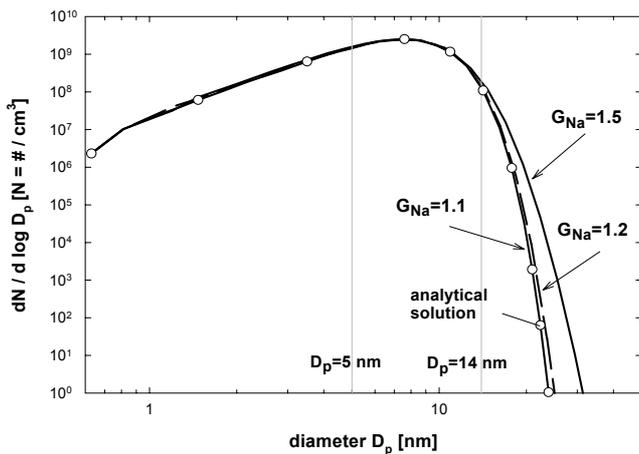


Fig.1. Comparison between the analytical solution (circles) and the numerical solutions for $t=1\text{s}$, with different volume ratios : 1.1, 1.2 and 1.5.

Figure 1 shows a comparison between the particle size distributions calculated with the exact analytical solution and with the numerical scheme for different values of G_{Na} ($G_{Na} = 1.1, 1.2$ and 1.5) after 1s of simulation. It should be noted that, whatever value of G_{Na} is used in our calculation, the total number of particles (not shown on the figure) compares very favourably with the analytical solution. The situation is different for the size distribution : for the sizes smaller than about 10 nm, there is a good agreement between the analytical and the numerical solutions, even when G_{Na} as large as 1.5. However, this agreement deteriorates for larger sizes and even with $G_{Na}=1.2$, the effect of numerical diffusion becomes important for sizes larger than about 14-15 nm. A comparison between the cumulative concentrations C_5 and C_{14} , i.e. the concentrations of particles with a size larger than the cut-off

diameters 5 and 14 nm, shows that $G_{Na}=1.2$ leads to an overestimation of the value of C_{14} by a factor of two after 1 s of simulation. This overestimation reaches one order of magnitude for $G_{Na}=1.5$. On the contrary, no significant differences are seen for C_5 , or even for the total number of particles.

4 Application to the ATTAS aircraft plume modelling

Our code has been applied to the simulation of the formation of volatile particles in the exhaust plume of the ATTAS aircraft during the SULFUR 5 mission, with the following conditions (Schröder et al., 1998) : ambient temperature = 231 K, ambient relative humidity = 46%, fuel sulphur content (FSC) = 2700 ppm, 1.8% conversion rate (η) of SO_2 to H_2SO_4 , no contrail formation. The overall dilution $D(t)$ is given by $D(t)=(t_d/t)^\alpha$ with $\alpha = 0.9$ and $t_d=0.005 \text{ s}$ (Schröder et al., 1998). According to these authors this value of D is valid in the time range 5 ms – 20 s, i.e. for t smaller than t_d , no dilution is occurring. A single ion concentration $n_i=3.5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ($n_i = 7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ for both positive and negative ions) was assumed for $t_d = 0.005 \text{ s}$, which corresponds to an initial total ion concentration at the exit plane of the engine of $n_i = 2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ (if one assumes a recombination coefficient of $3.7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$ in the hot core of the plume). In this approach, our model is very close to the models of Kärcher et al., (1998) and Yu et al., (1998) if the "volume" ratio is taken as $G_{Na}=1.5$.

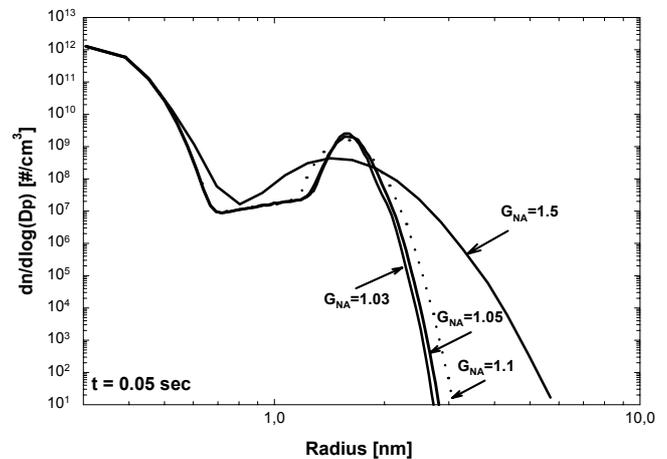


Fig.2. Computed evolution of the size distribution of volatile particles in the plume of the ATTAS aircraft for $t=0.05 \text{ s}$, using different volume ratios : $G_{Na} = 1.03, 1.05, 1.1$ and 1.5 . The conditions are those of the SULFUR-5 mission with high fuel sulfur content (Schröder et al., 1998)

In order to assess the influence of the size bin resolution, only G_{Na} was varied, all the other parameters being fixed. Figure 2 shows the simulated volatile particle size distributions for $t=0.05 \text{ s}$ (a time corresponding to a period of intensive formation of new particles), and for different size bin resolutions i.e. $G_{Na}=1.03, 1.05, 1.1$ and 1.5 . As can be seen from figure 2, the size distributions calculated with $G_{Na}=1.03$ and 1.05 differ very little, and since the use of 1.05 instead of 1.03 saves a great deal of computer time, $G_{Na}=1.05$ will be considered as the reference value. The size distribution calculated with $G_{Na}=1.1$ gives a good

agreement with the previous distributions for sizes smaller than about 2 nm, but some deviations can already be noted for larger sizes. Obviously, the size distribution calculated with $G_{Na}=1.5$ differs significantly, even for the smaller sizes. The situation is the same for $t = 3$ s, were $G_{Na}=1.05$ and 1.1 give approximately the same results (see figure 3).

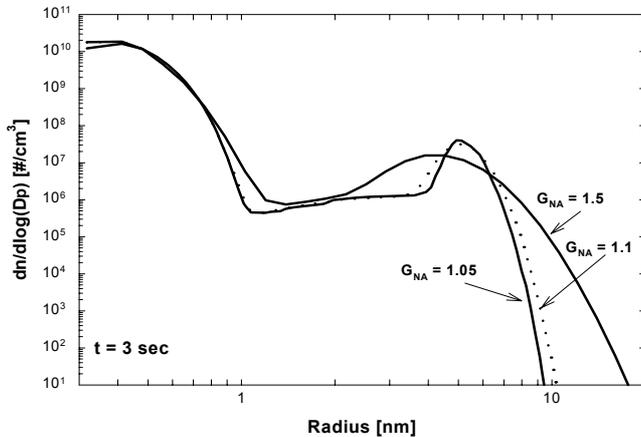


Fig.3. Same as Figure 2, except for the time, $t=3$ s, and for the volume ratios : $G_{Na} = 1.05$, 1.1 and 1.5.

Again, the use $G_{Na}=1.5$ leads to an overestimation of the number densities of the larger particles. Note however that, although the use of different values of G_{Na} leads to noticeable differences in the size distributions, the effect on the total number density is much less pronounced. If one uses 1.5 instead of 1.1, this difference is only 3% for $t=0.05$ s and 20% for $t=3$ s.

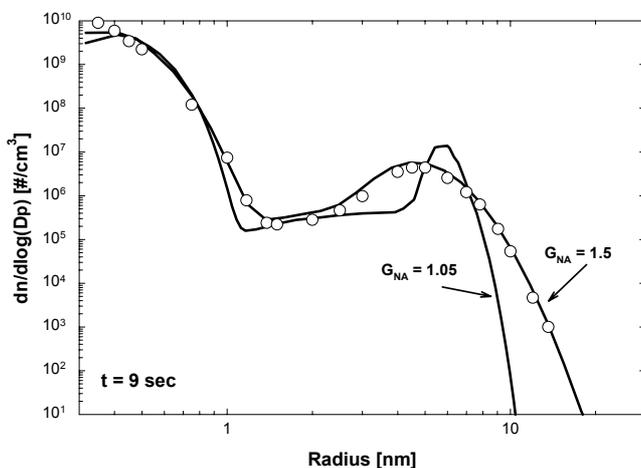


Fig.4. Same as Figure 2, except for the time, $t=9$ s, and for the volume ratios : $G_{Na} = 1.05$, and 1.5. Also shown on the figure (circles) are the results of the modelling study by Yu et al. (1998).

Finally, in figure 4, we compare the size distributions obtained with our model and with $G_{Na}=1.05$ and 1.5, with the results of the model used by Yu et al. (1998), with $G_{Na}=1.5$. It is obvious that both models produce similar particle size distributions if they use the same value of G_{Na} i.e. 1.5. This result is not surprising since both models are based on the same assumptions. Again, the use $G_{Na}=1.5$ leads to an overestimation of the number densities of the larger particles.

Figure 5 shows a comparison between the measurements of the emission indices for particles larger than 5 nm (EI_5) and 14 nm (EI_{14}) in the ATTAS aircraft exhaust at plume ages in the range 1 - 10 s (Schröder et al., 1998) and the results of our calculations, using two values for the volume ratio i.e. $G_{Na} = 1.05$ and 1.5. One of the most important features of this figure is that the calculation with $G_{Na} = 1.5$ gives an excellent comparison with measurements, both for EI_5 and EI_{14} , in agreement with the previous modelling study by Yu et al. (1998).

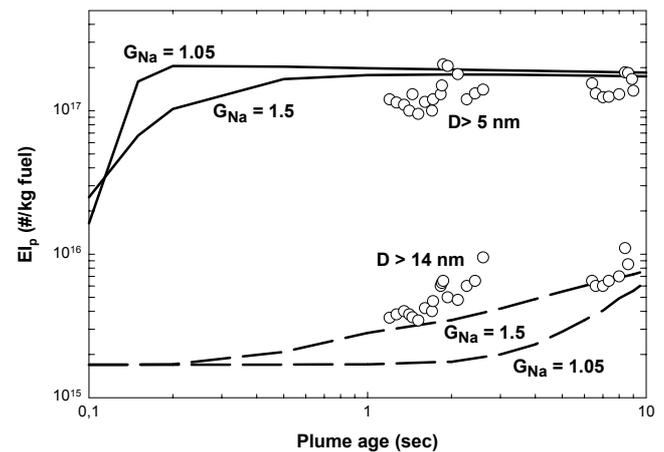


Fig.5. Comparison between experimental (circles) and computed (solid and dash lines) emission indices for volatile particles ($\eta = 1.8$ %). The circles correspond to the experimental data collected during the SULFUR-5 mission with high fuel sulfur content (Schröder et al., 1998).

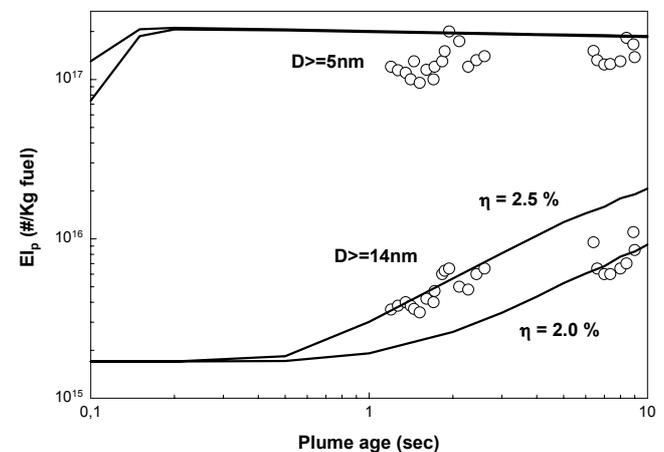


Fig.6. Comparison between experimental (circles) and computed (solid lines) emission indices for volatile particles. The computed emission indices for volatile particles have been calculated assuming sulfur conversion rates $\eta = 2$ % and 2.5%.

Again, this is not surprising since the models are based on the same assumptions. However, although a more exact solution with a better size bin resolution ($G_{Na} = 1.05$) has very little effect on the emission indices for the smaller particles (EI_5), the effect on the larger particles (EI_{14}) is very large, especially in the time range 1-4 s. This last observation suggests that the model used in this study, as well as in the previous modelling studies (Yu et al., 1998; Kärcher et al., 1998) is unable to reproduce simultaneously both sets of experimental data for EI_5 and EI_{14} .

Keeping all the other parameters constant, it is tempting to try to reconcile the calculations and the measurements by changing η , the conversion rate of SO_2 to H_2SO_4 for which a value of 1.8% has been assumed in the above calculations.

Figure 6 shows the results of the computed emission indices for volatile particles, for two values of η i.e. $\eta = 2.2$ and 2.5 and for $G_{\text{Na}} = 1.1$. It seems that no single value of η can verify simultaneously the experimental emission indices for particles larger than 14 nm.

5 Conclusion

The main conclusion of this study is that the inclusion of chemi-ion effects in models which simulate aerosol formation in aircraft plumes leads only to qualitative improvement, if small values for the "volume ratio" G_{Na} are used in the coagulation scheme. Furthermore, up to now, there is no direct evidence that the initial ion concentrations needed in the models (as high as $2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$) exist really at the nozzle exit of the engines. Thus additional mechanisms probably exist which promote the rate of volatile particle growth, even for the very high sulfur content considered here. One possibility is that organic components can play an essential role in the growth of these ultrafine particles, initially nucleated from sulphuric acid and water vapors in the plume (Yu et al., 1999). It is important to note that computing time increases dramatically (several orders of magnitude) if the volume ratio decreases from 1.5 to 1.1 or 1.05 and if the coagulation coefficients have to be recalculated for each time-step, due to the rapid change of relative humidity and temperature in the plume. Nevertheless, detailed comparison of model results for the particles size distributions indicate that preference should be given to accuracy instead of computational efficiency.

Acknowledgements. Support of this work by the European Commission under contract ENV4-CT97-0620 (CHEMICON) is gratefully acknowledged.

References

- Arnold, F., Th. Stilp, R. Busen, and U. Schumann, Jet engine exhaust chemiion measurements: Implications for gaseous SO_3 and H_2SO_4 , *Atmos. Environm.*, **32**, 3073-3077, 1998a.
- Arnold, F., K.H. Wohlfrom, M.W. Klemm, J. Schneider, U. Schumann, and R. Busen, First gaseous ion composition measurements in the exhaust plume of a jet aircraft in flight : Implication for gaseous sulfuric acid, aerosols, and chemiions, *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 2137-2140, 1998b.
- Arnold, F. et al., Detection of massive negative chemiions in the exhaust plume of a jet aircraft in flight, *Geophys. Res. Lett.*, **26**, 1577-1580, 1999.
- Arnold, F., A. Kiendler, V. Wiedemer, S. Aberle, T. Stilp, and R. Busen, Chemiion concentration measurements in jet engine exhaust at the ground: Implications for ion chemistry and aerosol formation in the wake of a jet aircraft, *Geophys. Res. Lett.*, **27**, 1723-1726, 2000.
- Frenzel, A., and F. Arnold, Sulphuric acid cluster ion formation by jet engines : Implications for sulphuric acid formation and nucleation, In: Proc. Intern. Scientific Coll. On Impact from Aircraft and Spacecraft upon the Atmosphere, Köln 1994, DLR-Mitt. 94-06, 106-112, 1994.
- IPCC (Intergovernmental Panel of Climate Change). 1999. Aviation and the Global Atmosphere. J. Penner, D. Lister, D. Griggs, D. Dokken, M. McFarland (eds.) Cambridge University Press, Cambridge, U.K.
- Kärcher, B., F. Yu, F.P. Schröder, and R.P. Turco, Ultrafine aerosol particles in aircraft plumes : Analysis of growth mechanisms, *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 2793-2796, 1998.
- Miake-Lye, R.C., R.C. Brown, M.R. Anderson and C.E. Kolb, Calculation of condensation and chemistry in an aircraft contrail. In DLR-Mitteilung, 94-06. pp. 274-279, DLR, D-51140, Köln, 1994.
- Mirabel, P., and J.L. Katz, Binary homogeneous nucleation as a mechanism for the formation of aerosols, *J. Chem. Phys.*, **60**, 1138-1144, 1974.
- Schröder, F.P., B. Kärcher, A. Petzold, R. Baumann, R. Busen, C. Hoell, and U. Schumann, Ultrafine aerosol particles in aircraft plumes: In situ observations, *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 2789-2792, 1998.
- Schröder, F.P., C.A. Brock, R. Baumann, A. Petzold, R. Busen, P. Schulte, and M. Fiebig, In-situ studies on volatile jet exhaust particle emissions - Impacts of fuel sulfur content and environmental conditions on nucleation mode aerosols, Accepted by JGR, February, 2000.
- Seinfeld, J. H., Atmospheric chemistry and physics of air pollution, John Wiley and Sons Inc., 1986.
- Sorokin, A., and P. Mirabel, Ion recombination in aircraft exhaust plume, accepted in *Geophys. Res. Lett.*, 2000a.
- Sorokin, A., and P. Mirabel, Volatile particles formation in aircraft plume, In: Proc. 25th General Assembly of European Geophysical Society, 24-29 April, Nice 2000, *Geophys. Res. Abstracts*, **2**, 2000b.
- Steele H.M. and P. Hamil, Effects of temperature and humidity on the growth and optical properties of sulphuric acid-water droplets in the stratosphere, *J. Aerosol Sci.*, **12**, 517-528, 1981.
- Yu, F., and R.P. Turco, The role of ions in the formation and evolution of particles in aircraft plumes, *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 1927-1930, 1997.
- Yu, F., R.P. Turco, B. Kärcher, and F. Schröder, On the mechanisms controlling the formation and properties of volatile particles in aircraft wakes, *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 3839-3842, 1998.
- Yu, F., and R.P. Turco, The formation and evolution of aerosols in stratospheric aircraft plumes: Numerical simulations and comparison with observations, *J. Geophys. Res.*, **103**, 25,915-25,934, 1998.
- Yu, F., R.P. Turco, and B. Kärcher, The possible role of organics in the formation and evolution of ultrafine aircraft particles, *J. Geophys. Res.*, **104**, 4079-4087, 1999.

Accepté pour publication dans *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2003.

Emission of ions and charged soot particles by aircraft engines

A. Sorokin¹, X. Vancassel² and P. Mirabel²

[1] Central Institute of Aviation Motors, 2 Aviamotornaya str., 111116,
Moscow, Russia.

[2] Centre de Géochimie de la Surface, CNRS and Université Louis Pasteur
1, rue Blessig, F-67084 Strasbourg France.

Correspondance to: P. Mirabel (mirabel@illite.u-strasbg.fr)

Abstract

In this article, a model which examines the formation and evolution of chemiions in an aircraft engine is proposed. This model which includes chemiionisation, electron thermo-emission, electron attachment to soot particles and to neutral molecules, electron-ion and ion-ion recombination, ion-soot interaction, allows the determination of the ion concentration at the exit of the combustor and at the nozzle exit of the engine. It also allows the determination of the charge of the soot particles. For the engine considered, the upper limit for the ion emission index EI_i is of the order of $(2-5) \times 10^{16}$ ions/kg-fuel if ion-soot interactions are ignored and the introduction of ion-soot interactions lead about to a 50 % reduction. The results also show that most of the soot particles are either positively or negatively charged, the remaining neutral particles representing approximately 20% of the total particles. A comparison of the model results with the available ground-based experimental data obtained on the ATTAS research aircraft engines during the SULFUR experiments (Schumann, 2002) shows an excellent agreement.

1 Introduction

Chemiions (CI) emitted from aircraft engines in exhaust plumes may play an essential role in aerosol formation. They are thought to act as condensation centres and then to promote the formation of volatile aerosols, but they are also invoked in the coagulation of the newly formed particles, where their presence will enhance coagulation and then will lead to particles larger than in the absence of charges (Frenzel and Arnold, 1994, Yu and Turco, 1997, Yu and Turco, 1998). However, to play this important role, CI must be present at rather high number densities and one of the key points is to know what the initial concentrations are, both for positive and negative ions, at the level of the nozzle exit of an aircraft engine. However, only a few direct measurements at ground level are available, which show that the total CI-number densities are of the order of 10^6 - 10^8 cm⁻³ for plume ages shorter than 1 s (Arnold et al., 1998, Sorokin and Mirabel, 2001). In addition to CI, soot particles are also emitted which may act as a sink for some of the CI, leading to the formation of charged soot particles (in addition to those formed directly by charged soot embryos). Neutral soot particles are generally invoked in the formation of contrails, but one can speculate that the presence of charged soot particles may intensify their role in contrail formation and evolution.

If chemi-ion formation in aircraft engine has not been studied extensively (see for example Starik et al, 2002), the production of CI in hydrocarbon flames has already been investigated in great detail and their concentrations, at pressures in the range 2-760 torr, were found to be of the order of 10^9 - 10^{12} cm⁻³ (see for example Fialkov, 1997 for an extensive review on ions in flames). It has been shown that one of the most important reactions of chemi-ionisation in flames leads to the formation of CHO^+ (Calcote, 1962, Green and Sugden, 1963) which is, with C_3H_3^+ and $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ the dominant ion in the flame front of hydrocarbon fuels (Eraslan and Brown, 1988, Pederson and Brown, 1993, Calcote and Keil, 1990, Fialkov, 1997). These primary positive ions readily transfer

their protons to substances having high proton affinity such as water, leading in most cases to hydronium ions H_3O^+ , the most abundant positive ions in the oxidation zone after the flame front. The situation with negative ions is more complicated and non-unique. Two cases of dominance have been observed : electrons or negative ions and their concentration shares seem to depend strongly on the structure of the combustion zone and on the mixing ratio with air (Lawton and Weinberg, 1969, Goodings et al., 1979, Fialkov, 1997). Further reactions leading to the formation of the whole spectrum of negative ions are represented by electron attachment to neutral molecules, in accordance with their electron affinities, and by numerous ion-molecule transfer reactions.

In laboratory flames the maximum rate of ion formation, produced mostly by chemi-ionization and then the maximum ion concentrations are observed near the zone of maximum temperature, i.e. in the flame front. Behind this reaction zone the ion concentration falls off quickly due to ion-ion recombination and ion attachment to soot particles. Soot particles themselves may be originally charged, especially if they are formed through the "ionic route", (Fialkov, 1997) but they may also gain a net charge through ion-attachment. Measurements indicate that in the hottest zone, soot particles may be charged according to equilibrium, (see for example Lawton and Weinberg, 1969) but this is not always the case and the initial particle charge seems to depend upon the material burnt (Burtscher et al., 1986). It is interesting to note that the net charge of soot particles in flames was found to be positive (Onischuk et al., 2001) even in the flame region where a large excess of electrons exists.

In the combustor of an aircraft engine, it is expected that CI are formed and interact with soot particles in the same way as in laboratory flames, however the whole spectrum of observed CI (both positive and negative) is much wider than in the case of laboratory flames (Kiendler et al., 2000a,b, Kiendler and Arnold, 2001). Nevertheless as for hydrocarbon flames in the post-flame region, the most abundant positive ions are still H_3O^+ and some small hydrocarbon ions such as C_3H_3^+ or $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, while the most abundant negative ions are O_2^- and to a less extend OH^- , O_3^- , CO_3^- , NO_2^- or NO_3^- and eventually some oxygenated hydrocarbon ions such as $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z^-$ (Fialkov, 1997, Kiendler et al., 2000b, Kiendler and Arnold, 2001).

The formation of soot particles and their partial oxidation in gas turbine combustors is a very complex process. Soot is produced mainly in the fuel-rich primary zone of the combustor, then oxidized in the high-temperature regions of the intermediate and dilution zones. Experimental measurements (IPCC, 1999) show that aircraft jet engines emit soot particles, which can be represented by a log-normal type size distribution peaking at about 20-30 nm, with a number concentration at the nozzle exit which ranges between 10^6 and 10^7 particles per cm^3 .

As noted above, the charge of soot particles may have an impact on contrail formation and evolution. It may also have an impact on the emission levels of CI since the charging of soot includes ion-attachment to soot particles. In fact, the charging process of soot particles is a complex and not yet resolved problem. Soot particles can acquire their charges by thermoemission of electrons or by the capture of electrons, by interaction with CI (recombination or attachment), as well as by direct nucleation of charged soot "embryos". In a high-temperature zone (about 2000-2500 K), soot particles acquire a positive charge because of thermoionization. In contrast, if the temperature is not too high and if the concentration of free electrons is large, the capture of electrons by particles is the dominant process and particles may acquire a negative charge. In addition, the sign of the charges depends on the particle sizes ; very small particles will favour positive charges while larger particles will be preferably negatively charged.

It is clear from the above examples, that the emission of CI as well as the charging of soot particles is strongly influenced by the temperature profile which itself depends on the structure of the air flow field in the engine and on mixing of fuel with air.

It is the purpose of this article to study the evolution of charged species i.e. CI and soot particles in the combustor and post-combustor flow, in order to determine an upper limit for the ion number densities and to evaluate the charge distribution of soot particles at the nozzle exit of a typical aircraft engine.

2 Methodology

In a conventional engine, primary air is introduced through the dome or head-plate of the burner and through the first row of liner air holes (primary zone of combustor). To complete the combustion process and consume the unburned fuel, additional secondary air is introduced through a second row of lines holes. Finally dilution air is introduced in the dilution zone in order to carefully control exit temperature radial profiles to ensure acceptable turbine durability and performance (Lefebvre, 1985, Mattingly et al., 1987). In the primary zone the air-fuel ratio is less than unity and the temperature is not high enough to complete the fuel burning. It is in this primary zone

that most of the soot (if not all) is generated. In the intermediate zone, location of the flame front, the air-fuel ratio is about one and complete fuel burning is achieved which brings the temperature to its highest level in the combustor. It is expected that the formation of chemiions proceeds mainly in this zone (which relative volume is small) leading to the highest CI concentrations (Lefebvre, 1985, Kuznetsov, 1983, Brocklehurst et al., 1997). In the dilution zone, the mean air-fuel ratio is larger than unity. It is in this zone that soot particle charging is occurring, through interaction with positive and negative ions and through soot thermo-emission. Electrons attachment to oxygen molecules and ion-ion recombination are also taking place in this zone.

Based on these considerations, the following assumptions have been made :

- Since the formation of soot particle is an extremely complex problem, well beyond the scope of this study, we will assume that soot particles form only in the primary zone with a monodisperse size (diameter=2a) and with an initial concentration equal to $N_{s,0}$.

- The primary charged species are mainly formed in the intermediate zone (flame front) with a rate production $Q(t)$. As discussed above, the primary charged negative species are electrons and the primary positive ions are CHO^+ (and may be also CH_3^+ , C_3H_3^+ or $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$), but the exact knowledge of the nature of positive ions is not mandatory in this approach. Due to the high temperature and high concentrations of primary ions, the charging of soot particles moving across the combustion zone is very effective.

- Further evolution of the different charged species in the dilution zone is represented by the electron attachment to soot particles and to neutral molecules, electron-ion and ion-ion recombination, ion-soot interaction (charged and neutral) and soot particles oxidation with partial coagulation (Calcote, 1962, Böhme, 1972 and 2000, Fialkov, 1997).

2.1 Kinetic model of chemiions evolution and soot particles charging

Our model consists of four coupled differential equations which describe the time evolution of the concentrations of electrons (n_e), negative (n_-) and positive (n_+) ions and soot particles N . These equations deal with the chemiionisation rate $Q(t)$ for the production of primary electrons and positive ions in the combustion zones, with soot particles charging (multi-charged particles are allowed) due to electron thermo-emission ($J_{e,p}$) or due to electron (k_{es}) or ion ($k_{is,p}$) attachment to soot particles, with electron-ion (k_{ei}) and ion-ion (k_{ii}) recombination and with electron attachment to neutral molecules (k_{ea}). Soot particles oxidation in combustion and dilution zones as well as their mutual coagulation is neglected (see below).

$$\begin{aligned} \frac{dn_e}{dt} &= Q(t) + \sum J_{e,p} N_{s,p} - \sum n_e k_{es,p} N_{s,p} - k_{ei} n_e n_+ - k_{ea} n_e \alpha_a A^2 + D_e \\ \frac{dn_+}{dt} &= Q(t) - k_{ei} n_e n_+ - k_{ii} n_+ n_- - \sum n_+ k_{is,p} N_{s,p} + D_i \\ \frac{dn_-}{dt} &= k_{ea} n_e \alpha_a N^2 - k_{ii} n_+ n_- - \sum n_- k_{is,p} N_{s,p} + D_i \\ \frac{dN_{s,p}}{dt} &= J_{e,p-1} - J_{e,p} - n_e (k_{es,p} N_{s,p} - k_{es,p+1} N_{s,p+1}) \\ &\quad - N_{s,p} (k_{is,p} n_- + k_{is,p} n_+) + k_{is,p+1} n_- N_{s,p+1} + k_{is,p-1} n_+ N_{s,p-1} + D_s \end{aligned} \quad (1)$$

In these equations, the coefficient α_a is the mole fraction of the neutral gas species to which the electrons will attach and A is the total concentration of neutral molecules. The index p in $k_{is,p}$ or $N_{s,p}$ corresponds respectively to the attachment process described by equations (6a-c) or to the charges carried by soot particles ($p=0, +/-1, +/-2$ etc. up to $+/-p_{\text{max}}$). This system is solved taking into account the following initial conditions : $n_e = n_- = n_+ = 0$ and $N_{s,p} (p \neq 0) = 0$ with $N_{s,0} = N_s(t=0)$. It also satisfies the conditions of conservation of the total concentration of particles and of electrical neutrality i.e. :

$$N_s = \sum_p N_{s,p} \quad (2a)$$

$$n_e + n_- + \sum_{p<0} |p| N_{s,p} = n_+ + \sum_{p>0} p N_{s,p} \quad (2b)$$

The maximum possible value for the charge p in the model, p_{\max} , was chosen to be 13. Finally, the term D_i denotes the change in concentrations due to the exhaust expansion in the post-combustor flow or to the exhaust dilution in the plume. The numerical solution of the system of stiff kinetic equations was performed using the code DGEAR of the Fortran library IMSL.

We now rapidly examine each kinetic process involved in the equations.

2.2 Chemiionisation rates in the combustion zone

Chemiionisation rate is represented by the term $Q(t)$, the number of primary electrons or positive ions produced per unit of exhaust volume per second. A linear growth from zero to a maximum value Q_0 (corresponding to the position of the flame front) at time τ_c followed by a linear decrease to zero at time $2\tau_c$ (just behind the combustion zone) is assumed. The values $\tau_c=10^{-6}$ s used in our calculations follows the assessment by Kuznetsov (1983) that the volume occupied by the intermediate zone is smaller than 1% of the total volume of combustion chamber. Test calculations made with our model show that the output results (e.g. at the combustor exit) are insensitive to the value of τ_c as long as $\tau_c \ll \tau_{\text{res}}$ where τ_{res} is the typical mean residence time of products in the combustion chamber (of the order milliseconds). The effect of pressure on the maximum rate of ion formation Q_0 was considered by Calcote (1962) for propane-air flames near-stoichiometry (equivalence ratio of 0.9) in a pressure range 33-760 torr. The results indicate that this parameter depends on the pressure squared according to $Q_0 / p^2 \approx 5 \times 10^9 \text{ ions s}^{-1} \text{ cm}^{-3} \text{ torr}^{-2}$. In the present study we have used this dependence which considerably simplifies the analysis.

2.3 Soot particles evolution.

As we already noted, soot formation and evolution processes are extremely complex. Soot is formed in the primary zone, but is oxidised in the regions downstream of the primary zone. The result of the oxidation is a decrease of the size or eventually the complete burning of the particles. Quantitatively accurate methods for calculating soot size distribution within an operating combustor have not yet been developed (Sudarev and Antonovsky, 1990, Brocklehurst et al., 1997, Hu et al., 2000). However, as will be shown later, it is possible to estimate the range of soot particle concentrations N_s° and mean size in aero-combustor, using the measurements of soot particles at the engine nozzle exit. Typical number concentrations at the nozzle exit range from $N_s^{\text{exp}} = 10^6$ to 10^7 cm^{-3} with diameters $d_s \approx 20\text{-}60 \text{ nm}$ (IPCC, 1999).

Behind the primary zone, the main change affecting soot particle number concentration and size is their mutual coagulation. For neutral particles, at the temperature considered ($T = 1500\text{-}2000 \text{ K}$), the coagulation coefficient k_{ij} is of the order of $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. For charged particles, this coagulation coefficient decreases for collisions of like charged and increases for collisions between oppositely charged particles. The coagulation coefficient k_{ij}^{pq} for particles of radius a_i and a_j carrying p and q charges is given by (Seinfeld and Pandis, 1998):

$$k_{ij}^{pq} = k_{ij} / W_{ij}^{pq} \quad (3a)$$

where W_{ij}^{pq} is a correction factor given by :

$$W_{ij}^{pq} = \frac{\exp(w) - 1}{w}, \quad (3b)$$

with

$$w = \frac{pqe^2}{(a_i + a_j)kT} \quad (3c)$$

where e is the charge of the electron and k is Boltzmann's constants. For $p = |q| = 5$, the correction factor for opposite charges is of the order of $(1/W_{ij}^{pq}) \leq 14$, leading to a coagulation coefficient of about $k_{ij} \leq 7 \times 10^{-8}$

cm^3s^{-1} . This last value allows to determine the characteristic timescale for coagulation of soot particles in the combustor, behind the primary zone.

This characteristic timescale (time at which the initial concentration is divided by 2) is $2/k_{ij}N_s^\circ \approx 100 \text{ ms} \gg \tau_{\text{res}} \approx 1\text{-}10 \text{ ms}$. The soot particle concentration may then be considered as approximately constant in the combustor, behind the primary zone. The evolution of their number concentration in the remaining part of the engine is then governed by the expansion of the exhaust gases in the turbine and in the nozzle. As a result, the soot concentration in the combustor, N_s° , may be estimated by :

$$N_s^\circ \approx N_s^{\text{ex}} \times \pi_c \times (T_{\text{ex}} / T_c) \quad (4)$$

where $\pi_c \approx 20\text{-}40$ is a typical overall pressure ratio and where T_{ex} ($\approx 600\text{-}650 \text{ K}$) and T_c ($\approx 1100\text{-}1600 \text{ K}$) are respectively the temperature at the nozzle and combustor exit (Schumann et al., 2001). Thus in the combustor the estimated soot particles concentration is of the order of $N_s^\circ \approx 7 \times 10^6 - 2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$.

2.4 Charging of soot particles

Soot particles may lose or gain charges through electron thermo-emission, electron or ion attachment. The rate of electron thermo-emission $J_{e,p}$ from a soot surface depends on the temperature, on the charge and size of the soot particle (e.g. Ball and Howard, 1971) :

$$J_{e,p} = 4\pi a^2 C T^2 \exp(-W_I / kT) \quad (5a)$$

In this expression, $W_I = W + e^2(p+3/8)/a$ is the electron work function for a soot particle having a radius a and carrying a charge p , W is the work function of the bulk and C is a constant given by :

$$C = 4\pi m_e k^2 / h^3 = 7.494 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{K}^{-2} \quad (5b)$$

where m_e is the mass of the electron and h is Plank's constant. For the bulk soot considered as graphite, $W = 4.35 \text{ eV}$ (Lawton, 1968, Ball and Howard, 1971).

Following Natanson (1960) (see also Rapp, 2000), the capture rate $k_{is,p}$ (or attachment coefficient) of a given ion i (including electron) by particles in the nanometer size range is given by the following formulas (in units of cm^3/s), depending on whether or not the particle is neutral, carries the same charge than the ion or an opposite charge (the ion carry a single charge while soot particles carry p charges). Formula (6a, b and c) apply respectively to the rate of attachment to neutral particle, rate of attachment with unlike charges and rate of attachment with like charges :

$$k_{is,o} = \pi a^2 \bar{c}_i (1 + \sqrt{\pi e^2 / 2kTa}) \quad (6a)$$

$$k_{is,p} = \pi a^2 \bar{c}_i \left[1 + \frac{|p|e^2}{kTa} + \frac{16}{81} \frac{|p|e^2}{kT\lambda_i} \left(\frac{|p|e^2}{kTa} \right)^2 \right] \quad (6b)$$

$$k_{is,p} = \pi a^2 \bar{c}_i g^2 \exp \left[- \frac{|p|e^2}{gkTa} \left(1 - \frac{1}{2g(g^2 - 1)|p|} \right) \right] \quad (6c)$$

In these formula, c_i is the mean thermal velocity of ion i , λ is the mean free path of ions (or electrons). In (6c) the parameter $g = a_o / a$, where a_o is the distance between the particle centre and the location where repulsive Coulomb force and attractive image force cancel (for more details, see Natanson, 1960, Hoppel and Frick, 1986).

2.5 Electron-neutral molecules attachment rates

The concentration of electrons in the burnt gases decays mainly by electron attachment to neutral molecules (k_{ea}). It is obvious that k_{ea} depends on the temperature and on the nature of the molecule to which the electron attach.

By analogy with the hydrocarbon fuel burning flames (e.g. Fialkov, 1997) it is reasonable to assume that the first negative ions are formed by three-body attachment of electrons to oxygen molecules:



The reported forward rate coefficient adopted for this study (Gerhardt and Homann, 1990) is $k_{ea} \approx 1.4 \times 10^{-29} (300/T) \exp(-600/T) \text{ cm}^6/\text{s}$. For the typical temperature range in the combustor ($T \approx 1500\text{-}2200 \text{ K}$) this coefficient equals $k_{ea} \approx 1.7 \times 10^{-30} \text{ cm}^6/\text{s}$. Note, that at these high temperatures the reverse reaction of electron de-attachment may become noticeable (Kossyi et al., 1992), but the further transformations of O_2^- to other negative ions is faster than this reverse reaction. Since in our model we cannot deal with the detail knowledge of the ionic species, these further transformations will be ignored.

2.6 Electron-ion and ion-ion recombination

Again, by analogy with hydrocarbon fuel burning flames, it is reasonable to consider H_3O^+ as the dominant (secondary) positive ion downstream of the combustion zone. This ion is formed by the well known chemi-ionization reaction $CH^* + O \rightarrow HCO^+ + e^-$, followed by proton transfer according to $HCO^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + CO$ and $H_3O^+ + e^- \Rightarrow H + H + OH$. In the present work we have used the value of the electron-ion recombination rate k_{ei} measured by Guo and Goodings (2000) for H_3O^+/e^- in $H_2\text{-}O_2\text{-}N_2$ flames in a temperatures range 1820-2400 K. The derived value is $k_{ei} = (0.0132 \pm 0.0004) \times T^{-1.37 \pm 0.05}$ leading to $4.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$ at 1800 K, a value very close to that reported by Butler and Hayhurst (1996) i.e. $5.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$. These values are also very close to that concerning NO^+ , another major positive ion in the burnt gases i.e. $4.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$ at 2600 K (Hayhurst and Kittelson, 1978), leading to 5.04 at 1800 K if one assumes the theoretically expected temperature dependence $T^{-1/2}$ (Bates, 1950 and Smirnov, 1983).

The ion-ion recombination rate k_{ii} , (cm^3s^{-1}) as will be shown below, is of major importance to determine the ion number concentration at the nozzle exit of an engine. Unfortunately, literature data on values of k_{ii} are scarce, especially for the temperatures of interest. The theoretical analysis by Bates (1985) and the compilation of available data by Mätzing (1991) show that most of the recombination coefficients k_{ii} for reactions $A^+ + B^+ + M \rightarrow AB + M$ have a strong temperature dependence and may be represented by :

$$k_{ii}(T) = a \left(\frac{300}{T} \right)^{0.5} + b [M] \frac{P}{P_0} \left(\frac{300}{T} \right)^n \quad (8)$$

where $n = 3.5$ or 4 (Beig and Brasseur, 2000, Mätzing, 1991), P and P_0 are net and standard pressure respectively and where $[M]$ is the density of the third body in units of cm^{-3} (at 300 K and atmospheric pressure, $M \approx 2.41 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). This formula includes both the rates of bimolecular and termolecular neutralisation (e.g. Smith and Adams, 1982, Bates, 1982, 1985).

Note that Eq.(8) includes already the variation of $[M]$ with temperature.

Mätzing (1991) proposed the following values : $n = 3.5$, $a = 4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ and $b = 3.0 \cdot 10^{-25}$ leading to $k_{ii} = 9.22 \cdot 10^{-7}$ at 600 K and $1.77 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ at 1800 K while Beig and Brasseur (2000) proposed $n = 4$, $a = 6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ and $b = 1.25 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$ leading to $k_{ii} = 2.42 \cdot 10^{-7}$ at 600 K and $2.70 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ at 1800 K. These last values are about 4-7 times smaller than those given by Mätzing. Recently, Guo and Goodings (2000) have measured k_{ii} as a function of temperature for H_3O^+ ions with Cl^- , Br^- and I^- at flame temperatures (1820-2400 K). The obtained values of k_{ii} (calculated with their formulas), which are nearly independent of the ion pairs, lie between the predicted values of Mätzing and of Beig and Brasseur in the temperature range 1100-2000 K. In the present study, we will adopt the predictions of Mätzing as an upper limit for k_{ii} , and those of Beig and Brasseur as a lower limit in our temperature range. Note that in a previous study (Sorokin and Mirabel, 2001), we generated our own values of k_{ii} for a temperature range 280-650 K, but these values seem to be too high if extrapolated to higher temperatures. However, the concentrations calculated with this set of values are very closed to those calculated using the Mätzing's compilation.

3 Results and discussion

3.1 Input parameters

For the reference case, the model was run with the following parameters. In the combustor, the pressure P_c is constant and given by $P_c = \pi_c P_a$ with an overall pressure ratio $\pi_c = 30$, the temperature varied from $T = 2200$ in the flame front to $T_c = 1200$ K at the combustor exit. The maximum chemi-ionisation rate (here $Q_0 = 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) takes place in the flame front located at $\tau_c = 10^{-6}$ s and the total duration of the chemi-ionisation process is $2\tau_c$. Finally, the residence time, passed the flame front is 5 ms.

In the post-combustion zone, the temperature and pressure varied according to the simple law given by Tremmel and Schumann (1999) i.e. the temperature decreases linearly with time from $T_c = 1200$ K to $T_{ex} = 650$ K while the pressure varies as an hyperbolic function of time, between $P_c = 9$ and $P_a = 0.3$ atm., the ambient pressure. The mean residence time was taken as 5 ms. The variation of T, P and of k_{ii} , one of the most crucial parameter, as a function of time in the combustor and post-combustion zone are shown in figure 1.

3.2 CI concentration in the absence of soot particles

Let first consider the hypothetical case when no soot particles are present i.e. when $N_s(t=0)=0$. This case will allow to assess an upper level for the CI concentrations at the nozzle exit and it will also show later, the influence of soot particles on this level. The results for $N_s=0$ are depicted in figure 2. As expected, the maximum of CI concentration (electrons and positive ions) is located just behind the flame front, at the end of the combustion zone. With $Q_0 = 10^{17} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, the maximum ion concentration (for each sign) is of the order of 10^{11} cm^{-3} . Just before this maximum, the primary electrons very rapidly attach to oxygen molecules, the most abundant neutral species with a large electronegativity. The electron concentration then decreases very steeply while at the same time the concentration of O_2^- also rises very steeply. The electron attachment rate to neutral molecules (using $A = 3.7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ and the oxygen volume fraction $\gamma_{\text{O}_2} = 0.15$) is $k_{ea} \gamma_{\text{O}_2} A^2 \approx (3-7) \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ i.e. the typical time for electron attachment to O_2 molecules is of the order of 10^{-9} s which is much smaller than the residence time in the post-flame region and therefore in this region it can be assumed that $n_- \approx n_+ = n_i$.

If furthermore we assume, for simplicity, the constancy of the ion-ion recombination coefficient, the ion concentration may be described by the simple equation $dn_i/dt = -k_{ii}n_i^2$ with the initial condition $n_i(t=0) = n_i^0$. The solution of this equation is :

$$n_i(t) \approx \frac{n_i^0}{1 + n_i^0 k_{ii} t} \quad (9)$$

In spite of its simple form, this solution shows some interesting features. In particular, it shows that if $n_i^0 k_{ii} t \gg 1$, then the ion concentration is independent of the initial ion concentration i.e. independent of Q_0 :

$$n_i(t) \approx \frac{1}{k_{ii} t} \quad (10)$$

This result is valid when the time exceeds a characteristic time scale i.e. when $t > \tau_{ii} \approx 0.01$ ms for $n_i^0 = 10^{12}$ and for $t > 1$ ms for $n_i^0 = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, as it was observed in flames (Fialkov, 1997, Goodings et al., 1979). It is interesting to note that when this solution applies, the detailed information about the ions in the flame front is not needed if one is interested only by the total ion concentration n_c at the exit of the combustor, because of the independence of $n_i(t)$ on n_i^0 . At the combustor exit :

$$n_c(\tau_{res}) = (k_{ii} \tau_{res})^{-1} \quad (11)$$

Using $\tau_{res} = 5$ ms and an average value of $k_{ii} = 1.43 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (this value deduced from the formula of Beig and Basseur for $T=1200$ K and $P=9$ atm. represents a lower limit for k_{ii}), the maximum ion concentration of each sign at the combustor exit, calculated from Equation 11, is about $1.4 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$. In fact, the use of the numerical model [Eq.(1)] which takes into account the variation of k_{ii} with T and P leads to $2.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ at the combustor exit.

During the further flow in the dilution zone, ion-ion recombination leads to additional decrease of the ion concentrations. However this effect is small compared to the dominant effect of the expansion of the exhaust volume. Finally one can get a good estimate of the upper level of the ion concentration n_{ex} at the nozzle exit and of the emission index of ions EI_i (number of ions per kg of fuel) by applying the simple law of exhaust expansion [see Eq.(4)] combined with the ion concentration at the combustor exit :

$$n_{ex} \approx \frac{n_c T_c}{T_{ex} \pi_c} = \frac{T_c}{k_{ii} \tau_{res} T_{ex} \pi_c} \quad (12)$$

and

$$EI_i \approx \frac{T_c N_f R_G}{k_{ii} \tau_{res} \mu_a P_a \pi_c} \quad (13)$$

where N_f is the initial exhaust dilution ratio ($N_f \approx 70$), R_G is the gas constant and μ_a is the molecular weight of air ($\mu_a = 29$ g/mole). It is interesting to note that these formula depends only on well-known parameters of the engine and on k_{ii} . For the conditions of our reference case and for k_{ii} deduced from Beig and Brasseur, the maximum ion concentration of one sign at the nozzle exit and the maximum ion emission index are $n_{ex} = 8.6 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ and $EI_i = 3.7 \times 10^{16}$. If the compilation of Mätzing (1991) is used, these values translate to $n_{ex} = 1.72 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ and $EI_i = 0.74 \times 10^{16}$ (for $k_{ii} = 7.13 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$).

Figure 3 depicts the results given by the numerical model [Eq.(1)] which takes into account the variation of k_{ii} with temperature. The curves have been generated using the values of the two compilations for k_{ii} . If the compilation of Beig and Brasseur (2000) is used, $n_{ex} = 8.2 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ and this value represents probably an upper limit. If the compilation of Mätzing (1991) is used, $n_{ex} = 1.6 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ (n_{ex} determined with the compilation of Sorokin and Mirabel, 2001 corresponds within 13 % to that of Mätzing). It is interesting to note that the results given by the simplified model [Eq.(11-12)] are in good agreement with those provided by the numerical model

Although approximate, equations (9-12) give a good idea of the parameters which have a strong influence on n_{ex} i.e. k_{ii} and n_c which itself depends upon Q_o , τ_{res} , π_c , T_c and T_{ex} . The influence of k_{ii} in the model results has already been discussed above, and we now examine the influence of Q_o . For this, the model was run with different values of Q_o varying from 10^{15} to $10^{19} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ and the results are shown on figure 4. This figure clearly shows, as predicted by Eq. (10), that for a sufficiently high chemiionisation rate ($Q_o \geq 10^{16} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$) the ion-ion recombination process leads to an asymptotic behaviour for the ion concentrations at the combustor exit ($t=5$ ms) and therefore the ion concentrations at the nozzle exit is independent of Q_o .

The model results confirm, as predicted by Equation 12, the dependence of n_{ex} on τ_{res} , T_c , T_{ex} and π_c . For example, the variation of τ_{res} from $\tau_{res}=5$ ms to 2.5 and 10 ms leads to $n_{ex} = 1.3 \times 10^8$ and $5.1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ with the model, while eq. (12) gives 1.6×10^8 and $4.1 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ respectively. Increasing the temperature at the combustor exit from $T_c=1200$ to 1500 K leads to $n_{ex}=1.55 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ while eq. (12) gives 2.0×10^8 . Similarly, decreasing the nozzle exit temperature from $T_{ex}=650$ to 500 K leads to $n_{ex}=0.93 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ instead of $1.07 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$. Finally, the model calculations confirm the dependence of n_{ex} on the combustor pressure ratio π_c . The model results predict that the increase of π_c from 20 to 30 leads to a decrease of ion emission from $n_{ex}=1.6 \times 10^8$ to $8.2 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ while eq. (12) gives 1.7×10^8 and 8.6×10^7 respectively. This diminution of n_{ex} when π_c is increased shows that the effect of pressure is larger on the recombination rates than on the production rates. One can conclude that, in the absence of soot particles, Eq. (11-12) give a good estimate of the upper ion concentrations at the nozzle exit.

3.3 CI concentration in the presence of soot particles

Soot particles are now introduced with a monodisperse size and with a fixed number density $N_s = 10^8 \text{ cm}^{-3}$. However, the radius a itself was varied from 10 to 30 nm, leading to a soot particle loading in range 0.75-20.4 mg/m^3 at the combustor exit and 0.05-1.3 mg/m^3 at the engine exit (soot concentration at the nozzle exit is of the order of 10^7 cm^{-3}). These values are consistent with measurements for real aero-engines (Brocklehurst et al., 1997, Dopelheuer and Wahl, 2001). Note that the surface area of particles increases approximately by a factor of 2 when the radius changes from 20 to 30 nm.

The calculations, shown in figure 5, have been performed with a maximal value of the chemiionisation rate $Q_o = 10^{17} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ and with the ion-ion recombination coefficients k_{ii} taken from Beig and Brasseur (2000). The use of these coefficients lead to the maximum values of n_{ex} at the nozzle exit. In figure 5, we compare the results obtained without soot particles ($a = 0$) with those obtained in the presence of soot particles with radius $a = 20$ and 30 nm. The exit concentration of chemi-ions (of one sign) varies from $n_{ex} = 8.6 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ in the absence of soot particles to $n_{ex} = 4.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ for $a = 20$ nm ($EI_i = 1.9 \times 10^{16}$) and to $n_{ex} = 2.6 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ for $a = 30$ nm ($EI_i = 1.1 \times 10^{16}$) i.e. the presence of soot particles decreases the chemi-ion concentration by a factor 1.8 to 3.2 compare to the situation without particles. It is also interesting to note that the ion concentrations decrease roughly by a factor 2 when the surface area of particles is doubled and that the interaction between ions and soot particles becomes important only for times larger than about 2 ms i.e. in the dilution zone of the combustor. At this time, soot particles are already formed and we can conclude that the inclusion of a detailed mechanism for soot formation will not change our estimate for the upper level of the CI emission.

The charge distribution of emitted soot particles, which can also be calculated by the model, is shown for the reference case on figure 6. It can be seen that most of the soot particles are charged, either at the combustor exit or nozzle exit. However, the charge distribution depends on the values assumed for the ion-ion recombination coefficient k_{ii} . If the compilation by Beig and Brasseur is used, the relative fractions of positively, negatively charged or neutral particles are $f_s^+ = f_s^- = 41.1$ %, $f_s^0 = 17.8$ % respectively at the combustor exit and $f_s^+ = f_s^- = 39.1$ %, $f_s^0 = 21.8$ % at the nozzle exit. If, on the contrary, Mätzing's compilation is used, a dissymmetry appears between positive and negative charges. In this case, $f_s^+ = 49.8$ %, $f_s^- = 33.2$ %, $f_s^0 = 17.0$ % at the combustor exit and $f_s^+ = 44.7$ %, $f_s^- = 36.4$ %, $f_s^0 = 18.9$ % at the nozzle exit. Soot particles are then, on the average positively charged, with a mean charge of the order of 0.13 elementary charges.

The excess of positive charges on soot particles may be compensated by some excess negative ions in the exhaust, to keep the total electro-neutrality. However the differences of mobility between gaseous ions and charged soot particles may lead to the electrization of some aircraft elements (Vatazhin et al., 1983).

3.4 Application: comparison with on ground measurements

Very few measurements of CI are available to verify our model. Arnold et al. (2000). measured the total CI concentration in the exhaust plume of the ATTAS aircraft on the ground. The ATTAS is a mid-sized jet aircraft equipped with two Rolls-Royce SNECMA M45H engines.

The measurements were performed just behind the hot potential core, at three distances from the nozzle exit in the exhaust plume : $d = 1.39, 2.19$ and 4.19 m. The parameters needed for the calculations were taken as follows (Schumann et al., 2001): $P_a = 1$ atm, $\pi_c = 16.5$, $T_{ex} = 683$ K, emission index of soot particles $EI_s = 0.13$ g/kg(fuel) or 1.6×10^{15} particles/kg(fuel). Using $N_f = 70$, $a \approx 22$ nm one obtains $N_s \approx 10^8 \text{ cm}^{-3}$. The residence times in the combustor and post-combustor zone are $\tau_{res} \approx 3.8$ and $\tau_{ex} \approx 5.2$ ms respectively. Since the volume of the combustion chamber also includes the primary zone which is not included in the model, (the volume of the primary zone is about $\leq 1/3$ of the total volume of the combustor), the residence time considered in the combustor was taken as $(2/3)\tau_{res}$ (Lefebvre, 1985, Kuznetsov, 1983). Unfortunately the temperature of the exhaust gases at the combustor exit is not known for the case of the ATTAS aircraft on the ground, but a simple calculation from a heat budget shows that in flight such a temperature is about 1155 K (Schumann et al., 2001). Calculations were then made for several values of T_c in the range 1155-1500 K. The calculations made with these parameters give, for the concentration of ions of one sign at the nozzle exit $n_{ex} \approx (0.8 - 2) \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ for T_c in the range 1155-1500 K. This leads to a total emission index for ion of both signs of $(2,2-5,4) \times 10^{16}$ ions/kg(fuel). These results are in excellent agreement with those provided by the theoretical analysis (Sorokin and Mirabel, 2001) of the measurements made by Arnold et al. (2000).

4 Summary and Conclusion

A numerical model has been developed to predict the formation and evolution of chemiions in an aircraft engine. The model includes the formation of primary electrons and positive ions by chemiionisation, electron attachment to neutral gas species, ion-ion recombination, interaction of electrons and ions, thermo-emission from the soot surfaces in the high-temperature region of the combustor. It also examines the interaction between emitted electrons, ions and soot surfaces leading to the charging of soot particles.

The model results i.e. the concentration of chemiions at the combustor exit and at the nozzle exit of the engine depend directly on the ion-ion recombination rate, for which the data are scarce at the temperatures prevailing in a jet engine.

The interaction of ions with soot particles may lead to a 50% decrease of the exit ion concentration, compare to the situation without particles. A consequence of ion-soot interaction is that most of soot particles at the nozzle exit are charged and the concentration of neutral soot particles is only of the order of 20%. The remaining fraction of the particles are charged, with an important fraction carrying up to 5-6 elementary charges.

Finally, for a typical jet engines, taking into account the presence of particles, the CI emission index is in the range $EI_i = (2-5) \times 10^{16}$ ions of both signs per kg of fuel.

Acknowledgements

Support of this work by the European Community through contract G4RD-CT-2000-00207 (PARTEMIS) and by the INTAS project OPEN 2000-460 is gratefully acknowledged.

References

Arnold, F., K.H. Wohlfrom, M.W. Klemm, J. Schneider, K. Gollinger, U. Schumann, and R. Busen, First gaseous ion composition measurements in the exhaust plume of a jet aircraft in flight : Implication for gaseous sulfuric acid, aerosols, and chemiions, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 2137-2140, 1998.

Arnold, F., A. Kiendler, V. Wiedemer, S. Aberle, T. Stilp, and R. Busen, Chemiion concentration measurements in jet engine exhaust at the ground: Implications for ion chemistry and aerosol formation in the wake of a jet aircraft, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 1723-1726, 2000.

Ball R.T., and J.B. Howard, Electric charge of carbon particles in flames, Thirteenth Symposium (International) on Combustion, 353-362, The Combustion Institute, 1971.

Bates, D.R., Recombination of small ions in the troposphere and lower stratosphere, *Planet Space Sci.*, 30, 101-108, 1982.

Bates, D.R., Ion-ion recombination in an ambient gas, *Adv. At. Mol. Phys.*, 20, 1-40, 1985.

Beig, G., and G. P. Brasseur, Model of tropospheric ion composition: A first attempt, *J. Geophys. Res.*, 105, 22,671-22,684, 2000.

Böhme, D.K., Chemical ionization in flames, in: *Ion molecular reactions*, Plenum Press, N.Y., p. 323-343, 1972.

Böhme, D.K., Experimental studies of positive ion chemistry with flow tube mass spectrometry: birth, evolution, and achievements in the 20th century, *Int. J. Mass Spectrometry*, 200, 97-136, 2000.

Brocklehurst, H.T., C.H. Priddin, and J.B. Moss, Soot predictions within an aero gas turbine combustion chamber, *American Society of Mechanical Engineers*, 97-GT-148, June 1997.

Burtscher, H., A. Reis, and A. Schmidt-Ott, Particle charge in combustion aerosols, *J. Aerosol Sci.*, 17, 47-51, 1986.

Butler C.J. and A.N. Hayhurst, Kinetics of dissociative recombination of H₃O⁺ ions with free electrons in premixed flames. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92, 707-714, 1996.

Calcote, H.F., Ion production and recombination in flames, *Eight Symposium (Int.) on Combustion*, 184-199, Williams and Wilkins, 1962.

Calcote, H.F. and D.G. Keil, Ion-molecule reactions in sooting acetylene-oxygen flames, *Comb. Flame*, 74, 131-146, 1990.

- Doppelheuer, A. and C. Wahl, Determination of quantities and properties of aircraft engine generated soot, Air Pollution Research Report 74, Aviation, aerosols, contrails and cirrus clouds (A²C³), Proceedings of a European workshop, Frankfurt, Germany, pp91-94, July 2000.
- Eraslan, A.N. and R.C. Brown, Chemiionization and ion-molecule reactions in fuel-rich acetylene flames, Comb. Flames, 74, 19-37, 1988.
- Fahey, D.W., et al., In situ observations in aircraft exhaust plumes in the lower stratosphere at midlatitudes, J. Geophys. Res., 100, 3065-3074, 1995.
- Fialkov, A.B., Investigation on ions in flames, Prog. Energy Comb. Sci., 23, 399-528, 1997.
- Frenzel, A., and F. Arnold, Sulphuric acid cluster ion formation by jet engines : Implications for sulphuric acid formation and nucleation, In: Proc. Intern. Scientific Coll. On Impact from Aircraft and Spacecraft upon the Atmosphere, Köln 1994, DLR-Mitt. 94-06, 106-112, 1994.
- Gerhardt P. and K.H. Homann, Ions and charged soot particles in hydrocarbon flames III : negative ions in fuel-rich acetylene/oxygen flames, Ber. Bunsen-ges. Phys. Chem., 94, 1086- 1096, 1990,
- Green, J.A. and T.M. Sugden, Some observation on the mechanism of ionization in flames containing hydrocarbons, Ninth Symposium (Int.) on Combustion, 607-621, Williams and Wilkins, 1963.
- Goodings, J.M., D.K. Böhme and C.-W. Ng, Detailed ion chemistry in methane-oxygen flames. II. Negative ions, Comb. Flame, 36, 45-62, 1979.
- Guo, J. and J.M. Goodings, Recombination coefficients for H₃O⁺ ions with electrons e⁻ and with Cl⁻, Br⁻ and I⁻ at flame temperatures 1820-2400 K, Chem. Phys. Lett., 329, 393-398, 2000.
- Hayhurst, A.N. and D.B. Kittelson, The positive and negative ions in oxy-acetylene flames, Comb. Flame, 31, 37-51, 1978.
- Hoppel W.A., and G. M. Frick, Ion-aerosol attachment coefficients and the steady-state charge distribution on aerosols in a bipolar ion environment, Aerosol Sci. Techn., 5, 1-21, 1986.
- Hu, D., M. Braun-Unkhoff, and P. Frank, Early stage of soot formation at elevated pressures, Air Pollution Research Report 74, Aviation, aerosols, contrails and cirrus clouds (A²C³), Proceedings of a European workshop, Frankfurt, Germany, 85-90, July 2000.
- IPCC (Intergovernmental Panel of Climate Change). Aviation and the Global Atmosphere. J. Penner, D. Lister, D. Griggs, D. Dokken, M. McFarland (eds.) Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1999.
- Kärcher, B., F. Yu, F.P. Schröder, and R.P. Turco, Ultrafine aerosol particles in aircraft plumes : Analysis of growth mechanisms, Geophys. Res. Lett., 25, 2,793-2,796, 1998.
- Kiendler, A., S. Aberle and F. Arnold, Positive ion chemistry in the exhaust plumes of an aircraft engine and a burner: investigations with a quadrupole ion trap mass spectrometer, Atmos. Environ., 34, 4787-4793, 2000a.
- Kiendler, A., S. Aberle and F. Arnold, Negative chemiions formed in jet fuel combustion: New insights from jet engine and laboratory measurements using a novel quadrupole ion trap mass spectrometer apparatus, Atmos. Environ., 34, 2623-2632, 2000b.
- Kiendler, A., and F. Arnold, Improved composition measurements of negative chemiions in aircraft jet engine exhaust: unambiguous identification of sulphuric acid clustering via sulphur-isotopes, submitted in Geophys. Res. Lett., 2001.
- Kossyi, I.A., A.Yu. Kostinsky, A.A. Matveyev and V.P. Silakov, Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures, Plasma Sources Sci. Technol., 1, 207-220, 1992.
- Kuznetsov V.R., Nitric oxides formation in gas turbine combustors, Proc. of Central Institute of Aviation Motors, 1086, Moscow, 1983.

- Lawton J., Rates of charging of small thermo ionic particles in a space charge, *Comb.Flame*, 12, 534-540, 1968.
- Lawton, J. and Weinberg, F., *Electrical aspects of combustion*, Oxford Univ. Press, 1969.
- Lefebvre A.H., *Gas turbine combustion*, N.Y., McGraw-Hill, 1985.
- Mattingly J.D., W.H. Heiser, and D.H. Daley, *Aircraft Engine Design*, AIAA Education Series, N.Y., 1987.
- Mätzing, H., Chemical kinetics of flue gas cleaning by irradiation with electrons, Part II, *Adv. Chem. Phys.*, 80, 315-359, 1991.
- Natanson, G.L., The theory of the charging of sub-micron aerosol particles by gaseous ions, *Sov. J. Tech. Phys. (Engl. Transl.)* 5, 538-551, 1960.
- Onischuk, A.A, S. di Stasio, V. Baklanov, V. Karasev, G.A. Makhov, A.L. Vlasenko, A.N. Ankilov, V.N. Panfilov, Coulomb interactions in soot particle formation, *J. Aerosol Sci*, 32, S71, 2001.
- Pederson, T. and R.C. Brown, Simulation of electric field effects in premixed methane flames, *Comb. Flames*, 94, 433-448, 1993.
- Rapp M., Capture rates of electrons and positive ions by mesospheric aerosol particles, *J. Aerosol. Sci.*, 31, 1367-1369, 2000.
- Schumann, U., F. Arnold, R. Busen, J. Curties, B. Kaercher, A. Kiendler, A. Petzold, H. Schlager, F. Schroder, and K.-H. Wohlfrom, Influence of fuel sulfur on the composition of aircraft exhaust plumes: The experiments SULFUR 1-7, submitted to *J. Geophys.Res.*, 107, 2002.
- Seinfeld, J.H., and S.P. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics*, N.Y., Wiley, 1998.
- Smith, D. and N.G. Adams, Ionic recombination in the stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 9, 1085-1087, 1982.
- Sorokin, A., and P. Mirabel, Ion recombination in aircraft exhaust plumes, *Geophys. Res. Lett.*, 28, 955-958, 2001.
- Starik, A. M., A. M. Savel'ev, N. S. Titova, and U. Schumann, Modeling of sulfur gases and chemiions in aircraft engines, *Aerosp. Sci. Techn.*, 6, 63-81, 2002.
- Sudarev, A.V., and V.I. Antonovski, Soot content in a gas turbine combustion chamber, *Low Grade Fuels*, 2, 36, 431-441, 1990.
- Tremmel H.G., and U. Schumann, Model simulations of fuel sulfur conversion efficiencies in an aircraft engine : Dependence on reaction rate constants and initial species mixing ratios, *Aerosp. Sci. Techno.*, 3, 417-430, 1999.
- Vatazhin, A.B., V.I. Grabovski, V.A. Likhter, and V.I. Shul'gin, *Electro-gas-dynamical flows*, Nauka, Moscow, 1983 (in russian).
- Yu, F., and R.P. Turco, The role of ions in the formation and evolution of particles in aircraft plumes, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 1927-1930, 1997.
- Yu, F., and R.P. Turco, The formation and evolution of aerosols in stratospheric aircraft plumes: Numerical simulations and comparison with observations, *J. Geophys. Res.*, 103, 25,915-25,934, 1998.

Figure Caption :

Figure 1 : Evolution of the temperature, pressure and ion-ion recombination coefficients k_{ii} for the reference case. The indices Mz and B&B refer to the compilation of Mätzing (1991) and of Beig and Brasseur (2000) respectively.

Figure 2 : Concentration profiles of the electrons, positive and negative ions in the engine for the reference case. The compilation of Beig and Brasseur (2000) has been used for the ion-ion recombination coefficients k_{ii} .

Figure 3 : Evolution of the concentration of positive ions in the engine for the reference case, using two approximations for the ion-ion recombination coefficients k_{ii} .

Figure 4 : Evolution of the concentration of positive ions in the engine, using different chemiionisation rates Q_0 .

Figure 5 : Evolution of the concentration of positive ions in the engine, in the absence (upper curve) or presence of soot particles with a concentration $N_s = 10^8 \text{ cm}^{-3}$: intermediate curve, radius of soot particles $a = 20 \text{ nm}$, lower curve $a = 30 \text{ nm}$.

Figure 6 : Concentration of soot particles (cm^{-3}) as a function of their charge at the exit of the combustor and at the nozzle exit of the engine using two approximations for the ion-ion recombination coefficients k_{ii} . In black, distribution obtained with the compilation of Beig and Brasseur (2000), in gray distribution obtained with the compilation of Mätzing (1991).

Figure 1

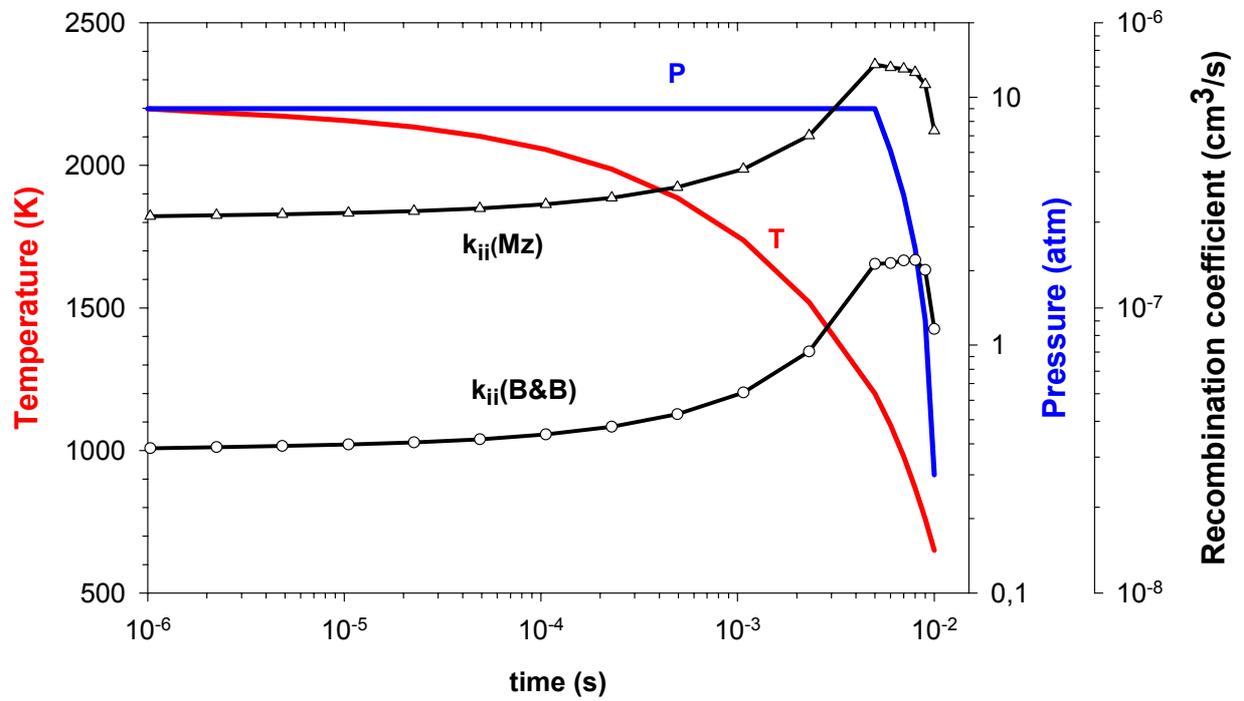


Figure 2

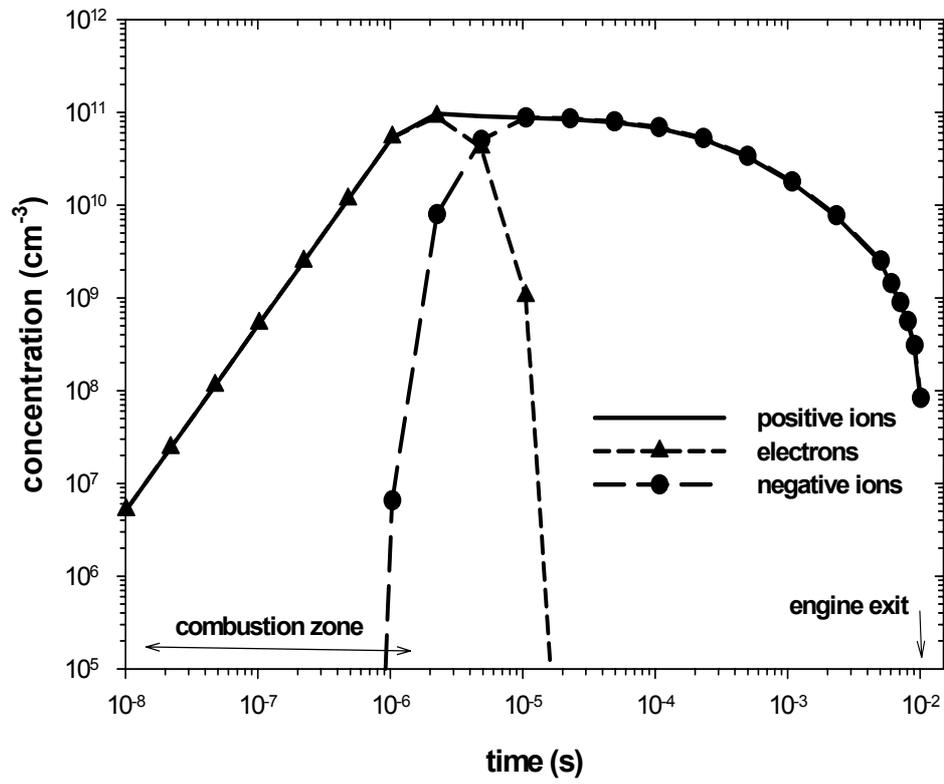


Figure 3

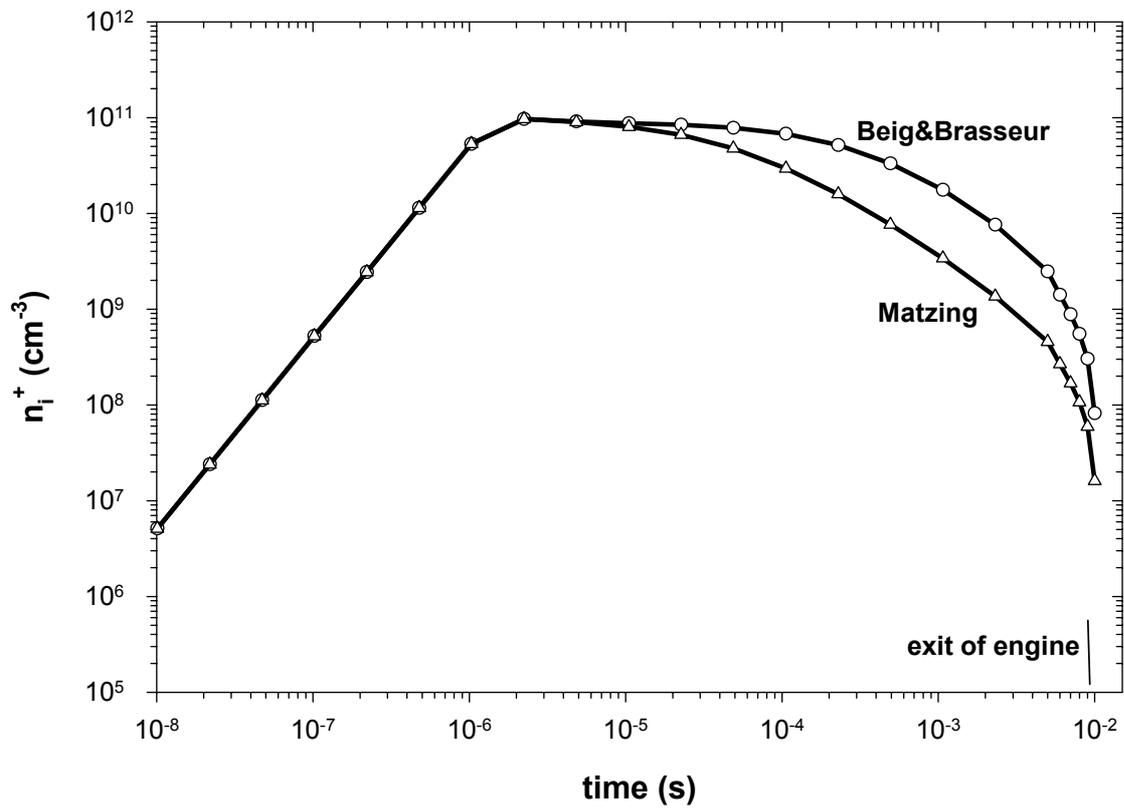


Figure 4

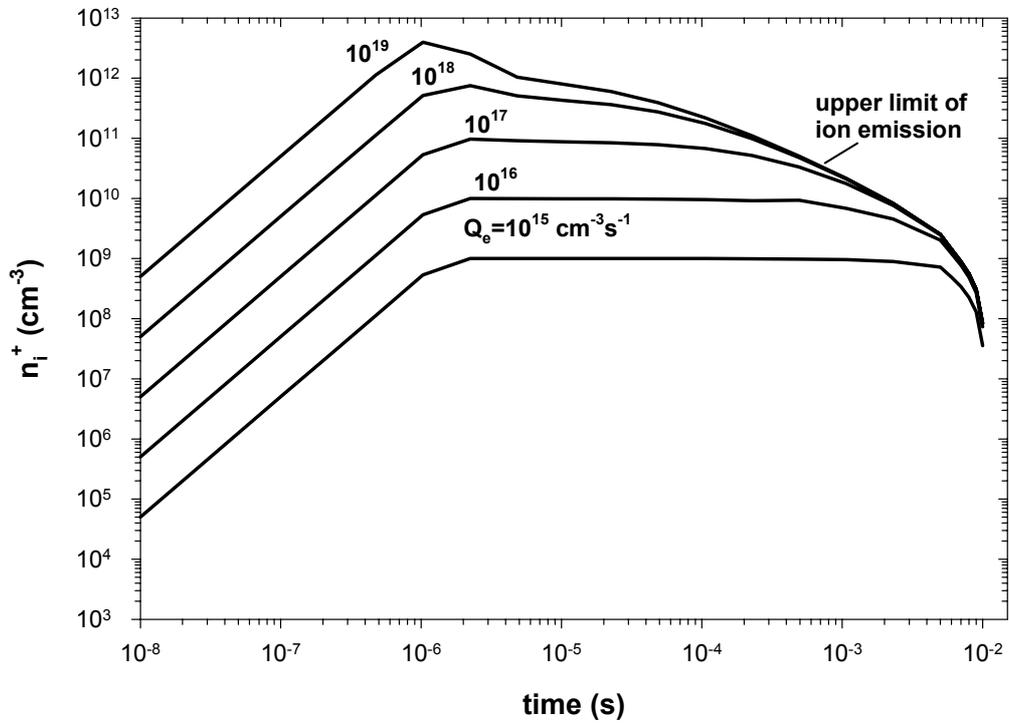


Figure 5

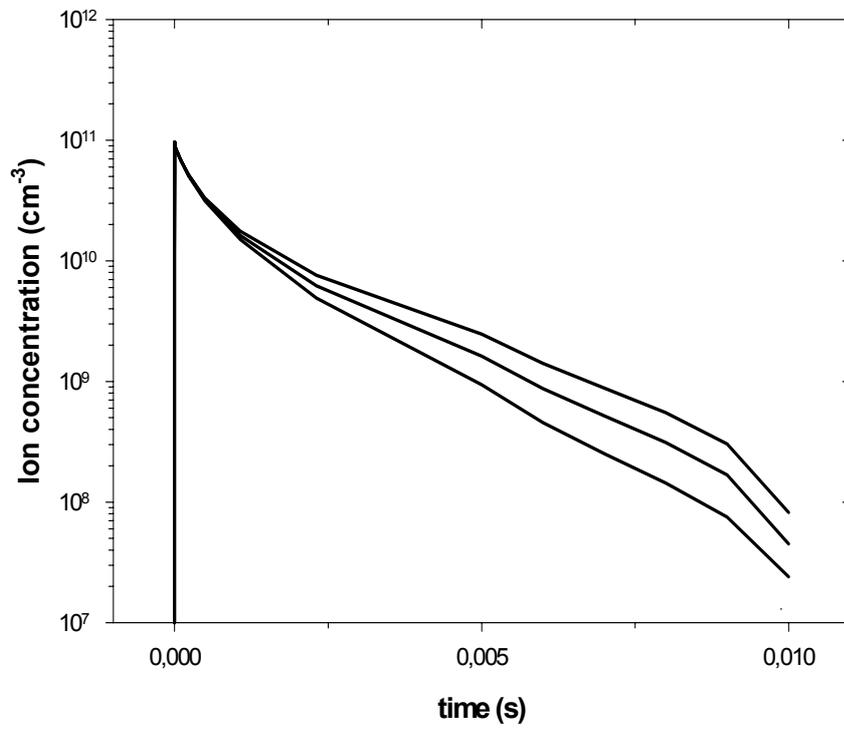


Figure 6

