



HAL
open science

Modélisation des changements de phase dans la basse atmosphère de Titan

Lionel Guez

► **To cite this version:**

Lionel Guez. Modélisation des changements de phase dans la basse atmosphère de Titan. Astrophysique [astro-ph]. Université Paris-Diderot - Paris VII, 1997. Français. NNT: . tel-00007042

HAL Id: tel-00007042

<https://theses.hal.science/tel-00007042>

Submitted on 13 Oct 2004

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.

ECOLE DOCTORALE D'ASTRONOMIE D'ILE DE FRANCE

THESE

présentée pour obtenir le diplôme de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PARIS VII (Denis Diderot)

Spécialité :

ASTROPHYSIQUE ET TECHNIQUES SPATIALES

par Lionel GUEZ

MODELISATION DES CHANGEMENTS DE PHASE
DANS LA BASSE ATMOSPHERE DE TITAN

Soutenue le 20/6/97, devant le jury composé de :

Président : M. Fulchignoni

Rapporteurs : M. Cabane
C. McKay

Examineurs : D. Gautier
F. Pacard
C. Régnaut
P. Bruston (directeur)
F. Raulin (directeur)

Thèse préparée au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques.

REMERCIEMENTS

À Marcello Fulchignoni, Daniel Gautier, Frank Pacard et Christian Régnaut, qui ont accepté de faire partie du jury.

À Michel Cabane et Chris McKay, qui ont bien voulu être rapporteurs de ce travail et ont rédigé leurs rapports dans un délai anormalement court.

À Paul Bruston et François Raulin, qui m'ont encouragé et conseillé tout au long de cette thèse. A Paul Bruston, qui a toujours été disponible, a souvent trouvé des solutions aux problèmes scientifiques que nous avons rencontrés, et m'a incité à engager des collaborations autour de notre groupe.

À Patrice Coll et Isabelle Fenneteaux qui m'ont énormément aidé lors de la préparation du mémoire et de la soutenance.

À Hervé Cottin, Patrice Coll, Karine Provost, Annie Gaudichet, Jacques Moscovici, Isabelle Fenneteaux, Chris McKay, Robert Sternberg, Pierre Paillous, Yves Bénilan, Anne Monod, Laurent Gomez et Saïd Amokrane, aux connaissances desquels j'ai recouru, qui m'ont fait part de leurs idées ou m'ont guidé dans des recherches bibliographiques.

À Marie-Claire Gazeau, Arnaud Etienne, Gilles Bergametti, Isabelle Fenneteaux, Patrice Coll, Yves Bénilan, Patrice Colin, Christophe Boissard, Bernard Aumont, pour leurs conseils et leurs critiques.

À Alia Khelifi, Isabelle Fenneteaux, Hervé Cottin, Stéphanie Dédéyan, Juliette Dole, Patrice Coll, Sandrine Zubrycki, Sébastien Dupuis, Marie-Claire Gazeau, Isabelle Bey, pour leur aide aux moments de panique.

Le travail présenté dans le chapitre 6 de ce mémoire a été effectué en collaboration avec Frank Pacard.

Résumé

Importance des changements de phase et de la nucléation dans la basse atmosphère de Titan

Nous soulignons les interactions entre les changements de phase dans la basse atmosphère et d'autres phénomènes qui se produisent sur Titan. Les processus de changements de phase peuvent affecter la photochimie, la nature de la surface exposée de Titan et donc ses propriétés optiques, et le profil de température de l'atmosphère. Nous passons en revue les indices d'une nucléation difficile dans l'atmosphère de Titan et nous essayons de montrer que la description de la nucléation est une priorité dans la modélisation des changements de phase. Les résultats de l'analyse des spectres d'IRIS et les basses températures qui impliquent des phases solides et non liquides fournissent les principaux arguments en faveur de la modélisation de la nucléation. Dans le cadre de la théorie classique de la nucléation, nous proposons une définition et une valeur du taux de nucléation critique adaptées à l'étude de l'atmosphère de Titan. A partir de ce taux critique, nous calculons l'angle de contact du méthane sur les aérosols nécessaire pour que l'inhibition de la nucléation du méthane puisse expliquer la sursaturation suggérée par les observations d'IRIS.

Estimation des angles de contact et des enthalpies libres surfaciques des phases solides

Ces paramètres sont essentiels pour la description de la nucléation. Comme les données expérimentales pour les phases solides des espèces qui nous intéressent ne sont pas disponibles, nous relevons dans la littérature et mettons bout à bout des méthodes pour l'estimation des angles de contact et des enthalpies libres surfaciques des solides. L'enthalpie libre surfacique σ d'un solide peut être reliée à la tension superficielle du liquide et aux chaleurs latentes de vaporisation et de sublimation. Cependant, quelques variations sur ce thème ont été proposées. Afin de choisir la corrélation adéquate pour les hydrocarbures et les nitriles solides, σ peut être estimé pour quelques espèces de référence à partir de la constante d'Hamaker. La constante d'Hamaker est elle-même liée à la permittivité diélectrique, donc au spectre d'absorption de la phase solide. Ainsi, nous établissons un pont entre les études de laboratoire en cours sur les spectres des hydrocarbures et des nitriles solides, et le calcul des enthalpies libres surfaciques et des angles de contact.

Élaboration de modèles pour la description des changements de phase dans la basse atmosphère de Titan

Les phénomènes essentiels qui doivent être décrits dans un modèle de changements de phase, outre la condensation et l'évaporation, sont la nucléation, la sédimentation des aérosols et le transport de gaz par diffusion turbulente. La nucléation est décrite à l'aide de la théorie classique. L'angle de contact n'est pas supposé nul, c'est un paramètre libre. Nous parvenons à mettre tous ces phénomènes ensemble en équation, en gérant des problèmes tels que le volume des aérosols juste après la nucléation et le traitement des aérosols de taille inférieure au rayon d'équilibre associé à l'effet Kelvin. Comme nous nous attendons à une évolution non stationnaire pour certaines valeurs de l'angle de contact, nous laissons le modèle dépendre du temps. Par conséquent, le modèle (numéroté 3) est représenté par un système d'équation aux dérivées partielles. Afin de vérifier la validité du modèle lui-même (la manière dont la nucléation est mise en équations) et la validité de la résolution numérique à venir, nous considérons un modèle (numéroté 2) plus simple avec nucléation instantanée, et nous démontrons que les solutions du modèle 3 doivent tendre vers une solution du modèle 2 lorsque l'angle de contact et l'enthalpie libre surfacique de la phase condensée tendent vers zéro.

Nous étudions deux autres modèles simples. L'un des modèles (numéroté 1) suppose une sursaturation négligeable pour toutes les espèces. Ce modèle très facile à mettre en oeuvre permet de comprendre l'influence de certains paramètres comme le coefficient de diffusion turbulente, le flux de masse de tholins arrivant de la haute atmosphère, le rayon des particules de tholins et les fractions molaires en phase gazeuse à la surface. En particulier, pour des valeurs plausibles de ces paramètres

(trouvées dans la littérature), en étudiant l'auto-cohérence du modèle, nous montrons que la sursaturation éventuelle du méthane serait due à l'inhibition de la nucléation ou à la coagulation plutôt qu'à la dynamique du transport gazeux et de la condensation (après la nucléation). Ainsi, la faible sursaturation n'est pas réellement une hypothèse et le modèle 1 donne des résultats corrects si la nucléation est facile et la coagulation peu importante. Dans ce cas, le cycle d'évaporation et de condensation du méthane dans la troposphère entraîne l'évaporation de typiquement quelques centimètres, et jusqu'à 50 cm, de méthane par an. L'échange de chaleur latente concomitant peut être de l'ordre de $0,1 \text{ W.m}^{-2}$, et jusqu'à 3 W.m^{-2} . La condensation de l'acétylène commence à environ 61 km, celle de l'éthane à 51 km. A la tropopause, le rayon des aérosols atteint approximativement 3 fois le rayon des noyaux de tholins. A 20 km, suite à la condensation du méthane, le rayon a augmenté jusqu'à une valeur qui est typiquement 200 fois supérieure au rayon des noyaux de tholins. Enfin, nous construisons un modèle spécialement pour illustrer le comportement périodique potentiel associé à certaines valeurs de l'angle de contact. Par opposition aux autres modèles, celui-ci ne prétend pas fournir des valeurs pour les propriétés de l'atmosphère de Titan, mais seulement une information qualitative. La périodicité est attendue quand l'abondance donnée par le modèle avec nucléation instantanée est nettement plus faible que l'abondance critique (déduite du taux de nucléation critique), elle-même nettement plus faible que l'abondance en l'absence de condensation. La période diminue alors avec l'abondance critique.

Abstract

Importance of phase changes and nucleation in Titan's lower Atmosphere

We have pointed out the interactions between phase changes in the lower atmosphere and other processes which occur on Titan. Phase change processes can affect photo-chemistry, the nature of Titan's exposed surface and hence its spectral properties, and the atmospheric thermal profile. We have critically reviewed clues that suggest that nucleation is difficult in Titan's atmosphere and we have tried to make clear why the description of nucleation is a priority in modeling phase changes. The results of the analysis of IRIS spectra and the low temperatures that imply solid rather than liquid phases are the main arguments for nucleation modeling. In the frame of the classical theory of nucleation, we have proposed a definition and a value of the critical nucleation rate which are adapted to the study of Titan's atmosphere. From this critical rate, we have computed the contact angle of methane on aerosols that is needed if the inhibition of methane nucleation is the reason for the super-saturation suggested by IRIS observations.

Estimation of contact angles and surface free enthalpies of solids

Those parameters are essential for the description of nucleation. As experimental data for the solid phases of the species we are interested in are unavailable, we have selected and pieced together estimation methods for contact angles and surface free enthalpies of solids, from the existing literature. The surface free enthalpy of a solid may be linked to the surface tension of the liquid and the latent heats of vaporization and sublimation. However, a few variations on this idea have been proposed. In order to choose the adequate correlation for solid hydrocarbons and nitriles, the solid surface free enthalpy for a few selected reference species may also be estimated from the Hamaker constant. The Hamaker constant is itself linked to the dielectric permittivity, hence to the absorption spectra of the solid phase. Thus, we have opened up a way between ongoing laboratory investigations on the spectra of solid hydrocarbons and nitriles, and the computations of surface free enthalpies and contact angles.

Building models for the description of phase changes in Titan's lower atmosphere

Essential phenomena to be described in a model of phase changes, beside condensation and evaporation, are nucleation, aerosol settling and gas transport by eddy diffusion. Nucleation is described with the classical theory. The contact angle is not assumed to be zero, it is a free parameter. We have managed to bring together these phenomena in the equations, addressing such problems as the volume of the aerosols just after nucleation and the treatment of aerosols with size smaller than the Kelvin equilibrium size. As we expect non-stationary evolution for some values of the contact angle, we have made the model time-dependent. Therefore, the model (numbered 3) consists of a set of partial differential equations. In order to check the validity of the model itself (the way nucleation is built into the equations) and the validity of the numerical resolution to come, we have considered a simpler model (numbered 2) with instantaneous nucleation, and we have demonstrated that the solutions of model 3 should tend toward a solution of model 2 when the contact angle and the surface free enthalpy of the condensed phase tend toward zero.

We have studied two more simple models. One model (numbered 1) assumes negligible super-saturation of all species. This very easy-to-use model provides insight into the influence of such parameters as the eddy diffusion coefficient, the mass flux of tholins falling from the upper atmosphere, the radius of tholin particles, the gas mole fractions at the surface. In particular, for plausible values of those parameters (as found in the literature), by studying the self-consistency of the model, we have shown that methane super-saturation would rather be due to nucleation inhibition or coagulation than the dynamics of gas transport and condensation (after nucleation). Thus, small super-saturation is really not a hypothesis, and model 1 gives correct results in the event of easy nucleation and unimportant coagulation. Then the evaporation-condensation cycle of methane in the troposphere involves the evaporation of typically a few centimeters, up to fifty

centimeters, of methane per year, and the concomitant exchange of latent heat may be on the order of 0.1 W m^{-2} , up to 3 W m^{-2} . Condensation of acetylene starts at about 61 km, and condensation of ethane at 51 km. At the tropopause, the radius of aerosols reaches approximately 3 times the radius of tholin nuclei. At 20 km, the radius has increased to typically 200 times the radius of tholin nuclei due to methane condensation. Finally, a model is specifically set up to demonstrate the potential periodic behavior associated to some values of the contact angle. As opposed to the other models mentioned above, it does not aim at providing values for properties of Titan's atmosphere, and gives a qualitative information. Periodicity is expected when the abundance from the instantaneous nucleation model is distinctly lower than the critical abundance (obtained from the critical nucleation rate), and the critical abundance itself is distinctly lower than the abundance without condensation. The period then diminishes with the critical abundance.

Table des matières

-CHAPITRE 1- Introduction	14
Article: Raulin <i>et al.</i> (1994)	
Objectif et plan général.....	32
-CHAPITRE 2- Importance des changements de phase dans la basse atmosphère de Titan. Outils pour l'étude de la nucléation.....	35
Article: Guez <i>et al.</i> (1997)	
-CHAPITRE 3- Phénomènes pouvant affecter les aérosols. Démarche de modélisation	51
3.1. Nucléation	52
3.1.1. Types de nucléation hétérogène d'une phase dense	53
3.1.2. Relation entre nucléation, condensation et sursaturation	54
3.1.3. Régularité de la surface des aérosols sur Titan.....	54
3.2. Changements de phase et vitesse de sédimentation.....	56
3.3. Coagulation et fragmentation	57
3.4. Diffusion turbulente des aérosols	58
3.5. Enchaînement des modèles 1 à 3	59
-CHAPITRE 4- Modèle 1.....	63
4.1. Introduction.....	66
4.2. Méthode	68
4.2.1. Phase gazeuse	68
4.2.2. Aérosols.....	83
4.3. Résultats.....	86
4.3.1. Phase gazeuse	86
4.3.2. Aérosols.....	98
4.4. Discussion	104
4.4.1. Sensibilité aux paramètres	104
4.4.2. Fraction molaire du méthane à la surface et profils atmosphériques de fond : incertitudes.....	106
4.4.3. Effet prévisible de l'évaporation ou de la sublimation sur le profil de fraction molaire du méthane	106
4.4.4. Calcul des flux de condensation dans la basse stratosphère des espèces autres que le méthane par Frère (1989).....	109
4.4.5. Comparaison aux fractions molaires dans la basse atmosphère obtenues par Toublanc <i>et al.</i> (1995)	110
4.4.6. Validité de l'hypothèse de sursaturation négligeable	116
4.4.7. Cohérence des hypothèses de sursaturation et d'évaporation négligeables	120
4.5. Conclusion	123
-CHAPITRE 5- Modèle 2.....	125
5.1. Introduction.....	126
5.2. Équations du modèle 2.....	127
5.3. Exemple de déformation du profil de fraction molaire et du profil de flux gazeux lors du passage du modèle 1 au modèle 2	129
5.4. Ordre de grandeur du rayon des aérosols pour une sursaturation significative du méthane	131

-CHAPITRE 6- Prise en compte d'une nucléation non instantanée dans un modèle de la basse atmosphère	134
6.1. Introduction.....	136
6.2. Absence de suivi des aérosols en deçà du volume d'injection.....	139
6.3. Modèle 3 (semi - suivi des aérosols en deçà du volume d'injection).....	143
6.3.1. <i>Écriture dimensionnée</i>	147
6.3.2. <i>Normalisation</i>	150
6.3.3. <i>Écriture sous forme non dimensionnée</i>	152
6.4. Modèles limites du modèle 3	155
6.4.1. <i>Limite du modèle 3 quand ε tend vers 0</i>	155
6.4.2. <i>Les fonctions J et "$(\omega_{inj} - 1)J$" quand l'angle de contact puis ε tendent vers 0</i>	156
6.4.3. <i>Limite du modèle 3 quand l'angle de contact puis ε tendent vers 0...</i>	157
<i>Article en préparation: Allain et al.</i>	
6.5. Évolution périodique de l'atmosphère : modèle simplifié	182
6.5.1. <i>Simplifications</i>	182
6.5.2. <i>Obtention des équations</i>	183
6.5.3. <i>Normalisation</i>	184
6.5.4. <i>Choix simples pour l'abondance de saturation et l'abondance initiale</i>	189
6.5.5. <i>Exposé synthétique du problème mathématique</i>	190
6.5.6. <i>Dynamique du changement de phase seul</i>	191
6.5.7. <i>Discrétisation</i>	193
6.5.8. <i>Résultats dans le cas d'une vitesse de grossissement infinie</i>	204
6.6. Conclusion	212
-CHAPITRE 7- Conclusion générale.....	213
Références	219

Liste des figures

Figure 1.1	Profil de température proposé par Lellouch (1990).....	16
Figure 3.1	Libre parcours moyen λ des molécules en phase gazeuse en fonction de l'altitude.	57
Figure 3.2	Le coefficient de diffusion turbulente K dans la troposphère et la stratosphère.....	59
Figure 3.3	Évolution symbolique de la solution du modèle 3 lorsque l'enthalpie libre surfacique σ et l'angle de contact θ augmentent.....	60
Figure 3.4	Entrées et sorties des modèles 1 à 3.....	61
Figure 3.5	Relations entre les modèles de changements de phase et d'autres modèles.	62
Figure 4.2.1	Sens de variation de Φ_s	69
Figure 4.2.2	Deux types de profils de fraction molaires ne pouvant être obtenus dans le modèle 1.	71
Figure 4.2.3	Rapprochement entre le rapport des fractions molaires et le rapport des flux (visualisation à l'aide d'une variable ζ équivalente à l'altitude z).	74
Figure 4.2.4	Traversée du point triple au dessus de la tropopause.	80
Figure 4.2.5	Traitement de la traversée du point triple par le modèle 1.	81
Figure 4.2.6	Traversée du point triple en dessous du piège froid.	82
Figure 4.3.1	Application du modèle 1 au méthane en phase gazeuse.....	87
Figure 4.3.2	Utilisation du profil de température T_{fit} pour estimer le taux de condensation du méthane.	88

Figure 4.3.3	Altitude inférieure z_1 de la zone de condensation du méthane en fonction de la fraction molaire de méthane à la surface.	89
Figure 4.3.4	Flux gazeux de méthane en dessous de la région de condensation en fonction de la fraction molaire de méthane à la surface.	90
Figure 4.3.5	Profils de fractions molaires obtenus par le modèle 1 et profils de saturation x_s	91
Figure 4.3.6	Taux de condensation du méthane, de l'éthane et de l'acétylène dans le modèle 1.	92
Figure 4.3.7	Fraction molaire de l'éthylène à saturation et fraction molaire observée.	93
Figure 4.3.8	Altitude inférieure z_1 de la zone de condensation de l'éthane (a) et flux gazeux entre 0 et z_1 (b) en fonction de la fraction molaire à la surface.	96
Figure 4.3.9	Résultats du modèle 1 pour la distribution d'aérosols : rapports de volumes et de rayons.	100
Figure 4.3.10	Résultats du modèle 1 pour la distribution d'aérosols : profils de rayon, vitesse et densité d'aérosols.	101
Figure 4.3.11	Structure finale d'un aérosol.	102
Figure 4.3.12	Nombre de Knudsen N_{Kn} pour la vitesse de sédimentation et nombre de Reynolds N_{Re} , en fonction de l'altitude z , avec les profils de rayon et de vitesse du modèle 1.	103
Figure 4.3.13	Estimation de l'erreur associée à l'hypothèse d'un régime laminaire pour la vitesse de sédimentation.	103
Figure 4.4.1	Recherche de cohérence entre le profil de x_{CH_4} et les profils de T, P, N	106
Figure 4.4.2	Profil possible de fraction molaire du méthane, lorsque la sursaturation est négligeable et l'évaporation est permise.	108
Figure 4.4.3	Fraction molaire du méthane avec le flux à la surface indiqué par Toublanc <i>et al.</i> (1995).	111
Figure 4.4.4	Comparaison entre le profil de fraction molaire du propane donné par Toublanc <i>et al.</i> (1995) et le profil à flux constant égal au bilan chimique donné par Toublanc <i>et al.</i>	114

Figure 4.4.5	Adaptation d'un profil à flux constant au profil de fraction molaire du propane de Toublanc <i>et al.</i> (1995).....	115
Figure 4.4.6	Sursaturation s du méthane nécessaire pour engendrer les taux de condensation du modèle 1.....	119
Figure 4.4.7	Représentation schématique d'un cas de sursaturation modérée dans la partie inférieure de la région de condensation.	122
Figure 5.1	Déformation des profils de fraction molaire et de flux gazeux entre le modèle 1 et le modèle 2.....	130
Figure 5.2	Rayon des aérosols calculé avec la formule de Stokes pour la vitesse, à partir du profil de fraction molaire de méthane du modèle 6 de Courtin <i>et al.</i> (1995). ...	132
Figure 6.1.1	Encadrement du profil du modèle 3 pour le méthane, l'éthane et l'acétylène....	138
Figure 6.2.1	Représentation schématique de la distribution d'aérosols f en fonction du volume ω	140
Figure 6.2.2	Comparaison des rayons de courbure de la phase condensée en symétrie sphérique autour du noyau et en calotte sphérique sur le noyau.	141
Figure 6.3.1	Un aérosol contenant un grand volume de matière condensée.....	143
Figure 6.3.2	Exemple d'évolution du volume d'un aérosol particulier au cours de sa descente dans l'atmosphère.....	144
Figure 6.3.3	Calcul du flux d'aérosols retournant au stock F_L	146
Figure 6.4.1	Schéma de la fonction " $(\omega_{inj} - 1)J$ " en fonction du rapport de saturation.	157
Figure 6.5.1	Exemples de profils pour n_{init} et " $S_{crit} n_s$ ".....	189
Figure 6.5.2	Discretisation de l'axe des altitudes.	194
Figure 6.5.3	Les différents volumes qui interviennent dans la résolution de l'équation d'advection de ω avec le schéma de Centrella et Wilson (1984).....	199

Figure 6.5.4	Profils de la densité en phase gazeuse n de molécules de l'espèce condensable et du volume des aérosols ω , en fonction de l'altitude z , au début de l'évolution (dates t entre 0 et 1), pour $S_{\text{crit}} = 2,5$	206
Figure 6.5.5	Densité en phase gazeuse n de molécules de l'espèce condensable et volume des aérosols ω , à l'altitude particulière $z = 0,4$, en fonction du temps t , pour $S_{\text{crit}} = 2,5$	207
Figure 6.5.6	Profil de la densité en phase gazeuse n de molécules de l'espèce condensable en fonction de l'altitude z , au début de l'évolution (dates t entre 0 et 0,17), pour $S_{\text{crit}} = 2,4$	208
Figure 6.5.7	Densité en phase gazeuse n de molécules de l'espèce condensable, aux altitudes $z = 0,6, 0,7, 0,8, 0,9$ et 1, en fonction du temps t , pour $S_{\text{crit}} = 2,4$	209
Figure 6.5.8	Densité en phase gazeuse n de molécules de l'espèce condensable et volume des aérosols ω , à l'altitude particulière $z = 0,3$, en fonction du temps t , pour $S_{\text{crit}} = 2$	210
Figure 6.5.9	Critère de périodicité.	211

Liste des annexes

A.1. Fraction molaire et flux à saturation	226
A.1.1. Expressions des dérivées	226
A.1.2. Valeurs au piège froid	228
A.1.3. Gaz parfait	228
A.2. Points triples, points critiques, masses moléculaires	230
A.3. Condensation, évaporation, sublimation	233
A.3.1. Symétrie sphérique	233
A.3.2. Particules de forme quelconque	237
A.4. Vitesse de sédimentation	239
A.4.1. Mobilité d'un aérosol	239
A.4.2. Aérosol sphérique en régime laminaire	239
A.4.3. Écart au régime laminaire	240
A.5. Ajustement au profil de température de Lellouch (1990)	242
A.6. Effet prévisible de l'évaporation à partir du modèle 1	245
A.6.1. Étude de la fonction z_i	246
A.6.2. Encadrement de la limite inférieure de la région de condensation...	247
A.6.3. Quantité condensée	249
A.6.4. Flux à la surface	250
A.6.5. Critères d'évaporation ou sublimation	250
A.6.6. Quantité évaporée	251
A.6.7. Profil de fraction molaire	251
A.6.8. Encadrement de la limite inférieure de la région de condensation pour une quantité évaporée donnée	252
A.6.9. Encadrement de la limite inférieure de la région de condensation pour un flux à la surface donné	253
A.6.10. Encadrement du flux à la surface pour une quantité évaporée donnée	253
A.7. Exemple de différence qualitative entre le modèle 1 et le modèle 2	254
A.8. Théorie classique de la nucléation hétérogène non ionique	256
A.8.1. Situation géométrique	256
A.8.2. Enthalpie libre de formation d'un embryon	280
A.8.3. Embryon critique	282
A.8.4. Taux de nucléation hétérogène	284
A.8.5. Remarques sur la valeur de la théorie	294
A.9. Étude des fonctions intervenant dans le modèle 3	295
A.9.1. La fonction vitesse de sédimentation	295
A.9.2. Étude de la fonction volume d'injection	295
A.9.3. Les fonctions J et " $(\omega_{inj} - 1)J$ " quand l'angle de contact puis ε tendent vers 0	296

-CHAPITRE 1- INTRODUCTION

Les sciences physiques et naturelles s'appuient autant qu'elles le peuvent sur l'observation d'expériences suivies de l'induction des mécanismes sous-jacents. Pour la planétologie, une "expérience" est l'évolution (ou l'état, si l'on considère une échelle de temps plus petite) d'une planète. Les planètes sont les phénomènes résultant des mêmes mécanismes, opérant dans des conditions différentes. L'étude des planètes est donc la méthode de choix pour la compréhension des mécanismes aux échelles planétaires (échelles spatiale ou temporelle) : fonctionnement des atmosphères, magnétosphères, origines de la vie, formation des planètes, volcanisme... Chaque planète a sa richesse : l'existence même et l'état de chaque planète offre des indices pour analyser certains phénomènes. L'application première de la compréhension de ces mécanismes est souvent la recherche de leur rôle sur la Terre (Bruston et Mumma, 1994; Bruston et Raulin, 1995).

Un intérêt particulier de Titan est l'existence d'une atmosphère, qui permet par exemple des études sur la circulation générale (Flasar *et al.*, 1981; Hourdin *et al.*, 1995), l'activité électrique orageuse, le bilan énergétique (profil de température, effet de serre, anti - effet de serre, transfert radiatif) (McKay *et al.*, 1989; Lunine et Rizk, 1989; McKay *et al.*, 1991; Yelle, 1991; McKay *et al.*, 1993) et la chimie atmosphérique (Yung *et al.*, 1984; Lara *et al.*, 1994; Toublanc *et al.*, 1995). Le problème de la composition de l'atmosphère de Titan et de la chimie qui s'y développe a une importance spéciale car les espèces majoritaires sont l'azote et le méthane (et peut-être l'argon). De nombreux composés organiques sont donc présents et la question se pose du degré de complexité que peut atteindre cette chimie organique. Titan est ainsi un objet d'étude de l'exobiologie (Raulin *et al.*, 1994). L'atmosphère de Titan se caractérise aussi par l'omniprésence d'une épaisse couverture d'aérosols. Ces aérosols sont probablement les produits lourds de la chimie, ainsi que le laissent penser des voies de formation chimique raisonnables (Hunten *et al.*, 1984; Thompson *et al.*, 1994; Chassefière et Cabane, 1995), et ainsi que le suggèrent les simulations en laboratoire de l'atmosphère de Titan (Coll *et al.*, 1998). La présence de ces aérosols a des conséquences majeures sur le transfert radiatif et le profil de température (McKay *et al.*, 1989), donc sur la chimie et la circulation générale. Par ailleurs, la basse atmosphère et la surface de Titan restent largement inconnues, masquées par les aérosols à presque tous les instruments de Voyager. L'expérience de radio - occultation a tout de même permis l'estimation d'un profil de température (Lindal *et al.*, 1983; Lellouch *et al.*, 1989; Lellouch, 1990; McKay *et al.*, 1996) (**figure 1.1**). Ce profil rend possible la condensation de plusieurs espèces légères détectées par Voyager, en particulier celle du méthane. La basse atmosphère de Titan pourrait être le siège d'un système de précipitations où le méthane jouerait le rôle tenu par l'eau sur Terre. Un nouvel intérêt apparaît ainsi pour l'étude de Titan : l'analyse des changements de phase atmosphériques et de la physique des nuages dans un environnement extraterrestre (Toon *et al.*, 1988; Lorenz, 1993a).

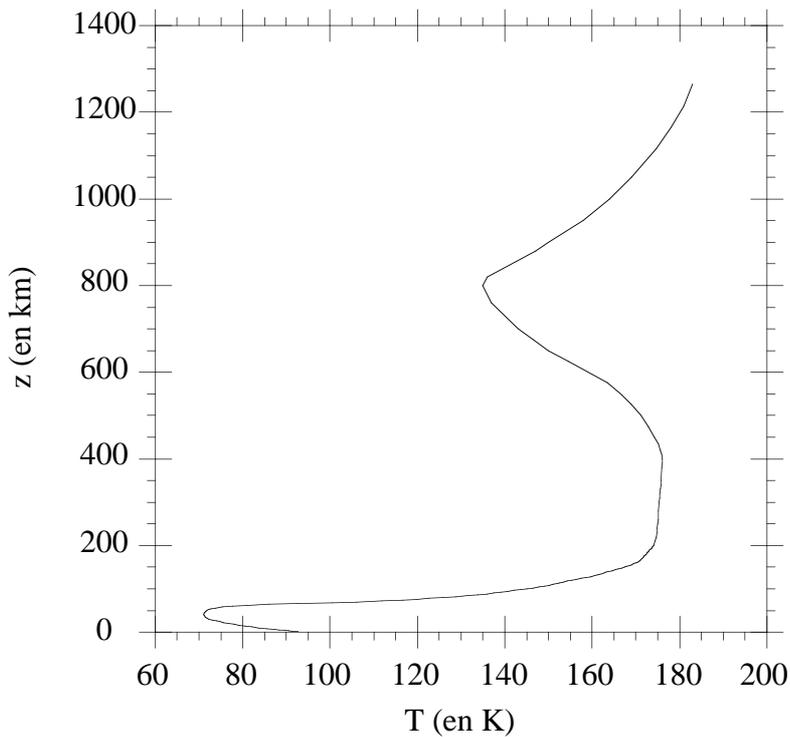


Figure 1.1 : Profil de température proposé par Lellouch (1990). La troposphère s'étend de la surface à 40 km d'altitude, la stratosphère jusqu'à 400 km, la mésosphère jusqu'à 800 km.

L'article suivant souligne la valeur de Titan pour l'exobiologie et résume ses caractéristiques générales. Il donne aussi un tableau des abondances des espèces détectées par Voyager et des résultats des expériences de simulation en laboratoire. Enfin, il présente les instruments qui seront embarqués sur le vaisseau Cassini - Huygens, dont la rencontre avec Titan en 2004, un quart de siècle après les sondes Pioneer 11 et Voyager (**tableau 1.1**), est attendue comme un très grand pas dans la connaissance de ce satellite.

Pioneer 11	Lancé le 6/4/73, survol de Saturne (une première) le 1/9/79.
Voyager 1	Lancé le 5/9/77, survol de Titan (à 3900 km de la surface, environ 6500 km du centre de Titan) le 12/11/80.
Voyager 2	Lancé le 20/8/77, survol de Saturne le 25/8/81.

Tableau 1.1 : Sondes spatiales passées à proximité de Titan (cf. Chamberlain et Huntent, 1987, appendice IV).

Objectif et plan général

Le méthane est-il sursaturé dans la basse atmosphère de Titan? Existe-t-il des nuages de méthane? Le contenu de l'atmosphère en méthane gazeux et condensé évolue-t-il de façon périodique sous l'influence des phénomènes de changement de phase? Existe-t-il des régions de la surface battues par des pluies de méthane? Existe-t-il des nuages composés de particules d'autres espèces que le méthane (éthane, acétylène, *etc.*)? L'objectif de notre travail est d'apporter des éléments de réponse à ces questions en modélisant les fractions molaires en phase gazeuse des composés les plus abondants et la distribution d'aérosols dans la basse atmosphère. Par basse atmosphère, nous entendons la région située en dessous d'une centaine de km d'altitude, où est susceptible de se produire la condensation de certaines des espèces détectées en phase gazeuse par Voyager (*cf.* Raulin *et al.* (1994) ci-dessus).

Nous voulons donc obtenir des informations sur la densité d'aérosols, leur taille et leur composition chimique en fonction de l'altitude*. Les études de modélisation de la distribution d'aérosols se sont jusqu'à récemment concentrées sur la haute atmosphère (McKay *et al.*, 1989; Cabane *et al.*, 1992; Toon *et al.*, 1992; Cabane *et al.*, 1993; Rannou *et al.*, 1993; Hutzell *et al.*, 1996), où les contraintes observationnelles sont plus fortes. Frère (1989) s'est intéressé à la distribution d'aérosols jusqu'à la surface et a tenu compte de la condensation en utilisant une hypothèse de sursaturation négligeable. Nous nous inspirerons de ce travail, tout en relevant certains défauts de la modélisation de Frère. Les modèles photochimiques (Yung *et al.*, 1984; Lara *et al.*, 1994; Toubanc *et al.*, 1995) décrivent aussi la condensation dans la basse atmosphère, mais d'une manière incomplète, puisque d'une part seule l'influence sur la phase gazeuse est modélisée, d'autre part des hypothèses sont nécessaires pour découpler le problème de la distribution d'aérosols (par exemple une sursaturation négligeable ou une paramétrisation du taux de condensation). Par ailleurs, l'évaporation d'une goutte de méthane dans les quelques kilomètres au dessus de la surface de Titan est étudiée par Lorenz (1993a) en supposant certaines propriétés de la phase gazeuse : l'humidité relative du méthane a une valeur fixée uniforme et la valeur choisie utilise indirectement l'hypothèse de sursaturation négligeable du méthane dans sa zone de condensation. Notre approche est différente à la fois de celle suivie dans les modèles chimiques et de celle de Lorenz (1993a). Premièrement, nous nous attachons à résoudre ensemble les problèmes de la composition de la phase gazeuse et de la distribution d'aérosols, en évitant ainsi des hypothèses arbitraires sur l'un ou l'autre de ces aspects. Deuxièmement, notre but est de modéliser toute la région de changements de phase du méthane et des autres espèces légères, et non plus seulement l'évaporation du méthane au voisinage de la

* Bien que, dans le cadre de l'atmosphère terrestre, un aérosol désigne habituellement une particule qui ne contient pas de phase aqueuse (au sens d'un volume macroscopique) (Pruppacher et Klett, 1978), nous ne faisons pas de distinction de vocabulaire analogue entre les particules avant et après la condensation du méthane dans l'atmosphère de Titan.

surface. Ceci doit permettre de contraindre des paramètres importants à partir des résultats des modèles d'aérosols de la haute atmosphère, et d'estimer à terme l'opacité gazeuse et nuageuse dans l'ensemble de la basse atmosphère.

L'article dans le chapitre 2 "Importance des changements de phase dans la basse atmosphère de Titan. Outils pour l'étude de la nucléation" prolonge cette introduction par une synthèse des relations qui existent entre les phénomènes de changements de phase et d'autres processus affectant l'atmosphère ou la surface de Titan. Dans cet article, nous résumons les méthodes utilisées par les modèles photochimiques pour traiter la condensation, et la manière dont les modèles de transfert radiatif ont pris en compte l'opacité nuageuse et l'influence de la condensation sur le profil d'abondance du méthane en phase gazeuse. Nous expliquons pourquoi la description de la nucléation nous semble un objectif important dans la modélisation des changements de phase. Par ailleurs, nous rappelons les principes et les limites de la théorie classique de la nucléation, que nous utiliserons dans un des modèles. Nous relevons des méthodes d'estimations possibles pour les paramètres qui contrôlent l'efficacité de la nucléation : les enthalpies libres surfaciques et les angles de contact des phases solides des espèces condensables. Enfin nous proposons une définition du taux de nucléation critique adaptée à l'atmosphère de Titan.

Le chapitre 3 "Phénomènes pouvant affecter les aérosols. Démarche de modélisation" met en perspective les modèles détaillés par la suite, qui sont au nombre de quatre, en évoquant plusieurs processus qui ne seront pas pris en compte, en reconnaissant la complexité intrinsèque à certains de ces processus, et en évaluant dans la mesure du possible l'influence qu'ils peuvent avoir dans la basse atmosphère de Titan. Ce chapitre conclut en présentant de manière synthétique les phénomènes effectivement décrits dans les modèles, l'enchaînement logique des modèles, les grandeurs (données physiques générales et propriétés de l'atmosphère de Titan) qui sont en entrée et en sortie de ces modèles.

Notre objectif, puisque nous soupçonnons d'importantes difficultés de nucléation dans la basse atmosphère de Titan (chapitre 2), est un modèle incluant une description de la nucléation. Ce modèle est celui que nous numérotons 3. Pourquoi considérer quatre modèles et non seulement ce modèle 3? Les autres modèles n'abordent pas de problème différent, ce ne sont pas des modèles juxtaposés au modèle 3. Nous construisons ces modèles à cause de la complexité du modèle 3 : ils en sont des simplifications. La complexité du modèle 3, c'est-à-dire de sa résolution numérique, est celle d'un système d'équations aux dérivées partielles, hautement non linéaires. Il est important de disposer d'une estimation initiale de la solution, d'une prévision physique, pour la réussite de la résolution, ou même pour juger la valeur de la méthode numérique. Nous mettons donc en oeuvre une démarche habituelle de modélisation : commencer par ne tenir compte que du minimum de phénomènes et enrichir petit à petit le modèle. Finalement, le modèle 3 est conçu comme l'aboutissement d'une série de trois modèles imbriqués, numérotés 1, 2 et 3. Le modèle 1 suppose une nucléation instantanée, une sursaturation et une évaporation négligeables. Il donne très

facilement des résultats, sans aucun problème numérique. Même si certaines de ses hypothèses sont fausses, il constitue une base pour la suite de l'analyse, et fournit des ordres de grandeur. Le modèle 2 considère toujours la nucléation instantanée mais inclut la cinétique de la condensation et de l'évaporation. Ce modèle est d'un point de vue formel la référence mathématique pour le modèle 3, le modèle vers lequel le modèle 2 doit converger lorsque la nucléation devient très efficace, et d'un point de vue pratique le point de départ pour la résolution numérique du modèle 3. Nous présentons un quatrième modèle qui est en dehors de cette progression. C'est un modèle simple, qualitatif, qui illustre l'évolution périodique de l'atmosphère à laquelle nous nous attendons en conséquence de difficultés de nucléation. Seul le modèle 1 donne pour l'instant des résultats quantitatifs. Néanmoins, l'analyse du modèle 1, de son auto - cohérence surtout, permet de bien encadrer les résultats attendus avec le modèle 2. En particulier, nous pouvons affirmer que l'écart sera faible du modèle 1 au modèle 2 en dehors des régions d'évaporation : dans la stratosphère et la haute troposphère. Les modèles 1 à 3 sont exposés dans ce mémoire dans l'ordre de complexité croissante, dans les chapitres 4 à 6. Le chapitre 6 se termine par la présentation du modèle qualitatif d'évolution périodique.

-CHAPITRE 2-
IMPORTANCE DES CHANGEMENTS DE
PHASE DANS LA BASSE ATMOSPHERE
DE TITAN.
OUTILS POUR L'ÉTUDE DE LA
NUCLÉATION

**-CHAPITRE 3-
PHÉNOMÈNES POUVANT AFFECTER
LES AÉROSOLS.
DÉMARCHE DE MODÉLISATION**

Dans cette partie, nous passons en revue quelques phénomènes qui peuvent avoir un rôle dans la détermination de la composition de la phase gazeuse et de la distribution d'aérosols dans la basse atmosphère. Nous tentons de reconnaître le cas échéant la complexité des processus physiques, qui dépasse ce que nous prenons en compte dans les modèles. Enfin, nous présentons notre démarche générale de modélisation. Nous donnons une vue d'ensemble des modèles qui sont détaillés dans les chapitres suivants (modèles 1 à 3 et modèle qualitatif d'évolution périodique) et de leur enchaînement.

L'étude des changements de phase dans la basse atmosphère de Titan nous confronte à un enchevêtrement de phénomènes difficiles à hiérarchiser. La richesse de la physique et de la microphysique des nuages est déjà un fait marquant en ce qui concerne l'atmosphère terrestre (par exemple Pruppacher et Klett, 1978). Cependant, la mé - compréhension d'un processus physique a plus de conséquences dans le cas d'une atmosphère extraterrestre. Là où la modélisation de l'atmosphère terrestre peut court-circuiter une partie de l'analyse physique par une paramétrisation, ou plus généralement par une constatation empirique, pour la modélisation de l'atmosphère de Titan, nous sommes en quelque sorte forcés aux hypothèses simplificatrices.

Notre objectif étant d'estimer les fractions molaires en phase gazeuse, la taille des aérosols, leur nombre et, dans la perspective d'une utilisation par un modèle de transfert radiatif, la composition chimique des aérosols et leur forme, nous pourrions inclure dans un modèle les phénomènes suivants (sans espoir de réussir à dresser une liste exhaustive) : la sédimentation des aérosols, les changements de phase, la diffusion des aérosols, la coagulation et la fragmentation des aérosols, la diffusion turbulente en phase gazeuse et les mouvements d'ensemble de la phase gazeuse (circulation générale, convection, vents...). Chacun de ces phénomènes est plus ou moins bien compris physiquement et son importance plus ou moins grande dans la basse atmosphère de Titan.

3.1. Nucléation

Rappelons quelques définitions et propriétés concernant la nucléation de manière générale, c'est-à-dire qui ne sont pas particulières à une théorie de la nucléation.

La nucléation est l'apparition en un lieu d'une nouvelle phase. Dans le cas de la nucléation d'une phase dense, c'est l'association physique de molécules, association de taille macroscopique. C'est le processus de l'association de molécules jusqu'à l'obtention d'un objet macroscopique, et non pas l'évolution de l'objet macroscopique résultant. Si la phase (notion macroscopique) préexiste alors le phénomène de grossissement de cet objet macroscopique préexistant est la condensation.

Deux notions distinguent donc la nucléation de la condensation (**tableau 3.1**). D'une part la taille de l'objet décrit (microscopique ou macroscopique). D'autre part le support de l'association de molécules : lorsque des molécules s'assemblent pour former une phase *A*, ce peut être sur une phase *A* préexistante ou non. En l'absence de phase *A* préexistante, il s'agit de nucléation et l'association peut se faire autour d'un ion (nucléation ionique), sur une phase dense *B* préexistante différente de *A* (nucléation hétérogène), en l'absence d'ion et de phase dense (nucléation homogène).

Nucléation	Apparition d'une nouvelle phase <i>A</i>	Association de molécules, à partir de l'échelle microscopique	De <i>A</i> en l'absence de <i>A</i> dense (sur une phase <i>B</i> dense différente de <i>A</i>)
Condensation	Grossissement d'une phase <i>A</i> préexistante	Évolution d'un objet macroscopique	De <i>A</i> sur <i>A</i> dense

Tableau 3.1 : Aspects caractéristiques de la nucléation et de la condensation.

Dans notre étude de l'atmosphère de Titan, nous envisageons la nucléation hétérogène d'espèces légères sur des aérosols. Pour au moins la première de ces espèces légères, la nucléation se produit sur des noyaux dont nous ne cherchons pas à décrire la formation. Ces noyaux sont constitués d'espèces lourdes et sont produits au dessus de la région qui nous intéresse. Nous utilisons pour

décrire la nucléation la théorie classique dont nous rappelons les principes et les équations dans Guez *et al.* (1997, § 4) (chapitre 2) et dans le § A.8 "Théorie classique de la nucléation hétérogène non ionique".

La présence de charges dans l'atmosphère peut aussi affecter la nucléation, favorablement ou non (Pruppacher et Klett, 1978, § 17.5.1). Ces charges, ions ou électrons, peuvent être isolées en phase gazeuse ou présentes à la surface des aérosols. Les aérosols dans l'atmosphère de Titan sont probablement chargés, avec un excès d'électrons (Borucki *et al.*, 1987). La présence de charges peut avoir un rôle primordial si la nucléation hétérogène "non électrique" est très inhibée mais elle semble d'importance secondaire en comparaison d'une nucléation non électrique efficace (Pruppacher et Klett, 1978, § 17.5.1; Keesee, 1989; Moses *et al.*, 1992). Dans ce travail, nous nous limitons à la modélisation d'un seul mode de nucléation. Logiquement, ce mode doit être celui de la nucléation hétérogène non électrique, ordinairement le plus important et dont l'inhibition explique l'écart à une nucléation instantanée. Il est possible qu'au delà de certains niveaux de sursaturation (inconnus), les propriétés électriques des aérosols ou de la phase gazeuse prennent le contrôle de la nucléation. Pour ces sursaturations, la modélisation que nous proposons s'écarte de la réalité.

3.1.1. Types de nucléation hétérogène d'une phase dense

Distinguons en premier lieu deux cas où la condensation se produit sans nucléation.

Si la phase liquide d'une espèce E est miscible avec une phase liquide B préexistante alors il n'est pas question de nucléation d'une phase liquide associant E à B . Si la liquéfaction de E en association avec B se produit, alors elle se produit directement, sans passer par une période de nucléation. La condensation de E est alors simplement l'augmentation de la proportion de E dans la solution.

Si la phase solide d'une espèce E est dissoute par une phase liquide B préexistante alors il n'est pas question de nucléation d'une phase liquide associant E à B . Si l'insertion de E dans B se produit, alors elle se produit directement, sans passer par une période de nucléation. La condensation de E est alors simplement l'augmentation de la proportion de E dans la solution.

Les réels cas de nucléation hétérogène sont les suivants :

1°) Nucléation d'un mélange liquide par apport d'une espèce E à de la matière formant préalablement une phase solide soluble dans la phase liquide de E : déliquescence (cas le plus fréquent pour la nucléation de gouttes d'eau liquide dans la troposphère terrestre).

Ce cas de nucléation et les deux cas de condensation sans nucléation évoqués plus haut sont les cas favorables à la condensation. Les quatre cas ci-dessous sont les cas défavorables et sont d'efficacités *a priori* comparables.

2°) Nucléation de la phase liquide d'une espèce E sur une phase liquide B non miscible avec la phase liquide de E .

3°) Nucléation de la phase liquide d'une espèce E sur une phase solide B insoluble dans la phase liquide de E .

4°) Nucléation de la phase solide d'une espèce E sur une phase liquide B ne dissolvant pas la phase solide de E .

5°) Nucléation de la phase solide d'une espèce E sur une phase solide B .

La théorie classique de la nucléation ne semble pas capable de décrire le premier type (la déliquescence). Par contre, il n'est besoin que d'adaptations géométriques de la théorie classique pour passer de la description de l'un à l'autre des quatre derniers types.

Angle de contact d'un liquide sur un solide :

Abandonnant la distinction quelque peu arbitraire entre les cas d'un solide soluble et d'un solide insoluble, considérant donc que tout solide a une certaine solubilité dans le liquide considéré (solubilité éventuellement extrêmement faible), l'angle de contact doit décrire l'état d'équilibre de la solution saturée reposant sur un excès de phase solide. Intuitivement, l'angle de contact doit être proche de 0° pour une grande solubilité (cf. Pruppacher et Klett, 1978, tableau 5-2, page 110). Il semble difficile d'aller plus loin dans la spéculation. En particulier, l'angle de contact peut être relativement petit pour des espèces à faible solubilité (cas de AgI). Les espèces appelées hydrophiles par Pruppacher et Klett (1978, §§ 5.5 et 5.6) ne doivent pas être seulement des espèces solubles dans l'eau.

3.1.2. Relation entre nucléation, condensation et sursaturation

Considérons la nucléation d'une phase dense pure à partir d'une phase gazeuse. Notons p la pression partielle en phase gazeuse de l'espèce qui subit la nucléation. Notons p_s la pression d'équilibre de cette espèce au dessus d'une surface plane de la phase condensée constituée par cette espèce. Le rapport de saturation est :

$$S = \frac{p}{p_s}$$

La sursaturation est : $s = S - 1$. Le gaz est en état de saturation lorsque : $S = 1$, $s = 0$. Le gaz est en état de sursaturation lorsque : $S > 1$, $s > 0$.

La nucléation peut être plus ou moins efficace. C'est-à-dire que la phase condensée peut apparaître en quantité (macroscopique) plus ou moins grande, en un temps plus ou moins long. La nucléation est d'autant plus efficace que le rapport de saturation est élevé. Mais le rapport de saturation n'est pas le seul paramètre influençant l'efficacité de la nucléation. Pour S fixé, l'efficacité de la nucléation dépend aussi de la température, de certaines qualités des ions dans le cas de nucléation ionique, de certaines qualités de la phase dense préexistante dans le cas de nucléation hétérogène. Considérons le cas de la nucléation hétérogène sur une phase dense B préexistante. Si la phase B a certaines propriétés défavorables, la nucléation peut être extrêmement peu efficace pour une sursaturation strictement positive mais très petite, et ne devenir efficace que pour une sursaturation significative. Par contre l'état de sursaturation n'implique pas des propriétés de B défavorables à la nucléation. Même lorsque les propriétés de B sont très favorables à la nucléation (de sorte qu'une sursaturation très faible suffirait à engendrer une nucléation très efficace), la sursaturation peut exister si par exemple du gaz est injecté de l'extérieur suffisamment rapidement. En effet, la condensation est, comme la nucléation, d'autant plus efficace que le rapport de saturation est élevé. Un rapport de saturation élevé peut donc être la réponse du système dans sa tendance à équilibrer l'apport de gaz.

3.1.3. Régularité de la surface des aérosols sur Titan

Dans l'atmosphère de Titan, à la différence de ce qui se passe dans l'atmosphère terrestre, il est possible que plusieurs espèces condensent et forment des couches successives sur les aérosols. Nous pouvons nous demander si ce processus aurait un effet de régularisation sur la surface des aérosols à l'échelle microscopique ou sur leur forme à l'échelle de l'aérosol entier.

Cette question est importante si la régularité de forme et de surface du substrat rend la nucléation plus difficile (cf. aussi Guez *et al.* (1997, § 4) dans le chapitre 2). Il me semble que les irrégularités topographiques de la surface auxquelles Pruppacher et Klett (1978) font allusion sont à l'échelle microscopique (moléculaire). Il y a peut-être en plus un effet de concavité à l'échelle macroscopique (échelle $\gg 0,01 \mu\text{m}$), un effet Kelvin inverse qui favorise la nucléation dans les creux macroscopiques. (L'effet Kelvin est l'augmentation de la pression d'équilibre avec la courbure de la surface de la phase condensée (§ A.8.3 "Embryon critique").) Cet effet de concavité est assez plausible pour la nucléation d'une phase liquide (cf. Pruppacher et Klett, 1978, § 9.1.3.2, pages 237 et 238), plus hasardeux pour une phase solide.

La condensation d'une espèce sur Titan augmente-t-elle la régularité de la surface (à l'échelle microscopique)? Nous nous intéressons à un aérosol, juste après la condensation d'une espèce en phase solide, aux endroits de la surface de l'aérosol qui sont recouverts par cette espèce. Si cette surface exposée est composée d'un ou plusieurs cristallites, même si la surface apparente recouverte était celle du noyau de polymères, la nouvelle surface exposée n'a pas de raison d'être plus régulière à l'échelle microscopique que l'ancienne surface, recouverte. Il peut sembler plausible que la nouvelle surface exposée soit plus régulière si elle est amorphe que si elle est cristalline, dans la mesure où il n'est pas question de marches, clivages, fissures, cavités, arêtes pour une surface amorphe. D'un autre côté, la condensation d'une phase amorphe étant un processus brutal, des molécules étrangères peuvent être piégées près de la surface dans la nouvelle phase condensée et constituer des sites actifs pour la nucléation d'une espèce suivante.

La condensation d'une espèce sur Titan augmente-t-elle la régularité de la forme de l'aérosol (à l'échelle de l'aérosol entier)? Oui si la nucléation se fait préférentiellement dans les cavités macroscopiques et si l'espèce condense en phase amorphe. Par contre, en admettant même que la nucléation se fasse préférentiellement dans les cavités macroscopiques, si la nouvelle phase est cristalline et si elle condense en quantité suffisante sur chaque aérosol alors cette phase, qui commence par réduire l'irrégularité macroscopique en comblant une cavité peut très bien finir par former elle-même des irrégularités macroscopiques. C'est-à-dire que la forme de l'aérosol après réception de la nouvelle phase peut être encore plus éloignée de la forme sphérique qu'auparavant. Selon le modèle 1 (**figure 4.3.9a**) : le volume d'acétylène condensé sur chaque aérosol est environ 2,5 fois supérieur au volume du noyau de tholins (avec la valeur basse du flux de production d'acétylène); le volume d'éthane condensé avant la condensation du méthane est environ 20 fois supérieur au volume du noyau de tholins. Dans la mesure où la quantité de nouvelle phase condensée est importante, la forme finale de l'aérosol est dominée par la forme de cette nouvelle phase, qui peut être très éloignée de la forme sphérique (échelle macroscopique), *a priori* comme les cristaux de glace (cf. Pruppacher et Klett, 1978, § 2.2.1). Si une espèce condense en un réseau cristallin cubique alors toutes les faces d'un cristal de cette espèce sont équivalentes et croissent à la même vitesse. Le cristal ne peut donc avoir une forme hautement anisotrope, par exemple une forme de dendrites, à la manière des flocons de neige terrestre. Mais nous ne rencontrons pas ce cas simple dans l'atmosphère de Titan : C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 ne cristallisent pas en un réseau cubique, aux températures de la basse atmosphère. La phase solide de basse température de C_2H_2 est orthorhombique; le réseau de C_2H_4 est orthorhombique à 98 K, celui de C_2H_6 est hexagonal entre 14 K et 68 K (Donnay *et al.*, 1963; Weast, 1977, page C-290). Leurs cristaux peuvent donc avoir une forme très éloignée de la forme sphérique. En particulier, l'éthane condense en un réseau hexagonal, comme l'eau dans l'atmosphère terrestre.

La phase solide est-elle amorphe si elle n'apparaît qu'à grande sursaturation? Probablement (Sigsbee, 1969, § II.D.3; Feher et Kam, 1985, §§ I et II), bien qu'il n'y ait aucune indication en ce sens dans Pruppacher et Klett (1978). Mais nous ne savons pas si sur Titan les rapports de saturation atteints sont suffisamment grands, en particulier si une sursaturation de 100 % du méthane est suffisante pour engendrer une phase amorphe. De plus, il est bien possible que la nucléation et la condensation d'une phase amorphe, liées à une forte sursaturation, impliquent une croissance de type Frank-von der Merve, et non Vollmer-Weber (cf. Lüth, 1993, § 3.5.1). La théorie classique de la nucléation n'est pas alors applicable. Elle ne rend pas compte d'ailleurs du passage d'un type de nucléation à l'autre lorsque la sursaturation augmente. Un autre critère est donné par Hirth et Pound (1963, § C.2.6) : un film amorphe peut apparaître si la température est suffisamment basse pour que la période moyenne du déplacement sur le substrat d'une molécule adsorbée soit beaucoup plus grande que le temps d'accumulation d'une couche de molécules sur le substrat. Dans ce cas, il n'y a pas d'équilibre entre les molécules adsorbées isolées et les embryons. Il ne se forme pas de calotte sphérique ayant l'angle de contact donné par la relation de Young, qui est déduit des conditions d'équilibre.

En conclusion, si la nucléation est difficile alors les espèces condensent peut-être en phase amorphe et ces condensations peuvent avoir un effet de régularisation morphologique aux deux échelles : échelle moléculaire et échelle de l'aérosol entier. Mais il manque la théorie pour modéliser cela. En utilisant la théorie classique de la nucléation, nous ne pouvons probablement pas considérer que les phases condensées sont amorphes. Nous ne pouvons que supposer que les premières espèces à

condenser sur les noyaux de polymères (avant l'acétylène) occupent les sites les plus actifs à la surface de ces noyaux et, formant un volume peu important de matière condensée (par rapport au volume du noyau), régularisent aussi la forme de l'aérosol en condensant préférentiellement dans les cavités. Après la condensation des premières espèces, la nucléation peut donc être moins contrôlée par la présence de sites actifs que par les propriétés moyennes de la surface de l'aérosol. Mais la possibilité d'une forme des aérosols très éloignée de la forme sphérique après condensation de l'acétylène, de l'éthane ou du méthane ne peut être écartée.

3.2. Changements de phase et vitesse de sédimentation

Que la prise en compte des changements de phase inclue seulement la description du transfert de masse (condensation, évaporation, sublimation à proprement parler) ou s'étende aussi à la description de la nucléation, dans les deux cas la modélisation peut faire intervenir l'effet des mélanges d'espèces. Dans l'atmosphère de Titan, la présence d'azote et d'éthane doit avoir un effet significatif sur la pression d'équilibre du méthane en phase gazeuse (Thompson, 1985; Kouvaris et Flasar, 1991; Thompson *et al.*, 1992; Jin *et al.*, 1993). L'importance de la nucléation hétéro-moléculaire (nucléation d'un mélange) dans l'atmosphère de Titan est inconnue.

Un problème qui se pose est celui de la description de la sédimentation et des changements de phase en "régime de transition". Le régime est de transition lorsque la taille des aérosols est comparable au libre parcours moyen des molécules en phase gazeuse. L'analyse physique, pour la vitesse de sédimentation comme pour le taux de condensation (ou d'évaporation), ne donne d'abord de résultats qu'en régimes moléculaire (taille des aérosols très petite par rapport au libre parcours moyen) et continu (taille des aérosols très grande). L'interpolation entre ces deux régimes, qui nous intéresse pour l'étude de la basse atmosphère de Titan (*cf. figure 3.1*), n'est qu'approximative (*cf. § A.3 "Condensation, évaporation, sublimation" et § A.4 "Vitesse de sédimentation"*).

Par ailleurs, l'influence de la forme des aérosols, non sphérique ou non compacte, est mal connue. Selon West et Smith (1991) et Cabane *et al.* (1992; 1993), les aérosols qui proviennent de la haute atmosphère de Titan, et qui servent de noyaux de condensation dans la basse atmosphère, sont des agrégats, typiquement d'une dizaine de sphères de 60 nm de rayon chacune. Cabane *et al.* proposent une expression pour la vitesse de sédimentation de ces agrégats. Certains travaux donnent le taux de condensation et la vitesse de sédimentation pour des formes géométriques simples (bâtonnets, disques, *etc.*) (*cf. Clift et al.* (1978, chapitre 4, § III, pages 88-94), Hinds (1982, § 3.5) et § A.3.2 "Particules de forme quelconque"). Pour un disque de rayon a et un ellipsoïde de révolution autour du petit axe, de demi grand axe a , la déviation par rapport au taux de condensation sur une particule sphérique de rayon a est inférieure à 40 %. Pour un ellipsoïde de révolution autour du grand axe, dont le rapport du demi petit axe au demi - grand axe a serait supérieur à 0,1 par exemple, la déviation est inférieure à 70 % (§ A.3.2 "Particules de forme quelconque"). Néanmoins le taux de condensation pourrait être beaucoup augmenté dans les régions concaves des agrégats.

De plus, ces études sur le taux de condensation s'intéressent à la diffusion du gaz vers une forme géométrique non sphérique, mais elles supposent que le collage des molécules sur cette surface est parfait. Or la détermination du taux de transfert de masse sur un aérosol, que sa forme soit sphérique ou non, ne se réduit pas au problème de la diffusion brownienne vers une forme donnée, en parfaite analogie avec le problème de la capacité électrostatique (*cf. Pruppacher et Klett*, 1978). Le transfert de masse peut être contrôlé ou simplement influencé par la vitesse à laquelle la surface de l'aérosol incorpore de nouvelles molécules (problème de physique des surfaces, différent du problème de l'évacuation de la chaleur latente). Pour un aérosol non compact ou non sphérique, la description de cette propriété peut ne pas se réduire à un unique coefficient de collage. Enfin, savoir estimer le taux de transfert de masse sur un aérosol de forme non sphérique donnée est une chose, prédire l'évolution de cette forme au cours de la condensation ou de l'évaporation en est une autre. Pour un aérosol liquide, il peut exister une déformation aérodynamique (*cf. Lorenz*, 1993a, pages 648, 649). Pour un aérosol solide, la question est celle de la répartition de la masse acquise sur l'aérosol (*cf. Pruppacher et Klett*, 1978, § 13.3.3).

Concernant le transfert de masse sur les aérosols, la description peut encore tenir compte de l'écart de température entre aérosols et milieu ambiant, lié au transfert de chaleur latente, et de la

ventilation des aérosols, pour une vitesse de sédimentation suffisante. Ces aspects peuvent être modélisés pour des aérosols sphériques (Pruppacher et Klett, 1978, § 13.2.1, § 13.2.3 page 440, § 13.2.3 pages 444 à 447, § 13.3.1; Hinds, 1982, § 13.7; Lorenz, 1993a, page 650).

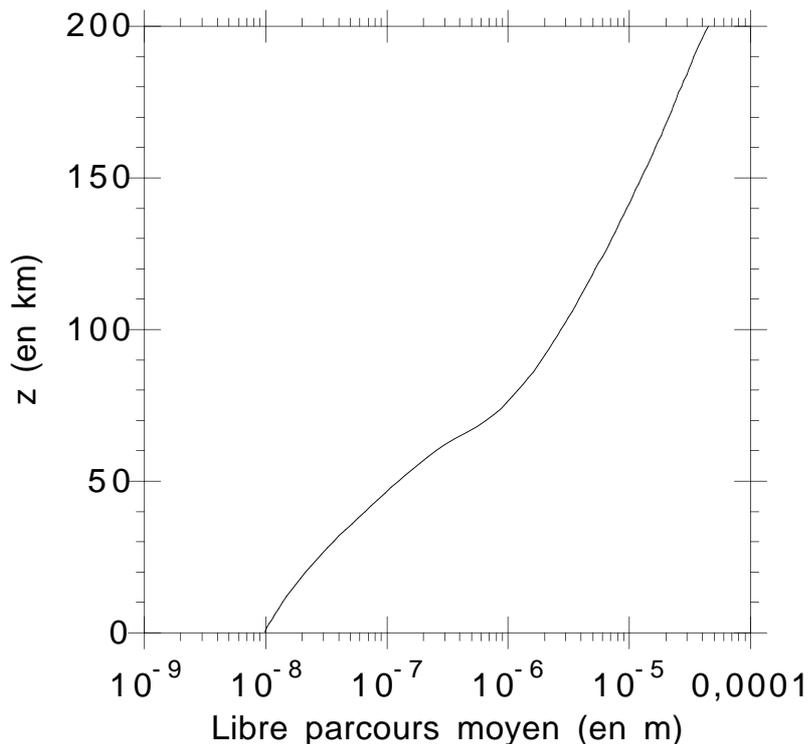


Figure 3.1 : Libre parcours moyen λ des molécules en phase gazeuse en fonction de l'altitude.

$\lambda = 2 \frac{\eta}{\rho} \sqrt{\frac{\pi \mu_{\text{moy}}}{8 k_B T}}$, où η est la viscosité de la phase gazeuse, ρ sa masse volumique, μ_{moy} la masse moléculaire moyenne, k_B la constante de Boltzmann et T la température. Pour ρ , μ_{moy} et T , nous utilisons les profils proposés par Lellouch (1990). η est donné en fonction de la température par Reid *et al.* (1987, équation (9-4.3)) pour un gaz constitué d'azote pur. Le rayon d'un aérosol vaut quelques dixièmes de microns vers 100 km et augmente du fait de la condensation lorsque l'altitude diminue. La taille des aérosols est donc de l'ordre de λ dans une partie de la basse atmosphère. (Voir aussi les résultats du modèle 1, **figure 4.3.12.**)

3.3. Coagulation et fragmentation

Nous pouvons avoir une première idée de l'importance de la coagulation dans la basse atmosphère de Titan en extrapolant les résultats de modèles d'aérosols de la haute atmosphère. Le rayon moyen des aérosols semble varier peu en dessous de 200 km selon Cabane *et al.* (1993, figure 1.(a)) et en dessous d'environ 80 km selon McKay *et al.* (1989, figure 3). Selon Frère *et al.* (1990, figure 1, cas c), le rayon passe de 0,25 μm à environ 0,7 μm entre 400 km et 100 km, soit une hauteur caractéristique de variation du rayon due à la coagulation :

$$H_{r,\text{coag}} \approx \frac{0,4}{0,7 - 0,25} (400 - 100) \\ \approx 300 \text{ km}$$

Selon Frère (1989, chapitre C-III, page 211), le rayon passe de 0,37 μm à 200 km à 0,99 μm à 66 km, essentiellement par coagulation. D'où :

$$H_{r,\text{coag}} \approx \frac{0,7}{0,99 - 0,37} (200 - 66) \\ \approx 200 \text{ km}$$

Ainsi, ces modèles d'aérosols de la haute atmosphère suggèrent que la coagulation brownienne devient un phénomène mineur en dessous d'une centaine de km d'altitude, à cause des valeurs relativement grandes atteintes par le rayon et la vitesse de sédimentation. Néanmoins, cette simple extrapolation ne considère pas deux phénomènes possibles.

D'une part, l'efficacité de la coagulation (l'efficacité de collage entre deux aérosols) peut varier selon la nature des aérosols et la nature de la couche de surface en particulier. Elle pourrait donc être plus grande pour des aérosols couverts d'éthane condensé par exemple, que pour des aérosols composés de tholins. Nous pouvons quand même spéculer que la différence risque surtout d'être importante entre des aérosols liquides (ou dont la couche de surface est liquide) et solides. Les abondances, les bilans chimiques et le profil de température indiquent que la phase liquide (en excluant la surfusion) ne se trouve probablement que dans la basse troposphère (*cf.* Guez *et al.* (1997, § 3) dans le chapitre 2 et § 4.3.1 "Phase gazeuse").

D'autre part, avec des processus qui peuvent induire de fortes distinctions entre les aérosols, comme en cas de nucléation difficile, suite à la sélection d'une partie seulement des aérosols pour la condensation, la coagulation est accrue par les différences de vitesse de sédimentation (coagulation non brownienne, mais par sédimentation différentielle, *cf.* Pruppacher et Klett (1978, page 374)).

Lorenz (1993a) montre que la fragmentation des gouttes de méthane pourrait ne devenir importante qu'à partir d'un diamètre d'environ 9 μm . Cette valeur semble nettement supérieure aux rayons que nous pouvons obtenir par les modèles 1 et 2 (**figure 4.3.10a**; § 4.4.6 "Validité de l'hypothèse de sursaturation négligeable" et § 5.4 "Ordre de grandeur du rayon des aérosols pour une sursaturation significative du méthane").

3.4. Diffusion turbulente des aérosols

Le modèle d'aérosols de McKay *et al.* (1989) ne considère pas de diffusion turbulente des aérosols. Frère (1989) trouve que la diffusion turbulente a un "rôle modeste" au dessus de 200 km (*cf.* page 197) et la néglige en dessous. Les vitesses de sédimentation dans la basse atmosphère peuvent valoir quelques dizaines de microns par seconde avant la condensation du méthane (*cf.* **figure 4.3.10b**) et les valeurs couramment retenues pour le coefficient de diffusion turbulente sont de l'ordre de 0,1 ou 1 $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ en dessous de 100 km (*cf.* **figure 3.2**). Ainsi, si l'échelle H du gradient de densité d'aérosols est inférieure à quelques dizaines de km, alors le rapport $\frac{K}{H}$ caractéristique de la vitesse de diffusion turbulente peut être comparable à la vitesse de sédimentation. Nous ne pouvons donc pas exclure un rôle non négligeable pour la diffusion turbulente des aérosols. Sa prise en compte dans un modèle d'aérosols demanderait une description du dépôt des aérosols à la surface de Titan, par exemple une condition de collage parfait (les problèmes de parois sont étudiés dans Friedlander (1977)).

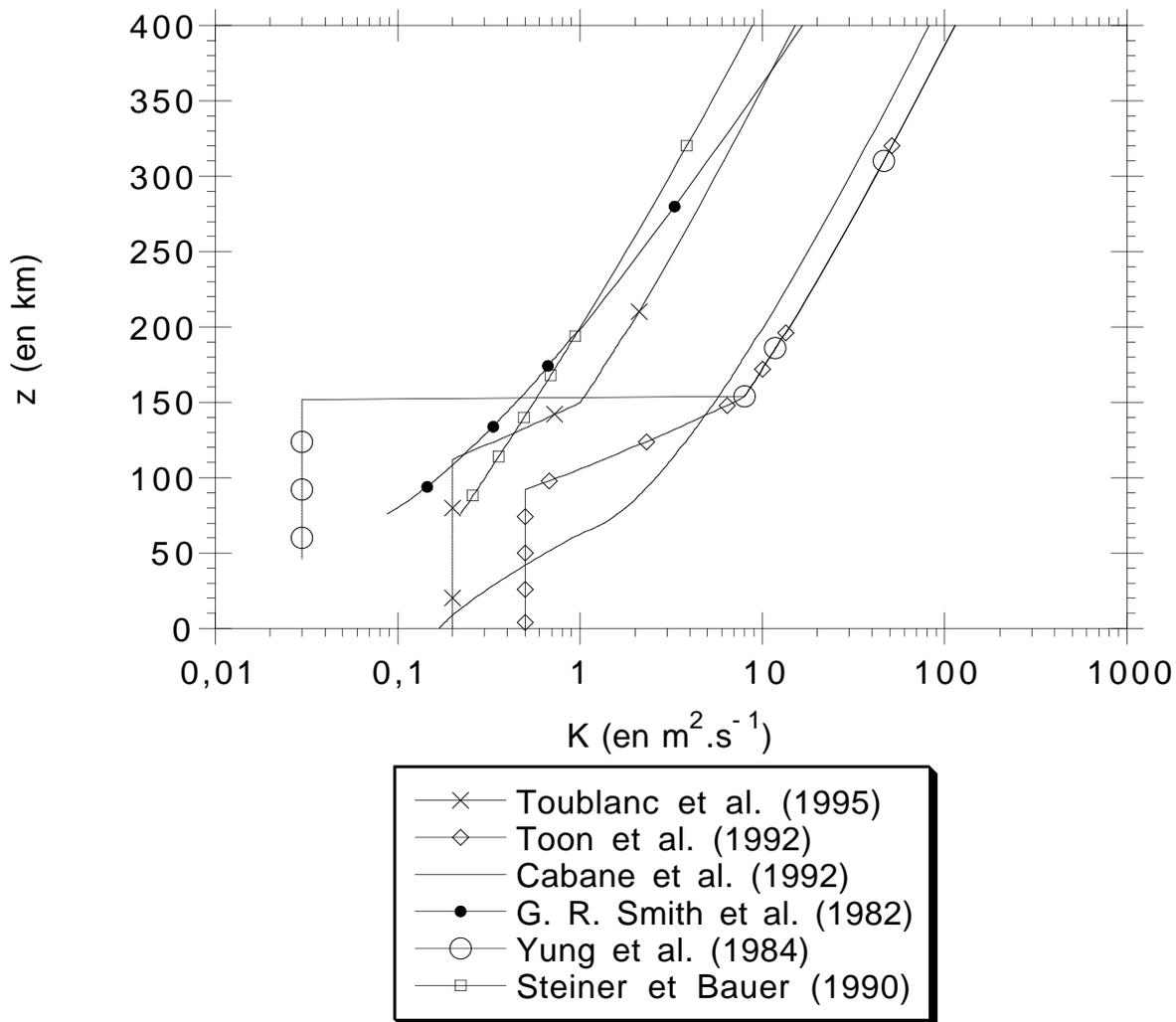


Figure 3.2 : Le coefficient de diffusion turbulente K dans la troposphère et la stratosphère.

3.5. Enchaînement des modèles 1 à 3

Le choix que nous faisons, qui guide le travail que nous présentons, est de tenter d'inclure une description de la nucléation dans la modélisation. Nous utilisons la théorie classique de la nucléation (*cf.* chapitre 2 "Importance des changements de phase dans la basse atmosphère de Titan. Outils pour l'étude de la nucléation"). Nous privilégions donc l'analyse de la nucléation au détriment principalement de trois phénomènes, qui peuvent pourtant être aussi importants : les effets de mélange d'espèces, la coagulation et les mouvements de la phase gazeuse.

Nous considérons en fait trois modèles, emboîtés l'un dans l'autre en ce sens que : le modèle 3 (le plus complet) tend vers le modèle 2 lorsque la nucléation devient instantanée; le modèle 2 tend vers le modèle 1 lorsque la cinétique de la condensation devient infiniment rapide par rapport aux autres cinétiques du modèle. Le **tableau 3.2** résume les phénomènes pris en compte par les trois modèles. Une partie de notre travail (§ 6.4.3 "Limite du modèle 3 quand l'angle de contact puis ϵ tendent vers 0") consiste à montrer formellement que la solution du modèle 3 doit bien tendre vers la solution du modèle 2 lorsque certains paramètres clefs, l'angle de contact θ et un paramètre lié à l'effet Kelvin, faisant intervenir l'enthalpie libre surfacique de la phase condensée σ , tendent vers la valeur limite zéro.

Phénomènes	Modèle 3	Modèle 2	Modèle 1
Diffusion turbulente du gaz	X	X	X
Condensation	X	X	X
Sédimentation des aérosols	X	X	X
Évaporation, sursaturation (cinétique du changement de phase)	X	X	
Nucléation	X		
Coagulation, fragmentation			
Thermodynamique des mélanges d'espèces			
Circulation dans la basse atmosphère			

Tableau 3.2 : Phénomènes pris en compte par les modèles 1 à 3.

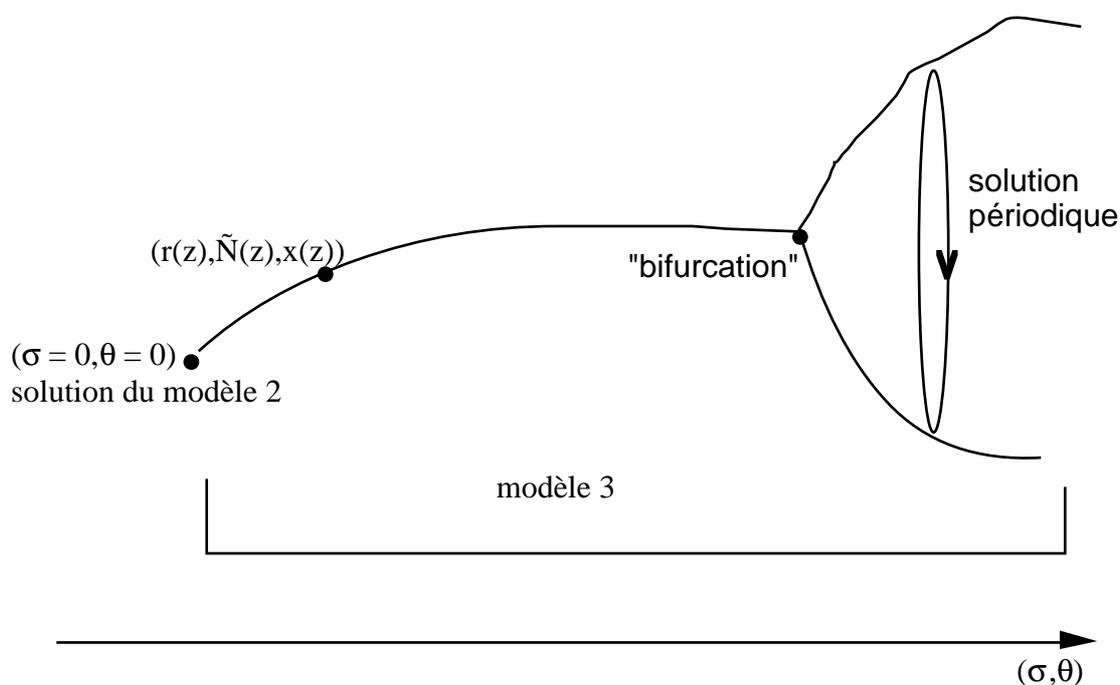


Figure 3.3 : Évolution symbolique de la solution du modèle 3 lorsque l'enthalpie libre surfacique σ et l'angle de contact θ augmentent. Sur cette figure, chaque point symbolise une distribution d'aérosols, rayon et densité, et un profil de fraction molaire pour une espèce condensable étudiée par le modèle 3. Seul le point $(\sigma = 0, \theta = 0)$ est la solution du modèle 2, les autres points sont associés au modèle 3.

D'un point de vue mathématique et numérique, le modèle 3 est assez complexe. C'est un modèle dépendant du temps qui considère une distribution de tailles d'aérosols à chaque altitude. Les équations sont hautement non linéaires, en particulier à cause de la dépendance du taux de nucléation vis-à-vis de la fraction molaire. C'est cette complexité qui nous a encouragé à considérer les deux modèles plus simples. En effet, dans ce genre de problème, la réussite de la résolution numérique dépend beaucoup de la qualité de l'estimation initiale fournie, de la capacité à deviner la solution. L'emboîtement des modèles 2 et 3 nous permet d'envisager la tactique suivante pour l'exploitation du modèle 3 (cf. **figure 3.3**). Nous commençons par rechercher numériquement une solution stationnaire du modèle 3 pour une valeur de (σ, θ) proche de 0 et nous devons retrouver la

3. Phénomènes pouvant affecter les aérosols. Démarche de modélisation

solution du modèle 2. Puis nous cherchons de proche en proche les solutions stationnaires du modèle 3 pour des valeurs de (σ, θ) de plus en plus élevées. Il se peut que nous arrivions à une "bifurcation" : une valeur de (σ, θ) à partir de laquelle il n'y a plus de solutions stationnaires, mais par exemple seulement des solutions périodiques.

Nous introduisons aussi un modèle qui est en dehors de cette progression. Il se distingue des modèles 1 à 3 par son caractère seulement qualitatif. C'est un modèle dépendant du temps, simplifié par rapport au modèle 3, qui illustre les possibilités d'évolution périodique de l'atmosphère.

Les informations utilisées et fournies par les modèles 1 à 3 sont schématisées sur la **figure 3.4**. Chacun de ces modèles s'appuie sur des profils "de fond" : profils de pression totale, densité totale et température, supposés constants. Dans la mesure où les modèles proposent un profil de fraction molaire du méthane, il serait possible de chercher une cohérence entre l'abondance du méthane et les profils généraux par l'intermédiaire des observations de réfractivité (Lindal *et al.*, 1983). Nous n'avons pas mis en place un tel processus itératif (*cf.* § 4.4.2 "Fraction molaire du méthane à la surface et profils atmosphériques de fond : incertitudes" et § 6.1 "Introduction"). Une cohérence peut aussi être cherchée entre la fraction molaire déduite des observations d'IRIS, le flux en phase gazeuse juste au dessus de la région de condensation donné par un modèle photochimique et le coefficient de diffusion turbulente.

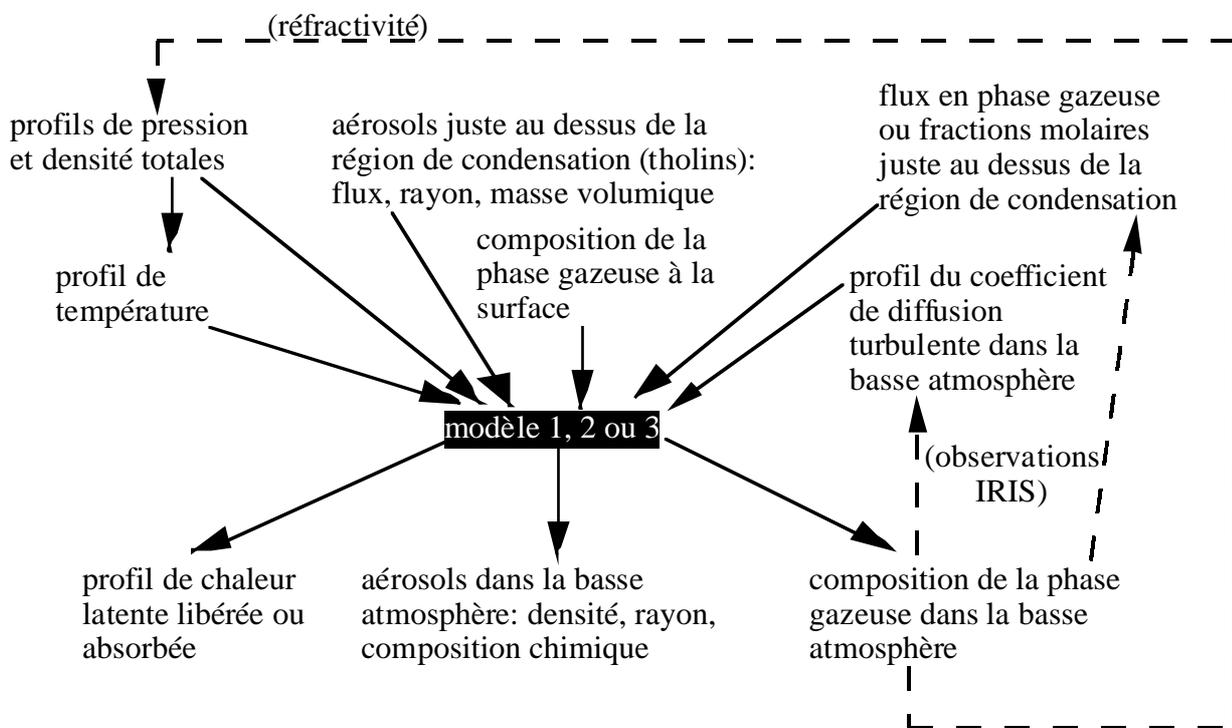


Figure 3.4 : Entrées et sorties des modèles 1 à 3. Les entrées sont au dessus du rectangle central et les sorties en dessous. Les flèches en tirets indiquent une contrainte potentielle sur les entrées, et donc un aspect du modèle pour lequel il est possible de chercher une auto - cohérence.

Les informations sur l'atmosphère de Titan nécessaires aux modèles de changements de phase doivent provenir d'autres modèles, principalement d'un modèle d'aérosols de la haute atmosphère (aérosols formés de tholins) et d'un modèle photochimique (**figure 3.5**). Par ailleurs, les résultats des modèles 1, 2 ou 3 ne peuvent être testés (grâce aux observations d'IRIS entre 200 et 600 cm^{-1} et aux observations d'albédo géométrique dans le visible et l'infrarouge proche, *cf.* chapitre 2 "Importance des changements de phase dans la basse atmosphère de Titan. Outils pour l'étude de la nucléation") que par l'intermédiaire d'un modèle de transfert radiatif (**figure 3.5**).

A côté des informations sur l'atmosphère de Titan, nous avons besoin pour les modèles 1 à 3 de données physiques. Ce sont :

Pour le modèle 1 :

Pour chaque espèce : la pression de saturation en fonction de la température, la masse volumique en phase solide ou liquide, la masse moléculaire et, pour l'extension du calcul de l'extinction, l'indice de réfraction en phase solide ou liquide en fonction de la température et de la longueur d'onde.

Pour le modèle 2 :

Les données nécessaires au modèle 1 et pour chaque espèce : le coefficient de diffusion brownienne D dans l'azote en fonction de la température et de la densité du gaz, la section efficace de collision entre une molécule de l'espèce considérée et les molécules d'azote (pour obtenir le libre parcours moyen en phase gazeuse d'une molécule de l'espèce considérée, qui intervient dans le taux de condensation).

Pour le modèle 3 :

Les données nécessaires au modèle 2 et pour chaque espèce : l'enthalpie libre surfacique en phase solide, les angles de contact avec les autres espèces et avec les tholins.

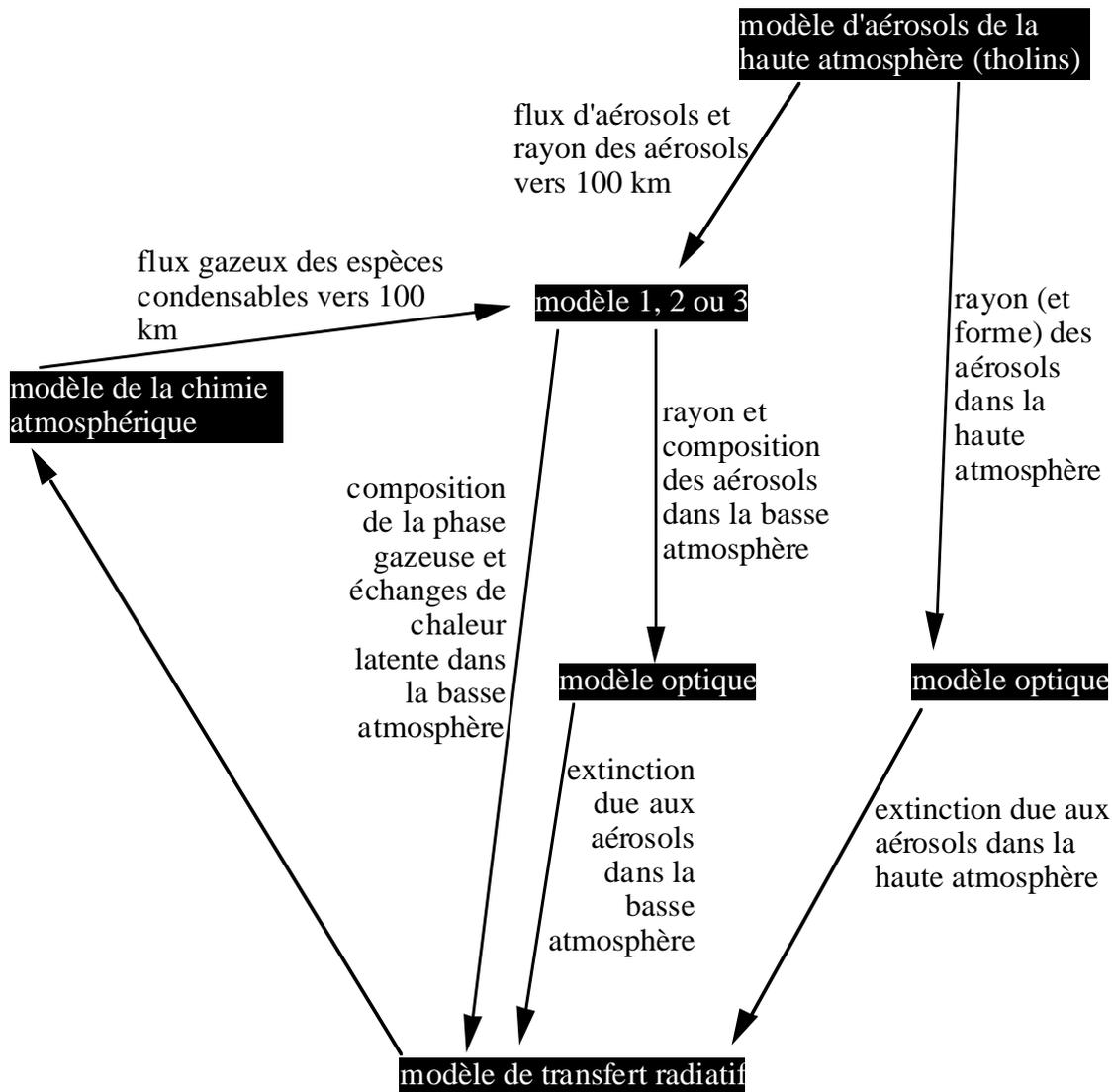


Figure 3.5 : Relations entre les modèles de changements de phase et d'autres modèles. A partir des résultats de modélisation de la distribution d'aérosols, les modèles d'optique des aérosols calculent l'extinction, ce qui peut être un problème non trivial pour des aérosols irréguliers (par la forme ou la composition chimique) (par exemple Rannou *et al.*, 1995). La figure semble indiquer un bouclage entre la modélisation des changements de phase et celle de la photochimie par l'intermédiaire du transfert radiatif mais en fait cette rétroaction est probablement inexistante car les changements de phase influencent principalement le transfert radiatif dans la basse atmosphère.

3. Phénomènes pouvant affecter les aérosols. Démarche de modélisation

-CHAPITRE 4-
MODÈLE 1

Notations :

B	mobilité d'un l'aérosol (donnée par les équations (A.4.1) et (A.4.2))
D (ou D_i)	coefficient de diffusion brownienne de l'espèce considérée (ou de l'espèce i) en phase gazeuse
f_C	fonction de Cunningham <i>Cf.</i> § A.4.2.3 "Expression générale incluant le régime de transition".
f_{FS} (ou $f_{FS,i}$)	facteur de Fuchs et Sutugin pour l'espèce considérée (ou pour l'espèce i) La nature de l'espèce intervient dans le nombre de Knudsen. <i>Cf.</i> § A.3 "Condensation, évaporation, sublimation".
g	accélération de la pesanteur
G_i	volume de l'espèce i condensé sur un aérosol par unité de temps (contribution à la vitesse de grossissement)
H	échelle du gradient de pression $\frac{1}{H} = - \frac{1}{P} \frac{dP}{dz}$
K	coefficient de diffusion turbulente $K(z)$ est supposé être une fonction continue. (Ceci représente une hypothèse peu restrictive, une variation brusque de K peut toujours être répartie sur un petit intervalle d'altitudes pour éviter une discontinuité.)
k_B	constante de Boltzmann
L	chaleur latente molaire de sublimation ou vaporisation de l'espèce considérée
m	masse d'un aérosol
N	densité totale de la phase gazeuse (nombre de molécules par unité de volume)
\tilde{N}	nombre d'aérosols par unité de volume d'atmosphère
n_i	densité en phase gazeuse de l'espèce i (nombre de molécules par unité de volume)
N_{Kn}	nombre de Knudsen C'est le rapport du libre parcours moyen des molécules en phase gazeuse au rayon des aérosols.
N_{Re}	nombre de Reynolds $N_{Re} = \frac{2 r \rho (-v)}{\eta}$
n_s (ou $n_{s,i}$)	densité en phase gazeuse de l'espèce considérée (ou de l'espèce i) correspondant à sa saturation (en tant que corps pur)
P	pression atmosphérique totale
p_s	pression d'équilibre de l'espèce considérée, en phase gazeuse (pure) au dessus d'une surface plane de la phase condensée constituée par cette espèce
r	rayon d'un aérosol
r_L	rayon d'un aérosol formé de tholins avant la condensation des espèces légères ("L" comme dans libre)
R	constante des gaz parfaits
R_{Titan}	rayon de Titan
S_i	rapport de saturation de l'espèce i $S_i = \frac{n_i}{n_{s,i}}$
T	température
v	vitesse de sédimentation des aérosols (négative) v est une fonction connue de l'altitude et du rayon.
x (ou x_i)	fraction molaire de l'espèce considérée (ou de l'espèce i)
x_0	fraction molaire de l'espèce considérée à l'altitude $z = 0$
x_s (ou $x_{s,i}$)	fraction molaire de l'espèce considérée (ou de l'espèce i) correspondant à sa saturation (en tant que corps pur) $x_s = \frac{n_s}{N}$
z	altitude

z_1 (ou $z_{1,i}$)	altitude de la base de la région de condensation de l'espèce considérée (ou de l'espèce i) (région où $x \geq x_s$)
z_2 (ou $z_{2,i}$)	altitude du sommet de la région de condensation de l'espèce considérée (ou de l'espèce i) (région où $x \geq x_s$)
z_{\max}	altitude du sommet de la région de l'atmosphère modélisée, au dessus de la région de condensation des espèces prises en compte Typiquement, z_{\max} peut être pris entre 80 et 100 km (<i>cf.</i> aussi § 4.2.2 "Aérosols").
z_{pf} z_{triple}	altitude du piège froid, c'est-à-dire du minimum de x_s , pour une espèce donnée pour une espèce donnée, altitude à laquelle la température de l'atmosphère est la température du point triple
η	viscosité dynamique de l'air
μ (ou μ_i)	masse d'une molécule de l'espèce considérée (ou de l'espèce i)
μ_{moy}	masse moléculaire moyenne de la phase gazeuse de l'atmosphère
ρ	masse volumique totale de la phase gazeuse de l'atmosphère
$\rho_{\text{aér}}$	masse volumique moyenne d'un aérosol (aérosol éventuellement mixte : composé d'un noyau de tholins et de quantités condensées de diverses espèces de masses volumiques différentes)
ρ_c (ou $\rho_{c,i}$)	masse volumique de l'espèce considérée (ou de l'espèce i) en phase condensée
Φ (ou $\Phi_{i,\text{gaz}}$)	densité de flux de molécules de l'espèce considérée (ou de l'espèce i) en phase gazeuse (dimension : longueur ⁻² .temps ⁻¹)
$\Phi_{\text{aér}}$	densité de flux d'aérosols (dimension : longueur ⁻² .temps ⁻¹)
$\Phi_{i,\text{dense}}$	densité de flux de molécules de l'espèce i en phase condensée (dimension : longueur ⁻² .temps ⁻¹)
Φ_s (ou $\Phi_{s,i}$)	densité de flux en phase gazeuse de l'espèce considérée (ou de l'espèce i) correspondant à un profil saturé (définie par l'équation (4.2.1))
Φ_χ (ou $\Phi_{i,\chi}$)	"densité de flux chimique" de l'espèce considérée (ou de l'espèce i) (- Φ_χ) est le taux net de production chimique de l'espèce intégré sur toute l'atmosphère, rapporté à la surface de Titan (éventuellement négatif) (dimension : longueur ⁻² .temps ⁻¹).
Φ_{tholins}	taux de production de masse de tholins intégré sur toute l'atmosphère, rapporté à la surface de Titan (dimension : masse.longueur ⁻² .temps ⁻¹)
ω	volume total d'un aérosol
ω_i	volume de l'espèce i condensé sur un aérosol

ω_L

volume d'un aérosol formé de tholins avant la condensation des espèces légères ("L" comme dans libre)

4.1. Introduction

Le modèle que nous présentons ici est probablement un des plus simples qui se puissent concevoir pour décrire les changements de phase et leur influence sur la distribution des aérosols. Il permet d'obtenir des ordres de grandeurs des quantités qui pourraient condenser (en particulier pour le méthane) et des idées sur les altitudes de condensation. Il semble un bon point de départ pour n'importe quel modèle d'aérosols de la basse atmosphère. A notre connaissance, Frère (1989) a été le premier à suivre cette approche, à savoir l'utilisation de l'hypothèse de sursaturation négligeable pour obtenir un modèle de la distribution d'aérosols.

Le modèle 1 donne la composition de la phase gazeuse et la taille, le nombre et la composition chimique des aérosols dans la basse atmosphère (en dessous d'une centaine de km d'altitude). Les hypothèses fondamentales du modèle 1 sont les suivantes :

- La chimie de toutes les espèces considérées est négligeable dans la région étudiée. Toute variation du flux gazeux d'une espèce correspond donc à un changement de phase.
- Le transport des espèces en phase gazeuse s'effectue par diffusion turbulente, non par convection.
- Le transport des aérosols s'effectue par sédimentation. La diffusion turbulente des aérosols et leur advection qui serait liée à des mouvements atmosphériques sont négligées. En particulier, nous négligeons le fait que la surface de Titan puisse être une source d'aérosols.
- La coagulation et la fragmentation des aérosols sont négligeables.
- Les nucléations ionique en phase gazeuse et homogène sont négligeables : les espèces condensent sur des aérosols préexistants.
- La nucléation hétérogène sur les aérosols est instantanée pour toutes les espèces.
- La condensation est suffisamment efficace pour que les sursaturations soient négligeables dans les zones de condensation.
- L'évaporation et la sublimation à partir des aérosols sont négligeables (ceci n'exclut pas l'évaporation à partir d'étendues liquides à la surface).
- Les effets de mélanges d'espèces sur les pressions de saturation en phase gazeuse sont négligeables.

Nous discutons certaines de ces hypothèses dans le chapitre 3 "Phénomènes pouvant affecter les aérosols. Démarche de modélisation" et le § 4.4 "Discussion". De plus, le modèle est indépendant du temps. Comme le temps d'adaptation de la basse atmosphère à une modification du coefficient de diffusion turbulente K , ou à une modification des flux de gaz ou d'aérosols en provenance de la haute atmosphère, ou à une modification de la nature de la surface, peut être de l'ordre de la centaine d'années (d'après l'ordre de grandeur des vitesses de sédimentation et de diffusion turbulente, cf. Guez *et al.* (1997, § 6.2) dans le chapitre 2), nous supposons que K et les conditions aux limites sont stables à une échelle de temps qui est au moins de l'ordre de la centaine d'années.

Les modèles chimiques de Yung *et al.* (1984), Lara *et al.* (1994) et Toubanc *et al.* (1995) tiennent compte de la condensation dans l'atmosphère et de la chimie simultanément, jusqu'à la tropopause ou jusqu'au sol (cf. Guez *et al.* (1997, § 2.3) dans le chapitre 2). Comme dans le modèle 1, l'hypothèse de sursaturation négligeable est utilisée par Toubanc *et al.* et la paramétrisation de la condensation choisie par Yung *et al.* semble être équivalente en pratique à cette hypothèse. En principe, ces modèles chimiques peuvent donc déjà fournir les mêmes résultats pour la phase gazeuse que le modèle 1 (jusqu'à la tropopause seulement pour le modèle de Yung *et al.*). Le modèle 1 ne prétend avoir que peu à apporter à l'étude de la chimie (cf. § 4.4.5 "Comparaison aux fractions molaires dans la basse atmosphère obtenues par Toubanc *et al.* (1995)"). Cependant, le modèle permet d'accéder dans la basse atmosphère à une meilleure résolution verticale que celle des modèles chimiques (inutile du point de vue de l'étude de la chimie), à moindre frais puisqu'il est beaucoup moins lourd qu'un modèle chimique.

L'approche proposée a déjà été partiellement suivie par Frère (1989). Mais les régions de condensation des espèces autres que le méthane sont incorrectement évaluées par Frère (*cf.* § 4.4.4 "Calcul des flux de condensation dans la basse stratosphère des espèces autres que le méthane par Frère (1989)"). De plus, l'approche de Frère pour le méthane est différente de celle du modèle 1. Donc, concernant les aérosols, le modèle 1 apporte des résultats nouveaux.

Le grand intérêt des hypothèses simples du modèle 1 du point de vue de la résolution numérique est le découplage des processus affectant la phase gazeuse et les aérosols. Plus précisément, nous avons bien besoin de connaître le profil du flux en phase gazeuse de chaque espèce pour déduire les propriétés de la distribution d'aérosols mais nous pouvons commencer par étudier indépendamment la phase gazeuse. Dans l'exposé de la méthode et des résultats du modèle 1, nous présentons donc successivement ce qui concerne la phase gazeuse et les aérosols. Pour la phase gazeuse, nous expliquons que le modèle a besoin, pour chaque espèce prise en compte, d'une information (fraction molaire ou flux) au dessus de sa zone de condensation possible et d'une information à la surface. Nous écrivons le critère qui permet de déduire de ces informations si l'espèce condense ou non. Puis nous considérons le point essentiel de cette analyse : la détermination de la région de condensation. Nous indiquons aussi comment traiter par le modèle 1 le cas où la température du point triple serait traversée dans la région de condensation.

Nous présentons des résultats tenant seulement compte de la condensation du méthane, de l'acétylène et de l'éthane, en nous contentant de quelques remarques sur l'éthylène, l'acide cyanhydrique, le propane et le butane. Nous discutons la sensibilité de ce modèle aux différents paramètres. Des prévisions sur l'effet de l'évaporation sont possibles en anticipation du modèle 2. Nous examinons enfin l'auto-cohérence du modèle 1 en ce qui concerne les hypothèses de sursaturation et d'évaporation négligeable.

4.2. Méthode

Dans le modèle 1, les problèmes de la composition de la phase gazeuse et de la distribution d'aérosols sont découplés.

Remarque :

Tous les flux et vitesses sont considérés positifs vers le haut, négatifs vers le bas, par référence à la direction montante de l'axe des altitudes.

4.2.1. Phase gazeuse

Une des hypothèses fondamentales du modèle 1 est que la sursaturation est négligeable. Pour chaque espèce, y compris le méthane, nous supposons donc que dans l'éventuelle région de condensation, la fraction molaire x est confondue avec x_s . Notons $[z_1, z_2]$ la zone où x se confond avec x_s , si cette zone existe. Entre z_1 et z_2 , puisque nous connaissons la fraction molaire, nous connaissons aussi le flux en phase gazeuse, en utilisant l'hypothèse de transport par diffusion turbulente :

$$\Phi(z \in [z_1, z_2]) = \Phi_s(z)$$

Φ est relié à x par :

$$\Phi = -K N \frac{dx}{dz}$$

Et Φ_s est défini par :

$$\Phi_s = -K N \frac{dx_s}{dz} \quad (4.2.1)$$

Nous pouvons développer l'expression de Φ_s , de sorte qu'avec une expression analytique du profil de température (cf. § A.5 "Ajustement au profil de température de Lellouch (1990)") nous n'ayons aucune dérivation à approcher numériquement :

$$\Phi_s = -K N x_s \left(\frac{\rho g}{P} + \frac{1}{p_s} \frac{dp_s}{dT} \frac{dT}{dz} \right)$$

(Cf. § A.1.1.1 "Expressions ne faisant pas intervenir de dérivée seconde".)

Φ_s peut être supposé bien défini (c'est-à-dire que x_s peut être supposé dérivable) et aussi régulier que nécessaire sauf aux altitudes où la température est celle du point triple. Nous montrerons dans le § 4.2.1.6 "Problème de la traversée du point triple" que Φ_s doit être discontinu en ces altitudes.

4.2.1.1. Y a-t-il condensation ou évaporation dans la région de saturation?

Nous nous intéressons au signe de $\frac{d\Phi_s}{dz}$. Ce signe est important car si le flux Φ est égal à Φ_s entre z_1 et z_2 , $\frac{d\Phi_s}{dz}$ est le taux d'évaporation entre ces deux altitudes (il y a effectivement évaporation si $\frac{d\Phi_s}{dz}$ est positif, condensation si $\frac{d\Phi_s}{dz}$ est négatif). Nous nous demandons donc si, lorsque le profil est juste saturé, il se produit de la condensation ou de l'évaporation.

Pour chaque espèce, entre la surface et le piège froid, $\frac{dx_s}{dz}$ est négatif. $\frac{dx_s}{dz}$ croît d'une valeur strictement négative à la surface à une valeur nulle au piège froid, donc $\frac{d^2x_s}{dz^2}$ est positif. Si $K \propto N^{-\beta}$

avec $\beta \leq 1$ alors, d'après l'équation (A.1.2) : $-\frac{d\Phi_s}{dz} \geq 0$

En fait, on peut constater pour chaque espèce que si K est une constante alors entre la surface et le piège froid : $-\frac{d\Phi_s}{dz} > 0$

A la tropopause, si $K \propto N^{-\beta}$ avec $\beta \geq 0$ alors (cf. § A.1.3.1 "K \propto N $^{-\beta}$ ") :

$$\frac{1}{KNx_s} \left(-\frac{d\Phi_s}{dz} \right) = -\frac{1}{H} \frac{2}{R_{\text{Titan}} + z} + \frac{\beta}{H^2} + \frac{1}{p_s} \frac{dp_s}{dT} \frac{d^2T}{dz^2} + \frac{1}{H} \frac{1}{\mu_{\text{moy}}} \frac{d\mu_{\text{moy}}}{dz}$$

Or $\frac{d\mu_{\text{moy}}}{dz}$ est positif (le contenu en méthane de l'atmosphère ne peut que diminuer quand l'altitude augmente au voisinage de la tropopause) donc :

$$\frac{1}{KNx_s} \left(-\frac{d\Phi_s}{dz} \right) \geq -\frac{1}{H} \frac{2}{R_{\text{Titan}} + z} + \frac{T}{p_s} \frac{dp_s}{dT} \frac{1}{T} \frac{d^2T}{dz^2}$$

$$\frac{1}{T} \frac{d^2T}{dz^2} \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ km}^{-2}$$

(cf. § A.5 "Ajustement au profil de température de Lellouch (1990)")

$$\frac{1}{H} \frac{2}{R_{\text{Titan}} + z} \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ km}^{-2}$$

$$\frac{T}{p_s} \frac{dp_s}{dT} \# \frac{L}{RT}$$

$\frac{L}{RT} \gg 10$ pour toutes les espèces qui nous intéressent. Donc : $-\frac{d\Phi_s}{dz} (z_{\text{tropopause}}) > 0$

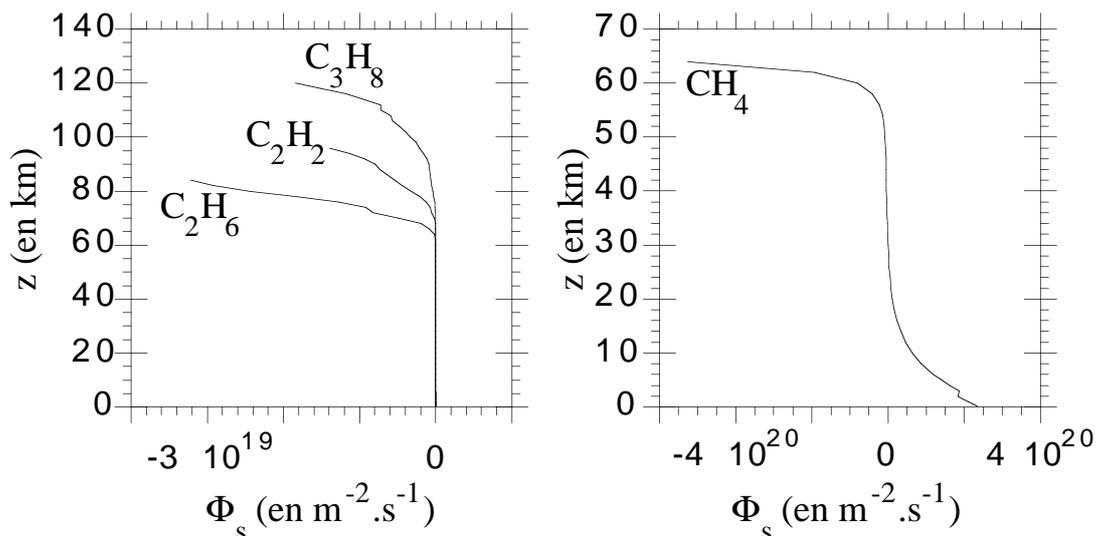


Figure 4.2.1 : Sens de variation de Φ_s . Φ_s est le flux gazeux correspondant au profil saturé x_s , avec le profil de K de Toublanc *et al.* (1995), entre la surface et l'altitude où x_s atteint la valeur 1. Pour chaque espèce, Φ_s est décroissant quand l'altitude augmente dans toute la région où x_s est inférieur à 1.

De même, entre la tropopause et le point d'inflexion en température (vers 66 km d'altitude) :

$$\frac{dT}{dz} \geq 0, \frac{d^2T}{dz^2} \geq 0, \frac{d\mu_{\text{moy}}}{dz} \geq 0$$

Si $K \propto N^{-\beta}$ avec $\beta \geq 0$ alors (cf. § A.1.3.3 " $K \propto N^{-\beta}$ et $v_{\text{dense}} \ll v_{\text{gaz}}$ ") le seul terme négatif dans l'expression de " $\frac{1}{KNx_s} \left(-\frac{d\Phi_s}{dz} \right)$ " est " $-\frac{1}{H} \frac{2}{R_{\text{Titan}} + z}$ " et ce terme est moins important que tous les autres si bien que : $-\frac{d\Phi_s}{dz} > 0$.

En fait, on peut constater pour chaque espèce que, avec le profil de K de Toubanc *et al.* (1995) (K constant en dessous de 112 km, variable au dessus), $\frac{d\Phi_s}{dz}$ est strictement négatif, même au dessus du point d'inflexion en température, dans toute la région où x_s est inférieur à 1 (cf. **figure 4.2.1**).

En conclusion, nous avons montré que si K est proportionnel à $N^{-\beta}$, avec β compris entre 0 et 1 alors $\frac{d\Phi_s}{dz}$ est négatif entre la surface et le piège froid, et entre la tropopause et le point d'inflexion en température (vers 66 km). Nous avons constaté numériquement que, avec le profil de K de Toubanc *et al.* (1995), $\frac{d\Phi_s}{dz}$ est négatif pour toutes les espèces qui nous intéressent entre la surface et l'altitude où $x_s = 1$. Dans la suite, nous supposons $\frac{d\Phi_s}{dz}$ négatif, c'est-à-dire que chaque espèce condense lorsque son profil est juste saturé.

4.2.1.2. Continuité du flux en phase gazeuse

En dehors de $[z_1, z_2]$, x est strictement inférieur à x_s donc il ne se produit pas de condensation. De plus, l'évaporation ou la sublimation et la chimie sont supposées négligeables dans le modèle 1 donc le flux gazeux Φ est constant en dehors de $[z_1, z_2]$.

Montrons que les hypothèses du modèle 1 (transport de gaz par diffusion turbulente avec un coefficient K continu, sursaturation négligeable, évaporation ou sublimation négligeable) impliquent la continuité du flux en phase gazeuse Φ .

Nous remarquons d'abord que, très généralement (pour un transport de gaz par un mécanisme quelconque, quelles que soient la sursaturation et l'évaporation), une discontinuité du flux signifie :

- 1) une discontinuité du nombre d'aérosols portant de la matière condensée de l'espèce considérée ou une discontinuité du rayon d'une partie de ces aérosols;
- 2) un taux de changement de phase (condensation ou bien évaporation ou sublimation) infini.

Nous utilisons maintenant les hypothèses du modèle 1. Si la condensation ne se produit nulle part (cf. § 4.2.1.4 "Pour savoir si une espèce condense") alors le flux Φ est constant dans toute la basse atmosphère, la question est réglée. Si la condensation se produit alors le flux Φ est bien défini et continu sur $]z_1, z_2[$ (égal à Φ_s) (sauf éventuellement lorsque la température est celle du point triple), sur $[0, z_1[$ (flux constant) et aux altitudes strictement supérieures à z_2 (flux constant). La question de la bonne définition et de la continuité se pose en z_1 et z_2 . Sans évaporation ou sublimation, le flux Φ ne peut que décroître quand l'altitude augmente donc :

$$\Phi(z < z_1) \geq \lim_{z \xrightarrow{>} z_1} \Phi(z) = \Phi_s(z_1)$$

$$\Phi(z > z_2) \leq \lim_{z \xrightarrow{<} z_2} \Phi(z) = \Phi_s(z_2)$$

Par ailleurs :

$$\left. \begin{array}{l} x(z_1) = x_s(z_1) \\ x(z < z_1) < x_s(z < z_1) \end{array} \right\} \Rightarrow \lim_{z \xrightarrow{<} z_1} \frac{dx}{dz}(z) \geq \frac{dx_s}{dz}(z_1)$$

$$\Rightarrow - \lim_{z \xrightarrow{<} z_1} \frac{\Phi}{KN}(z) \geq - \frac{\Phi_s}{KN}(z_1)$$

D'où, puisque Φ est constant pour $z < z_1$:

$$- \Phi(z < z_1) \lim_{z \xrightarrow{<} z_1} \frac{1}{KN}(z) \geq - \frac{\Phi_s}{KN}(z_1)$$

$$\Rightarrow \Phi(z < z_1) \leq \Phi_s(z_1)$$

De même :

$$\left. \begin{array}{l} x(z_2) = x_s(z_2) \\ x(z > z_2) < x_s(z > z_2) \end{array} \right\} \Rightarrow \Phi(z > z_2) \geq \Phi_s(z_2)$$

Donc :

$$\Phi(z < z_1) = \Phi_s(z_1)$$

$$\Phi(z > z_2) = \Phi_s(z_2)$$

Le flux en phase gazeuse doit donc être partout continu dans le modèle 1 (ou encore : le profil de fraction molaire est dérivable). Ceci signifie en particulier que des profils de fraction molaire de la forme représentée sur la **figure 4.2.2** ne peuvent pas être obtenus par le modèle 1. Le profil (a) est couramment utilisé pour le méthane dans les modèles de transfert radiatif (par exemple McKay *et al.*, 1989; Griffith *et al.*, 1991; Courtin *et al.*, 1995) mais il implique soit une évaporation en z_1 (infiniment brutale d'ailleurs), soit un autre mode de transport que la diffusion turbulente, soit une discontinuité de K en z_1 . Le profil (b) est utilisé pour les espèces condensables autres que le méthane, pour déduire les altitudes de condensation (par exemple Sagan et Thompson, 1984; Frère, 1989; Griffith *et al.*, 1991) ou les abondances (Cousténis *et al.*, 1989). Ce profil implique un mode de transport autre que la diffusion turbulente ou une discontinuité de K en z_2 . (Pour ce profil (b), le point anguleux en z_2 ne peut s'expliquer par une évaporation infiniment brutale, il ne saurait être question d'évaporation au sommet de la région de condensation.)

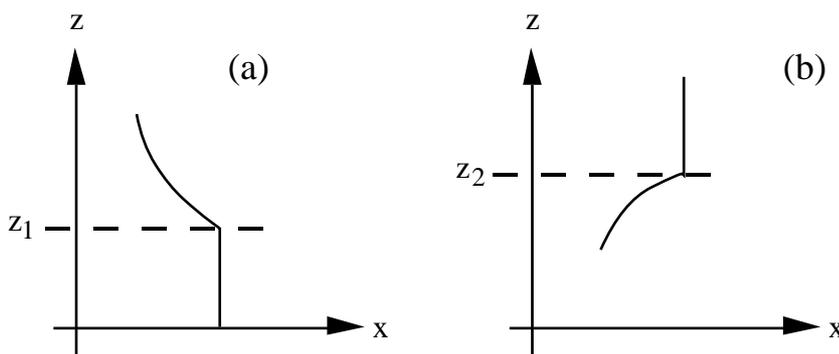


Figure 4.2.2 : Deux types de profils de fraction molaires ne pouvant être obtenus dans le modèle 1. Le profil (a) est utilisé pour le méthane dans les modèles de transfert radiatif : une fraction molaire constante entre la surface et l'altitude de saturation, puis un profil juste saturé au dessus. Le profil (b) est utilisé dans certaines études pour les espèces autres que le méthane : une fraction molaire constante au dessus de la région de condensation, juste saturée dans cette région.

Dans le modèle 1, nous avons obligatoirement un flux en phase gazeuse Φ continu pour chaque espèce mais nous avons aussi nécessairement une discontinuité du taux de condensation en z_1 et z_2 . En effet, le taux de condensation est nul en dehors de la région de saturation (le flux Φ est constant) et passe instantanément à une valeur strictement positive dans la région de saturation ($\frac{d\Phi_s}{dz} < 0$). Cette discontinuité est destinée à disparaître dans un modèle tel que le modèle 2.

4.2.1.3. Informations sur la phase gazeuse

La résolution du problème de l'abondance en phase gazeuse de chaque espèce demande de fixer deux conditions à la limite, mais l'analyse des contraintes sur la région de condensation dans le modèle 1 montrera qu'il doit absolument s'agir d'une condition à la limite haute (la stratosphère au dessus de la région de condensation) et d'une condition à la limite basse (le voisinage de la surface de Titan). Deux conditions à une seule limite mèneraient à une surdétermination pour une partie du profil de fraction molaire et une indétermination pour l'autre. Cela nous encourage à conserver une condition à la limite basse et une condition à la limite haute pour les modèles 2 et 3. Ce doit être intrinsèquement la bonne façon de déterminer le problème.

De manière générale, pour trouver l'information nécessaire sur la phase gazeuse de chaque espèce au dessus de sa région de condensation, nous avons le choix entre utiliser les résultats d'un modèle chimique, utiliser les observations de l'instrument IRIS sur Voyager, et utiliser les simulations expérimentales par une approche analogue à celle de Raulin (1987) et Frère (1989).

Un modèle chimique nous offre, pour chaque espèce, le choix entre une fraction molaire à une certaine altitude au dessus de la région de condensation, et le flux total de production (en phase gazeuse). Le flux semble une donnée plus solide d'un modèle chimique.

Pour certaines espèces, les modèles chimiques peuvent être en défaut, ne trouvant pas des profils d'abondance en accord avec les observations. Dans ce cas, l'information nécessaire sur la phase gazeuse peut être tirée de l'observation. Il faut que ces observations proviennent d'une zone où la chimie de l'espèce n'est déjà plus active, donc d'une zone suffisamment basse. L'inconvénient est l'incertitude associée, en valeur de fraction molaire et en localisation. De plus, pour déduire des observations une fraction molaire et une localisation, des hypothèses sont faites sur la variation de la fraction molaire avec l'altitude. Coustéris *et al.* (1989) supposent une fraction molaire uniforme alors que les fractions molaires de toutes les espèces condensables autres que le méthane ont toutes les chances de croître rapidement avec l'altitude dans la basse stratosphère.

Enfin les simulations expérimentales pourraient être utilisées pour des espèces non prises en compte dans les modèles chimiques (ou pour lesquelles les résultats des modèles chimiques ne sont pas publiés) et non observées (ou pour lesquelles l'observation ne donne pas l'abondance).

La situation est plus problématique en ce qui concerne les informations sur la phase gazeuse de chaque espèce en dessous de sa région de condensation. Les observations ne permettent pas d'accéder aux abondances au voisinage de la surface. L'analyse du profil de radio - occultation ne peut que limiter l'humidité relative du méthane à la surface à 70 % (Flasar, 1983), si la sursaturation est exclue. L'analyse simultanée des spectres d'IRIS entre 200 et 600 cm^{-1} n'apporte pas de contrainte supplémentaire (Courtin *et al.*, 1995; McKay *et al.*, 1996). Physiquement, les abondances en phase gazeuse dans la troposphère sont déterminées par le transport troposphérique et la nature de la surface, tous deux mal connus. Nous nous contenterons de considérer l'abondance du méthane comme un paramètre libre (*cf.* § 4.4.2 "Fraction molaire du méthane à la surface et profils atmosphériques de fond : incertitudes"). Nous pouvons relier les humidités relatives de l'éthane et du propane à celle du méthane, en supposant un équilibre liquide - gaz à la surface, et en reprenant le travail de Dubouloz *et al.* (1989). Pour les espèces dont la phase condensée pure est solide à la température de la surface de Titan, en particulier l'acétylène, l'hypothèse la plus simple, que nous retiendrons, est celle d'un flux gazeux nul à la surface. En d'autres termes, les échanges d'acétylène entre la phase

gazeuse de l'atmosphère et la surface (éventuellement une étendue liquide) sont supposés nuls, l'acétylène ne passe de l'atmosphère à la surface que condensé dans les aérosols.

Remarques :

1) Dans certaines conditions, le rapport des fractions molaires observées dans la stratosphère pour deux composés qui doivent être globalement produits par l'atmosphère est du même ordre de grandeur que le rapport de leurs flux de production. Nous pouvons faire cette prédiction du rapport des flux de production sans connaître la chimie de ces composés mais en sachant simplement que pour chaque composé :

- la chimie a lieu principalement au dessus de la région observée;
- il existe un phénomène au dessous de la région observée (typiquement la condensation) qui consomme la phase gazeuse et doit imposer une valeur de fraction molaire faible devant la fraction molaire observée;
- ce phénomène n'est actif que nettement en dessous de la région observée (typiquement à une cinquantaine de km ou plus).

Dans ces conditions :

$$x(z) \approx -\Phi_{\chi} \int_0^z \frac{dz'}{K(z') N(z')} \quad (4.2.2)$$

Ceci se visualise bien, dans le cas où K est considéré constant, à l'aide d'une nouvelle variable ζ reliée à z par :

$$\zeta(z) = \int_0^z \frac{dz'}{N(z')}$$

Les profils à flux constant Φ sont des droites de pente ($-\Phi$) dans l'espace (x, ζ). Sur un axe vertical linéaire en ζ , les régions supérieures de l'atmosphère sont dilatées. Par exemple, pour une altitude d'observation z_{obs} autour de 120 km, une altitude z située à une cinquantaine de km au dessous de z_{obs} correspond à une valeur $\zeta(z)$ très petite par rapport à $\zeta(z_{\text{obs}})$ (**figure 4.2.3**).

Par exemple, le modèle 1 donne :

$$\frac{x_{\text{C}_2\text{H}_6}(125 \text{ km})}{x_{\text{C}_2\text{H}_2}} \approx 4,6$$

pour un rapport de flux de production :

$$\frac{|\Phi_{\chi, \text{C}_2\text{H}_6}|}{|\Phi_{\chi, \text{C}_2\text{H}_2}|} = \frac{2,5 \cdot 10^{13}}{5,6 \cdot 10^{12}} \approx 4,5$$

L'altitude des observations Voyager (autour de 125 km) est probablement justement dans la région intermédiaire entre la région d'activité chimique et la région de condensation.

$$\frac{x_{\text{Voyager}, \text{C}_2\text{H}_6}}{x_{\text{Voyager}, \text{C}_2\text{H}_2}} = \frac{1,3 \cdot 10^{-5}}{2,2 \cdot 10^{-6}} \approx 5,9$$

Dans le modèle 1, si pour une espèce nous voulons utiliser comme information sur la phase gazeuse au dessus de la région de condensation une observation de Voyager, est-il donc intéressant de transformer l'information sur la fraction molaire en une information sur le flux par l'estimation ci-dessus, et d'utiliser ensuite le flux comme condition à la limite? Clairement, quitte à utiliser l'observation Voyager, mieux vaut prendre l'observation de fraction molaire pour calculer z_2 (recherche d'un profil tangent passant par le "point d'observation", cf. § 4.2.1.5.2 "Recherche de la limite supérieure

de la région de condensation"). Utiliser directement l'observation nous affranchit de l'approximation asymptotique que constitue l'équation (4.2.2).

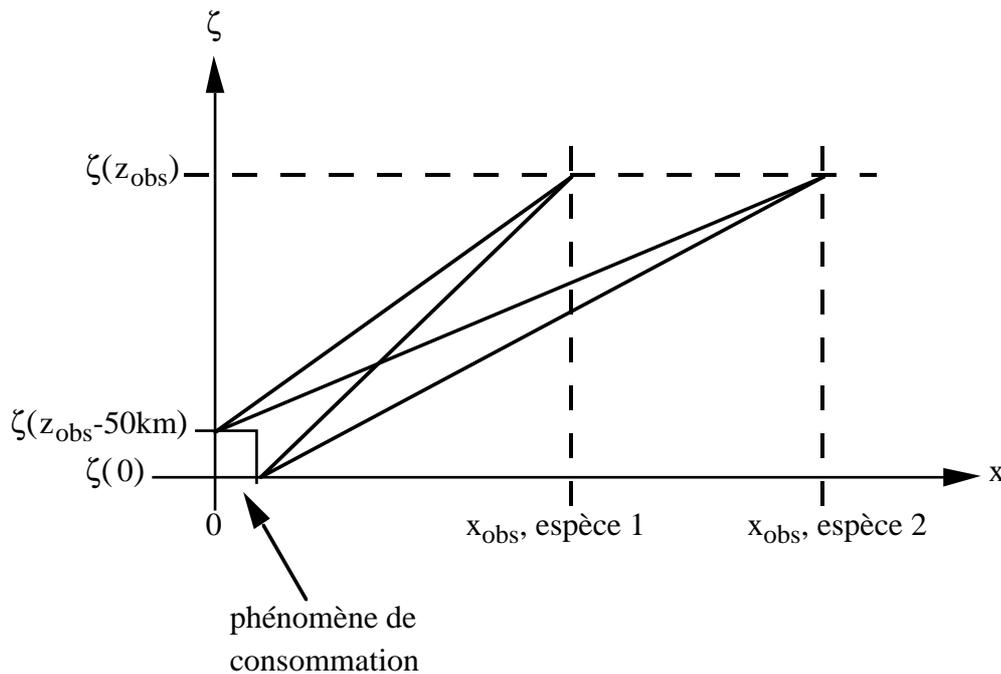


Figure 4.2.3 : Rapprochement entre le rapport des fractions molaires et le rapport des flux (visualisation à l'aide d'une variable ζ équivalente à l'altitude z).

Une droite (correspondant à un flux constant) relie chaque point d'observation à la zone de consommation. Les cônes partant de chaque point d'observation donnent l'incertitude sur la pente de la droite. Cette incertitude est faible parce que la zone de consommation est de faible étendue dans l'espace (x, ζ) . La pente de la droite reliant le point d'observation à l'origine $(x = 0, \zeta = 0)$ est donc une approximation acceptable. Le rapport des fractions molaires est approximativement égal au rapport des pentes, donc des flux.

2) Un mauvais schéma consisterait à conserver la valeur de z_2 donnée par un modèle chimique. Nous perdriions alors une bonne partie de l'intérêt du modèle 1 : résolution verticale, rôle du flux de production et du coefficient de diffusion turbulente dans la détermination de la zone de condensation et dans la détermination du profil de fraction molaire. Le résultat du modèle chimique à utiliser n'est pas la délimitation de la région de condensation mais bien plutôt le flux net de production ou destruction. (Ceci serait particulièrement vrai dans une adaptation du modèle 1 pour l'étude de l'atmosphère de Neptune, à partir d'un modèle tel que celui développé par Moses *et al.* (1992) qui ne tient pas compte de la condensation : les altitudes auxquelles les profils d'abondances deviennent sursaturés ne sont certainement pas correctes dans ce modèle et les quantités condensées qui seraient déduites à partir de ces altitudes par le modèle 1 seraient trop élevées.)

4.2.1.4. Pour savoir si une espèce condense

Pour une espèce quelconque, une condition au voisinage de la surface et une dans la stratosphère étant données, l'idée est de construire le profil à flux constant satisfaisant ces deux conditions aux limites. L'espèce condense si le profil à flux constant coupe le profil de saturation (il reste alors à déterminer l'étendue de la région de condensation $[z_1, z_2]$). Ce critère se décline en quatre cas, selon que chaque condition à la limite est une fraction molaire ou un flux.

Supposons que nous imposions : $\Phi(z_{\max}) = \Phi_\chi$ et $x(z=0) = x_0$. Alors nous pouvons construire le profil de x à flux constant valant Φ_χ et passant par x_0 en 0 :

$$x(z) = x_0 - \Phi_\chi \int_0^z \frac{dz'}{K(z')N(z')}$$

Si ce profil ne coupe pas x_s (il passe en dessous) alors l'analyse est terminée pour cette espèce : elle ne condense pas, son profil de fraction molaire est donné par l'équation ci-dessus. Si le profil à flux constant coupe x_s alors l'espèce condense, son profil de fraction molaire n'est pas le profil à flux constant.

Supposons que nous imposons : $x(z_{\max}) = x_{\max}$ et $x(z=0) = x_0$. Alors nous pouvons construire le profil de x à flux constant passant par x_0 en 0 et par x_{\max} en z_{\max} :

$$x(z) = x_0 + \frac{x_{\max} - x_0}{\int_0^{z_{\max}} \frac{dz'}{K(z')N(z')}} \int_0^z \frac{dz'}{K(z')N(z')}$$

Si ce profil ne coupe pas x_s (il passe en dessous) alors l'analyse est terminée pour cette espèce : elle ne condense pas. Si le profil coupe x_s alors l'espèce condense.

Supposons que nous imposons : $x(z_{\max}) = x_{\max}$ et $\Phi(z=0) = \Phi_0$. Alors nous construisons le profil de x à flux constant valant Φ_0 et passant par x_{\max} en z_{\max} :

$$x(z) = x_{\max} + \Phi_0 \int_z^{z_{\max}} \frac{dz'}{K(z')N(z')}$$

Supposons que nous imposons : $\Phi(z_{\max}) = \Phi_\chi$ et $\Phi(z=0) = \Phi_0$. Ce cas est un peu à part. Si $\Phi_\chi = \Phi_0$ alors l'espèce ne condense pas mais l'information donnée n'est pas suffisante pour connaître le profil de fraction molaire. Si $\Phi_\chi < \Phi_0$ alors l'espèce condense. ($\Phi_\chi > \Phi_0$ est exclu parce que, même en reconnaissant la possibilité d'évaporation, il y a au plus autant d'évaporation entre 0 et z_{\max} que de condensation.)

4.2.1.5. Région de condensation

Supposons que les conditions à la limite soient telles que l'espèce considérée condense. Nous séparons ci-dessous la recherche de z_1 et celle de z_2 parce que les notations et les fonctions auxiliaires que nous introduisons sont différentes, mais les démarches sont strictement analogues. Nous détaillons donc le cas de la limite inférieure de la région de condensation, z_1 , et nous adaptons simplement la méthode pour la limite supérieure, z_2 .

4.2.1.5.1. Recherche de la limite inférieure de la région de condensation

Le cas le plus simple est celui où l'information que nous avons est le flux gazeux à la surface, Φ_0 . Puisque le flux gazeux doit être continu dans le modèle 1 (§ 4.2.1.2 "Continuité du flux en phase gazeuse"), l'altitude de la base de la région de saturation, z_1 , est déterminée par :

$$\Phi_s(z_1) = \Phi_0$$

Supposons maintenant que l'information donnée soit la fraction molaire à la surface x_0 . Le flux doit être continu à l'altitude z_1 , donc le profil de fraction molaire doit être dérivable en z_1 . La valeur de $\Phi(z=0)$ devrait découler de cette contrainte. En effet, la fraction molaire à la surface étant connue, puisque le flux est constant entre la surface et z_1 , la valeur du flux dans cette région y détermine le profil de fraction molaire. La valeur du flux doit être telle que ce bout de profil se raccorde de manière dérivable à x_s en z_1 .

Il faut trouver le profil x à flux constant tangent à x_s , passant par x_0 en $z=0$. Comment trouver la valeur de Φ (constant) qui donne un raccord dérivable et la valeur de z_1 correspondante?

A partir d'une altitude z quelconque, nous pouvons construire le profil de fraction molaire à flux constant $\Phi_s(z)$ passant par $x_s(z)$. Nous notons $x_{\text{extrap0}}(z)$ la valeur de la fraction molaire à la surface ainsi extrapolée à partir de l'altitude z :

$$x_{\text{extrap0}}(z) = x_s(z) + \Phi_s(z) \int_0^z \frac{dz'}{K(z') N(z')} \quad (4.2.3)$$

L'altitude z_1 que nous cherchons est solution de l'équation :

$$x_{\text{extrap0}}(z_1) = x_0 \quad (4.2.4)$$

Montrons que si cette équation admet une solution, alors cette solution est unique.

$$\begin{aligned} \frac{dx_{\text{extrap0}}}{dz}(z) &= \frac{dx_s}{dz}(z) + \frac{d\Phi_s}{dz}(z) \int_0^z \frac{dz'}{K(z') N(z')} + \frac{\Phi_s(z)}{K(z) N(z)} \\ &= \frac{d\Phi_s}{dz}(z) \int_0^z \frac{dz'}{K(z') N(z')} \end{aligned}$$

Donc, pour $z > 0$:

$$\frac{dx_{\text{extrap0}}}{dz}(z) < 0$$

(Cf. § 4.2.1.1 "Y a-t-il condensation ou évaporation dans la région de saturation?" sur le fait que

$\frac{d\Phi_s}{dz}(z)$ est strictement négatif.) Donc x_{extrap0} est strictement décroissant, donc l'équation (4.2.4)

admet au plus une solution. En fait :

$$x_{\text{extrap0}}(0) = x_s(0)$$

Et on trouve que pour chaque espèce, indépendamment de K si K est constant, $x_{\text{extrap0}}(z)$ devient négatif pour z supérieur de quelques km, quelques dizaines de km au plus, à l'altitude du piège froid. Donc dans le domaine d'altitudes étudié $x_{\text{extrap0}}(z)$ varie d'une valeur négative à $x_s(0)$. Donc l'équation (4.2.4) admet toujours une unique solution.

Le flux à la surface se déduit de z_1 :

$$\Phi(z \in [0, z_1]) = \Phi_s(z_1)$$

z_1 peut encore être obtenu de la façon suivante :

Si $x_0 = x_s(0)$ alors : $z_1 = 0$, $\Phi(0) = \Phi_s(0)$.

Si $x_0 < x_s(0)$ alors : $z_1 > 0$. Pour un flux Φ constant entre z et z_1 , le profil de fraction molaire est donné par :

$$x(z) = x_0 + \Phi \int_z^{z_1} \frac{dz'}{K(z') N(z')}$$

A chaque valeur de z_{inters} correspond une valeur $\Phi_{\text{surf}}(z_{\text{inters}})$ du flux telle que le profil de x correspondant passe par x_0 en 0 et par $x_s(z_{\text{inters}})$ en z_{inters} . Posons, pour z_{inters} appartenant à $]0, \approx 100 \text{ km}]$:

$$\Phi_{\text{surf}}(z_{\text{inters}}) = \frac{x_0 - x_s(z_{\text{inters}})}{\int_0^{z_{\text{inters}}} \frac{dz}{K(z)N(z)}} \quad (4.2.5)$$

z_{inters} peut être l'une quelconque des altitudes où x coupe x_s . L'altitude d'intersection z_1 cherchée est la solution de :

$$\Phi_{\text{surf}}(z_1) = \Phi_s(z_1) \quad (4.2.6)$$

(Cette équation est une simple réécriture de l'équation (4.2.4). Elle admet donc comme l'équation (4.2.4) une unique solution.)

$$\frac{d\Phi_{\text{surf}}}{dz_{\text{inters}}}(z_{\text{inters}}) = \frac{\Phi_s(z_{\text{inters}}) - \Phi_{\text{surf}}(z_{\text{inters}})}{K(z_{\text{inters}})N(z_{\text{inters}}) \int_0^{z_{\text{inters}}} \frac{dz}{K(z)N(z)}}$$

$$\frac{d\Phi_{\text{surf}}}{dz_{\text{inters}}}(z_{\text{inters}}) \leq 0 \Leftrightarrow \Phi_s(z_{\text{inters}}) \leq \Phi_{\text{surf}}(z_{\text{inters}})$$

$$\frac{d\Phi_{\text{surf}}}{dz_{\text{inters}}}(z_1) = 0$$

$$\frac{d^2\Phi_{\text{surf}}}{dz_{\text{inters}}^2}(z_1) = \frac{\frac{d\Phi_s}{dz_{\text{inters}}}(z_1)}{K(z_1)N(z_1) \int_0^{z_1} \frac{dz}{K(z)N(z)}} < 0$$

Donc $\Phi_{\text{surf}}(z_1)$ est un maximum local de Φ_{surf} . $\mathbf{F}(d^2\Phi_{\text{surf}}, dz_{\text{inters}}^2)$ est strictement négatif en tout point où $\frac{d\Phi_{\text{surf}}}{dz_{\text{inters}}}$ est nul.

z_1 est le seul point où $\frac{d\Phi_{\text{surf}}}{dz_{\text{inters}}}$ s'annule. Φ_{surf} est croissant pour $z_{\text{inters}} \leq z_1$, décroissant pour $z_{\text{inters}} > z_1$.

$$\Phi_{\text{surf}}(z_1) = \max \Phi_{\text{surf}} \quad (4.2.7)$$

Nous avons donc à résoudre l'un des deux problèmes équivalents suivants : trouver le zéro de la fonction $(x_{\text{extrap}0} - x_0)$ (équation (4.2.4)) ou trouver le maximum de Φ_{surf} (équation (4.2.7)).

Remarques :

Cette formulation est bien valable pour toutes les espèces, y compris le méthane, et pour toutes les valeurs de x_0 , indépendamment du signe de la valeur de Φ_{surf} qui donne un profil tangent.

Numériquement, la résolution du problème de maximum doit donner une meilleure valeur du flux entre 0 et z_1 , tandis que la résolution de l'équation (4.2.4) doit donner une meilleure valeur de l'altitude de raccord.

La solution donne un flux au voisinage de la surface dont le signe est :

$$\text{sgn } \Phi_{\text{surf}}(z_1) = \text{sgn } \Phi_s(z_1) = \text{sgn}(x_0 - \min x_s) = \text{sgn}(x_0 - x_s(z_1)) \quad (4.2.8)$$

En particulier, le flux solution est nul si et seulement si : $x_0 = \min x_s$

4.2.1.5.2. Recherche de la limite supérieure de la région de condensation

Si l'information donnée est le flux en phase gazeuse au dessus de la région de condensation, Φ_χ , alors z_2 est déterminé par :

$$\Phi_s(z_2) = \Phi_\chi \quad (4.2.9)$$

Supposons maintenant que nous connaissions la fraction molaire au dessus de la région de condensation (typiquement vers 100 km). Nous cherchons z_2 , l'altitude du sommet de la région de condensation et le profil de x au dessus de la région de condensation. De façon équivalente, nous pouvons dire que nous cherchons le flux $\Phi(z_{\max})$ tel que le raccord du profil de fraction molaire correspondant avec x_s soit dérivable. Le profil du coefficient de diffusion turbulente est supposé donné. Nous notons : $x_{\max} = x(z_{\max})$.

Suivant une démarche analogue à celle pour la recherche de z_1 (paragraphe précédent), nous définissons $x_{\text{extrap,max}}(z)$, la valeur de la fraction molaire extrapolée en z_{\max} à partir de l'altitude z :

$$x_{\text{extrap,max}}(z) = x_s(z) - \Phi_s(z) \int_z^{z_{\max}} \frac{dz'}{K(z') N(z')}$$

L'altitude z_2 que nous cherchons est solution de l'équation :

$$x_{\text{extrap,max}}(z_2) = x_{\max} \quad (4.2.10)$$

Une information supplémentaire s'obtient en dérivant $x_{\text{extrap,max}}(z)$:

$$\frac{dx_{\text{extrap,max}}}{dz}(z) = - \frac{d\Phi_s}{dz}(z) \int_z^{z_{\max}} \frac{dz'}{K(z') N(z')}$$

Donc, pour $z < z_{\max}$: $\frac{dx_{\text{extrap,max}}}{dz}(z) > 0$. Donc $x_{\text{extrap,max}}$ est strictement croissant et l'équation (4.2.10) admet une unique solution. Le flux entre z_2 et z_{\max} se déduit de z_2 :

$$\Phi(z \in [z_2, z_{\max}]) = \Phi_s(z_2)$$

z_2 peut encore être obtenu de la façon suivante :

Si $x_{\max} = x_s(z_{\max})$ alors : $z_2 = z_{\max}$, $\Phi(z_{\max}) = \Phi_s(z_{\max})$.

Si $x_{\max} < x_s(z_{\max})$ alors : $z_2 < z_{\max}$, et nous pouvons définir, pour z_{inters} appartenant à $[0, z_{\max}]$:

$$\Phi_{\max}(z_{\text{inters}}) = \frac{x_s(z_{\text{inters}}) - x_{\max}}{\int_{z_{\text{inters}}}^{z_{\max}} \frac{dz}{K(z)N(z)}}$$

L'altitude d'intersection z_2 cherchée est la solution de :

$$\Phi_{\max}(z_2) = \Phi_s(z_2) \quad (4.2.11)$$

Cette équation est une simple réécriture de l'équation (4.2.10). On montre (comme dans le § 4.2.1.5.1 "Recherche de la limite inférieure de la région de condensation") que :

$$\Phi_{\max}(z_2) = \min \Phi_{\max} \quad (4.2.12)$$

Pour trouver z_2 , nous avons donc à résoudre l'un des deux problèmes équivalents suivants : trouver le zéro de la fonction $(x_{\text{extrap,max}} - x_{\max})$ (équation (4.2.10)) ou trouver le minimum de Φ_{\max} (équation (4.2.12)). La résolution du problème de minimum doit donner une meilleure valeur du flux entre z_2 et z_{\max} , tandis que la résolution de l'équation (4.2.10) doit donner une meilleure valeur de l'altitude de raccord.

Remarques :

1) La solution donne un flux au dessus de la région de condensation dont le signe est $\text{sgn}(\min x_s - x_{\max})$. En particulier, le flux solution est nul si et seulement si : $x_{\max} = \min x_s$

2) Si le coefficient de diffusion turbulente K est supposé constant en dessous de z_{\max} alors z_2 peut être trouvé sans connaître la valeur de K . En effet, puisque Φ_s est proportionnel à K , K disparaît dans l'équation (4.2.10). Ainsi, la donnée de la fraction molaire à l'altitude z_{\max} contraint z_2 , le profil de fraction molaire en dessous de z_{\max} , et la valeur du rapport $\frac{\Phi_\chi}{K}$:

$$\frac{\Phi_\chi}{K} = \frac{\Phi(z_{\max})}{K} = \frac{x_s(z_2) - x_{\max}}{z_{\max} \int_{z_2} \frac{dz}{N(z)}}$$

4.2.1.6. Problème de la traversée du point triple

Nous montrons dans ce paragraphe que, pour une espèce donnée, à une altitude où la température est celle du point triple, le flux à saturation Φ_s est discontinu. Plus précisément, le passage de l'équilibre liquide - gaz à l'équilibre solide - gaz (en se déplaçant dans la direction du flux gazeux) correspond à une augmentation discontinue de Φ_s . Par conséquent, si l'altitude où la température est T_{triple} est dans la région de condensation de l'espèce considérée alors un modèle tel que le modèle 2 doit indiquer une évaporation. Nous indiquons comment traiter la traversée du point triple dans le cadre du modèle 1.

Considérons par exemple la stratosphère et une espèce autre que le méthane, qui condense selon le modèle 1. Supposons qu'il existe une altitude z_{triple} strictement au dessus de la tropopause où la température vaut T_{triple} (**tableau 4.2.1**, **figure 4.2.4**).

	équilibre solide - gaz	équilibre liquide - gaz
$\frac{dp_s}{dT}(T_{\text{triple}})$	>	
$(-\Phi_s)(z_{\text{triple}})$	>	
$\frac{dx_s}{dz}(z_{\text{triple}})$	>	

Tableau 4.2.1 : Comparaison entre le flux à saturation Φ_s correspondant à l'équilibre liquide - gaz et celui correspondant à l'équilibre solide - gaz, à l'altitude z_{triple} où la température vaut T_{triple} . Φ_s est relié à la dérivée de la pression de saturation, $\frac{dp_s}{dT}$, par l'équation (A.1.1). L'hypothèse d'une altitude z_{triple} située au dessus de la tropopause est utilisée : $\frac{dT}{dz}(z_{\text{triple}}) > 0$. La comparaison entre les pentes des profils de saturation x_s pour les deux équilibres est aussi indiquée.

Si :

$$(-\Phi_\chi) < (-\Phi_{s,\text{liquide}})(z_{\text{triple}})$$

alors le modèle 1 n'a pas de problème. L'équilibre au dessus de la tropopause est uniquement entre le solide et le gaz.

4.2. Méthode

Si :

$$(-\Phi_\chi) \in [(-\Phi_{s,\text{liquide}})(z_{\text{triple}}); (-\Phi_{s,\text{solide}})(z_{\text{triple}})]$$

alors il y a *a priori* deux solutions pour l'altitude de raccord z_2 : altitude d'intersection de Φ_χ avec $\Phi_{s,\text{liquide}}$ ou avec $\Phi_{s,\text{solide}}$ (z_2 d'un côté ou de l'autre de z_{triple}). Un raccord avec $x_{s,\text{liquide}}$, c'est-à-dire au dessus de z_{triple} , poserait problème dans le modèle 1. x est supposé être confondu avec x_s au dessous de z_2 , ce qui donnerait une discontinuité du flux gazeux en z_{triple} . En dépassant un peu le modèle 1, si la condensation est très efficace (sursaturation très faible) et si la surfusion est exclue alors le profil stable doit être celui qui rejoint $x_{s,\text{solide}}$, en dessous de z_{triple} . Dans le cadre du modèle 1, face à un tel problème, nous choisirions donc l'intersection avec $x_{s,\text{solide}}$.

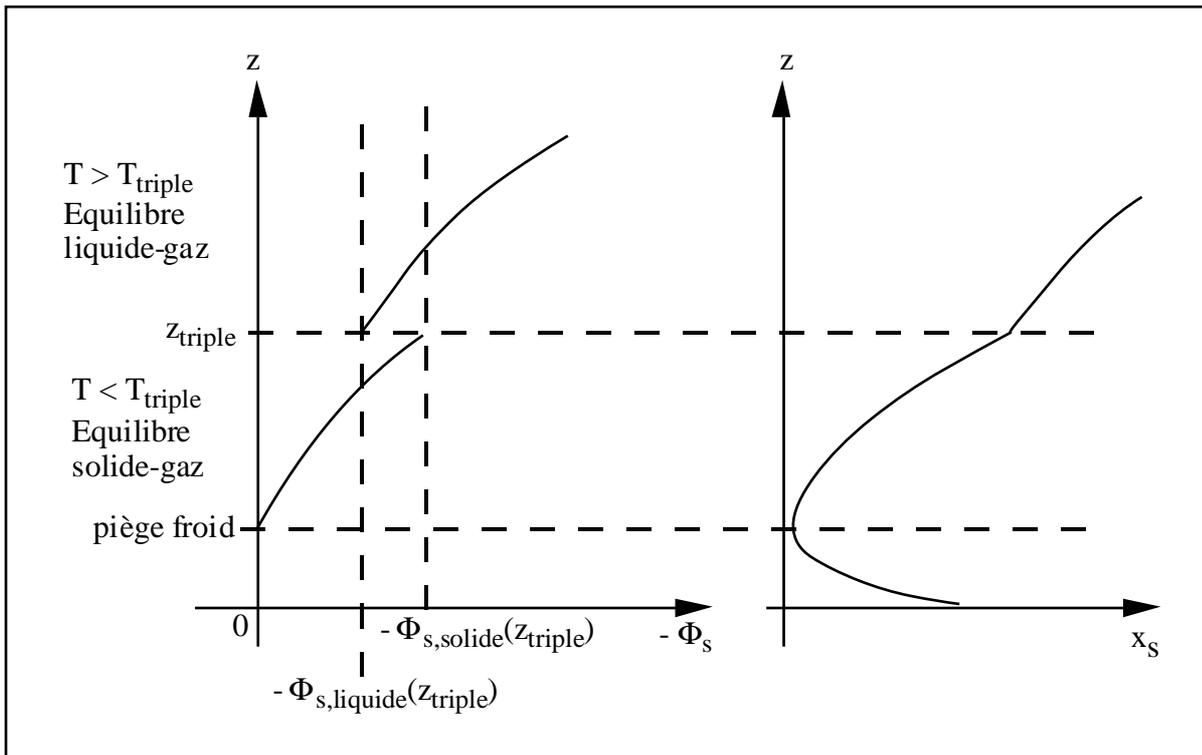


Figure 4.2.4 : Traversée du point triple au dessus de la tropopause. x_s est la fraction molaire à saturation, Φ_s est le flux en phase gazeuse correspondant. z_{triple} est l'altitude à laquelle la température est celle du point triple, T_{triple} .

Si :

$$(-\Phi_\chi) > (-\Phi_{s,\text{solide}})(z_{\text{triple}})$$

alors, selon le modèle 1, x doit se raccorder avec $x_{s,\text{liquide}}$. Il y aurait donc d'abord un équilibre liquide - gaz puis un équilibre solide - gaz. Mais x ne peut être confondu avec $x_{s,\text{liquide}}$ au voisinage supérieur de z_{triple} et avec $x_{s,\text{solide}}$ au voisinage inférieur de z_{triple} : cela impliquerait une discontinuité du flux. Je crois que la bonne façon de traiter ce problème dans l'esprit du modèle 1 (pas de sursaturation, pas d'évaporation ou de sublimation) est d'envisager la situation schématisée sur la **figure 4.2.5**.

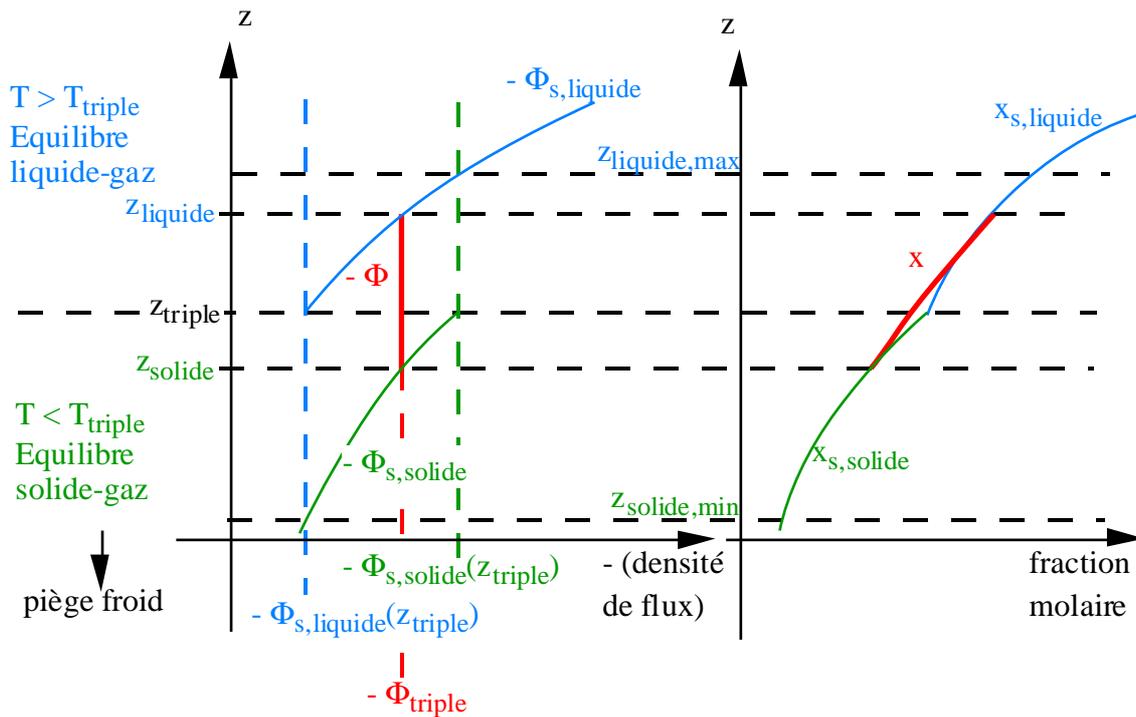


Figure 4.2.5 : Traitement de la traversée du point triple par le modèle 1. L'altitude z_{triple} à laquelle la température T est celle du point triple, T_{triple} , est supposée être au dessus de la tropopause (et donc du piège froid). L'altitude z_2 du sommet de la région de condensation est supposée être au dessus de $z_{liquide,max}$ c'est-à-dire que la condensation de l'espèce considérée commence en phase liquide. La couleur verte est attachée à l'équilibre solide - gaz, le bleu à l'équilibre liquide - gaz, le rouge à l'interpolation utilisée dans le modèle 1. Dans le modèle 1, le profil de fraction molaire autour de z_{triple} est un profil à flux gazeux constant, Φ_{triple} , doublement tangent au profil de saturation.

x est confondu avec $x_{s,liquide}$ au dessus de $z_{liquide}$ et avec $x_{s,solide}$ au dessous de z_{solide} . Le flux est constant, égal à Φ_{triple} , entre z_{solide} et $z_{liquide}$. $z_{liquide,max}$ est défini par :

$$\Phi_{s,liquide}(z_{liquide,max}) = \Phi_{s,solide}(z_{triple})$$

$z_{solide,min}$ est défini par :

$$\Phi_{s,solide}(z_{solide,min}) = \Phi_{s,liquide}(z_{triple})$$

Le flux ($-\Phi_{triple}$) est dans l'intervalle $[(-\Phi_{s,liquide})(z_{triple});(-\Phi_{s,solide})(z_{triple})]$. $z_{liquide}$ est défini par :

$$\Phi_{s,liquide}(z_{liquide}) = \Phi_{triple}$$

$z_{liquide}$ est dans l'intervalle $[z_{triple}; z_{liquide,max}]$. z_{solide} est défini par :

$$\Phi_{s,solide}(z_{solide}) = \Phi_{triple}$$

z_{solide} est dans l'intervalle $[z_{solide,min}; z_{triple}]$.

Il existe un unique profil de x à flux constant tangent aux deux courbes $x_{s,liquide}$ et $x_{s,solide}$. C'est ce profil qui est supposé être suivi dans le modèle 1. Le modèle 1 propose bien alors un profil de flux continu, sans sursaturation. Entre z_{solide} et $z_{liquide}$, comme en dessous de z_1 , le modèle 1 néglige l'évaporation ou la sublimation qui devrait se produire puisque x est inférieur à x_s . Le problème est de trouver ce profil de x à flux constant tangent aux deux courbes $x_{s,liquide}$ et $x_{s,solide}$, ou encore de trouver l'unique valeur Φ_{triple} de la densité de flux qui permet d'engendrer cette courbe tangente.

z_{solide} et $z_{liquide}$ se déduisent de Φ_{triple} . Le problème est plus compliqué que celui de trouver par exemple le flux au sol et l'altitude z_1 à partir d'une fraction molaire à la surface (§ 4.2.1.5.1 "Recherche de la limite inférieure de la région de condensation") : il s'agissait alors de trouver le profil tangent à une seule courbe, ce profil étant ancré (à la surface) à un point connu.

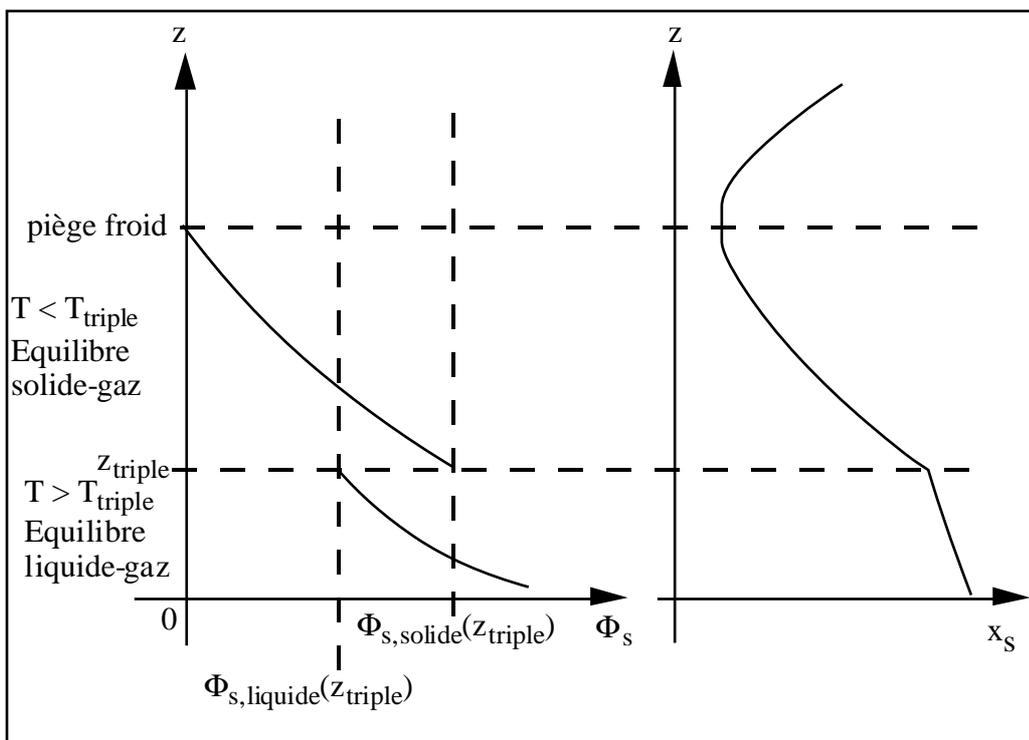


Figure 4.2.6 : Traversée du point triple en dessous du piège froid. x_s est la fraction molaire à saturation, Φ_s est le flux en phase gazeuse correspondant. z_{triple} est l'altitude à laquelle la température est celle du point triple, T_{triple} .

Une méthode possible pour trouver le profil doublement tangent à la courbe de saturation est la suivante. Soit une altitude z_3 dans $[z_{\text{solide,min}}; z_{\text{triple}}]$. Nous pouvons construire le profil à flux constant égal à $\Phi_{s,\text{solide}}(z_3)$ passant par $(z_3, x_{s,\text{solide}}(z_3))$:

$$x(z) = x_{s,\text{solide}}(z_3) - \Phi_{s,\text{solide}}(z_3) \int_{z_3}^z \frac{dz'}{K(z')N(z')}$$

Pour z_3 au voisinage de z_{triple} , ce profil à flux constant a une intersection avec la courbe $x_{s,\text{liquide}}$. Notons z_4 l'altitude de cette intersection.

$$x_{s,\text{liquide}}(z_4) = x_{s,\text{solide}}(z_3) - \Phi_{s,\text{solide}}(z_3) \int_{z_3}^{z_4} \frac{dz}{K(z)N(z)}$$

Nous pouvons chercher les altitudes z_4 successives correspondant à des valeurs de z_3 décroissantes à partir de z_{triple} . Ces valeurs successives de z_4 sont croissantes. Au-delà d'une certaine valeur limite de z_3 , il n'existe plus d'intersection avec la courbe $x_{s,\text{liquide}}$, ou encore il n'existe plus d'altitude z_4 , ou encore il n'existe plus de solution à l'équation ci-dessus. Cette valeur limite de z_3 est z_{solide} . La valeur limite correspondante de z_4 est z_{liquide} . La valeur limite correspondante de $\Phi_{s,\text{solide}}(z_3)$ est Φ_{triple} .

Les raisonnements faits dans toute cette section sont transposables au cas d'une traversée du point triple dans la troposphère (en particulier pour le méthane) (**figure 4.2.6**).

Le modèle 2 doit montrer que, lorsque les changements de phase sont très efficaces (faible coefficient de diffusion turbulente, nombreux aérosols de grand rayon), la traversée du point triple par les aérosols est une période d'évaporation ou sublimation. C'est bien ce qu'indique le fait que la valeur absolue du flux à saturation Φ_s augmente (de façon discontinue) lors de la traversée de z_{triple} .

4.2.2. Aérosols

Nous modélisons la distribution d'aérosols entre la surface et une altitude z_{max} qui doit être au dessus de la région de condensation de toutes les espèces prises en compte, mais suffisamment basse pour que l'essentiel de la production de tholins et de l'agrégation des noyaux de tholins soit au dessus de z_{max} . Si les aérosols arrivant en z_{max} sont sphériques, compacts, identiques (donc en particulier ayant tous la même taille), si la coagulation et la fragmentation en dessous de z_{max} sont négligeables, si le régime est stationnaire et si nous excluons des fluctuations en phase gazeuse qui permettraient à une partie des aérosols de grossir aux dépens d'autres aérosols, alors les aérosols gardent leur identité (absence de coagulation et de fragmentation) et font tous le même parcours dans l'espace (z, ω) . Un aérosol ne peut en rattraper un autre. Donc la distribution en taille des aérosols reste réduite à une taille unique à chaque altitude. Un modèle sans description physique de la condensation ne peut d'ailleurs se passer de ces hypothèses : nous ne pourrions décider quelle portion de la masse disponible d'une espèce va sur chaque taille d'aérosols.

La densité de flux de molécules de l'espèce i en phase dense s'écrit :

$$\Phi_{i,\text{dense}} = \frac{\rho_{ci}}{\mu_i} \omega_i \tilde{N} v$$

$$\sum_i \omega_i = \omega - \omega_L$$

Nous avons le système de (nombre d'espèces + 1) équations :

$$\begin{cases} \frac{d}{dz}(\Phi_{i,gaz} + \Phi_{i,dense}) = 0 \\ \frac{d}{dz}(\tilde{N} v) = 0 \end{cases}$$

Les inconnues sont : ω_i , \tilde{N} . Les équations sont d'ordre 1 donc nous avons seulement besoin d'une information à la limite supérieure pour chaque inconnue : $\omega_i(z_{max})$ et le flux incident d'aérosols. z_{max} étant au dessus des régions de condensation :

$$\forall i, \omega_i(z_{max}) = 0$$

$$\omega(z_{max}) = \omega_L$$

Ainsi, il n'y a aucune résolution numérique à faire :

$$\begin{cases} \tilde{N} v = \Phi_{aér} (= \text{constante}) \\ \Phi_{i,gaz} + \frac{\rho_{ci}}{\mu_i} \omega_i \Phi_{aér} = \Phi_{i,\chi} \end{cases}$$

$$\text{D'où, pour chaque espèce : } \omega_i = \frac{\Phi_{i,\chi} - \Phi_{i,gaz}}{\Phi_{aér}} \frac{\mu_i}{\rho_{ci}}$$

$\Phi_{i,gaz}$ est donné par l'étude du § 4.2.1 "Phase gazeuse". Nous avons besoin de $\Phi_{aér}$, ω_L et ρ_L (ρ_L est nécessaire pour calculer la vitesse de sédimentation). $\Phi_{aér}$ est le flux d'aérosols dans la basse atmosphère (en dessous de la région de production de tholins et de coagulation des aérosols). Notons $\phi_{tholins}$ la densité de flux de masse de tholins en dessous de la région de production de tholins. La donnée de $(\Phi_{aér}, \omega_L, \rho_L)$ est équivalente à celle de $(\phi_{tholins}, \omega_L, \rho_L)$:

$$\Phi_{aér} = \frac{\phi_{tholins}}{\rho_L \omega_L}$$

Nous calculons donc, dans l'ordre :

$$\text{Pour chaque espèce : } \frac{\omega_i}{\omega_L} = \frac{(\Phi_{i,\chi} - \Phi_{i,gaz}) \mu_i}{\phi_{tholins} \rho_{ci}} \frac{\rho_L}{\rho_{ci}} \quad (4.2.13)$$

$$\frac{\omega}{\omega_L} = 1 + \sum_i \frac{\omega_i}{\omega_L}$$

$$\frac{r}{r_L} = \left(\frac{\omega}{\omega_L} \right)^{1/3}$$

D'où nous tirons le rayon r . Nous obtenons ensuite la vitesse :

$$v = -B \left(\rho_L \omega_L + \sum_i \rho_{ci} \omega_i \right) g \quad (4.2.14)$$

où B est la mobilité de l'aérosol (donnée par les équations (A.4.1) et (A.4.2)) (nous négligeons donc la force d'Archimède sur les aérosols, en considérant la masse volumique de l'air très petite devant la masse volumique moyenne d'un aérosol). Puis :

$$\tilde{N}(z) = \frac{\Phi_{aér}}{v[z,r(z)]}$$

Les rapports $\frac{\omega_i}{\omega_L}$ et $\frac{\omega}{\omega_L}$ ne dépendent pas de ω_L . La masse de chaque espèce condensée à chaque altitude et le flux de masse de tholins étant fixés, lorsque ω_L augmente, le flux d'aérosols diminue donc le volume de chaque espèce à condenser sur chaque aérosol augmente, en fait proportionnellement à ω_L . En particulier, nous arrivons au résultat étonnant à première vue que le volume total d'un aérosol après condensation de toutes les espèces est proportionnel au volume initial ω_L . Il est vrai que le volume du noyau de tholins est négligeable dans le volume final de l'aérosol. Mais l'incertitude sur ω_L est importante pour le volume final des aérosols parce que cette incertitude traduit en fait une incertitude sur le flux (en nombre) d'aérosols.

Des trois paramètres relatifs aux aérosols, ϕ_{tholins} , ω_L et ρ_L , le paramètre ω_L est le moins bien déterminé. ω_L dépend du modèle d'aérosols de la haute atmosphère utilisé. Le choix de ω_L n'est pas évident dans le cas où le modèle est fractal ou prend en compte une distribution de tailles d'aérosols à chaque altitude.

Remarquons qu'à partir des équations ci-dessus, nous pouvons facilement trouver la structure d'un aérosol, c'est-à-dire la proportion de chaque espèce présente en fonction de la distance au centre de l'aérosol. En effet, la fraction molaire d'une espèce à la surface des aérosols, à une altitude donnée, est reliée aux taux de condensation des différentes espèces à cette altitude :

$$x_{\text{surf},i} = \frac{\frac{d\Phi_{i,\text{gaz}}}{dz}}{\sum_j \frac{d\Phi_{j,\text{gaz}}}{dz}} \quad (4.2.15)$$

Cette composition est calculée à une certaine altitude z à laquelle le rayon des aérosols a une certaine valeur r . Si les espèces ne s'évaporent pas, ne se mélangent pas dans une phase liquide, ne diffusent pas en phase solide, alors la composition donnée par l'équation (4.2.15) reste associée à la distance r du centre de l'aérosol.

4.3. Résultats

4.3.1. Phase gazeuse

Nous utilisons les profils de N , ρ et P donnés par Lellouch *et al.* (1989) et Lellouch (1990), et le profil du coefficient de diffusion turbulente K donné par Toublanc *et al.* (1995) ($K = 0,2 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en dessous de 112 km). En ce qui concerne la température, nous utilisons le profil T_{fit} défini dans le § A.5 "Ajustement au profil de température de Lellouch (1990)", qui est une juxtaposition de fonctions polynomiales de l'altitude. L'utilisation de ce profil de température est une manière d'éviter les problèmes numériques liés à la dérivation (première et seconde) des profils de saturation x_s des différentes espèces.

Les espèces condensables pour lesquelles Toublanc *et al.* (1995, tableau II) donnent les flux de production ou destruction sont : CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , HCN , C_3H_8 , C_4H_{10} . Les autres espèces qu'il serait intéressant d'inclure sont : C_2H_4 , CO_2 , CH_3CN , $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}$, H_2CCCH_2 , C_3H_6 , HC_3N . Les espèces à traiter en première priorité sont : CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , HCN et C_3H_8 .

Pour chacune des espèces CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , HCN , C_3H_8 , C_4H_{10} , nous voulons trouver z_1 et z_2 . Pour cela, nous utilisons le bilan chimique donné par Toublanc *et al.* (1995) comme information sur la phase gazeuse au dessus de la région de condensation, et nous avons encore besoin, pour chaque espèce, de connaître $p_s(T)$ et de choisir $x(z=0)$ ou $\Phi(z=0)$. Nous utilisons les équations d'équilibre liquide - gaz et solide - gaz données par Moses *et al.* (1992).

4.3.1.1. Méthane

4.3.1.1.1. Sommet de la région de condensation

D'après Toublanc *et al.* (1995), le taux de destruction chimique du méthane dans l'atmosphère, par unité de surface est :

$$\Phi_\chi = 1,3 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$= \Phi_s(z_2)$$

z_2 doit être inférieur à z_{pf} puisque la valeur du flux y est positive.

$$z_{\text{pf}} \approx 30 \text{ km}$$

$$\Phi_s(z_{\text{pf}}) = 0$$

$$x_s(z_{\text{pf}}) \approx 1,6 \%$$

Nous voyons sur la **figure 4.3.1** (b) représentant le profil de Φ_s que z_2 est très proche de z_{pf} , graphiquement indiscernable (l'altitude à laquelle Φ_s est de l'ordre de $10^{14} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ est indiscernablement proche de 30 km). Un développement limité nous permet d'évaluer l'ordre de grandeur de ($z_{\text{pf}} - z_2$) :

$$z_{\text{pf}} - z_2 \approx \frac{\Phi_s(z_2)}{-\frac{d\Phi_s}{dz}(z_{\text{piège froid}})}$$

Nous avons donc besoin du taux de condensation au piège froid. Sur la **figure 4.3.2**, une des 2 courbes est obtenue par dérivation numérique du profil de Φ_s , lui-même obtenu par dérivation numérique de x_s . L'autre courbe est obtenue par dérivation numérique du profil de Φ_s , lui-même obtenu analytiquement en utilisant le profil T_{fit} . Avec cette dernière courbe, nous obtenons :

$$-\frac{d\Phi_s}{dz}(z_{pf}) \approx 5 \times 10^{14} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

D'où :

$$z_{pf} - z_2 \approx 30 \text{ cm}$$

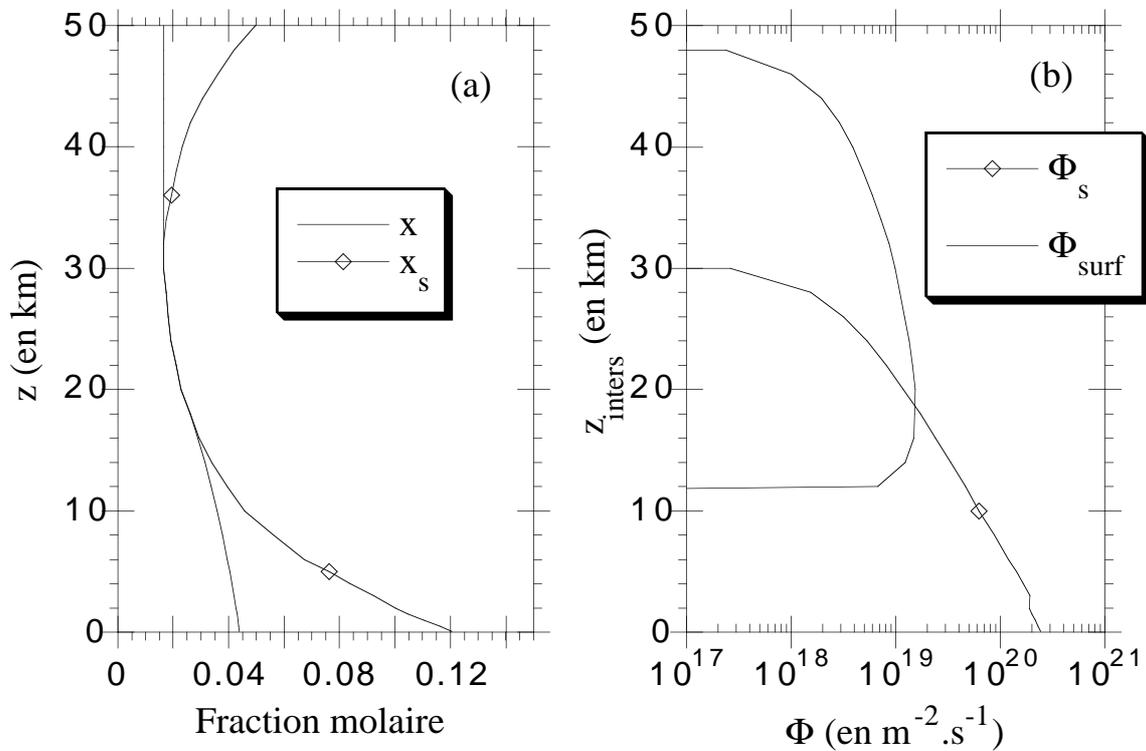


Figure 4.3.1 : Application du modèle 1 au méthane en phase gazeuse. (a) Fraction molaire x et fraction molaire à saturation x_s du méthane en fonction de l'altitude z . (b) Au profil x_s correspond un profil de la densité de flux en phase gazeuse Φ_s (équation (4.2.1)). $\Phi_{surf}(z_{inters})$ est le flux à la surface (entre $z = 0$ et z_{inters}) tel que l'intersection de x et x_s soit en z_{inters} (équation (4.2.5)).

Remarquons que pour une valeur fixée du flux de destruction chimique Φ_χ , la distance entre z_{pf} et z_2 est inversement proportionnelle à K . L'altitude z_2 ne serait donc sensiblement différente de z_{pf} que pour une très petite valeur de K . (Nous considérerons ce point dans le § 4.4.2 "Fraction molaire du méthane à la surface et profils atmosphériques : incertitude".)

$$T(z_2) = 72,3 \text{ K}$$

Donc le méthane commence à condenser sur les aérosols en phase solide. A partir de la valeur de z_2 et du flux, nous pouvons tracer le profil de x au-dessus de la zone de condensation (**figure 4.3.1** (a)).

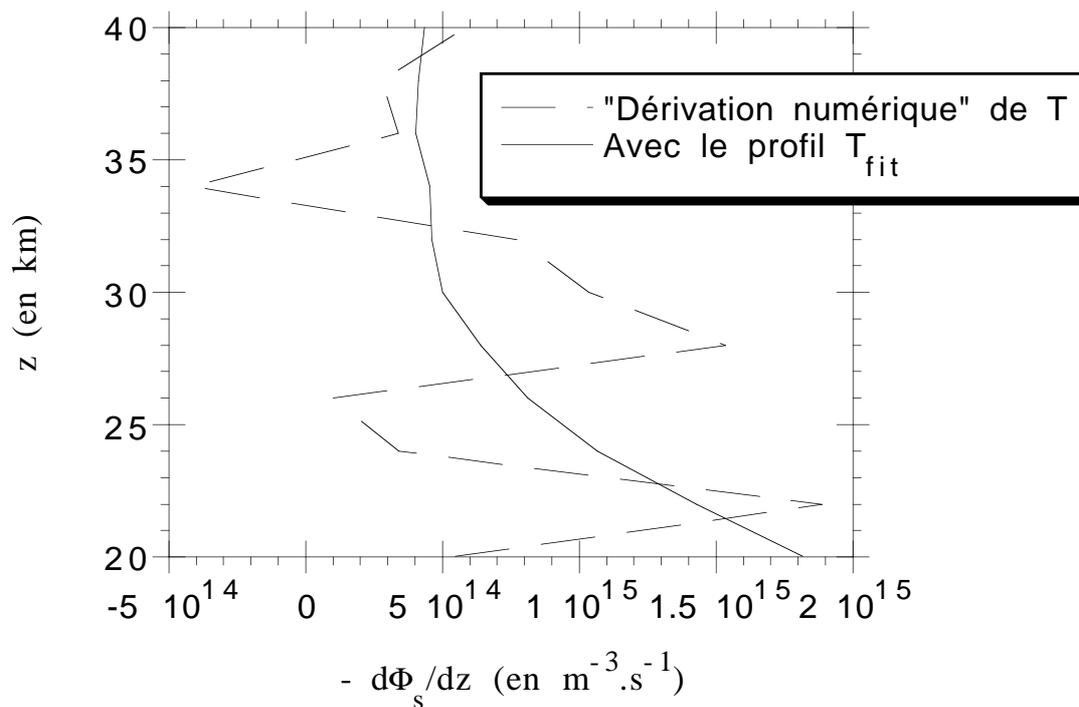


Figure 4.3.2 : Utilisation du profil de température T_{fit} pour estimer le taux de condensation du méthane. ($-\frac{d\Phi_s}{dz}$) est le taux de condensation par unité de volume lorsque le profil de fraction molaire est x_s . L'une des deux courbes est obtenue par simple "dérivation numérique". Pour l'autre courbe, les dérivées sont calculées analytiquement en utilisant le profil de température T_{fit} (§ A.5 "Ajustement au profil de température de Lellouch (1990)").

4.3.1.1.2. Base de la région de condensation

Avec :

$$x(z=0) = 4,4 \%$$

(valeur utilisée par Cousténis *et al.* (1989) et Toubanc *et al.* (1995, § 3.3, page 9)), la résolution de l'équation (4.2.4) ou (4.2.7) (*cf.* **figures 4.3.3** et **4.3.4**) donne :

$$z_1 \approx 19 \text{ km}$$

$$\Phi_{surf}(z_1) \approx 1,53 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$x_s(z_1) \approx 2,5 \%$$

$$T(z_1) \approx 77 \text{ K}$$

Remarques :

La discontinuité de Φ_s entre $z = 2 \text{ km}$ et $z = 3 \text{ km}$ découle de la discontinuité de $\frac{dp_s}{dT}$, due au changement d'équilibre (passage du point triple) : liquide - gaz en dessous, solide - gaz au dessus (*cf.* **figure 4.3.1**).

Entre z_1 et z_2 (presque z_{pf} , voir § 4.3.1.1.1 "Sommet de la région de condensation"), Φ_s est positif (*i.e.* que le transport est vers le haut) et décroît lorsque z augmente (*cf.* profil de Φ_s sur la **figure 4.3.1**). Donc, dans cette région, le méthane condense bien.

La prise en compte de l'évaporation ou de la sublimation du méthane sur les aérosols donnerait un flux à la surface inférieur à $1,53 \times 10^{19} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (cf. § 4.4.3 "Effet prévisible de l'évaporation ou de la sublimation sur le profil de fraction molaire du méthane"). Le profil obtenu serait plus bombé entre $z = 0$ et z_1 (Φ augmentant avec z), et une pente ($\left| \frac{dx}{dz} \right|$) plus faible en $z = 0$ serait suffisante pour se raccorder tangentiellement à x_s . La prise en compte de la sursaturation du méthane irait probablement aussi dans le sens d'une diminution de $\Phi(z = 0)$, en permettant d'attaquer x_s (croisement de x et x_s) avec un flux inférieur à Φ_s .

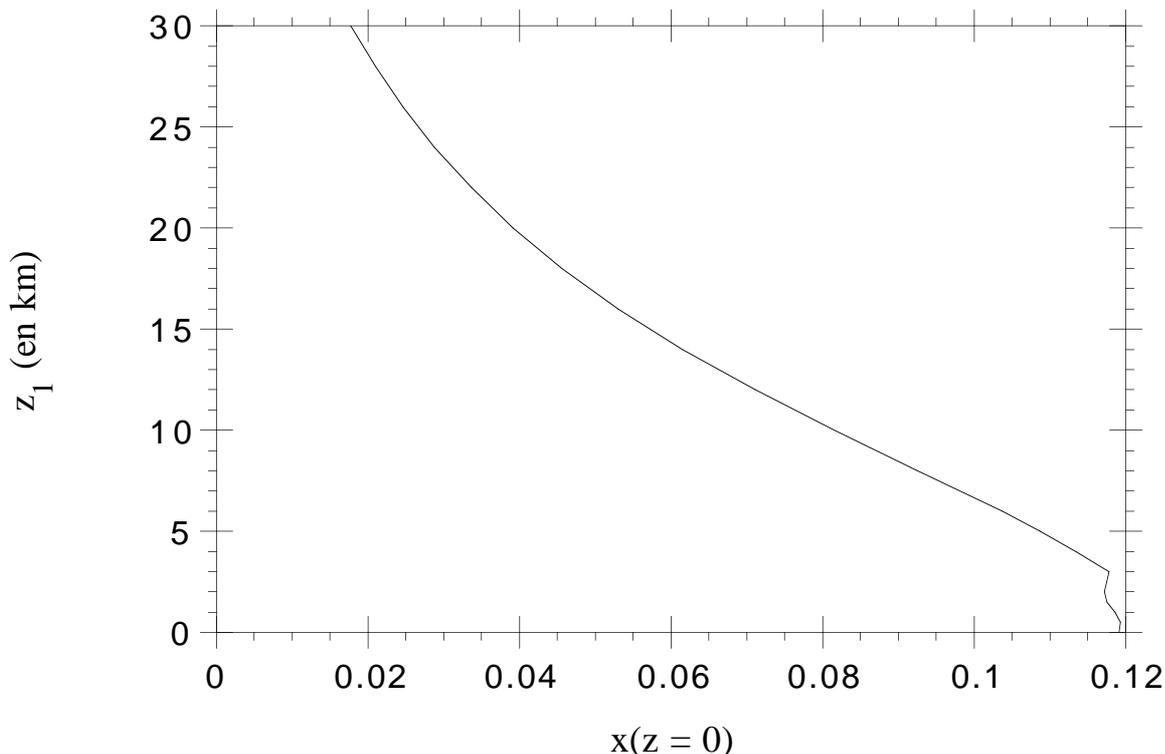


Figure 4.3.3 : Altitude inférieure z_1 de la zone de condensation du méthane en fonction de la fraction molaire de méthane à la surface. Cette courbe est la solution de l'équation (4.2.4). L'irrégularité entre 2 et 3 km d'altitude correspond au passage du point triple.

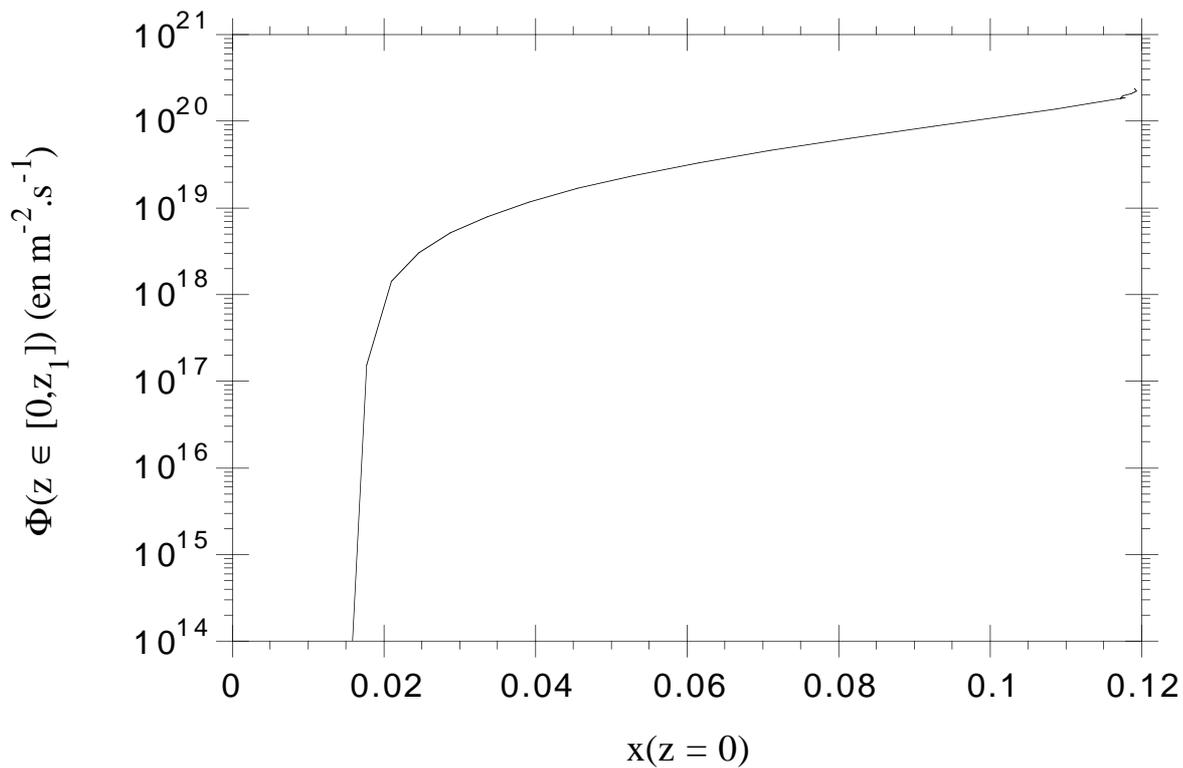


Figure 4.3.4 : Flux gazeux de méthane en dessous de la région de condensation en fonction de la fraction molaire de méthane à la surface. Le flux doit être au moins supérieur au flux de destruction chimique (de l'ordre de $10^{14} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Le flux est positif pour une fraction molaire à la surface supérieure à la fraction molaire au piège froid : environ 1,6 %.

4.3.1.2. Acétylène

Nous utilisons l'expression de la pression d'équilibre solide - gaz donnée par Moses *et al.* (1992, tableau III) et nous devons noter à la suite de ces auteurs le désaccord entre l'expression choisie et certains points expérimentaux (cf. Moses *et al.*, 1992, figure A1), mais nous passons outre ce problème dans la suite.

Dans le doute en ce qui concerne la condition à la surface de Titan, nous supposons que le flux gazeux à la surface est nul. Alors : $x(z=0) = x_s(z_{\text{pf}})$, $z_1 = z_{\text{pf}}$. Il reste à trouver z_2 .

Toublanc *et al.* (1995) donnent deux flux de production chimique sensiblement différents correspondant à deux hypothèses sur les mécanismes chimiques :

Avec la destruction catalytique de H :

$$\Phi_{\chi} = - 1,9 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Avec cette valeur, nous trouvons :

$$z_2 \approx 62 \text{ km}$$

$$x_s(z_2) \approx 3 \cdot 10^{-8}$$

$$T(z_2) \approx 81 \text{ K}$$

Sans la destruction catalytique de H :

$$\Phi_{\chi} = - 5,6 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Avec cette valeur, nous trouvons :

$$z_2 \approx 60,7 \text{ km}$$

(par interpolation linéaire de z_2 en fonction de $\log(-\Phi_{\chi})$)

4.3. Résultats

$$x_s(z_2) \approx 8,5 \cdot 10^{-9}$$

(par interpolation linéaire de $\log(x_s)$ en fonction de $\log(-\Phi_s)$)

$$T(z_2) \approx 79 \text{ K}$$

Dans les deux cas, C_2H_2 condense en phase solide. Le profil de fraction molaire de l'acétylène dans le modèle 1 est représenté sur la **figure 4.3.5** et le profil du taux de condensation sur la **figure 4.3.6**.

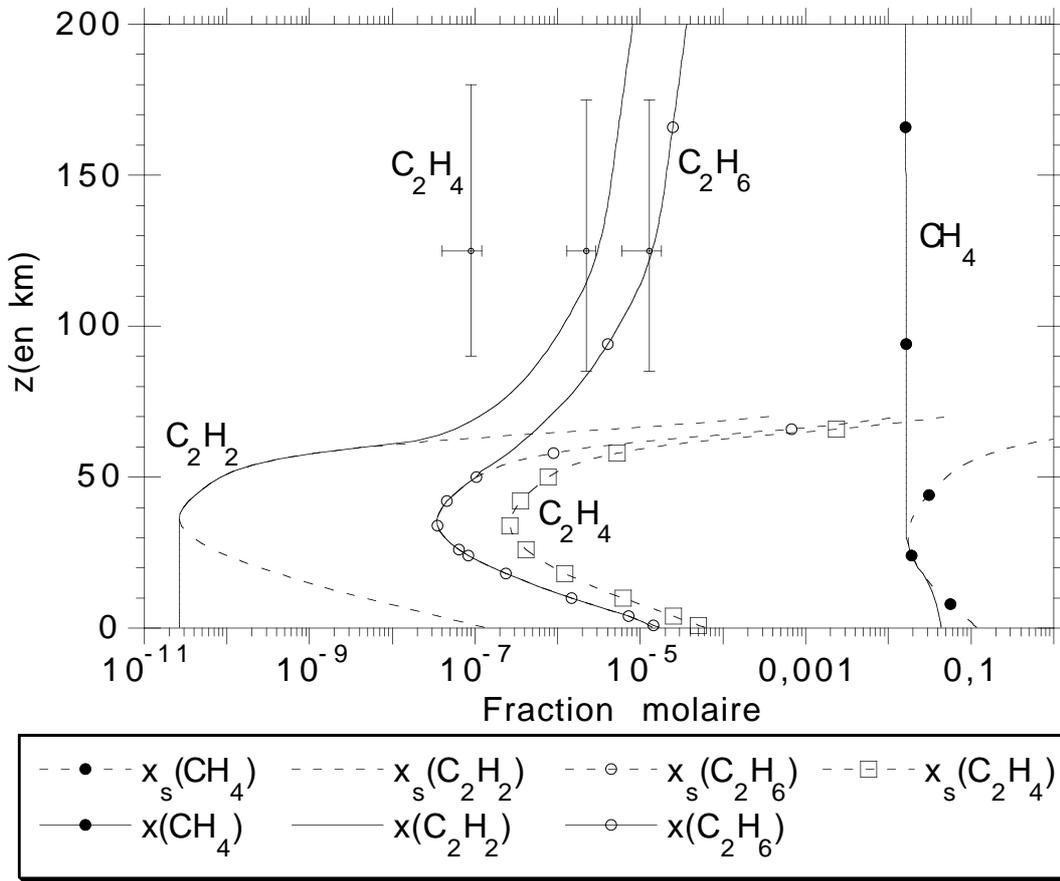


Figure 4.3.5 : Profils de fractions molaires obtenus par le modèle 1 et profils de saturation x_s . Les croix correspondent aux observations de Voyager 1 (Cousténis *et al.*, 1989). Pour l'éthylène, le modèle 1 ne peut pas donner un profil (*cf.* § 4.3.1.3 "Éthylène").

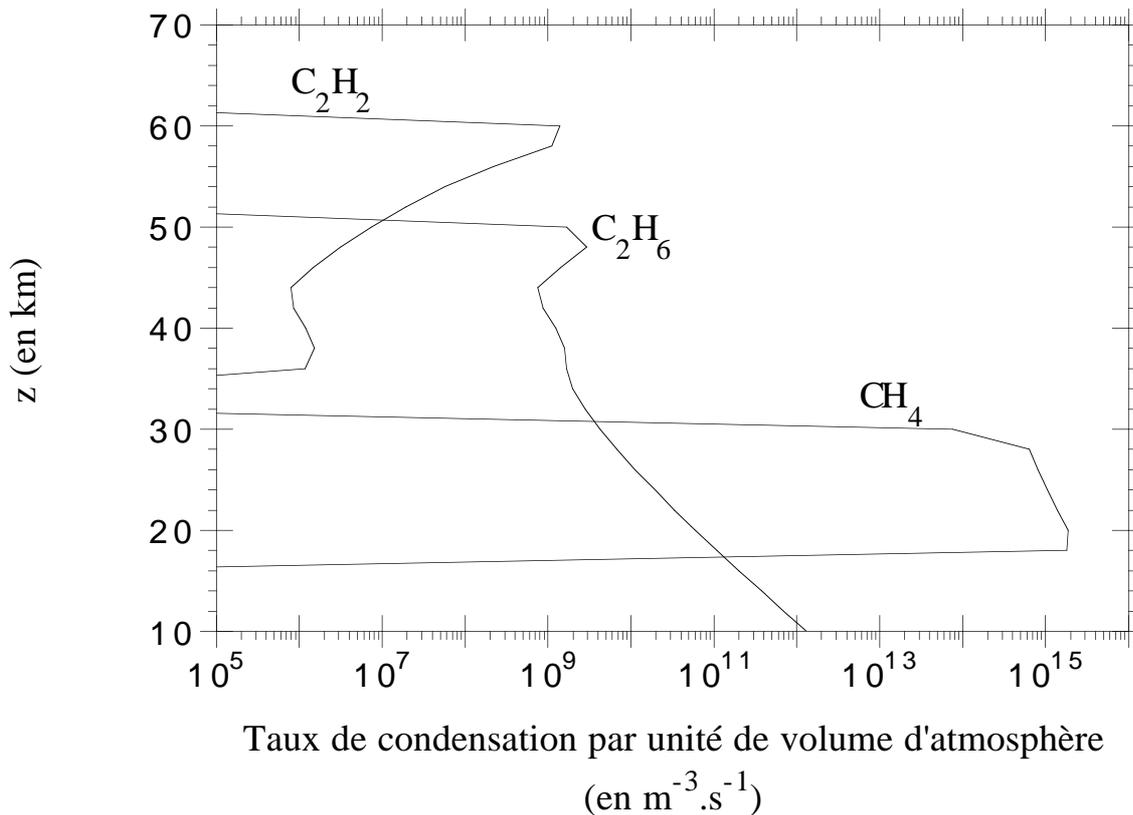


Figure 4.3.6 : Taux de condensation du méthane, de l'éthane et de l'acétylène dans le modèle 1. Le taux de condensation d'une espèce i par unité de volume d'atmosphère est obtenu à partir du flux en phase gazeuse : $-\frac{d\Phi_{i,gaz}}{dz}$.

4.3.1.3. Éthylène

L'analyse des observations de l'instrument IRIS sur Voyager (Cousténis *et al.*, 1989) indique une fraction molaire :

$$x_{\text{Voyager}} = 9_{-5}^{+3} \cdot 10^{-8}$$

dans une région centrée sur 125 km d'altitude (cf. **figure 4.3.7**). Certaines questions concernant l'éthylène restent en suspens à la lecture des articles de Yung *et al.* (1984), Toubanc *et al.* (1995) et Lara *et al.* (1996).

Il semble que dans le modèle de Yung *et al.* l'atmosphère produise globalement de l'éthylène (cf. Yung *et al.*, 1984, figure 1 et sens de variation de la fraction molaire dans la basse stratosphère, figure 4a, qui indique un flux gazeux descendant) mais le taux net de production n'est pas donné. Il n'y a certainement pas condensation de l'éthylène dans ce modèle. En effet, la fraction molaire vers 50 km est inférieure à 10^{-7} , donc inférieure au minimum de la fraction molaire de saturation que nous calculons ($\approx 2,7 \cdot 10^{-7}$, cf. **figure 4.3.7**) et inférieure au minimum de la fraction molaire de saturation que calculent Yung *et al.* ($4,1 \cdot 10^{-6}$, cf. Yung *et al.* (1984, tableau 1B)). Que devient l'éthylène gazeux qui descend à travers la limite inférieure du modèle ($z = 45$ km)? L'abondance exclut la condensation dans la troposphère ou à la surface, du moins en tant qu'espèce pure. La température du point triple de l'éthylène valant 106 K (cf. § A.2 "Points triples, points critiques, masses moléculaires"), si l'éthylène condense en tant qu'espèce pure dans la troposphère ou à la surface, ce doit être en phase solide. Ceci rend un éventuel équilibre de phases à la surface de Titan d'un mélange contenant l'éthylène plus problématique. S'il existe quand même à la surface ou dans la troposphère un autre phénomène de consommation de l'éthylène que la condensation de l'espèce pure et

si ce phénomène impose une fraction molaire petite par rapport à la fraction molaire observée alors (cf. § 4.2.1.3 "Informations sur la phase gazeuse") :

$$\begin{aligned}
 |\Phi_{\chi, C_2H_4}| &\# \frac{x_{Voyager, C_2H_4}}{x_{Voyager, C_2H_6}} |\Phi_{\chi, C_2H_6}| \\
 &\# \frac{9 \cdot 10^{-8}}{1,3 \cdot 10^{-5}} \times 6 \cdot 10^{13} \\
 &\# 0,7 \% |\Phi_{\chi, C_2H_6}| \\
 &\# 10^{11} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}
 \end{aligned}$$

Dans l'article de Toublanc *et al.* (1995), le bilan chimique pour l'éthylène n'est pas non plus donné et, bien que la limite spatiale inférieure soit la surface de Titan, le profil de fraction molaire de l'éthylène dans la basse stratosphère et la troposphère n'est pas montré. Néanmoins, nous savons que dans ce modèle les conditions aux limites pour l'éthylène sont un flux gazeux nul à la surface et au sommet de l'atmosphère. Comme de plus la courbe de fraction molaire de l'éthylène passe largement en dessous de sa courbe de saturation (Toublanc *et al.*, 1995, figure 4a), en admettant que le modèle parvient à stabiliser le profil de C_2H_4 , le modèle doit parvenir à un bilan chimique global nul. A ce sujet, nous notons que le temps caractéristique d'ajustement chimique pour l'éthylène doit être relativement court. En effet, notons Σ la densité colonne d'éthylène :

$$\Sigma \# \frac{x_{C_2H_4}(z=0) P(z=0)}{g(z=0) \mu_{C_2H_4}}$$

où $\mu_{C_2H_4}$ est la masse d'une molécule de C_2H_4 . Si la production chimique d'éthylène est située au dessus de la région d'observation alors la fraction molaire doit décroître avec l'altitude :

$$\begin{aligned}
 x_{C_2H_4}(z=0) &\leq x_{Voyager} \\
 \Rightarrow \Sigma &\ll \frac{x_{Voyager} P(z=0)}{g(z=0) \mu_{C_2H_4}}
 \end{aligned}$$

Notons L le taux brut de destruction chimique d'éthylène ($\# 10^{13} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ selon Lara *et al.* (1996)). Nous obtenons pour le temps d'ajustement chimique de l'éthylène :

$$\tau = \frac{\Sigma}{L} \ll 10^3 \text{ années}$$

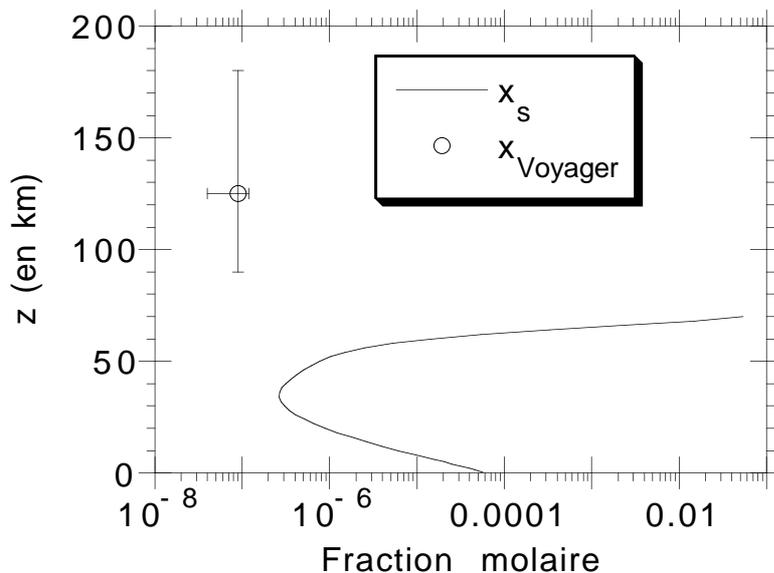


Figure 4.3.7 : Fraction molaire de l'éthylène à saturation et fraction molaire observée. La croix représente l'incertitude associée à cette observation (Cousténis *et al.*, 1989).

Dans le modèle de Lara *et al.*, le bilan est bien donné : l'atmosphère détruit globalement l'éthylène. La fraction molaire de C_2H_4 à la limite spatiale inférieure, la tropopause, est fixée à $1,5 \cdot 10^{-7}$, légèrement en dessous de la saturation ($\approx 3 \cdot 10^{-7}$ à cette altitude), sans justification apparente autre que celle de rendre compte des observations de Voyager. Mais le flux montant d'éthylène gazeux dans la basse stratosphère (cf. Lara *et al.*, 1996, sens de variation de la fraction molaire de C_2H_4 , figure 5a), correspondant à cette destruction globale, implique un réservoir mystérieux d'éthylène dans la troposphère ou à la surface. Il faudrait que la chimie de l'éthylène se soit "inversée" dans l'histoire de l'atmosphère, passant d'un effet global producteur, et constituant un réservoir, à un effet global destructeur, et consommant ce réservoir. Ce réservoir serait vraisemblablement à la surface plutôt que dans la troposphère. Si nous en restons au modèle de Lara *et al.* pour la fraction molaire, $1,5 \cdot 10^{-7}$ à 40 km, et pour le flux gazeux, flux montant de $3,46 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ à 40 km (Lara *et al.*, 1996, tableau 5), et si nous ne considérons que la condensation de C_2H_4 en tant qu'espèce pure, alors la fraction molaire n'atteint nulle part la saturation. En particulier à la surface, la fraction molaire est très inférieure à sa valeur de saturation. Ceci exclut la sublimation à partir d'un réservoir d'éthylène solide pur à la surface. Il faudrait envisager un réservoir liquide saturé en éthylène déposé sous forme solide au fond de ce réservoir.

Ainsi, pour trois modèles chimiques, nous avons probablement trois bilans différents : production, équilibre, et destruction de l'éthylène. Un bilan nul semble le plus compréhensible. La fraction molaire observée ($x_{\text{Voyager}} = 9_{-5}^{+3} \cdot 10^{-8}$) est inférieure au minimum de la fraction molaire à saturation ($\approx 2,7 \cdot 10^{-7}$) donc, en supposant que la région d'activité chimique soit au dessus de la région sondée par IRIS, et en ne considérant que la condensation de l'éthylène pur, la fraction molaire de C_2H_4 doit être constante en dessous de la région observée et la condensation de l'éthylène ne se produit pas.

Les problèmes suivants restent à éclaircir. Existe-t-il une activité chimique concernant l'éthylène significative en dessous de 180 km (le sommet de la région sondée par IRIS)? L'éthylène peut-il condenser en tant qu'élément d'un mélange d'espèces dans l'atmosphère? L'éthylène gazeux peut-il être en équilibre avec une phase liquide à la surface de Titan, saturée en éthylène solide? Quelle serait l'abondance correspondante d'équilibre de l'éthylène en phase gazeuse?

4.3.1.4. Éthane

Pour l'une ou l'autre des valeurs de flux données par Toubanc *et al.* (1995, tableau II), nous obtenons :

$$z_2 \approx 51 \text{ km}$$

$$T(z_2) \approx 72 \text{ K}$$

$$x_s(z_2) \approx 10^{-7}$$

L'éthane commence à condenser sur les aérosols sous forme solide. Le profil de fraction molaire de l'éthane est dessiné sur la **figure 4.3.5**.

Si la fraction molaire de l'éthane à la surface est inférieure à la fraction molaire de saturation au piège froid $x_s(z_{\text{pf}})$ alors le flux gazeux d'éthane dans la troposphère est négatif (descendant) et la quantité condensée sur les aérosols est inférieure au flux de production chimique. Néanmoins le flux gazeux descendant en $z = 0$ vaut au maximum $7 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est obtenue dans le cas limite où la fraction molaire à la surface serait nulle (et dans ce cas $z_1 \approx 42 \text{ km}$). Ainsi, si le flux de production vaut $2,5 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (Toubanc *et al.*, 1995) alors nous savons que, quelle que soit la fraction molaire de l'éthane au sol, avec les hypothèses du modèle 1 (pas de sursaturation, pas d'évaporation ou sublimation), au moins 70 % de ce flux d'éthane condense.

Nous relient la fraction molaire de l'éthane à la surface à la fraction molaire de méthane en reprenant le modèle de Dubouloz *et al.* (1989), mais avec seulement un équilibre à trois composés : méthane, éthane, azote. Pour une température à la surface de 93,7 K (profil analytique T_{fit} , cf. § A.5 "Ajustement au profil de température de Lellouch (1990)") et :

$$P(z = 0) = 1,44 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$x_{\text{CH}_4}(z = 0) = 4,4 \%$$

nous obtenons :

$$x_{\text{s,C}_2\text{H}_6} \approx 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$x_{\text{C}_2\text{H}_6}(z = 0) \approx 1,48 \cdot 10^{-5}$$

La valeur de z_1 correspondante ne peut pas être directement déterminée par l'équation (4.2.4) parce que la région dans laquelle z_1 doit se trouver est entre 3 et 4 km (*cf.* **figure 4.3.8a**), juste dans la zone de traversée du point triple (à une température de 90,3 K, *cf.* A.2 "Points triples, points critiques, masses moléculaires"). Une étude inspirée de celle du § 4.2.1.6 "Problème de la traversée du point triple" pourrait préciser si la région de condensation de l'éthane comprend une large zone de condensation en phase solide dominant une zone étroite de fusion de l'éthane condensé, dominant une zone étroite de condensation en phase liquide, ou si la région de condensation se limite à la zone d'équilibre solide - gaz. Ici, remarquant que de toutes façons z_1 est compris entre 3 et 4 km et que le flux entre 0 et z_1 est compris entre $3,8 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et $5,1 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (**figure 4.3.8b**), nous supposons pour simplifier que :

$$z_1 = 4 \text{ km}$$

L'éthane condense uniquement en phase solide.

Cette valeur de z_1 correspondrait en fait à une fraction molaire de l'éthane à la surface de $1,44 \cdot 10^{-5}$ au lieu de $1,48 \cdot 10^{-5}$.

Alors :

$$\Phi_{\text{C}_2\text{H}_6, \text{gaz}}(z \in [0, z_1]) \approx 4 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

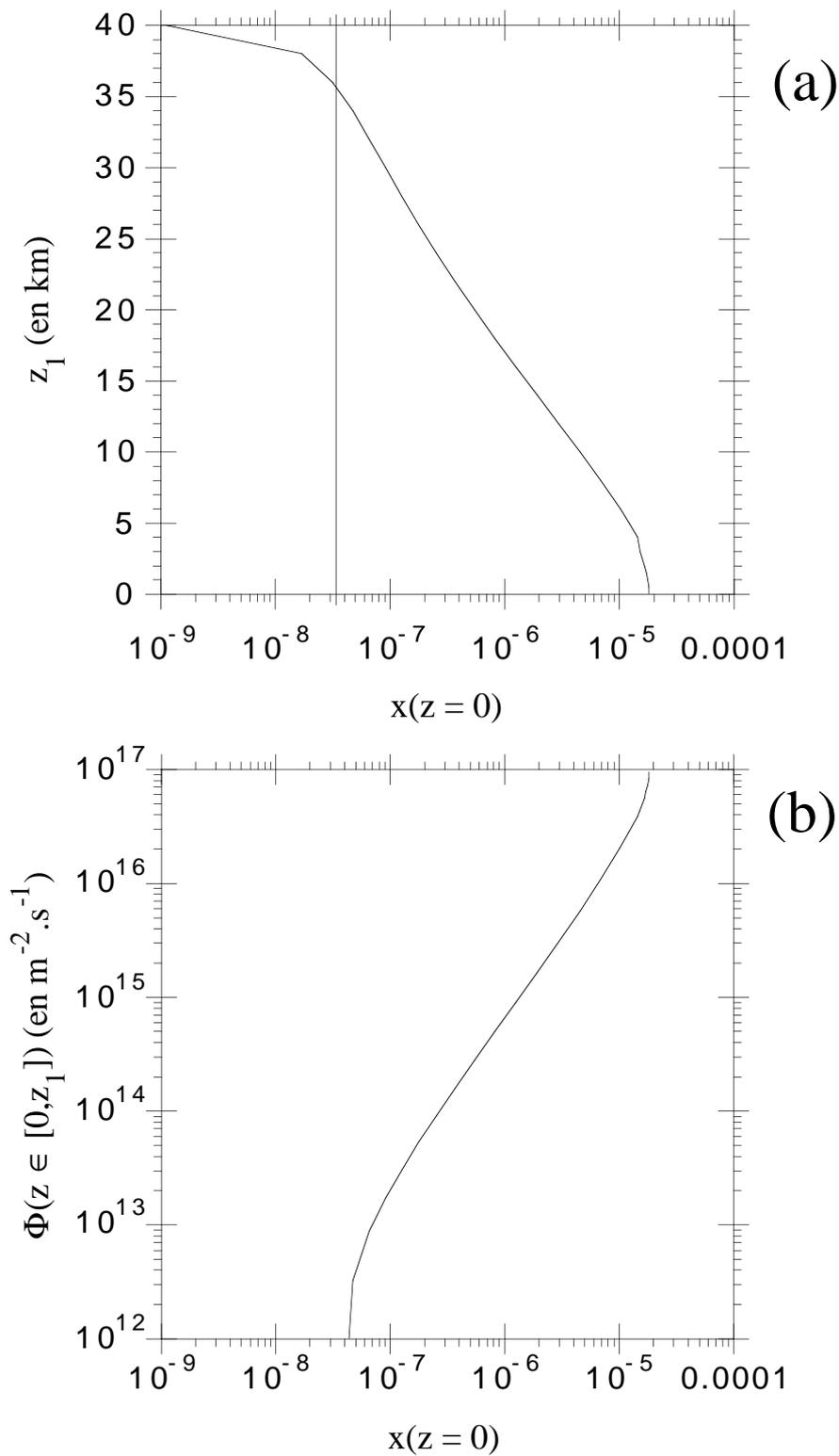


Figure 4.3.8 : Altitude inférieure z_1 de la zone de condensation de l'éthane (a) et flux gazeux entre 0 et z_1 (b) en fonction de la fraction molaire à la surface. Le trait vertical sur la figure (a) correspond à la fraction molaire de saturation de l'éthane à son piège froid ($\approx 3,5 \cdot 10^{-8}$). Si la fraction molaire à la surface est inférieure à cette limite alors le flux gazeux d'éthane dans la troposphère est négatif (c'est-à-dire descendant).

4.3.1.5. Acide cyanhydrique, propane et butane

Nous montrons que ces trois espèces commencent à condenser en phase solide mais nous ne proposons pas de profils de fraction molaire et nous ne prenons pas en compte par la suite ces espèces dans la modélisation des aérosols car nous ne connaissons pas les pressions d'équilibre solide - gaz.

Pour l'acide cyanhydrique, la température du point triple est : $T_{\text{triple}} \approx 260 \text{ K}$ (§ A.2 "Points triples, points critiques, masses moléculaires"), donc HCN ne peut que condenser en phase solide dans l'atmosphère de Titan.

En ce qui concerne le propane, d'après Toubanc *et al.* (1995, tableau II) :

$$\Phi_{\chi} \approx - 5.10^{12} \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

La fonction $|\Phi_{\text{s,liquide}}|(z)$ associée à l'équilibre liquide - gaz décroît jusqu'à environ $3.10^{14} \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ lorsque z décroît jusqu'à 64 km.

$$T(64 \text{ km}) = 85,9 \text{ K}$$

T_{triple} doit être environ égal à 83 K (§ A.2).

$$T(62 \text{ km}) = 80,9 \text{ K}$$

Donc l'altitude z_{triple} à laquelle la température vaut T_{triple} doit être comprise entre 62 km et 64 km.

L'extrapolation à 62 km de $|\Phi_{\text{s,liquide}}|$ donne :

$$|\Phi_{\text{s,liquide}}|(62 \text{ km}) \approx 3.10^{13} \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

$$> |\Phi_{\chi}|$$

$$\text{Donc : } |\Phi_{\text{s,liquide}}(z_{\text{triple}})| > |\Phi_{\chi}|$$

Donc le propane doit condenser en phase solide, à partir d'une altitude $z_2 < 62 \text{ km}$ (*cf.* § 4.2.1.6 "Problème de la traversée du point triple").

Remarquons que les flux de production de propane et d'acétylène étant du même ordre de grandeur, les volumes de propane et d'acétylène condensés sur chaque aérosol doivent être du même ordre de grandeur. Une molécule de propane doit prendre plus de place en phase solide qu'une molécule d'acétylène. Donc le volume de propane condensé sur chaque aérosol est peut-être même supérieur au volume d'acétylène si la valeur du flux d'acétylène est la valeur basse donnée par Toubanc *et al.* (1995).

Pour le butane, la température du point triple est $T_{\text{triple}} \approx 134 \text{ K}$ (§ A.2) et l'altitude correspondante est $z_{\text{triple}} \approx 86 \text{ km}$. En z_{triple} : $x_{\text{s}} \approx 3.10^{-4}$. Le profil de température analytique T_{fit} ne s'étend pas jusqu'à 86 km (*cf.* § A.5 "Ajustement au profil de température de Lellouch (1990)") mais nous pouvons simplement écrire d'après le profil de température de Lellouch (1990) qu'en z_{triple} , nous avons :

$$\frac{dT}{dz} \# 1 \text{ K.km}^{-1}$$

D'où :

$$- \Phi_{\text{s}} \# 10^{16} \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

Or :

$$- \Phi_{\chi} \# 10^{12} \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

(Toubanc *et al.*, 1995, tableau II)

De plus, une fraction molaire de 3.10^{-4} semble bien élevée pour le butane, qui n'a pas été détecté dans l'atmosphère de Titan. Toubanc *et al.* (1995) ne présentent pas leurs résultats pour la fraction molaire du butane. Yung *et al.* (1984, appendice) trouvent une fraction molaire moyenne (le sens de cette moyenne n'est pas clair) égale à $2,3.10^{-7}$. Le butane doit donc condenser en phase solide, en dessous de 86 km.

4.3.2. Aérosols

N'ayant pu obtenir de profils de fraction molaire et de flux en phase gazeuse que pour le méthane, l'éthane et l'acétylène (§ 4.3.1 "Phase gazeuse"), nous supposons que seules ces trois espèces contribuent à la croissance des aérosols. Nous sous-estimons ainsi le rayon des aérosols au dessus de 30 km (avant la condensation du méthane), essentiellement parce que nous ne tenons pas compte du propane.

Les trois paramètres que nous n'avons pas eu à prendre en compte pour la phase gazeuse, mais qui influent sur la distribution d'aérosols que donne le modèle 1, sont ϕ_{tholins} , ω_L et ρ_L . ϕ_{tholins} et le volume ω_L des noyaux de tholins dans la basse stratosphère, avant la condensation des principales espèces légères (espèces pouvant modifier sensiblement le volume des aérosols), sont donnés par les modèles d'aérosols de la haute atmosphère. ϕ_{tholins} et ω_L sont donc contraints par les images de Voyager 1 et 2 dans le visible à grand angle de phase (Rages et Pollack, 1983; Rages *et al.*, 1983), les observations d'albédo géométrique de l'ultraviolet proche à l'infrarouge proche (Neff *et al.*, 1984), et les observations de polarisation (Tomasko et Smith, 1982; West *et al.*, 1983). La masse volumique des tholins, ρ_L , est inconnue car la composition chimique des tholins est inconnue. Dans un modèle d'aérosols sphériques, l'incertitude sur ρ_L traduit aussi l'incertitude sur l'état de compacité des aérosols. Nous passons en revue les valeurs de ϕ_{tholins} , ω_L et ρ_L données par différents modèles d'aérosols de la haute atmosphère.

Selon McKay *et al.* (1989) :

$$\phi_{\text{tholins}} = - 1,2 \cdot 10^{-13} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

Le rayon des noyaux de tholins en dessous de 100 km est entre 0,3 et 0,5 μm .

La masse volumique des tholins ρ_L est probablement supposée égale à 10^3 kg.m^{-3} .

Selon Cabane *et al.* (1992, figures 1 et 4a, § 5 page 185, modèle de référence) et Rannou *et al.* (1993, conclusion) :

$$\phi_{\text{tholins}} = - 3,5 \cdot 10^{-13} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

Le rayon des noyaux de tholins en dessous de 100 km est probablement entre 0,2 et 0,3 μm .

$$\rho_L = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

Selon Toon *et al.* (1992) :

$$\phi_{\text{tholins}} = - 1,2 \cdot 10^{-13} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

Le rayon des noyaux de tholins en dessous de 100 km est autour de 0,1 μm (modèle révisé, figure 16).

$$\rho_L = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

Selon Cabane *et al.* (1993) :

$$\phi_{\text{tholins}} = - 3,5 \cdot 10^{-13} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

Le rayon compact (R_b) des noyaux de tholins en dessous de 100 km est autour de 0,25 μm (figure 1a).

$$\rho_L = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$$

Pour le modèle 1, nous adoptons les valeurs suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_{\text{tholins}} = - 1,2 \cdot 10^{-13} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1} \\ r_L = 0,3 \mu\text{m} \\ \rho_L = 10^3 \text{ kg.m}^{-3} \end{array} \right.$$

Ce qui correspond à :

4.3. Résultats

$$\Phi_{\text{aér}} = - 1,06.10^3 \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$
$$\tilde{N}(80 \text{ km}) \approx 2,8.10^7 \text{ m}^{-3}$$

Par ailleurs, le calcul des volumes condensés des différentes espèces demande de connaître la masse volumique de ces espèces condensées. Nous n'avons pas la masse volumique du méthane solide et nous utilisons la masse volumique du méthane liquide au point triple : $\approx 450 \text{ kg.m}^{-3}$ (Moses *et al.*, 1992, tableau V). Pour l'acétylène solide, nous avons une valeur de la masse volumique à 77 K : 790 kg.m^{-3} , et une à 90 K : 810 kg.m^{-3} (Moses *et al.*, 1992). La condensation de l'acétylène commence à une altitude où $T \approx 80 \text{ K}$ (§ 4.3.1.2 "Acétylène") et la température redevient supérieure à 80 K lorsque $z \leq 14 \text{ km}$. Nous prenons une masse volumique de 800 kg.m^{-3} (valeur adoptée aussi par Lorenz (1993b, tableau 2)). Pour l'éthane solide, nous prenons 713 kg.m^{-3} , qui est la valeur à 77 K (Moses *et al.*, 1992).

Les **figures 4.3.9 à 4.3.11** présentent les résultats du modèle 1 pour la distribution d'aérosols. Les résultats ne dépendant pas du paramètre ω_L (les rapports de volumes et de rayons ne dépendent pas de ω_L , cf. § 4.2.2 "Aérosols") sont regroupés dans la **figure 4.3.9**.

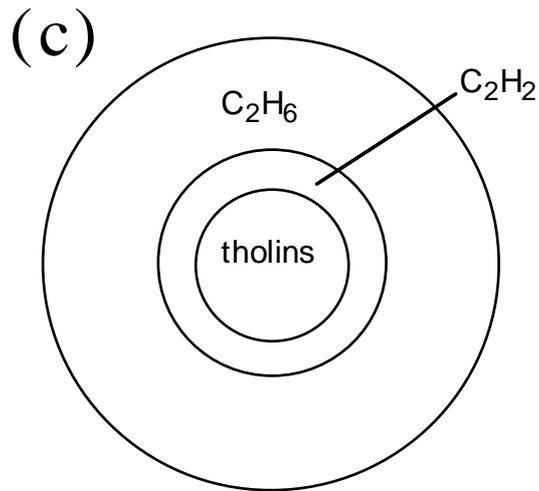
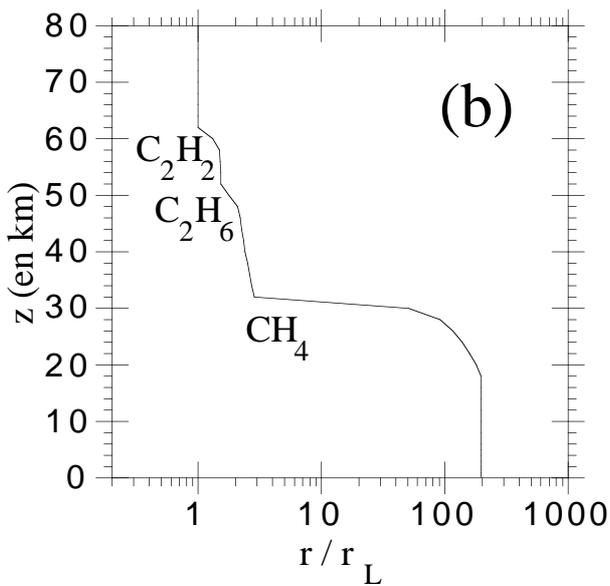
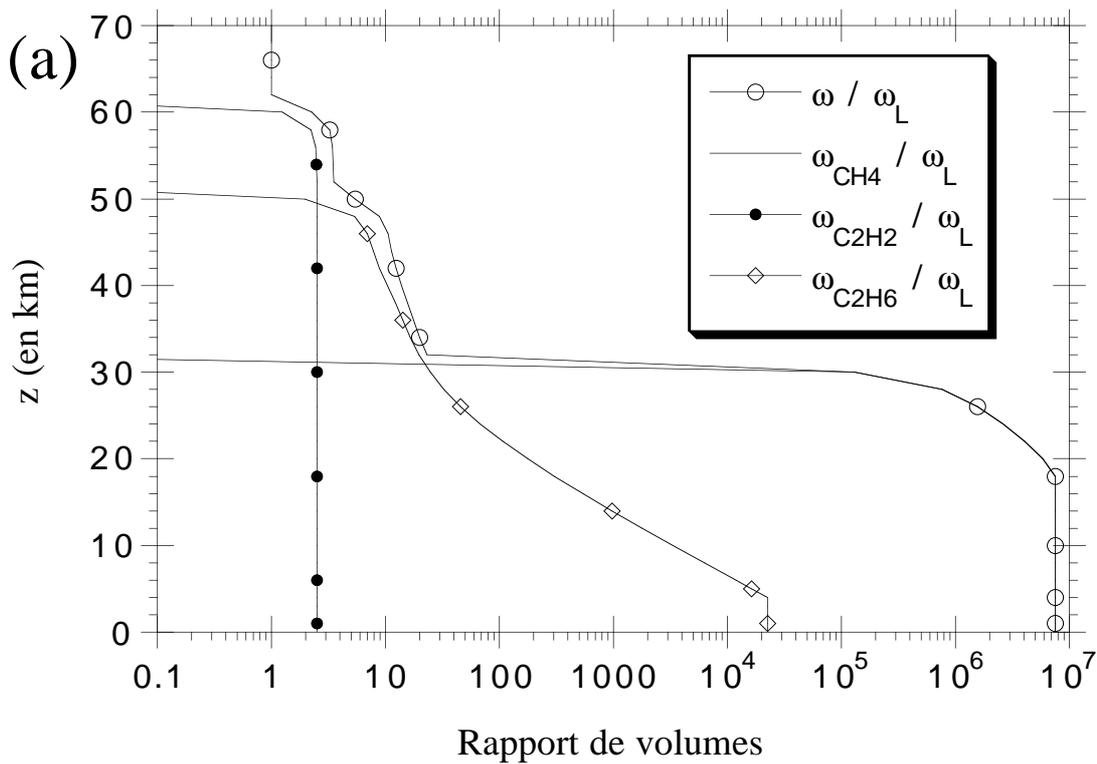


Figure 4.3.9 : Résultats du modèle 1 pour la distribution d'aérosols : rapports de volumes et de rayons. (a) : Volumes des différentes espèces condensées sur un aérosol divisés par le volume du noyau ω_L . Ces rapports de volumes sont indépendants de l'hypothèse de sphéricité des aérosols. (b) : Rapport des rayons. (c) : Un aérosol à 30 km d'altitude, juste avant le début de la condensation du méthane. La couche d'éthane contient une fraction molaire d'acétylène de l'ordre de 10^{-3} . Rayon juste avant la condensation de l'éthane : $\approx 1,5 r_L$; rayon juste avant la condensation du méthane : $\approx 3,0 r_L$. Les rapports de rayon et de volume ne dépendent pas de ω_L (ou r_L). Paramètres : $\phi_{\text{tholins}} = -1,2 \cdot 10^{-13} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; $\rho_L = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2, \chi} = -5,6 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; $\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2, \text{gaz}}(z=0) = 0$; $x_{\text{C}_2\text{H}_6}(z=0) \approx 1,4 \cdot 10^{-5}$; $x_{\text{CH}_4}(z=0) = 4,4 \%$.

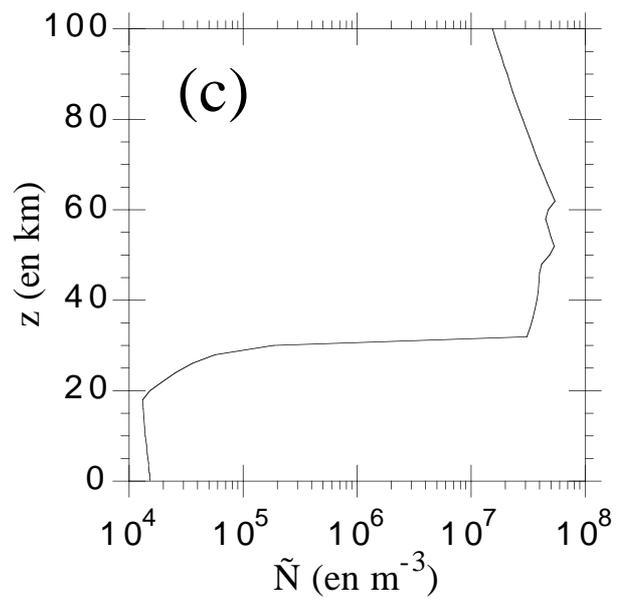
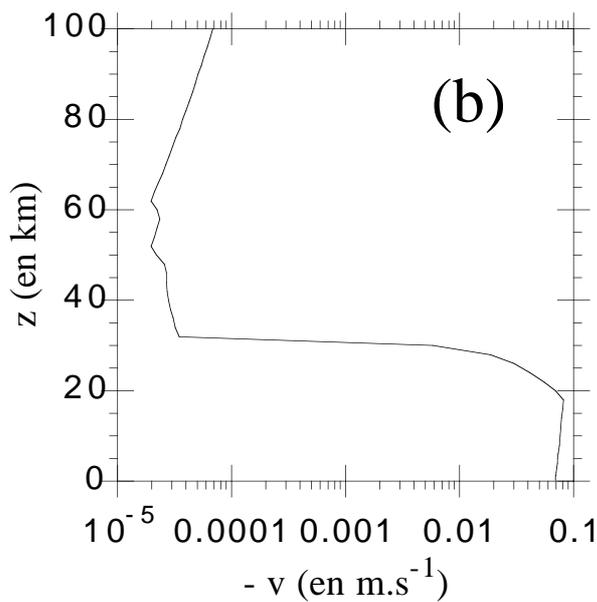
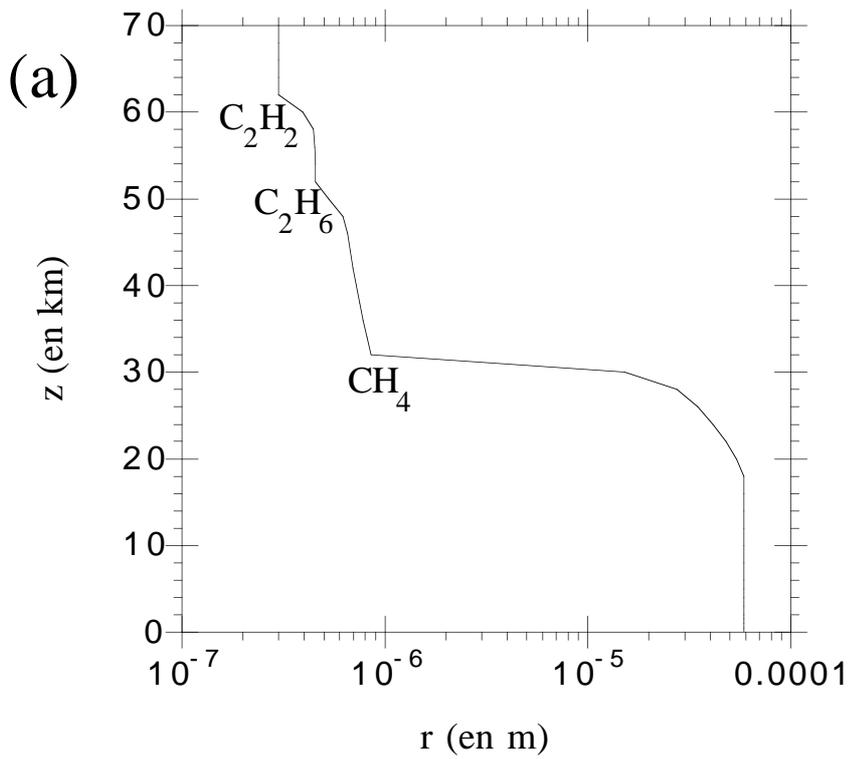


Figure 4.3.10 : Résultats du modèle 1 pour la distribution d'aérosols : profils de rayon, vitesse et densité d'aérosols. (a) : Rayon des aérosols en fonction de l'altitude. Les brusques augmentations de rayon à 61 km, 51 km et 30 km correspondent aux débuts de condensation de l'acétylène, de l'éthane et du méthane respectivement. (b) : Vitesse des aérosols (en valeur absolue). (c) : Nombre d'aérosols par unité de volume d'atmosphère. Paramètres : $\Phi_{\text{tholins}} = -1,2 \cdot 10^{-13} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; $\rho_L = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $r_L = 0,3 \text{ } \mu\text{m}$; $\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2, \chi} = -5,6 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; $\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2, \text{gaz}}(z=0) = 0$; $x_{\text{C}_2\text{H}_6}(z=0) \approx 1,4 \cdot 10^{-5}$; $x_{\text{CH}_4}(z=0) = 4,4 \%$

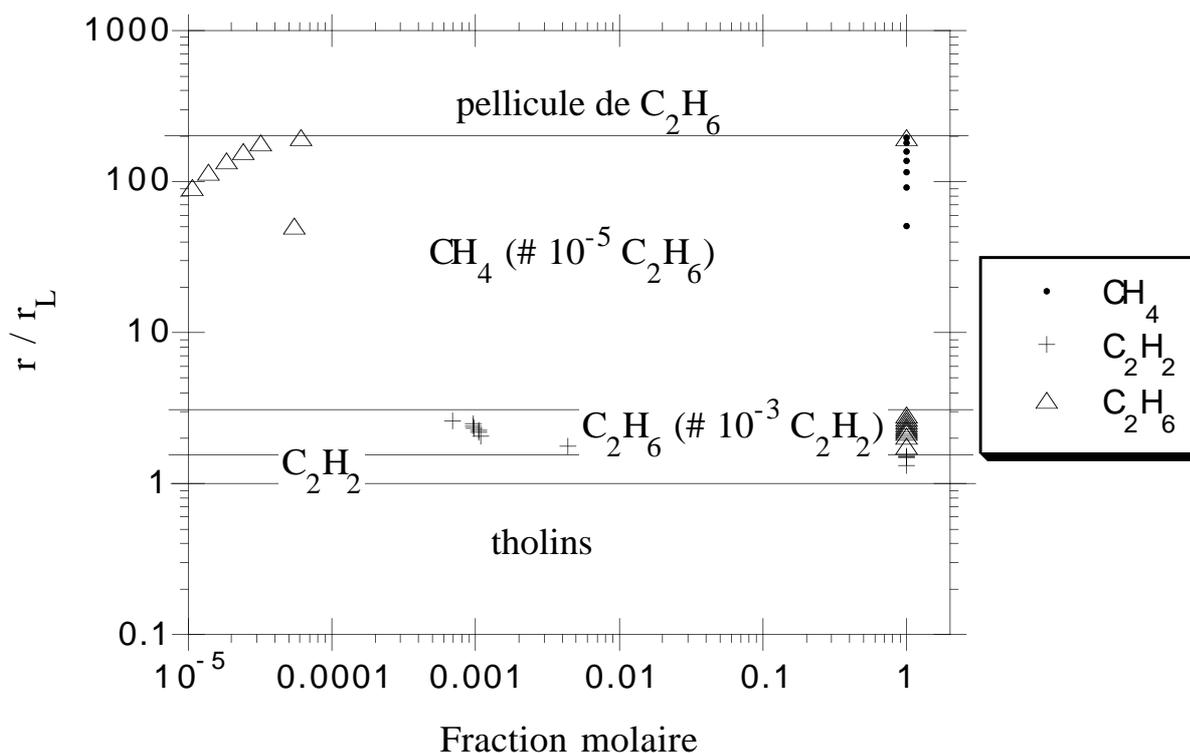


Figure 4.3.11 : Structure finale d'un aérosol. En ordonnée, la distance r de la couche considérée au centre de l'aérosol, divisée par le rayon du noyau r_L . En abscisse, la fraction molaire de chaque espèce dans la couche située à la distance r du centre de l'aérosol. Le noyau de tholins est recouvert successivement d'une couche d'acétylène, d'une couche d'éthane presque pur (contenant une fraction molaire d'acétylène de l'ordre de 10^{-3}), d'une couche de méthane presque pur (contenant une fraction molaire d'éthane de l'ordre de 10^{-5}), et d'une fine pellicule d'éthane (épaisseur de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$). Cf. équation (4.2.15) et **figure 4.3.6**. Dans un modèle plus réaliste décrivant l'évaporation ou la sublimation (modèle 2), la couche de méthane atteindrait une plus grande épaisseur avant de s'évaporer ou de se sublimer, en admettant que la condensation de l'éthane qui se prolonge très tard ne gêne pas ce processus. (La condensation du méthane se terminerait au plus bas à $z_i(\Phi_\chi) \approx 10 \text{ km}$, la condensation de l'éthane se terminerait au plus haut à $z_1 = 4 \text{ km}$. Cf. § 4.4.3 "Effet prévisible de l'évaporation ou de la sublimation sur le profil de fraction molaire du méthane".

Le volume final d'acétylène sur un aérosol est environ 2,5 fois le volume du noyau et le volume d'éthane sur un aérosol juste avant le début de la condensation du méthane (à 30 km) est environ 25 fois le volume du noyau. Ceci signifie, en dépassant le cadre du modèle 1, que la forme des aérosols sur lesquels le méthane condense ne dépend pratiquement pas de la forme des noyaux de tholins, mais de la forme des cristaux d'acétylène et surtout d'éthane (cf. § 3.1.3 "Régularité de la surface des aérosols sur Titan").

Le volume final d'éthane sur un aérosol est environ $2,2 \cdot 10^4$ fois le volume du noyau de tholins, très supérieur au volume d'éthane condensé au piège froid. Pour l'éthane comme pour le méthane, les flux associés au cycle troposphérique (flux en phase gazeuse et en phase condensée), contrôlés par l'abondance à la surface, le profil de saturation et le coefficient de diffusion turbulente, sont très grands devant le flux au piège froid (flux en phase condensée pour l'éthane, flux en phase gazeuse pour le méthane), qui est contrôlé par la chimie de la haute atmosphère.

Remarquons enfin que pour le calcul de la vitesse, nous avons supposé le régime laminaire (équation (4.2.14)), c'est-à-dire le nombre de Reynolds très petit. En fait, à partir de l'altitude où le méthane condense, le nombre de Reynolds n'est plus négligeable. Le problème est simplifié par le fait que le nombre de Knudsen est devenu très petit lorsque le nombre de Reynolds devient significatif (cf. **figure 4.3.12**). L'erreur commise en supposant le régime laminaire peut être simplement majorée par la méthode indiquée dans le § A.4.3 "Écart au régime laminaire". Nous trouvons que la

vitesse réelle est inférieure de 40 % au maximum à celle calculée en supposant le régime laminaire (figure 4.3.13).

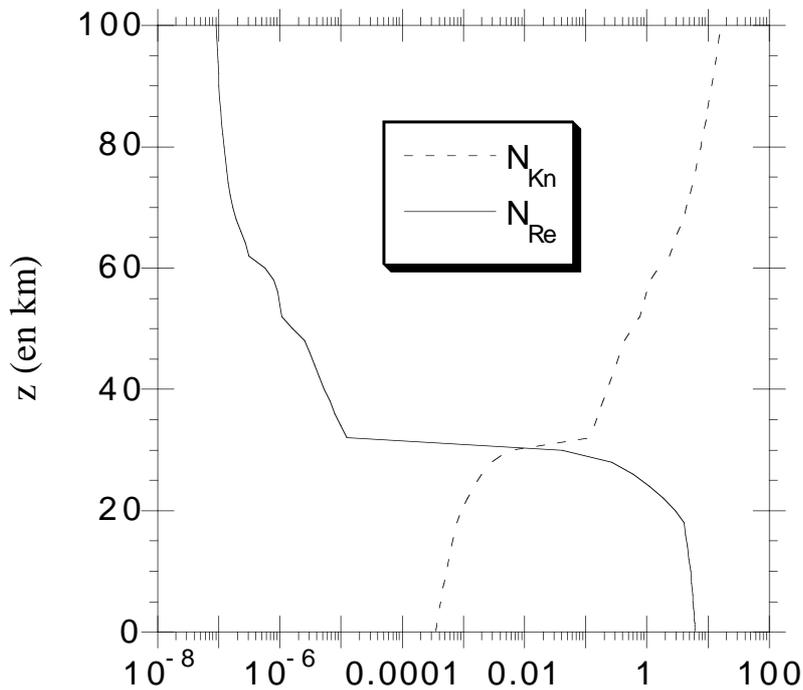


Figure 4.3.12 : Nombre de Knudsen N_{Kn} pour la vitesse de sédimentation et nombre de Reynolds N_{Re} , en fonction de l'altitude z , avec les profils de rayon et de vitesse du modèle 1. La vitesse calculée dans le modèle 1 néglige l'écart au régime laminaire; cet écart ne peut que diminuer la vitesse, donc aussi le nombre de Reynolds.

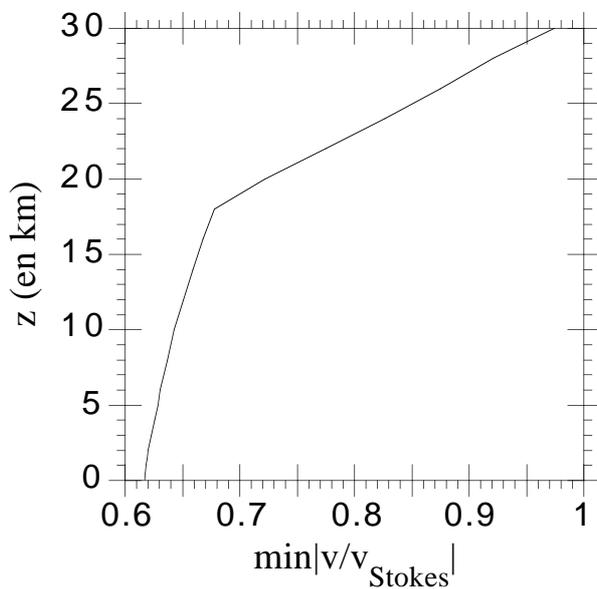


Figure 4.3.13 : Estimation de l'erreur associée à l'hypothèse d'un régime laminaire pour la vitesse de sédimentation. $\min|v/v_{Stokes}|$ est la valeur minimale à chaque altitude du rapport entre la vitesse de sédimentation v tenant compte de l'écart au régime laminaire (nombre de Reynolds non négligeable), et la vitesse obtenue par la loi de Stokes, v_{Stokes} . v_{Stokes} est approximativement la vitesse qu'obtient le modèle 1 en dessous de 30 km. Cf. § A.4.3 "Écart au régime laminaire".

4.4. Discussion

4.4.1. Sensibilité aux paramètres

4.4.1.1. Influence du coefficient de diffusion turbulente K

Nous commençons par considérer l'influence dans le modèle 1 du paramètre coefficient de diffusion turbulente sur le profil de fraction molaire d'une espèce donnée.

Pour le méthane, les valeurs nominales que nous avons choisies pour les paramètres déterminant le profil de fraction molaire sont : la fraction molaire à la surface $x_0 = 4,4 \%$; $\Phi_\chi = 1,3 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et $K = 0,2 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Nous varions seulement K . Puisque le flux gazeux à saturation Φ_s est proportionnel à K , si K est constant dans la troposphère alors la fonction $x_{\text{extrap0}}(z)$ qui permet de déterminer la base de la région de condensation, z_1 , ne dépend pas de K (cf. § 4.2.1.5.1 "Recherche de la limite inférieure de la région de condensation"). z_1 ne dépendant pas de K , le flux au voisinage de la surface (entre 0 et z_1) est simplement proportionnel à K : c'est $\Phi_s(z_1)$. Par conséquent, le profil de fraction molaire entre 0 et z_1 ne dépend pas de K :

$$x(z) = x_0 + N(z_1) \frac{dx_s}{dz}(z_1) \int_0^z \frac{dz'}{N(z')}$$

En ce qui concerne le sommet de la région de condensation z_2 , d'après l'équation (4.2.9), puisque Φ_s décroît avec K , z_2 décroît (s'éloigne du piège froid) lorsque K diminue, et tend vers z_{pf} lorsque K augmente. Mais nous avons déjà eu l'occasion de remarquer (§ 4.3.1.1.1 "Sommet de la région de condensation") que l'écart entre z_2 et le piège froid reste très faible tant que K ne devient pas extrêmement petit. A titre d'exemple, $z_2 = 28 \text{ km}$ (2 km en dessous du piège froid) si $K \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. En conclusion, le profil de fraction molaire du méthane dans la troposphère est insensible au coefficient de diffusion turbulente tant que ce dernier ne devient pas très faible, et le flux de méthane gazeux à une altitude donnée dans la troposphère est proportionnel à K .

Pour l'éthane comme pour le méthane, le profil troposphérique de x est indépendant de K et le flux gazeux à une altitude donnée dans la troposphère est proportionnel à K . Pour l'éthane et l'acétylène, et plus généralement pour une espèce produite par la chimie atmosphérique qui condenserait dans la basse atmosphère, pour un flux de production chimique Φ_χ fixé, l'altitude z_2 du sommet de la région de condensation décroît (se rapproche du piège froid) lorsque K augmente, et le profil de x dans la basse stratosphère devient de plus en plus vertical. (Contrairement à ce qu'écrivent Toon *et al.* (1992), une grande valeur de K n'implique pas une forte pente de la fraction molaire dans la basse stratosphère.)

Par ailleurs, nous voyons (cf. équation (4.2.13)) que pour des valeurs fixées des paramètres ϕ_{tholins} , ω_L et ρ_L , le rayon des aérosols à une altitude donnée en dessous de la région de condensation du méthane est proportionnel à $K^{1/3}$, dans la limite où le flux de méthane à la surface est très grand devant le flux de destruction chimique et où le rayon des aérosols après condensation du méthane est très grand devant le rayon avant condensation du méthane. Certaines études (Toon *et al.*, 1988; Courtin *et al.*, 1995) contraignent le rayon des aérosols dans le nuage de méthane sans considérer le coefficient de diffusion turbulente. Ceci suggère une contrainte possible sur K par l'intermédiaire de l'analyse de l'opacité nuageuse.

Notons enfin que, le rayon des aérosols au voisinage de la surface étant proportionnel à $K^{1/3}$ et la vitesse étant approximativement proportionnelle au carré du rayon, la densité d'aérosols en dessous de la région de condensation du méthane est proportionnelle à $K^{-2/3}$ dans le modèle 1.

4.4.1.2. Sensibilité à x_0 , ϕ_{tholins} , r_L

Le flux gazeux de méthane ou d'éthane au voisinage de la surface dépend directement de la valeur de la fraction molaire à la surface. Avec les valeurs que nous avons adoptées pour les paramètres du modèle 1, le flux gazeux de méthane ou d'éthane à la surface est très grand devant le flux de destruction ou production chimique et est donc approximativement égal dans le modèle à la quantité finale de matière condensée de méthane ou d'éthane sur les aérosols.

Pour le méthane, la sensibilité du flux à la surface à la valeur de x_0 est illustrée par la **figure 4.3.4**. Le flux à la surface est très sensible à x_0 pour x_0 proche de la fraction molaire de saturation au piège froid, $x_s(z_{\text{pf}})$. La sensibilité est plus modérée pour x_0 au voisinage de 4,4 % (la valeur nominale que nous avons adoptée), ou pour une plus grande valeur de x_0 . Nous pouvons d'ailleurs écrire l'expression donnant la variation du flux à la surface avec x_0 . Nous reprenons les notations du § 4.2.1.5.1 "Recherche de la limite inférieure de la région de condensation", mais nous considérons Φ_{surf} , défini par l'équation (4.2.5), comme une fonction de x_0 et z_{inters} . Nous obtenons :

$$\frac{d}{dx_0} [\Phi_{\text{surf}}(x_0, z_{\text{inters}} = z_1(x_0))] = \underbrace{\frac{dz_1}{dx_0} (\partial_{z_{\text{inters}}} \Phi_{\text{surf}})[x_0, z_1(x_0)]}_{0} + (\partial_{x_0} \Phi_{\text{surf}})[x_0, z_1(x_0)]$$

Notons maintenant plus simplement le flux à la surface Φ_{surf} au lieu de $\Phi_{\text{surf}}(x_0, z_{\text{inters}} = z_1(x_0))$. L'équation précédente donne :

$$\frac{1}{\Phi_{\text{surf}}} \frac{d\Phi_{\text{surf}}}{dx_0} = \frac{1}{x_0 - x_s[z_1(x_0)]}$$

Ainsi, quand par exemple la fraction molaire de méthane varie entre 4,3 % et 4,5 %, la variation relative de Φ_{surf} autour de sa valeur nominale ($1,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) est de 5 % environ.

Pour l'éthane, la sensibilité du flux à la surface à la valeur de x_0 est illustrée par la **figure 4.3.8b**. La sensibilité reste grande même si x_0 est nettement supérieur à la fraction molaire de saturation au piège froid, $x_s(z_{\text{pf}})$.

Les **figures 4.3.3** et **4.3.8a** montrent que l'altitude z_1 de la base de la région de condensation décroît quand x_0 augmente. Ceci n'est pas particulier aux valeurs des paramètres utilisées, et serait vrai aussi pour une autre espèce prise en compte dans le modèle 1 (par exemple le propane). En effet, en dérivant l'équation (4.2.4) par rapport à x_0 , nous obtenons :

$$\frac{dz_1}{dx_0} = \frac{1}{z_1} < 0$$

$$\frac{d\Phi_s}{dz}(z_1) \int_0^{z_1} \frac{dz}{K(z) N(z)}$$

Pour finir, nous considérons la sensibilité du rayon et de la densité d'aérosols aux paramètres ϕ_{tholins} et ω_L (ou r_L). Nous avons déjà vu (§ 4.2.2 "Aérosols") que le rayon des aérosols à chaque altitude est proportionnel à r_L . La densité d'aérosols à une altitude où le nombre de Knudsen N_{Kn} est petit (c'est-à-dire dans la troposphère avec les valeurs nominales des paramètres) est donc proportionnelle à r_L^{-5} . Par ailleurs, à une altitude où le volume des aérosols est très grand par rapport au volume des noyaux ω_L (*i. e.* à nouveau dans la troposphère avec les valeurs nominales des paramètres), l'équation (4.2.13) montre que le rayon des aérosols est proportionnel à $\phi_{\text{tholins}}^{-1/3}$, et la densité d'aérosols est proportionnelle à $\phi_{\text{tholins}}^{5/3}$.

4.4.2. Fraction molaire du méthane à la surface et profils atmosphériques de fond : incertitudes

Examinant la sensibilité des résultats du modèle 1 aux entrées du modèle, nous devons noter qu'il existe une incertitude sur les profils de fond : profils de température T , de pression totale P et de densité totale de la phase gazeuse N . En particulier, le profil de fraction molaire du méthane donné par le modèle 1 n'est sensible qu'à la fraction molaire du méthane à la surface et à cette incertitude sur T , P , N , non à l'incertitude sur les autres paramètres du modèle. [En effet, nous avons montré (§ 4.4.1.1 "Influence du coefficient de diffusion turbulente K ") que, avec un coefficient K constant, le profil de x_{CH_4} entre 0 et z_1 ne dépendait pas de K , et que, à moins que K soit extrêmement petit, z_2 restait pratiquement égal à z_{pf} . De plus, à moins que Φ_χ soit extrêmement grand ou K extrêmement petit, le profil de x_{CH_4} entre z_2 et 100 km est pratiquement vertical.]

L'incertitude sur les profils de T , P et N à l'équateur qui peuvent être déduits de l'expérience de radio-occultation sur Voyager est due principalement à l'incertitude sur la composition atmosphérique. Dans la mesure où le modèle 1 propose un profil de fraction molaire du méthane, nous pourrions mettre en oeuvre le processus itératif classique (Lindal *et al.*, 1983; Lellouch *et al.*, 1989; McKay *et al.*, 1996) qui vise à rendre cohérents le profil de x_{CH_4} et les profils de T , P et N (une hypothèse sur la fraction molaire d'argon resterait nécessaire) (*cf.* **figure 4.4.1**). Nous avons jugé qu'il n'était pas très intéressant d'effectuer ici ce calcul, car la différence entre le type de profil de x_{CH_4} que peut donner le modèle 1 et le type considéré par exemple par Lellouch (1990) (dont nous utilisons les profils de fond) réside dans la forme du profil au voisinage de la surface. Or un profil de x_{CH_4} donné par le modèle 1 n'est pas forcément plus réaliste à cause de l'hypothèse d'évaporation négligeable.

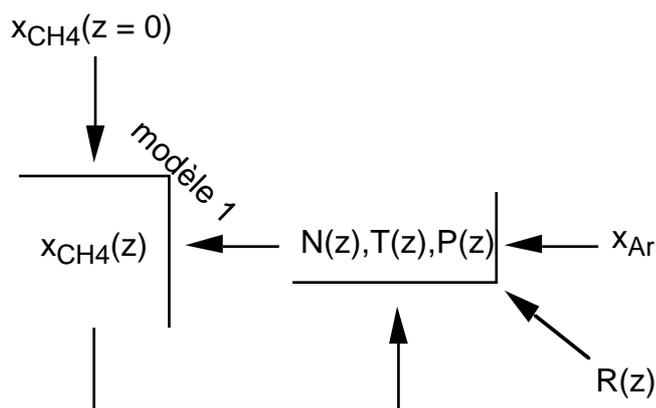


Figure 4.4.1 : Recherche de cohérence entre le profil de x_{CH_4} et les profils de T , P , N . Pour une valeur donnée de la fraction molaire de méthane à la surface, le modèle 1 calcule un premier profil d'abondance du méthane, par exemple à partir de T , P , N donnés par Lellouch (1990). Puis $x_{\text{CH}_4}(z)$, la réfractivité $R(z)$ et une fraction molaire fixée d'argon permettent de recalculer T , P , N . A la fin du processus itératif, il convient de vérifier la stabilité du profil thermique obtenu vis-à-vis de la convection.

En ne reliant pas le profil de température au profil de x_{CH_4} , nous perdons une contrainte sur la fraction molaire de méthane à la surface : une valeur maximale qui serait imposée par la condition de stabilité vis-à-vis de la convection. Par ailleurs, nous n'avons pas non plus de valeur minimale de $x_{\text{CH}_4}(z=0)$ mais même l'utilisation simultanée du profil de réfractivité et des contraintes du modèle 1 n'en fournirait pas.

4.4.3. Effet prévisible de l'évaporation ou de la sublimation sur le profil de fraction molaire du méthane

Nous présentons dans ce paragraphe une extrapolation du modèle 1 pour le profil de fraction molaire du méthane, en conservant l'hypothèse de sursaturation négligeable mais en permettant l'évaporation. Cette étude est détaillée dans le § A.6 "Effet prévisible de l'évaporation à partir du modèle 1", nous reprenons ici les résultats.

Nous supposons que le coefficient de diffusion turbulente K est constant en dessous de l'altitude du piège froid, z_{pf} , et que la fraction molaire du méthane à la surface est fixée, comprise dans l'intervalle $]x_s(z_{pf}), x_s(0)[$. Si la sursaturation est négligeable alors, comme dans le modèle 1, la fraction molaire x du méthane est confondue avec x_s dans un certain intervalle d'altitude, notons-le $[z_{1e}, z_{2e}]$, et strictement inférieure à x_s en dehors de cet intervalle.

Avec les hypothèses de sursaturation négligeable, de transport par diffusion turbulente et d'uniformité de K , le flux gazeux est nécessairement continu en z_{2e} (cf. § 4.2.1.2 "Continuité du flux en phase gazeuse"). z_{2e} est donc déterminé comme dans le modèle 1 par :

$$\Phi_s(z_{2e}) = \Phi_\chi$$

z_{2e} est donc égal à z_2 , le sommet de la région de condensation n'est pas déplacé lorsque nous prenons en compte l'évaporation.

Par contre, les hypothèses faites n'imposent pas comme dans le modèle 1 la continuité du flux gazeux en z_1 (l'hypothèse d'évaporation négligeable force cette continuité dans le modèle 1). Nous pourrions très bien envisager une évaporation infiniment brutale en z_1 et la discontinuité correspondante dans le flux (**figure 4.2.2a**). La continuité du flux est néanmoins une hypothèse supplémentaire que nous faisons, dans l'idée de prévoir les résultats du modèle 2 (le flux doit être continu partout dans le modèle 2).

L'étude permet d'encadrer le profil de fraction molaire en dessous de la région de condensation entre trois profils à flux gazeux constant (**figure 4.4.2**). Plus largement, le profil de fraction molaire est supérieur lorsque l'évaporation est permise au profil donné par le modèle 1. La région de condensation est étendue : l'altitude z_{1e} est inférieure à z_1 (strictement inférieure si une quantité non nulle s'évapore). z_{1e} est nécessairement strictement supérieur à $z_i(\Phi_\chi)$, l'altitude d'intersection de x_s et du profil à flux constant Φ_χ passant par x_0 en $z=0$ (cf. **figure 4.4.2**). Mais z_{1e} peut être arbitrairement proche de $z_i(\Phi_\chi)$, selon la quantité de méthane évaporée et la distribution en altitude de cette évaporation. Le profil de x en dessous de la région de condensation peut donc être arbitrairement proche du profil à flux constant Φ_χ .

Le flux gazeux à la surface, $\Phi(0)$, est strictement inférieur lorsque l'évaporation se produit au flux donné par le modèle 1. Par ailleurs, $\Phi(0)$ est supérieur ou égal au flux de destruction chimique Φ_χ . La quantité totale condensée, C_{tot} , est strictement supérieure lorsque l'évaporation se produit à la quantité condensée donnée par le modèle 1. Une limite supérieure à C_{tot} peut aussi être écrite, si bien que :

$$\underbrace{\Phi_s(z_1) - \Phi_\chi}_{\text{quantité condensée donnée par le modèle 1}} \leq C_{tot} \leq \Phi_s[z_i(\Phi_\chi)] - \Phi_\chi$$

quantité
condensée
donnée par
le modèle 1

La donnée de x_0 , Φ_χ , K et du flux à la surface $\Phi(0)$ ne détermine pas le profil de fraction molaire, ni même l'altitude z_{1e} . Notons $z_i[\Phi(0)]$ l'altitude d'intersection de x_s et du profil à flux constant $\Phi(0)$ passant par x_0 en $z=0$ (cf. **figure 4.4.2**). Nous pouvons seulement dire que si l'évaporation se produit alors z_{1e} est compris dans l'intervalle $]z_i[\Phi(0)], z_1[$. z_{1e} est proche de $z_i[\Phi(0)]$ si l'évaporation a lieu rapidement en dessous de z_{1e} ; z_{1e} est proche de z_1 si l'évaporation a lieu brutalement au voisinage de la surface de Titan.

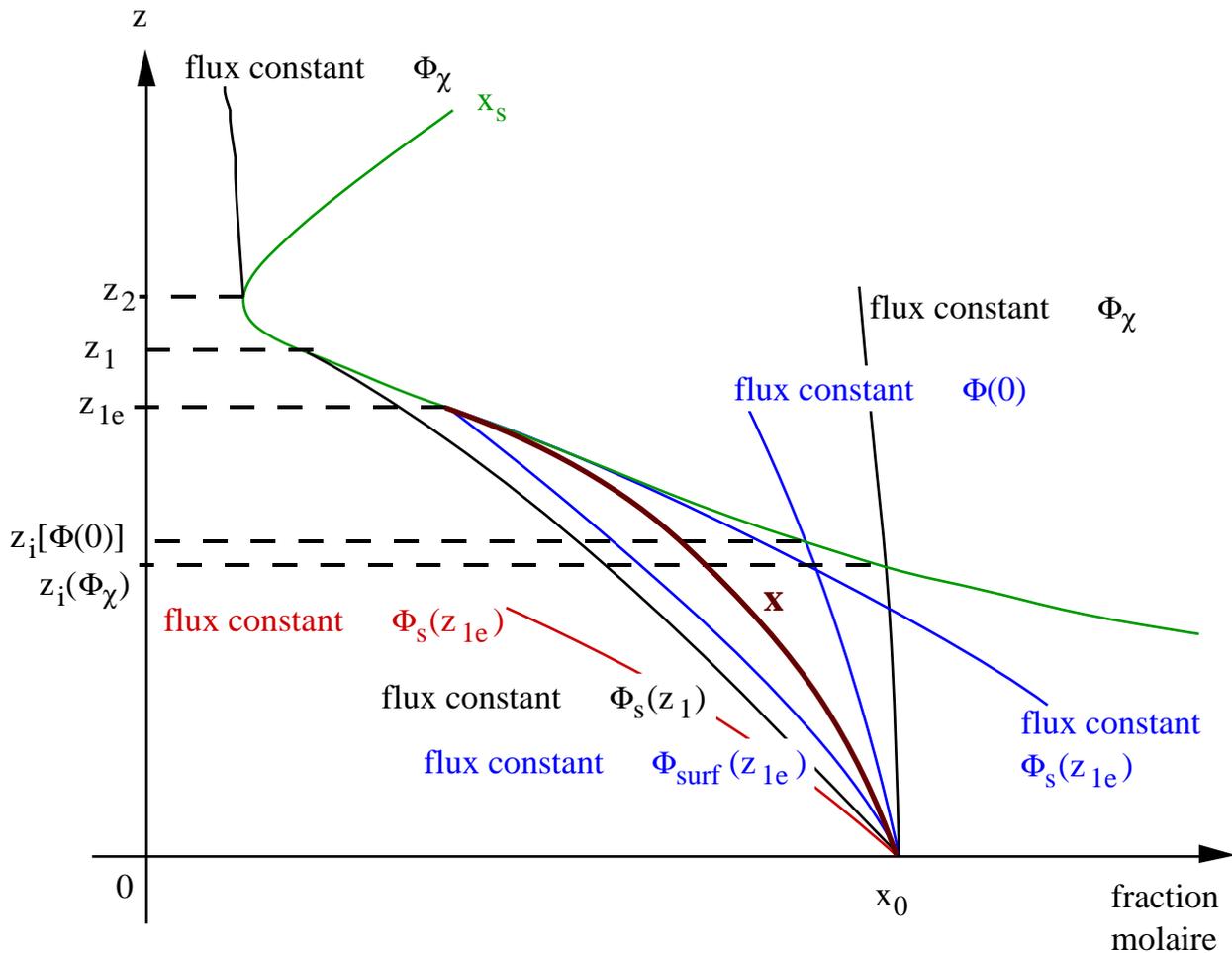


Figure 4.4.2 : Profil possible de fraction molaire du méthane, lorsque la sursaturation est négligeable et l'évaporation est permise. La fraction molaire à la surface est supposée fixée à x_0 . $[z_1, z_2]$ est la région de condensation dans le modèle 1. Lorsque l'évaporation est permise, cette région devient $[z_{1e}, z_2]$. Le profil de fraction molaire x du méthane est encadré par les trois profils de fraction molaire de couleur bleue. Ces trois profils bleus sont des profils à flux gazeux constant : $\Phi_{\text{surf}}(z_{1e})$, $\Phi(0)$ et $\Phi_s(z_{1e})$ respectivement. Les profils à flux constants $\Phi_{\text{surf}}(z_{1e})$ et $\Phi(0)$ passent par le point $(z=0, x_0)$. Le profil à flux constant $\Phi_s(z_{1e})$ passe par le point $(z=z_{1e}, x_s(z_{1e}))$. $\Phi_{\text{surf}}(z_{1e})$ est le flux tel que le profil bleu correspondant coupe x_s à l'altitude z_{1e} . Le profil x est encadré plus largement par deux autres profils. En effet, x est supérieur au profil de fraction molaire donné par le modèle 1 : le profil à flux constant $\Phi_s(z_1)$ passant par $(z=0, x_0)$. x est aussi inférieur au profil à flux constant Φ_χ passant par $(z=0, x_0)$. $z_i[\Phi(0)]$ est l'altitude d'intersection du profil à flux constant $\Phi(0)$ avec x_s . $z_i(\Phi_\chi)$ est l'altitude d'intersection du profil à flux constant Φ_χ avec x_s .

4.4.4. Calcul des flux de condensation dans la basse stratosphère des espèces autres que le méthane par Frère (1989)

Nous nous sommes inspirés pour le modèle 1 du travail de Frère (1989), qui propose un modèle d'aérosols s'étendant jusqu'à la surface de Titan, et tenant compte de la condensation. Dans la stratosphère, Frère utilise l'hypothèse de sursaturation négligeable pour les espèces condensables autres que le méthane. Il propose un catalogue très étendu de tels composés susceptibles d'être présents dans l'atmosphère de Titan. Il définit les "flux de condensation" de ces différents composés : ce sont les flux en phase gazeuse aux altitudes de début de condensation. Ces flux déterminent donc les quantités condensées sur les aérosols au dessus des pièges froids respectifs des différentes espèces. Dans le modèle 1, ces flux sont notés $\Phi_{i,gaz}(z_{2,i})$ mais Frère les note simplement $\Phi_i(z_i)$ (ils sont donnés par Frère pour certains composés dans les tableaux B13, pages 127- 131, B14, pages 132 - 134 et B16, page 151). Pour arriver aux flux de condensation, Frère part des observations de l'instrument IRIS, pour les espèces détectées, et des simulations expérimentales pour les autres espèces et déduit, dans l'ordre :

- i) les abondances en phase gazeuse
- ii) les altitudes de début de condensation par la même méthode que celle de Sagan et Thompson (1984)
- iii) $\frac{\Phi_i(z_i)}{K}$ pour chaque espèce, imposé par la pente du profil de saturation
- iv) (flux d'atomes de carbone dans les composés du catalogue autres que le méthane, vers 150 km) / K
- v) K en supposant que ce flux d'atomes de carbone vaut $1,5 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (Yung *et al.*, 1984)
- vi) $\Phi_i(z_i)$ pour chaque espèce

L'étape ii) n'est pas correcte parce que les abondances doivent décroître rapidement dans la basse stratosphère. En ce qui concerne l'étape v), il semble raisonnable de considérer que la majeure partie des atomes de carbone provenant de la disparition du méthane réapparaissent dans les autres composés du catalogue. La partie incluse dans les tholins en particulier doit être petite (McKay, 1996). Yung *et al.* (1984) contraignent le coefficient de diffusion turbulente K dans la basse stratosphère à partir des observations d'IRIS. C'est ce que fait aussi Frère d'une manière différente (ce sont bien les observations d'IRIS qui sont au départ de son schéma). Plus précisément, Yung *et al.* (1984) utilisent les observations et les flux des différents composés pour contraindre K , alors que Frère utilise les observations et le flux total de ces composés. Mais les deux démarches sont presque équivalentes puisque le rapport des fractions molaires observées ne doit pas être loin en général du rapport des flux (*cf.* § 4.2.1.3 "Informations sur la phase gazeuse", cependant une espèce comme l'éthylène est problématique, *cf.* § 4.3.1.3 "Éthylène"). De ce point de vue, il n'est pas étonnant que Frère obtienne des flux individuels à peu près corrects.

En conclusion, il semble légitime de prétendre trouver K et certains flux individuels à partir des observations d'IRIS et du flux total. Il est vrai que les observations contraignent les rapports $\frac{\Phi_{i,\chi}}{K}$ (*cf.* § 4.2.1.5.2 "Recherche de la limite supérieure de la région de condensation") et que l'utilisation du flux total peut être une manière de caler séparément K et les flux $\Phi_{i,\chi}$. Mais, dans le cadre d'une hypothèse plus ou moins explicite de sursaturation négligeable, le traitement de la condensation est correct dans le travail de Yung *et al.* (1984), non dans celui de Frère : l'étape ii) dans la démarche de Frère mène à des altitudes de début de condensation et à une valeur de K erronées. Peut-être existe-t-il de plus dans le traitement de Frère un léger manque de cohérence : son analyse fait confiance au modèle chimique pour le flux total de destruction du méthane mais non pour les flux de production des autres espèces, elle utilise l'un et non les autres. Il est vrai que le modèle de Yung *et al.* (1984) ne reproduit pas l'ensemble des abondances observées.

4.4.5. Comparaison aux fractions molaires dans la basse atmosphère obtenues par Toubanc *et al.* (1995)

Nous avons proposé avec le modèle 1 des profils de fraction molaire pour le méthane, l'acétylène et l'éthane, en utilisant le bilan chimique pour chacune de ces trois espèces et le profil de coefficient de diffusion turbulente K donnés par Toubanc *et al.* (1995). De plus, nous avons pris pour le modèle 1 les mêmes hypothèses que celles faites, implicitement ou explicitement (voir plus bas), par Toubanc *et al.* : sursaturation négligeable, absence d'évaporation, pressions de saturation égales à celles des composés purs (en particulier pour le méthane). Enfin, pour le méthane et l'acétylène, nous avons adopté les mêmes conditions en $z=0$ que Toubanc *et al.* : $x_{\text{CH}_4}(z=0) = 4,4 \%$ et $\Phi_{\text{C}_2\text{H}_2}(z=0) = 0$ (nous avons utilisé une condition à la surface différente pour l'éthane). Donc nous nous attendons à des profils de fraction molaire semblables dans ces deux modèles, dans toute la basse atmosphère pour le méthane et l'acétylène, dans la basse stratosphère pour l'éthane. Il peut être néanmoins intéressant de comparer les profils de ces deux modèles pour deux raisons. Premièrement, il existe tout de même des différences entre le traitement du modèle 1 et celui de Toubanc *et al.* : la résolution spatiale verticale est meilleure dans le modèle 1; Toubanc *et al.* prennent en compte la diffusion brownienne et la courbure de l'atmosphère, et utilisent les profils de fond de Lellouch et Hunten (1987). Nous pouvons donc voir l'importance de ces différences. (En fait, la diffusion brownienne et la courbure de l'atmosphère n'ont certainement pas d'effet dans la région que nous considérons, c'est surtout le problème de la résolution verticale qui va nous intéresser.) Deuxièmement, les profils du modèle 1 et ceux de Toubanc *et al.* ne sont censés être proches qu'aussi haut que la chimie est inactive. La comparaison montre donc au dessus de quelle altitude la chimie d'une espèce est suffisamment active pour avoir une influence sensible sur la fraction molaire.

Nous n'avons pas utilisé pour trouver les profils de C_2H_2 et C_2H_6 les résultats de Cousténis *et al.* (1989). Ces profils devant être proches de ceux de Toubanc *et al.* (1995), nous pouvions nous attendre avant de les calculer à ce qu'ils s'accordent aussi bien ou aussi mal avec les observations d'IRIS que les profils de Toubanc *et al.* (les profils du modèle 1 et les abondances déduites des observations d'IRIS sont sur la **figure 4.3.5**), avec les deux réserves déjà émises plus haut : il existe des différences de traitement entre les deux modèles, et il pourrait y avoir une chimie de C_2H_2 et C_2H_6 en dessous de la région sondée par Voyager.

Remarquons que si la chimie de C_2H_2 ou C_2H_6 (ou C_3H_8 , dont nous parlerons plus loin) se prolonge dans la basse stratosphère, elle doit se solder dans cette région par une production nette, la destruction nette ayant plutôt lieu dans la mésosphère ou plus haut, où l'exposition aux ultraviolets et aux électrons magnétosphériques est importante. Un bilan chimique nul où une production nette signifie

que $\frac{d\Phi}{dz}$ est positif. Donc Φ ne peut qu'augmenter avec z ($|\Phi|$ diminue si Φ est négatif). Par conséquent, le profil de fraction molaire de chaque espèce au dessus de sa région de condensation ne peut s'écarter du profil à flux constant donné par le modèle 1 que d'une façon particulière :

$$x(z) = x(z_2) - \int_{z_2}^z \Phi(z') \frac{dz'}{K(z')N(z')} \\ \leq x(z_2) - \Phi(z_2) \int_{z_2}^z \frac{dz'}{K(z')N(z')}$$

Lorsque l'influence de la chimie se fait sentir sur le profil de fraction molaire, il se détache du profil donné par le modèle 1 en lui devenant inférieur.

Considérons maintenant plus en détail le traitement de la condensation dans Toubanc *et al.* (1995) et les profils d'abondance qu'ils trouvent. Dans l'article, les auteurs mentionnent seulement (§ 3.3, page 9) : "The saturation law for most hydrocarbons implies an upper limit for the mole fraction of condensable species." D'après les explications de D. Toubanc, à chaque pas de temps, les densités en phase gaz évoluent selon les équations données dans l'appendice. Puis, pour chaque espèce, ce qui

excède $n_{\text{équilibre}}$ est soustrait de n (c'est-à-dire que la valeur $n_{\text{équilibre}}$ est donnée à n) et considéré comme définitivement perdu pour la phase gaz. Dans l'état stationnaire, dans la région de condensation d'une espèce, à chaque pas de temps, n excède $n_{\text{équilibre}}$ de la même quantité. Ainsi, comme dans le modèle 1, il n'y a pas de sursaturation dans les profils de fraction molaire résultants et l'évaporation n'est pas prise en compte (en particulier pour le méthane). Remarquons que dans la limite d'une résolution verticale infiniment bonne, le profil de fraction molaire de chaque espèce fourni par le modèle de Toublanc *et al.* doit comme dans le modèle 1 correspondre à un flux gazeux continu, grâce au terme en divergence du flux dans l'équation d'évolution de la densité.

Les courbes des figures 4a et 4b de Toublanc *et al.* montrent que la condensation se produit bien pour CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 et C_3H_8 . Toublanc *et al.* utilisent les équations données par Moses *et al.* (1992) (D. Toublanc, communication privée).

4.4.5.1. Sur le profil de méthane dans la troposphère

Dans le modèle de Toublanc *et al.* comme dans le modèle 1, la fraction molaire de méthane à la surface vaut 4,4 % et est strictement inférieure à la fraction molaire de saturation : $x_s(0) \approx 16\%$, avec les profils de fond recommandés de Lellouch et Hunten (1987). Il y a un problème (informatique) dans les calculs de Toublanc *et al.* (D. Toublanc, communication privée), qui mènent à une valeur erronée du flux gazeux de méthane à la surface et à un mauvais profil de x dans la troposphère, c'est-à-dire étant donnée la résolution verticale de 10 km, seulement une mauvaise position du point à 10 km. Une inspection à la loupe de la figure 4a de Toublanc *et al.* montre que ce point est à la verticale du point en $z=0$, ce qui correspond (*cf.* **figure 4.4.3**) à la valeur donnée du flux ($7 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; Toublanc *et al.*, § 4, page 19), incorrecte.

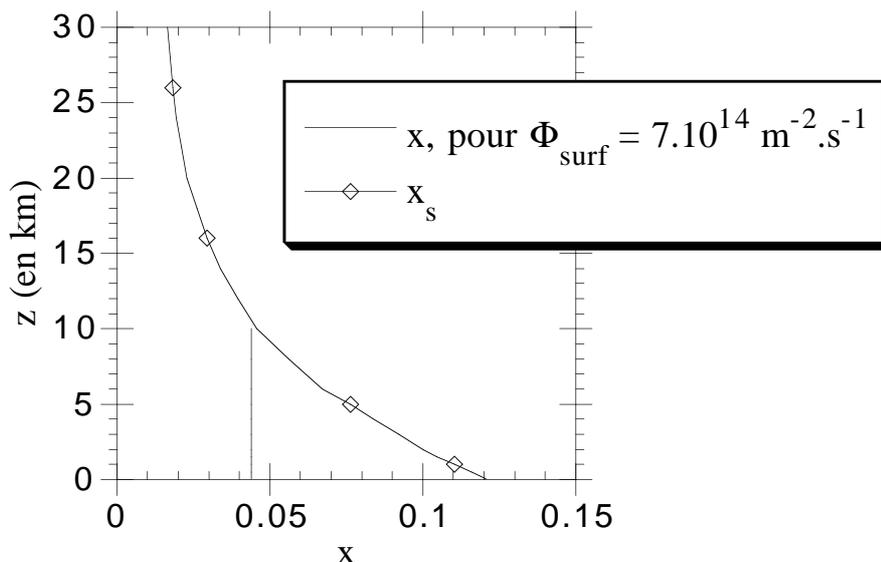


Figure 4.4.3 : Fraction molaire du méthane avec le flux à la surface indiqué par Toublanc *et al.* (1995). Avec un flux à la surface Φ_{surf} aussi petit que $7 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, le profil x de fraction molaire est quasiment vertical au voisinage de la surface et coupe x_s à l'altitude $z=10 \text{ km}$.

Un calcul corrigé de Toublanc *et al.* (communication privée) retrouve la valeur du modèle 1 pour le flux à la surface : environ $1,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, cette valeur étant peu sensible à la résolution verticale Δz utilisée. Cette relative insensibilité peut en effet se voir simplement avec un traitement numérique "à la main" (il n'y a que quelques altitudes à considérer). Nous obtenons :

Pour $\Delta z = 50 \text{ km}$:

$$x(50 \text{ km}) \approx 4,4\% (< x_s(50 \text{ km}))$$

$$\Phi([0,50 \text{ km}]) \approx 1,3 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Avec cette résolution, le modèle indiquerait l'absence de condensation.

Pour $\Delta z = 40 \text{ km}$:

$$x(40 \text{ km}) = x_s(40 \text{ km}) \approx 2,3 \%$$

$$\Phi(20 \text{ km}) \approx 4,9 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Phi(60 \text{ km}) \approx 1,3 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\frac{d\Phi}{dz}(40 \text{ km}) \approx -1,2 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

La condensation se produit à 40 km et le flux à la surface ($\Phi(20 \text{ km})$) est déjà assez proche de la valeur du modèle 1 ($1,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

Pour $\Delta z = 30 \text{ km}$:

$$x(30 \text{ km}) = x_s(30 \text{ km}) \approx 1,6 \%$$

$$\Phi(15 \text{ km}) \approx 1,1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Phi(45 \text{ km}) \approx 1,3 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\frac{d\Phi}{dz}(30 \text{ km}) \approx -3,7 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

La condensation se produit à 30 km, le flux à la surface ($\Phi(15 \text{ km})$) est plus proche de la valeur du modèle 1 et de plus, la valeur obtenue pour le taux de condensation à 30 km est proche de la valeur $5 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ obtenue dans le § 4.3.1.1.1 "Sommet de la région de condensation".

Pour $\Delta z = 20 \text{ km}$:

$$x(20 \text{ km}) = x_s(20 \text{ km}) \approx 2,3 \%$$

$$x(40 \text{ km}) = 2,3 \%$$

$$\Phi(10 \text{ km}) \approx 1,6 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Phi(30 \text{ km}) \approx 1,3 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Phi(50 \text{ km}) \approx 1,3 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

La condensation se produit à 20 km.

Pour $\Delta z = 10 \text{ km}$:

$$x(10 \text{ km}) \approx 3,6 \% (< x_s(10 \text{ km}))$$

$$x(20 \text{ km}) = x_s(20 \text{ km}) \approx 2,3 \%$$

$$x(30 \text{ km}) = x_s(30 \text{ km}) \approx 1,6 \%$$

$$\Phi(5 \text{ km}) = \Phi(15 \text{ km}) \approx 1,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Phi(25 \text{ km}) \approx 5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Phi(35 \text{ km}) \approx 1,3 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\frac{d\Phi}{dz}(10 \text{ km}) = 0$$

$$\frac{d\Phi}{dz}(20 \text{ km}) \approx -1,1 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\frac{d\Phi}{dz}(30 \text{ km}) \approx -5 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

La condensation se produit à 20 km et 30 km. La valeur du flux à la surface ($\Phi(5 \text{ km})$) est la même que celle du modèle 1.

Pour $\Delta z = 8 \text{ km}$:

$$x(8 \text{ km}) < x_s(8 \text{ km})$$

$$x(16 \text{ km}) = x_s(16 \text{ km}) \approx 2,9 \%$$

$$x(24 \text{ km}) = x_s(24 \text{ km}) \approx 1,9 \%$$

$$x(32 \text{ km}) = x_s(32 \text{ km}) \approx 1,7 \%$$

$$\Phi(4 \text{ km}) = \Phi(12 \text{ km}) \approx 1,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Phi(20 \text{ km}) \approx 1,18 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

La condensation se produit à 16, 24 et 32 km.

En conclusion, pour une résolution spatiale égale à 8, 10, 20 ou 30 km, le flux calculé à la surface est déjà du bon ordre de grandeur. Ceci n'est plus vérifié pour une résolution spatiale plus grossière qui ne "perçoit" même pas le profil de saturation.

4.4.5.2. Sur le profil de l'éthane dans la stratosphère

Toublanc *et al.* (1995, tableau IV) trouvent pour l'éthane :

$$x(125 \text{ km}) \approx 1,2 \cdot 10^{-5}$$

Cette valeur est proche de celle obtenue par le modèle 1 :

$$x(125 \text{ km}) \approx 1,4 \cdot 10^{-5}$$

Ceci nous indique d'une part que les finesses apportées par le modèle 1 pour l'altitude de raccord avec x_s et donc le point de départ du profil à flux constant ont un impact faible sur la fraction molaire aux alentours de 125 km (*cf.* équation (4.2.2)). La faible résolution verticale du modèle de Toublanc *et al.* a peu d'importance pour la fraction molaire au dessus d'une centaine de km. Ce cas particulier illustre que plus généralement le modèle 1 a probablement peu à apporter à l'étude de la chimie. D'autre part, l'accord entre les deux valeurs de $x(125 \text{ km})$ pour l'éthane nous apprend que la chimie de l'éthane n'est pas suffisamment active en dessous de la région sondée par l'instrument IRIS pour avoir une influence sensible sur le profil de fraction molaire.

4.4.5.3. Sur le profil du propane dans la stratosphère

Nous n'avons pas proposé de profil de fraction molaire du propane dans le modèle 1 (car nous ne connaissons pas la pression d'équilibre solide - gaz). Nous pouvons quand même voir où la chimie du propane est active en cherchant jusqu'à quelle altitude le profil calculé par Toublanc *et al.* (1995) correspond à un profil à flux constant (en utilisant toujours le même profil de K que Toublanc *et al.*). Nous avons rencontré quelques difficultés dans cet exercice. En effet, d'après le tableau IV, Toublanc *et al.* trouvent une fraction molaire égale à $2,8 \cdot 10^{-7}$ à comparer à l'observation Voyager vers 105 km. Or des profils de fraction molaire à flux constant valant $5,1 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ou $5,4 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (bilans chimiques pour le propane donnés par Toublanc *et al.* avec ou sans le schéma de recombinaison de H) et passant par $x = 2,8 \cdot 10^{-7}$ entre 80 et 110 km s'accordent mal avec le profil de Toublanc *et al.* (*cf.* **figure 4.4.4**). La courbe de Toublanc *et al.* semble parallèle (avec une échelle logarithmique de fractions molaires) à la courbe à flux constant égal à $5,1 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (**figure 4.4.4**) entre 150 et 400 km. Cette zone serait donc une zone de flux constant où le rapport des fractions molaires (constant) sur les deux courbes égale le rapport des flux. Nous en déduisons un flux qui correspondrait mieux à la courbe de Toublanc *et al.* : environ $3,4 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Traçant la courbe correspondant à ce flux constant et passant par $2,8 \cdot 10^{-7}$ à 80 km, nous constatons qu'elle semble s'accorder à la courbe de Toublanc *et al.* pour $z \in [60 \text{ km}, 350 \text{ km}]$, qui serait donc une zone où la chimie du propane est peu active (**figure 4.4.5**).

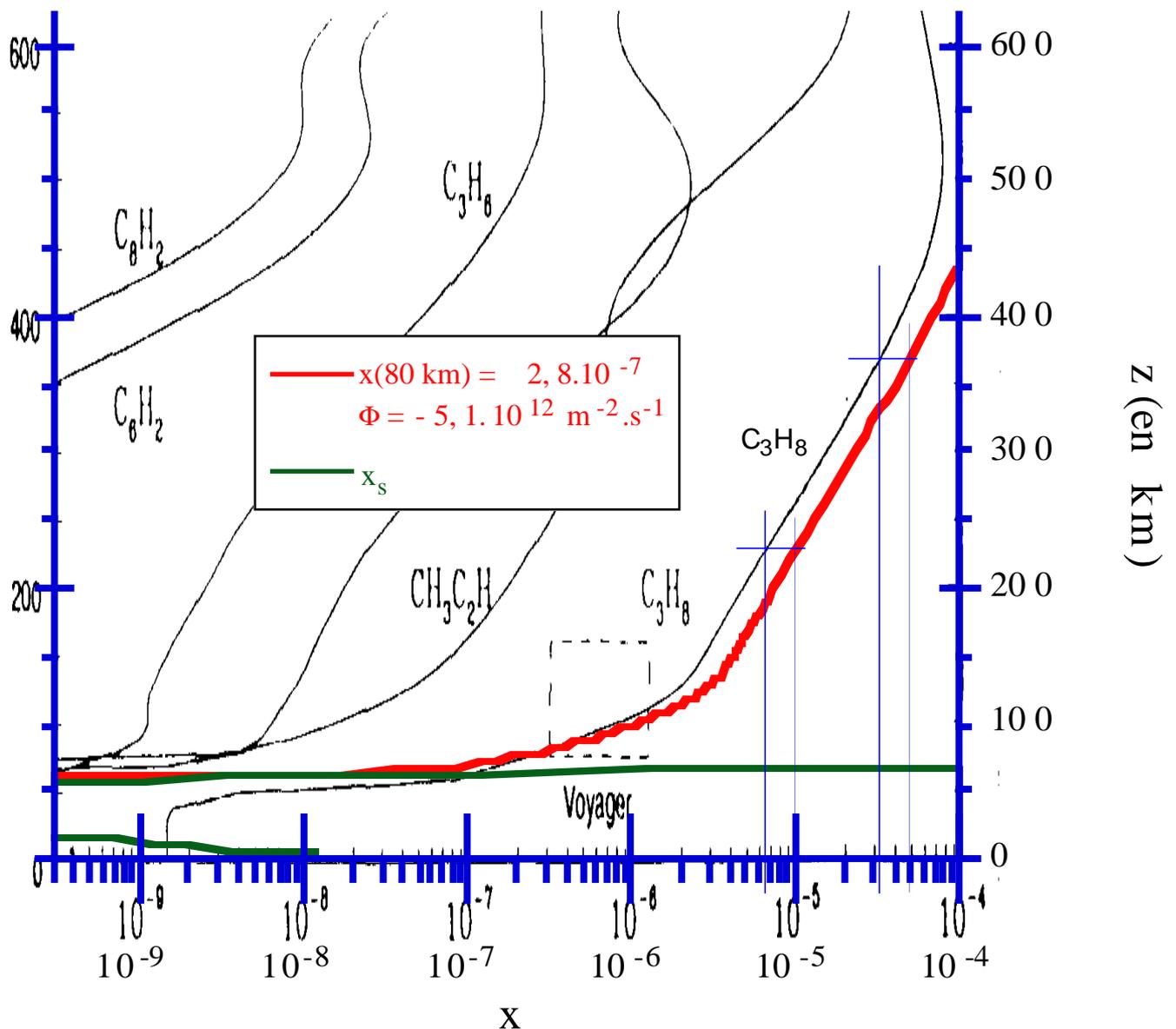


Figure 4.4.4 : Comparaison entre le profil de fraction molaire du propane donné par Toublanc *et al.* (1995) et le profil à flux constant égal au bilan chimique donné par Toublanc *et al.* Les courbes en noir sont les profils de fraction molaire x de Toublanc *et al.* La courbe en rouge est le profil de fraction molaire du propane à flux constant valant $5,1 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, passant par $x = 2,8 \cdot 10^{-7}$ à 80 km (le profil de Toublanc *et al.* passe aussi par ce point). Cette courbe rouge et le profil de Toublanc *et al.* pour le propane sont parallèles entre 150 et 350 km environ. La courbe en vert est le profil de saturation que nous calculons et est apparemment en désaccord avec celui de Toublanc *et al.* (ce désaccord ne s'explique pas par la différence sur les profils de fond).

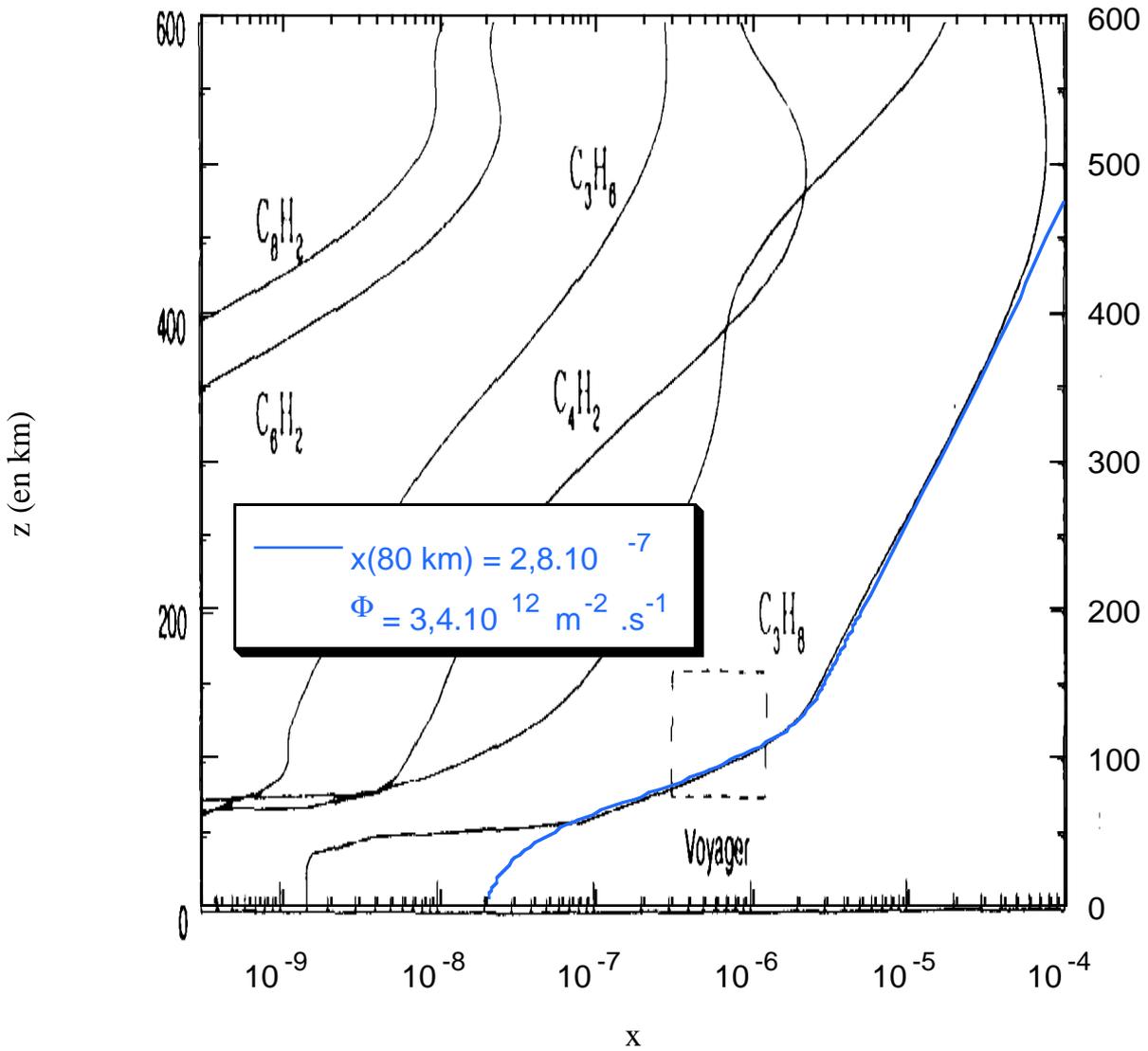


Figure 4.4.5 : Adaptation d'un profil à flux constant au profil de fraction molaire du propane de Toublanc *et al.* (1995). Les courbes en noir sont les profils de fraction molaire x de Toublanc *et al.* La courbe en bleu est le profil de fraction molaire du propane à flux constant valant $3,4 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et passant par $x = 2,8 \cdot 10^{-7}$ à 80 km.

4.4.6. Validité de l'hypothèse de sursaturation négligeable

Les résultats donnés par le modèle 1 pour les régions de condensation sont censés approcher les résultats du modèle 2 lorsque les sursaturations sont négligeables. Le rayon r , la densité \tilde{N} d'aérosols et le taux de condensation par unité de volume C de chaque espèce sont donnés en fonction de l'altitude z par le modèle 1. Pour chaque espèce, l'auto-cohérence du modèle 1 peut être partiellement testée en vérifiant que la sursaturation physiquement requise pour obtenir C est négligeable (il reste l'hypothèse d'évaporation ou sublimation négligeable qui n'est pas ainsi testée).

La sursaturation requise est maximale pour une surface sphérique convexe. Tout écart à la sphéricité (en particulier une forme fractale des aérosols avec des creux) favorise la condensation et diminue donc la sursaturation requise. Par conséquent, pour montrer l'auto-cohérence du modèle 1 concernant l'hypothèse de sursaturation négligeable, il suffit de montrer que la sursaturation requise pour la condensation sur des aérosols sphériques est petite. Pour une espèce donnée, notons σ_{cond} l'enthalpie libre surfacique de la phase condensée. Notons x^* la fraction molaire en phase gazeuse à l'équilibre tenant compte de l'effet Kelvin (*cf.* § A.8.3 "Embryon critique") :

$$x^* = x_s \exp\left(2 \frac{\sigma_{\text{cond}}}{k_B T} \frac{\mu}{\rho_c} \frac{1}{r}\right)$$

En tenant compte de l'effet Kelvin, le taux de condensation par unité de volume d'atmosphère s'écrit (*cf.* § A.3.1.3 "Cas général") :

$$C = 4\pi r D N (x - x^*) f_{\text{FS}} \tilde{N}$$

Or le taux de condensation dans le modèle 1 est : $C_s = -\frac{d\Phi_s}{dz}$. Par conséquent la fraction molaire requise pour engendrer le taux de condensation du modèle 1 est :

$$x = x^* + \frac{C_s}{4\pi r D N f_{\text{FS}} \tilde{N}}$$

La sursaturation correspondante est :

$$s = \frac{p - p_s}{p_s} = \frac{x}{x_s} - 1$$

$$s = \left[\exp\left(2 \frac{\sigma_{\text{cond}}}{k_B T} \frac{\mu}{\rho_c} \frac{1}{r}\right) - 1 \right] + \frac{K}{D} \frac{\left(\frac{C_s}{K N x_s}\right)}{4\pi r \tilde{N} f_{\text{FS}}} \quad (4.4.1)$$

Notons s_{Kelv} le premier terme, dû à l'effet Kelvin et s_{cin} le second terme, dû à la cinétique finie de la condensation :

$$s_{\text{Kelv}} = \exp\left(2 \frac{\sigma_{\text{cond}}}{k_B T} \frac{\mu}{\rho_c} \frac{1}{r}\right) - 1 \quad (4.4.2)$$

$$s_{\text{cin}} = \frac{K}{D} \frac{\left(\frac{C_s}{K N x_s}\right)}{4\pi r \tilde{N} f_{\text{FS}}} \quad (4.4.3)$$

$$s_{\text{cin}} = \left(-\frac{d\Phi_s}{dz}\right) \frac{1}{4\pi r D N x_s f_{\text{FS}} \tilde{N}} \quad (4.4.4)$$

L'équation (4.4.3), par rapport à l'équation (4.4.4), permet de mieux saisir quels paramètres influencent la sursaturation nécessaire (voir plus bas). En effet, la quantité $\frac{C_s}{K N x_s}$ ne dépend que des profils atmosphériques de fond (température, pression totale, ...) et de la forme du profil de K mais non de la distribution d'aérosols ni de la grandeur de K (*cf.* équation (A.1.2)).

Remarquons que nous pouvons chercher une expression analytique de $\frac{C_s}{K N x_s}$ au prix d'hypothèses simplificatrices, acceptables parce que nous ne nous intéressons qu'à l'ordre de grandeur de la sursaturation requise. En supposant que l'air se comporte comme un gaz parfait et que : $K \propto N^{-\beta}$, nous pouvons utiliser les expressions de $\frac{C_s}{K N x_s}$ données dans le § A.1.3.1 " $K \propto N^{-\beta}$ " ou le § A.1.3.3 " $K \propto N^{-\beta}$ et $v_{\text{dense}} \ll v_{\text{gaz}}$ ", avec le profil de température T_{fit} analytique (cf. § A.5 "Ajustement au profil de température de Lellouch (1990)").

A partir de l'équation (4.4.3), nous pouvons essayer de prévoir quelle action sur les paramètres du modèle 2 fait tendre ses résultats dans la basse stratosphère et pour la condensation du méthane vers ceux du modèle 1. Le modèle 2 ne tenant pas compte de l'effet Kelvin, nous considérons seulement le terme s_{cin} . D'après l'équation (4.4.3), le modèle 2 doit tendre en dehors des zones d'évaporation ou sublimation vers le modèle 1 lorsque K diminue ou $(r \tilde{N} f_{\text{FS}})$ augmente. Nous avons :

$$r \tilde{N} f_{\text{FS}} = r \frac{\Phi_{\text{aér}}}{v} f_{\text{FS}} \\ \propto r \frac{\phi_{\text{tholins}}}{\rho_L r_L^3} \frac{f_{\text{FS}}}{v}$$

A une altitude donnée :

$$r \tilde{N} f_{\text{FS}} \propto r \frac{\phi_{\text{tholins}}}{\rho_L r_L^3} \frac{f_{\text{FS}}}{Br^3 \rho_{\text{aér}}}$$

En confondant la masse volumique d'un aérosol et la masse volumique d'un noyau de tholins, et en ne considérant pas la variation possible du paramètre ρ_L , nous obtenons approximativement :

$$r \tilde{N} f_{\text{FS}} \propto \frac{\phi_{\text{tholins}}}{r_L^3} \frac{f_{\text{FS}}}{f_C r}$$

Si le régime est moléculaire alors :

$$f_{\text{FS}} \propto r$$

$$f_C \propto \frac{1}{r}$$

Donc :

$$r \tilde{N} f_{\text{FS}} \propto \frac{\phi_{\text{tholins}}}{r_L^2} \frac{r}{r_L}$$

(Nous faisons apparaître $\frac{r}{r_L}$, qui ne dépend pas de r_L dans le modèle 1.) Si le régime est continu alors :

$$f_{\text{FS}} \approx 1$$

$$f_C \approx 1$$

Donc :

$$r \tilde{N} f_{\text{FS}} \propto \frac{\phi_{\text{tholins}} r_L}{r_L^4 r} \tag{4.4.5}$$

En conclusion, le modèle 2 doit tendre en dehors des zones d'évaporation ou sublimation vers le modèle 1 lorsque K diminue ou ϕ_{tholins} augmente ou r_L diminue.

Nous pouvons encore remarquer que les propriétés physiques d'une espèce qui interviennent dans la sursaturation requise à une altitude donnée sont : σ_{cond} , $\frac{\mu}{\rho_c}$ (le volume moléculaire), D , la section efficace de collision avec les molécules d'azote (qui intervient dans la fonction f_{FS}) et la chaleur latente

de vaporisation ou sublimation (*cf.* § A.1.3.3 " $K \propto N^{-\beta}$ et $v_{\text{dense}} \ll v_{\text{gaz}}$ "). Donc si deux espèces condensent à la même altitude et si les propriétés physiques énumérées ci-dessus sont du même ordre de grandeur pour ces deux espèces alors les sursaturations requises à cette altitude sont aussi du même ordre de grandeur. En particulier, les valeurs des pressions de saturation et donc de x_s ne sont pas des critères pertinents.

Cas du méthane

Pour le méthane, nous ne connaissons ni la masse volumique de la phase solide ρ_{sol} ni son enthalpie libre surfacique σ_{sol} , grandeurs qui apparaissent dans s_{Kelv} . Nous pouvons estimer un ordre de grandeur maximal de s_{Kelv} en prenant pour ρ_{sol} une valeur minimale, la masse volumique du méthane liquide au point triple (450 kg.m⁻³), et en considérant que :

$$\sigma_{\text{sol}} \leq \left(\frac{L_{\text{sub}}}{L_{\text{vap}}} \right)^2 \sigma_{\text{liq}}(70 \text{ K})$$

(*cf.* Guez *et al.* (1997, § 5.1) dans le chapitre 2) où L_{sub} et L_{vap} sont les chaleurs latentes molaires de sublimation et de vaporisation respectivement (environ 9700 J.mol⁻¹ et 8500 J.mol⁻¹ au voisinage du point triple d'après les pressions d'équilibre solide - gaz et liquide - gaz) et $\sigma_{\text{liq}}(70 \text{ K})$ est la tension superficielle du méthane liquide extrapolée à 70 K (environ 24 mJ.m⁻² (Moses *et al.*, 1992)). σ_{liq} diminue quand la température augmente donc nous avons choisi la plus basse température de la région considérée, 70 K, en vue d'une majoration de σ_{sol} . Ainsi :

$$\sigma_{\text{sol}} \leq 32 \text{ mJ.m}^{-2}$$

Nous obtenons des sursaturations très faibles (**figure 4.4.6**). Le modèle 1 est donc auto - cohérent en ce qui concerne la condensation du méthane, pour les valeurs sélectionnées des paramètres. Le terme dominant dans la sursaturation est le terme dû à l'effet Kelvin, qui atteint peut-être 5.10^{-3} (modulo les incertitudes sur l'enthalpie libre surfacique et la masse volumique du méthane solide) au début de la condensation du méthane. De plus nous voyons (**figure 4.4.6**) que le prolongement des courbes en dessous de 19 km (la limite inférieure de la région de condensation) donne des sursaturations qui restent très faibles. Ceci nous permet d'affirmer que si nous varions la fraction molaire du méthane à la surface de Titan, pour des valeurs fixées des autres paramètres, la sursaturation reste négligeable. En effet, pour une fraction molaire inférieure à celle utilisée ici (4,4 %), le domaine de condensation est simplement restreint, la distribution d'aérosols est inchangée dans ce domaine restreint, les sursaturations sont celles de la **figure 4.4.6** dans un domaine restreint. Pour une fraction molaire supérieure à 4,4 %, le domaine de condensation est prolongé vers la surface, le rayon des aérosols continue à augmenter en dessous de 19 km. Le rayon qu'il faudrait utiliser pour calculer la sursaturation en dessous de 19 km est donc supérieur à celui utilisé pour les courbes de la **figure 4.4.6**. Le terme s_{Kelv} varie en proportion inverse du rayon (équation (4.4.2) pour un argument de l'exponentielle très faible), donc serait inférieur à celui tracé. Le terme s_{cin} augmente proportionnellement au rayon (équations (4.4.4) et (4.4.5)). Évaluons la valeur maximale envisageable du rayon.

Le volume maximal des aérosols est pratiquement égal au volume de méthane condensé à la fin de la condensation du méthane. En utilisant l'équation (4.2.13), et en négligeant le flux de destruction chimique devant le flux gazeux entre 0 et z_1 , $\Phi_{s,\text{CH}_4}(z_1)$, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{\omega}{\omega_L} (z \in [0, z_1(\text{CH}_4)]) &\approx \frac{\omega_{\text{CH}_4}}{\omega_L} (z \in [0, z_1(\text{CH}_4)]) \\ &\approx - \frac{\Phi_{s,\text{CH}_4}(z_1) \mu_{\text{CH}_4}}{\phi_{\text{tholins}}} \frac{\rho_L}{\rho_{c,\text{CH}_4}} \\ \frac{r}{r_L} (z \in [0, z_1(\text{CH}_4)]) &= \left(- \frac{\Phi_{s,\text{CH}_4}(z_1) \mu_{\text{CH}_4}}{\phi_{\text{tholins}}} \frac{\rho_L}{\rho_{c,\text{CH}_4}} \right)^{1/3} \end{aligned}$$

Si nous admettons la contrainte d'équilibre liquide - gaz à la surface entre C_2H_6 , CH_4 et N_2 alors la fraction molaire du méthane à la surface est limitée à 9,8 % (pour une température de 93,7 K, en adaptant le modèle de Dubouloz *et al.* (1989)). $z_1(CH_4)$ ne peut alors être inférieur à 6 km (cf. **figure 4.3.3**). D'où :

$$\Phi_{s,CH_4}(z_1) \leq 1,2 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\frac{r}{r_L} \leq 4 \cdot 10^2$$

Et, sans même cette hypothèse d'équilibre à la surface, nous avons en tout état de cause :

$$\Phi_{s,CH_4}(z_1) \leq \Phi_{s,CH_4}(0) \approx 2,4 \cdot 10^{20} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\Rightarrow \frac{r}{r_L} \leq 5 \cdot 10^2$$

Or, pour $x_{CH_4}(z = 0) = 4,4 \%$, nous avons d'après la **figure 4.3.9b** :

$$\frac{r}{r_L}(z \in [0, z_1(CH_4)]) \approx 2 \cdot 10^2$$

Donc pour une fraction molaire élevée du méthane à la surface, le terme de sursaturation s_{cin} serait au maximum 2,5 fois supérieur à celui tracé sur la **figure 4.4.6**.

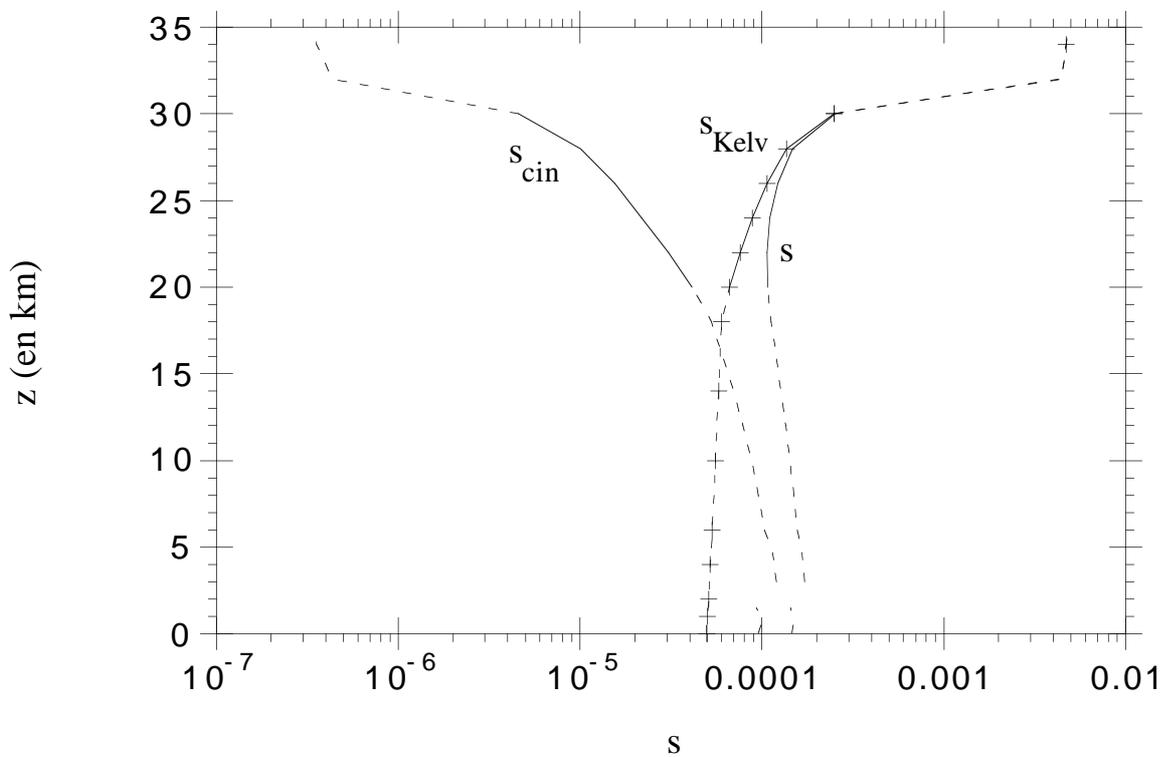


Figure 4.4.6 : Sursaturation s du méthane nécessaire pour engendrer les taux de condensation du modèle 1. s est la somme d'un terme dû à l'effet Kelvin (s_{Kelv} , courbe avec des croix) (équation (4.4.2)) et d'un terme dû à la cinétique (s_{cin}) (équation (4.4.4)). En trait plein, la sursaturation dans la zone de condensation du méthane (de 19 km à un peu plus de 30 km d'altitude), en trait pointillé, le prolongement en dehors de cette zone (équations (4.4.2) et (4.4.4) toujours avec les profils nominaux de r et \dot{N}). Les courbes s_{cin} et s s'interrompent entre $z = 2$ km et 3 km, zone correspondant au passage du point triple.

K , $\phi_{tholins}$, r_L sont les paramètres qui pourraient augmenter la sursaturation (cf. équations (4.4.1) et (4.4.5)). Nous avons donc montré que pour :

$$\begin{cases} K = 0,2 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \\ \phi_{tholins} = - 1,2 \cdot 10^{-13} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \\ r_L = 0,3 \text{ } \mu\text{m} \end{cases}$$

avec les hypothèses fondamentales du modèle 1 (cf. 4.1 "Introduction", en particulier l'hypothèse de nucléation instantanée, mais indépendamment de l'hypothèse d'évaporation ou sublimation négligeable), la sursaturation du méthane doit être négligeable dans toute sa zone de condensation, indépendamment de sa fraction molaire à la surface. Nous devons donc trouver une sursaturation négligeable du méthane avec le modèle 2 pour ces valeurs de K , ϕ_{tholins} , r_L . Examinons si cette première conclusion est modifiée pour d'autres valeurs de K , ϕ_{tholins} , r_L .

s_{cin} est proportionnel à K , s_{Kelv} est indépendant de K . En admettant la limite en ordre de grandeur donnée par Flasar *et al.* (1981) : $K \lesssim 0,1 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, une modulation du paramètre K n'entraînera pas non plus de sursaturation significative (cf. la courbe s_{cin} sur la **figure 4.4.6**).

Une éventuelle sursaturation significative du méthane, suggérée par Courtin *et al.* (1995), peut être obtenue avec une grande valeur de r_L , de l'ordre du micron : l'équation (4.4.5) suggère des valeurs de s_{cin} 10^4 fois supérieures à celles de la **figure 4.4.6**, donc atteignant quelques dizaines de pour cent, pour $r_L = 3 \text{ }\mu\text{m}$. Mais les modèles d'aérosols de la haute atmosphère qui considèrent les aérosols comme des sphères donnent un rayon compris entre $0,1$ et $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ en dessous de 100 km (cf. § 4.3.2 "Aérosols"). Le rayon fractal des aérosols dans le modèle de Cabane *et al.* (1993) est supérieur à ces valeurs mais la sursaturation obtenue par le modèle 1 ne serait pas plus élevée si nous tenions compte de la forme en agrégats des aérosols. En effet, indépendamment du fait qu'une forme non sphérique puisse faciliter la condensation, le rayon compact des agrégats en dessous de 100 km est lui aussi dans l'intervalle $[0,1 \text{ }\mu\text{m}; 0,5 \text{ }\mu\text{m}]$ (Cabane *et al.*, 1993), ce qui indique que tous les modèles trouvent des valeurs similaires pour la masse d'un aérosol individuel en dessous de 100 km . Pour une masse donnée, la vitesse de sédimentation est plus faible si l'aérosol est un agrégat que si c'est une boule compacte. Donc, pour un flux de masse ϕ_{tholins} donné et pour une masse individuelle des aérosols donnée, la densité d'aérosols \tilde{N} est plus grande, la sursaturation est plus faible, pour des agrégats.

L'analyse (McKay *et al.*, 1989) des observations d'albédo géométrique dans le visible et l'infrarouge proche exclue une diminution du flux de masse de tholins d'un facteur 10^3 . La diminution de ϕ_{tholins} ne peut donc expliquer à elle seule une sursaturation significative.

Une sursaturation significative du méthane due à la cinétique de la condensation semble exclue pour des valeurs plausibles des paramètres K , ϕ_{tholins} , r_L . Cette conclusion doit être retrouvée par le modèle 2. L'effet Kelvin semble pouvoir être la cause d'une sursaturation du méthane de quelques pour cent au plus, pour une valeur de r_L faible, de quelques dizaines de nm. Le modèle 2 ne tient pas compte de l'effet Kelvin (étudié par le modèle 3). Quelles explications restent pour une éventuelle sursaturation du méthane de l'ordre de 100% ? L'éventualité d'une nucléation difficile sera explorée par le modèle 3. Il est aussi possible que la coagulation des aérosols après la condensation des espèces autres que le méthane diminue la densité des aérosols et augmente leur rayon, donc leur vitesse de sédimentation, au point d'engendrer une sursaturation significative.

4.4.7. Cohérence des hypothèses de sursaturation et d'évaporation négligeables

Le fait que le modèle 1 suppose à la fois la sursaturation et l'évaporation ou la sublimation négligeables pose un problème. Ces deux hypothèses sont peut-être contradictoires en ce sens qu'elles ne peuvent peut-être pas représenter toutes les deux une bonne approximation de la réalité. Ou encore, d'un point de vue opératoire, il n'existe peut-être pas de valeurs limites des paramètres du modèle 2 pour lesquelles les résultats du modèle 2 tendent vers ceux du modèle 1 à la fois dans les zones de condensation et au voisinage de la surface. En effet, pour commencer nous pouvons dire que les propriétés des aérosols dans une même région ne peuvent pas être à la fois telles que la condensation est très facile si le gaz est sursaturé et telles que l'évaporation est très difficile si le gaz est sous-saturé. La propriété de la distribution d'aérosols qui contrôle l'efficacité de la condensation comme celle de l'évaporation est la valeur du produit " $r \tilde{N} f_{\text{FS}}$ ". Si les paramètres du modèle 2 sont tels que la sursa-

turation d'une espèce dans ce modèle est partout négligeable (K petit ou ϕ_{tholins} grand ou r_L petit, cf. § 4.4.6 "Validité de l'hypothèse de sursaturation négligeable") alors nous nous attendons à ce que le modèle 2 donne une évaporation ou une sublimation complète de cette espèce (donc un flux à la surface $\Phi(0)$ égal à Φ_χ), assez brutale immédiatement en dessous de z_1 , avec z_1 proche de $z_i(\Phi_\chi)$ ($z_i(\Phi_\chi)$ désigne l'altitude d'intersection de x_s et du profil de fraction molaire à flux constant Φ_χ , cf. § 4.4.3 "Effet prévisible de l'évaporation ou de la sublimation sur le profil de fraction molaire du méthane"). Le profil de fraction molaire donné par le modèle 1 serait une approximation correcte partout (avec en particulier une bonne localisation de la base de la région de condensation, z_1) si l'évaporation ou la sublimation était au contraire brutale immédiatement au dessus de la surface (§ 4.4.3 "Effet prévisible de l'évaporation ou de la sublimation sur le profil de fraction molaire du méthane"). Cela semble peu plausible. Je vois deux autres cas où le modèle 1 pourrait être correct partout pour une espèce donnée.

Cas d'une sursaturation modérée sur une région de faible étendue :

La sursaturation serait d'abord négligeable au voisinage de z_2 , grâce à la présence d'un grand nombre de noyaux de condensation. La condensation de l'espèce considérée, en augmentant le rayon des aérosols, augmenterait leur vitesse de chute, donc diminuerait leur densité au point que la condensation n'aurait plus le temps de se faire sur ces aérosols, et plus bas l'évaporation ou la sublimation n'aurait pas non plus le temps de se produire. Pour le méthane en particulier, la pluie de méthane tomberait trop vite pour que l'évaporation ait le temps de se produire. Dans ces conditions, entre la surface et une altitude comprise entre les altitudes z_1 et z_2 données par le modèle 1, le flux gazeux serait presque constant, légèrement inférieur à $\Phi_s(z_1)$ (**figure 4.4.7**).

Cas du blocage de l'évaporation ou de la sublimation par dépôt d'une autre espèce :

L'évaporation ou la sublimation d'une espèce A peut être bloquée si une autre espèce, B , commence à condenser au plus tard à la fin de la condensation de A et continue à condenser après la fin de la condensation de A . Alors il est possible que seule une petite quantité de A ait le temps de s'évaporer ou de se sublimer avant d'être recouverte. Cette conjecture est renforcée si la condensation de A est faible juste au dessus de $z_1(A)$ (la plus grande partie de la condensation ayant lieu au sommet de la région de saturation) et si dans cette région de faible condensation de A la condensation de B a déjà commencé. Pour l'acétylène, selon le modèle 1, avec un flux de production chimique valant $5,6 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, environ 99 % des molécules condensent entre 61 km et 52 km, qui est l'altitude où l'éthane commence à condenser. Néanmoins l'acétylène continue à condenser jusqu'à son piège froid, à environ 38 km. Donc la sublimation de l'acétylène est peut-être presque entièrement bloquée et le modèle 1 donne peut-être avec une bonne précision la quantité d'acétylène présent sur les aérosols. Cependant, même si une très petite fraction de l'acétylène se sublime, cela peut avoir une influence sensible sur le profil de fraction molaire. Par exemple, si la quantité d'acétylène qui réussit à se sublimer égale le flux gazeux d'acétylène restant à 52 km, environ $4 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (très petit par rapport à un flux initial à condenser de $5,6 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), alors la condition imposée à la surface étant un flux nul, le profil d'abondance de l'acétylène doit décrocher du profil de saturation à l'altitude où Φ_s vaut $4 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Cela implique que la fraction molaire de l'acétylène dans la basse troposphère vaut au moins $4 \cdot 10^{-11}$, à comparer à environ $3 \cdot 10^{-11}$ donné par le modèle 1.

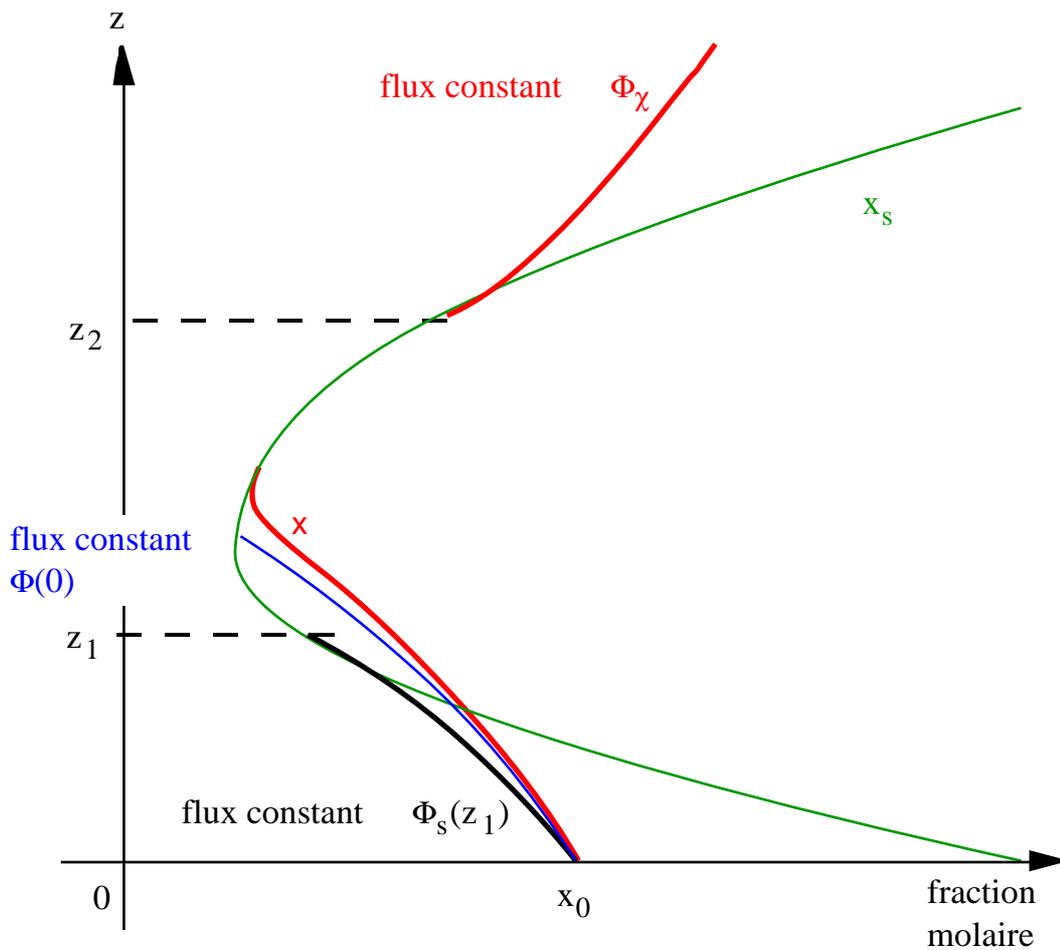


Figure 4.4.7 : Représentation schématique d'un cas de sursaturation modérée dans la partie inférieure de la région de condensation. z_1 désigne l'altitude inférieure de la région de condensation obtenue par le modèle 1. Le sommet de la région de condensation z_2 , est approximativement le même que dans le modèle 1 car la sursaturation est négligeable au sommet de la région de condensation. Le profil de fraction molaire x (en rouge) est proche du profil donné par le modèle 1 (en noir), qui est un profil à flux constant $\Phi_s(z_1)$. Au dessus de z_2 , le profil de x est un profil à flux constant Φ_χ . La région de condensation s'étend plus bas que ne l'indique le modèle 1, le flux à la surface $\Phi(0)$ est légèrement inférieur à celui du modèle 1 ($\Phi_s(z_1)$). La courbe bleue est le profil à flux constant $\Phi(0)$ passant par le point $(z=0, x_0)$ et est inférieure à x .

4.5. Conclusion

Le modèle 1 semble un bon outil pour la compréhension des phénomènes mis en jeu et pour percevoir le rôle des divers facteurs. Il utilise des hypothèses peut-être simplistes (en particulier le fait de négliger l'évaporation et la sublimation), mais il permet déjà par exemple de critiquer des études publiées antérieurement sur les altitudes de condensation (Sagan et Thompson, 1984; résultats utilisés par plusieurs travaux, par exemple Griffith *et al.*, 1991), sur l'influence du coefficient de diffusion turbulente (Toon *et al.*, 1992), sur le flux de méthane à la surface (Toublanc *et al.*, 1995), de comprendre ce qui régit les flux des espèces condensables dans la troposphère. Par ailleurs, il permet certaines prédictions sur les résultats de modèles moins simplistes comme le modèle 2 (région d'évaporation ou sublimation, quantités condensée et évaporée ou sublimée, valeur des paramètres pour lesquels la sursaturation devient négligeable).

Dans le modèle 1, les deux informations (fraction molaire ou flux) nécessaires sur la phase gazeuse de chaque espèce concernent obligatoirement l'une la basse atmosphère au dessus de la région de condensation (si elle existe), l'autre le voisinage de la surface. Cette contrainte n'existera pas de façon pareillement absolue dans les modèles 2 et 3. Ceci illustre l'intérêt pédagogique du modèle 1 car, physiquement, pour l'éthane ou le méthane par exemple, dans la mesure où la condensation est efficace, les phénomènes en dessous et au dessus du piège froid sont largement déconnectés. En dessous du piège froid, l'abondance à la surface, l'intensité de la diffusion turbulente et le profil de température (par l'intermédiaire du profil de saturation) imposent le profil de fraction molaire, le flux gazeux et les quantités condensées. Comme pour l'eau dans la troposphère terrestre, les échanges avec la stratosphère ne représentent qu'une perturbation minimale aux phénomènes au voisinage de la surface. Il existe un flux de gaz (et de matière condensée pour l'éthane) au piège froid imposé par la destruction ou la production chimique dans la haute atmosphère mais ce flux est négligeable devant le flux gazeux ou condensé au voisinage de la surface. Nous conserverons donc pour les modèles 2 et 3 une condition à la surface et une condition à la limite supérieure pour chaque espèce.

L'analyse menée pour le modèle 1 met aussi en évidence le fait que le type de profil couramment utilisé pour l'éthane et les autres composés minoritaires (profil vertical et plus bas saturé), lors de la détermination des abondances stratosphériques ou des altitudes de condensation, implique soit un autre mode de transport du gaz que la diffusion turbulente, soit une discontinuité du coefficient de diffusion turbulente à chaque altitude de condensation. Dans le modèle 1, nous trouvons que le sommet de la région de condensation de l'éthane est à 51 km environ, soit une dizaine de km en dessous des estimations précédentes (Sagan et Thompson, 1984; Frère, 1989), et le sommet de la région de condensation de l'acétylène à 61 ou 62 km. Ce qui détermine physiquement la limite supérieure de la région de condensation est le bilan chimique de la haute atmosphère et c'est donc le résultat de modélisation photochimique que nous utilisons, de préférence à une fraction molaire à une certaine altitude, que peut aussi donner un modèle photochimique. Il pourrait être intéressant d'adapter l'analyse des observations d'IRIS de Coustéris *et al.* (1989) en choisissant, dans la modélisation du transfert radiatif, comme unique paramètre à contraindre pour chaque espèce, non une fraction molaire uniforme mais le rapport du flux de production chimique au coefficient de diffusion turbulente. Comme le montre le modèle 1, il est facile d'associer un profil de fraction molaire à ce rapport, avec certes des hypothèses implicites, en particulier l'absence de chimie significative au niveau de la région sondée par Voyager, mais pour donner finalement un profil peut-être non moins réaliste qu'un profil vertical.

La composition de la phase gazeuse au voisinage de la surface est très peu contrainte et ceci représente une source majeure d'incertitude dans le modèle 1, comme elle en sera une dans les modèles 2 et 3. Une partie des résultats du modèle 1, concernant le méthane en phase gazeuse, figure dans le chapitre 2 "Importance des changements de phase dans la basse atmosphère de Titan. Outils pour l'étude de la nucléation" et n'a pas été reprise dans le § 4.3 "Résultats". Le modèle 1 montre que l'évaporation de méthane liquide à partir de la surface de Titan s'élève à 3 cm par an pour une fraction molaire à la surface de 4,4 %, et peut atteindre jusqu'à 50 cm par an pour des abondances en surface supérieures. La libération de chaleur latente associée à la re-condensation de ce flux de méthane sur les aérosols est significative dans le budget énergétique troposphérique : 0,2 W.m⁻² et jusqu'à 3 W.m⁻². Une mesure simple de l'importance de ce processus est la comparaison avec le rayonnement thermique de la sur-

face de Titan : environ $4,4 \text{ W.m}^{-2}$. Un progrès en ce qui concerne l'incertitude sur l'abondance du méthane au voisinage de la surface pourra venir d'un prolongement de ce travail de thèse : l'analyse des spectres d'IRIS entre 200 et 600 cm^{-1} ou des observations d'albédo géométrique dans le visible et l'infrarouge proche en utilisant simultanément une modélisation du transfert radiatif et des changements de phase.

En ce qui concerne la distribution d'aérosols, les paramètres qui interviennent sont le volume des noyaux de tholins en provenance de la haute atmosphère, leur masse volumique et le flux total de production de masse de tholins. Dans le modèle 1, le rayon des aérosols à chaque altitude est proportionnel au rayon des noyaux de tholins. Nous avons seulement pris en compte la condensation du méthane, de l'acétylène et de l'éthane. Nous manquons de données sur les pressions d'équilibre solide - gaz pour tenir compte d'autres espèces, en particulier le propane.

Nous avons négligé l'évaporation dans le modèle 1. Un autre parti pris possible, aussi simple, aurait été de supposer à l'inverse que l'évaporation est infiniment efficace. Alors, pour le méthane et l'éthane, la région de condensation se prolongerait plus bas que dans le modèle 1, une évaporation instantanée aurait lieu à la base de la région de condensation, le flux en phase gazeuse y augmenterait de façon discontinue, et le profil de fraction molaire serait quasiment vertical sous la région saturée. Le modèle 2 doit donner une solution intermédiaire entre ces deux extrêmes. Mais même dans le modèle 2 (et 3), le problème complexe du blocage de l'évaporation d'une espèce par la condensation d'une autre espèce ne sera pas abordé.

Une conclusion importante de cette étude est que le modèle 1 est auto - cohérent en ce qui concerne l'hypothèse de sursaturation négligeable du méthane, si nous utilisons des intervalles de valeurs probables des paramètres. En d'autres termes, si la nucléation du méthane est instantanée et si la coagulation des aérosols est négligeable alors la sursaturation du méthane doit effectivement être négligeable dans toute sa région de condensation. Ceci renforce l'intérêt d'une description de la nucléation (modèle 3), que nous avons déjà souligné dans le chapitre 2. La suite logique de notre démarche de modélisation nous conduit à écrire, dans le modèle 2, les taux de changements de phase en fonction des sursaturations, et de la taille et de la densité des aérosols.

**-CHAPITRE 5-
MODÈLE 2**

5.1. Introduction

A partir du modèle 1, plusieurs possibilités d'évolution s'offrent à nous pour obtenir une description moins grossière des processus qui se déroulent dans la basse atmosphère. Nous pourrions approfondir l'étude thermodynamique pour tenir compte des effets de mélanges d'espèces. Nous pourrions améliorer la modélisation du transport des aérosols, en tenant compte de l'écart possible au régime laminaire pour pouvoir calculer la vitesse de sédimentation d'aérosols de rayon de l'ordre de 100 μm ou plus, ou en tenant compte de la diffusion turbulente des aérosols. Par opposition à la prise en compte de la coagulation ou de la fragmentation, ces améliorations seraient possibles sans considérer de distribution de taille d'aérosols à chaque altitude, et donc directement à partir du modèle 1, sans description de la cinétique de la condensation, de l'évaporation et de la sublimation.

Soupçonnant des difficultés de nucléation des différentes espèces (*cf.* Guez *et al.* (1997, § 3) dans le chapitre 2), nous choisissons une évolution vers un modèle décrivant la nucléation, en ne conservant que les phénomènes essentiels pour un tel modèle. En dehors des phénomènes déjà inclus dans le modèle 1, et en dehors de la nucléation elle-même, ces phénomènes essentiels sont l'effet Kelvin et la cinétique finie de la condensation. La nucléation ne sera décrite que dans le modèle 3. Nous pourrions envisager comme étapes intermédiaires, dans un ordre *a priori* quelconque, la prise en compte des deux autres phénomènes. En effet, les tests d'auto-cohérence effectués sur le modèle 1 (§ 4.4.6. "Validité de l'hypothèse de sursaturation négligeable") indiquent que, pour des valeurs probables des paramètres, ni l'un ni l'autre de ces phénomènes n'acquiert beaucoup d'importance, avec des sursaturations associées ne dépassant pas quelques pour cent.

Si à partir du modèle 1 nous tenions seulement compte de l'effet Kelvin alors le modèle resterait un modèle d'équilibre (la cinétique étant toujours supposée infiniment rapide). L'équilibre serait simplement déplacé. Cependant, comme l'effet Kelvin dépend du rayon des aérosols, la prise en compte de l'effet Kelvin introduirait un couplage entre la modélisation de la phase gazeuse et la modélisation des aérosols. On pourrait envisager un processus itératif : la distribution d'aérosols du modèle 1 permet de calculer des pressions d'équilibre tenant compte de l'effet Kelvin; des calculs analogues à ceux menant au modèle 1 sont exécutés à partir de ces nouvelles pressions d'équilibre, ce qui donne en particulier une nouvelle distribution d'aérosols; *etc.*

Dans la perspective du modèle 3, il est plus intéressant de considérer un modèle intermédiaire décrivant la cinétique de la condensation, parce qu'il pose les équations différentielles vers lesquelles convergent les équations du modèle 3 lorsque la nucléation devient infiniment rapide. Nous remettons donc au modèle 3 la prise en compte de l'effet Kelvin, et l'estimation associée de l'enthalpie libre surfacique des phases solides.

Les hypothèses fondamentales du modèle 2 sont donc :

- La chimie de toutes les espèces considérées est négligeable dans la région étudiée.
- Le transport des espèces en phase gazeuse s'effectue par diffusion turbulente.
- Le transport des aérosols s'effectue par sédimentation.
- La coagulation et la fragmentation des aérosols sont négligeables.
- Les nucléations ionique en phase gazeuse et homogène sont négligeables.
- La nucléation hétérogène sur les aérosols est instantanée pour toutes les espèces.
- Les effets de mélanges d'espèces sur les pressions de saturation en phase gazeuse sont négligeables.

De plus, le modèle 2 comme le modèle 1 est indépendant du temps, ce qui suppose une certaine stabilité des conditions aux limites (vers 100 km et à la surface) et du coefficient de diffusion turbulente K (*cf.* § 4.1 "Introduction").

Nous ne présentons pas de résolution numérique du modèle 2. Nous écrivons seulement le système d'équations qui le constitue et qui sert de référence pour le modèle 3 : la solution du système d'équations du modèle 3 est censée converger vers une solution du système présenté ici lorsque la nucléation

devient infiniment efficace. Nous illustrons sur un cas particulier la différence attendue entre les profils de fraction molaire et de flux gazeux dans les modèles 1 et 2. Nous savons d'après l'étude d'auto-cohérence du modèle 1 que des sursaturations très faibles doivent être obtenues par le modèle 2. Nous testons ce résultat par une autre méthode : nous appliquons l'équation d'évolution du rayon des aérosols à un profil d'abondance sursaturée du méthane proposé par Courtin *et al.* (1995) et nous cherchons à en déduire une contrainte sur le coefficient de diffusion turbulente.

Les notations utilisées pour le modèle 2 sont les mêmes que celles pour le modèle 1, dont la liste est donnée au début du chapitre 4 "Modèle 1".

5.2. Équations du modèle 2

Dans le modèle 2 comme dans le modèle 1, l'altitude supérieure z_{\max} de la région considérée doit être choisie sous la zone d'activité chimique des espèces prises en compte, et suffisamment basse pour que la production de tholins et leur agrégation puissent être négligées, mais au dessus des régions de condensation des différentes espèces étudiées. Une altitude comprise entre 80 et 100 km semble acceptable du point de vue de la coagulation des tholins (§ 3.3 "Coagulation et fragmentation"), de l'activité chimique (§ 4.4.5 "Comparaison aux fractions molaires dans la basse atmosphère obtenues par Toublanc *et al.* (1995)") et des régions de condensation (§ 4.3.1. "Phase gazeuse" et Frère (1989)).

Pour des valeurs inattendues des paramètres (K , Φ_{tholins} , r_L), qui mèneraient à des sursaturations significatives dans le modèle 2 (en particulier pour le méthane), il pourrait être intéressant de répercuter les résultats sur un modèle de la chimie atmosphérique. (Pour l'étude de l'atmosphère de Neptune aussi, le modèle 1 pourrait ne pas être auto-cohérent et un couplage entre le modèle 2 et un modèle chimique pourrait être utile.) Il s'agirait alors de faire la jointure entre le modèle chimique et le modèle 2, qui s'appliqueraient à des régions différentes de l'atmosphère. En d'autres termes, des itérations des deux modèles assureraient une continuité des fractions molaires et des flux à l'interface (en z_{\max}) entre les deux modèles. Plus précisément, un modèle chimique nous donne pour chaque espèce deux conditions à la limite z_{\max} : x et Φ . Nous ne pouvons adopter qu'une des deux conditions. Ayant ajusté au moins une des deux conditions, nous demanderions un nouveau calcul chimique avec une nouvelle condition à la limite inférieure (le modèle chimique n'admet qu'une seule condition à la limite inférieure), en espérant qu'un tel processus est convergent. Le mieux serait d'utiliser $\Phi_{\chi} = \Phi(z_{\max})$, comme dans le modèle 1, et de proposer $x(z_{\max})$ au modèle chimique. Pour une telle jonction, il serait particulièrement important que l'altitude z_{\max} soit dans une région intermédiaire "neutre" : où il ne se trouverait ni activité chimique significative ni condensation.

Dans un problème de modélisation quelconque, par exemple concernant la photochimie ou la distribution d'aérosols, écrire les équations en régime quelconque (non stationnaire) et laisser évoluer une estimation initiale de la fonction cherchée peut être une méthode pour arriver à une solution stationnaire. Dans notre étude, une telle tactique numérique serait beaucoup plus compliquée que celle qui consiste à résoudre directement les équations stationnaires, parce qu'en régime dépendant du temps nous sommes obligés de considérer une distribution de taille d'aérosols à chaque altitude. En effet, même si nous supposons que les aérosols arrivant en z_{\max} sont identiques, et que la coagulation et la fragmentation en dessous de z_{\max} sont négligeables, la distribution d'aérosols en taille ne reste pas *a priori* un pic de Dirac en régime non stationnaire : une partie des aérosols peut en rattraper une autre qui aurait reçu moins de matière condensée.

Nous écrivons donc maintenant les équations en régime stationnaire. Nous supposons comme dans le modèle 1 que les aérosols arrivant en z_{\max} sont sphériques, compacts, identiques, que la coagulation et la fragmentation en dessous de z_{\max} sont négligeables, et nous excluons les fluctuations en phase gazeuse qui permettraient à une partie des aérosols de grossir aux dépens d'autres aérosols, si bien que nous pouvons considérer que la distribution en taille des aérosols reste réduite à une taille unique à chaque altitude (§ 4.2.2 "Aérosols").

Nous notons G_i le volume de l'espèce i condensé sur un aérosol par unité de temps (c'est une vitesse dans la direction des volumes). Nous ne tenons pas compte du fait qu'une couche condensée d'une

espèce peut être bloquée sous une couche condensée d'une autre espèce. Nous devons distinguer deux cas pour écrire G_i :

Si $\omega_i > 0$ ou $n_i > n_{s,i}$ alors :

$$G_i = \frac{\mu_i}{\rho_{c,i}} \times 4 \pi r D_i (n_i - n_{s,i}) f_{FS,i}$$

(G_i peut être positif ou négatif)

Si $\omega_i = 0$ et $n_i \leq n_{s,i}$ alors :

$$G_i = 0$$

Nous avons à résoudre un système de $(2 \times \text{nombre d'espèces} + 1)$ équations différentielles. Ces équations relient les inconnues n_i , ω_i et \tilde{N} . Elles sont du second ordre en n_i et du premier ordre en ω_i et \tilde{N} :

$$\begin{cases} \frac{d\Phi_{i,gaz}}{dz} = - \frac{\rho_{c,i}}{\mu_i} G_i \tilde{N} \\ \frac{d}{dz}(\Phi_{i,gaz} + \Phi_{i,dense}) = 0 \\ \frac{d}{dz}(\tilde{N} v) = 0 \end{cases} \quad (5.1)$$

Par rapport au système que nous considérons pour le modèle 1, la seule différence est la présence supplémentaire de la première de ces trois équations. (Dans le modèle 1, $\Phi_{i,gaz}$ était déterminé indépendamment dans l'analyse de la phase gazeuse.)

Ainsi :

$$\tilde{N} v = \Phi_{aér} (= \text{constante})$$

$$\Rightarrow \tilde{N}(z) = \frac{\Phi_{aér}}{v[z, \omega_1(z), \omega_2(z), \dots]}$$

(la vitesse dépend de tous les volumes et non seulement du volume total si les masses volumiques $\rho_{c,i}$ des espèces condensées diffèrent). D'où un système de $(2 \times \text{nombre d'espèces})$ équations différentielles reliant les inconnues n_i et ω_i , du second ordre en n_i et d'ordre 0 en ω_i :

$$\begin{cases} \frac{d\Phi_{i,gaz}}{dz} = - \frac{\rho_{c,i}}{\mu_i} G_i \tilde{N} \\ \Phi_{i,gaz} + \frac{\rho_{c,i}}{\mu_i} \omega_i \Phi_{aér} = \Phi_{i,\chi} \end{cases} \quad (5.2)$$

Nous remplaçons ce système par un autre. Pour ce, nous combinons la première équation pour l'espèce i et la dérivée de la seconde équation pour la même espèce. En négligeant la variabilité de $\rho_{c,i}$, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi_{i,gaz}}{dz} &= - \frac{\rho_{c,i}}{\mu_i} \frac{G_i}{v} \Phi_{aér} \\ &= - \frac{\rho_{c,i}}{\mu_i} \Phi_{aér} \frac{d\omega_i}{dz} \end{aligned}$$

Nous avons ainsi troqué notre système du second ordre en n_i et d'ordre 0 en ω_i contre un système du premier ordre en n_i et ω_i :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\omega_i}{dz}(z) = \frac{G_i(z, \omega_j(z), n_i(z))}{v(z, \omega_j(z))} \\ -K N(z) \left(\frac{d}{dz} \frac{n_i}{N} \right)(z) + \frac{\rho_{c,i}}{\mu_i} \omega_i(z) \Phi_{a\acute{e}r} = \Phi_{i,\chi} \end{array} \right. \quad (5.3)$$

Ce système semble préférable pour la résolution numérique. En effet, le système (5.2) devrait être écrit comme un système de trois équations pour chaque espèce (deux du premier ordre et une d'ordre 0) pour être résolu numériquement (cf. Press *et al.*, 1992, § 16.0, page 701). Les équations différentielles du premier ordre ci-dessus sont couplées, avec pour chaque espèce une équation non linéaire et l'autre linéaire.

Remarquons que la première équation de (5.3) pour chaque espèce peut aussi s'obtenir de la façon suivante :

$$\frac{d\omega_i}{dt} = G_i$$

$$\omega_i(z + dz) = \omega_i(z) + G_i dt$$

$$= \omega_i(z) + G_i \frac{dz}{v}$$

Les conditions aux limites sont une valeur de l'abondance n_i ou du flux $\Phi_{i,gaz}$ en $z=0$, et la condition :

$$\omega_i(z_{max}) = 0$$

Il n'y a pas de condition à la limite supérieure pour le flux gazeux parce que cette condition est inscrite dans la deuxième équation de (5.3). En effet, la deuxième équation à l'altitude z_{max} s'écrit, en tenant compte de la condition à la limite sur ω_i :

$$-K N(z_{max}) \left(\frac{d}{dz} \frac{n_i}{N} \right)(z_{max}) = \Phi_{i,\chi}$$

Notons enfin que pour la résolution de ce système, le profil du coefficient de diffusion turbulente K doit comme pour le modèle 1 être continu. (Par contre, il n'est pas nécessaire de le lisser, un point anguleux dans $K(z)$ ne poserait pas de problème.)

5.3. Exemple de déformation du profil de fraction molaire et du profil de flux gazeux lors du passage du modèle 1 au modèle 2

Nous considérons une espèce pour laquelle la condition à la limite inférieure serait une fraction molaire à la surface juste égale à la fraction molaire de saturation au piège froid, et nous illustrons avec ce "cas d'école" la manière dont le profil de fraction molaire et le profil de flux gazeux doivent changer du modèle 1 au modèle 2.

Si $x(z=0) = x_s(z_{pf})$ alors selon le modèle 1 la base de la région de condensation est à l'altitude $z_1 = z_{pf}$ et le flux gazeux entre 0 et z_1 est nul (cf. **figure 5.1**). Des raisonnements très simples (§ A.7 "Exemple de différence qualitative entre le modèle 1 et le modèle 2") nous montrent que dans le modèle 2 la région de condensation est étendue à la fois vers le haut et vers le bas, et que le flux gazeux est strictement supérieur en z_2 à Φ_s , inférieur ou égal en z_1 à Φ_s , et strictement négatif à la surface (**figure 5.1**).

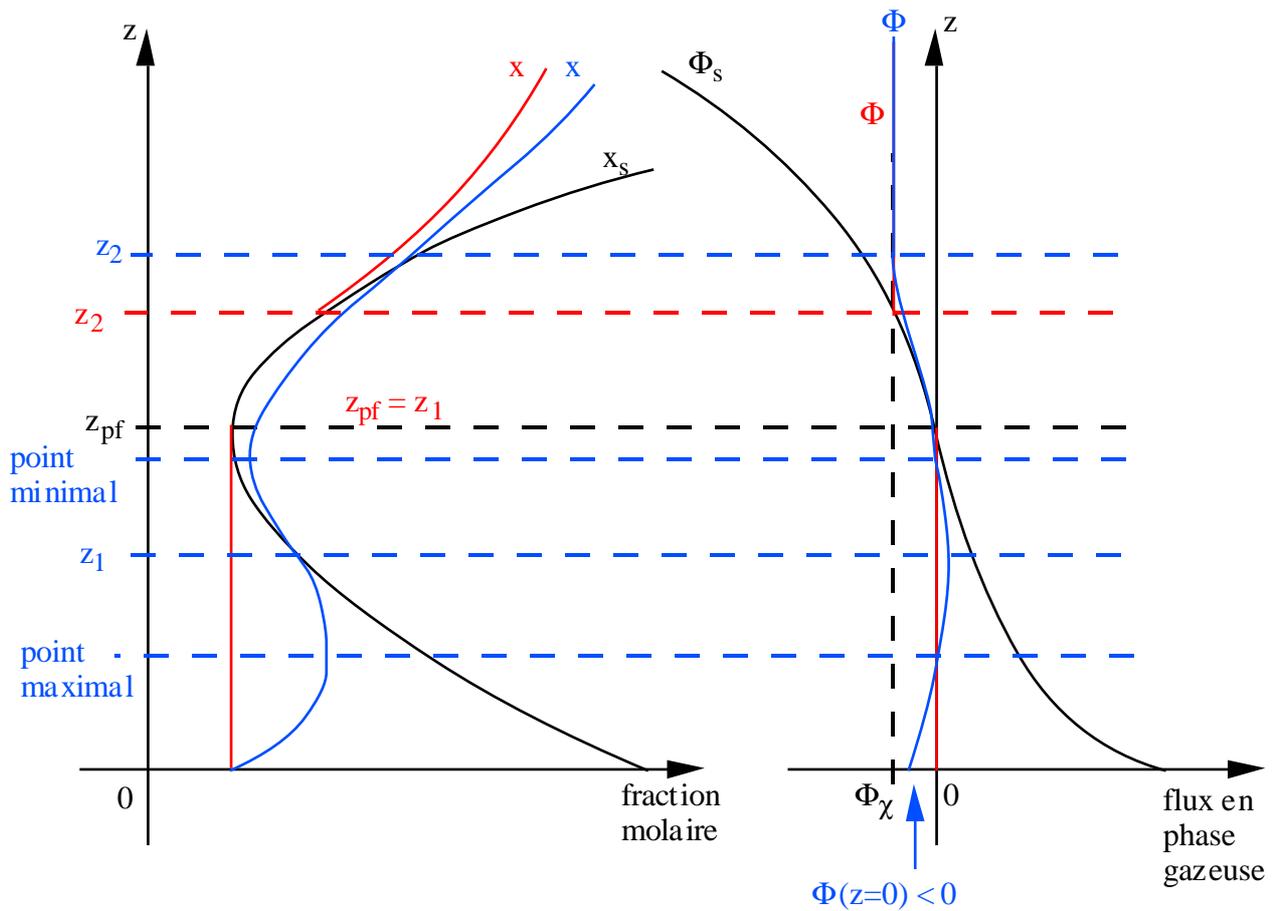


Figure 5.1 : Déformation des profils de fraction molaire et de flux gazeux entre le modèle 1 et le modèle 2. La fraction molaire à la surface $x(z=0)$ est supposée égale à $x_s(z_{pf})$. Les profils de saturation (x_s et Φ_s) sont en noir. Les courbes et altitudes associées au modèle 1 sont en rouge, celles associées au modèle 2 en bleu. Le modèle 1 donnerait une fraction molaire constante et un flux nul entre 0 et z_{pf} . La région de condensation est étendue dans le modèle 2 par le haut et par le bas.

5.4. Ordre de grandeur du rayon des aérosols pour une sursaturation significative du méthane

Il est intéressant de voir à quel ordre de grandeur pour le rayon mène une sursaturation significative du méthane. En confondant les masses volumiques du noyau (l'aérosol avant la condensation du méthane, constitué non seulement de tholins mais des autres espèces ayant déjà condensé) et du méthane en phase dense et en prenant le taux de condensation et la vitesse de chute en régime continu (c'est-à-dire pour un nombre de Knudsen très faible, cf. § A.3.1.2. "Régime continu" et § A.4.2.1. "Régime continu"), en supposant l'effet de turbulence sur la vitesse (cf. § A.4.3 "Écart au régime laminaire") et l'effet de ventilation sur le taux de condensation (cf. § 3.2 "Changements de phase et vitesse de sédimentation") négligeables nous pouvons développer l'équation sur le volume de méthane condensé dans le système (5.3) :

$$4 \pi r^2 \frac{dr}{dz} v = 4 \pi r D (n - n_s) \frac{\mu_{CH_4}}{\rho_{aér}}$$

$$\Rightarrow \frac{dr}{dz} = - \frac{9 \eta}{2 g \rho_{aér} r^3} \frac{\mu_{CH_4}}{\rho_{aér}} D n_s (S - 1) \quad (5.4)$$

A partir de cette équation, nous pouvons estimer si la taille maximale des aérosols peut être de l'ordre de 10 μm :

Si $r \leq 10 \mu\text{m}$ alors :

$$\left| \frac{dr}{dz} \right| \geq \frac{9 \times 5 \cdot 10^{-6}}{2 \times 1,35 \times 10^3 \times (10^{-5})^3} \frac{16 \times 1,67 \cdot 10^{-27}}{10^3} \times 10^{-6} \times 3 \cdot 10^{23} (S - 1)$$

$$\geq 10^{-4} (S - 1)$$

soit $100 \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-1} \times (S - 1)$

Le rayon ne peut rester inférieur à ou de l'ordre de 10 μm si la sursaturation de l'ordre de 100 % se maintient sur une hauteur de l'ordre du mètre ou plus.

La taille maximale des aérosols peut-elle être de l'ordre de 100 μm ?

Si $r \leq 100 \mu\text{m}$ alors :

$$\left| \frac{dr}{dz} \right| \geq 10^{-7} (S - 1)$$

soit $100 \mu\text{m} \cdot \text{km}^{-1} \times (S - 1)$

Le rayon ne peut rester inférieur à ou de l'ordre de 100 μm si la sursaturation de l'ordre de 100 % se maintient sur une dizaine de km. Le calcul suggère, sans pouvoir l'affirmer, que la taille des aérosols a déjà tendance à dépasser l'ordre de grandeur 100 μm en quelques km de chute à travers la zone sursaturée. Il faut remarquer que la formule de Stokes atteint sa limite de validité pour des aérosols de 100 μm de rayon car le nombre de Reynolds n'est plus négligeable (cf. Lorenz, 1993a, figure 2a). La vitesse est surestimée, donc la croissance des aérosols est sous-estimée.

Pour des aérosols dont le rayon est de l'ordre de 1 mm ou plus, la formule de Stokes donne un mauvais ordre de grandeur pour la vitesse (cf. Lorenz, 1993a, figure 2). De plus, l'effet de la ventilation sur le taux de condensation devient peut-être important. Nous ne pouvons donc pas poursuivre l'analyse précédente pour estimer l'ordre de grandeur du rayon final des aérosols.

En conclusion, avec une sursaturation de l'ordre de 100 % sur quelques km, les aérosols doivent atteindre un rayon de l'ordre de 100 μm au moins. Si la sursaturation de l'ordre de 100 % existe sur

une hauteur de l'ordre de la dizaine de km alors les aérosols atteignent un rayon de l'ordre du millimètre au moins.

Considérons le modèle 6 de Courtin *et al.* (1995), qui est le modèle privilégié par ces auteurs pour l'interprétation des spectres d'IRIS. Dans ce modèle, les limites de la région de sursaturation du méthane sont : $z_1 \approx 5$ km, $z_2 \approx 45$ km. $S(z=0) = 0,6$; $x(z \in]0,14 \text{ km}]) = x(0)$; $S(z \in [14 \text{ km},30 \text{ km}]) = 2$; $x(z > 30 \text{ km}) = x(30 \text{ km})$. Supposons que la nucléation du méthane soit instantanée et que seuls les changements de phase du méthane aient une influence significative sur le rayon d'un aérosol lorsque la condensation du méthane sur cet aérosol a commencé. Calculons le profil $r(z)$ associé au profil x_{CH_4} (sans hypothèse sur le transport de méthane gazeux à travers la basse atmosphère), à partir de l'équation (5.4) :

$$-4 r(z)^3 \frac{dr}{dz}(z) = 18 \frac{\mu_{\text{CH}_4}}{\rho_{\text{aér}}} D(z) N(z) [x(z) - x_s(z)] \frac{\eta(z)}{\rho_{\text{aér}} g(z)}$$

$$\Rightarrow r(z) = \left[r(z_2)^4 + 18 \frac{\mu_{\text{CH}_4}}{\rho_{\text{aér}}^2} \int_z^{z_2} D(z') N(z') (x(z') - x_s(z')) \frac{\eta(z')}{g(z')} dz' \right]^{1/4}$$

Dans cette expression, le terme $r(z_2)^4$ s'avère négligeable dès que : $z_2 - z \gg 1$ km, si $r(z_2)$ est inférieur à ou de l'ordre de 10 μm . Ainsi, indépendamment du rayon des aérosols avant la condensation du méthane, ce calcul mène à des valeurs de rayons de l'ordre de 1 mm (*cf.* **figure 5.2**). Pour le calcul de la vitesse à partir de ces rayons, la formule de Stokes doit être utilisée puisque c'est cette formule qui a déjà été utilisée dans l'approximation analytique. Les vitesses obtenues sont grossièrement surestimées (*cf.* Lorenz (1993a)), atteignant 25 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Des vitesses plus faibles permettraient des rayons plus grands. La ventilation irait aussi dans le sens d'une augmentation du rayon. Donc le profil de la **figure 5.2** ne donne qu'une minoration du profil de rayon. Donc si la nucléation du méthane n'est pas inhibée alors le profil d'abondance du méthane dans le modèle 6 de Courtin *et al.* (1995) implique que le rayon des aérosols passe à des valeurs supérieures à 200 μm presque immédiatement au sommet de la région de condensation.

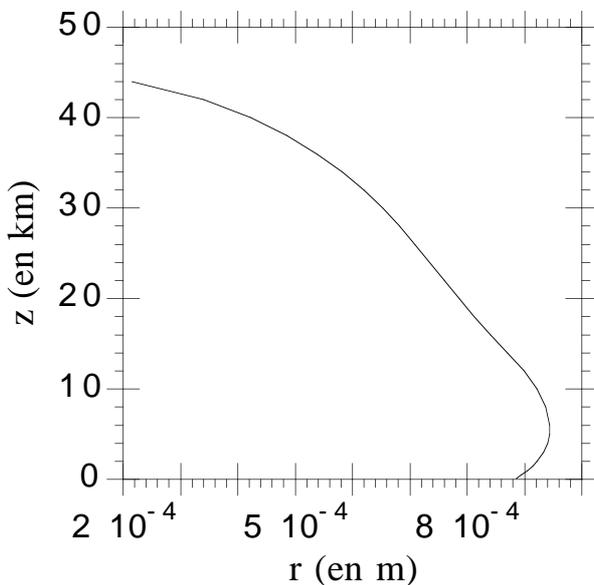


Figure 5.2 : Rayon des aérosols calculé avec la formule de Stokes pour la vitesse, à partir du profil de fraction molaire de méthane du modèle 6 de Courtin *et al.* (1995).

Est-ce possible du point de vue du flux en phase gazeuse? Si le volume d'aérosols de 1 mm de rayon est essentiellement occupé par le méthane, si tous les aérosols ont reçu cette quantité de méthane et si :

$$\Phi_{\text{aér}} \approx - 10^3 \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

(cf. § 4.3.2 "Aérosols") alors :

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{CH}_4, \text{dense}} &\approx \frac{\rho_{\text{c,CH}_4}}{\mu_{\text{CH}_4}} \times \frac{4}{3} \pi r^3 \Phi_{\text{aér}} \\ &\approx - 7.10^{22} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

A l'altitude où le rayon des aérosols vaut 1 mm, le flux gazeux de méthane doit donc être :

$$\Phi_{\text{CH}_4, \text{gaz}} \approx 7.10^{22} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

(le flux descendant de méthane condensé augmenté du flux de destruction chimique du méthane dans la haute atmosphère, ce deuxième terme est ici négligeable). Une valeur aussi grande du flux gazeux est-elle compatible avec la valeur maximale de la variation de fraction molaire et la valeur maximale de K ? En notant z_1 l'altitude où les aérosols sortent de la zone de condensation (et où leur rayon est maximal) :

$$\left| \frac{dx}{dz} \right| (z_1) \leq \left| \frac{dx_s}{dz} \right| (z_1) \lesssim 10^{-5} \text{ m}^{-1}$$

Par ailleurs : $N \leq 1,15 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$, d'où :

$$K(z_1) \geq \frac{\frac{\rho_{\text{c,CH}_4}}{\mu_{\text{CH}_4}} \times \frac{4}{3} \pi r(z_1)^3 [- \Phi_{\text{aér}}(z_1)]}{N(z_1) \left| \frac{dx_s}{dz} \right| (z_1)}$$

$$K(z_1) \geq \frac{7.10^{22}}{1,15 \cdot 10^{26} \times 10^{-5}} \approx 60 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Ainsi, des aérosols de rayon 1 mm impliquent une valeur de K bien supérieure à la limite donnée par Flasar *et al.* (1981) si le flux d'aérosols sur lesquels le méthane condense est de l'ordre de $10^3 \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (tous les aérosols provenant de la haute atmosphère ont servi de noyaux de condensation au méthane et le flux d'aérosols est peu affecté par la coagulation dans la basse atmosphère). Nous retrouvons ici par un chemin différent la conclusion du § 4.4.6 "Validité de l'hypothèse de sursaturation négligeable" sur l'impossibilité d'obtenir une sursaturation significative du méthane dans les modèles 1 et 2 avec les valeurs couramment admises des paramètres utilisés.

**-CHAPITRE 6-
PRISE EN COMPTE D'UNE
NUCLÉATION NON INSTANTANÉE
DANS UN MODÈLE DE LA BASSE
ATMOSPHÈRE**

Notations :

D	coefficient de diffusion brownienne de l'espèce considérée en phase gazeuse
f	nombre d'aérosols de volume ω ($\omega > \omega_L$, il s'agit d'aérosols portant de la matière condensée) par unité de volume d'atmosphère et par unité d'intervalle de volume d'aérosol (dimension : longueur ⁻⁶)
C	fonction de Cunningham <i>Cf. § A.4.2.3 "Expression générale incluant le régime de transition".</i>
f _{FS}	fonction de Fuchs et Sutugin <i>Cf. § A.3.1.3 "Cas général".</i>
F _L	nombre de noyaux (aérosols "libres", ne portant pas de matière condensée de l'espèce considérée) par unité de volume d'atmosphère
g	accélération de la pesanteur
G	volume de l'espèce considérée condensant sur un aérosol par unité de temps
h _p	constante de Planck
i	nombre de molécules condensées sur un aérosol
J	taux de nucléation hétérogène de l'espèce considérée, par aérosol (dimension : temps ⁻¹)
K	coefficient de diffusion turbulente
k _B	constante de Boltzmann
m	= cosθ
N	densité totale de la phase gazeuse
\tilde{N}	nombre d'aérosols par unité de volume d'atmosphère
n	densité en phase gazeuse de l'espèce considérée
n*	densité en phase gazeuse de l'espèce considérée à l'équilibre avec une surface sphérique de matière condensée (en tenant compte de l'effet Kelvin) (équation (6.2.2))
n _s	= $\frac{p_s}{k_B T}$
p _s	pression en phase gazeuse de l'espèce considérée à l'équilibre avec une surface plane de matière condensée
r	rayon d'un aérosol
r*	rayon de courbure d'équilibre de la phase condensée de l'espèce considérée correspondant à une valeur donnée de (T, S) (équation (6.2.3))
r _L	rayon d'un noyau (aérosol "libre", ne portant pas de matière condensée de l'espèce considérée)
S	rapport de saturation de l'espèce considérée $S = \frac{n}{n_s}$
t	temps
T	température
v	vitesse de sédimentation des aérosols (négative) v est une fonction connue de l'altitude et du rayon.
z	altitude
z _{max}	sommet de la région de modélisation Il ne semble pas utile de changer de valeur de z _{max} selon l'espèce considérée, une valeur comprise entre 80 km et 100 km peut être utilisée de façon générale.
η	viscosité dynamique de l'air
θ	angle de contact sur un noyau de la phase condensée de l'espèce considérée
μ	masse d'une molécule de l'espèce considérée
ρ _c	masse volumique de l'espèce considérée en phase condensée
ρ _L	masse volumique d'un noyau (aérosol "libre", ne portant pas de matière condensée de l'espèce considérée)
σ	enthalpie libre surfacique de la phase condensée de l'espèce considérée
Φ _{aér}	densité de flux d'aérosols

- Φ_{gaz} densité de flux de molécules de l'espèce considérée en phase gazeuse
- ω volume total d'un aérosol
- ω_{inj} volume d'injection
 Dans le modèle 3, c'est le volume des aérosols qui ont juste dépassé le stade de la nucléation et qui sont comptés dans la distribution f
- ω_L volume d'un noyau (aérosol "libre", ne portant pas de matière condensée de l'espèce considérée)

6.1. Introduction

Un de nos objectifs est d'étudier la possibilité d'une évolution périodique de l'atmosphère liée à des difficultés de nucléation. C'est-à-dire que nous envisageons le scénario constitué des étapes suivantes (sur une idée de Romani *et al.* (1993)) :

- nucléation
- croissance rapide des cristaux
- la phase gazeuse se vide
- arrêt de la nucléation
- sédimentation des aérosols
- croissance du rapport de saturation
- nucléation

Et ainsi de suite.

Nous voulons donc construire un modèle dépendant du temps. Dans un premier temps au moins, il s'agit de simplifier le problème au maximum et de ne garder que les phénomènes physiques intrinsèques à la question : phénomènes dont la présence est nécessaire pour que la question de la variabilité temporelle puisse se poser. En particulier, nous ne prenons pas en compte la coagulation et la diffusion des aérosols.

Nous sommes obligés de permettre une distribution de tailles à chaque altitude, même si le flux incident d'aérosols est unimodal, puisque des aérosols ayant reçu de la matière condensée peuvent en rattraper d'autres qui n'en ont pas reçu.

En l'absence de coagulation, chaque particule conserve son identité. Pour déterminer l'évolution d'une particule à partir d'une certaine date t , il faut connaître à t : l'altitude z à laquelle elle se trouve, son volume ω (en négligeant les problèmes de forme d'aérosols) et l'état de sa surface (une particule peut avoir reçu ou non telle ou telle couche de matière condensée en dernier). L'état de la surface d'un aérosol est une variable discrète si nous considérons toujours que la couche superficielle est composée d'une espèce pure ou presque pure : des tholins (la particule n'a pas encore reçu de matière condensée ou a tout évaporé) ou une des espèces potentiellement condensables (HCN, C_2H_6 , ...). L'état de la surface d'un aérosol est une variable continue si nous reconnaissons que la couche superficielle peut être formée d'un mélange de composition variable. Ainsi, même sans envisager de nucléation hétérogène hétéro - moléculaire (nucléation d'un mélange) et de mélange, il faudrait considérer une suite de fonctions de distributions d'aérosols : $f_j(z, t, \omega)$, où l'indice j serait relatif à la nature de la surface ($f_j d\omega$ serait le nombre d'aérosols de volume compris entre ω et $\omega+d\omega$ et dont la surface est constituée de l'espèce j , par unité de volume d'atmosphère). Dans un premier temps, dans le souci de simplifier au maximum, nous imaginons qu'une seule espèce est candidate à la condensation et que les aérosols entrant dans la zone de modélisation en z_{max} sont identiques, compacts, sphériques.

Nous pouvons alors nous limiter à une seule fonction de distribution : $f = f(z, t, \omega)$, le volume ω indiquant à lui tout seul s'il y a eu condensation ou non et par conséquent l'état de la surface. Cette étude doit au moins permettre de décrire les comportements dynamiques de l'atmosphère qui peuvent être associés à une nucléation difficile. Par ailleurs, si la nucléation de différentes espèces est difficile, l'ordre dans lequel ces espèces condensent devient inconnu. La nucléation de chaque espèce peut être envisagée sur des aérosols dont les surfaces sont différentes (ce qui demande d'estimer autant d'angles de contact qu'il y a de couples d'espèces considérées). Il semble utile de tenter de sérier les

problèmes en étudiant d'abord la nucléation d'une seule espèce et en considérant l'angle de contact de cette espèce et le volume des noyaux sur lesquels elle condense comme des paramètres.

Dans le modèle, nous considérons que les fonctions $T(z)$, $P(z)$, $N(z)$ sont données, fixées. Nous utilisons les profils donnés par Lellouch *et al.* (1989) et Lellouch (1990), nous ne ré-analisons pas le profil de réfractivité à partir d'un nouveau profil de fraction molaire du méthane. En réalité, une évolution dans le temps des abondances des espèces condensables et de la distribution d'aérosols, à cause de difficultés de nucléation, peut entraîner une évolution des profils de T , P et N . L'évolution de P et N peut être simplement due à la variation de la masse de l'atmosphère dans le cas d'une variation de l'abondance du méthane. Les variations de la distribution d'aérosols et des abondances en phase gazeuse des espèces condensables peuvent aussi modifier le transfert de rayonnement dans l'atmosphère, donc le profil de température. Enfin, le profil de température peut évoluer en réponse à une évolution des échanges de chaleur latente dans l'atmosphère. Dans un modèle non stationnaire tel que celui que nous présentons, nous ne pouvons chercher l'auto-cohérence entre le profil de fraction molaire du méthane et les profils de T , P et N , variables dans le temps, à partir du profil de réfractivité mesuré à une date particulière. Nous ne pouvons qu'adopter des profils de T , P et N moyens supposés peu sensibles aux variations d'abondances et aux variations de la distribution d'aérosols. Le choix des profils de T , P et N moyens est assez arbitraire. L'utilisation du profil de réfractivité mesuré par Voyager 1 demande une hypothèse sur le contenu de l'atmosphère en méthane à l'époque de la rencontre. Nous pouvons enfin remarquer que la sensibilité des profils de T , P et N au contenu en méthane ne se voit pas forcément dans les études analysant le profil de réfractivité. Dans ces études, le profil de réfractivité est fixé. Dans notre problème d'évolution, la variation du contenu en méthane peut modifier $T(z)$, $P(z)$, $N(z)$ et la réfractivité.

Les hypothèses fondamentales du modèle 3 sont :

- La chimie de l'espèce considérée est négligeable dans la région étudiée.
- Le transport vertical de l'espèce en phase gazeuse s'effectue par diffusion turbulente.
- Le transport des aérosols s'effectue par sédimentation.
- La coagulation et la fragmentation des aérosols sont négligeables.
- Les nucléations ionique en phase gazeuse et homogène sont négligeables.
- L'espèce considérée est la seule qui subit des changements de phase dans la région étudiée.
- La théorie classique de la nucléation hétérogène, et plus précisément le modèle de la calotte sphérique, sont adéquats. Ceci suppose en particulier que le noyau et la phase condensée de l'espèce considérée forment deux phases distinctes : soit toutes les deux solides, soit une phase liquide et une phase solide non soluble dans la phase liquide, soit deux phases liquides non miscibles.

Dans ce modèle comme dans les modèles 1 et 2, nous utilisons une information sur la phase gazeuse de l'espèce considérée au dessus de la région de condensation et une au voisinage de la surface. Néanmoins, dans le modèle 3, si nous prenons (pour une espèce comme l'acétylène par exemple) comme condition à la surface un flux en phase gazeuse nul et comme condition à la limite supérieure le flux de production chimique, alors rien n'empêche, en cas de nucléation inefficace, une accumulation irréaliste de l'espèce jusqu'à une abondance bien trop élevée. Dans la suite, nous développons le modèle avec comme condition à la limite inférieure une abondance fixée à la surface.

La théorie classique de la nucléation hétérogène donne un taux de nucléation (*cf.* Guez *et al.* (1997, § 4) dans le chapitre 2). L'utilisation de ce résultat dans un modèle des changements de phase et de la distribution d'aérosols n'est pas évidente. Dans le § 6.2 "Absence de suivi des aérosols en deçà du volume d'injection", à partir de la signification du taux de nucléation et à partir d'une hypothèse constitutive de la théorie classique, l'hypothèse de quasi-stationnarité, nous cherchons comment la description de la nucléation devrait être incluse dans le modèle. Nous sommes amenés à définir un "volume d'injection", qui est le volume d'un aérosol juste après la nucléation. Dans la logique de la théorie classique, le modèle n'est pas censé pouvoir décrire les aérosols en deçà du volume d'injection. Nous donnons un aperçu des difficultés auxquelles cette approche mène. Nous adoptons finalement pour le modèle 3 un compromis et nous décrivons ce modèle dans le § 6.3 "Modèle 3 (semi-suivi des aérosols en deçà du volume d'injection)". Dans le § 6.4 "Modèles limites du modèle 3", nous montrons que le modèle 3 tend vers le modèle 2 pour une nucléation infiniment efficace. Enfin, nous illustrons le scénario d'évolution périodique de l'atmosphère évoqué plus haut par un modèle qualitatif présenté dans le § 6.5 "Évolution périodique de l'atmosphère : modèle simplifié".

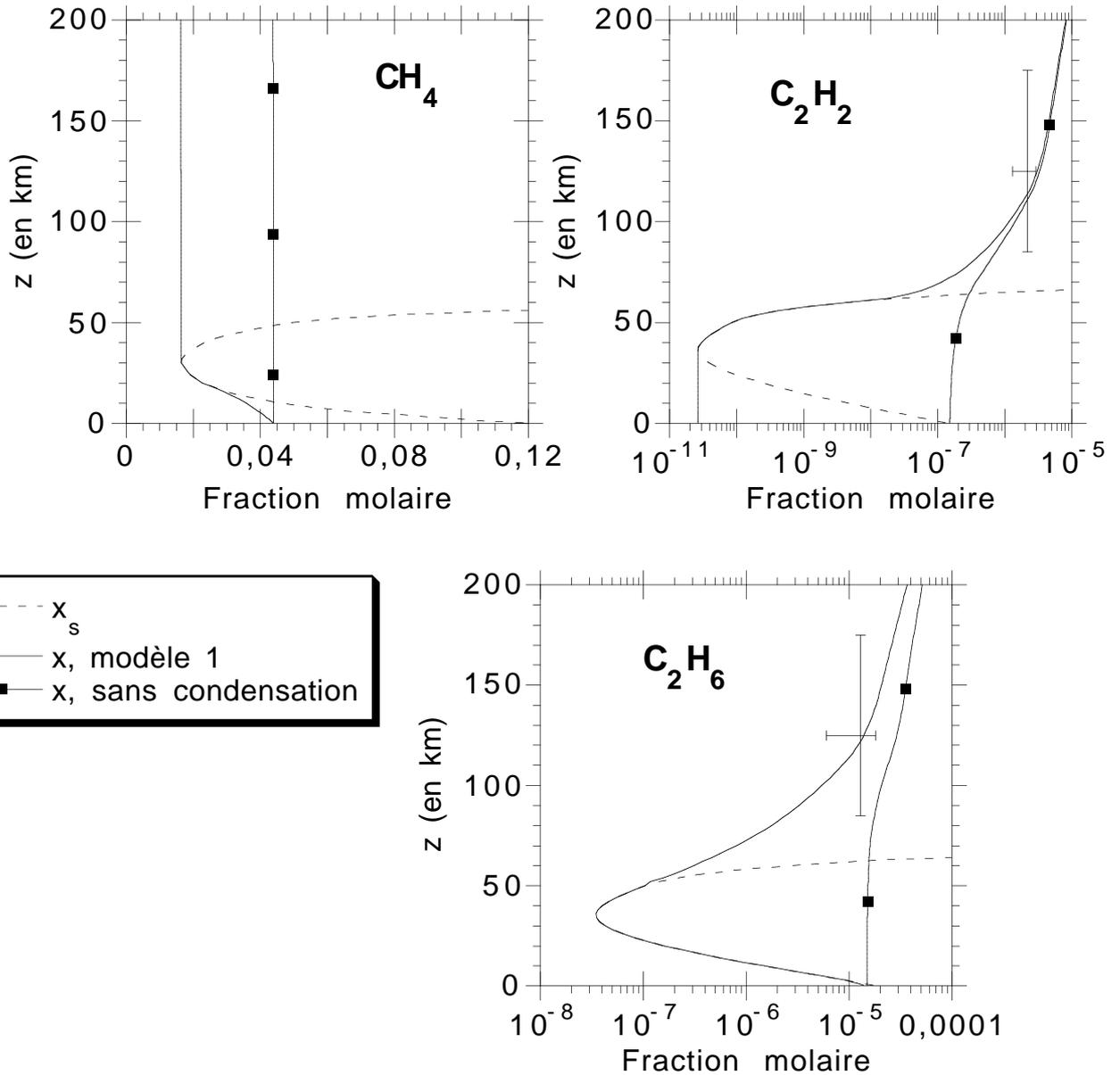


Figure 6.1.1 : Encadrement du profil du modèle 3 pour le méthane, l'éthane et l'acétylène. Pour chacune des 3 espèces, la figure montre le profil de fraction molaire à saturation (x_s), le profil de fraction molaire (x) donné par le modèle 1, correspondant à une nucléation instantanée et une sursaturation négligeable, et le profil à flux constant égal au flux net de production ou destruction chimique (cas de l'absence de condensation). Pour C₂H₂ et C₂H₆, les croix correspondent aux observations d'IRIS (Cousténis *et al.*, 1989). Les conditions à la surface suivantes sont utilisées : pour CH₄ : $x(z=0) = 4,4 \%$; pour C₂H₆ : $x(z=0) = 1,8 \cdot 10^{-5}$ (cf. § 4.3.1.4 "Éthane") ; pour C₂H₂, flux gazeux nul pour le modèle 1, $x(z=0) = x_s(0)$ si C₂H₂ ne condense pas dans l'atmosphère (il se dépose alors à la surface). Pour chaque espèce, le profil de x du modèle 1 et le profil sans condensation sont des cas extrêmes et doivent encadrer le profil donné par le modèle 3.

6.2. Absence de suivi des aérosols en deçà du volume d'injection

Dans le cadre de la théorie classique de la nucléation, nous considérons un modèle dans lequel les embryons de matière condensée sont supposés apparaître sous forme de calottes sphériques reposant sur des noyaux préexistants. Il existe des calottes sphériques de toutes tailles. En caractérisant la taille d'un embryon par le nombre de molécules qu'il contient, on définit une fonction de distribution en taille des embryons (nous rappelons ces raisonnements classiques dans Guez *et al.* (1997, § 4 et figure 2)). Une des tailles a une importance particulière, c'est la taille d'équilibre instable associée à l'effet Kelvin. Notons i^* le nombre de molécules correspondant. En outre, un domaine de tailles est supposé avoir une propriété particulière, c'est le domaine s'étendant des tailles les plus petites jusqu'à un nombre de molécules i "sensiblement" supérieur à i^* . La distribution de tailles d'embryons dans ce domaine est supposée quasi - stationnaire.

La théorie classique est mise en place et l'hypothèse de quasi - stationnarité est nécessaire parce qu'on ne peut avoir l'ambition de suivre les populations d'embryons de chaque taille depuis les embryons contenant quelques molécules jusqu'aux embryons macroscopiques. La théorie classique s'arrange pour donner un nombre d'embryons qui parviennent à une taille stable macroscopique, sans déterminer la distribution d'embryons dans le domaine microscopique. La première approche qui nous vient à l'esprit pour notre étude est de reprendre cette idée selon laquelle le domaine microscopique de tailles d'embryons est inaccessible à la modélisation, et finalement peu important.

Dans cette approche, nous limitons, un peu arbitrairement, le domaine microscopique où la distribution est censée être quasi - stationnaire à la taille :

$$i_{inj} = 2i^*$$

Le volume d'un aérosol portant le nombre de molécules i_{inj} est :

$$\omega_{inj} = \omega_L + i_{inj} \frac{\mu}{\rho_c}$$

(i^* , donc aussi i_{inj} et ω_{inj} , dépendent de l'altitude z et du temps t par l'intermédiaire du rapport de saturation S et de la température T .) Nous nous désintéressons donc des embryons de taille $i < i_{inj}$, en assimilant les aérosols qui ont un volume $\omega < \omega_{inj}$ à des noyaux, de volume ω_L . Ainsi, la distribution en volume des aérosols, notons-la f ($f d\omega$: nombre d'aérosols de volume entre ω et $\omega+d\omega$ par unité de volume d'atmosphère), se compose de deux parties (**figure 6.2.1**) : un pic de Dirac en ω_L , qui représente l'ensemble des aérosols compris entre ω_L et ω_{inj} , et une partie plus régulière, au-delà de ω_{inj} . Notons \tilde{N}_{inf} le poids du pic de Dirac dans cette distribution, représentant le nombre d'aérosols de volume entre ω_L et ω_{inj} :

$$\tilde{N}_{inf}(z,t) = \int_0^{\omega_{inj}(z,t)} f(z,t,\omega) d\omega$$

Le taux de nucléation J donne alors le taux de disparition d'aérosols "disponibles" pour la nucléation, c'est-à-dire de taille $\omega < \omega_{inj}$: c'est " $J \tilde{N}_{inf}$ ", aussi égal au taux d'apparition d'aérosols de taille ω_{inj} .

Nous faisons une approximation supplémentaire qui simplifie beaucoup le problème : l'assimilation des aérosols à des sphères. Nous ne cherchons donc pas comment grossit un embryon en tenant compte de la géométrie de la calotte sphérique (**figure 6.2.2**), de la surface de matière condensée exposée au gaz et de la diffusion à la surface du noyau. Nous faisons comme si le noyau était uniformément recouvert de matière condensée, avec une symétrie sphérique (nous reparlerons de ce point dans le § 6.3 "Modèle 3 (semi - suivi des aérosols en deçà du volume d'injection)").

Dans la mesure où un aérosol de volume $\omega > \omega_{inj}$ est censé porter une quantité de matière condensée stable, ayant dépassé le stade de la nucléation, il est nécessaire pour la cohérence du modèle que cet

aérosol qui vient d'être le siège d'un processus de nucléation continue à recevoir de la matière condensée. En d'autres termes, si $\omega > \omega_{inj}$ alors :

$$i > i_{inj} = 2 i^*$$

Donc $i > i^*$, et par définition de i^* , la thermodynamique indique une croissance des embryons contenant plus de i^* molécules. Dans le modèle, l'évolution en volume des aérosols ne peut qu'être déterminée à partir de leur rayon par :

$$G = \frac{\mu}{\rho_c} \times 4 \pi r D (n - n^*) f_{FS} \quad (6.2.1)$$

(cf. § A.3.1.3 "Cas général") où la densité d'équilibre n^* s'écrit :

$$n^* = n_s \exp\left(2 \frac{\sigma}{k_B T} \frac{\mu}{\rho_c} \frac{1}{r}\right) \quad (6.2.2)$$

(cf. § A.8.3 "Embryon critique"). Vérifions donc que pour $\omega > \omega_{inj}$ l'expression (6.2.1) donne bien une valeur de G strictement positive. Le signe de G est celui de $(n - n^*)$. Le rayon d'équilibre instable d'un embryon de matière condensée en forme de calotte sphérique est (§ A.8.3 "Embryon critique") :

$$r^* = \frac{2}{\ln S} \frac{\sigma}{k_B T} \frac{\mu}{\rho_c} \quad (6.2.3)$$

Ce rayon r^* est aussi le rayon minimal de l'aérosol (noyau plus matière condensée) à symétrie sphérique tel que $n > n^*$. Le rayon r de l'aérosol à symétrie sphérique contenant i molécules de matière condensée est strictement supérieur au rayon $r_{embryon}$ d'une calotte sphérique de matière condensée contenant i molécules (**figure 6.2.2**). Or, si ω est supérieur à ω_{inj} alors : $i > i^*$. D'où par définition de i^* :

$$r_{embryon} > r^*$$

D'où, puisque $r > r_{embryon}$:

$$r > r^*$$

$$\text{Ou encore : } \omega > \frac{4}{3} \pi r^{*3}$$

(en particulier : $\omega_{inj} > \frac{4}{3} \pi r^{*3}$). Ainsi, par construction, si $\omega \geq \omega_{inj}$ alors $G > 0$.

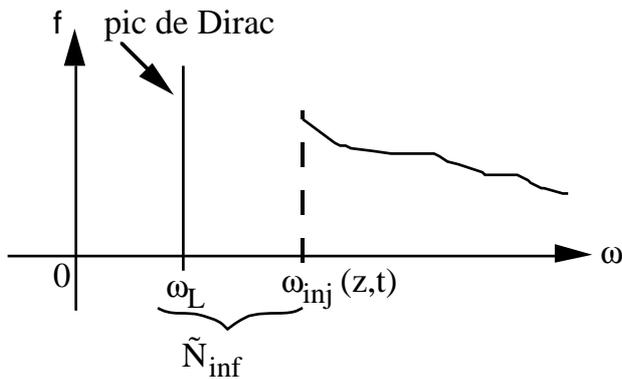


Figure 6.2.1 : Représentation schématique de la distribution d'aérosols f en fonction du volume ω . f se compose de deux parties : une distribution au-delà du volume ω_{inj} et un pic de Dirac en ω_L . Si $n \leq n_s$ alors f est seulement un pic de Dirac en ω_L (f est nul ailleurs). \tilde{N}_{inf} est le nombre d'aérosols dont le volume est compris entre ω_L et ω_{inj} , par unité de volume d'atmosphère.

Remarquons qu'en écrivant l'équation (6.2.1) nous avons implicitement supposé ρ_c constant. En effet, si nous tenions compte de la variation de ρ_c avec T , c'est-à-dire avec z , alors il faudrait ajouter un terme dans l'expression du grossissement :

6.2. Absence de suivi des aérosols en deçà du volume d'injection

$$G = \frac{\mu}{\rho_c} \times 4\pi r D(n - n^*) f_{FS} + \left(\frac{d\mu}{dz \rho_c} \right) v \frac{\rho_c}{\mu} (\omega - \omega_L)$$

puisque un aérosol situé en z à t , de taille $\omega > \omega_{inj}(z,t)$, de vitesse $v(z,\omega)$, se retrouve à $(t+dt)$ en $(z+vdt)$ avec le volume :

$$\omega + d\omega = \omega + \left(\frac{d\mu}{dz \rho_c} \right) dz \frac{\rho_c}{\mu} (\omega - \omega_L) + G_{condensation}$$

($dz = vdt$)

La présence de ce terme supplémentaire dans G implique que G peut être négatif, même si $\omega > \omega_{inj}$, donc induit des complications qui n'en valent pas la peine, vu que la variation de ρ_c ne doit pas être grande. De plus, pour la plupart des espèces qui nous intéressent, nous n'avons pas de données pour la masse volumique du solide.

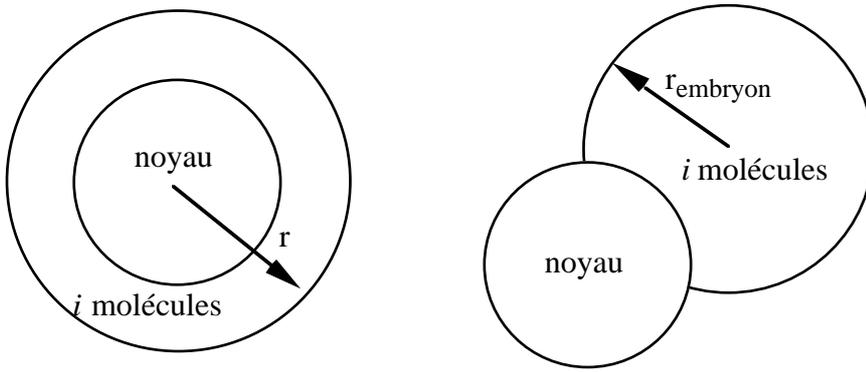


Figure 6.2.2 : Comparaison des rayons de courbure de la phase condensée en symétrie sphérique autour du noyau et en calotte sphérique sur le noyau. Le rayon de courbure est r en symétrie sphérique, $r_{embryon}$ pour la calotte sphérique. Pour un même nombre i de molécules, $r > r_{embryon}$.

S'il ne peut y avoir que condensation sur les aérosols de volume $\omega > \omega_{inj}$ et si nous nous désintéressons des aérosols de volume ω inférieur à ω_{inj} , assimilés à des aérosols de volume ω_L , comment se produit l'évaporation? Elle doit être associée au déplacement de la frontière ω_{inj} . Il y a logiquement évaporation lorsque ω_{inj} augmente. En effet, les aérosols dont le volume ω est dépassé par ω_{inj} sont brusquement assimilés à des aérosols de volume ω_L , donc ils sont déshabillés de leur matière condensée, transformée en gaz. En particulier, si S redevient inférieur à 1 après avoir été strictement supérieur à 1, il faudrait supposer que cela s'est fait de façon suffisamment lente, de sorte que l'évaporation se soit faite quand S était encore strictement supérieur à 1. A partir du moment où S est inférieur à 1, tous les aérosols ont la taille ω_L .

Il faudrait définir le flux d'aérosols dans la direction des volumes (de dimension : longueur⁻³.temps⁻¹) :

$$I(z,t,\omega) = f(z,t,\omega) G(z,t,\omega) 1_{[\omega_{inj}(z,t), +\infty[}(\omega) + J(z,t) \tilde{N}_{inf}(z,t) 1_{] \omega_L, \omega_{inj}(z,t)[}(\omega)$$

où $1_{[\omega_{inj}(z,t), +\infty[}(\omega)$ désigne la fonction de ω égale à 1 si ω est dans l'intervalle $[\omega_{inj}(z,t), +\infty[$, nulle sinon. L'équation d'évolution de la distribution f serait :

$$\partial_t f + \partial_z(fv) + \partial_\omega I = \underbrace{\delta(\omega - \omega_L) f(\omega_{inj}^+) \partial_t \omega_{inj}}_{\text{apparition en } \omega_L \text{ associée à une augmentation de } \omega_{inj}} - \underbrace{\delta(\omega - \omega_{inj}) f(\omega_{inj}^+) \partial_t \omega_{inj}}_{\text{disparition en } \omega_{inj} \text{ associée à une augmentation de } \omega_{inj}}$$

6.2. Absence de suivi des aérosols en deçà du volume d'injection

(la notation $f(\omega_{inj}^+)$ désignant la limite de f à droite de ω_{inj})

Intéressons-nous maintenant à la densité de gaz. Pour une valeur donnée de (S,T) , nous connaissons la quantité de gaz consommée (c'est-à-dire condensée) pour alimenter le flux de nucléation quasi-stationnaire. Cette quantité est :

$$\frac{\rho_c}{\mu} \int_0^{\omega_{inj}} I d\omega = \frac{\rho_c}{\mu} J \tilde{N}_{inf} (\omega_{inj} - \omega_L)$$

Considérons à nouveau à la distribution d'embryons de matière condensée reposant sur les noyaux en fonction du nombre de molécules contenu dans ces embryons. L'équation ci-dessus peut s'interpréter en disant que la nucléation consomme un nombre " $J \tilde{N}_{inf}$ " de molécules par unité de volume d'atmosphère et par unité de temps pour chaque interface $(i, i + 1)$ sur l'axe du nombre de molécules. Mais si nous considérons ce terme de nucléation et le terme associé à la condensation sur les aérosols de volume $\omega > \omega_{inj}$ comme puits dans l'équation d'évolution de n , nous aurions des termes puits toujours strictement positifs pour $S > 1$, nuls pour $S \leq 1$. Il manquerait l'évaporation. Nous négligerions ainsi la quantité de matière condensée installée pendant la période transitoire et les variations de cette quantité pendant les variations de S . Nous devons donc négliger la quantité de matière condensée sur les aérosols de taille entre ω_L et ω_{inj} , y compris l'alimentation de la nucléation, comme si les molécules appartenaient à la phase gaz. Par contre, les embryons qui passent la limite $(\omega_{inj} - \omega_L)$ et qui un instant plus tôt étaient considérés comme appartenant encore à la phase gazeuse, n'y appartiennent plus. De plus, il doit y avoir un terme dans l'équation d'évolution de n qui rend compte du déplacement de ω_{inj} :

$$\partial_t n + \partial_z \left(-K N \partial_z \frac{n}{N} \right) = - \frac{\rho_c}{\mu} \int_0^{+\infty} f G d\omega - \frac{\rho_c}{\mu} J \tilde{N}_{inf} (\omega_{inj} - \omega_L) + \frac{\rho_c}{\mu} (\omega_{inj} - \omega_L) f(\omega_{inj}^+) \partial_t \omega_{inj}$$

Donc au total il apparaît un terme (le second terme dans le membre de droite) qui correspondrait à l'alimentation du courant de nucléation sur l'intervalle $]\omega_L, \omega_{inj}[$. Seulement ce terme reçoit ici une interprétation différente : les molécules de l'espèce condensante, au lieu d'être perdues pour le gaz à chaque interface $(i, i+1)$, sont toutes perdues à l'interface i_{inj} .

Le modèle décrit reste douteux. Par exemple : n'y aurait-il pas un terme supplémentaire en $\partial_z \omega_{inj}$ dans les équations d'évolution? Pour avancer dans ce modèle, il faudrait réfléchir à un problème plus simple : sans dépendance en altitude, avec une fonction $\omega_{inj}(t)$ donnée, finie (en réalité, d'après sa définition, ω_{inj} devient infini quand le rapport de saturation devient inférieur à 1) et une fonction $J(t)$ donnée aussi. Le domaine de définition de f serait :

$$\mathcal{D}_f = \{(\omega, t) \in \mathbb{R}^{+2} / \omega > \omega_{inj}(z, t)\}$$

Et nous aurions l'équation : $\partial_t f = - \partial_\omega (fG)$

Il resterait le problème de la condition à la frontière ω_{inj} . Si ω_{inj} était une constante, ce serait le flux :

$$\phi(t) = J(t) \tilde{N}_{inf}(t)$$

où \tilde{N}_{inf} serait déterminé par :

$$\frac{d\tilde{N}_{inf}}{dt} = - J \tilde{N}_{inf}$$

Nous arrêtons ici le développement de cette approche et nous passons au compromis qui constitue le modèle 3.

6.3. Modèle 3 (semi - suivi des aérosols en deçà du volume d'injection)

Pour éviter les problèmes de frontière mobile évoqués dans le paragraphe précédent, nous suivons les particules ayant nucléé même quand leur volume devient inférieur au volume d'injection. C'est-à-dire que nous considérons deux populations d'aérosols : le stock arrivant de la limite spatiale supérieure, comportant des aérosols nus ou des aérosols avec des calottes sphériques de matière condensée, tous assimilés à des aérosols de volume ω_L (distribution $F_L(z,t)$, $\dim(F_L) = \text{longueur}^{-3}$); les aérosols ayant nucléé, considérés comme couverts d'une couche de matière condensée, en symétrie sphérique, de volume $\omega > \omega_L$, évoluant en volume selon la formule déjà utilisée dans le modèle 2 (distribution $f(z,t,\omega)$, $\dim(f) = \text{longueur}^{-6}$). Des aérosols recouverts de matière condensée, comptés par f , peuvent retourner au stock F_L et nous modélisons la nucléation par un terme source dans l'équation d'évolution de f : les aérosols qui dépassent le stade de nucléation apparaissent dans la distribution f , avec le volume ω_{inj} , au taux J .

En fait, pour une phase liquide condensée sur un noyau solide, avec un angle de contact θ dans $]0,\pi[$, la symétrie sphérique n'est jamais atteinte : même si deux calottes sphériques ont grossi sur le même noyau, elles doivent certainement fusionner en une seule lorsque leurs bords en arrivent à se toucher, du moins en attendant suffisamment longtemps (cet état fusionné doit être l'état le plus stable, on peut penser à deux gouttes d'eau qui entrent en contact sur une surface plane horizontale). Ainsi, par exemple pour une très grosse goutte, il n'y aura pas de symétrie sphérique mais un noyau à la surface de la goutte (**figure 6.3.1**). Pour de la matière condensée solide, nous avons moins de contrainte en un sens puisque nous avons plus d'incertitude sur la forme des embryons de matière condensée. De plus, pour des embryons solides, le fusionnement de deux calottes sphériques en une seule doit être plus difficile, même si cet état fusionné est le plus stable thermodynamiquement, la cinétique étant plus lente. Dans le modèle 3, nous supposons que la nucléation se produit avec des calottes sphériques, puis lorsqu'un aérosol contient beaucoup de matière condensée (pratiquement lorsqu'il est compté dans la fonction f , son volume étant supérieur à ω_{inj}), que le noyau est à peu près au centre, ce qui nous permet enfin de considérer que la symétrie sphérique est à peu près conservée pendant l'évaporation.

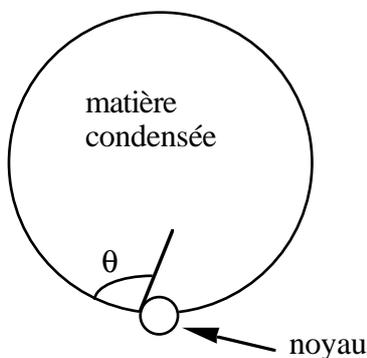


Figure 6.3.1 : Un aérosol contenant un grand volume de matière condensée. La position du noyau, plus ou moins enfoncée dans la matière condensée, dépend de l'angle de contact θ . Dans l'état le plus stable thermodynamiquement, si θ n'est pas nul alors la matière condensée ne doit jamais recouvrir complètement le noyau, même lorsque plusieurs calottes sphériques ont initialement grossi sur le noyau. Dans le modèle 3, nous calculons néanmoins le taux de condensation sur un aérosol comme si l'aérosol entier était sphérique.

La séparation des aérosols en deux populations, comptées par f et F_L , se justifie par le fait que les aérosols du stock (F_L) ne se déplacent pas dans la direction des volumes selon un flux, comme ceux de volume $\omega > \omega_L$.

Le volume ω_{inj} est défini par :

$$\omega_{inj} = \omega_L + 2 i^* \frac{\mu}{\rho_c}$$

($> \omega_L$)

où $i^*(T, S, \omega_L, \theta)$ est le nombre de molécules condensées dans une calotte sphérique de rayon $r^*(T, S)$, reposant sur un noyau de volume ω_L avec un angle de contact θ .

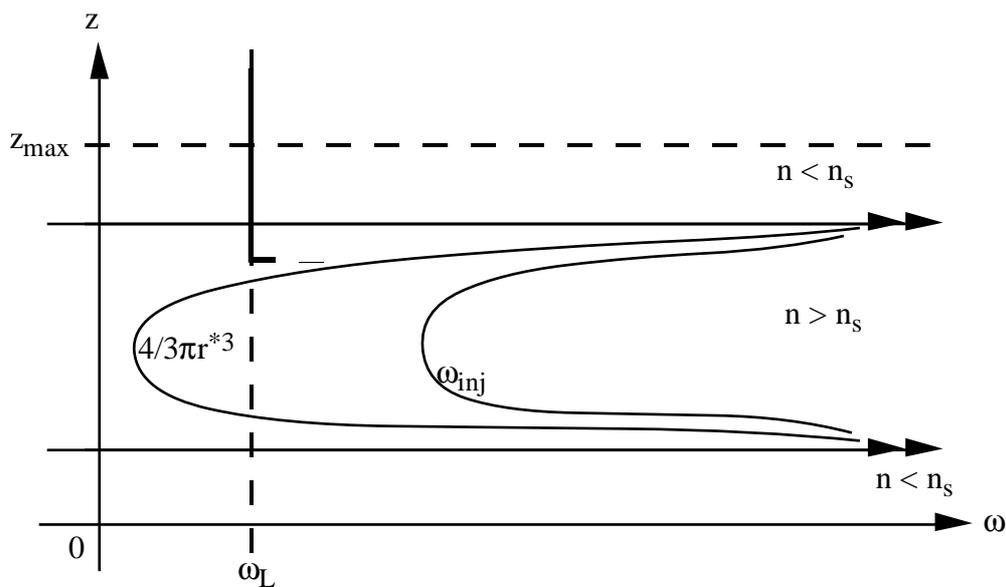
$$G > 0 \Leftrightarrow n > n^*$$

$$\Leftrightarrow r > r^*$$

$$\Leftrightarrow \omega > \frac{4}{3} \pi r^{*3}$$

ω peut être plus ou moins grand que $\frac{4}{3} \pi r^{*3}$, par contre nous avons déjà montré (§ 6.2 "Absence de suivi des aérosols en deçà du volume d'injection") que : $\omega_{inj} > \frac{4}{3} \pi r^{*3}$.

A une date t , nous pouvons avoir par exemple les profils de la **figure 6.3.2**. (Remarquons que, à cause de la sédimentation des aérosols et de la variation de n avec z ou t , il n'y a aucune chance pour qu'un aérosol reste coincé au volume $\omega = \frac{4}{3} \pi r^{*3}$.)



de condensation. Si nous suivions cette idée, nous écririons que les aérosols ayant perdu toute leur matière condensée ne retournent pas au stock F_L , mais restent dans f et éventuellement grossissent à nouveau en suivant simplement la loi G (équation (6.2.1)).

Équation pour F_L :

Si (z,t) est tel que $G(z,t,\omega_L) < 0$ alors :

$$\partial_t F_L = - \operatorname{div}[F_L \vec{v}(\omega_L)] + A - JF_L$$

où "A dt dz" est le nombre d'aérosols arrivant dans le stock entre t et $(t+dt)$, z et $(z+dz)$, en provenance de la région $\omega > \omega_L$, par unité de surface. Pour écrire correctement la vitesse dans un espace (altitude, volume), avec des composantes homogènes, nous faisons le changement de variable :

$$\left\{ \begin{array}{l} z' = \frac{z}{z_{max}} \\ \omega' = \frac{\omega}{\omega_L} \end{array} \right.$$

qui entraîne le changement de fonction de distribution :

$$f' dz' d\omega' = f dz d\omega$$

$$\Rightarrow f' = f z_{max} \omega_L$$

$$\dim(f') = \text{longueur}^{-2}$$

"A dt dz" est donc aussi le nombre d'aérosols arrivant dans le stock entre t et $(t+dt)$, z' et $(z'+dz')$, en provenance de la région $\omega' > 1$, par unité de surface.

Notons \vec{c} la vitesse dans le plan (ω',z') .

$$\vec{c} = c_{z'} \vec{u}_{z'} + c_{\omega'} \vec{u}_{\omega'}$$

$$c_{z'} = \frac{v}{z_{max}}$$

$$c_{\omega'} = \frac{G}{\omega_L}$$

$$d\vec{z}' = - dz' \vec{u}_{\omega'}$$

$$(dz' > 0)$$

"A dt dz" s'écrit donc (**figure 6.3.3**) :

$$\begin{aligned} A dt dz &= (\vec{c} dt \cdot d\vec{z}') \times f'(\omega=1^+) \\ &= - \frac{G}{\omega_L} \frac{dz}{z_{max}} dt f(\omega_L^+) z_{max} \omega_L \\ &= - f(\omega_L^+) G(\omega_L) dt dz \end{aligned}$$

Donc :

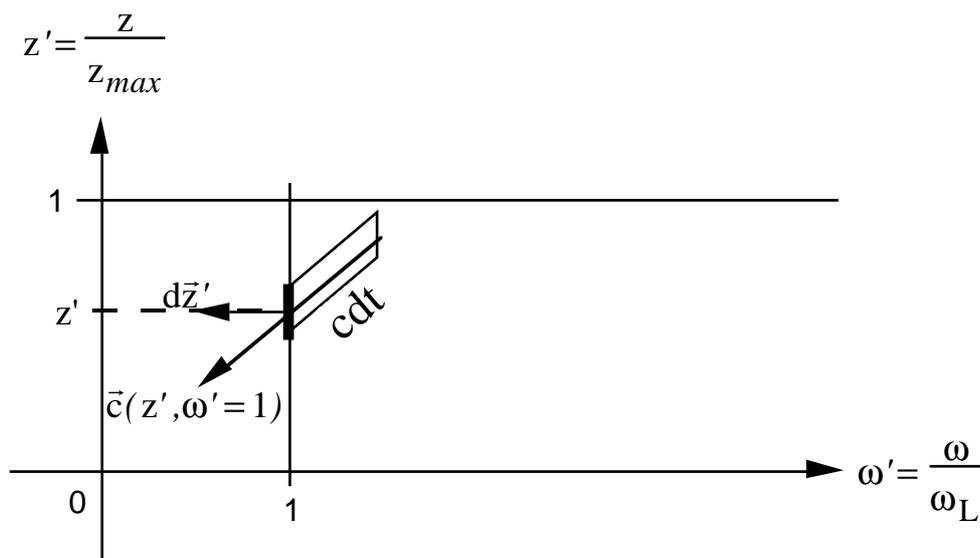
$$\partial_t F_L = - \operatorname{div}[F_L \vec{v}(\omega_L)] - f(\omega_L^+) G(\omega_L) - JF_L$$

Si (z,t) est tel que $G(z,t,\omega_L) \geq 0$ alors :

$$\partial_t F_L = - \operatorname{div}[F_L \vec{v}(\omega_L)] - JF_L$$

Dans la suite, nous négligeons la courbure de l'atmosphère (nous considérons : $z_{max} \ll R$) et nous écrivons donc : $\operatorname{div} \equiv \partial_z$. De plus, nous supposons que le coefficient de diffusion turbulente K et

l'accélération de la pesanteur g sont des constantes (en réalité, g diminue d'environ 8% entre 0 et 100 km).



Dans les parties suivantes, nous présentons un exposé synthétique du modèle sous forme dimensionnée, puis une description des normalisations effectuées pour ne conserver que des grandeurs sans dimension, puis un nouvel exposé synthétique du modèle 3 sous forme non dimensionnée.

Nous considérons certaines constantes comme des paramètres, dont nous souhaitons observer l'influence sur les résultats du modèle. En choisissant quelles constantes sont des paramètres dans l'expression dimensionnée du modèle, nous devons déjà avoir à l'esprit les normalisations à venir. Nous donnons ici quelques précisions sur notre approche concernant les paramètres et la normalisation.

Dans un système d'équations peuvent apparaître les variables (si les inconnues sont des fonctions), les inconnues, des fonctions données (si les inconnues sont des fonctions) et des constantes. Une constante peut être considérée comme un paramètre si nous nous intéressons à la résolution du système pour un ensemble continu de valeurs de cette constante. (La "constante" n'est effectivement constante que par rapport aux variables, aux inconnues, pour une résolution donnée du système.) Dans ce cas, la solution du système d'équations (qui peut être par exemple un vecteur de fonctions) peut être considérée comme une fonction du paramètre (en plus des variables, éventuellement).

Quand est-il opportun d'expliciter une fonction donnée? Quel est l'effet sur le nombre de paramètres? Expliciter une fonction fait en général apparaître de nouvelles fonctions et de nouvelles constantes. Cela a un intérêt si des simplifications s'ensuivent dans la forme explicite, ou bien si les nouvelles constantes sont des paramètres. Ce dernier cas implique que nous avons l'intention de faire varier "continûment" la fonction, ce qui ne prend sens qu'en explicitant et en faisant apparaître les paramètres. Ainsi, si nous n'explicitons pas une fonction, cela signifie en bonne logique que nous n'avons pas l'intention de la faire varier.

Nous suivons donc les étapes suivantes :

- D'abord, nous écrivons le modèle sous forme dimensionnée jusqu'au bon niveau d'explicitation. Nous fixons toutes les approximations. Le passage en forme non dimensionnée se fait à partir d'une forme dimensionnée figée.
- Nous choisissons des variables et des fonctions inconnues sans dimension, qui sont si possible d'ordre de grandeur 1.
- Nous normalisons les fonctions connues en les divisant par des constantes qui ne sont pas des paramètres (il n'y avait pas cette prescription pour les fonctions inconnues), de manière à avoir aussi si possible des fonctions connues d'ordre de grandeur 1. Si une fonction était divisée par un pa-

paramètre, le quotient résultant ne pourrait plus être considéré comme une fonction connue : tout paramètre doit apparaître partout explicitement. En particulier en normalisant les variables : un changement de variable ne peut faire apparaître un paramètre que si aucune fonction connue non explicitée ne dépend de la variable originale. De manière générale, il me semble assez malsain d'utiliser des paramètres pour la normalisation.

- Enfin, nous rassemblons les constantes en coefficients sans dimension, indépendants.

Ce qui a besoin d'être paramétré dépend de l'espèce étudiée. L'expression suivante du modèle 3 correspond au cas d'une espèce dont nous connaissons la pression de saturation en fonction de la température mais pas du tout l'enthalpie libre surfacique (par exemple le méthane ou l'éthane condensant en phase solide). Dans ce cas, σ peut être considéré comme un paramètre, et non une fonction de l'altitude. Pour une espèce dont la pression de saturation n'est pas connue, il pourrait être intéressant d'explicitier n_s en fonction de la température et de faire apparaître de nouveaux paramètres dans cette expression.

Nous devons expliciter n^* et v puisqu'ils contiennent des paramètres (σ et ρ_c). Nous devons évidemment expliciter la dépendance en n dans i^* et J . Par contre, nous aurions pu ne pas expliciter la mobilité d'un aérosol, puisqu'elle ne contient aucun paramètre. Cela aurait mené à une normalisation légèrement différente. Telle quelle, nous pouvons considérer que l'expression du modèle va aussi loin que possible dans l'explicitation, pour ne pas exhiber de valeurs numériques expérimentales (dans l'expression de la pression de saturation, ou des fonctions de transition de régime f_{FS} et C) et ne pas choisir de théorie approximative compliquée (par exemple la théorie de Chapman - Enskog pour D et η).

6.3.1. Écriture dimensionnée

Les constantes données dans le modèle sont : μ , g , ω_L , ρ_L , z_{max} , F_{Lmax} (la densité de noyaux en z_{max}), n_0 (l'abondance de l'espèce condensable en $z=0$) et Φ_{max} (la densité de flux gazeux de l'espèce condensable, en z_{max} , strictement négative).

Les cinq paramètres sont : ρ_c , K , m ($\in]-1, 1[$), σ , $\Delta G_{désorption}$ (l'enthalpie libre de désorption d'une molécule de l'espèce condensable sur un noyau). Trois de ces paramètres ont une valeur particulièrement incertaine : m , $\Delta G_{désorption}$ et σ .

Les variables sont z , compris entre 0 et z_{max} , le temps t et ω , supérieur à ω_L . Les fonctions inconnues sont $f(z,t,\omega)$, $F_L(z,t)$ et $n(z,t)$. Les fonctions données sont : $N(z)$, $T(z)$, $\eta(z)$, $n_s(z)$, $D(z)$, $f_{FS}(z,\omega)$, $C(z,\omega)$.

Les conditions aux limites spatiales sont :

Sur f :

$$\begin{cases} \forall (t,\omega), f(z_{max},t,\omega) = 0 \\ \forall (z,t), G(z,t,\omega_L) > 0 \Rightarrow f(z,t,\omega_L) = 0 \end{cases}$$

Sur F_L :

$$\forall t, F_L(z_{max},t) = F_{Lmax}$$

Sur n :

$$\forall t, \begin{cases} -K N(z_{max}) \left(\frac{\partial}{\partial z} \frac{n}{N} \right) (z_{max},t) = \Phi_{max} \\ n(z=0,t) = n_0 \end{cases}$$

Nous nous donnons un état initial : $f_0(z, \omega)$, $F_{L0}(z)$, $n_{init}(z)$. f_0 , F_{L0} , n_{init} doivent vérifier les conditions aux limites spatiales du problème et, de plus, il est nécessaire que : $n_{init}(z_{max}) < n_s(z_{max})$.

Nous posons :

$$r_0(z) = \frac{\sigma}{k_B T(z)} \frac{\mu}{\rho_c}$$

La vitesse de grossissement d'un aérosol (dimension : longueur³.temps⁻¹) est :

$$G(z, t, \omega) = \frac{\mu}{\rho_c} \times 4 \pi r(\omega) D(z) f_{FS}(z, \omega) \left[n(z, t) - n_s(z) \exp\left(2 \frac{r_0(z)}{r(\omega)}\right) \right]$$

et la vitesse de sédimentation :

$$v(z, \omega) = - \frac{[\rho_L \omega_L + \rho_c (\omega - \omega_L)] g}{6 \pi \eta(z) r(\omega)} C(z, \omega)$$

Pour un rapport de saturation $S(z, t)$ strictement supérieur à 1 nous notons x le rapport du rayon du noyau au rayon d'équilibre instable (cf. § A.8.3 "Embryon critique") :

$$x(z, t) = \frac{1}{2} \frac{r_L}{r_0(z)} \ln S(z, t)$$

L'expression du volume d'injection se développe ainsi à partir de l'expression de i^* (§ A.8.3 "Embryon critique") :

$$\omega_{inj}(z, t) = \omega_L + \frac{64 \pi}{3} r_0(z)^3 \frac{1}{[\ln S(z, t)]^3} [Q((\cos \theta')(z, t)) - x(z, t)^3 Q((\cos \alpha)(z, t))]$$

où Q est un polynôme et $\cos \theta'$ et $\cos \alpha$ sont des fonctions de x et m donnés dans les § A.8.1.1 "Angles" et A.8.1.3 "Surfaces".

Le taux de nucléation (dimension : temps⁻¹) s'écrit :

$$J(z, t) = \frac{1}{\rho_c} r_L^2 h \sqrt{\frac{\sigma}{k_B T(z)}} \frac{1}{\sqrt{Q[(\cos \theta')(z, t)]}} \exp\left(\frac{\Delta G_{dés}}{k_B T(z)}\right) n(z, t)^2 \\ \times \exp\left[- \frac{16 \pi}{3} \left(\frac{\sigma}{k_B T(z)}\right)^3 \left(\frac{\mu}{\rho_c}\right)^2 \frac{1}{(\ln S(z, t))^2} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} (\cos^3 \theta')(z, t) - \frac{3}{2} m x(z, t)^2 (1 - (\cos \alpha)(z, t)) + 2 x(z, t)^3 Q((\cos \alpha)(z, t))\right)\right]$$

Si $S(z, t) \leq 1$ alors :

$$\omega_{inj}(z, t) = + \infty \\ J(z, t) = 0$$

Le système d'équations constituant le modèle 3 est :

$$\begin{cases} \partial_t F_L + \partial_z [F_L v(\omega_L)] & = & - J F_L & - f(\omega_L^+) G(\omega_L) \\ \partial_t f + \partial_z (f v) & + \partial_\omega (f G) & = & \delta(\omega - \omega_{inj}) J F_L \\ \partial_t n - K \partial_z \left(N \partial_z \frac{n}{N} \right) & & = & - \frac{\rho_c}{\mu} \int_{\omega_L}^{+\infty} f G d\omega & - \frac{\rho_c}{\mu} J F_L (\omega_{inj} - \omega_L) \end{cases}$$

6.3. Modèle 3 (semi - suivi des aérosols en deçà du volume d'injection)

Il est sous-entendu que, dans les équations sur f et n , le terme de nucléation (terme contenant JF_L) est nul si $n \leq n_s$. Remarquons que l'équation sur n est la seule à ne pas être linéaire en l'inconnue qu'elle décrit (à cause du produit $J\omega_{inj}$ dans le troisième terme). Notons aussi que dans l'équation sur F_L , il n'existe la plupart du temps qu'un seul terme source non nul. Les deux termes sources sont différents de 0 en même temps seulement si :

$$\left\{ \begin{array}{l} G(\omega_L) < 0 \text{ (source effective)} \\ J \neq 0 \text{ (puits effectif)} \end{array} \right.$$

C'est-à-dire lorsque n est dans un intervalle très restreint :

$$n < n_s < n_s \exp\left(2 \frac{r_0}{r_L}\right)$$

Ou encore lorsque : $S > 1$ et $r_N < r^*$.

Vérifions que ces équations conservent bien le nombre d'aérosols et le nombre de molécules de l'espèce considérée. Notons :

$$\tilde{N} = F_L + \int_{\omega_L}^{+\infty} f d\omega$$

Nous nous demandons si :

$$\frac{d}{dt} \int \tilde{N} dz \stackrel{?}{=} -F_{Lmax} v(z_{max}, \omega_L) + F_L(z=0)v(z=0, \omega_L) + \int f(z=0)v(z=0)d\omega$$

Nous avons :

$$\partial_t \tilde{N} = \partial_t F_L + \int (\partial_t f) d\omega$$

Si (z,t) est tel que $G(z,t, \omega_L) \leq 0$ alors :

$$\begin{aligned} \partial_t \tilde{N} &= -\partial_z [F_L v(\omega_L)] - JF_L - f(\omega_L^+)G(\omega_L) - \partial_z \int (fv)d\omega - [fG]_{\omega_L}^{+\infty} + JF_L \\ \Rightarrow \partial_t \tilde{N} &= -\partial_z \left[F_L v(\omega_L) + \int (fv)d\omega \right] \end{aligned}$$

Si (z,t) est tel que $G(z,t, \omega_L) > 0$ (c'est-à-dire $\frac{4}{3} \pi r^*(z,t)^3 < \omega_L$) alors :

$$\partial_t \tilde{N} = -\partial_z \left[F_L v(\omega_L) + \int (fv)d\omega \right] + f(\omega_L^+)G(\omega_L)$$

Nous voyons que la condition à la limite que nous avons adopté pour f : $f(\omega_L) = 0$ si $G(z,t, \omega_L) > 0$, est bien nécessaire pour la continuité du nombre d'aérosols.

On vérifie facilement le bilan pour le nombre de molécules en phase condensée à une altitude donnée :

$$\partial_t \left[\frac{\rho_c}{\mu} \int_{\omega_L}^{+\infty} (\omega - \omega_L) f d\omega \right] + \partial_z \left[\frac{\rho_c}{\mu} \int_{\omega_L}^{+\infty} (\omega - \omega_L) f v d\omega \right] = \frac{\rho_c}{\mu} \int_{\omega_L}^{+\infty} f G d\omega + \frac{\rho_c}{\mu} JF_L(\omega_{inj} - \omega_L)$$

et le bilan pour le nombre de molécules de l'espèce condensante, intégré sur toute la région étudiée :

$$\frac{d}{dt} \left[\int n dz + \frac{\rho_c}{\mu} \int \int (\omega - \omega_L) f d\omega dz \right] = -\Phi_{max} + \Phi_{gaz}(z=0) + \frac{\rho_c}{\mu} \int (\omega - \omega_L) f(z=0)v(z=0)d\omega$$

6.3. Modèle 3 (semi - suivi des aérosols en deçà du volume d'injection)

6.3.2. Normalisation

Nous posons :

$$N_0 = N(z=0) \approx 1,1 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$$

$$T_0 = T(z=0) \approx 94 \text{ K}$$

$$\eta_0 = \eta(z=0)$$

qui vaut environ $6,8 \cdot 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'éthane.

$$n_{s0} = n_s(z=0)$$

$$D_0 = D(z=0)$$

Nous prenons comme vitesse de sédimentation caractéristique (en valeur absolue) la vitesse d'un noyau en $z = 0$:

$$\begin{aligned} v_1 &= \frac{\rho_L \omega_L g}{6\pi\eta_0 r_L} \\ &= \frac{2}{9} \frac{\rho_L r_L^2 g}{\eta_0} \end{aligned}$$

Notre unité de temps est alors le temps de chute d'un noyau s'il avait toujours la vitesse v_1 en valeur absolue :

$$\begin{aligned} t_u &= \frac{z_{max}}{v_1} \\ &= z_{max} \frac{9}{2} \frac{\eta_0}{\rho_L r_L^2 g} \end{aligned}$$

Nous définissons les constantes sans dimension suivantes :

$$\Phi'_{max} = \frac{\Phi_{max}}{v_1 n_{s0}} (< 0)$$

$$i_1 = \frac{\rho_L \omega_L}{\mu}$$

$$G_1 = t_u \frac{\mu}{\omega_L \rho_L} \times 4 \pi r_L D_0 n_{s0}$$

$(\frac{\mu}{\rho_c} \times 4 \pi r_L D_0 n_{s0})$ est la vitesse de grossissement en $z=0$, avec $S=2$, sur un noyau nu)

$$J_1 = t_u \frac{1}{\rho_L} r_L^2 h_p \sqrt{\frac{\rho_L}{\mu} r_L n_{s0}^2}$$

$$A = \frac{\rho_L \omega_L}{\mu} F_{Lmax} \frac{1}{n_{s0}}$$

Nous donnerons plus bas des ordres de grandeur pour ces constantes. Le tableau suivant montre la correspondance entre les nouveaux paramètres sans dimension que nous adoptons et les anciens :

Nouveaux paramètres	Anciens paramètres intervenant dans la définition
m	m (déjà sans dimension)
$\varepsilon = \frac{\sigma}{k_B T_0} \frac{\mu}{\rho_c} \frac{1}{r_L}$	σ, ρ_c
$\Delta G_{dés}' = \frac{\Delta G_{désorption}}{k_B T_0}$	$\Delta G_{désorption}$
$\rho'_c = \frac{\rho_c}{\rho_L}$	ρ_c
$K' = \frac{K t_u}{z_{max}^2} = \frac{K}{z_{max} v_1}$	K

Pour de l'éthane condensant sur des noyaux qui mesurent $r_L = 0,5 \mu\text{m}$ à $z_{max} = 100 \text{ km}$:

$$n_{s0} \approx 2,1 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$$

$$D_0 \approx 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\rho_L = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Pour F_{Lmax} , nous pouvons considérer un ordre de grandeur déduit de Cabane *et al.* (1993, figure 3) :

$$F_{Lmax} = 10^8 \text{ m}^{-3}$$

Nous pourrions aussi prendre la valeur du modèle 1 : $\approx 2 \cdot 10^7 \text{ m}^{-3}$ (cf. **figure 4.3.10**). Les valeurs suivantes de σ , ρ_c et $\Delta G_{désorption}$ ne prétendent être que des valeurs typiques servant à estimer un ordre de grandeur des paramètres sans dimension :

$$\sigma \approx 40 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$\rho_c \approx 800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\Delta G_{désorption} \approx 0,2 \text{ eV}$$

$$K = 0,2 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_1 \approx 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$t_u \approx 9,4 \cdot 10^9 \text{ s}$$

$$\Phi_{max} = -2,6 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

Si $r \geq 0,5 \mu\text{m}$ et $z \leq 100 \text{ km}$ alors :

$$N_{Kn} \ll 10$$

$$\Rightarrow C(N_{Kn}) \leq 20$$

Si $\sigma \leq 200 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, $M \leq 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\rho_c \geq 400 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ alors :

$$\varepsilon \ll \frac{6,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}}{r_L}$$

Les variables normalisées sont :

$$z' = \frac{z}{z_{max}}, \quad t' = \frac{t}{t_u}, \quad \omega' = \frac{\omega}{\omega_L}$$

6.3. Modèle 3 (semi - suivi des aérosols en deçà du volume d'injection)

Les fonctions inconnues f , F_L et n sont normalisées en :

$$f' = \frac{f\omega_L}{F_{Lmax}}, F_L' = \frac{F_L}{F_{Lmax}}, S = \frac{n}{n_s}$$

Remarquons que, " $F_L(z,t)dz$ " étant le nombre d'aérosols libres entre z et $(z+dz)$, à t , par unité de surface, nous avons :

$$F_L'(z',t')dz' = \frac{F_L(z_{max}z', t_u t')}{F_{Lmax} z_{max}} dz'$$

= nombre d'aérosols libres entre z' et $(z'+dz')$, à t' , par unité de surface

Donc, en fait, nous avons choisi une unité pour le nombre d'aérosols par unité de surface. De même, " $f(z,t,\omega)dzd\omega$ " est le nombre d'aérosols portant de la matière condensée, de volume compris entre ω et $(\omega+d\omega)$, situés entre z et $(z+dz)$, à t , par unité de surface, et nous avons :

$$f'(z',t')dz'd\omega' = \frac{f(z_{max}z', t_u t', \omega_L \omega')}{F_{Lmax} z_{max}} dz'd\omega'$$

= [nombre d'aérosols portant de la matière condensée, de volume compris entre ω' et $(\omega'+d\omega')$, situés entre z' et $(z'+dz')$, à t' , par unité de surface] / ($F_{Lmax} z_{max}$)

Donc, en fait, la normalisation de f était imposée par celles de F_L et des variables.

Nous normalisons les fonctions N , T , η , n_s et D à leurs valeurs respectives en $z=0$. Enfin, les fonctions décrivant l'état initial f_0 , F_{L0} et n_{init} sont naturellement normalisées comme f , F_L et n .

Dans la suite, nous écrivons : Φ_{max} , K , ρ_c , $\Delta G_{dés}$, z , t , ω , f , F_L , f_0 , F_{L0} au lieu des symboles primés.

6.3.3. Écriture sous forme non dimensionnée

Nous indiquons pour chaque grandeur une valeur ou une plage de valeurs caractéristiques correspondant au cas de l'éthane (cf. § 6.3.2 "Normalisation").

Les constantes données sont :

G_1	temps de sédimentation caractéristique / temps de grossissement caractéristique	$\approx 1,3 \cdot 10^{10}$
A	nombre caractéristique de molécules en phase dense / nombre caractéristique de molécules en phase gazeuse, dans un volume donné d'atmosphère	$\approx 5,0 \cdot 10^{-4}$
J_1		$\approx 6,9 \cdot 10^{14}$
i_1	nombre de molécules dans un volume caractéristique de phase dense	$\approx 1,1 \cdot 10^{10}$
Φ_{max}	densité de flux gazeux de l'espace condensable, en $z = 1$	$\approx - 1,2 \cdot 10^{-3}$

Les 5 paramètres sont :

6.3. Modèle 3 (semi - suivi des aérosols en deçà du volume d'injection)

ρ_c	masse volumique de la matière condensée	de l'ordre de 1
K	coefficient de diffusion turbulente	de l'ordre de 0,1
m	= cos(angle de contact)	$\in]-1; 1[$
$\Delta G_{dés}$	enthalpie libre de désorption d'une molécule de l'espèce condensable sur un noyau	de l'ordre de 10
ε		de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-1}

Les 3 paramètres particulièrement incertains sont m , $\Delta G_{dés}$ et ε .

L'altitude z normalisée est comprise entre 0 et 1, et le volume d'un aérosol ω est supérieur à 1. Les fonctions données sont :

$N(z)$	densité totale du gaz	décroît de $N(0)=1$ à $N(1)=4,2 \cdot 10^{-3}$
$T(z)$	température	$\in [0,76; 1,5]$
$\eta(z)$	viscosité du gaz	$\in [0,76; 1,5]$
$n_s(z)$	densité de saturation de la phase gaz de l'espèce condensable	$\in [2,8 \cdot 10^{-4}; 1,5 \cdot 10^3]$
$D(z)$	coefficient de diffusion brownienne des molécules de l'espèce condensable (dans la phase gazeuse)	croît de $D(0)=1$ à $D(1)=3,2 \cdot 10^2$
$f_{FS}(z, \omega)$	fonction de Fuchs et Sutugin	≤ 1 , admet un minorant > 0 Typiquement, pour les valeurs acceptables des paramètres : $f_{FS} \in [0,07; 1]$
$C(z, \omega)$	fonction de Cunningham	≥ 1 , majoré Typiquement, pour les valeurs acceptables des paramètres : $C \in [1; 20]$

Les conditions aux limites spatiales s'écrivent maintenant :

Sur F_L :

$$\forall t, F_L(z=1, t) = 1$$

Sur f :

$$\left\{ \begin{array}{l} \forall (t, \omega), f(z=1, t, \omega) = 0 \\ \forall (z, t), v_\omega(z, t, \omega=1) > 0 \Rightarrow f(z, t, \omega=1) = 0 \end{array} \right.$$

Sur S :

$$\forall t, \left\{ \begin{array}{l} -K N(1) \left(\frac{\partial n_s S}{\partial z N} \right) (z=1, t) = \Phi_{max} \\ S(z=0, t) = S_0 \end{array} \right.$$

$F_{L0}(z)$, $f_0(z, \omega)$, $S_{init}(z)$ doivent vérifier ces conditions aux limites spatiales et de plus $S_{init}(1)$ doit être strictement inférieur à 1.

6.3. Modèle 3 (semi - suivi des aérosols en deçà du volume d'injection)

La vitesse de grossissement d'un aérosol est :

$$v_{\omega}(z,t,\omega) = G_1 \frac{1}{\rho_c} \omega^{\frac{1}{3}} D(z) n_s(z) f_{FS}(z,\omega) \left[S(z,t) - \exp\left(2 \frac{\epsilon}{T(z)\omega^{\frac{1}{3}}}\right) \right]$$

et la vitesse de sédimentation :

$$v_z(z,\omega) = - \frac{C(z,\omega)}{\eta(z)\omega^{\frac{1}{3}}} [1 + \rho_c(\omega - 1)]$$

Si $S(z,t) > 1$ alors nous notons (cf. § 6.3.1 "Écriture dimensionnée") :

$$x(z,t) = \frac{1}{2} \frac{1}{\epsilon} T(z) \ln S(z,t) \quad (6.3.1)$$

Le volume d'injection est une fonction de x et m seulement :

$$\omega_{inj}(z,t) = 1 + \frac{2}{x(z,t)^3} [Q((\cos\theta')(z,t)) - x(z,t)^3 Q((\cos\alpha)(z,t))]$$

où Q est un polynôme et $\cos\theta'$ et $\cos\alpha$ sont des fonctions de x et m donnés dans les § A.8.1.1 "Angles" et A.8.1.3 "Surfaces". Le taux de nucléation s'écrit :

$$J(z,t) = J_1 \sqrt{\frac{\epsilon}{\rho_c}} \frac{1}{\sqrt{Q[(\cos\theta')(z,t)]}} \frac{n_s(z)^2}{\sqrt{T(z)}} \exp\left(\frac{\Delta G_{dés}}{T(z)}\right) S(z,t)^2 \\ \times \exp\left[-4i_1 \rho_c \epsilon^3 \frac{1}{T(z)^3} \frac{1}{(\ln S(z,t))^2} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}(\cos^3\theta')(z,t)\right) - \frac{3}{2} m x(z,t)^2 (1 - (\cos\alpha)(z,t)) + 2x(z,t)^3 Q((\cos\alpha)(z,t))\right]$$

Si $S(z,t) \leq 1$ alors :

$$\omega_{inj}(z,t) = +\infty \\ J(z,t) = 0$$

Enfin les équations normalisées du modèle 3 sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \partial_t F_L + \partial_z [F_L v_z(\omega=1)] = - J F_L - f(\omega=1^+) v_{\omega}(\omega=1) \\ \partial_t f + \partial_z (f v_z) + \partial_{\omega} (f v_{\omega}) = \delta_{\omega=\omega_{inj}} J F_L \\ \partial_t S - K \frac{1}{n_s} \partial_z \left(N \partial_z \frac{n_s S}{N} \right) = - A \rho_c \frac{1}{n_s} (\omega_{inj} - 1) J F_L - A \rho_c \frac{1}{n_s} \int_1^{+\infty} f v_{\omega} d\omega \end{array} \right.$$

6.4. Modèles limites du modèle 3

Cette partie est une étude mathématique du comportement du modèle 3, étude dont l'objectif est de montrer qu'il converge bien vers le modèle 2 lorsque la nucléation devient de plus en plus efficace. Nous testons ainsi la conception du modèle 3, la manière dont la nucléation est décrite : le modèle 3 n'a pas un comportement absurde lorsque la nucléation devient très efficace. Par ailleurs, l'emboîtement des modèles 2 et 3 doit permettre de valider la résolution numérique du modèle 3 (cf. chapitre 3. "Phénomènes pouvant affecter les aérosols. Démarche de modélisation").

Toute l'étude suivante est faite à partir de l'expression normalisée du modèle 3 (§ 6.3.3 "Écriture sous forme non dimensionnée"). Les deux paramètres ici importants sont ε , qui reflète principalement σ , l'enthalpie libre surfacique de la phase condensée de l'espèce considérée, et m , cosinus de l'angle de contact. Nous montrons que le modèle 3 tend vers un modèle "inerte" (sans nucléation ni condensation) lorsque seul ε tend vers 0, m étant fixé (< 1). Le modèle 3 tend en fait vers le modèle 2 lorsque m tend d'abord vers 1, puis ε vers 0.

6.4.1. Limite du modèle 3 quand ε tend vers 0

Tous les paramètres autres que ε (c'est-à-dire m , ρ_c , K , $\Delta G_{dés}$) sont fixés.

Limite de v_{ω} , ω_{inj} et J

Pour (z, ω, S) fixé :

$$v_{\omega} = \frac{G_1}{\rho_c} \omega^{\frac{1}{3}} D(z) n_s(z) f_{FS}(z, \omega) \left[S - \exp\left(2 \frac{\varepsilon}{T(z) \omega^{\frac{1}{3}}}\right) \right]$$

$$\xrightarrow[\varepsilon \rightarrow 0]{>} \frac{G_1}{\rho_c} \omega^{\frac{1}{3}} D(z) n_s(z) f_{FS}(z, \omega) (S - 1)$$

Pour (z, S, m) fixé :

Si $S > 1$ alors :

$$x = \frac{1}{2} \frac{1}{\varepsilon} T \ln S$$

$$\xrightarrow[\varepsilon \rightarrow 0]{>} +\infty$$

Donc (cf. § A.9.2 "Étude de la fonction volume d'injection") :

$$\omega_{inj} \xrightarrow[\varepsilon \rightarrow 0]{>} 1$$

En ce qui concerne J , la fonction suivante apparaît dans son expression :

$$h = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos^3 \theta' - \frac{3}{2} m x^2 (1 - \cos \alpha) + 2 x^3 Q(\cos \alpha)$$

$$J = J_1 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\rho_c} \frac{1}{\sqrt{Q(\cos \theta')}}} \frac{n_s^2}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{\Delta G_{dés}}{T}\right) S^2 \exp\left[-4 i_1 \rho_c \varepsilon^3 \frac{1}{T^3} \frac{1}{(\ln S)^2} h\right]$$

$$h \xrightarrow[\varepsilon \rightarrow 0]{>} Q(m)$$

(cf. § A.8.1.6.2 "Variation avec x")

$$J \underset{\varepsilon \rightarrow 0}{\sim} J_1 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\rho_c} \frac{1}{\sqrt{Q(m)}} \frac{n_s^2}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{\Delta G_{dés}}{T}\right) S^2}$$

Équations d'évolution

Comme J tend vers 0, les termes de nucléation disparaissent :

$$\begin{cases} \partial_t F_L + \partial_z [F_L v_z(\omega=1)] = - f(\omega=1^+) v_\omega(\omega=1) \\ \partial_t f + \partial_z (f v_z) + \partial_\omega (f G) = 0 \\ \partial_t S - K \frac{1}{n_s} \partial_z \left(N \partial_z \frac{n_s S}{N} \right) = - A \rho_c \frac{1}{n_s} \int_1^{+\infty} f G d\omega \end{cases}$$

Si nous faisons tendre ε vers 0, nous inhibons toute nucléation. Si $f_0 \equiv 0$ alors $f \equiv 0$ et les équations à résoudre sont simplement les équations non couplées :

$$\partial_t F_L + \partial_z [F_L v_z(\omega=1)] = 0$$

$$\partial_t S - K \frac{1}{n_s} \partial_z \left(N \partial_z \frac{n_s S}{N} \right) = 0$$

Nous n'obtenons pas le modèle espéré (modèle intermédiaire, numéro 2) avec nucléation instantanée.

6.4.2. Les fonctions J et " $(\omega_{inj} - 1)J$ " quand l'angle de contact puis ε tendent vers 0

Dans le modèle 3, J peut être considéré comme une fonction de S, T, n_s (le lien entre T et n_s n'est pas apparent), paramétrée par $\varepsilon, m, \rho_c, \Delta G_{dés}$. ω_{inj} peut être considéré comme une fonction de S, T , paramétrée par ε, m . Dans le § A.9.3 nous montrons que, pour $S, T, n_s, \varepsilon, \rho_c, \Delta G_{dés}$ fixés, lorsque m tend vers 1, le taux de nucléation J tend vers l'infini si le rapport de saturation S est supérieur à $\exp\left(\frac{2\varepsilon}{T}\right)$. Nous identifions aussi la fonction limite J_{lim} vers laquelle tend J si S est strictement

inférieur à $\exp\left(\frac{2\varepsilon}{T}\right)$. Nous trouvons que, lorsque m tend vers 1, la fonction $(\omega_{inj} - 1)J$, qui apparaît dans l'équation d'évolution du rapport de saturation (cf. § 6.3.3 "Écriture sous forme non dimensionnée") tend vers 0 si S est supérieur à $\exp\left(\frac{2\varepsilon}{T}\right)$, vers " $2\left(\frac{1}{x^3} - 1\right)J_{lim}$ " si S est strictement

inférieur à $\exp\left(\frac{2\varepsilon}{T}\right)$ (cf. **figure 6.4.1**) (x est défini par l'équation (6.3.1)). La fonction " $2\left(\frac{1}{x^3} - 1\right)J_{lim}$ " admet un maximum pour une valeur unique de x notée β . Nous étudions la fonction " $2\left(\frac{1}{x^3} - 1\right)J_{lim}$ "

lorsque ε tend à son tour vers 0 et nous montrons que β tend vers 0 et que :

$$\max_{x \in]0,1[} \left[2\left(\frac{1}{x^3} - 1\right)J_{lim} \right] \underset{\varepsilon \rightarrow 0}{\longrightarrow} +\infty$$

C'est-à-dire que :

$$S \in \left] 1, \exp\left(\frac{2\varepsilon}{T}\right) \right[\left[2\left(\frac{1}{x^3} - 1\right)J_{lim} \right] \underset{\varepsilon \rightarrow 0}{\longrightarrow} +\infty$$

6.4. Modèles limites du modèle 3

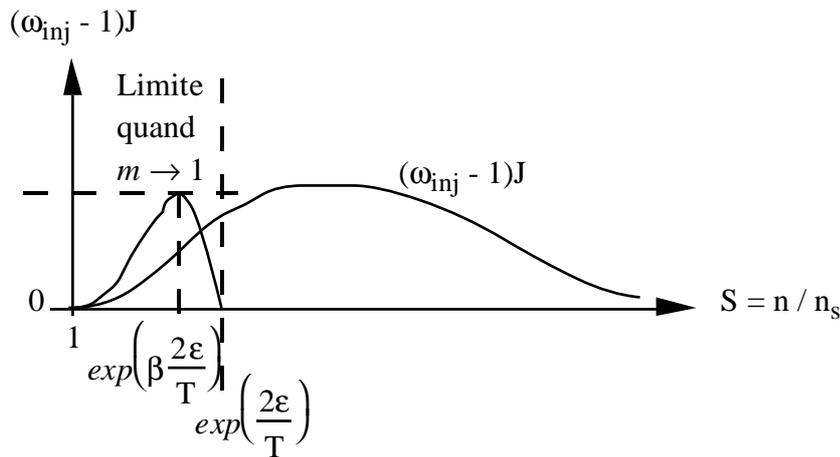


Figure 6.4.1 : Schéma de la fonction " $(\omega_{inj} - 1)J$ " en fonction du rapport de saturation. La limite de $(\omega_{inj} - 1)J$ quand m tend vers 1 (ϵ fixé) est nulle pour S supérieur à $\exp\left(\frac{2\epsilon}{T}\right)$, admet un maximum en $\exp\left(\beta \frac{2\epsilon}{T}\right)$ (β compris entre 0 et 1).

Ainsi, lorsque m tend d'abord vers 1 puis ϵ tend vers 0, le maximum de la fonction " $(\omega_{inj} - 1)J$ " tend vers $(+\infty)$. Ceci signifie que, pour un angle de contact proche de 0 et un effet Kelvin peu important, le volume de matière condensée créé par nucléation lorsque le rayon d'équilibre r^* est supérieur au rayon r_L du noyau (donc pour un rapport de saturation très proche de 1) est très important. Plus précisément, nous avons montré que le maximum de la fonction " $(\omega_{inj} - 1)J$ " était atteint pour une valeur de x tendant vers 0, ce qui signifie un rayon d'équilibre r^* tendant vers $(+\infty)$. Ce qui signifie encore que les aérosols apparaissant après la nucléation ont un volume ω_{inj} tendant vers $(+\infty)$ (ω_{inj} tend vers $(+\infty)$ quand x tend vers 0). La nucléation fait ainsi apparaître des aérosols de volume de plus en plus grand, avec un taux qui certes tend vers 0, mais pas suffisamment rapidement pour que le volume de matière condensée apparaissant par unité de temps dans ces aérosols gigantesques " $(\omega_{inj} - 1)J$ " tende vers 0. Cette capacité de la nucléation n'est peut-être pas raisonnable mais elle est une conséquence de l'approximation quasi-stationnaire. En effet, avec cette approximation, nous avons supposé que la distribution d'embryons de taille de l'ordre de r^* ou moins adopte instantanément le profil quasi-stationnaire correspondant à une valeur donnée de S . Pour S très proche de 1, cette distribution s'étend sur un très grand domaine de taille (r^* est très grand), donc naturellement lorsque la distribution d'embryons a pris sa forme quasi-stationnaire, de très gros embryons de matière condensée apparaissent à l'extrémité de cette distribution. Mais lorsque S tend vers 1, il devient injustifié de négliger le temps de mise en place de la distribution d'embryons, qui tend vers l'infini (Dunning, 1969; Sigsbee, 1969; Pruppacher et Klett, 1978, page 173).

Ce comportement de la fonction " $(\omega_{inj} - 1)J$ " pose un problème pour la convergence du modèle 3 vers le modèle 2. Nous ne parvenons à démontrer cette convergence que si la fonction " $(\omega_{inj} - 1)J$ " tend uniformément vers 0 avec ϵ (cf. § 6.4.3 "Limite du modèle 3 quand l'angle de contact puis ϵ tendent vers 0" ci-dessous). Il semble donc indiqué de corriger l'expression du taux de nucléation pour des valeurs de S très proches de 1, pour tenir compte du délai de mise en place de la distribution d'embryons. Cette modification de J reste à faire, mais il est probable qu'elle n'est pas importante pour la résolution numérique.

6.4.3. Limite du modèle 3 quand l'angle de contact puis ϵ tendent vers 0

Nous présentons cette étude dans l'article en préparation suivant.

6.5. Évolution périodique de l'atmosphère : modèle simplifié

Nous illustrons par un modèle plus simple que le modèle 3 le mécanisme par lequel une nucléation inefficace peut engendrer une évolution périodique. Ce modèle met en oeuvre les phénomènes qui, d'après notre intuition, expliquent la périodicité. Ces phénomènes sont ceux décrits dans le scénario de Romani *et al.* (1993) (cf. § 6.1 "Introduction"). Le modèle donne une représentation très stylisée de ces phénomènes. En l'état, il semble difficile d'en tirer une information quantitative.

La nucléation n'est pas décrite dans ce modèle simple par un taux de nucléation mais par un rapport de saturation critique en deçà duquel la condensation ne commence pas. De plus, nous ne tenons compte dans l'expression de la vitesse de grossissement d'un aérosol ni de l'effet Kelvin, ni de la dépendance en altitude, ni de la dépendance en le volume de l'aérosol. La vitesse de grossissement est donc simplement proportionnelle à la différence $(n - n_s)$. Enfin, il n'existe pas de volume d'injection dans ce modèle (il ne peut d'ailleurs en exister sans taux de nucléation et sans effet Kelvin dans la vitesse de grossissement).

Il apparaît un problème pour la résolution numérique : les temps caractéristiques des phénomènes de changement de phase et de transport sont très différents. La dynamique du changement de phase est beaucoup plus rapide. Nous utilisons un schéma numérique qui sépare les deux phénomènes et nous présentons les résultats dans le cas limite d'une vitesse de grossissement infinie.

6.5.1. Simplifications

La densité totale de gaz N est une constante. Les conditions aux limites spatiales pour n sont une valeur fixée pour $n(0)$ et une valeur fixée $\left(-\frac{\Phi_{\max}}{K}\right)$ pour $(\partial_z n)(z = z_{\max})$ (le flux Φ_{\max} en $z = z_{\max}$ est une constante). Le profil de n à flux constant est donc la droite de pente $\left(-\frac{\Phi_{\max}}{K}\right)$ passant par $n(0)$.

La nucléation n'a pu se faire et la condensation ne devient effective que lorsque le rapport de saturation est suffisamment grand. Nous choisissons arbitrairement un rapport de saturation critique S_{crit} constant. Dans l'esprit, ce rapport de saturation critique grandirait avec l'angle de contact. Nous prenons une forme simple pour n_s . Néanmoins il faut que le gaz soit sous-saturé en $z = z_{\max}$ et que le profil à flux constant ne soit pas partout en dessous du profil $S_{\text{crit}}n_s$. Donc nous ne pouvons pas prendre simplement une valeur constante pour n_s . Il faut au minimum que n_s décroisse lorsque z décroît au voisinage de $z = z_{\max}$. Un choix simple est une parabole. Par ailleurs, $n(0)$ peut être pris strictement inférieur à $n_s(0)$ pour que ce modèle se rapproche des modèles 1,2 et 3.

Après la nucléation, les aérosols grossissent et vident le gaz. Nous choisissons une vitesse de grossissement très simple :

$$G \propto n - n_s$$

L'existence du rapport de saturation critique se traduit par les conditions :

Si $\omega = \omega_L$ et $n \leq S_{\text{crit}}n_s$ alors :

$$G = 0$$

Si $\omega > \omega_L$ ou $n > S_{\text{crit}}n_s$ alors :

$$G = \frac{\rho_c}{\mu} G_1 (n - n_s)$$

G_1 est une constante de même dimension que G .

Il n'y a donc plus de discrimination entre les aérosols par la nucléation. Tous les aérosols sont le siège d'une nucléation en même temps. Avoir été le siège d'une nucléation se traduit par une autorisation de grossissement, sans variation du volume. Il n'y a pas de volume d'injection. Le volume après nucléation reste ω_L .

Le seul phénomène qui reste pouvant créer une distribution de taille à une altitude donnée est le fait que, en régime non stationnaire, certains aérosols ayant reçu de la matière condensée peuvent en rattraper d'autres qui n'en ont pas reçu. Nous faisons la simplification importante :

$v \equiv \text{constante} (< 0)$

Ce qui nous permet d'affirmer qu'il n'y a qu'une seule taille d'aérosols à chaque altitude.

Finalement, le modèle est proche du modèle 2. Il est à la fois plus compliqué, parce qu'il est dépendant du temps et modélise la difficulté de nucléation, et plus simple parce qu'il utilise des fonctions simplifiées (n_s , G , v). La difficulté de nucléation se traduit simplement par un retard au démarrage du grossissement (le grossissement doit attendre $n > S_{\text{crit}}n_s$ et non simplement $n > n_s$).

6.5.2. Obtention des équations

Nous avons deux méthodes pour trouver les équations. Dans la première méthode, nous partons des équations du modèle 3 et nous faisons les simplifications adéquates. Dans la seconde méthode, nous écrivons directement un bilan pour le nombre de molécules en phase gazeuse et le nombre de molécules en phase dense. Dans le premier cas, nous obtenons des équations normalisées, dans le second cas les équations font intervenir les grandeurs dimensionnées. Afin de choisir des valeurs raisonnables pour les constantes sans dimension qui restent dans le modèle simplifié, nous revoyons le processus de normalisation des équations obtenues par la seconde méthode.

A partir des équations normalisées du modèle 3

Notons provisoirement $\omega_1(z,t)$ le volume unique des aérosols à (z,t) . La fonction de distribution f des aérosols portant de la matière condensée est dans le modèle simplifié de la forme :

$$f = \tilde{N}(z,t) \delta(\omega - \omega_1(z,t))$$

En normalisant n à la densité saturée à la surface, nous avons, pour ce modèle simplifié :

$$\left\{ \begin{array}{l} \partial_t f + \partial_z(fv_z) + \partial_\omega(fv_\omega) = 0 \\ \partial_t n - K \partial_z \left(N \partial_z \frac{n_s S}{N} \right) = - A \rho_c \int_1^{+\infty} f v_\omega d\omega \end{array} \right.$$

v_z est normalisé de manière à être d'ordre de grandeur 1 pour ω de l'ordre de 1. Donc, si nous supposons v_z constant :

$$v_z \equiv -1$$

De plus :

$$N \equiv \text{constante}$$

D'où :

$$\partial_t n - K \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} = - A \rho_c \tilde{N} \int_1^{+\infty} \delta(\omega - \omega_1) v_\omega d\omega$$

Si $\omega_1 > 1$ alors :

$$\partial_t n - K \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} = - A \rho_c \tilde{N} v_\omega(\omega_1)$$

Par ailleurs, $\forall \omega_1$:

$$\partial_t [\tilde{N} \delta(\omega - \omega_1)] - \partial_z [\tilde{N} \delta(\omega - \omega_1)] + \tilde{N} v_\omega(\omega_1) \partial_\omega [\delta(\omega - \omega_1)] = 0$$

Intégrons sur ω :

$$\partial_t \left[\tilde{N} \int_1^{+\infty} \delta(\omega - \omega_1) d\omega \right] - \partial_z \left[\tilde{N} \int_1^{+\infty} \delta(\omega - \omega_1) d\omega \right] - \tilde{N} v_\omega(\omega_1) \delta(\omega_1 - 1) = 0$$

Si $\omega_1 > 1$ alors :

$$\partial_t \tilde{N} - \partial_z \tilde{N} = 0$$

Reprenons maintenant l'équation non intégrée :

$$(\partial_t \tilde{N} - \partial_z \tilde{N}) \delta(\omega - \omega_1) - \tilde{N} (\partial_t \omega_1) \delta'(\omega - \omega_1) + \tilde{N} (\partial_z \omega_1) \delta'(\omega - \omega_1) + \tilde{N} v_\omega(\omega_1) \delta'(\omega - \omega_1) = 0$$

Si $\omega_1 > 1$ alors :

$$- (\partial_t \omega_1) + (\partial_z \omega_1) + v_\omega(\omega_1) = 0$$

Méthode directe

Bilan pour le nombre de molécules en phase gazeuse :

$$\partial_t n - K \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} = - \frac{\rho_c}{\mu} \tilde{N} G$$

Bilan pour le nombre de molécules en phase dense :

v est la vitesse de sédimentation et G la vitesse de grossissement :

$$\partial_t \left[\frac{\rho_c}{\mu} \tilde{N}(\omega - \omega_L) \right] + \partial_z \left[\frac{\rho_c}{\mu} \tilde{N}(\omega - \omega_L) v \right] = \frac{\rho_c}{\mu} \tilde{N} G$$

$$\Rightarrow \partial_t [\tilde{N}(\omega - \omega_L)] + v \partial_z [\tilde{N}(\omega - \omega_L)] = \tilde{N} G$$

Bilan pour le nombre d'aérosols :

$$\partial_t \tilde{N} + \partial_z (\tilde{N} v) = 0$$

$$\Rightarrow \partial_t \tilde{N} + v \partial_z \tilde{N} = 0$$

(6.5.1)

L'équation bilan pour le nombre de molécules en phase dense se simplifie donc en :

$$\partial_t \omega + v \partial_z \omega = G$$

En fait, on montre facilement en intégrant le long de caractéristiques de l'équation (6.5.1) que si :

$$\left\{ \begin{array}{l} \forall t, \tilde{N}(z_{\max}, t) = \tilde{N}_{\max} \text{ (une constante)} \\ \forall z, \tilde{N}(z, 0) = \tilde{N}_{\max} \end{array} \right.$$

alors : $\tilde{N} \equiv \tilde{N}_{\max}$

Par rapport aux modèles 2 et 3, ce modèle a la remarquable propriété d'être constitué d'équations linéaires. (L'équation sur le volume dans le modèle 2 n'était pas linéaire à cause de la dépendance en volume de la vitesse de sédimentation.) Pour la taxinomie, l'équation sur n est parabolique, l'équation sur ω est hyperbolique (Press *et al.*, 1992, § 19.1, pages 826 et 827; LeVeque, 1992, § 1.1, page 1). L'équation sur ω est une équation advective. Le problème est un problème avec valeur initiale, ou encore un problème de Cauchy.

6.5.3. Normalisation

Les constantes données dans l'expression dimensionnée de ce modèle sont :

$$\omega_L, S_{\text{crit}}, G_1, v, K, \frac{\rho_c}{\mu}, \Phi_{\text{aér}} \text{ (qui donne } \tilde{N}), z_{\max}, n_{\text{surf}}, \Phi_{\max}.$$

6.5. Evolution périodique de l'atmosphère : modèle simplifié

Posons :

$$t_u = - \frac{Z_{max}}{v} (> 0)$$

L'unité de temps est exactement le temps de sédimentation du haut en bas de la zone étudiée ($z=1$ à $z=0$). Dans le modèle 3, c'est seulement un temps caractéristique de sédimentation parce que la vitesse de sédimentation n'est pas constante.

Posons :

$$z' = \frac{z}{Z_{max}}$$

$$t' = \frac{t}{t_u}$$

$$\omega' = \frac{\omega}{\omega_L}, \omega_{init}' = \frac{\omega_{init}}{\omega_L}$$

$$n' = \frac{n}{n_s(0)}, n_{init}' = \frac{n_{init}}{n_s(0)}, n_s' = \frac{n_s}{n_s(0)}, n_{surf}' = \frac{n_{surf}}{n_s(0)}$$

$$G_1' = \frac{\mu}{\rho_c} G_1 n_s(0) \frac{t_u}{\omega_L}$$

$$K' = \frac{K t_u}{Z_{max}^2}$$

$$A = \frac{\rho_c}{\mu n_s(0)} \frac{\Phi_{aér}}{v} \omega_L$$

$$\Phi'_{max} = \frac{\Phi_{max} t_u}{n_s(0) Z_{max}}$$

Nous définissons v_ω :

Si $\omega' = 1$ et $n' \leq S_{crit} n_s'$ alors :

$$v_\omega = 0$$

Si $\omega' > 1$ ou $n' > S_{crit} n_s'$ alors :

$$v_\omega = G_1' (n' - n_s')$$

Nous avons :

$$\left\{ \begin{array}{l} \partial_{t'} n' - K' \frac{\partial^2 n'}{\partial z'^2} = - A v_\omega \\ \partial_{t'} \omega' - \partial_{z'} \omega' = v_\omega \end{array} \right.$$

$$\partial_{t'} \omega' - \partial_{z'} \omega' = v_\omega$$

Conditions aux limites :

$$- K' (\partial_{z'} n')(z'=1) = \Phi'_{max}$$

$$n'(z'=0) = n'_{surf}$$

$$\omega'(z'=1) = 1$$

Quelles valeurs pouvons-nous raisonnablement donner à G_1' , A' , Φ'_{max} , K' ? K' est le rapport du temps de sédimentation (de haut en bas) au temps caractéristique de diffusion turbulente (de haut en bas).

$$K' = \frac{K}{z_{max} v}$$

$$\Phi'_{max} = \frac{\Phi_{max}}{v n_s(0)}$$

Valeurs raisonnables pour v :

$$v = - < \frac{[\rho_L \omega_L + \rho_c (\omega - \omega_L)] g}{6\pi\eta(z)r(\omega)} C(z, \omega) >$$

(la notation "<>" désigne une moyenne)

$$\rho_c \approx \rho_L$$

$$v = - < \frac{2\rho_L r^2 g}{9\eta(z)} C(z, \omega) >$$

Pour $z = 0$ et $r = 0,5 \mu\text{m}$:

$$|v| \# 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$$

$|v|$ augmente avec z et avec r (l'augmentation avec r n'est pas évidente dans le cas général où ρ_c peut être inférieur à ρ_L [penser que C diminue quand r augmente], par contre elle se démontre facilement dans le cas où $\rho_c \approx \rho_L$).

Pour $z = 100 \text{ km}$ et $r = 0,5 \mu\text{m}$:

$$|v| \# 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$$

Pour $z = 100 \text{ km}$ et $r = 100 \mu\text{m}$:

$$|v| \# 0,1 \text{ m.s}^{-1}$$

Pour $z = 0$ et $r = 0,2 \mu\text{m}$:

$$|v| \# 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$$

Flux de production de tholins :

$$|\Phi_{\text{tholins}}| \approx 1,2 \cdot 10^{-13} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

Pour des noyaux de tholins de $0,5 \mu\text{m}$ de rayon :

$$|\Phi_{\text{aér}}| \# 10^2 \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$$

$$A = \frac{\rho_c}{\mu n_s(0)} \frac{\Phi_{\text{aér}}}{v} \omega_L$$

$$= \frac{\rho_c}{\mu n_s(0)} \frac{\Phi_{\text{masse aéer}}(z_{max})}{m_{\text{aér}}(z_{max})v} \omega_L$$

où $\Phi_{\text{masse aéer}}$ est le flux de masse des aérosols, c'est-à-dire le flux de production de tholins éventuellement augmenté du flux de production d'espèces volatiles (au plus jusqu'à l'éthane) qui sont censées avoir préalablement condensé sur les aérosols. Pour un flux de production chimique d'éthane de $2,6 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (Toublanc *et al.*, 1995), le flux de masse d'éthane est : $\approx 1,3 \cdot 10^{-12} \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

$$A \# \frac{1}{\mu n_s(0)} \frac{\Phi_{\text{masse aéer}}(z_{max})}{v}$$

$$G'_1 = \left\langle \frac{\mu}{\rho_c} 4\pi r D f_{FS} n_s(0) z_{\max} \frac{1}{\omega_L} \frac{6\pi\eta r}{[\rho_L \omega_L + \rho_c(\omega - \omega_L)]g} \frac{1}{C} \right\rangle$$

$$\approx \left\langle \frac{\mu}{\rho_c} 4\pi r D f_{FS} n_s(0) z_{\max} \frac{1}{\omega_L} \frac{9\eta}{2\rho_L r^2 g} \frac{1}{C} \right\rangle$$

Intrinsèquement, G'_1 est le rapport de la vitesse de grossissement à la vitesse de sédimentation. Pour une espèce donnée, l'expression dont G'_1 est une valeur moyenne est une fonction des paramètres à peu près indépendants : r , z_{\max} , ω_L , z . La variation avec z_{\max} et ω_L est évidente.

Variation avec z :

$$\frac{\mu}{\rho_c} 4\pi r D f_{FS} n_s(0) z_{\max} \frac{1}{\omega_L} \frac{9\eta}{2\rho_L r^2 g} \frac{1}{C} \propto D \frac{f_{FS}}{C}$$

D croît avec z (multiplié par un facteur # 10^2 entre 0 et 100 km). Si le rayon est suffisamment grand pour que le régime reste continu de 0 à z_{\max} alors $\frac{f_{FS}}{C}$ reste égal à 1. Si le régime de continu devient moléculaire alors $\frac{f_{FS}}{C}$ est divisé par un facteur de l'ordre de 10^{-2} .

Variation avec r :

$$\frac{\mu}{\rho_c} 4\pi r D f_{FS} n_s(0) z_{\max} \frac{1}{\omega_L} \frac{9\eta}{2\rho_L r^2 g} \frac{1}{C} \propto \frac{1}{r} \frac{f_{FS}}{C}$$

$$\propto N_{Kn} \frac{f_{FS}}{C}$$

$$\left| \begin{array}{ll} \propto N_{Kn} & \text{si } N_{Kn} \ll 1 \\ \propto \frac{1}{N_{Kn}} & \text{si } N_{Kn} \gg 1 \end{array} \right.$$

Le maximum est de l'ordre de 10^{-1} pour $N_{Kn} \# 1$.

$$G'_1(z_{\max} = 100 \text{ km}; z = 0; r = 0,5 \mu\text{m}; r_L = 0,5 \mu\text{m}) = 1,3 \cdot 10^{10}$$

Pour diminuer G'_1 , il faut diminuer z_{\max} , augmenter ω_L et diminuer N_{Kn} (puisqu'en $z=0$ avec $r = 0,5 \mu\text{m}$, $N_{Kn} \ll 1$), donc augmenter r . En $z=0$:

$$G'_1 \propto z_{\max} \frac{1}{\omega_L} \frac{1}{r}$$

Prenons :

$$z_{\max} = 10 \text{ km}$$

$$r_L = 5 \mu\text{m}$$

$$r = 100 \mu\text{m}$$

$$G'_{1\min} \# 10^4$$

Pour augmenter G'_1 :

Prenons :

$$r = r_L$$

$$G'_1 \propto z_{\max} \frac{1}{r_L^4}$$

En $z = 0$, avec $r_L = 0,1 \mu\text{m}$:

$$G'_1 \# 10^{13}$$

Constante	Ordre de grandeur			Interprétation
	minimal	nominal	maximal	
K (m ² .s ⁻¹)	10 ⁻²	10 ⁻¹	1	temps de sédimentation du haut en bas de la zone étudiée (z=1 à z=0)
z _{max} (m)	10 ³	10 ⁵	10 ⁵	
v (m.s ⁻¹)	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻¹	
t _u (s)		10 ¹⁰		
Φ _{masse aér} (kg.m ⁻² .s ⁻¹)	10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹³	10 ⁻¹²	
Φ _{max} (m ⁻² .s ⁻¹)	10 ¹²	10 ¹³	10 ¹⁴	
n _s (0) (éthane) (m ⁻³)		10 ²¹		
Φ' _{max}	10 ⁻⁸	10 ⁻³	10 ⁻¹	rapport de la vitesse d'apport de gaz en z _{max} à la vitesse de sédimentation
K'	10 ⁻⁶	10 ⁻¹	10 ³	rapport du temps de sédimentation (de haut en bas) au temps caractéristique de diffusion turbulente (de haut en bas).
A	10 ⁻⁹	10 ⁻⁴	10 ⁻²	nombre caractéristique de molécules en phase dense / nombre caractéristique de molécules en phase gazeuse, dans un volume donné d'atmosphère
G' ₁	10 ⁴	10 ¹⁰	10 ¹³	rapport du temps de sédimentation caractéristique au temps de grossissement caractéristique

Tableau 6.5.1 : Intervalles de valeurs possibles pour les constantes qui interviennent dans le modèle d'évolution périodique. Le tableau est divisé en deux parties : les grandeurs dimensionnées et les grandeurs normalisées.

Donc, pour les constantes sans dimension qui subsistent dans ce modèle, l'ordre de grandeur nominal est le même que celui indiqué dans le modèle 3, suite aux mêmes normalisations.

t_u, z_{max}, v, ω_L, n_s(0) étant utilisés dans la normalisation, ils ne doivent pas être considérés comme paramètres dans l'expression dimensionnée du modèle. Donc dans l'expression non dimensionnée, G'₁, K', A, Φ'_{max}, n'_{surf} peuvent être considérés comme des paramètres mais leur variation doit être comprise comme correspondant à la variation de G₁, K, Φ_{aér}, Φ_{max} et n_{surf} respectivement. S_{crit} est un paramètre déjà sans dimension dans l'expression dimensionnée du modèle, il reste évidemment un paramètre dans l'expression normalisée.

Remarquons que la quantité qui se conserve est le nombre total de molécules de l'espèce considérée (en phase gazeuse ou dense), qui s'écrit sous forme normalisée : n + A(ω - 1). Nous avons en effet :

6.5. Evolution périodique de l'atmosphère : modèle simplifié

$$\partial_t(n + A\omega) + \partial_z(-K\partial_z n - A\omega) = \partial_t n - K \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} + A(\partial_t \omega - \partial_z \omega) = 0$$

Ou encore :

$$\partial_t[n + A(\omega - 1)] + \partial_z[-K\partial_z n - A(\omega - 1)] = 0$$

Dans la suite, nous écrirons G_1 , K , Φ_{\max} et n_{surf} au lieu des grandeurs primées.

6.5.4. Choix simples pour l'abondance de saturation et l'abondance initiale

Nous pouvons prendre, par exemple (**figure 6.5.1**):

$$n_s = 3z^2 - 3z + 1$$

$$n_{\text{init}}(z) = n_{\text{surf}} - \frac{\Phi_{\max}}{K} z$$

La fonction n_s est beaucoup plus proche de 1 que ce que donnerait une fonction réaliste. Une fonction réaliste n_s varierait entre 10^{-4} et 10^3 (cf. § 6.3.3 "Écriture sous forme non dimensionnée"). Mais de toutes façons, nous négligeons la variation d'ordre de grandeur pour les fonctions N , D , f_{FS} , C .

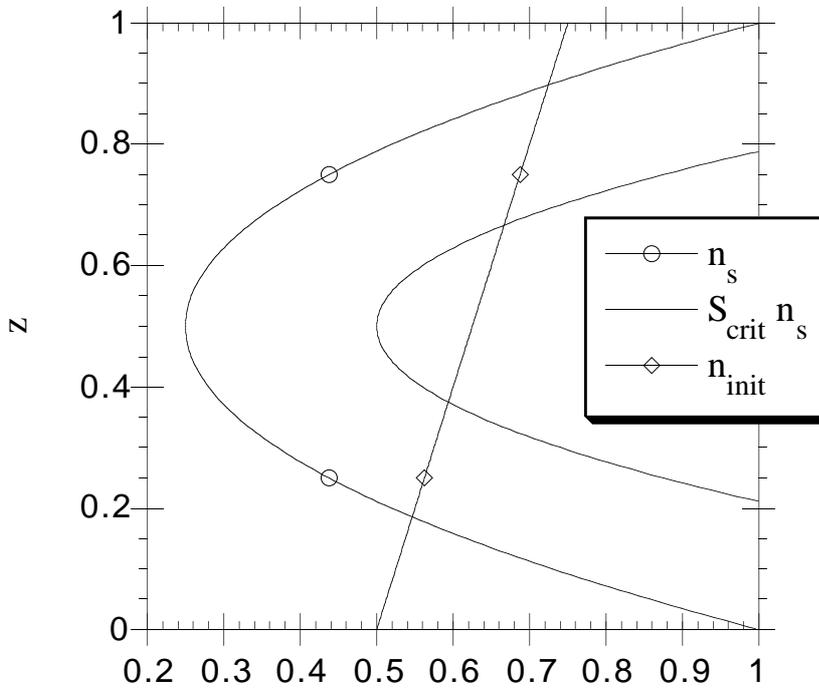


Figure 6.5.1 : Exemples de profils pour n_{init} et " $S_{\text{crit}} n_s$ ". $S_{\text{crit}} = 2$; $n_{\text{surf}} = 0,5$; $\frac{\Phi_{\max}}{K} = -0,25$. Bien que n_{init} soit supérieur à n_s entre $z = 0,2$ et $0,9$ environ, la condensation ne se produit initialement que pour z dans l'intervalle $[0,38; 0,67]$.

Si Φ_{\max} est strictement négatif alors l'équation :

$$n_{\text{init}}(z) = S_{\text{crit}} n_s(z)$$

admet une racine double si et seulement si :

$$S_{\text{crit}} = 2 n_{\text{surf}} - \frac{\Phi_{\max}}{K} + \frac{2}{3} \sqrt{3 \left(3 n_{\text{surf}}^2 + \frac{\Phi_{\max}^2}{K^2} - 3 n_{\text{surf}} \frac{\Phi_{\max}}{K} \right)}$$

6.5. Evolution périodique de l'atmosphère : modèle simplifié

Cette valeur de S_{crit} est donc la valeur maximale pour laquelle la condensation se produit quelque part. Pour $n_{surf} = 0,5$ et $\frac{\Phi_{max}}{K} = -0,25$, nous obtenons :

$$S_{crit} \approx 2,508$$

6.5.5. Exposé synthétique du problème mathématique

Nous adoptons les valeurs suivantes pour les 6 paramètres :

G_1	temps de sédimentation caractéristique / temps de grossissement caractéristique	$1,3 \cdot 10^{10}$
A	nombre caractéristique de molécules en phase dense / nombre caractéristique de molécules en phase gazeuse, dans un volume donné d'atmosphère	$5,0 \cdot 10^{-4}$
Φ_{max}	densité de flux gazeux de l'espèce condensable, en $z = 1$	$-0,025$
K	coefficient de diffusion turbulente	$0,1$
S_{crit}	rapport de saturation critique	entre 1 et 2,5
n_{surf}	densité de molécules de l'espèce condensable, en phase gazeuse, en $z = 0$	$0,5$

Les variables sont l'altitude z , comprise entre 0 et 1, et le temps t . Les fonctions données sont :

$n_s(z) = 3z^2 - 3z + 1$	densité de saturation de la phase gaz de l'espèce condensable
$\omega_{init}(z)$	distribution initiale de volume $\omega_{init} \equiv 1$
$n_{init}(z) = 0,5 + 0,25 z$	distribution initiale de gaz $n_{init}(0) = n_{surf}$ $- K \left(\frac{dn_{init}}{dz} \right) (1) = \Phi_{max}$ $n_{init}(1) < n_s(1)$

Les fonctions inconnues sont le volume d'un aérosol $\omega(z,t)$ (supérieur à 1) et la densité de molécules de l'espèce condensable, en phase gazeuse $n(z,t)$. La vitesse de grossissement d'un aérosol est donnée par :

Si $\omega(z,t) = 1$ et $n(z,t) \leq S_{crit}n_s(z)$ alors :
 $v_\omega(z,t) = 0$

Si $\omega(z,t) > 1$ ou $n(z,t) > S_{crit}n_s(z)$ alors :
 $v_\omega(z,t) = G_1[n(z,t) - n_s(z)]$

Le système d'équations s'écrit :

$$\begin{cases} \partial_t \omega - \partial_z \omega = v_\omega \\ \partial_t n - K \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} = -A v_\omega \end{cases}$$

Les conditions aux limites spatiales sont :

Sur ω , une condition de Dirichlet :

$$\forall t, \omega(z=1,t) = 1$$

Sur n , une condition de Dirichlet et une condition de Neumann :

$$\begin{cases} \forall t, n(z=0,t) = n_{\text{surf}} \\ \forall t, -K(\partial_z n)(z=1,t) = \Phi_{\text{max}} \end{cases}$$

6.5.6. Dynamique du changement de phase seul

Nous décrivons l'évolution de n et ω associée aux phénomènes de changements de phase, en excluant les phénomènes de transport. Ceci permet de dégager le temps caractéristique de la dynamique du changement de phase. Ce temps caractéristique étant très différent du temps caractéristique de transport, une résolution numérique séparant les deux types de phénomènes semble indiquée (cf. § 6.5.7.2 "Précision : pas d'altitude et de temps nécessaires"). Les équations obtenues ici servent donc de base à la résolution numérique (§ 6.5.8 "Résultats dans le cas d'une vitesse de grossissement infinie").

Nous considérons une certaine altitude et une certaine période $[t_1, t_2]$, de longueur très petite devant les temps caractéristiques d'advection et de diffusion :

$$\begin{cases} t_2 - t_1 \ll \left| \frac{\omega}{\partial_z \omega} \right| \\ t_2 - t_1 \ll \left| \frac{n}{K \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}} \right| \end{cases}$$

A cette altitude, pendant cette période $[t_1, t_2]$, nous pouvons écrire :

$$\partial_t \omega \approx v_\omega$$

$$\partial_t n \approx -A v_\omega$$

quitte à obtenir peut-être une variation très faible et non significative de ω et n pendant $[t_1, t_2]$ dans

le cas où $(t_2 - t_1)$ serait aussi très petit devant $\left| \frac{\omega}{v_\omega} \right|$ et $\left| \frac{n}{A v_\omega} \right|$. D'où :

$$\partial_t (n + A\omega) = 0$$

$$\forall t \in [t_1, t_2], n(t) + A \omega(t) = n(t_1) + A \omega(t_1)$$

Trois situations sont possibles :

1° Si $[\omega(t_1) = 1 \text{ et } n(t_1) \leq S_{\text{crit}} n_s]$ ou $n(t_1) = n_s$ alors :

$$v_\omega(t_1) = 0$$

$$(\partial_t \omega)(t_1) = 0$$

$$(\partial_t n)(t_1) = 0$$

$$\forall t \in [t_1, t_2],$$

$$v_\omega(t) = 0$$

$$\omega(t) = \omega(t_1)$$

$$n(t) = n(t_1)$$

2° Si $[\omega(t_1) > 1 \text{ et } n(t_1) > n_s]$ ou $n(t_1) > S_{\text{crit}} n_s$ ou $\left[n(t_1) < n_s \text{ et } \omega(t_1) \geq 1 + \frac{n_s - n(t_1)}{A} \right]$ alors :

$$v_\omega(t_1) = G_1 [n(t_1) - n_s] \neq 0$$

Comme ω et n sont des fonctions continues de t :

$$\exists V \in \mathcal{V}(t_1) \cap [t_1, t_2], \forall t \in V, v_\omega(t) = G_1 [n(t) - n_s]$$

($\mathcal{V}(t_1)$ désigne l'ensemble des voisinages de t_1)

6.5. Evolution périodique de l'atmosphère : modèle simplifié

D'où, pour $t \in V$:

$$\partial_t \omega = G_1 (n - n_s)$$

$$\Rightarrow \partial_t \omega + G_1 A \omega = G_1 [n(t_1) + A \omega(t_1) - n_s]$$

D'où :

$$\forall t \in V, \omega(t) = \omega(t_1) + \frac{n(t_1) - n_s}{A} [1 - \exp(-G_1 A (t - t_1))]$$

$$\forall t \in V, n(t) = n(t_1) + A [\omega(t_1) - \omega(t)] \\ = n_s + [n(t_1) - n_s] \exp[-G_1 A (t - t_1)]$$

ω part d'une valeur supérieure à 1 et tend exponentiellement vers $\left[\omega(t_1) + \frac{n(t_1) - n_s}{A} \right]$ (sans l'atteindre) qui est supérieur à 1, donc ω est strictement supérieur à 1 pour $t > t_1$.

$$\forall t \in [t_1, t_2], v_{\omega}(t) = G_1 [n(t) - n_s] (\neq 0)$$

$$\forall t \in [t_1, t_2], \omega(t) = \omega(t_1) + \frac{n(t_1) - n_s}{A} [1 - \exp(-G_1 A (t - t_1))]$$

$$\forall t \in [t_1, t_2], n(t) = n_s + [n(t_1) - n_s] \exp[-G_1 A (t - t_1)]$$

Le temps caractéristique est :

$$\tau = \frac{1}{G_1 A}$$

Si $(t - t_1) \ll \tau$ alors :

$$\omega(t) \approx \omega(t_1) + [n(t_1) - n_s] G_1 (t - t_1)$$

$$n(t) \approx n(t_1) - [n(t_1) - n_s] G_1 A (t - t_1)$$

Si $(t_2 - t_1) \gg \tau$ alors :

$$\omega(t_2) \approx \omega(t_1) + \frac{n(t_1) - n_s}{A}$$

$$n(t_2) \approx n_s$$

Avec :

$$G_1 = 1,3 \cdot 10^{10}$$

$$A = 5 \cdot 10^{-4}$$

nous obtenons :

$$\tau \approx 1,5 \cdot 10^{-7}$$

Avec aussi les choix du § 6.5.4 "Choix simples pour l'abondance de saturation et l'abondance initiale" pour n_{init} et n_s , nous obtenons le volume d'un aérosol en $z = 0,542$ (l'altitude du maximum de $(n_{\text{init}} - n_s)$) après un délai de quelques τ :

$$1 + \frac{n_{\text{init}} - n_s}{A} \approx 1 + 760$$

3°) Si $n(t_1) < n_s$ et $1 < \omega(t_1) < 1 + \frac{n_s - n(t_1)}{A}$ alors :

D'après l'étude du 2°), ω commence par tendre exponentiellement vers

$$\omega(t_1) - \frac{n_s - n(t_1)}{A} < 1$$

pendant que n tend exponentiellement vers n_s .

Posons :

$$t_{\text{stop}} = t_1 + \frac{1}{G_1 A} \ln \frac{n_s - n(t_1)}{n_s - n(t_1) - A[\omega(t_1) - 1]}$$

6.5. Evolution périodique de l'atmosphère : modèle simplifié

Si $t_2 \leq t_{\text{stop}}$ alors :

$$\forall t \in [t_1, t_2], \omega(t) = \omega(t_1) - \frac{n_s - n(t_1)}{A} [1 - \exp(-G_1 A (t - t_1))]$$

$$\forall t \in [t_1, t_2], n(t) = n_s + [n(t_1) - n_s] \exp[-G_1 A (t - t_1)]$$

$$\omega(t_2) \geq 1$$

Si $t_2 > t_{\text{stop}}$ alors :

$$\forall t \in [t_1, t_{\text{stop}}], \omega(t) = \omega(t_1) - \frac{n_s - n(t_1)}{A} [1 - \exp(-G_1 A (t - t_1))]$$

$$\forall t \in [t_1, t_{\text{stop}}], n(t) = n_s + [n(t_1) - n_s] \exp[-G_1 A (t - t_1)]$$

$$\forall t \in [t_{\text{stop}}, t_2], \omega(t) = 1$$

$$\forall t \in [t_{\text{stop}}, t_2], n(t) = n(t_{\text{stop}}) = n(t_1) + A [\omega(t_1) - 1]$$

6.5.7. Discrétisation

Nous résolvons les équations par une méthode de différences finies. Soient $j_{\text{max}} \in \mathbb{N}^*$ (\mathbb{N} est l'ensemble des entiers naturels) et Δt (deux constantes). Posons :

$$\Delta z = \frac{1}{j_{\text{max}}}$$

Pour $j \in \{0, \dots, j_{\text{max}} - 1\}$, posons :

$$z_{c_j} = \left(j + \frac{1}{2}\right) \Delta z = \frac{j + \frac{1}{2}}{j_{\text{max}}}$$

Pour $j \in \{0, \dots, j_{\text{max}}\}$, posons :

$$z_{l_j} = j \Delta z = \frac{j}{j_{\text{max}}}$$

Nous considérons z_{c_j} comme l'altitude du centre de la zone numéro j et z_{l_j} comme la limite entre les zones $(j - 1)$ et j (cf. **figure 6.5.2**). Pour $k \in \mathbb{N}$, posons :

$$t_k = k \Delta t$$

$$\omega_{jk} = \omega(z_{c_j}, t_k)$$

$$n_{jk} = n(z_{c_j}, t_k)$$

$$(n_s)_j = n_s(z_{c_j})$$

Si $\omega_{jk} = 1$ et $n_{jk} \leq S_{\text{crit}}(n_s)_j$ alors :

$$(v_\omega)_{jk} = 0$$

Si $\omega_{jk} > 1$ ou $n_{jk} > S_{\text{crit}}(n_s)_j$ alors :

$$(v_\omega)_{jk} = G_1 [n_{jk} - (n_s)_j]$$

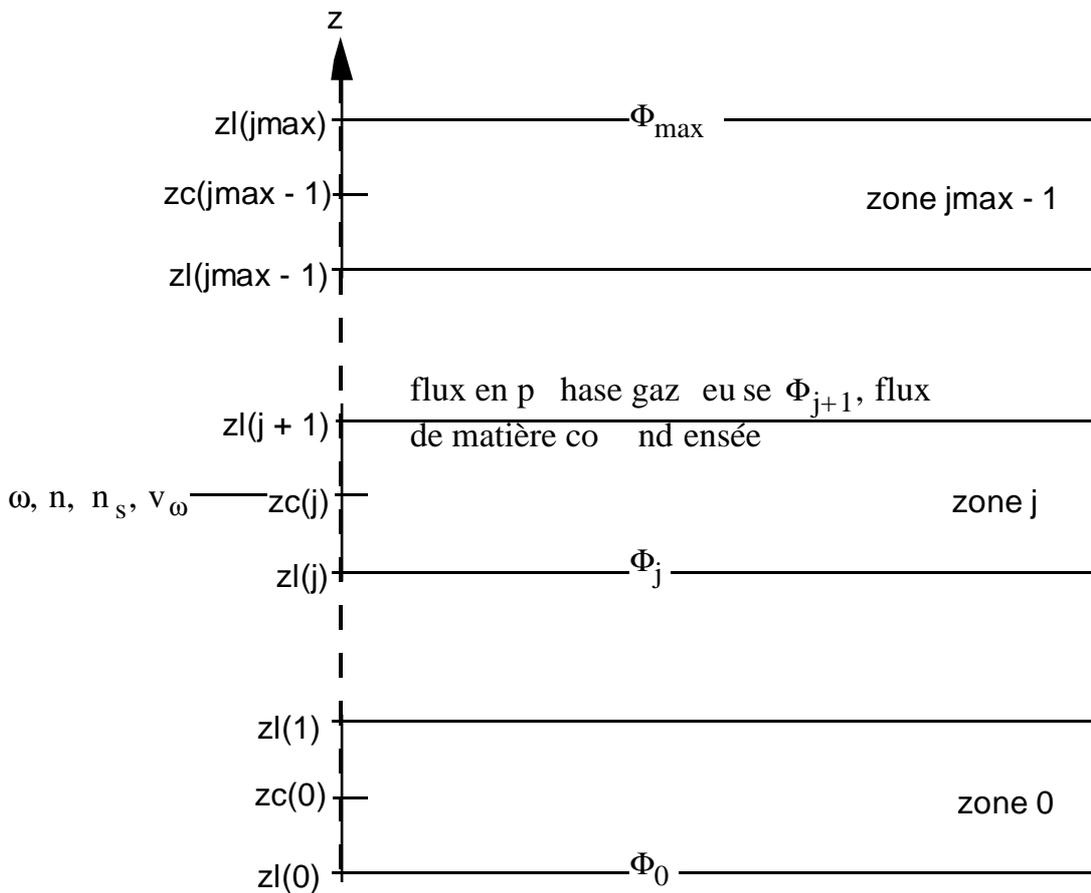


Figure 6.5.2 : Discrétisation de l'axe des altitudes. $z_c(j)$ est le centre de la zone j , limitée par les altitudes $z_l(j)$ et $z_l(j+1)$. ω, n, n_s et v_ω sont définis aux centres des zones. Les flux de phase gazeuse Φ_{gaz} et de matière condensée sont définis aux limites des zones.

Discrétisation de l'équation sur ω :

$$\frac{\omega_{j,k+1} - \omega_{jk}}{\Delta t} + \frac{(\text{flux } \omega)_{j+1,k} - (\text{flux } \omega)_{jk}}{\Delta z} = (v_\omega)_{jk}$$

C'est une différenciation dite du côté du vent. "For advective equations, (...) transport errors are usually of greater concern." (Press *et al.*, 1992, § 19.1, page 831.). "For problems sensitive to transport errors, upwind differencing or one of its refinements should be considered." (Press *et al.*, 1992, § 19.1, pages 832 et 833, page 837.)

$$\frac{\omega_{j,k+1} - \omega_{jk}}{\Delta t} - \frac{\omega_{j+1,k} - \omega_{jk}}{\Delta z} = (v_\omega)_{jk}$$

Ce schéma est complètement explicite.

Discrétisation de l'équation sur n :

Discrétisation de la dérivée seconde :

$$-K \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} = \partial_z \Phi \mapsto \frac{\Phi_{j+1} - \Phi_j}{\Delta z}$$

$$\Phi_{j+1} = -K \frac{n_{j+1} - n_j}{\Delta z}$$

$$\Phi_{j-1} = -K \frac{n_j - n_{j-1}}{\Delta z}$$

D'où :

$$-K \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \mapsto -K \frac{n_{j+1} - 2n_j + n_{j-1}}{(\Delta z)^2}$$

"... the Crank-Nicholson scheme ... is our recommended method for any simple diffusion problem" (Press *et al.*, 1992, § 19.2, page 840).

$$\frac{n_{j,k+1} - n_{jk}}{\Delta t} - K \frac{(n_{j+1,k} - 2n_{jk} + n_{j-1,k}) + (n_{j+1,k+1} - 2n_{j,k+1} + n_{j-1,k+1})}{2\Delta z^2} = -A(v_\omega)_{jk}$$

Ce schéma est implicite. L'inconvénient est l'inexactitude des variations spatiales à petite échelle spatiale. Pendant Δt , la diffusion affecte une hauteur de gaz :

$$\lambda \# \sqrt{K \Delta t}$$

Les variations spatiales à une échelle petite devant λ sont incorrectement modélisées. "Obviously, the large timesteps that we propose to take are going to be woefully inaccurate for the small scales that we have decided not to be interested in." (Press *et al.*, 1992, § 19.2, page 839). "... small-scale features maintain their initial amplitudes, so that the evolution of the larger-scale features of interest takes place superposed with a kind of "frozen in" (though fluctuating) background of small-scale stuff." (Press *et al.*, 1992, § 19.2, page 839). Les petites échelles spatiales dans ce modèle ne sont-elles pas importantes justement, dans la mesure où il génère des gradients importants et brusques? Nous passons outre cette question, car le modèle ne prétend qu'illustrer qualitativement l'instabilité de l'atmosphère, mais en notant que le schéma de Crank-Nicholson peut être insuffisant pour un modèle dont l'ambition est plus quantitative comme le modèle 3.

6.5.7.1. Stabilité : analyse par la méthode de von Neumann

Cf. Press *et al.* (1992, § 19.1 : von Neumann Stability Analysis, pages 827 et 828). C'est une analyse sur les équations homogènes, sans second membre. En effet, ce qui est étudié, c'est la discrétisation des opérateurs différentiels. Dans notre cas, nous étudions donc le système avec $(v_\omega)_{jk}$ nul. Dans ce cas, les équations apparaissent indépendantes. La stabilité du schéma choisi pour la discrétisation de l'une est indépendante de la stabilité pour l'autre.

Stabilité de la discrétisation dans le vent pour l'équation sur ω sans second membre :

Notons σ un nombre réel (un nombre d'onde) et ξ un nombre complexe qui dépend de σ . Un mode propre de l'équation discrétisée est une suite associée à un nombre d'onde σ :

$$\omega_{jk} = \xi^k e^{i\sigma j \Delta z}$$

$\xi(\sigma)$ est le facteur d'amplification au nombre d'onde σ .

En remplaçant ω_{jk} dans l'équation discrétisée, nous obtenons :

$$\frac{\xi^{k+1} e^{i\sigma j \Delta z} - \xi^k e^{i\sigma j \Delta z}}{\Delta t} - \frac{\xi^k e^{i\sigma(j+1)\Delta z} - \xi^k e^{i\sigma j \Delta z}}{\Delta z} = 0$$

En simplifiant par $(\xi^k e^{i\sigma j \Delta z})$:

$$\frac{\xi - 1}{\Delta t} - \frac{e^{i\sigma \Delta z} - 1}{\Delta z} = 0$$

$$\xi = 1 + \frac{\Delta t}{\Delta z} (e^{i\sigma \Delta z} - 1)$$

$$|\xi|^2 = \left[1 - \frac{\Delta t}{\Delta z} (1 - \cos \sigma \Delta z) \right]^2 + \left(\frac{\Delta t}{\Delta z} \sin \sigma \Delta z \right)^2$$

$$= 1 - 2 \frac{\Delta t}{\Delta z} \left(1 - \frac{\Delta t}{\Delta z} \right) (1 - \cos \sigma \Delta z)$$

Cf. Press *et al.* (1992, équation 19.1.29).

$$|\xi|^2 \leq 1 \Leftrightarrow \frac{\Delta t}{\Delta z} \leq 1$$

C'est la condition de Courant-Friedrichs-Lewy.

Stabilité de la discrétisation de Crank-Nicholson pour l'équation sur n sans second membre :

$$n_{jk} = \xi^k e^{i\sigma j \Delta z}$$

$$\frac{\xi^{k+1} e^{i\sigma j \Delta z} - \xi^k e^{i\sigma j \Delta z}}{\Delta t} - K \frac{1}{2 \Delta z^2} [\xi^k e^{i\sigma(j+1)\Delta z} - 2 \xi^k e^{i\sigma j \Delta z} + \xi^k e^{i\sigma(j-1)\Delta z} + \xi^{k+1} e^{i\sigma(j+1)\Delta z} - 2 \xi^{k+1} e^{i\sigma j \Delta z} + \xi^{k+1} e^{i\sigma(j-1)\Delta z}] = 0$$

$$\frac{\xi - 1}{\Delta t} - K \frac{1}{2 \Delta z^2} [e^{i\sigma \Delta z} - 2 + e^{-i\sigma \Delta z} + \xi e^{i\sigma \Delta z} - 2 \xi + \xi e^{-i\sigma \Delta z}] = 0$$

Posons :

$$\alpha = K \frac{\Delta t}{\Delta z^2}$$

$$\xi - 1 + \alpha (1 - \cos \sigma \Delta z) (1 + \xi) = 0$$

$$\Rightarrow \xi = \frac{1 - 2\alpha \sin^2 \frac{\sigma \Delta z}{2}}{1 + 2\alpha \sin^2 \frac{\sigma \Delta z}{2}}$$

Cf. Press *et al.* (1992, équation 19.2.14).

$$\forall \Delta t, |\xi| \leq 1$$

En conclusion, pour notre système d'équations, la condition de stabilité est :

$$\frac{\Delta t}{\Delta z} \leq 1$$

Remarquons que Press *et al.* (1992, § 19.2, pages 838 et 839) ne conseillent pas le simple schéma FTCS (*Forward Time Centered Space*) pour l'équation de diffusion parce que la condition de stabilité impose un pas de temps trop petit. Pour notre problème, le pas de temps imposé par l'équation sur ω n'est-il pas de toute façon assez petit pour stabiliser le schéma FTCS sur l'équation de diffusion? Non. Pour Δz de l'ordre de 10^{-2} (voir plus bas), K est de l'ordre de 0,1 et la condition de stabilité du schéma FTCS pour l'équation de diffusion :

$$\Delta t \leq \frac{(\Delta z)^2}{2K}$$

est plus sévère que la condition de Courant :

$$\Delta t \leq \Delta z$$

Si, pour une raison ou pour une autre (précision par exemple), il est nécessaire de prendre un pas de temps très petit, alors un schéma autre que le schéma de Crank-Nicholson peut être préférable.

6.5.7.2. Précision : pas d'altitude et de temps nécessaires

Pas d'altitude :

L'échelle du gradient de n_s est :

$$\frac{n_s(z)}{n_s'(z)} = \frac{3z^2 - 3z + 1}{3(2z - 1)}$$

Un calcul simple montre que :

$$\min \left| \frac{n_s}{n_s'} \right| = \frac{\sqrt{3}}{6} \approx 0,3$$

La seule contrainte raisonnable simple est :

$$\Delta z \ll \left| \frac{n_s}{n_s'} \right|$$

Nous pouvons par exemple commencer par :

$$\Delta z = 10^{-2}$$

En ce qui concerne le pas de temps, il faut :

$$|v_\omega| \Delta t \ll \omega$$

Pour $n_{\text{surf}} = 0,5$, $\frac{\Phi_{\text{max}}}{K} = -0,25$, $G_1 \# 10^{10}$, aux altitudes où $n > S_{\text{crit}} n_s$, v_ω peut être de l'ordre de 10^9 . Donc, pour $\omega \# 1$, le pas de temps adapté est de l'ordre de 10^{-11} . Rappelons que dans cette formulation normalisée, 1 est le temps de chute des aérosols de $z = 1$ à $z = 0$. Pour $K = 0,1$, $\frac{1}{K} = 10$ est le temps caractéristique de diffusion entre $z = 0$ et $z = 1$. La dynamique du changement de phase est beaucoup plus rapide que la dynamique verticale des aérosols et du gaz. Comment éviter un nombre énorme d'itérations, correspondant à un pas de temps très faible pour assurer la précision sur le changement de phase, itérations pendant lesquelles les profils de n et ω en dehors de la région de saturation ne changent pratiquement pas et pendant lesquelles la dynamique verticale est pratiquement inexistante?

La réponse consiste à mettre à jour les fonctions n et ω en deux étapes. Un pas de temps Δt adapté à la dynamique verticale (c'est-à-dire pendant lequel le gaz et les aérosols se déplacent très peu verticalement) mais éventuellement inadapté à la dynamique du changement de phase (beaucoup trop grand) est choisi. Une des deux opérations sur n et ω tient compte des changements de phase pendant Δt en négligeant la dynamique verticale (cette opération se subdivise éventuellement en un grand nombre de sous-opérations correspondant à un pas de temps très petit adapté à la dynamique du changement de phase). L'autre opération sur n et ω tient compte de la dynamique verticale pendant Δt en négligeant les changements de phase. Chaque opération peut partir du résultat de l'autre (opérations alternées) ou chaque opération peut calculer à chaque altitude une variation de n et ω à partir de mêmes valeurs, les variations étant ensuite additionnées (opérations simultanées). Cf. Press *et al.* (1992, § 19.3, "Operator Splitting Methods Generally", pages 847 et 848). Dans le § 6.5.8 "Résultats dans le cas d'une vitesse de grossissement infinie", nous mettons en oeuvre une résolution avec opérations alternées.

Problème de précision sur l'advection des aérosols :

Le problème que nous décrivons dans la suite se pose indépendamment du problème des échelles de temps différentes, évoqué ci-dessus. Disons que ce problème est particulièrement aigu si nous ne mettons pas en place une séparation des opérations de changements de phase et de transport, il est allégé mais toujours présent avec cette séparation. En résumé, nous allons voir que ce problème

nous oblige à résoudre le système avec un pas de temps proche du pas d'altitude : à la limite de stabilité (§ 6.5.7.1 "Stabilité : analyse par la méthode de von Neumann").

Deux processus modifient la valeur du volume ω des aérosols à une altitude z_{c_j} : les changements de phase et l'advection :

$$\omega_{j,k+1} - \omega_{jk} = \frac{\Delta t}{\Delta z} (\omega_{j+1,k} - \omega_{jk}) + (v_\omega)_{jk} \Delta t \quad (6.5.2)$$

Si $\Delta t < \Delta z$ alors l'advection modifie ω_j bien que les aérosols en $z_{c_{j+1}}$ ne soient pas arrivés en z_{c_j} (vitesse de chute : -1). En d'autres termes, quel que soit Δt , l'information "volume des aérosols" en $z_{c_{j+1}}$ influence le volume des aérosols en z_{c_j} . Si ω_j et ω_{j+1} sont bien interprétés comme le volume des aérosols en z_{c_j} et $z_{c_{j+1}}$ respectivement (et non comme des moyennes sur des intervalles d'altitude de longueur Δz), le schéma transmet incorrectement l'information. L'erreur devient de plus en plus importante lorsque $\frac{\Delta t}{\Delta z}$ diminue (cf. Press *et al.*, 1992, § 19.1, "Other varieties of error", page 833).

Le problème est particulièrement sensible dans notre étude parce que l'évolution de ω dépend d'une condition de type seuil : si n est inférieur à $(S_{crit} n_s)$ alors ω doit être strictement supérieur à 1 pour que v_ω soit non nul. Ceci exprime que si n est inférieur à $(S_{crit} n_s)$ à une certaine altitude et à une certaine date alors un aérosol à cette altitude et à cette date doit être passé précédemment dans une région où n était strictement supérieur à $(S_{crit} n_s)$ pour que la quantité de matière condensée qu'il porte puisse varier. Considérons par exemple un état où les aérosols sont partout nus ($\omega = 1, \forall z$). Avec le schéma choisi, l'information $\omega > 1$ qui apparaît en un certain point à une certaine date se propage vers le bas (vers $z = 0$) d'un pas de grille Δz par pas de temps Δt , quel que soit Δt . Si par exemple $\Delta z = 10^{-2}$ et $\Delta t = 10^{-12}$ (adapté à la dynamique du changement de phase), et si à une certaine date :

$$\begin{cases} \forall z, \omega(z) = 1 \\ n(z = 0,5) > S_{crit} n_s(0,5) \\ \forall z_{c_j} \in]0,3; 0,5[, n_s(z_{c_j}) < n(z_{c_j}) \leq S_{crit} n_s(z_{c_j}) \end{cases}$$

Alors en 20 pas de temps ($20 \Delta t = 2 \cdot 10^{-11}$) tous les aérosols entre $z = 0,3$ et $z = 0,5$ auront obtenu l'autorisation de grossissement (volume très légèrement supérieur à 1) puis se seront mis à grossir selon la valeur de $G_1 \times (n - n_s)$, alors qu'en un temps $2 \cdot 10^{-11}$ les aérosols ne sont pas censés être descendus plus bas que $z = 0,5 - 2 \cdot 10^{-11}$. Ainsi, la condition de seuil de condensation ($n > S_{crit} n_s$) est rendue complètement inopérante. Nous sommes confrontés à un problème de diffusion numérique indésirable (cf. Hawley *et al.*, 1984, § II.c).

Le schéma donné par Centrella et Wilson (1984, appendice B) résout-il ce problème? Une adaptation de leur analyse et de leur schéma à notre modèle donne :

$$\begin{aligned} \frac{\omega_{j,k+1} - \omega_{jk}}{\Delta t} &= - \frac{(\text{flux } \omega)_{j+1,k} - (\text{flux } \omega)_{jk}}{\Delta z} + (v_\omega)_{jk} \\ &= \frac{\omega_{lim\ j+1,k} - \omega_{lim\ jk}}{\Delta z} + (v_\omega)_{jk} \\ \omega_{j,k+1} &= \omega_{jk} + \frac{\Delta t}{\Delta z} (\omega_{lim\ j+1,k} - \omega_{lim\ jk}) + (v_\omega)_{jk} \Delta t \end{aligned} \quad (6.5.3)$$

(Comparer avec l'équation (6.5.2).)

Dans ce qui suit nous sous-entendons l'indice k . Notons ω_{extrap} la valeur extrapolée à partir de ω_j et ω_{j+1} , et ω_{interp} la valeur interpolée entre ω_{j-1} et ω_j (cf. Centrella et Wilson, 1984).

Si $\omega_j \leq \omega_{j-1}$ alors :

$$\omega_{\text{lim } j} = \max(\omega_j, \min(\omega_{\text{extrap}}, \omega_{\text{interp}})) \quad (6.5.4)$$

Si $\omega_j > \omega_{j-1}$ alors :

$$\omega_{\text{lim } j} = \min(\omega_j, \max(\omega_{\text{extrap}}, \omega_{\text{interp}})) \quad (6.5.5)$$

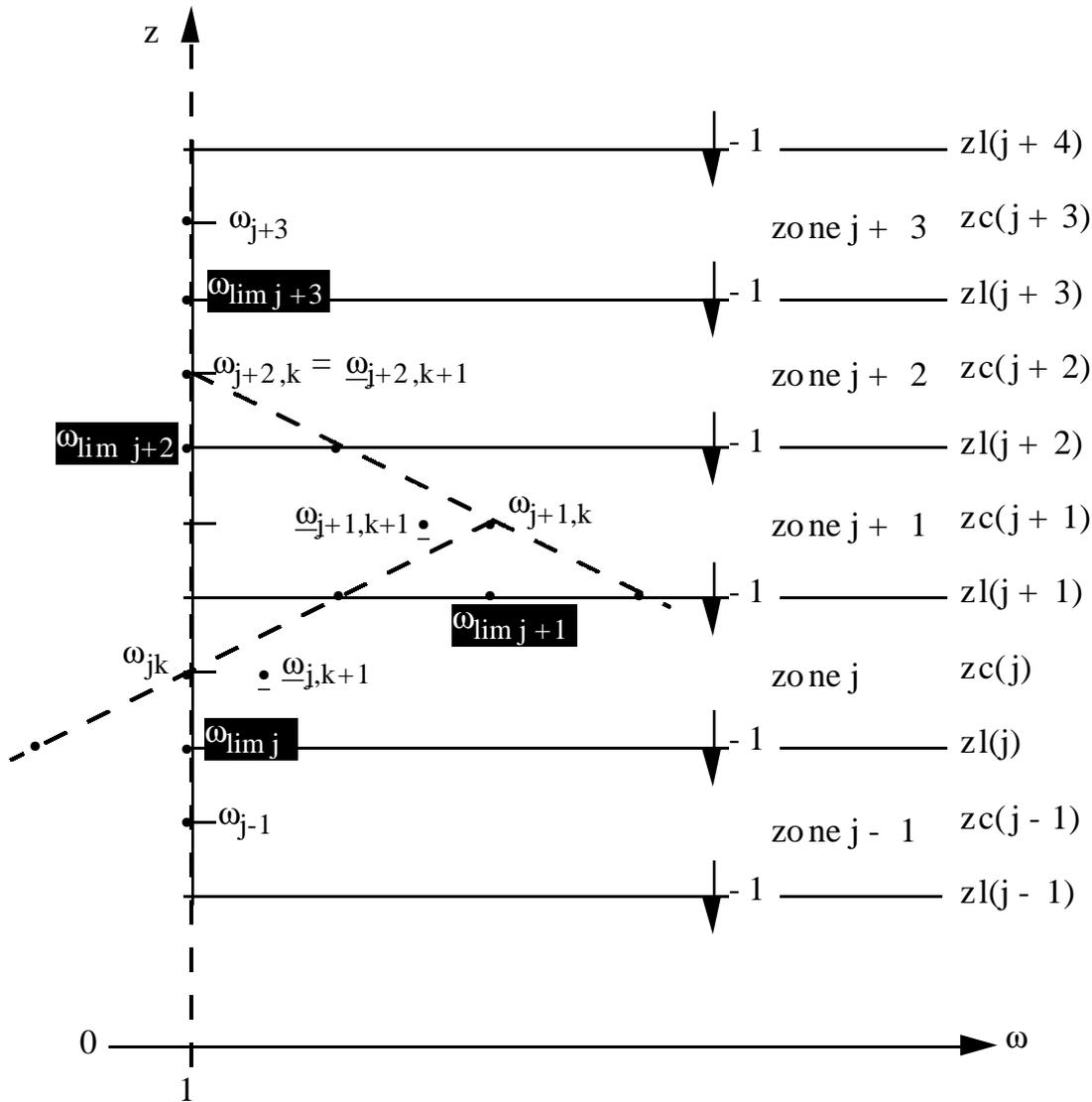


Figure 6.5.3 : Les différents volumes qui interviennent dans la résolution de l'équation d'advection de ω avec le schéma de Centrella et Wilson (1984). Dans ce cas particulier, les volumes à la date d'indice k sont supposés être tous égaux à 1, sauf au centre de la zone $(j + 1)$. Les volumes à la date d'indice $(k + 1)$ sont soulignés, les volumes aux limites de zones, définis par les équations (6.5.4) ou (6.5.5), sont en blanc sur fond noir. La vitesse est (-1) à chaque limite de zone.

Supposons qu'à une certaine date, après transport et condensation, le volume ω soit égal à 1 à tous les niveaux sauf un : le niveau numéro $z_c(j + 1)$. Quel est l'effet du transport seulement pendant un pas de temps à partir de cette date, avec le schéma décrit par Centrella et Wilson (1984)? Nous voyons sur la **figure 6.5.3** que pour les quatre altitudes limites, $z_l(j)$ à $z_l(j+3)$, ω_{lim} a simplement la

valeur du centre de zone dans le vent (par exemple : $\omega_{\text{lim } j} = \omega_j$). Si bien que pour les trois centres de zone, ω_{jk} à $\omega_{j+2,k}$, l'équation (6.5.3) est identique à l'équation (6.5.2). Par exemple :

$$\begin{aligned}\omega_{j,k+1} &= \omega_{jk} + \frac{\Delta t}{\Delta z} (\omega_{\text{lim } j+1,k} - \omega_{\text{lim } jk}) \\ &= \omega_{jk} + \frac{\Delta t}{\Delta z} (\omega_{j+1,k} - \omega_{jk})\end{aligned}$$

La formulation présentée par Centrella et Wilson (1984) est certainement meilleure mais elle ne résout pas notre problème.

Le schéma monotone décrit par Hawley *et al.* (1984, § 2.c) apporte-t-il une solution? J'y crois peu. Dans la résolution effectuée (§ 6.5.8 "Résultats dans le cas d'une vitesse de grossissement infinie"), nous nous plierons à la contrainte sur le pas de temps Δt qui découle de ce problème irrésolu, nous nous contenterons donc de prendre : $\Delta t = \Delta z$.

Plus généralement, la modélisation d'un effet de seuil engendre inévitablement de gros problèmes de sensibilité lors de la résolution numérique. Dans la mesure où une variation infinitésimale d'une variable à seuil engendre une divergence dans l'évolution, nous pouvons nous demander si la résolution numérique ne nécessite pas une précision infinie. Un modèle avec effet de seuil n'est-il pas intrinsèquement chaotique?

6.5.7.3. Résolution de l'équation implicite associée au schéma de Crank-Nicholson

$\forall j \in \{1, \dots, j_{\text{max}} - 2\}, \forall k \in \mathbb{N} :$

$$\begin{aligned}n_{j,k+1} - n_{jk} - \frac{\alpha}{2}(n_{j+1,k} - 2n_{jk} + n_{j-1,k} + n_{j+1,k+1} - 2n_{j,k+1} + n_{j-1,k+1}) &= -A(v\omega)_{jk} \Delta t \\ \Rightarrow -\frac{\alpha}{2}n_{j-1,k+1} + (1 + \alpha)n_{j,k+1} - \frac{\alpha}{2}n_{j+1,k+1} &= \frac{\alpha}{2}n_{j-1,k} + (1 - \alpha)n_{jk} + \frac{\alpha}{2}n_{j+1,k} - A(v\omega)_{jk} \Delta t\end{aligned}$$

Ce système de $(j_{\text{max}} - 2)$ équations serait fermé si la condition à la limite supérieure était une valeur fixée de n (condition de Dirichlet). Mais c'est un flux fixé (condition de Neumann). Il reste donc à choisir une équation supplémentaire, faisant intervenir l'inconnue $n_{j_{\text{max}}-1,k+1}$.

$$\Phi_{j_{\text{max}}} = \Phi_{\text{max}}$$

$$\frac{n_{j_{\text{max}}-1,k+1} - n_{j_{\text{max}}-1,k}}{\Delta t} + \frac{1}{2} \left(\frac{\Phi_{\text{max}} - \Phi_{j_{\text{max}}-1,k}}{\Delta z} + \frac{\Phi_{\text{max}} - \Phi_{j_{\text{max}}-1,k+1}}{\Delta z} \right) = -A(v\omega)_{j_{\text{max}}-1,k}$$

$$\Phi_{j_{\text{max}}-1,k} = -K \frac{n_{j_{\text{max}}-1,k} - n_{j_{\text{max}}-2,k}}{\Delta z}$$

D'où :

$$\begin{aligned}n_{j_{\text{max}}-1,k+1} - n_{j_{\text{max}}-1,k} + \frac{\Delta t}{\Delta z} \Phi_{\text{max}} + \frac{\alpha}{2}(n_{j_{\text{max}}-1,k} - n_{j_{\text{max}}-2,k} + n_{j_{\text{max}}-1,k+1} - n_{j_{\text{max}}-2,k+1}) \\ = -A(v\omega)_{j_{\text{max}}-1,k} \Delta t\end{aligned} \tag{6.5.6}$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow -\frac{\alpha}{2}n_{j_{\text{max}}-2,k+1} + \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)n_{j_{\text{max}}-1,k+1} &= \frac{\alpha}{2}n_{j_{\text{max}}-2,k} + \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)n_{j_{\text{max}}-1,k} - \frac{\Delta t}{\Delta z} \Phi_{\text{max}} \\ &- A(v\omega)_{j_{\text{max}}-1,k} \Delta t\end{aligned}$$

Pour $p \in \mathbb{N}, p \geq 3$, notons H_p la matrice $p \times p$:

$$H_p = \begin{bmatrix} 1 + \alpha & -\frac{\alpha}{2} & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ -\frac{\alpha}{2} & 1 + \alpha & -\frac{\alpha}{2} & \ddots & & & & & & \vdots \\ 0 & -\frac{\alpha}{2} & \ddots & \ddots & \ddots & & & & & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & & & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & & & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & & & \ddots & \ddots & \ddots & -\frac{\alpha}{2} & 0 & \vdots \\ \vdots & & & & & \ddots & -\frac{\alpha}{2} & 1 + \alpha & -\frac{\alpha}{2} & \vdots \\ 0 & & & & & & 0 & -\frac{\alpha}{2} & 1 + \frac{\alpha}{2} & \vdots \end{bmatrix}$$

Notons B la matrice colonne :

$$B = \begin{bmatrix} \alpha n_{\text{surf}} + (1 - \alpha) n_{1k} + \frac{\alpha}{2} n_{2k} - A(v_\omega)_{1k} \Delta t \\ \frac{\alpha}{2} n_{1k} + (1 - \alpha) n_{2k} + \frac{\alpha}{2} n_{3k} - A(v_\omega)_{2k} \Delta t \\ \vdots \\ \frac{\alpha}{2} n_{j_{\text{max}}-3,k} + (1 - \alpha) n_{j_{\text{max}}-2,k} + \frac{\alpha}{2} n_{j_{\text{max}}-1,k} - A(v_\omega)_{j_{\text{max}}-2,k} \Delta t \\ \frac{\alpha}{2} n_{j_{\text{max}}-2,k} + (1 - \frac{\alpha}{2}) n_{j_{\text{max}}-1,k} - \frac{\Delta t}{\Delta z} \Phi_{\text{max}} - A(v_\omega)_{j_{\text{max}}-1,k} \Delta t \end{bmatrix}$$

Le système d'équations à résoudre est donc, sous forme matricielle :

$$H_{j_{\text{max}}-1} \begin{bmatrix} n_{1,k+1} \\ n_{2,k+1} \\ \vdots \\ n_{j_{\text{max}}-2,k+1} \\ n_{j_{\text{max}}-1,k+1} \end{bmatrix} = B$$

La matrice $H_{j_{\text{max}}-1}$ est tri - diagonale. La résolution du système ci-dessus prend donc un nombre d'opérations $O(j_{\text{max}})$ (notation de Landau signifiant : de l'ordre de j_{max}), par l'algorithme "tridag" (Press *et al.*, 1992, § 2.4, pages 42 et 43). Il est vrai que de nombreux systèmes avec la même matrice carrée $H_{j_{\text{max}}-1}$ et différents seconds membres doivent être résolus : un système à chaque pas de temps. Pour un nombre k de pas de temps, cela donne donc $O(k j_{\text{max}})$ opérations. On pourrait penser qu'il serait plus rapide de calculer une fois pour toutes $H_{j_{\text{max}}-1}^{-1}$, en appliquant d'abord l'algorithme "tridag" avec comme seconds membres les j_{max} vecteurs unité (cf. Press *et al.*, 1992, § 2.3,

Inverse of a matrix, page 40). Cela représente $O(j_{\max}^2)$ opérations. Néanmoins, il faut ensuite multiplier $H_{j_{\max}-1}^{-1}$ par chaque second membre, ce qui représente $O(j_{\max}^2)$ opérations par second membre. Au total, en calculant d'abord $H_{j_{\max}-1}^{-1}$, nous effectuons $[O(j_{\max}^2) + O(k j_{\max}^2)]$ opérations. Mieux vaut résoudre chaque système. Cette dernière méthode doit en outre être plus précise.

6.5.7.4. Sommes sur les altitudes

Nous vérifions qu'avec les schémas de discrétisation choisis, les bilans pour le nombre de molécules en phase gazeuse et le nombre de molécules en phase condensée sommés sur tout le domaine d'altitudes sont corrects.

$$\sum_{j=1}^{j_{\max}-2} (n_{j,k+1} - n_{jk}) = \frac{\alpha}{2} \sum_{j=1}^{j_{\max}-2} (n_{j+1,k} - 2n_{jk} + n_{j-1,k}) + \frac{\alpha}{2} \sum_{j=1}^{j_{\max}-2} (n_{j+1,k+1} - 2n_{j,k+1} + n_{j-1,k+1}) - A\Delta t \sum_{j=1}^{j_{\max}-2} (v_{\omega})_{jk}$$

Or :

$$\sum_{j=1}^{j_{\max}-2} (n_{j+1,k} - 2n_{jk} + n_{j-1,k}) = n_{0k} - n_{1k} + n_{j_{\max}-1,k} - n_{j_{\max}-2,k}$$

Donc :

$$\sum_{j=1}^{j_{\max}-2} (n_{j,k+1} - n_{jk}) = \frac{\alpha}{2} (n_{0k} - n_{1k} + n_{j_{\max}-1,k} - n_{j_{\max}-2,k}) + \frac{\alpha}{2} (n_{0,k+1} - n_{1,k+1} + n_{j_{\max}-1,k+1} - n_{j_{\max}-2,k+1}) - A\Delta t \sum_{j=1}^{j_{\max}-2} (v_{\omega})_{jk}$$

En ajoutant à cette équation l'équation (6.5.6), nous obtenons :

$$\sum_{j=1}^{j_{\max}-1} (n_{j,k+1} - n_{jk}) + \frac{\Delta t}{\Delta z} \Phi_{\max} = \frac{\alpha}{2} (n_{0k} - n_{1k}) + \frac{\alpha}{2} (n_{0,k+1} - n_{1,k+1}) - A\Delta t \sum_{j=1}^{j_{\max}-1} (v_{\omega})_{jk} + \frac{1}{\Delta t} \left(\sum_{j=1}^{j_{\max}-1} n_{j,k+1} \Delta z - \sum_{j=1}^{j_{\max}-1} n_{jk} \Delta z \right) + \Phi_{\max} = \frac{K}{2\Delta z} (n_{0k} - n_{1k}) + \frac{K}{2\Delta z} (n_{0,k+1} - n_{1,k+1}) - \sum_{j=1}^{j_{\max}-1} A(v_{\omega})_{jk} \Delta z$$

D'où :

$$\frac{1}{\Delta t} \left(\sum_{j=1}^{j_{\max}-1} n_{j,k+1} \Delta z - \sum_{j=1}^{j_{\max}-1} n_{jk} \Delta z \right) + \Phi_{\max} - \frac{1}{2} (\Phi_{1k} + \Phi_{1,k+1}) = - \sum_{j=1}^{j_{\max}-1} A(v_{\omega})_{jk} \Delta z$$

L'équation donnant Φ_0 est :

$$\frac{n_{0,k+1} - n_{0,k}}{\Delta t} + \frac{1}{2} \left(\frac{\Phi_{1k} - \Phi_{0k}}{\Delta z} + \frac{\Phi_{1,k+1} - \Phi_{0,k+1}}{\Delta z} \right) = -A(v_\omega)_{0,k}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} (\Phi_{1k} - \Phi_{0k} + \Phi_{1,k+1} - \Phi_{0,k+1}) = -A(v_\omega)_{0,k} \Delta z$$

D'où :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Delta t} \left(\sum_{j=0}^{j_{max}-1} n_{j,k+1} \Delta z - \sum_{j=0}^{j_{max}-1} n_{jk} \Delta z \right) + \Phi_{max} - \frac{1}{2} (\Phi_{0k} + \Phi_{0,k+1}) \\ = - \sum_{j=0}^{j_{max}-1} A(v_\omega)_{jk} \Delta z \end{aligned} \quad (6.5.7)$$

C'est la version discrétisée de l'équation de continuité :

$$\frac{d}{dt} \int_0^1 n dz + \Phi_{max} - \Phi_{gaz}(z=0) = - \int_0^1 A v_\omega dz$$

Par ailleurs :

$$\sum_{j=0}^{j_{max}-1} (\omega_{j,k+1} - \omega_{jk}) = \frac{\Delta t}{\Delta z} \sum_{j=0}^{j_{max}-2} (\omega_{j+1,k} - \omega_{jk}) + \omega_{j_{max}-1,k+1} - \omega_{j_{max}-1,k} + \sum_{j=0}^{j_{max}-2} (v_\omega)_{jk} \Delta t$$

Or :

$$\sum_{j=0}^{j_{max}-2} (\omega_{j+1,k} - \omega_{jk}) = -\omega_{0k} + \omega_{j_{max}-1,k}$$

Donc :

$$\sum_{j=0}^{j_{max}-1} (\omega_{j,k+1} - \omega_{jk}) = \frac{\Delta t}{\Delta z} (\omega_{j_{max}-1,k} - \omega_{0k}) + \omega_{j_{max}-1,k+1} - \omega_{j_{max}-1,k} + \sum_{j=0}^{j_{max}-2} (v_\omega)_{jk} \Delta t$$

$$\frac{1}{\Delta t} \left(\sum_{j=0}^{j_{max}-1} \omega_{j,k+1} \Delta z - \sum_{j=0}^{j_{max}-1} \omega_{jk} \Delta z \right) = \omega_{j_{max}-1,k} - \omega_{0k} + \frac{\Delta z}{\Delta t} (\omega_{j_{max}-1,k+1} - \omega_{j_{max}-1,k})$$

$$+ \sum_{j=0}^{j_{max}-2} (v_\omega)_{jk} \Delta z$$

Nous avons les deux propriétés :

$$\begin{cases} \omega_{j_{max}-1} \text{ est une constante (égale à 1, condition imposée à la limite)} \\ (v_\omega)_{j_{max}-1,k} = 0 \quad (\omega_{j_{max}-1,k} = 1 \text{ et } n_{j_{max}-1,k} \leq S_{crit}(n_s)_{j_{max}-1}) \end{cases}$$

Nous voyons que, pour être cohérents, si nous imposons comme condition à la limite supérieure que le volume reste égal à 1, nous sommes obligés de faire en sorte que la densité y reste inférieure à ($S_{crit} n_s$).

D'où :

$$\frac{1}{\Delta t} \left(\sum_{j=0}^{j_{max}-1} \omega_{j,k+1} \Delta z - \sum_{j=0}^{j_{max}-1} \omega_{jk} \Delta z \right) - \omega_{j_{max}-1,k} + \omega_{0k} = \sum_{j=0}^{j_{max}-1} (v_{\omega})_{jk} \Delta z \quad (6.5.8)$$

C'est la version discrétisée de l'équation - bilan :

$$\frac{d}{dt} \int_0^1 \omega dz - \omega(z=1) + \omega(z=0) = \int_0^1 v_{\omega} dz$$

Écrivons la somme : équation (6.5.7) + A × équation (6.5.8).

$$\frac{1}{\Delta t} \left[\sum_{j=0}^{j_{max}-1} (n_{j,k+1} + A \omega_{j,k+1}) \Delta z - \sum_{j=0}^{j_{max}-1} (n_{jk} + A \omega_{jk}) \Delta z \right] = - \Phi_{max} + \frac{1}{2} (\Phi_{0k} + \Phi_{0,k+1}) - A (\omega_{0k} - 1)$$

C'est la version discrétisée de l'équation de conservation :

$$\frac{d}{dt} \int_0^1 [n + A(\omega - 1)] dz = - \Phi_{max} + \Phi_{gaz}(z=0) - A[\omega(z=0) - 1]$$

6.5.8. Résultats dans le cas d'une vitesse de grossissement infinie

Nous traitons les changements de phase et le transport par des opérations alternées (cf. § 6.5.7.2 "Précision : pas d'altitude et de temps nécessaires").

Pour les changements de phase, nous appliquons l'étude du § 6.5.6 "Dynamique du changement de phase seul" au cas limite où G_1 est infini. Nous considérons donc une certaine altitude et une certaine période $[t_1, t_2]$, de longueur très petite devant les temps caractéristiques d'advection et de diffusion :

$$t_2 - t_1 \ll \left| \frac{\omega}{\partial_z \omega} \right| \quad \text{et} \quad t_2 - t_1 \ll \left| \frac{n}{K \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}} \right|$$

Trois situations sont possibles :

1°) Si $[\omega(t_1) = 1 \text{ et } n(t_1) \leq S_{crit} n_s]$ ou $n(t_1) = n_s$ alors :

$$\forall t \in [t_1, t_2],$$

$$\omega(t) = \omega(t_1)$$

$$n(t) = n(t_1)$$

2°) Si $[\omega(t_1) > 1 \text{ et } n(t_1) > n_s]$ ou $n(t_1) > S_{crit} n_s$ ou $\left[n(t_1) < n_s \text{ et } \omega(t_1) \geq 1 + \frac{n_s - n(t_1)}{A} \right]$ alors :

$$\forall t \in]t_1, t_2], \omega(t) = \omega(t_1) + \frac{n(t_1) - n_s}{A}$$

$$\forall t \in]t_1, t_2], n(t) = n_s$$

3°) Si $n(t_1) < n_s$ et $1 < \omega(t_1) < 1 + \frac{n_s - n(t_1)}{A}$ alors :

$$\forall t \in]t_1, t_2], \omega(t) = 1$$

$$\forall t \in]t_1, t_2], n(t) = n(t_1) + A [\omega(t_1) - 1]$$

On peut facilement vérifier que la négation des hypothèses 1°) et 3°) donne exactement l'hypothèse 2°).

Nous prenons successivement pour valeurs de S_{crit} : 2,5; 2,4 puis 2. Le pas d'altitude est $\Delta z = 10^{-2}$ et le pas de temps est : $\Delta t = \Delta z = 10^{-2}$.

Pour $S_{\text{crit}} = 2,5$, les aérosols qui condensent initialement sont situés dans un domaine d'altitudes très étroit, entre $z = 0,5$ et $z = 0,55$ (cf. **figure 6.5.4**). Cette condensation initiale creuse le profil n jusqu'à n_s , si bien qu'aucune couche d'aérosols ne reçoit plus de matière condensée avant que la couche initialement comprise entre $z = 0,5$ et $z = 0,55$ n'ait atteint la surface. Pendant tout le temps où elle est présente dans l'atmosphère, cette couche portant de la matière condensée force la valeur de la densité n à n_s à l'altitude où se trouve la couche. L'évaporation commence en $z = 0,27$, donc un peu au dessus de l'altitude où n_{init} coupe n_s , à $t = 0,25$. Puisque la valeur de n est fixée à la surface, strictement inférieure à n_s , et puisque la vitesse de changement de phase est infinie, toute la matière condensée sur les aérosols s'évapore obligatoirement avant que les aérosols n'atteignent la surface. Dans cette simulation avec $S_{\text{crit}} = 2,5$, l'évaporation se termine en $z = 0,03$ à $t = 0,53$. Les oscillations à petite échelle spatiale visibles sur la figure donnant $n(z)$ ne sont peut-être pas significatives, liées à l'utilisation du schéma de Crank-Nicholson (cf. § 6.5.7 "Discretisation"). Après cette période d'activité, lorsque la condensation et l'évaporation sont terminées, le profil de densité n se régularise assez rapidement : à $t \approx 0,7$, le profil n'est déjà pas loin de rectiligne (cf. **figure 6.5.4**). Par contre, après ce redressement, le retour à l'état d'équilibre, qui est le profil n_{init} , est beaucoup plus lent (**figure 6.5.5**). A $t = 10$, n n'atteint toujours nulle part $S_{\text{crit}} n_s$, bien qu'il en soit très proche à l'altitude du minimum de $S_{\text{crit}} n_s$ ($z = 0,5$). Il ne produit donc aucun épisode de condensation après l'épisode initial, avant $t = 10$.

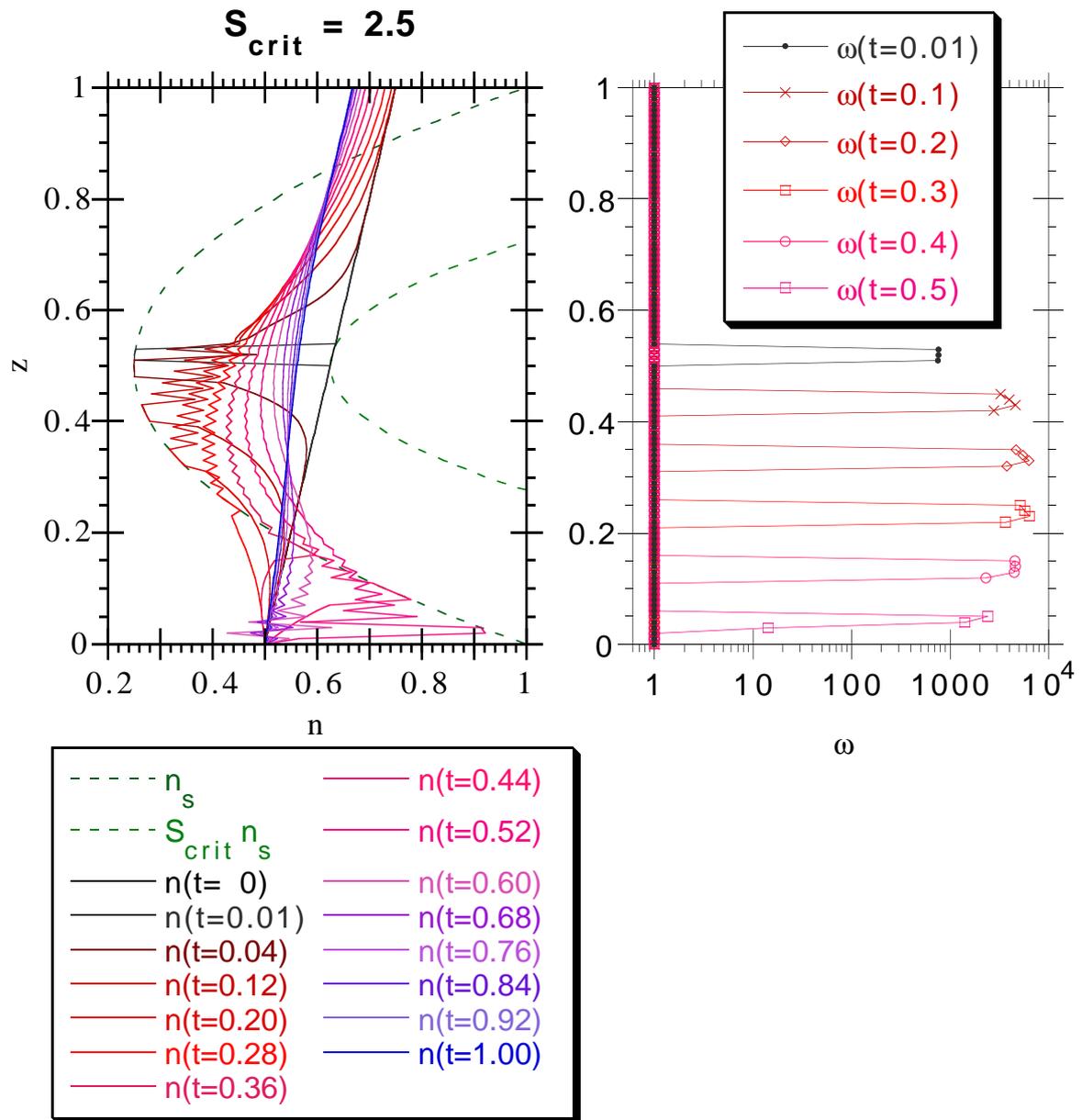


Figure 6.5.4 : Profils de la densité en phase gazeuse n de molécules de l'espèce condensable et du volume des aérosols ω , en fonction de l'altitude z , au début de l'évolution (dates t entre 0 et 1), pour $S_{crit} = 2,5$. (L'unité de temps est le temps de chute des aérosols de $z = 1$ à $z = 0$). Code de couleurs : du noir (état initial) vers les couleurs rouges puis bleues.

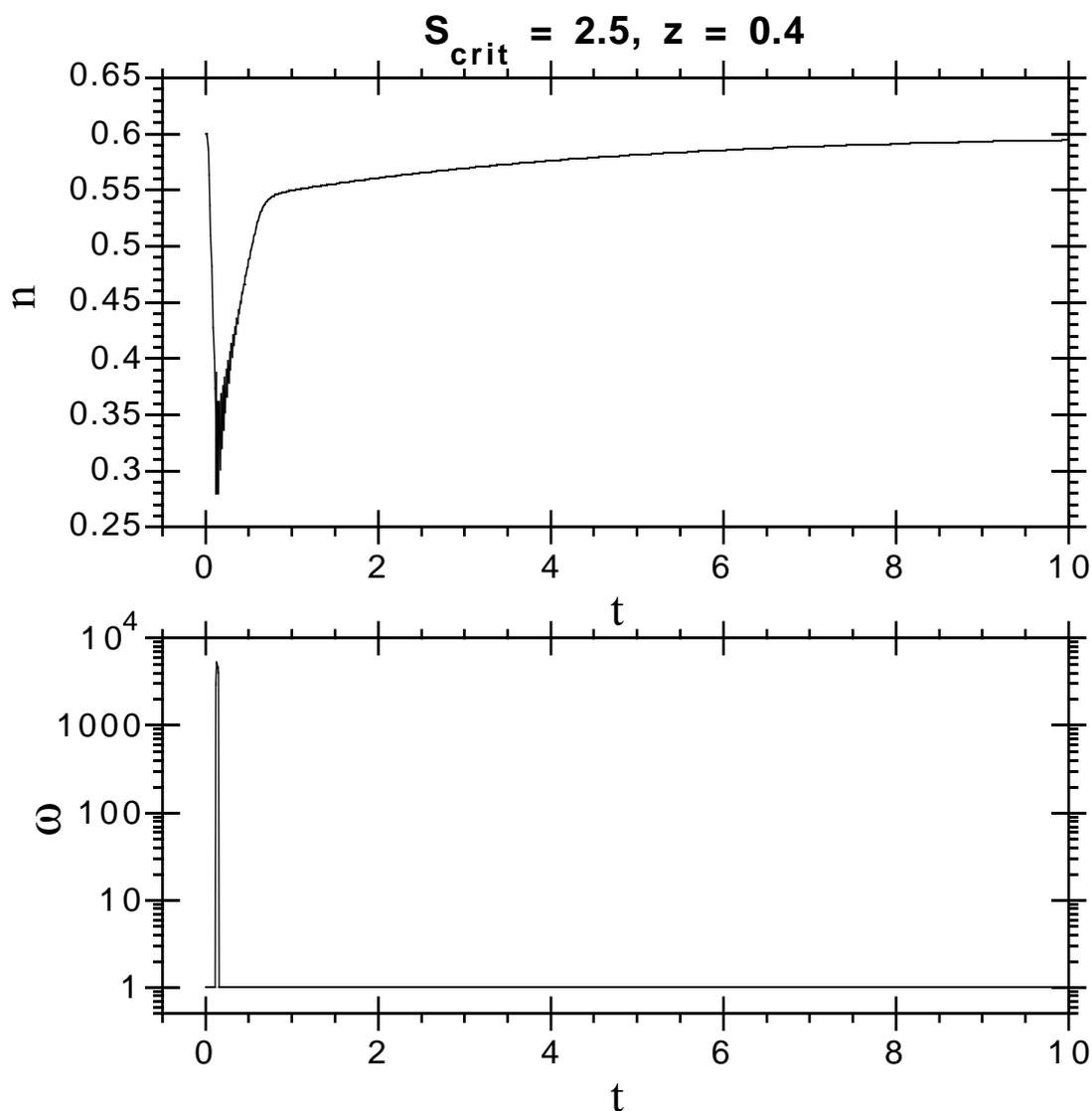


Figure 6.5.5 : Densité en phase gazeuse n de molécules de l'espèce condensable et volume des aérosols ω , à l'altitude particulière $z = 0,4$, en fonction du temps t , pour $S_{\text{crit}} = 2,5$. (L'unité de temps est le temps de chute des aérosols de $z = 1$ à $z = 0$.) L'altitude $z = 0,4$ est un peu en dessous de la région où les aérosols condensent initialement (cf. **figure 6.5.4**). A cette altitude, il ne se produit que de la condensation, n reste supérieur ou égal à n_s .

Naturellement, pour voir le retour d'un épisode de condensation avant $t = 10$, nous interrompons plus tôt l'évolution de n vers n_{init} en choisissant une plus petite valeur de S_{crit} . Avec $S_{\text{crit}} = 2,4$ (**figure 6.5.6**), la zone de condensation initiale des aérosols est quatre fois plus large que dans le cas où $S_{\text{crit}} = 2,5$ et un épisode de condensation se reproduit autour de $t = 5,5$ (**figure 6.5.7**). Les épisodes de changements de phase influencent la densité n au dessus de la région où ils se produisent mais l'évolution de la densité est d'autant plus amortie et régulière que l'altitude augmente (**figure 6.5.7**).

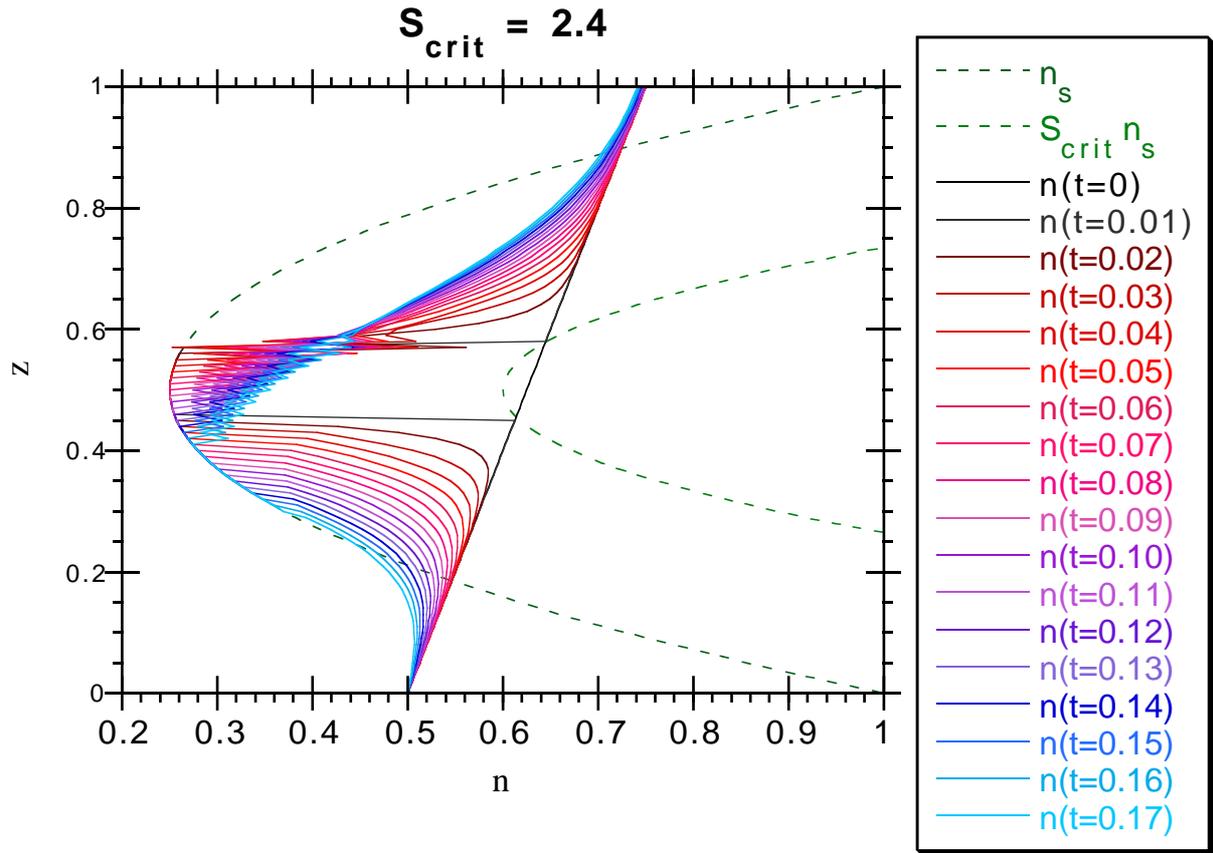


Figure 6.5.6 : Profil de la densité en phase gazeuse n de molécules de l'espèce condensable en fonction de l'altitude z , au début de l'évolution (dates t entre 0 et 0,17), pour $S_{\text{crit}} = 2,4$. (L'unité de temps est le temps de chute des aérosols de $z = 1$ à $z = 0$.) Code de couleurs : du noir (état initial) vers les couleurs rouges puis bleues, de plus en plus claires.

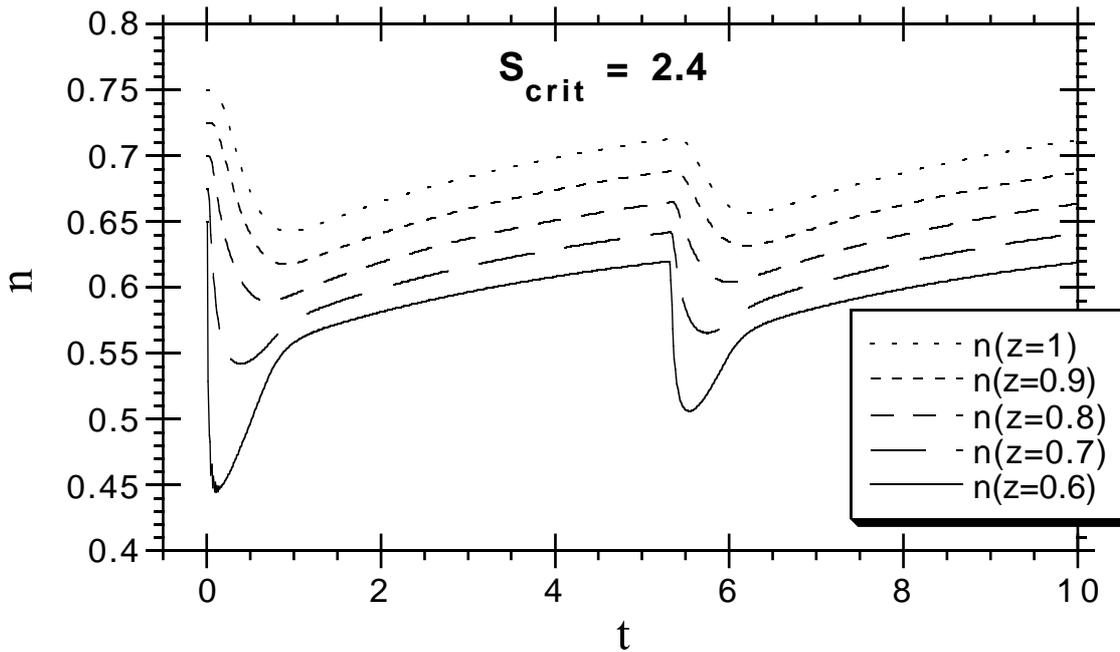


Figure 6.5.7 : Densité en phase gazeuse n de molécules de l'espèce condensable, aux altitudes $z = 0,6, 0,7, 0,8, 0,9$ et 1 , en fonction du temps t , pour $S_{\text{crit}} = 2,4$. (L'unité de temps est le temps de chute des aérosols de $z = 1$ à $z = 0$.) Les cinq altitudes choisies sont au dessus de la région où les aérosols condensent initialement (cf. **figure 6.5.6**). Il ne se produit jamais de changements de phase à ces altitudes.

Enfin, pour $S_{\text{crit}} = 2$, il apparaît clairement que l'évolution des profils de n et ω est périodique (**figure 6.5.8**), ou presque (on peut déceler des variations sans importance dans la forme des fonctions n et ω d'un épisode à l'autre). La période est proche de 1. Nous remarquons aussi (**figure 6.5.8**) que seule une couche d'aérosols de très petite épaisseur reçoit de la matière condensée à chaque épisode après le premier : dans ce modèle simple, un nombre arbitrairement petit d'aérosols peut suffire à consommer le gaz de n à n_s à l'altitude où ces aérosols se trouvent.

En conclusion, ces simulations illustrent bien le scénario suspecté pour la périodicité : déclenchement brusque de la condensation, consommation du gaz, sédimentation des aérosols, réapprovisionnement en gaz. Certaines propriétés de ce modèle tiennent à sa simplicité même et ne permettent pas l'extrapolation à l'étude de Titan, d'autres propriétés qui apparaissent déjà ici ont un caractère plus fondamental et doivent certainement se retrouver dans un modèle tel que le modèle 3. Ainsi, la valeur de la période dépend dans ces simulations du rapport de saturation critique S_{crit} et décroît avec S_{crit} . Dans le modèle 3, nous nous attendons de même à ce que le paramètre correspondant, l'angle de contact θ , contrôle la périodicité si elle existe, la valeur de la période diminuant avec θ . Naturellement, l'amortissement des oscillations avec l'altitude en cas de périodicité doit aussi se retrouver dans le modèle 3. Par contre, dans le modèle simple ci-dessus et avec une vitesse de changements de phase infinie, l'évolution est en fait périodique quel que soit $S_{\text{crit}} > 1$, il n'existe pas de bifurcation d'une solution stationnaire à une solution périodique pour une valeur particulière de S_{crit} . Ceci n'est pas réaliste et tient aux deux hypothèses : la condensation commence infiniment brutalement (formulation en termes de rapport de saturation critique et non en termes de taux de nucléation); la vitesse de condensation est infiniment plus grande que la vitesse de sédimentation et que la vitesse de réapprovisionnement en gaz. Nous pouvons spéculer que si au contraire la vitesse de sédimentation augmente suffisamment rapidement avec le volume des aérosols et si le coefficient de diffusion turbulente est suffisamment grand, alors les aérosols qui sont le siège d'une nucléation en passant dans la zone où S est très grand n'ont pas le temps de consommer une quantité sensible de gaz avant d'arriver à la surface, si bien que les profils de n et ω atteignent un état stationnaire. Il existe alors une région où S est très grand et où la nucléation se fait en permanence.

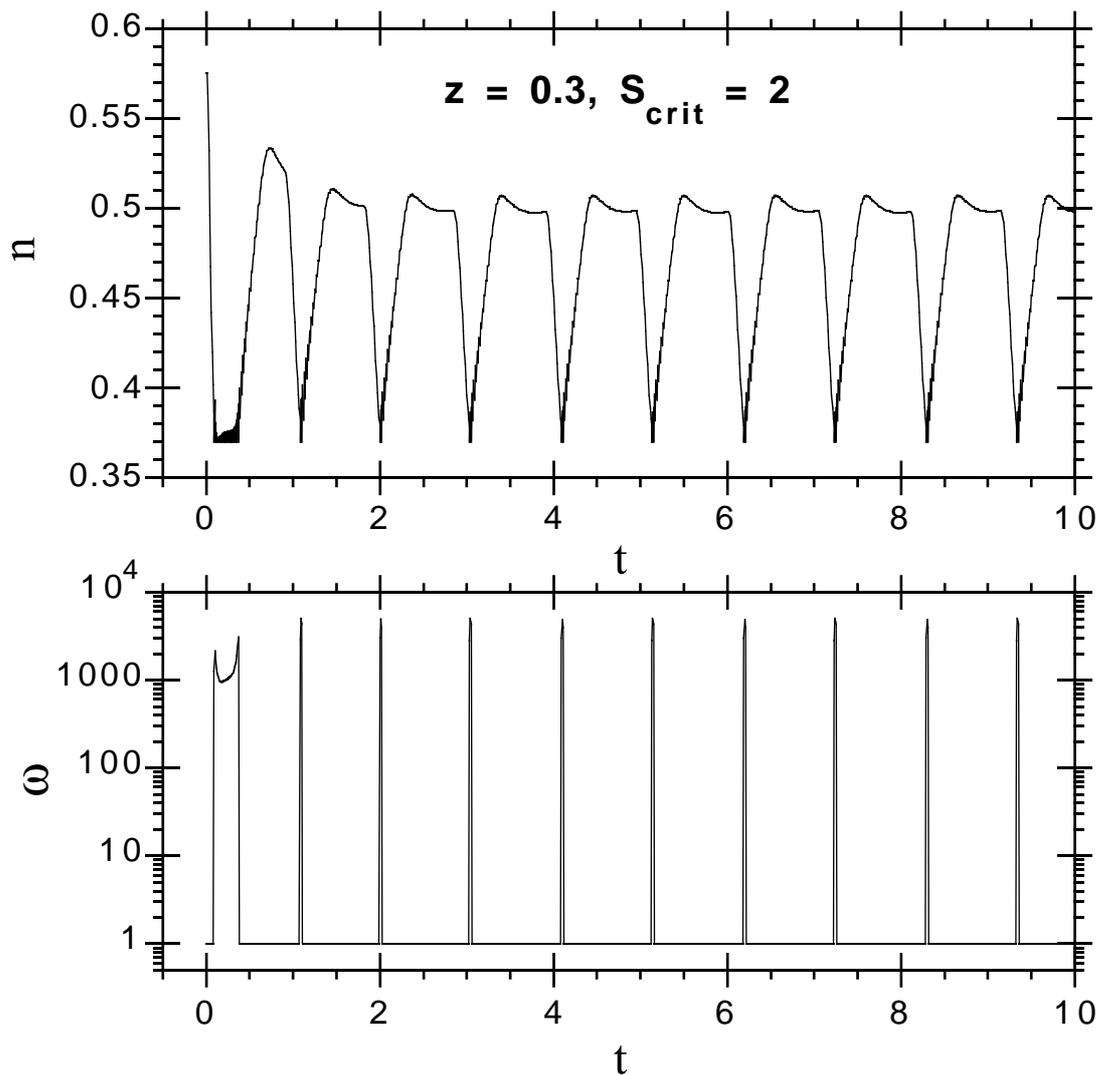


Figure 6.5.8 : Densité en phase gazeuse n de molécules de l'espèce condensable et volume des aérosols ω , à l'altitude particulière $z = 0,3$, en fonction du temps t , pour $S_{crit} = 2$. (L'unité de temps est le temps de chute des aérosols de $z = 1$ à $z = 0$.) L'altitude $z = 0,3$ est un peu en dessous de la région où les aérosols condensent au début de chaque épisode de changements de phase (cf. **figure 6.5.1**). La valeur de butée inférieure qui apparaît sur le graphe de n est la valeur de n_s en $z = 0,3$.

Appelons aérosols fécondés les aérosols pour lesquels la nucléation est accomplie et qui peuvent recevoir de la matière condensée. En présence d'aérosols fécondés, l'équilibre entre seulement la vitesse de consommation du gaz par condensation et la vitesse de réapprovisionnement en gaz tend à instaurer un certain profil de densité n (cf. **figure 6.5.9**). En fait, la bifurcation entre une solution stationnaire et une solution périodique doit se produire lorsque ce profil de densité est égal au profil de densité critique qui déclenche la nucléation. Mais c'est justement dans ce cas que la formulation en termes de rapport de saturation critique est insuffisante, parce qu'il n'existe pas en fait un rapport de saturation critique mais un domaine critique de rapports de saturation, aux limites éventuellement floues. La vitesse à laquelle le taux de nucléation augmente avec la densité est donc importante pour l'étude de la bifurcation. En d'autres termes, il existe une rétroaction de la condensation sur la nucléation en ce sens que la condensation ne se produit qu'après la nucléation mais qu'elle diminue la sursaturation nécessaire à la nucléation. La question est de savoir si cette rétroaction se fait avant que presque tous les aérosols aient été fécondés. Seul le modèle 3 peut étudier cette com-

pétition entre condensation, sédimentation, augmentation du taux de nucléation et réapprovisionnement en gaz.

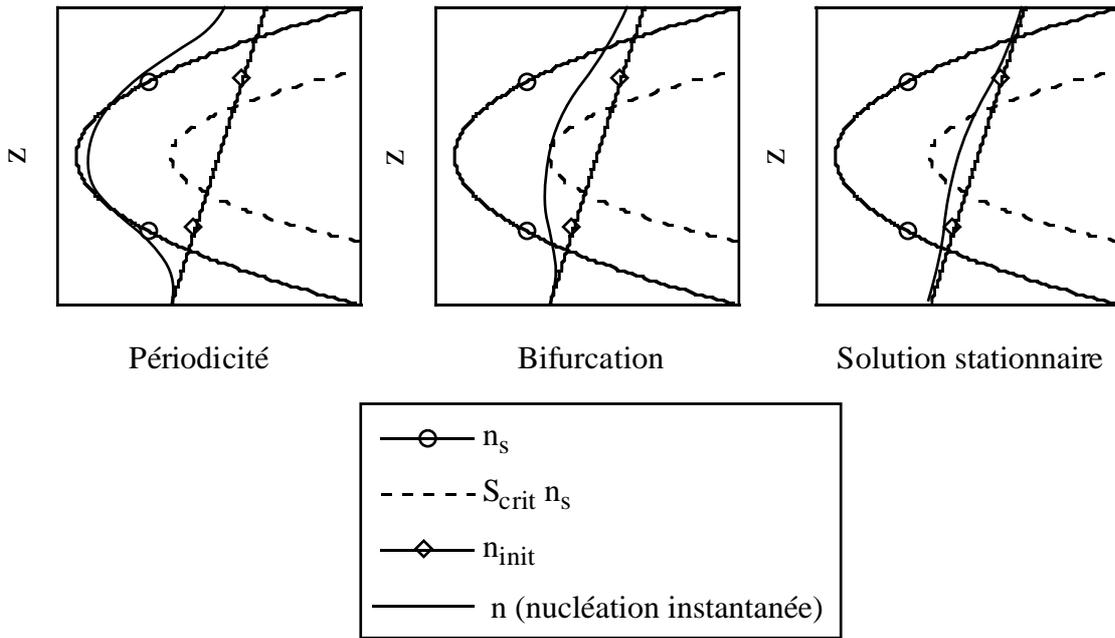


Figure 6.5.9 : Critère de périodicité. Les positions respectives de trois courbes sont représentées schématiquement, menant probablement à des comportements différents de la solution d'un modèle décrivant la nucléation. Les trois courbes sont : la courbe d'équilibre qui correspondrait à une nucléation instantanée, la courbe à flux constant (n_{init}) correspondant à l'absence de condensation et la courbe " $S_{crit} n_s$ ". La périodicité est attendue lorsque " n (nucléation instantanée)" est nettement inférieure à " $S_{crit} n_s$ ", qui passe elle-même nettement en dessous de n_{init} .

6.6. Conclusion

Nous avons cherché à incorporer une description de la nucléation dans un modèle couplant le suivi de la phase gazeuse d'une espèce donnée et le suivi de la distribution d'aérosols. La théorie classique de la nucléation aboutit à un résultat : le taux de nucléation, associé au domaine quasi - stationnaire de tailles d'embryons de matière condensée. Il apparaît difficile d'être complètement fidèle à l'esprit de cette théorie, en séparant le domaine quasi - stationnaire de tailles et en nous intéressant seulement aux embryons de taille supérieure. Un compromis simplifie ce problème de modélisation : nous utilisons le taux de nucléation de la théorie classique, qui nous affranchit de la description du grossissement des embryons de petite taille, mais nous suivons les aérosols ayant déjà été le siège d'une nucléation lors de leur évaporation, même lorsque leur taille redevient faible. Nous proposons alors un système d'équations faisant intervenir le taux de nucléation comme une source d'aérosols d'un volume particulier : le volume d'injection, qui dépend du rapport de saturation. Nous normalisons ce modèle en vue de sa résolution numérique et de son analyse mathématique. Nous avons l'intention de construire les modèles 2 et 3 emboîtés l'un dans l'autre, au sens où la solution du modèle 3 devait converger vers la solution du modèle 2 pour une nucléation infiniment efficace. L'analyse mathématique confirme en la précisant cette propriété du modèle 3 : la convergence est démontrée lorsque, dans l'ordre, l'angle de contact tend vers zéro et un paramètre manifestant l'effet Kelvin tend vers zéro, à condition d'incorporer une correction à la baisse du taux de nucléation lorsque le rapport de saturation est proche de 1. Cette correction reflète le fait que le temps d'établissement de la distribution quasi - stationnaire d'embryons considérée par la théorie classique devient infini lorsque le rapport de saturation tend vers 1 (*cf.* Guez *et al.* (1997, § 4) dans le chapitre 2).

La convergence du modèle 3 vers le modèle 2 nous permettra d'une part de mettre en place la résolution numérique à venir à partir d'une solution du modèle 2. D'autre part, elle nous indique au moins que le modèle 3 a un comportement raisonnable lorsque la nucléation est très efficace, et nous laisse espérer que la construction du modèle, la manière dont le processus de nucléation est introduit dans les équations, sont correctes.

La résolution numérique d'un modèle très simplifié montre une évolution périodique de la phase gazeuse et de la distribution d'aérosols. La période augmente avec le rapport de saturation critique à partir duquel la nucléation devient efficace. Nous extrapolons un critère d'apparition de la périodicité, selon les positions respectives de trois profils d'abondance : un profil d'équilibre correspondant à une nucléation infiniment facile (tel que pourrait le donner le modèle 2), un profil d'abondance critique de déclenchement de la nucléation et un profil correspondant à l'absence de condensation. Il semble difficile de tirer des informations quantitatives de ce modèle en l'état, qui ne tient pas compte de variations d'ordre de grandeur de la densité de saturation en fonction de l'altitude par exemple, ou de la variation de la vitesse de sédimentation avec le rayon. Tout au plus pouvons-nous relever une valeur de la période de l'ordre d'une centaine d'années pour un rapport de saturation critique égal à 2 et une espèce comme l'éthane. Il est envisageable de développer le réalisme du modèle au niveau des profils d'abondance et des vitesses de sédimentation et de grossissement, et en faisant appel à la détermination du rapport de saturation critique proposée dans Guez *et al.* (1997, § 6.1). Néanmoins, dans la logique de notre démarche générale, nous jugeons la résolution numérique du modèle 3 prioritaire.

-CHAPITRE 7-
CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous avons modélisé la distribution d'aérosols et la fraction molaire en phase gazeuse des composés condensables les plus abondants dans la basse atmosphère de Titan. Si la coagulation des aérosols est peu importante et si la nucléation des différentes espèces se déroule facilement alors les sursaturations doivent être très faibles (au plus quelques pour cent) dans toute la basse atmosphère, en particulier pour le méthane. Ce résultat s'appuie sur les valeurs probables du flux de masse de tholins, de la taille des aérosols avant la condensation des espèces légères, et du coefficient de diffusion turbulente. Plus précisément, d'une part la densité d'aérosols reste suffisamment grande dans la troposphère et la diffusion turbulente suffisamment modérée pour que la sursaturation liée à la cinétique de la condensation soit petite, d'autre part le rayon des aérosols est suffisamment grand pour que la sursaturation liée à l'effet Kelvin soit elle aussi petite. A partir de là, toujours avec les hypothèses de coagulation négligeable et de nucléation instantanée, nous obtenons les résultats suivants. Le flux montant de méthane gazeux dans la troposphère est très supérieur au flux nécessaire pour compenser la destruction chimique dans la haute atmosphère, et doit correspondre à l'évaporation d'environ 3 cm de méthane liquide par an. La condensation du méthane peut libérer en chaleur latente environ $0,2 \text{ W.m}^{-2}$ entre 20 et 30 km d'altitude, soit environ 5 % de l'émission radiative de la surface de Titan. Ces valeurs correspondent à une fraction molaire du méthane à la surface de 4,4 %. Le cycle du méthane, montant en phase gazeuse et redescendant condensé sur les aérosols, et la libération de chaleur latente associée peuvent être encore plus importants si la fraction molaire à la surface est plus élevée (la condensation se prolonge alors plus bas dans la troposphère) : jusqu'à 50 cm de méthane évaporé par an et 3 W.m^{-2} libérés, soit 70 % de l'énergie rayonnée par la surface. Il existe un cycle similaire pour l'éthane, avec un flux d'éthane en phase gazeuse ou condensée en dessous du piège froid supérieur de plusieurs ordres de grandeurs au flux net de production chimique. De manière générale, le transport de gaz par diffusion turbulente et l'efficacité de la condensation ont les effets suivants sur la phase gazeuse. En dessous du piège froid d'une espèce qui condense, pour une fraction molaire à la surface fixée, le profil de fraction molaire est indépendant du coefficient de diffusion turbulente et le flux en phase gazeuse est proportionnel à ce coefficient. Pour une espèce condensable autre que le méthane, pour un flux net de production chimique fixé, l'altitude du sommet de la région de condensation diminue lorsque le coefficient de diffusion turbulente augmente. Pour l'acétylène, l'éthane, le propane, la fraction molaire décroît rapidement avec l'altitude juste au dessus de la région de condensation. Nous trouvons donc des altitudes de début de condensation situées quelques kilomètres plus bas (une dizaine de km pour l'éthane) que celles obtenues précédemment par Sagan et Thompson (1984) et Frère (1989), qui ne tenaient pas compte de cette décroissance de la fraction molaire. Ceci implique en particulier que le propane condense en phase solide, s'il condense effectivement, et à moins d'envisager une phase liquide en surfusion. Parmi l'ensemble assez exhaustif d'espèces étudiées par Frère, le propane était une des trois seules à condenser en phase liquide. (Pour les deux autres espèces, nous n'avons ni bilan photochimique ni détection par l'instrument IRIS sur Voyager.) Il est important de savoir si les espèces condensent en phase solide pour deviner l'efficacité de la nucléation dans la basse atmosphère. Par ailleurs, nous obtenons des profils de rayon et de densité des

aérosols dans la basse atmosphère. Les aérosols grossissent jusqu'à atteindre un rayon de l'ordre de 100 μm à la fin de la condensation du méthane. Néanmoins, le rayon n'est que de l'ordre du micron à 40 km d'altitude. Des aérosols de 50 μm à la tropopause, envisagés dans le modèle avec nuage froid de Courtin *et al.* (1995), ne pourraient donc être obtenus que par une importante coagulation ou par un processus de transport montant des aérosols. D'après notre modèle, indépendamment du volume des noyaux de tholins et de la forme des aérosols, le volume d'acétylène condensé sur un aérosol atteint environ le triple du volume du noyau de tholins vers 51 km (avant la condensation de l'éthane) et le volume d'éthane condensé atteint environ 25 fois le volume du noyau de tholins vers 30 km (avant la condensation du méthane). L'éthane doit donc dominer la forme, les propriétés optiques et les propriétés de surface des aérosols au voisinage de la tropopause. Nous ne pouvons pas faire d'affirmation semblable pour l'acétylène entre 62 km et 51 km car le propane peut aussi jouer un rôle (nous n'avons pas pris en compte le propane par manque de données sur sa pression de saturation en dessous de 70 km d'altitude).

Le fait que la sursaturation doive être négligeable si la nucléation est facile et la coagulation peu importante n'était pas évident *a priori*. L'analyse des observations d'IRIS par Courtin *et al.* (1995) par exemple concluait à une sursaturation probable et les auteurs offraient deux explications : une faiblesse de la nucléation ou une faiblesse de la condensation à proprement parler (après la nucléation). La deuxième explication est exclue si la coagulation est faible. Admettons maintenant la possibilité de coagulation des aérosols avant la condensation du méthane, en supposant toujours la nucléation du méthane instantanée. La sursaturation suggérée par Courtin *et al.* est alors possible et, indépendamment du mode de transport du méthane gazeux à l'échelle de la troposphère, elle implique un rayon des aérosols supérieur à 200 μm dans presque toute la zone de saturation, atteignant au moins l'ordre de grandeur du millimètre en bas de cette zone. Les vitesses de sédimentation correspondantes sont donc relativement grandes et les densités d'aérosols petites, ce qui suggère une opacité nuageuse faible, peut-être compatible avec les spectres d'IRIS. Un prolongement intéressant de notre travail consisterait donc à calculer le rayon puis l'extinction des aérosols à partir du profil de fraction molaire sursaturée du méthane proposé par Courtin *et al.* Ceci mène à une contrainte sur le flux d'aérosols en dessous de l'altitude où le méthane commence à condenser, donc à une contrainte sur la coagulation avant la condensation du méthane, indépendamment du transport de méthane gazeux.

Le modèle avec nucléation instantanée et coagulation négligeable donne un cas extrême pour les profils de fraction molaire des espèces en phase gazeuse. L'autre cas extrême est celui où la condensation d'une espèce ne se produit pas. Il est facile de construire le profil de fraction molaire à flux gazeux constant correspondant à l'absence de condensation. Entre ces deux extrêmes, nous parvenons donc à encadrer le profil de fraction molaire de chaque espèce. Une des raisons pour lesquelles nous envisageons des difficultés de condensation est le fait que les phases condensées à considérer sont probablement solides sur Titan. Les analogies terrestres, en ce qui concerne la nucléation, doivent donc certainement être cherchées à la mésopause polaire, où l'eau condense directement en phase solide,

plutôt que dans la troposphère. Les propriétés des espèces qui contrôlent l'efficacité de la nucléation selon la "théorie classique" sont les enthalpies libres surfaciques et les angles de contact. L'estimation de ces grandeurs pour les phases solides des espèces condensables sur Titan est possible soit à partir de la tension superficielle du liquide et des chaleurs latentes de vaporisation et sublimation, soit à partir du spectre d'absorption de la phase solide (le domaine le plus important étant l'ultraviolet) et de sa permittivité diélectrique statique. L'incertitude associée à ces méthodes peut être évaluée à 20 % pour l'enthalpie libre surfacique. L'incertitude absolue sur l'angle de contact décroît quand l'angle de contact augmente. L'intérêt pour le spectre ultraviolet des composés organiques solides existe déjà, en relation par exemple à leur présence dans le milieu interstellaire et les comètes. La permittivité diélectrique statique est aussi utile pour la modélisation de la nucléation ionique.

Le taux de nucléation hétérogène critique adapté à l'étude de la basse atmosphère de Titan est de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-7} s⁻¹ par noyau si la taille des noyaux est de l'ordre de 0,1 µm ou 1 µm. Cette notion de taux critique est commode pour estimer, à partir de l'angle de contact, si la condensation effective se produit quelque part, et pour obtenir éventuellement une limite supérieure de la région de condensation. Si la nucléation des différentes espèces peut être difficile alors l'ordre de condensation de ces espèces devient inconnu et l'évolution dynamique de l'atmosphère peut être très variée. La nucléation d'une espèce peut entraîner la condensation en cascade de plusieurs autres. Il peut exister plusieurs modes de la distribution d'aérosols, en taille et en nature de la couche de surface. Enfin l'évolution de la distribution d'aérosols et de la composition de la phase gazeuse peut être périodique. Pour une espèce donnée, nous nous attendons à une périodicité si le profil d'équilibre correspondant à une nucléation instantanée (qui dépend du coefficient de diffusion turbulente, du flux incident d'aérosols dans la zone de saturation et au rayon de ces aérosols) est nettement en dessous du profil critique (défini à partir du taux de nucléation critique), lui-même nettement en dessous du profil à flux constant (sans condensation). Dans ce cas, nous prévoyons que la période décroît avec l'angle de contact. L'amplitude des fluctuations de la fraction molaire doit naturellement diminuer quand l'altitude augmente. L'étude supposant la nucléation des différentes espèces instantanée, dont nous avons parlé plus haut, indique des profils d'équilibre très proches des profils de saturation respectifs si la coagulation n'est pas importante. Avec le critère proposé ci-dessus pour la périodicité, cette faible sursaturation conforte l'idée que pour chaque espèce il existe un certain intervalle de valeurs de l'angle de contact qui entraînent une évolution périodique.

Les modèles que nous proposons sont en développement. Avec le modèle le plus simple, il serait souhaitable d'inclure d'autres espèces si nous obtenons pour ces espèces la pression de saturation et un bilan photochimique satisfaisant (qui permette l'accord avec les observations d'IRIS). Ce modèle avec nucléation instantanée d'une part, et le profil à flux gazeux constant d'autre part, permettraient alors d'encadrer le comportement possible de ces espèces. Nous n'avons pas encore de résultats pour le modèle décrivant la nucléation. La seule inclusion de la nucléation dans un modèle s'est révélée être pour nous un solide problème. La résolution numérique peut être menée en partant d'un angle de

contact faible, ce qui doit donner une solution proche de celle du modèle avec nucléation instantanée. Nous avons vérifié formellement le bon comportement du modèle décrivant la nucléation dans ce cas limite. Par ailleurs, les modèles pourraient être relativement facilement adaptés à l'étude de l'atmosphère de Neptune. Sur Neptune se pose en particulier le problème de la source d'azote : une origine uniquement interne n'est pas suffisante pour expliquer l'abondance observée d'HCN, si l'abondance d'azote est limitée par la saturation (Dobrijevic, 1996). Il semble intéressant d'étudier la validité de cette hypothèse.

Nous avons construit des modèles prenant en compte un nombre très limité de phénomènes. Nous sommes conscients que d'autres phénomènes peuvent jouer un rôle dans la détermination de la distribution d'aérosols et des abondances en phase gazeuse, en particulier les mélanges d'espèces (mais la modélisation se heurte à un grand manque de données thermodynamiques, en particulier pour les mélanges de phases solides, et la nucléation hétérogène hétéro - moléculaire serait bien sûre très difficile à étudier), la coagulation et le transport du gaz et des aérosols par d'autres processus (diffusion turbulente des aérosols, convection et advection de la phase gazeuse et des aérosols). Il n'est pas satisfaisant que dans nos modèles le paramètre important qu'est le coefficient de diffusion turbulente dans la troposphère soit si mal contraint. Puisque la seule indication que nous avons sur ce coefficient provient d'une analyse de la circulation générale, il paraît souhaitable à l'avenir de partir directement d'un modèle de circulation générale. De même, les conditions à la surface de Titan sont clairement importantes pour une étude de la troposphère et sont mal connues. Nous avons supposé fixes les fractions molaires du méthane et de l'éthane à la surface, ce qui correspondrait à la présence d'un lac par exemple. Mais certaines régions de la surface ne sont pas des étendues liquides. Pour connaître la composition de la phase gazeuse au dessus de ces régions, un modèle de circulation serait à nouveau utile si la source de méthane et d'éthane sur Titan provient uniquement de réservoirs liquides en surface. Un réapprovisionnement discontinu de l'atmosphère en méthane à partir de poches souterraines est aussi possible. L'étude des changements de phase dans la basse atmosphère a beaucoup à attendre de progrès sur la compréhension de la nature de la surface.

Ce travail rencontre de nombreuses questions sur les propriétés de Titan et de nombreux problèmes pour la description des phénomènes physiques, et doit donc s'appuyer sur les contraintes d'observations disponibles. Les contraintes indirectes sur l'opacité nuageuse et l'opacité du méthane en phase gazeuse proviennent du spectre de l'albédo géométrique dans le visible et l'infrarouge proche et des spectres d'IRIS entre 200 et 600 cm^{-1} . Leur utilisation nécessite un modèle de transfert radiatif. La combinaison d'un modèle d'aérosols de la haute atmosphère, d'un modèle de transfert radiatif et d'un modèle de changements de phase semble prometteuse. Les modèles d'aérosols de la haute atmosphère et de transfert radiatif seuls laissent subsister le doute sur l'opacité nuageuse et l'abondance du méthane. McKay *et al.* (1989) supposent la sursaturation du méthane négligeable, notent que la combinaison de paramètres (parmi lesquels les propriétés nuageuses) permettant l'accord avec les observations n'est pas unique et ne prennent pas en compte les transferts de chaleur latente. Courtin *et al.*

(1995) suggèrent la sursaturation et l'absence d'opacité nuageuse mais n'excluent pas une sursaturation négligeable et un nuage à la tropopause. Enfin, Toon *et al.* (1992) remarquent que les données d'albédo géométriques sont ambiguës en ce qui concerne l'opacité nuageuse troposphérique. Nous espérons des contraintes supplémentaires en recherchant la cohérence entre les hypothèses sur l'abondance du méthane et sur l'opacité nuageuse. De plus, l'association d'un modèle de changements de phase aux modèles de transfert radiatif et de tholins permettrait la prise en compte des transferts de chaleur latente pour l'analyse du profil de température. Ce couplage constituerait une évolution vers une modélisation plus physique et des paramètres plus élémentaires. Comprendre la relation entre l'abondance du méthane dans la basse atmosphère, la couverture nuageuse, le profil de température, la production de tholins et les conditions à la surface est un objectif ambitieux, mais serait utile pour déchiffrer l'évolution à long terme de l'atmosphère et de la surface de Titan.

Références

- Atkins P. W. 1978. Physical Chemistry. Oxford, Oxford University Press.
- Borucki W. J., Z. Levin, R. C. Whitten, R. G. Keesee, L. A. Capone, A. L. Summers, O. B. Toon et J. Dubach. 1987. Predictions of the Electrical Conductivity and Charging of the Aerosols in Titan's Atmosphere. *Icarus* **72**, 604-622.
- Boucher E. A. 1969. Nucleation in the Atmosphere. In Nucleation. Zettlemoyer A. C. (ed.). New-York, Marcel Dekker. Pages 527-572.
- Bruston P. et M. J. Mumma. 1994. Solar System Exploration from the Moon: Synoptic and Comparative Study of Bodies in our Planetary System. *Adv. Space Res.* **14** (6), 143-158.
- Bruston P. et F. Raulin. 1995. Planetology and the Origins of Life: from Space Exploration to Exobiology, and Related Interdisciplinary Programs. *Planet. Sp. Sci.* **43** (1/2), 1-2.
- Cabane M., E. Chassefière et G. Israël. 1992. Formation and Growth of Photochemical Aerosols in Titan's Atmosphere. *Icarus* **96**, 176-189.
- Cabane M., P. Rannou, E. Chassefière et G. Israël. 1993. Fractal Aggregates in Titan's Atmosphere. *Planet. Sp. Sci.* **41** (4), 257-267.
- Centrella J. et J. R. Wilson. 1984. Planar Numerical Cosmology. II. The Difference Equations and Numerical Tests. *Astrophys. J. Suppl.* **54**, 229-249.
- Chamberlain J. W. et D. M. Hunten. 1987. Theory of Planetary Atmospheres - An Introduction to their Physics and Chemistry. 2nd ed. International Geophysics Series. Volume 36. Donn W. L. (series ed.). London, Academic Press.
- Chandrasekhar S. 1943. Stochastic Problems in Physics and Astronomy. *Rev. Mod. Phys.* **15** (1), 1-89.
- Chassefière E. et M. Cabane. 1995. Two Formation Regions for Titan's Hazes: Indirect Clues and Possible Synthesis Mechanisms. *Planet. Sp. Sci.* **43** (1/2), 91-103.
- Clift R., J. R. Grace et M. E. Weber. 1978. Bubbles, Drops, and Particles. London, Academic Press.
- Coll P., D. Coscia, M.-C. Gazeau, L. Guez et F. Raulin. 1998. Review and Latest Results of Laboratory Investigations of Titan's Aerosols. *Origins of Life*, sous presse.
- Courtin R., D. Gautier et C. P. McKay. 1995. Titan's Thermal Emission Spectrum: Re-Analysis of the Voyager Infrared Measurements. *Icarus* **114**, 144-162.
- Cousténis A., B. Bézard et D. Gautier. 1989. Titan's Atmosphere from Voyager Infrared Observations. I. The Gas Composition of Titan's Equatorial Region. *Icarus* **80**, 54-76.
- Davies C. N. 1945. Definitive Equation(s?) for the Fluid Resistance of Spheres. *Proc. Phys. Soc.* **57** (part 4, n° 322?), 322 ou 4 ou 259?
- Davies C. N. 1978. Evaporation of Airborne Droplets. In Fundamentals of Aerosol Science. Shaw D. T. (ed.). New-York, Wiley.

- Dobrijevic M. 1996. Etude de la physico-chimie de l'atmosphère de Neptune. Thèse de 3ème cycle. Université Bordeaux I.
- Donnay J. D. H., G. Donnay, E. G. Cox, O. Kennard et M. V. King (ed.). 1963. Crystal Data. Determinative Tables. 2nd edition. ACA Monograph. Volume 5. American Crystallographic Association.
- Dubouloz N., F. Raulin, E. Lellouch et D. Gautier. 1989. Titan's Hypothesized Ocean Properties: the Influence of Surface Temperature and Atmospheric Composition Uncertainties. *Icarus* **82**, 81-96.
- Dunning W. J. 1969. General and Theoretical Introduction. In Nucleation. Zettlemoyer A. C. (ed.). New York, Marcel Dekker. Pages 1-68.
- Epstein P. S. 1924. ? *Phys. Rev.* **23**, 710-733.
- Feher G. et Z. Kam. 1985. Nucleation and Growth of Protein Crystals: General Principles and Assays. In Crystallization and Treatment of Crystals. Academic Press. Pages 77-111.
- Flasar F. M. 1983. Oceans on Titan? *Science* **221**, 55-57.
- Flasar F. M., R. E. Samuelson et B. J. Conrath. 1981. Titan's Atmosphere: Temperature and Dynamics. *Nature* **292**, 693-698.
- Frère C. 1989. Etude physico-chimique de l'atmosphère, de l'aérosol et de l'océan de Titan. Thèse de 3ème cycle. University Paris 12.
- Frère C., F. Raulin, G. Israël et M. Cabane. 1990. Microphysical Modeling of Titan's Aerosols: Application to the *in Situ* Analysis. *Adv. Space Res.* **10** (1), 159-163.
- Friedlander S. K. 1977. Smoke, Dust and Haze. Fundamentals of Aerosol Behavior. New-York, Wiley Interscience.
- Fuchs N. A. 1959 ou 1961? Evaporation and Droplet Growth in Gaseous Media. Oxford, Pergamon press.
- Fuchs N. A. et A. G. Sutugin. 1971. High-Dispersed Aerosols. In Topics in Current Aerosol Research. Hidy G. M. et J. R. Brock (ed.). Oxford, Pergamon press. Pages 1-60.
- Gautier D. 1985. The Composition of the Titan Atmosphere. Proceedings of the International Workshop on the Atmospheres of Saturn and Titan. Alpbach, Austria. Rolfe E. et B. Batrick (ed.). ESA, ESA Spec. Publ. Volume SP-241. Pages 75-81.
- Griffith C. A., T. Owen et R. Wagener. 1991. Titan's Surface and Troposphere. Investigated with Ground-Based, Near-Infrared Observations. *Icarus* **93**, 362-378.
- Guez L., P. Bruston, F. Raulin et C. Régnaut. 1997. Importance of Phase Changes in Titan's Lower Atmosphere. Tools for the Study of Nucleation. *Planet. Space Sci.* **45** (6), 611-625.
- Hamill P., O. B. Toon et C. S. Kiang. 1977. Microphysical Processes Affecting Stratospheric Aerosol Particles. *J. Atm. Sci.* **34**, 1104-1119.
- Hawley J. F., L. L. Smarr et J. R. Wilson. 1984. A Numerical Study of Nonspherical Black Hole Accretion. II. Finite Differencing and Code Calibration. *Astrophys. J. Suppl.* **55** (2), 211-246.
- Hinds W. C. 1982. Aerosol Technology. Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles. Wiley Interscience.

- Hirth J. P. et G. M. Pound. 1963. Condensation and Evaporation. Nucleation and Growth Kinetics. Progress in Materials Science (incorporating Progress in Metal Physics). Volume 11. Chalmers B. (series ed.). London, Pergamon Press.
- Hourdin F., O. Talagrand, R. Sadourny, R. Courtin, D. Gautier et C. P. McKay. 1995. Numerical Simulation of the General Circulation of the Atmosphere of Titan. *Icarus* **117** (2), 358-374.
- Hunten D. M., M. G. Tomasko, F. M. Flasar, R. E. Samuelson, D. F. Strobel et D. J. Stevenson. 1984. Titan. In Saturn. Gehrels T. et M. S. Matthews (ed.). Tucson, University of Arizona Press. Pages 671-759.
- Hutzell W. T., C. P. McKay, O. B. Toon et F. Hourdin. 1996. Simulations of Titan's Brightness by a Two-Dimensional Haze Model. *Icarus* **119** (1), 112-129.
- Jin Z.-L., K.-Y. Liu et W.-W. Sheng. 1993. Vapor-Liquid Equilibrium in Binary and Ternary Mixtures of Nitrogen, Argon and Methane. *J. Chem. Eng. Data* **38**, 353-355.
- Kasten F. 1968. Falling Speed of Aerosol Particles. *J. Appl. Meteor.* **7**, 944-947.
- Kasting J. F. 1991. CO₂ Condensation and the Climate of Early Mars. *Icarus* **94**, 1-13.
- Keesee R. G. 1989. Nucleation and Particle Formation in the Upper Atmosphere. *J. Geophys. Res. (Atm.)* **94**, 14683.
- Kouvaris L. C. et F. M. Flasar. 1991. Phase Equilibrium of Methane and Nitrogen at Low Temperature: Application to Titan. *Icarus* **91**, 112.
- Lara L. M., E. Lellouch, J. J. López-Moreno et R. Rodrigo. 1996. Vertical Distribution of Titan's Atmospheric Neutral Constituents. *J. Geophys. Res. (Planets)* **101** (E10), 23,261-23,283.
- Lara L. M., R. D. Lorenz et R. Rodrigo. 1994. Liquids and Solids on the Surface of Titan. Results of a New Photochemical Model. *Planet. Sp. Sci.* **42** (1), 5-14.
- Lellouch E. 1990. Atmospheric Models of Titan and Triton. *Ann. Geophys.* **8** (10), 653-660.
- Lellouch E., A. Cousténis, D. Gautier, F. Raulin, N. Dubouloz et C. Frère. 1989. Titan's Atmosphere and Hypothesized Ocean: a Reanalysis of the Voyager 1 Radio-Occultation and IRIS 7.7- μ m Data. *Icarus* **79**, 328-349.
- Lellouch E. et D. M. Hunten. 1987. Titan Atmosphere Engineering Model. ESA Space Science Department ESLAB. 87/199.
- LeVeque R. J. 1992. Numerical Methods for Conservation Laws. 2nd ed. Lectures in Mathematics - ETH Zürich. Basel - Boston - Berlin, Birkhäuser Verlag.
- Lide D. R. (ed.). 1996. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 77th edition. London, CRC Press.
- Lindal G. F., G. E. Wood, H. B. Hotz, D. N. Sweetnam, V. R. Eshleman et G. L. Tyler. 1983. The Atmosphere of Titan: an Analysis of the Voyager 1 Radio Occultation Measurements. *Icarus* **53**, 348-363.
- Lorenz R. D. 1993a. The Life, Death and Afterlife of a Raindrop on Titan. *Planet. Sp. Sci.* **41** (9), 647-655.
- Lorenz R. D. 1993b. The Surface of Titan in the Context of ESA's Huygens Probe. *ESA J.* **17** (4), 275-292.

- Lunine J. I. et B. Rizk. 1989. Thermal Evolution of Titan's Atmosphere. *Icarus* **80**, 370-389.
- Lüth H. 1993. Surfaces and Interfaces of Solids. 2nd ed. Berlin, Springer-Verlag.
- McDonald J. E. 1962. Homogeneous Nucleation of Vapor Condensation. I. Thermodynamic Aspects. *Am. J. Phys.* **30**, 870-877.
- McDonald J. E. 1963. Homogeneous Nucleation of Vapor Condensation. II. Kinetic Aspects. *Am. J. Phys.* **31**, 31-41.
- McKay C. P. 1996. Elemental Composition, Solubility and Optical Properties of Titan's Organic Haze. *Planet. Sp. Sci.* **44** (8), 741-747.
- McKay C. P., S. C. Martin, C. A. Griffith et R. M. Keller. 1996. Temperature Lapse Rate and Methane in Titan's Troposphere. *Icarus*, soumis.
- McKay C. P., J. B. Pollack et R. Courtin. 1989. The Thermal Structure of Titan's Atmosphere. *Icarus* **80** (1), 23-53.
- McKay C. P., J. B. Pollack et R. Courtin. 1991. The Greenhouse and Antighreenhouse Effects on Titan. *Science* **253**, 1118-1121.
- McKay C. P., J. B. Pollack, J. I. Lunine et R. Courtin. 1993. Coupled Atmosphere Ocean Models of Titan's Past. *Icarus* **102**, 88-98.
- Moses J. I., M. Allen et Y. L. Yung. 1992. Hydrocarbon Nucleation and Aerosol Formation in Neptune's Atmosphere. *Icarus* **99**, 318-346.
- Neff J. S., D. C. Humm, J. T. Bergstralh, A. L. Cochran, W. D. Cochran, E. D. Barker et R. G. Tull. 1984. Absolute Spectrophotometry of Titan, Uranus and Neptune: 3500 - 10,500 Å. *Icarus* **60** (2), 221-235.
- Nozières P. 1991. Shape and Growth of Crystals. *In Solids Far from Equilibrium*. Godrèche C. (ed.). Cambridge, Cambridge University Press. Pages 1-154.
- Phillips W. F. 1975. ? *Phys. Fluids* **18**, 1089-1093.
- Press W. H., S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling et B. P. Flannery. 1992. Numerical Recipes in Fortran: the Art of Scientific Computing. 2nd ed. Cambridge, Cambridge University Press.
- Pruppacher H. R. et J. D. Klett. 1978. Microphysics of Clouds and Precipitation. Dordrecht, Reidel.
- Rages K. et J. B. Pollack. 1983. Vertical Distribution of Scattering Hazes in Titan's Upper Atmosphere. *Icarus* **55**, 50-62.
- Rages K., J. B. Pollack et P. H. Smith. 1983. Size Estimates of Titan's Aerosols Based on Voyager High-Phase-Angle Images. *J. Geophys. Res.* **88** (A11), 8721-8728.
- Rannou P., M. Cabane et E. Chassefière. 1993. Growth of Aerosols in Titan's Atmosphere and Related Time Scales: a Stochastic Approach. *Geophys. Res. Lett.* **20** (10), 967-970.
- Rannou P., M. Cabane, E. Chassefière, R. Botet, C. P. McKay et R. Courtin. 1995. Titan's Geometric Albedo: Role of the Fractal Structure of the Aerosols. *Icarus* **118** (2), 355-372.
- Raulin F. 1987. Organic Chemistry in the Oceans of Titan. *Adv. Space Res.* **7** (5), 71-81.
- Raulin F., P. Bruston, P. Coll, D. Coscia, M.-C. Gazeau, L. Guez et E. de Vanssay. 1994. Exobiology on Titan. *J. Biol. Phys.* **20**, 39-53.

- Reid R. C., J. M. Prausnitz et B. E. Poling. 1987. The Properties of Gases and Liquids. 4th ed. Mc Graw-Hill.
- Romani P. N., J. Bishop, B. Bézard et S. Atreya. 1993. Methane Photochemistry on Neptune: Ethane and Acetylene Mixing Ratios and Haze Production. *Icarus* **106**, 442-463.
- Sagan C. et W. R. Thompson. 1984. Production and Condensation of Organic Gases in the Atmosphere of Titan. *Icarus* **59**, 133-161.
- Seinfeld J. H. 1986. Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. New-York, Wiley Interscience.
- Sigsbee R. A. 1969. Vapor to Condensed-Phase Heterogeneous Nucleation. In Nucleation. Zettlemoyer A. C. (ed.). New York, Marcel Dekker. Pages 151-224.
- Smith G. R., D. F. Strobel, A. L. Broadfoot, B. R. Sandel, D. E. Shemansky et J. B. Holberg. 1982. Titan's Upper Atmosphere: Composition and Temperature from the EUV Solar Occultation Results. *J. Geophys. Res.* **87**, 1351-1359.
- Steiner G. et S. J. Bauer. 1990. Molecular and Eddy Diffusion in the Atmosphere of Titan. *Ann. Geophys.* **8** (7-8), 473-476.
- Thompson W. R. 1985. Phase Equilibria in N₂-Hydrocarbon Systems. Application to Titan. Proceedings of the International workshop on the atmospheres of Saturn and Titan. Alpbach, Austria. Rolfe E. et B. Batrick (ed.). ESA, ESA Spec. Publ. Volume SP-241. Pages 109-119.
- Thompson W. R., G. D. McDonald et C. Sagan. 1994. The Titan Haze Revisited: Magnetospheric Energy Sources and Quantitative Tholin Yields. *Icarus* **112** (2), 376-381.
- Thompson W. R., J. A. Zollweg et D. H. Gabis. 1992. Vapor-Liquid Equilibrium Thermodynamics of N₂ + CH₄: Model and Titan Applications. *Icarus* **97**, 187-199.
- Tomasko M. G. et P. H. Smith. 1982. Photometry and Polarimetry of Titan: Pioneer 11 Observations and their Implications for Aerosol Properties. *Icarus* **51**, 65-95.
- Toon O. B., C. P. McKay, R. Courtin et T. P. Ackerman. 1988. Methane Rain on Titan. *Icarus* **75**, 255-284.
- Toon O. B., C. P. McKay, C. A. Griffith et R. P. Turco. 1992. A Physical Model of Titan's Aerosols. *Icarus* **95**, 24-53.
- Toon O. B., R. P. Turco et J. B. Pollack. 1980. A Physical Model of Titan's Clouds. *Icarus* **43**, 260-282.
- Toublanc D., J. P. Parisot, J. Brillet, D. Gautier, F. Raulin et C. P. McKay. 1995. Photochemical Modeling of Titan's Atmosphere. *Icarus* **113** (1), 2-26.
- Trabelsi M. et J. P. Coulomb. 1992. Thermodynamic Study of Ethane Thin Films Adsorbed on MgO(100) Powder. *Surf. Sci.* **272**, 352-357.
- Weast R. C. (ed.). 1977. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 58th edition. West Palm Beach, CRC Press.
- West R. A., A. L. Lane, H. Hart, K. E. Simmons, C. W. Hord, D. L. Coffeen, L. W. Esposito, M. Sato et R. B. Pumphrey. 1983. Voyager 2 Photopolarimeter Observations of Titan. *J. Geophys. Res.* **88** (A11), 8699-8708.

- West R. A. et P. H. Smith. 1991. Evidence for Aggregate Particles in the Atmospheres of Titan and Jupiter. *Icarus* **90**, 330-333 (note).
- Yelle R. V. 1991. Non-LTE Models of Titan's Upper Atmosphere. *Astrophys. J.* **383**, 380-400.
- Yung Y. L., M. Allen et J. P. Pinto. 1984. Photochemistry of the Atmosphere of Titan: Comparison between Model and Observations. *Astrophys. J. Supp. Ser.* **55**, 465-506.

ANNEXES

A.1. Fraction molaire et flux à saturation

Nous développons ici, en relation avec le modèle 1, des expressions du flux en phase gazeuse d'une espèce donnée, et du taux de condensation de cette espèce (la dérivée du flux), lorsque le profil d'abondance est le profil de saturation. La liste des notations est présentée au début du chapitre 4.

Pour une espèce donnée :

$$\Phi_s = -K N \frac{dx_s}{dz}$$

Nous supposons :

$$x_s \approx \frac{p_s}{P}$$

Notons H_{th} et H_N les échelles des gradients de température et densité totale respectivement :

$$\frac{1}{H_N} := - \frac{1}{N} \frac{dN}{dz}$$

$$\frac{1}{H_{th}} := \frac{1}{T} \frac{dT}{dz}$$

La dépendance en altitude de l'accélération de la pesanteur est donnée par :

$$g(z) \propto \frac{1}{(R_{Titan} + z)^2}$$

A.1.1. Expressions des dérivées

A.1.1.1. Expressions ne faisant pas intervenir de dérivée seconde

$$H = \frac{\rho g}{P}$$

$$\frac{dx_s}{dz} = - \frac{p_s}{P^2} \frac{dP}{dz} + \frac{1}{P} \frac{dp_s}{dz}$$

$$\frac{d \ln x_s}{dz} = \frac{1}{H} + \frac{1}{p_s} \frac{dp_s}{dz}$$

$$\Phi_s = -K N x_s \left(\frac{\rho g}{P} + \frac{1}{p_s} \frac{dp_s}{dz} \frac{dT}{dz} \right) \quad (A.1.1)$$

$$= -K N \frac{\rho g}{P} \left(x_s + \frac{1}{\rho g} \frac{dp_s}{dz} \frac{dT}{dz} \right)$$

A.1.1.2. Expressions faisant intervenir des dérivées secondes

$$\frac{1}{H} \frac{dH}{dz} = - \frac{1}{H} - \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dz} + \frac{2}{R_{Titan} + z}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{P} \frac{d^2 P}{dz^2} &= \frac{1}{H^2} \left(1 + \frac{dH}{dz} \right) \\ &= - \frac{1}{H} \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dz} + \frac{1}{H} \frac{2}{R_{\text{Titan}} + z} \\ &(> 0) \end{aligned}$$

$$\frac{1}{p_s} \frac{d^2 p_s}{dz^2} = \left(\frac{dT}{dz} \right)^2 \frac{1}{p_s} \frac{d^2 p_s}{dT^2} + \frac{1}{p_s} \frac{dp_s}{dT} \frac{d^2 T}{dz^2}$$

$$\frac{d^2 x_s}{dz^2} = -2 \frac{dp_s}{dz} \frac{1}{P^2} \frac{dP}{dz} + 2 \frac{p_s}{P^3} \left(\frac{dP}{dz} \right)^2 - \frac{p_s}{P^2} \frac{d^2 P}{dz^2} + \frac{1}{P} \frac{d^2 p_s}{dz^2}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{x_s} \frac{d^2 x_s}{dz^2} &= \frac{2}{H} \frac{1}{p_s} \frac{dp_s}{dT} \frac{dT}{dz} + \frac{2}{H^2} + \frac{1}{H} \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dz} - \frac{1}{H} \frac{2}{R_{\text{Titan}} + z} + \frac{1}{p_s} \frac{d^2 p_s}{dT^2} \left(\frac{dT}{dz} \right)^2 \\ &\quad + \frac{1}{p_s} \frac{dp_s}{dT} \frac{d^2 T}{dz^2} \end{aligned}$$

$$- \frac{d\Phi_s}{dz} = \left(N \frac{dK}{dz} + K \frac{dN}{dz} \right) \frac{dx_s}{dz} + K N \frac{d^2 x_s}{dz^2}$$

$$\frac{1}{KNx_s} \left(- \frac{d\Phi_s}{dz} \right) = \left(\frac{1}{K} \frac{dK}{dz} + \frac{1}{N} \frac{dN}{dz} \right) \frac{d \ln x_s}{dz} + \frac{1}{x_s} \frac{d^2 x_s}{dz^2}$$

Si $K \propto N^{-\beta}$ alors :

$$\frac{1}{KNx_s} \left(- \frac{d\Phi_s}{dz} \right) = (1 - \beta) \frac{1}{N} \frac{dN}{dz} \frac{d \ln x_s}{dz} + \frac{1}{x_s} \frac{d^2 x_s}{dz^2} \quad (\text{A.1.2})$$

Remarque :

Nous avons grossièrement :

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{L}{RT^2} p_s$$

Donc :

$$\frac{dp_s}{dz} = \frac{L}{RT^2} p_s \frac{dT}{dz} \quad (\text{A.1.3})$$

Lorsque l'on monte dans la stratosphère, en arrivant au point d'inflexion en température (vers 70 km), c'est-à-dire en arrivant au maximum de $\frac{dT}{dz}$, la température est encore croissante (et même très rapidement croissante), donc p_s est encore très rapidement croissant, si bien que $\frac{dp_s}{dz}$ n'est pas encore à son maximum. En d'autres termes, dans l'équation (A.1.3), au point d'inflexion de T , $\frac{dT}{dz}$ est maximum mais pas p_s . $\frac{dp_s}{dz}$ n'atteindra son maximum que quand T croîtra plus lentement. Le point d'inflexion de p_s (comme d'ailleurs celui de n_s) est plus haut que le point d'inflexion de T : entre le point d'inflexion de T et la stratopause (vers 140 km pour l'éthane, pour p_s comme pour n_s).

A.1.2. Valeurs au piège froid

$$\begin{aligned}
 \frac{dx_s}{dz}(z_{\text{pf}}) &= 0 \\
 \Rightarrow \left(\frac{1}{p_s} \frac{dp_s}{dz} \right)_{(z_{\text{pf}})} &= \left(\frac{1}{P} \frac{dP}{dz} \right)_{(z_{\text{pf}})} \\
 \left(\frac{1}{x_s} \frac{d^2 x_s}{dz^2} \right)_{(z_{\text{pf}})} &= \left(\frac{1}{p_s} \frac{d^2 p_s}{dz^2} - \frac{1}{P} \frac{d^2 P}{dz^2} \right)_{(z_{\text{pf}})} \\
 - \frac{d\Phi_s}{dz}(z_{\text{pf}}) &= \left(K \ N \ \frac{d^2 x_s}{dz^2} \right)_{(z_{\text{pf}})} \\
 &= \left[K \ N \ x_s \left(\frac{1}{p_s} \frac{d^2 p_s}{dz^2} - \frac{1}{P} \frac{d^2 P}{dz^2} \right) \right]_{(z_{\text{pf}})} \\
 \Rightarrow - \frac{d\Phi_s}{dz}(z_{\text{pf}}) &= (K \ N \ x_s)_{(z_{\text{pf}})} \times \left[\left(\frac{1}{p_s} \frac{d^2 p_s}{dT^2} \left(\frac{dT}{dz} \right)^2 \right)_{(z_{\text{pf}})} + \left(\frac{1}{p_s} \frac{dp_s}{dT} \frac{d^2 T}{dz^2} \right)_{(z_{\text{pf}})} \right. \\
 &\quad \left. + \left(\frac{1}{H} \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dz} \right)_{(z_{\text{pf}})} - \frac{1}{H(z_{\text{pf}})} \frac{2}{R_{\text{Titan}} + z_{\text{pf}}} \right]
 \end{aligned}$$

A.1.3. Gaz parfait

Si la phase gazeuse peut être considérée comme parfaite alors :

$$\begin{aligned}
 H &= \frac{k_B T}{\mu_{\text{moy}} g} \\
 \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dz} &= \frac{1}{\mu_{\text{moy}}} \frac{d\mu_{\text{moy}}}{dz} - \frac{1}{H} - \frac{1}{T} \frac{dT}{dz} \\
 \Phi_s &= -K \frac{p_s}{k_B T} \left(\frac{1}{H_N} - \frac{1}{H_{\text{th}}} + \frac{1}{H_{\text{th}}} \frac{T}{p_s} \frac{dp_s}{dT} \right) \\
 - \left(\frac{H_{\text{th}}}{H_N} \right)_{(z_{\text{pf}})} &= \left(\frac{T}{p_s} \frac{dp_s}{dT} \right)_{(T_{\text{pf}})} - 1 \\
 \frac{1}{x_s} \frac{d^2 x_s}{dz^2} &= \frac{1}{H^2} - \frac{1}{H} \frac{2}{R_{\text{Titan}} + z} + \frac{1}{H H_{\text{th}}} \left(2 \frac{T}{p_s} \frac{dp_s}{dT} - 1 \right) + \frac{1}{p_s} \frac{d^2 p_s}{dT^2} \left(\frac{dT}{dz} \right)^2 \\
 &\quad + \frac{1}{p_s} \frac{dp_s}{dT} \frac{d^2 T}{dz^2} + \frac{1}{H} \frac{1}{\mu_{\text{moy}}} \frac{d\mu_{\text{moy}}}{dz}
 \end{aligned}$$

A.1.3.1. $K \propto N^{-\beta}$

$$\begin{aligned} \frac{1}{KNx_s} \left(- \frac{d\Phi_s}{dz} \right) = & - \frac{1}{H} \frac{2}{R_{Titan} + z} + \frac{\beta}{H^2} + \frac{1}{HH_{th}} \left[(\beta + 1) \frac{T}{p_s} \frac{dp_s}{dT} + \beta - 2 \right] \\ & + \left[(\beta - 1) \frac{1}{p_s} \frac{dp_s}{dT} \frac{1}{T} + \frac{1}{p_s} \frac{d^2 p_s}{dT^2} \right] \left(\frac{dT}{dz} \right)^2 + \frac{1}{p_s} \frac{dp_s}{dT} \frac{d^2 T}{dz^2} \\ & + \frac{1}{H} \frac{1}{\mu_{moy}} \frac{d\mu_{moy}}{dz} \end{aligned}$$

A.1.3.2. $v_{dense} \ll v_{gaz}$

Si, aux températures considérées, le volume molaire de la phase dense v_{dense} est négligeable devant le volume molaire du gaz v_{gaz} alors :

$$- \left(\frac{H_{th}}{H_N} \right)_{(z_{pf})} = \left(\frac{L}{RT} \right)_{(T_{pf})} - 1$$

$$\frac{dx_s}{dz} = x_s \left(\frac{\mu_{moy} g}{k_B T} + \frac{L}{RT^2} \frac{dT}{dz} \right)$$

Si, de plus, L peut être considéré constant alors :

$$\frac{1}{p_s} \frac{d^2 p_s}{dT^2} = \frac{L}{RT^3} \left(\frac{L}{RT} - 2 \right)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{x_s} \frac{d^2 x_s}{dz^2} = & \frac{1}{H^2} - \frac{1}{H} \frac{2}{R_{Titan} + z} + \frac{1}{HH_{th}} \left(2 \frac{L}{RT} - 1 \right) + \frac{L}{RT} \left(\frac{L}{RT} - 2 \right) \frac{1}{H_{th}^2} \\ & + \frac{L}{RT^2} \frac{d^2 T}{dz^2} + \frac{1}{H} \frac{1}{\mu_{moy}} \frac{d\mu_{moy}}{dz} \end{aligned}$$

A.1.3.3. $K \propto N^{-\beta}$ et $v_{dense} \ll v_{gaz}$

$$\begin{aligned} \frac{1}{KNx_s} \left(- \frac{d\Phi_s}{dz} \right) = & - \frac{1}{H} \frac{2}{R_{Titan} + z} + \frac{\beta}{H^2} + \frac{1}{HH_{th}} \left[(\beta + 1) \frac{L}{RT} + \beta - 2 \right] \\ & + \left(\frac{L}{RT} + \beta - 3 \right) \frac{L}{RT} \frac{1}{H_{th}^2} + \frac{L}{RT^2} \frac{d^2 T}{dz^2} + \frac{1}{H} \frac{1}{\mu_{moy}} \frac{d\mu_{moy}}{dz} \end{aligned}$$

A.2. Points triples, points critiques, masses moléculaires

Dans les tableaux suivants, nous avons fréquemment laissé pour chaque grandeur plusieurs valeurs provenant de références différentes, ce qui peut donner une idée de l'incertitude sur ces valeurs. L'ensemble de valeurs indiqué n'est pas le même pour toutes les espèces parce que certaines valeurs ne sont pas disponibles, surtout pour les espèces les plus lourdes. En particulier, nous reportons la température du point de fusion lorsque nous n'avons pu trouver celle du point triple. Nous donnons la température du point de fusion d'alcane linéaires jusqu'au n-octodécane, le premier de cette série qui soit solide à température ambiante. (On trouve parfois des propriétés physiques (enthalpie libre surfacique, constante d'Hamaker) de ces espèces à température ambiante sans que la nature de la phase soit précisée.)

Les références sont numérotées entre parenthèses et renvoient à la liste située à la fin de cette section. Les valeurs non suivies d'un numéro entre parenthèses proviennent de Lide (1996, section 3, pages 6-54 à 6-65, 6-66, 6-141) (on peut trouver dans ce livre des valeurs légèrement différentes d'une même grandeur, ainsi qu'il apparaît dans les tableaux ci-dessous).

Espèce	N ₂	Ar	H ₂
Masse moléculaire (en u.m.a.)	28,013 (4) 28,014	39,948 (4)(15) sur Titan : 36,4 (3)	2,0159
T(point triple) (en K)	63,15 (8)(15)	83,81 83,8058	13,8
P(point triple) (en mbar)	125,2 (8) 124,63	688 689,5	70,42
T(point critique) (en K)	126,20 (8)(15) 126,21	150,87 150,663	32,97 32,98
P(point critique) (en bar)	34,002 (8) 33,90	48,98 48,60	12,93

Espèce	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
Masse moléculaire (en u.m.a.)	16,043	26,04	28,05	30,07
T(point triple) (en K)	90,68 (1)(5)(6)(8) 90,694	192,4	106 (9)	90,3 (7)
P(point triple) (en mbar)	117,0 (10)(8) 116,96	1260	1,4 (9)	0,01 (9)
T(point critique) (en K)	190,6 (1) 190,53 (8) 190,56	308,33	282,34	305,32
P(point critique) (en bar)	45,955 (8) 45,99 45,92	61,39	50,41	48,72

Espèce	CH₃C₂H	C₃H₈
Masse moléculaire (en u.m.a.)	40,06	44,10
T(point fusion) (en K)	170,45	83,46 (4)
P(point triple) (en mbar)		# 10 ⁻⁶ (9)
T(point critique) (en K)	402,38	369,83
P(point critique) (en bar)	56,28	42,48

Espèce	C₄H₂	Butyne 1 (C₄H₆)	n-butane	n-pentane
Masse moléculaire (en u.m.a.)	50,06	54,09 (4)	58,12 (4)	72,15
T(point fusion) (en K)	236,75 (4)	147,43 (4)	134,8 (4)	143,4
T(point critique) (en K)		463,7	425,12	469,7
P(point critique) (en bar)			37,96	33,70

Espèce	n-octane	n-dodécane	n-tétradécane
T(point fusion) (en K)	216,3	263,55	279,0

Espèce	n-hexadécane	n-heptadécane	n-octodécane
T(point fusion) (en K)	291,2	295,15	301,3

Espèce	HCN	CH₃CN	C₂N₂	HC₃N	C₄N₂
Masse moléculaire (en u.m.a.)	27,03	41,05	52,04	51,05	76,06
T(point triple) (en K)	259,83				
T(point fusion) (en K)		229,3	245,3 (2)	278,1	293,6
P(point triple) (en mbar)	186,2				

Espèce	CO	CO ₂	H ₂ CO	H ₂ O
Masse moléculaire (en u.m.a.)	28,010 (2)	44,010 (2)	30,026 (2)	18,01534
T(point triple) (en K)	68,13	216,58 216,55 (11)		273,16
T(point fusion) (en K)			156 (2)	
P(point triple) (en mbar)	154	5180 5179 (11)		6,1166
T(point critique) (en K)	132,9 (2) 132,91	304,14	408 (2)	647,14
P(point critique) (en bar)	35 (2) 34,99	73,75	65,9 (2)	220,6

Note : *T(point fusion)* : température d'équilibre solide-liquide pour une pression d'une atmosphère.

Références :

- (1) : Lellouch *et al.*, 1989, § 2, page 332; appendice
- (2) : Reid *et al.*, 1987, appendice A, page 667
- (3) : Gautier, 1985
- (4) : Weast, 1977
- (5) : Kouvaris et Flasar, 1991, § 1, page 113
- (6) : Thompson *et al.*, 1992, *Equations of state and vapor pressure*, page 189
- (7) : Trabelsi et Coulomb, 1992, § 2, page 353
- (8) : Thompson *et al.*, 1992, tableau V
- (9) : D'après les courbes de pression d'équilibre liquide - gaz et solide gaz (Moses *et al.*, 1992)
- (10) : Kouvaris et Flasar, 1991, figure 3
- (11) : Kasting, 1991, appendice (a), page 10

A.3. Condensation, évaporation, sublimation

Nous nous intéressons à l'évolution d'une particule suite à la condensation d'une espèce sur cette particule, ou à l'évaporation ou à la sublimation de l'espèce. Nous supposons qu'une seule espèce subit des changements de phase.

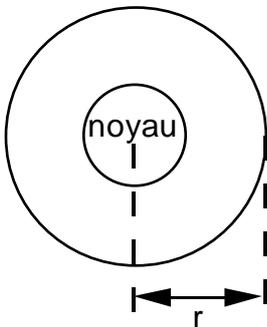
Notons λ le libre parcours moyen d'une molécule de l'espèce en phase gazeuse. Le nombre de Knudsen pour l'interaction de la particule et de l'espèce considérée en phase gazeuse est :

$$N_{Kn} = \lambda / (\text{dimension caractéristique de la particule})$$

Nous notons n la densité en phase gazeuse de l'espèce et n_∞ la valeur de cette densité loin de la particule (à une distance grande devant une dimension caractéristique de la particule).

A.3.1. Symétrie sphérique

Remarquons que si la condensation fait suite à une nucléation hétérogène sur un noyau sphérique (liquide ou solide) préexistant alors la symétrie sphérique peut exister pour une phase liquide condensant sur un noyau avec un angle de contact nul (cf. Friedlander, 1977) :



$$\begin{cases} \sigma_{vN} = \sigma_{cv} \\ \sigma_{cN} = 0 \end{cases}$$

où σ_{vN} , σ_{cv} et σ_{cN} sont les enthalpies libres surfaciques des interfaces vapeur - noyau, matière condensée - vapeur et matière condensée - noyau respectivement (idée d'une équivalence entre la surface du noyau et la surface de la phase liquide condensée). Suivant logiquement l'esprit de la théorie classique de la nucléation, le noyau doit être au centre de la phase condensée si le rapport de saturation qui régnait lorsque la nucléation s'est produite était supérieur à la valeur critique correspondant au rayon r_N du noyau. Le noyau doit être excentré dans le cas contraire (d'autant plus sensiblement que la condensation est peu avancée), ce qui n'empêche pas une symétrie sphérique de la condensation.

Pour une particule sphérique, nous choisissons dans la suite le rayon r de la particule comme dimension caractéristique dans la définition de N_{Kn} (certains travaux utilisent le diamètre) :

$$N_{Kn} = \frac{\lambda}{r}$$

A.3.1.1. Régime moléculaire

Le régime est moléculaire lorsque : $N_{Kn} \gg 1$. La particule "voit" le gaz non affecté par sa présence et le nombre de molécules frappant la surface de la particule par unité de temps est :

$$4 \pi r^2 n_\infty \frac{\bar{v}}{4}$$

où n_∞ et \bar{v} , la vitesse d'agitation thermique moyenne, sont des grandeurs correspondant au "cœur" du gaz. Parmi ces molécules, une fraction q intègre la particule (passe en phase dense) (q dépend de la température T et de l'espèce considérée). Le nombre de molécules intégrant la particule par unité de temps est donc :

$$C(T, p_\infty, r) = 4 \pi r^2 q(T) n_\infty(T, p_\infty) \frac{\bar{v}(T, p_\infty)}{4}$$

où p_∞ est la pression partielle en phase gazeuse de l'espèce loin de la particule. Notons μ la masse d'une molécule de l'espèce considérée et k_B la constante de Boltzmann.

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}$$

$$n_\infty = \frac{p_\infty}{k_B T}$$

$$C = 4 \pi r^2 q \frac{p_\infty}{\sqrt{2\pi\mu k_B T}}$$

Notons E le taux d'évaporation ou de sublimation des molécules. E ne dépend pas de p_∞ mais seulement de (T, r) . Si p_∞ était égal à la pression d'équilibre effective p^* de l'espèce (tenant compte de l'effet Kelvin), C serait égal à E :

$$E(T, r) = C(T, p^*(T, r), r) \\ = C^*(T, r)$$

Notons p_s la pression d'équilibre de l'espèce considérée, en phase gazeuse (pure) au dessus d'une surface plane de la phase condensée constituée par cette espèce, posons : $\sigma = \sigma_{cv}$ et notons ρ_c la masse volumique de la phase condensée de l'espèce. Nous avons (cf. § A.8.3 "Embryon critique") :

$$p^* = p_s \exp\left(\frac{2\sigma}{k_B T} \frac{\mu}{\rho_c} \frac{1}{r}\right)$$

Taux net de condensation (condensation moins évaporation) (équation de Hertz - Knudsen) :

$$F = C - E = 4 \pi r^2 q \frac{p_\infty - p^*(r)}{\sqrt{2\pi\mu k_B T}}$$

Cf. Friedlander (1977, équations 9.12).

La pression partielle réelle est uniforme puisque N_{Kn} est très supérieur à 1 : la particule "voit le cœur du gaz".

Remarque :

T, p_∞ étant fixés, quand r tend vers 0 :

$$p^* \rightarrow +\infty$$

$$p_\infty - p^* \sim -p^*$$

$$F \sim -4 \pi r^2 q \frac{p^*}{\sqrt{2\pi\mu k_B T}} \propto r^2 \exp\left(\frac{\text{constante}}{r}\right) \\ \rightarrow +\infty$$

Donc :

$$F \xrightarrow[r \rightarrow 0]{} -\infty$$

(comme une exponentielle)

La fin de l'évaporation est très rapide.

A.3.1.2. Régime continu

Le régime est continu lorsque :

$$N_{Kn} \ll 1$$

La particule "voit" le gaz comme un milieu continu.

Nous prenons les hypothèses suivantes : la diffusion turbulente est inexistante (en pratique : à l'échelle de la particule); la particule est sphérique et seule dans un milieu infini; l'espèce qui subit des changements de phase est minoritaire dans la phase gazeuse; la particule est immobile par rapport au gaz; la température est constante (uniforme et permanente). Remarquons que le mouvement de la particule par rapport au gaz aurait un effet sur le taux de changement de phase (par un effet de ventilation) bien avant que la vitesse relative soit de l'ordre de la vitesse du son.

Notons D le coefficient de diffusion brownienne de l'espèce considérée dans la phase gazeuse et N la densité totale de la phase gazeuse. D ne dépend que de T et N donc, avec les hypothèses précédentes, D est approximativement constant. La densité de flux de l'espèce considérée est, au premier ordre en N_{Kn} :

$$\vec{j} = -D \vec{\nabla} n$$

$$\partial_t n + \text{div} \vec{j} = 0$$

$$\Rightarrow \partial_t n = D \Delta n$$

R est la distance au centre de la particule. n est une fonction de R .

$$\Delta n = \frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dn}{dR} \right)$$

Le régime est stationnaire :

$$\partial_t n = 0$$

$$R^2 \frac{dn}{dR} = \text{constante}$$

Notons r le rayon de la particule et n^* la densité d'équilibre effective (correspondant à p^*). Avec les conditions aux limites :

$$\left\{ \begin{array}{l} n^* = n(R = r) \\ n \xrightarrow{R \rightarrow +\infty} n_\infty \end{array} \right.$$

nous obtenons :

$$n(R) = - (n_\infty - n^*) \frac{r}{R} + n_\infty$$

A une position quelconque nous associons le vecteur unitaire radial \vec{u} dirigé du centre de la particule vers la position considérée.

$$\vec{j} = j \vec{u}$$

Notons F le taux net de condensation sur la particule.

$$F = (-j) \times 4 \pi R^2$$

$$= D \frac{dn}{dR} \times 4 \pi R^2$$

$$\Rightarrow F = 4 \pi r D (n_\infty - n^*)$$

Si l'espèce considérée se comporte en phase gazeuse comme un gaz parfait alors :

$$F = 4 \pi r D \frac{p_\infty - p^*}{k_B T}$$

Cf. Friedlander (1977, § 7.2) et Pruppacher et Klett (1978, § 13.1.1 page 414, page 417) pour des discussions sur les approximations de régime stationnaire et de température constante.

A.3.1.3. Cas général

Nous voulons une formule valable pour les trois régimes : continu, moléculaire et de transition.

En régime moléculaire, n_∞ , la densité de l'espèce considérée au cœur du gaz (loin de la particule) est aussi égale à la densité près de la particule. En régime continu, n^* est la densité en phase gazeuse de l'espèce considérée régnant effectivement près de la particule.

Dans le cas où la masse moléculaire de l'espèce considérée est très petite devant la masse moléculaire de l'espèce ambiante (en phase gazeuse), quel que soit le nombre de Knudsen, le taux de condensation peut s'écrire, en tenant compte de l'effet Kelvin :

$$F \approx 4 \pi r D (n_\infty - n^*) \frac{1 + N_{Kn}}{1 + 1,71N_{Kn} + 1,333N_{Kn}^2} \quad (\text{A.3.1})$$

Cf. Hamill *et al.* (1977), Friedlander (1977, § 9.5, page 247), Seinfeld (1986, équations (8.93)). Cette formule est attribuée à Fuchs et Sutugin (1971). C'est aussi celle donnée par Hinds (1982, § 13.7, équation (13.19)), à l'approximation prête qui consiste à confondre la température au cœur du gaz et la température de la matière condensée. Cette formule est attribuée par Hinds (1982) non à Fuchs et Sutugin (1971) mais à Davies (1978), sur la base d'un travail conceptuel de Fuchs (1959 ou 1961?). L'effet Fuchs est l'écart à la loi du régime continu quand N_{Kn} est de l'ordre de 1. Fuchs (1959 ou 1961?) est aussi crédité pour cette étude par Pruppacher et Klett (1978, § 13.1.1 page 414). Pruppacher et Klett (1978, équation 13-13) ne donnent pas la formule (A.3.1) mais une correction non exactement équivalente du coefficient de diffusion brownienne.

Nous notons f_{FS} la "fonction de Fuchs et Sutugin" :

$$f_{FS} = \frac{1 + N_{Kn}}{1 + 1,71N_{Kn} + 1,333N_{Kn}^2}$$

C'est une fonction décroissante de N_{Kn} pour $N_{Kn} > 0$.

Formes asymptotiques de la formule générale (A.3.1) :

La formule (A.3.1) se réduit bien à la formule du régime continu quand N_{Kn} tend vers 0. Par ailleurs, si nous prenons :

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda$$

alors l'équation (A.3.1) s'écrit :

$$F = 4 \pi r^2 \frac{p - p^*}{k_B T} \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} N_{Kn} \frac{1 + N_{Kn}}{1 + 1,71N_{Kn} + 1,333N_{Kn}^2}$$

$$\Rightarrow F = 4 \pi r^2 \frac{p - p^*}{\sqrt{2\pi \mu k_B T}} \frac{1,333N_{Kn}(1 + N_{Kn})}{1 + 1,71N_{Kn} + 1,333N_{Kn}^2}$$

Donc, quand N_{Kn} tend vers $(+\infty)$, la formule (A.3.1) se réduit à la formule du régime moléculaire :

$$F \underset{N_{Kn} \rightarrow +\infty}{\sim} 4 \pi r^2 \frac{p - p^*}{\sqrt{2\pi \mu k_B T}}$$

Selon Friedlander (1977) :

$$F \underset{N_{Kn} \rightarrow +\infty}{\sim} 1,2 \times 4 \pi r^2 \frac{p - p^*}{\sqrt{2\pi \mu k_B T}}$$

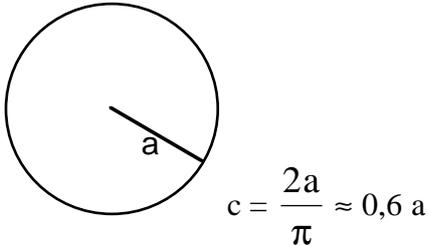
A.3.2. Particules de forme quelconque

En régime continu ($N_{Kn} \ll 1$) :

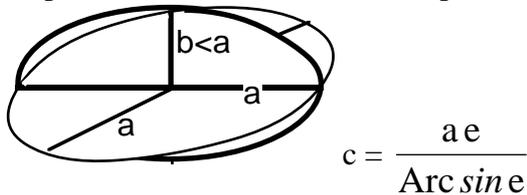
$$\frac{dm}{dt} = 4 \pi c D \mu (n_{\infty} - n_s)$$

où m est la masse de la particule et où c est un facteur géométrique, égal au rayon dans le cas d'une particule sphérique (Pruppacher et Klett, 1978, § 13.3.1, page 448). c est donné par Pruppacher et Klett (1978, § 13.3.1, page 449) dans trois cas :

Disque :



Ellipsoïde de révolution autour du petit axe :



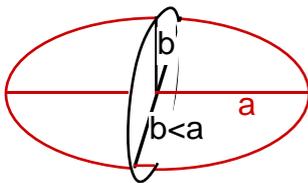
avec :

$$e = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}$$

$$\frac{C}{a} = \frac{e}{\text{Arc sine}}$$

Quand $\frac{b}{a}$ croît de 0 à 1, e décroît de 1 à 0, $\frac{C}{a}$ croît de $\frac{2}{\pi}$ à 1.

Ellipsoïde de révolution autour du grand axe :



$$c = \frac{A}{\ln \frac{a+A}{b}}$$

avec :

$$A = \sqrt{a^2 - b^2}$$

$$\frac{C}{a} = \frac{2e}{\ln \frac{1+e}{1-e}}$$

Quand $\frac{b}{a}$ croît de 0 à 1, e décroît de 1 à 0, $\frac{C}{a}$ croît de 0 à 1.

$$\frac{b}{a} = 0,1 \Rightarrow \frac{C}{a} \approx 0,33$$

Remarque sur la croissance dendritique d'un cristal :

Elle est due à la croissance privilégiée de certaines faces du cristal. Cette croissance privilégiée est elle-même due à la plus grande efficacité d'insertion d'une molécule sur certaines faces du réseau. La croissance privilégiée de certains lieux de la surface est renforcée, une fois l'anisotropie de forme réalisée, par l'inégalité de flux incident de vapeur sur ces différents lieux et la plus grande facilité de dissipation de la chaleur aux coins et arêtes. Cf. Pruppacher et Klett (1978, § 13.3.3) et Nozières (1991).

A.4. Vitesse de sédimentation

A.4.1. Mobilité d'un aérosol

La mobilité est le coefficient B qui apparaît dans l'équation de Langevin :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}_{\text{ext}} - \frac{1}{B} \vec{v} + m\vec{A}$$

où

m est la masse de l'aérosol,

\vec{v} est la vitesse de l'aérosol,

\vec{A} est l'accélération fluctuante caractérisant le mouvement brownien,

$-\frac{1}{B} \vec{v}$ décrit la résistance continue de l'air au mouvement de la particule.

(Cf. article de synthèse de Chandrasekhar, 1943)

dimension(B) = temps.masse⁻¹

A.4.2. Aérosol sphérique en régime laminaire

Dans la suite, nous supposons que le régime est laminaire, c'est-à-dire que le nombre de Reynolds est très inférieur à 1. Nous utilisons pour définition du nombre de Reynolds l'expression :

$$N_{\text{Re}} = \frac{2 r \rho v}{\eta}$$

où ρ est la masse volumique de la phase gazeuse, η sa viscosité dynamique, r le rayon de l'aérosol et v la norme de la vitesse.

Pour un aérosol sphérique, B ne dépend que du rayon r et de l'état du gaz (B ne dépend pas de la masse volumique de la particule).

Le nombre de Knudsen utilisé pour l'étude de la mobilité d'un aérosol est :

$$N_{\text{Kn}} = \frac{\lambda}{r}$$

où λ est le libre parcours moyen des molécules du gaz.

A.4.2.1. Régime continu

Si $N_{\text{Kn}} \ll 1$ (régime continu) alors :

$$B = \frac{1}{6\pi\eta r}$$

(loi de Stokes)

A.4.2.2. Régime moléculaire

Si $N_{\text{Kn}} \gg 1$ (régime moléculaire) alors :

$$B = \frac{3}{8} \frac{1}{r^2 \rho} \sqrt{\frac{\mu_{\text{moy}}}{2 \pi k_B T}} \frac{1}{1 + \frac{\pi \alpha}{8}}$$

(formule d' Epstein) où μ_{moy} est la masse moléculaire moyenne de la phase gazeuse, k_B est la constante de Boltzmann, T est la température et α est le coefficient d'accommodation, c'est-à-dire la fraction des molécules subissant une réflexion diffuse, par opposition à une réflexion spéculaire. Cf.

A.4. Vitesse de sédimentation

Epstein (1924), Friedlander (1977, § 2.3, page 32), Clift *et al.* (1978, chapitre 10, § VII.A, page 273), Seinfeld (1986, § 8.7.3).

Remarque :

Si $\alpha = 0,9$ alors :

$$\frac{1}{1 + \frac{\pi\alpha}{8}} \approx 0,74$$

qui est la valeur adoptée par Toon *et al.* (1980), puis par Frère (1989, page 177) et Cabane *et al.* (1992, § 3, Transport, page 179).

A.4.2.3. Expression générale incluant le régime de transition

Facteur de Cunningham (ou encore correction de glissement) (en anglais : *slip correction factor*) :

$$f_C = 6 \pi \eta r B$$

D'où :

$$\forall N_{Kn}, B = \frac{f_C}{6 \pi \eta r} \quad (A.4.1)$$

Si nous connaissons α alors l'expression de f_C la plus précise semble être celle de Phillips (1975) (cf. Clift *et al.*, 1978, chapitre 10, § VII.A). Sinon, d'après Davies (1945) :

$$f_C = 1 + 1,257 N_{Kn} + 0,400 N_{Kn} \exp\left(-\frac{1,10}{N_{Kn}}\right) \quad (A.4.2)$$

Cette expression de f_C est reprise par Friedlander (1977, § 2.3, équation 2.17), Pruppacher et Klett (1978, § 12.2, équations 12.15), Clift *et al.* (1978, chapitre 10, § VII.A, équation 10-58), Hinds (1982, § 3.4, équation 3.20). Cette expression est un peu différente de celle donnée par Frère (1989), qui reprend Kasten (1968). Une légère variation des coefficients (mais une expression de f_C de la même forme) est normale car ces coefficients dépendent de α . Cf. ce que disent Clift *et al.* (1978, page 274), qui donnent la référence pour l'origine de cette forme de l'expression de f_C , et des références pour d'autres valeurs légèrement différentes des coefficients. Cf. aussi Seinfeld (1986, §§ 8.3 et 8.7).

f_C est une fonction croissante du nombre de Knudsen.

Cf. Clift *et al.* (1978) pour l'équivalence entre la forme asymptotique de f_C quand $N_{Kn} \rightarrow +\infty$ et la formule d'Epstein (au problème de la valeur de α près).

A.4.3. Écart au régime laminaire

La vitesse est une fonction du nombre de Reynolds N_{Re} (cf. Davies (1945), Clift *et al.* (1978), Hinds (1982, § 3.1 et 3.7), Seinfeld (1986, § 8.2, pages 312-317), Lorenz (1993a, page 648)). Dans notre étude de l'atmosphère de Titan, pour des aérosols de $0,5 \mu\text{m}$, N_{Re} atteint sa valeur maximale à la surface de Titan : $\# 10^{-5}$. Même si nous multiplions le rayon par 10 (donc $r = 5 \mu\text{m}$) alors, le régime étant continu dans la troposphère, nous multiplions la vitesse par 100 (vitesse $\propto r^2$) et N_{Re} par 10^3 ($N_{Re} \propto r \times$ vitesse). Donc N_{Re} a une valeur maximale de l'ordre de 10^{-2} à la surface : le régime reste laminaire. En conclusion, le régime ne peut devenir turbulent qu'avec la condensation de CH_4 .

Les équations (1) à (4) de Lorenz (1993a) peuvent encore s'écrire (pour un aérosol sphérique) avec les notations de ce paragraphe A.4) :

$$\frac{2 \rho_{\text{aér}} r^2 g}{9 \eta} = (1 + 0,197 N_{Re}^{0,63} + 2,6 \cdot 10^{-4} N_{Re}^{1,38}) v$$

où $\rho_{a\acute{e}r}$ est la masse volumique moyenne de l'aérosol et g est l'accélération de la pesanteur. La vitesse de Stokes v_{Stokes} est définie par l'équation :

$$m g = \frac{1}{2} \rho S \frac{24}{N_{Re}(v_{Stokes})} v_{Stokes}^2$$

où S est la section de l'aérosol. Ainsi :

$$v_{Stokes} = \frac{2 \rho_{a\acute{e}r} r^2 g}{9 \eta}$$

$$v_{Stokes} = (1 + 0,197 N_{Re}(v)^{0,63} + 2,6 \cdot 10^{-4} N_{Re}(v)^{1,38}) v$$

Cette équation montre que, pour r , $\rho_{a\acute{e}r}$, g , ρ et η fixés (donc aussi m et S) :

$$v < v_{Stokes}$$

Posons :

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{Re,Stokes} = \frac{2 r \rho v_{Stokes}}{\eta} \end{array} \right.$$

$$f(N_{Re}) = 1 + 0,197 N_{Re}^{0,63} + 2,6 \cdot 10^{-4} N_{Re}^{1,38}$$

La vitesse définie par les équations (1) à (4) de Lorenz (1993a) se déduit du nombre de Reynolds N_{Re} solution de l'équation :

$$N_{Re,Stokes} = f(N_{Re}) N_{Re}$$

Posons :

$$g(N_{Re}) = \frac{N_{Re,Stokes}}{f(N_{Re})}$$

Nous avons :

$$g(N_{Re}) = N_{Re}$$

Cette équation peut être résolue par la méthode du point fixe (**figure A.4.1**). Une première estimation rapide de l'impact de la turbulence s'obtient en constatant que la vitesse v est comprise entre

$$\frac{v_{Stokes}}{f(N_{Re,Stokes})} \text{ et } v_{Stokes}.$$

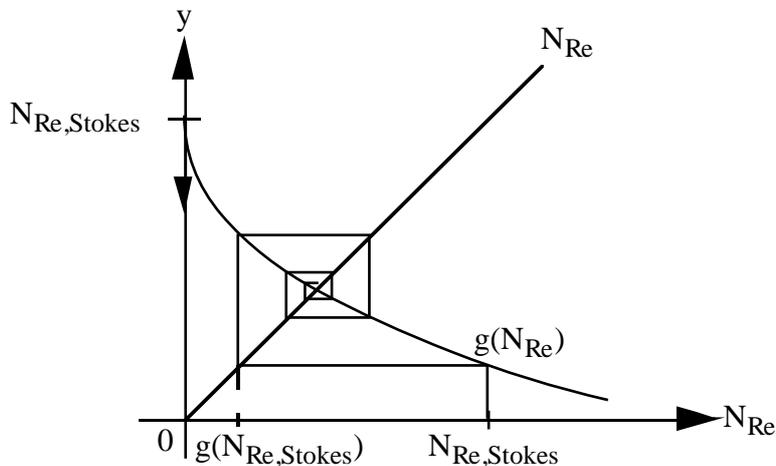


Figure A.4.1 : Le nombre de Reynolds correspondant à la vitesse tenant compte de l'écart au régime laminaire est à l'intersection des courbes N_{Re} et $g(N_{Re})$.

A.5. Ajustement au profil de température de Lellouch (1990)

Nous utilisons pour le modèle 1 trois expressions polynomiales, notées T_{fit} , de la température en fonction de l'altitude, qui s'ajustent au profil donné par Lellouch (1990). Chaque expression correspond à un domaine d'altitudes. Les trois domaines sont : $[0, 40 \text{ km}]$, $[40 \text{ km}, 60 \text{ km}]$ et $[60 \text{ km}, 70 \text{ km}]$. Les polynômes sont choisis de sorte que leur juxtaposition forme une fonction \mathcal{C}^2 (deux fois dérivable, de dérivée seconde continue).

Posons :

$$\begin{cases} z_1 = 40 \text{ km} \\ T_1 = 71,1 \text{ K} \\ x = \frac{z - z_1}{z_1} \\ y = \frac{T_{\text{fit}} - T_1}{T_1} \end{cases}$$

Pour $z \leq z_1$, une régression nous donne :

$$y = ax^2$$

avec $a = 0,31852$

(coefficient de régression : $R = 0,99992$)

(z_1, T_1) est un point par lequel passent les 2 profils : l'ajusté et le "réel".

$$\frac{dT_{\text{fit}}}{dz} = \frac{2aT_1}{z_1} \frac{z - z_1}{z_1} \approx 1,13 \text{ K. km}^{-1}$$

$$\frac{d^2T_{\text{fit}}}{dz^2} = \frac{2aT_1}{z_1^2} \approx 2,83 \cdot 10^{-2} \text{ K.km}^{-2}$$

Pour $z \in [z_1, 60 \text{ km}]$:

$$y = ax^2 + bx^3 + cx^4$$

avec $b = -1,4091$; $c = 3,0147$

(coefficient de régression : $R = 0,99978$)

$$\frac{dT_{\text{fit}}}{dz} = \frac{T_1}{z_1} \left[2a \frac{z - z_1}{z_1} + 3b \left(\frac{z - z_1}{z_1} \right)^2 + 4c \left(\frac{z - z_1}{z_1} \right)^3 \right] \approx 1,78 \text{ K. km}^{-1}$$

$$\frac{d^2T_{\text{fit}}}{dz^2} = \frac{T_1}{z_1^2} \left[2a + 6b \frac{z - z_1}{z_1} + 12c \left(\frac{z - z_1}{z_1} \right)^2 \right] \approx 4,44 \cdot 10^{-2} \text{ K. km}^{-2}$$

En z_1 , T_{fit} est \mathcal{C}^2 .

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{\text{fit}}(60 \text{ km}) = 77,6 \text{ K} \\ \frac{dT_{\text{fit}}}{dz}(60 \text{ km}) = 1,37 \text{ K.km}^{-1} \\ \frac{d^2T_{\text{fit}}}{dz^2}(60 \text{ km}) = 0,242 \text{ K.km}^{-2} \end{array} \right.$$

C'est-à-dire :

$$\left\{ \begin{array}{l} y(x = 0,5) = 0,09191125 \\ \frac{dy}{dx}(x = 0,5) = 0,769045 \\ \frac{d^2y}{dx^2}(x = 0,5) = 5,45384 \end{array} \right.$$

Pour $z \in [60 \text{ km}, 70 \text{ km}]$:

$$y = y(0,5) + y'(0,5)(x - 0,5) + \frac{1}{2}y''(0,5)(x - 0,5)^2 + d(x - 0,5)^3 + e(x - 0,5)^4$$

avec $d = 23,969$; $e = -85,913$

(coefficient de régression : $R = 0,9998$)

$$\frac{dT_{\text{fit}}}{dz} = \underbrace{\frac{T_1}{z_1}}_{\approx 1,78 \text{ K.km}^{-1}} [y'(0,5) + y''(0,5)(x - 0,5) + 3d(x - 0,5)^2 + 4e(x - 0,5)^3]$$

$$\frac{d^2T_{\text{fit}}}{dz^2} = \underbrace{\frac{T_1}{z_1^2}}_{\approx 4,44 \cdot 10^{-2} \text{ K.km}^{-2}} [y''(0,5) + 6d(x - 0,5) + 12e(x - 0,5)^2]$$

En $z = 60 \text{ km}$, T_{fit} est \mathcal{C}^2 .

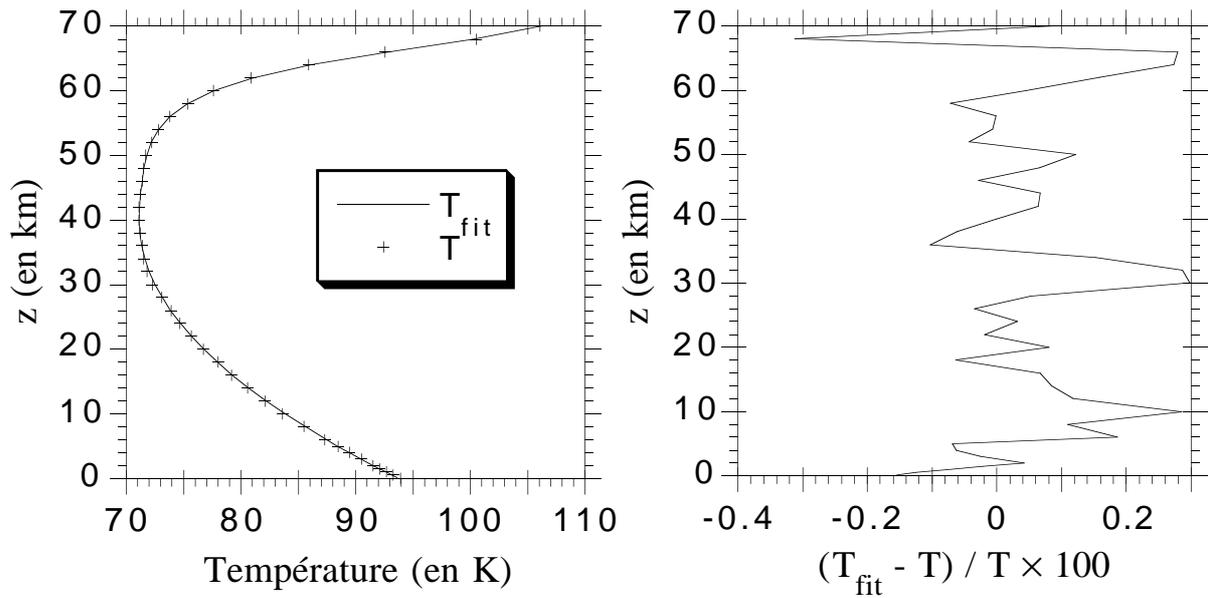


Figure A.5.1 : Profils de température T de Lellouch (1990) et T_{fit} , et écart relatif entre T et T_{fit} , en pourcentage. L'écart est partout inférieur à 0,3 %.

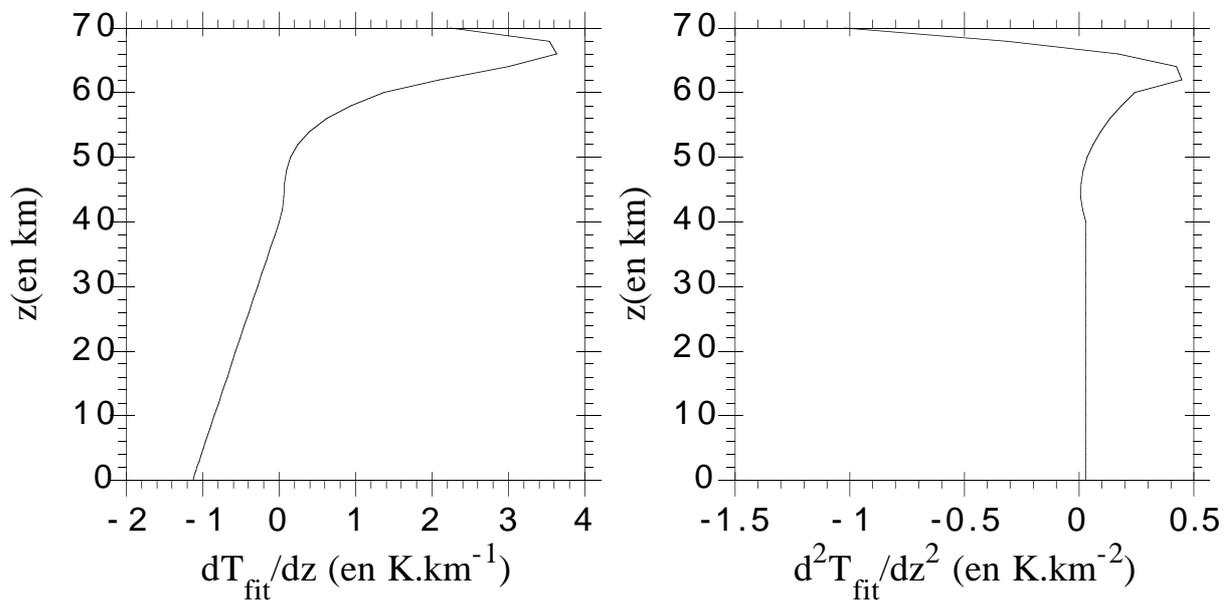


Figure A.5.2 : Dérivées première et seconde de T_{fit} . La dérivée seconde de T_{fit} est continue pour assurer la continuité des taux de condensation.

A.6. Effet prévisible de l'évaporation à partir du modèle 1

Nous nous intéressons dans ce paragraphe au profil de fraction molaire du méthane, au flux gazeux à la surface correspondant, aux quantités de méthane condensée et évaporée, en supposant comme dans le modèle 1 que le transport s'effectue par diffusion turbulente et que la sursaturation est négligeable dans la région de condensation, mais en permettant l'évaporation. Les résultats de cette étude sont repris dans le § 4.4.3. "Effet prévisible de l'évaporation ou de la sublimation sur le profil de fraction molaire du méthane". Les notations sont les mêmes que dans le chapitre 4, une liste est présentée au début de ce chapitre.

Une altitude z_{\max} est choisie au dessus de la région de condensation du méthane (par exemple 50 km). Nous nous sommes donnés la fraction molaire à la surface x_0 et le flux de destruction chimique Φ_χ et nous connaissons le profil de fraction molaire à saturation $x_s(z)$ pour $z \in [0, z_{\max}]$.

$$x_0 \leq x_s(0)$$

Nous supposons K constant, donné. Alors l'altitude z_1 est définie par (équation (4.2.6) simplifiée) :

$$\frac{x_0 - x_s(z_1)}{\int_0^{z_1} \frac{dz}{N}} = -N(z_1) \frac{dx_s}{dz}(z_1)$$

Au total entre la surface et z_{\max} il y a au plus autant d'évaporation ou sublimation que de condensation, donc :

$$\Phi_\chi - \Phi(0) = \int_0^{z_{\max}} (\text{source de molécules de méthane en phase gazeuse}) dz$$

$$\leq 0$$

D'où :

$$\Phi(0) \geq \Phi_\chi$$

Si le méthane subit des changements de phase alors, comme dans le modèle 1, son profil de fraction molaire x est confondu avec x_s sur un certain intervalle d'altitude, strictement inférieur à x_s en dehors de cet intervalle. Notons $[z_{1e}, z_{2e}]$ cet intervalle.

$$[z_{1e}, z_{2e}] \subset [0, z_{\max}]$$

$$\forall z \in [z_{1e}, z_{2e}], x(z) = x_s(z)$$

$$\forall z \in [0, z_{1e}], x(z) < x_s(z)$$

Par la même contrainte de continuité du flux gazeux que dans le modèle 1, nous avons :

$$\Phi_s(z_{2e}) = \Phi_\chi$$

Nous supposons en outre que le flux gazeux est continu en z_{1e} , alors :

$$\Phi_s(z_{1e}) = \Phi(z_{1e})$$

Entre 0 et z_{1e} il ne peut se produire que de l'évaporation ou de la sublimation :

$$\forall z \in [0, z_{1e}], \frac{d\Phi}{dz}(z) \geq 0$$

$$\forall z \in [0, z_{1e}], \Phi_\chi \leq \Phi(0) \leq \Phi(z) \leq \Phi_s(z_{1e})$$

$\forall z \in [0, z_{1e}]$,

$$x(z) = x_0 - \frac{1}{K} \int_0^z \Phi(z') \frac{dz'}{N(z')}$$

$$\Rightarrow x_0 - \frac{\Phi_s(z_{1e})}{K} \int_0^z \frac{dz'}{N(z')} \leq x(z) \leq x_0 - \frac{\Phi(0)}{K} \int_0^z \frac{dz'}{N(z')} \leq x_0 - \frac{\Phi_\chi}{K} \int_0^z \frac{dz'}{N(z')}$$

Supposons : $x_0 \geq x_s(z_{pf})$ et $\Phi_\chi \geq 0$

Nous définissons la valeur K_{lim} du coefficient de diffusion turbulente par :

$$K_{lim} = - \frac{\Phi_\chi}{N(z_1) \frac{dx_s}{dz}(z_1)}$$

et nous supposons $K > K_{lim}$, ce qui nous permet d'affirmer que dans le modèle 1, la condensation du méthane a lieu, puisque le profil à flux constant Φ_χ passant par x_0 en $z=0$ coupe x_s (cf. § 4.2.1.4. "Pour savoir si une espèce condense"). (Avec $x_0 = 4,4 \%$ et $\Phi_\chi = 1,3 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $K_{lim} \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.) L'évaporation ne change rien au critère ci-dessus, nous pouvons encore dire que la condensation a lieu. L'égalité qui détermine z_{2e} étant la même que celle pour z_2 , nous avons :

$$z_{2e} = z_2$$

A.6.1. Étude de la fonction z_i

Pour $x_0 \in]x_s(z_{pf}), x_s(0)[$, $\Phi_0 \in]-\infty, \Phi_s(z_1(x_0))]$, $K \in \left] -\frac{\Phi_\chi}{N(z_1(x_0)) \frac{dx_s}{dz}(z_1(x_0))}, +\infty \right[$, notons

$z_i(\Phi_0, x_0, K)$ l'unique altitude appartenant à $]0, z_1(x_0)]$ telle que :

$$x_0 - \frac{\Phi_0}{K} \int_0^{z_i(\Phi_0, x_0, K)} \frac{dz}{N(z)} = x_s[z_i(\Phi_0, x_0, K)]$$

Dérivons cette équation par rapport à Φ_0 , pour $\Phi_0 < \Phi_s[z_1(x_0)]$:

$$-\frac{1}{K} \int_0^{z_i(\Phi_0, x_0, K)} \frac{dz}{N(z)} - \frac{\Phi_0}{K} \left[\frac{\partial z_i}{\partial \Phi_0}(\Phi_0, x_0, K) \right] \frac{1}{N[z_i(\Phi_0, x_0, K)]} = \left[\frac{\partial z_i}{\partial \Phi_0}(\Phi_0, x_0, K) \right] \frac{dx_s}{dz}[z_i(\Phi_0, x_0, K)]$$

$$\Rightarrow N[z_i(\Phi_0, x_0, K)] \int_0^{z_i(\Phi_0, x_0, K)} \frac{dz}{N(z)} = [\Phi_s(z_i(\Phi_0, x_0, K)) - \Phi_0] \left(\frac{\partial \Phi_0 z_i}{\partial \Phi_0} \right)(\Phi_0, x_0, K)$$

$$\Phi_0 < \Phi_s[z_1(x_0)] \leq \Phi_s[z_i(\Phi_0, x_0, K)]$$

Donc :

$$\left(\frac{\partial \Phi_0 z_i}{\partial \Phi_0} \right)(\Phi_0, x_0, K) > 0$$

Donc l'application partielle $[\Phi_0 \mapsto z_i(\Phi_0, x_0, K)]$ est strictement croissante sur $]-\infty, \Phi_s(z_1(x_0))]$.

A.6. Effet prévisible de l'évaporation à partir du modèle 1

Nous avons :

$$\forall \Phi_0 \in]-\infty, \Phi_s(z_1(x_0))], \forall z \in]0, z_1(x_0)],$$

$$x_s(z) < x_0 - \frac{\Phi_0}{K} \int_0^z \frac{dz'}{N(z')} \Leftrightarrow z_i(\Phi_0, x_0, K) < z$$

Variation avec K :

$$N(z_i) [x_0 - x_s(z_i)] = [\Phi_0 - \Phi_s(z_i)] \partial_K z_i$$

Si $\Phi_0 < \Phi_s(z_1)$ alors :

$$\Phi_0 < \Phi_s(z_i)$$

$$\text{sgn}(\partial_K z_i) = \text{sgn}[x_s(z_i) - x_0]$$

Si de plus :

$$\Phi_0 > 0$$

Alors :

$$z_i(\Phi_0, x_0, K) > z_i(0, x_0, K)$$

$$\Rightarrow x_s[z_i(\Phi_0, x_0, K)] < x_s[z_i(0, x_0, K)] = x_0$$

$$\Rightarrow \partial_K z_i < 0$$

Variation avec x_0 :

$$K N(z_i) = [\Phi_0 - \Phi_s(z_i)] \partial_{x_0} z_i$$

Si $\Phi_0 < \Phi_s(z_1)$ alors :

$$\Phi_0 < \Phi_s(z_i)$$

$$\partial_{x_0} z_i < 0$$

A.6.2. Encadrement de la limite inférieure de la région de condensation

$$z_{1e} < z_2$$

$$x_0 \leq x_s(z_{1e}) + \frac{\Phi_s(z_{1e})}{K} \int_0^{z_{1e}} \frac{dz}{N(z)}$$

Or, par définition de z_1 :

$$x_0 = x_s(z_1) + \frac{\Phi_s(z_1)}{K} \int_0^{z_1} \frac{dz}{N(z)}$$

D'où :

$$x_s(z_1) + \frac{\Phi_s(z_1)}{K} \int_0^{z_1} \frac{dz}{N(z)} \leq x_s(z_{1e}) + \frac{\Phi_s(z_{1e})}{K} \int_0^{z_{1e}} \frac{dz}{N(z)}$$

Considérons l'application qui à $z \in [0, z_{\max}]$ associe : $x_s(z) + \frac{\Phi_s(z)}{K} \int_0^z \frac{dz'}{N(z')}$

Sa dérivée est :

$$\frac{dx_s}{dz}(z) + \frac{1}{K} \frac{d\Phi_s}{dz}(z) \int_0^z \frac{dz'}{N(z')} + \frac{\Phi_s(z)}{KN(z)} = \frac{1}{K} \frac{d\Phi_s}{dz}(z) \int_0^z \frac{dz'}{N(z')} \leq 0$$

Donc :

$$z_{1e} \leq z_1$$

Si $z_{1e} = z_1$ alors :

$$x_0 = x_s(z_1) + \frac{1}{K} \int_0^{z_1} \Phi(z) \frac{dz}{N(z)}$$

D'où :

$$\Phi_s(z_1) \int_0^{z_1} \frac{dz}{N(z)} = \int_0^{z_1} \Phi(z) \frac{dz}{N(z)}$$

Or :

$$\forall z \in [0, z_1], \Phi(z) \leq \Phi_s(z_1)$$

Et Φ est une fonction continue de z donc :

$$\forall z \in [0, z_1], \Phi(z) = \Phi_s(z_1)$$

Aucune évaporation ou sublimation ne se produit. Le profil de x est celui du modèle 1.

Si $z_{1e} < z_1$ alors une quantité non nulle de matière s'évapore ou se sublime : $\Phi(0) < \Phi_s(z_{1e})$.

$z_{1e} = z_1 \Leftrightarrow$ aucune évaporation ou sublimation ne se produit \Leftrightarrow le profil de x est celui du modèle 1

$z_{1e} < z_1 \Leftrightarrow$ une quantité non nulle de matière s'évapore ou se sublime $\Leftrightarrow \Phi(0) < \Phi_s(z_{1e})$

Une liste plus complète d'équivalences sera donnée dans le § A.6.5 "Critères d'évaporation ou sublimation".

$$\Phi_s(z_1) \leq \Phi_s(z_{1e})$$

$$\text{Puisque } K > K_{\text{lim}} : \Phi_s(z_1) > \Phi_\chi$$

D'où :

$$\Phi_\chi < \Phi(z_{1e})$$

Nous supposons dorénavant : $x_0 \leq x_s(0)$.

Φ est croissant sur $[0, z_{1e}]$ donc :

$$\frac{\Phi(0)}{K} \int_0^{z_{1e}} \frac{dz}{N(z)} \leq \frac{1}{K} \int_0^{z_{1e}} \Phi(z) \frac{dz}{N(z)}$$

$$\Rightarrow x_s(z_{1e}) \leq x_0 - \frac{\Phi(0)}{K} \int_0^{z_{1e}} \frac{dz}{N(z)}$$

Ceci implique en premier lieu : $\Phi(0) \leq \Phi_s(z_1)$. En second lieu :

$$z_i(\Phi_\chi) \leq z_i[\Phi(0)] \leq z_{1e}$$

A.6. Effet prévisible de l'évaporation à partir du modèle 1

Remarque :

$$\Phi(0) \leq \Phi_s(z_1)$$

$$z_i[\Phi(0)] \leq z_1$$

$$\Phi_{\text{surf}}[z_i(\Phi(0))] = \Phi(0)$$

Et $\Phi_{\text{surf}}(z)$ est une fonction strictement croissante sur $[0, z_1]$, donc :

$$z_i[\Phi(0)] = z_{1e} \Leftrightarrow \Phi(0) = \Phi_{\text{surf}}(z_{1e})$$

Nous reprendrons cette équivalence dans le § A.6.5 "Critères d'évaporation ou sublimation".

Par un raisonnement analogue, puisque Φ est une fonction continue de z :

$$\frac{\Phi_\chi}{K} \int_0^{z_{1e}} \frac{dz}{N(z)} < \frac{1}{K} \int_0^{z_{1e}} \Phi(z) \frac{dz}{N(z)}$$

$$\Rightarrow x_s(z_{1e}) < x_0 - \frac{\Phi_\chi}{K} \int_0^{z_{1e}} \frac{dz}{N(z)}$$

D'où :

$$z_i(\Phi_\chi) \neq z_{1e}$$

A.6.3. Quantité condensée

Nombre total de molécules condensées par unité de surface et par unité de temps :

$$C_{\text{tot}} = \Phi_s(z_{1e}) - \Phi_s(z_2) = \Phi_s(z_{1e}) - \Phi_\chi$$

Nous avons :

$$\Phi_s(z_1) - \Phi_\chi \leq C_{\text{tot}} \leq \Phi_s(z_i(\Phi_\chi)) - \Phi_\chi$$

La quantité condensée est strictement supérieure à celle donnée par le modèle 1 si et seulement si une quantité non nulle de matière s'évapore ou se sublime.

Considérons Φ_s comme une fonction de z et K :

$$\Phi_s(z, K) = -K N(z) \frac{dx_s}{dz}(z)$$

$$\text{Pour } x_0 \in]x_s(z_{\text{pf}}), x_s(0)[, K \in \left[-\frac{\Phi_\chi}{N(z_1(x_0)) \frac{dx_s}{dz}(z_1(x_0))}, +\infty \right[:$$

$$\partial_K[\Phi_s(z_i(\Phi_\chi, x_0, K), K)] = \underbrace{(\partial_K z_i)(\Phi_\chi, x_0, K)}_{< 0} \underbrace{(\partial_z \Phi_s)[z_i(\Phi_\chi, x_0, K), K]}_{< 0} + \underbrace{(\partial_K \Phi_s)[z_i(\Phi_\chi, x_0, K), K]}_{> 0}$$

(Cf. § A.6.1 "Étude de la fonction z_i ".)

Donc :

$$\partial_K[\Phi_s(z_i(\Phi_\chi, x_0, K), K)] > 0$$

Par ailleurs :

$$\partial_{x_0}[\Phi_s(z_i(\Phi_\chi, x_0, K), K)] = \underbrace{(\partial_{x_0} z_i)(\Phi_\chi, x_0, K)}_{< 0} \underbrace{(\partial_z \Phi_s)[z_i(\Phi_\chi, x_0, K), K]}_{< 0}$$

Donc :

$$\partial_{x_0}[\Phi_s(z_i(\Phi_\chi, x_0, K), K)] > 0$$

A.6.4. Flux à la surface

Hypothèse : $x_0 < x_s(0)$

$$z_{1e} > z_i(\Phi_\chi) \geq 0 \Rightarrow z_{1e} > 0$$

$$\Phi_{\text{surf}}(z_{1e}) = K \frac{x_0 - x_s(z_{1e})}{\int_0^{z_{1e}} \frac{dz}{N(z)}}$$

$$x_s(z_{1e}) = x_0 - \frac{\Phi_{\text{surf}}(z_{1e})}{K} \int_0^{z_{1e}} \frac{dz}{N(z)}$$

$$= x_0 - \frac{1}{K} \int_0^{z_{1e}} \Phi(z) \frac{dz}{N(z)}$$

$$\Rightarrow \Phi_{\text{surf}}(z_{1e}) \int_0^{z_{1e}} \frac{dz}{N(z)} = \int_0^{z_{1e}} \Phi(z) \frac{dz}{N(z)}$$

Si $z_{1e} < z_1$ (c'est-à-dire qu'une quantité non nulle s'évapore ou se sublime) alors :

$$\Phi(0) \int_0^{z_{1e}} \frac{dz}{N(z)} < \int_0^{z_{1e}} \Phi(z) \frac{dz}{N(z)}$$

$$\Rightarrow \Phi(0) < \Phi_{\text{surf}}(z_{1e})$$

$$z_{1e} < z_1 \Rightarrow \Phi_{\text{surf}}(z_{1e}) < \Phi_{\text{surf}}(z_1) = \Phi_s(z_1)$$

Ainsi :

$$z_{1e} < z_1 \Rightarrow \Phi_\chi \leq \Phi(0) < \Phi_{\text{surf}}(z_{1e}) < \Phi_s(z_1) < \Phi_s(z_{1e})$$

Si $z_{1e} = z_1$ (c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'évaporation ou sublimation) alors :

$$\Phi_\chi < \Phi(0) = \Phi_{\text{surf}}(z_{1e}) = \Phi_s(z_1) = \Phi_s(z_{1e})$$

A.6.5. Critères d'évaporation ou sublimation

$$z_{1e} < z_1 \Leftrightarrow \Phi(0) < \Phi_{\text{surf}}(z_{1e})$$

$$\Leftrightarrow \Phi_{\text{surf}}(z_{1e}) < \Phi_s(z_1)$$

$$\Leftrightarrow \Phi_s(z_1) < \Phi_s(z_{1e})$$

$$\Leftrightarrow \Phi(0) < \Phi_s(z_1)$$

$$\Leftrightarrow \Phi(0) < \Phi_s(z_{1e})$$

$$\Leftrightarrow \Phi_{\text{surf}}(z_{1e}) < \Phi_s(z_{1e})$$

$$\Leftrightarrow z_i[\Phi(0)] < z_{1e}$$

$$\Leftrightarrow \text{une quantité non nulle de matière s'évapore ou se sublime}$$

$$\begin{aligned}
z_{1e} = z_1 &\Leftrightarrow \Phi(0) = \Phi_{\text{surf}}(z_{1e}) \\
&\Leftrightarrow \Phi_{\text{surf}}(z_{1e}) = \Phi_s(z_1) \\
&\Leftrightarrow \Phi_s(z_1) = \Phi_s(z_{1e}) \\
&\Leftrightarrow \Phi(0) = \Phi_s(z_1) \\
&\Leftrightarrow \Phi(0) = \Phi_s(z_{1e}) \\
&\Leftrightarrow \Phi_{\text{surf}}(z_{1e}) = \Phi_s(z_{1e}) \\
&\Leftrightarrow z_i[\Phi(0)] = z_{1e} \\
&\Leftrightarrow \text{aucune évaporation ou sublimation ne se produit} \\
&\Leftrightarrow \text{le profil de } x \text{ est celui du modèle 1}
\end{aligned}$$

A.6.6. Quantité évaporée

Nombre total de molécules évaporées par unité de surface et par unité de temps :

$$E_{\text{tot}} = \Phi_s(z_{1e}) - \Phi(0)$$

Si $z_{1e} < z_1$ (c'est-à-dire qu'une quantité non nulle s'évapore ou se sublime) alors :

$$0 < \Phi_s(z_{1e}) - \Phi_s(z_1) < \Phi_s(z_{1e}) - \Phi_{\text{surf}}(z_{1e}) < E_{\text{tot}} \leq \Phi_s(z_{1e}) - \Phi_\chi < \Phi_s(z_i(\Phi_\chi)) - \Phi_\chi$$

A.6.7. Profil de fraction molaire

Hypothèse : $x_0 \leq x_s(0)$

Montrons que :

$$\forall z \in [0, z_{1e}],$$

$$x_0 - \frac{\Phi_{\text{surf}}(z_{1e})}{K} \int_0^z \frac{dz'}{N(z')} \leq x(z)$$

C'est une inégalité du type des inégalités de convexité.

$$\Phi(0) \leq \Phi_{\text{surf}}(z_{1e}) \leq \Phi(z_{1e})$$

Et Φ est une fonction croissante continue sur $[0, z_{1e}]$, donc $\{z \in [0, z_{1e}] / \Phi(z) = \Phi_{\text{surf}}(z_{1e})\}$ est un intervalle fermé (éventuellement réduit à un point). Notons z_3 le plus grand élément de cet intervalle.

$$z_3 \in [0, z_{1e}]$$

$$\forall z \in [0, z_3],$$

$$\Phi(z) \leq \Phi_{\text{surf}}(z_{1e})$$

$$\Rightarrow x_0 - \frac{\Phi_{\text{surf}}(z_{1e})}{K} \int_0^z \frac{dz'}{N(z')} \leq x(z)$$

$$\forall z \in [z_3, z_{1e}],$$

$$\Phi_{\text{surf}}(z_{1e}) \leq \Phi(z)$$

$$x(z) = x_s(z_{1e}) + \frac{1}{K} \int_z^{z_{1e}} \Phi(z') \frac{dz'}{N(z')}$$

$$\Rightarrow x(z) \geq x_s(z_{1e}) + \frac{\Phi_{\text{surf}}(z_{1e})}{K} \int_z^{z_{1e}} \frac{dz'}{N(z')} = x_0 - \frac{\Phi_{\text{surf}}(z_{1e})}{K} \int_0^z \frac{dz'}{N(z')}$$

$\forall z \in [0, z_{1e}[$,

$$\Phi(z) \leq \Phi_s(z_{1e}) < \Phi_s(z)$$

$$x(z) = x_s(z_{1e}) + \frac{1}{K} \int_z^{z_{1e}} \Phi(z') \frac{dz'}{N(z')}$$

$$\Rightarrow x(z) \leq x_s(z_{1e}) + \frac{\Phi_s(z_{1e})}{K} \int_z^{z_{1e}} \frac{dz'}{N(z')} < x_s(z)$$

Conclusion pour le profil de x :

$$\forall z \in [0, z_{1e}], x_0 - \frac{\Phi_s(z_{1e})}{K} \int_0^z \frac{dz'}{N(z')} \leq x_0 - \frac{\Phi_{\text{surf}}(z_{1e})}{K} \int_0^z \frac{dz'}{N(z')} \leq x(z)$$

$$\forall z \in [0, z_{1e}], x(z) \leq x_0 - \frac{\Phi(0)}{K} \int_0^z \frac{dz'}{N(z')} \leq x_0 - \frac{\Phi_\chi}{K} \int_0^z \frac{dz'}{N(z')}$$

$$\forall z \in [0, z_{1e}[, x(z) \leq x_s(z_{1e}) + \frac{\Phi_s(z_{1e})}{K} \int_z^{z_{1e}} \frac{dz'}{N(z')} < x_s(z)$$

Remarques :

Le profil de x ne peut pas être égal au profil à flux constant Φ_χ passant par x_0 sur tout l'intervalle $[0, z_{1e}]$, puisque $z_{1e} > z_i(\Phi_\chi)$, mais il peut en être arbitrairement proche.

Pour $\Phi_\chi, z_{1e}, x_0, \Phi(0)$ donnés, les quantités condensées et évaporées sont déterminées mais il existe une infinité de profils possibles dans les limites ci-dessus. C'est-à-dire que l'évaporation ou la sublimation peut se répartir d'une infinité de façons dans l'intervalle $[0, z_{1e}]$.

A.6.8. Encadrement de la limite inférieure de la région de condensation pour une quantité évaporée donnée

Hypothèse : $x_0 \leq x_s(0)$

Pour Φ_χ, x_0 et $E_{\text{tot}} \in]0, \Phi_s(z_i(\Phi_\chi)) - \Phi_\chi[$ donnés, il existe une infinité de valeurs possibles pour z_{1e} . Ces valeurs sont néanmoins comprises dans un intervalle ouvert.

A.6. Effet prévisible de l'évaporation à partir du modèle 1

La borne inférieure $z_{1e,inf}$ de z_{1e} est donnée par l'équation :

$$\Phi_s(z_{1e,inf}) - \Phi_{surf}(z_{1e,inf}) = E_{tot}$$

De plus :

$$\Phi_{surf}[z_i(\Phi_\chi)] = \Phi_\chi$$

$$\Rightarrow z_{1e,inf} \xrightarrow[E_{tot} <]{\Phi_s[z_i(\Phi_\chi)] - \Phi_\chi} z_i[(\Phi_\chi)]$$

Si :

$$E_{tot} \leq \Phi_s(z_1) - \Phi_\chi$$

alors la borne supérieure de z_{1e} est :

$$z_{1e,sup} = z_1$$

Si :

$$E_{tot} > \Phi_s(z_1) - \Phi_\chi$$

alors la borne supérieure $z_{1e,sup}$ de z_{1e} est donnée par :

$$\Phi_s(z_{1e,sup}) = E_{tot} + \Phi_\chi$$

$$z_{1e,sup} < z_1$$

$$\text{Quand } E_{tot} \xrightarrow[<]{\Phi_s[z_i(\Phi_\chi)] - \Phi_\chi} :$$

$$E_{tot} > \Phi_s(z_1) - \Phi_\chi$$

Donc :

$$z_{1e,sup} \rightarrow z_i[(\Phi_\chi)]$$

$$\text{Quand } E_{tot} \xrightarrow[<]{\Phi_s[z_i(\Phi_\chi)] - \Phi_\chi} :$$

$$z_{1e} \rightarrow z_i[(\Phi_\chi)]$$

A.6.9. Encadrement de la limite inférieure de la région de condensation pour un flux à la surface donné

Nous nous donnons : $x_0 \in]x_s(z_{pf}), x_s(0)[$, $\Phi_\chi > 0$, $K > K_{lim}$, $\Phi(0) \in [\Phi_\chi, \Phi_s(z_1)[$

z_{1e} peut avoir une valeur quelconque dans l'intervalle $]z_i(\Phi(0)), z_1[$. Si z_{1e} est proche de $z_i(\Phi(0))$ alors l'évaporation ou la sublimation se fait essentiellement et brutalement au voisinage de z_{1e} . Si z_{1e} est proche de z_1 alors l'évaporation ou la sublimation se fait essentiellement et brutalement au voisinage de $z = 0$. En effet, l'altitude d'intersection du profil à flux constant $\Phi(0)$ passant par $(0, x_0)$ et du profil à flux constant $\Phi_s(z_{1e})$ passant par $(z_{1e}, x_s(z_{1e}))$ doit diminuer quand z_{1e} augmente. Cf. **figure 4.4.2.**

A.6.10. Encadrement du flux à la surface pour une quantité évaporée donnée

Hypothèse : $x_0 \leq x_s(0)$

Pour Φ_χ , x_0 et $E_{tot} \in]0, \Phi_s(z_i(\Phi_\chi)) - \Phi_\chi[$ donnés, il existe une infinité de valeurs possibles pour $\Phi(0)$. Ces valeurs sont néanmoins comprises dans un intervalle ouvert :

$$z_{1e,inf} < z_{1e} < z_{1e,sup}$$

$$\Rightarrow \Phi_s(z_{1e,sup}) < \Phi_s(z_{1e}) < \Phi_s(z_{1e,inf})$$

$$\Rightarrow \Phi_s(z_{1e,sup}) - E_{tot} < \Phi(0) < \Phi_s(z_{1e,inf}) - E_{tot} = \Phi_{surf}(z_{1e,inf})$$

$$\forall E_{tot}, \Phi_\chi \leq \Phi_s(z_{1e,sup}) - E_{tot}$$

Donc $[\Phi_s(z_{1e,sup}) - E_{tot}]$ est la borne inférieure.

$$\Phi(0) \xrightarrow[E_{tot} <]{\Phi_s[z_i(\Phi_\chi)] - \Phi_\chi} \Phi_\chi$$

A.7. Exemple de différence qualitative entre le modèle 1 et le modèle 2

Nous nous intéressons à la modification du profil de fraction molaire et du profil de flux gazeux entre le modèle 1 et le modèle 2, dans un cas particulier simple : celui où la fraction molaire à la surface est la fraction molaire de saturation au piège froid. Les résultats obtenus sont repris dans le § 5.3 "Exemple de déformation du profil de fraction molaire et du profil de flux gazeux lors du passage du modèle 1 au modèle 2" (voir en particulier la **figure 5.1**).

Dans les modèles 1 et 2, la même notation $[z_1, z_2]$ désigne la zone de condensation d'une espèce donnée, mais cette zone n'est *a priori* pas exactement la même dans les deux modèles.

Supposons que la condition à la limite inférieure pour l'espèce considérée soit :

$$x(z=0) = x_s(z_{pf})$$

(Les notations sont celles des chapitres 4 et 5, dont la liste est au début du chapitre 4.)

Dans la solution donnée par le modèle 1, le flux est constant au dessus de z_2 , et se raccorde à Φ_s en z_2 . Dans la solution du modèle 2, le flux est aussi constant au dessus de z_2 mais, comme x croise x_s en z_2 , le flux en z_2 (signe pris en compte) est supérieur ou égal à Φ_s . Dans la solution du modèle 2, le flux en z_2 (signe pris en compte) peut-il être égal à Φ_s ? Dans le modèle 2 (à la différence du modèle 1), le flux Φ est dérivable entre 0 et z_{max} (le taux de condensation ne subit pas de discontinuité aux limites de la région de condensation). Démontrons par l'absurde que $\Phi(z_2)$ ne peut être égal à $\Phi_s(z_2)$.

Supposons: $\Phi(z_2) = \Phi_s(z_2)$

Nous avons :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\Phi}{dz}(z_2) = 0 \\ \frac{d\Phi_s}{dz}(z_2) < 0 \end{array} \right.$$

D'où, pour z au voisinage de z_2 , strictement inférieur à z_2 :

$$\Phi(z) < \Phi_s(z) < 0$$

$$|\Phi_s(z)| < |\Phi(z)|$$

$$0 < \frac{dx_s}{dz} < \frac{dx}{dz}$$

La dérivée de x est égale à celle de x_s en z_2 et lui est supérieure juste en dessous. Cela signifie que les courbes ne se croisent pas. Elles se touchent en z_2 et x est strictement inférieur à x_s pour z au voisinage de z_2 , différent de z_2 . Ceci est absurde. Donc :

$$\Phi(z_2) > \Phi_s(z_2)$$

C'est-à-dire que : $\Phi_\chi > \Phi_s(z_2)$

Or dans le modèle 1 z_2 est l'altitude à laquelle Φ_s égale Φ_χ . Φ_s étant une fonction décroissante de l'altitude (§ 4.2.1.1 "Y a-t-il condensation ou évaporation dans la région de saturation?"), nous en déduisons que z_2 croît du modèle 1 au modèle 2.

Dans la solution du modèle 1, x est confondu avec x_s entre z_2 et le piège froid et z_1 est l'altitude du piège froid. Dans la solution du modèle 2, x est strictement supérieur à x_s entre z_2 et z_1 , et x croise x_s en z_1 , donc :

$$\Phi(z_1) \leq \Phi_s(z_1)$$

$\Phi(z_1)$ peut être de signe quelconque.

Dans la solution du modèle 2, z_1 peut-il être supérieur ou égal à $z_{\text{piège froid}}$?

$$\forall z < z_1, x(z) < x_s(z)$$

Donc il y a évaporation (ou absence de changement de phase près de la surface, s'il ne reste plus de phase condensée de l'espèce considérée). Donc :

$$\forall z < z_1, \frac{d\Phi}{dz} \geq 0$$

En fait, comme une quantité non nulle de matière a condensé, une quantité non nulle doit s'évaporer au voisinage de z_1 . Donc, pour z au voisinage de z_1 , $z \neq z_1$:

$$\frac{d\Phi}{dz}(z) > 0$$

$$\Phi(0) < \Phi(z_1)$$

Par l'absurde, si :

$$z_1 \geq z_{\text{piège froid}}$$

Alors :

$$\Phi(z_1) \leq 0$$

Donc :

$$\forall z < z_1, \Phi(z) < 0$$

$$\forall z < z_1, \frac{dx}{dz}(z) > 0$$

Or :

$$x(0) = x_s(z_{\text{pf}})$$

Donc :

$$\forall z \in]0, z_1[, x_s(z_{\text{pf}}) < x(z) < x_s(z)$$

Donc :

$$z_1 < z_{\text{pf}}$$

Absurde. Donc :

$$\boxed{z_1 < z_{\text{pf}}}$$

$\Phi(0)$ peut-il être supérieur ou égal à 0?

$$z_1 < z_{\text{pf}}$$

Donc :

$$x_s(z_1) > x_s(z_{\text{pf}})$$

Or :

$$x_s(z_1) = x(z_1)$$

Et :

$$x_s(z_{\text{pf}}) = x(0)$$

Donc :

$$x(z_1) > x(0)$$

Donc :

$$\exists z \in]0, z_1[, \frac{dx}{dz}(z) > 0$$

$$\exists z \in]0, z_1[, \Phi(z) < 0$$

Or :

$$\forall z < z_1, \frac{d\Phi}{dz} \geq 0$$

Donc :

$$\boxed{\Phi(0) < 0}$$

A.8. Théorie classique de la nucléation hétérogène non ionique

Dans le modèle 3, nous décrivons la nucléation à l'aide de la théorie dite classique, dont le principe est le suivant. La matière condensée est supposée grossir sous la forme de calottes sphériques posées sur les noyaux de condensation. Entre une calotte sphérique et le noyau sur lequel elle repose existe un angle θ , appelé angle de contact, qui est le même pour toutes les calottes sphériques, indépendamment de leur taille (**figure A.8.1**). Plus l'angle de contact est faible, plus la nucléation est favorisée. Un angle de contact nul correspond à une parfaite compatibilité entre la matière condensée et le noyau, c'est-à-dire à un noyau parfaitement mouillable. Un angle de contact égal à π correspond à une incompatibilité entre la matière condensée et le noyau, c'est-à-dire à un noyau non mouillable. L'idée de départ qui oblige à distinguer la nucléation de la condensation est que même pour une pression du gaz arbitrairement grande, une calotte sphérique de très petite taille, d'après la thermodynamique, ne doit pas grossir mais s'évaporer, à cause de l'effet Kelvin (*cf.* aussi un rappel de la théorie dans Guez *et al.* (1997, § 4) dans le chapitre 2).

Nous détaillons ici ce modèle de la calotte sphérique en théorie classique de la nucléation hétérogène non ionique. Nous nous basons sur les synthèses proposées par McDonald (1962; 1963), Dunning (1969) et Sigsbee (1969). La théorie est également présentée dans l'optique plus spécifique d'une application à l'étude des atmosphères par Boucher (1969), Friedlander (1977), Pruppacher et Klett (1978), Keesee (1989) et Moses *et al.* (1992). Nous avons dû développer largement l'étude des fonctions qui interviennent dans ce modèle de la calotte sphérique, pour leur utilisation dans le modèle 3.

Nous supposons qu'une espèce passe de la phase gazeuse à une phase dense, seule, par nucléation hétérogène sur un noyau solide. Le modèle de la calotte sphérique a été développé pour décrire la nucléation d'une phase liquide sur un substrat solide mais la théorie classique est présentée comme pouvant décrire la nucléation d'une phase solide sur un substrat solide par Hirth et Pound (1963, § C) et Pruppacher et Klett (1978). Nous négligeons la contribution à la croissance de l'embryon des molécules diffusant sur la surface du noyau. Nous supposons le noyau sphérique et, dans le cas de nucléation d'une phase liquide, nous supposons le noyau insoluble dans la phase liquide. Enfin le noyau est supposé partiellement mouillable, c'est-à-dire que l'angle de contact est dans l'intervalle ouvert $]0, \pi[$.

Nous commençons par une partie purement géométrique, qui donne principalement les relations entre angles, surfaces et volume pour une calotte sphérique sur une sphère, et les variations de ces quantités en fonction de paramètres géométriques : angle de contact, rayon du noyau, rayon de la calotte sphérique. Puis nous rappelons la variation d'enthalpie libre associée à la création d'une calotte sphérique. Nous écrivons les expressions valables seulement lorsque le rayon de la calotte sphérique est le rayon d'équilibre. Enfin, nous appliquons les relations obtenues à l'étude de la fonction taux de nucléation.

(Le symbole "[]" marque une fin de raisonnement, de démonstration ou de remarque.)

A.8.1. Situation géométrique

A.8.1.1. Angles

r_N désigne le rayon du noyau, r le rayon de la calotte sphérique. A est le centre du noyau, C le centre de l'embryon.

Hypothèse :

$$|r_N - r| < AC < r_N + r$$

(de sorte que l'intersection de la surface du noyau et de la surface de l'embryon ne soit ni l'ensemble vide, ni un point, ni une sphère, mais un cercle de rayon non nul)

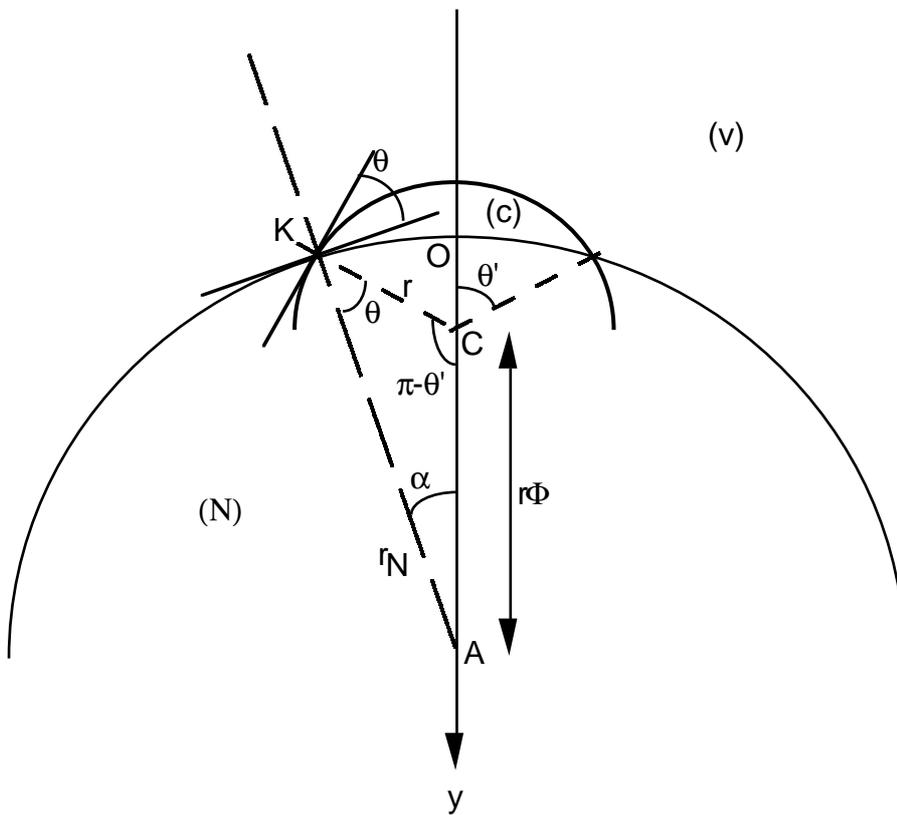


Figure A.8.1 : Calotte sphérique sur une sphère. θ est l'angle de contact. C est le centre de la calotte sphérique de rayon r , A est le centre de la sphère de rayon r_N . (c) : matière condensée, (N) : noyau, (v) : vapeur. C peut être dans le noyau ou au dessus. $O = [AC] \cap \text{surface du noyau}$. $\vec{y} = \frac{1}{OA} \vec{OA}$.

$$y_A = r_N$$

$$y_C < r_N$$

$$y_C \in]-r, r[$$

Notons K le cercle intersection de la surface du noyau et de la surface de l'embryon (le rayon de K n'est pas nul).

$$K \perp (Oy)$$

$$y_K \in]0, 2r_N[$$

$$\theta' = \text{angle}(-\vec{y}; \text{cône } C, K), \in]0, \pi[$$

(Cet angle est appelé ψ par Pruppacher et Klett (1978, figure 9-6 page 231, § 9.1.3.2 page 235).)

$$\alpha = \text{angle}(-\vec{y}; \text{cône } A, K), \in]0, \pi[$$

$$\theta' > \alpha$$

$$(\Rightarrow \cos \theta' < \cos \alpha)$$

Angle de contact :

$$\theta = \theta' - \alpha, \in]0, \pi[$$

$$r\Phi = r_N - y_C = AC$$

$$r\Phi > 0$$

$$r\Phi \in]|r_N - r|, r_N + r[$$

$$x = \frac{r_N}{r}$$

$$\Phi \in]|x - 1|, x + 1[$$

$$m = \cos\theta$$

$$r^2\Phi^2 = r^2 + r_N^2 - 2rr_N\cos\theta \\ = r^2(1 - 2mx + x^2)$$

$$\Rightarrow \Phi = \sqrt{1 - 2mx + x^2}$$

Nous avons les relations :

$$\frac{\sin\theta}{r\Phi} = \frac{\sin\theta'}{r_N} = \frac{\sin\alpha}{r}$$

$$r_N^2 = r^2 + r^2\Phi^2 - 2r(r\Phi)\cos(\pi-\theta')$$

$$\Rightarrow x^2 = 1 + \Phi^2 + 2\Phi\cos\theta'$$

$$\Rightarrow \cos\theta' = \frac{mx - 1}{\Phi}$$

$$r^2 = r_N^2 + r^2\Phi^2 - 2r_Nr\Phi\cos\alpha$$

$$\Rightarrow 1 = x^2 + \Phi^2 - 2x\Phi\cos\alpha$$

D'où :

$$\cos\alpha = \frac{x^2 + \Phi^2 - 1}{2x\Phi}$$

$$\Rightarrow \cos\alpha = \frac{x - m}{\Phi}$$

Φ , $\cos\theta'$ et $\cos\alpha$ sont des fonctions de x et m .

Nous avons la relation suivante, qui nous sera utile (§ A.8.1.4.2.1 "Variation avec m ") :

$$x \cos\alpha - \cos\theta' = \Phi$$

A.8.1.1.1. Étude de Φ

A.8.1.1.1.1. Variation avec x

$$\partial_x \Phi = \frac{x - m}{\Phi}$$

Si $x = 1$ alors :

$$\Phi = \sqrt{2(1 - m)}$$

m fixé appartenant à $] -1, 1[$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi \xrightarrow{x \rightarrow 0} 1 \\ \Phi \xrightarrow{x \rightarrow +\infty} +\infty \end{array} \right.$$

Asymptotes :

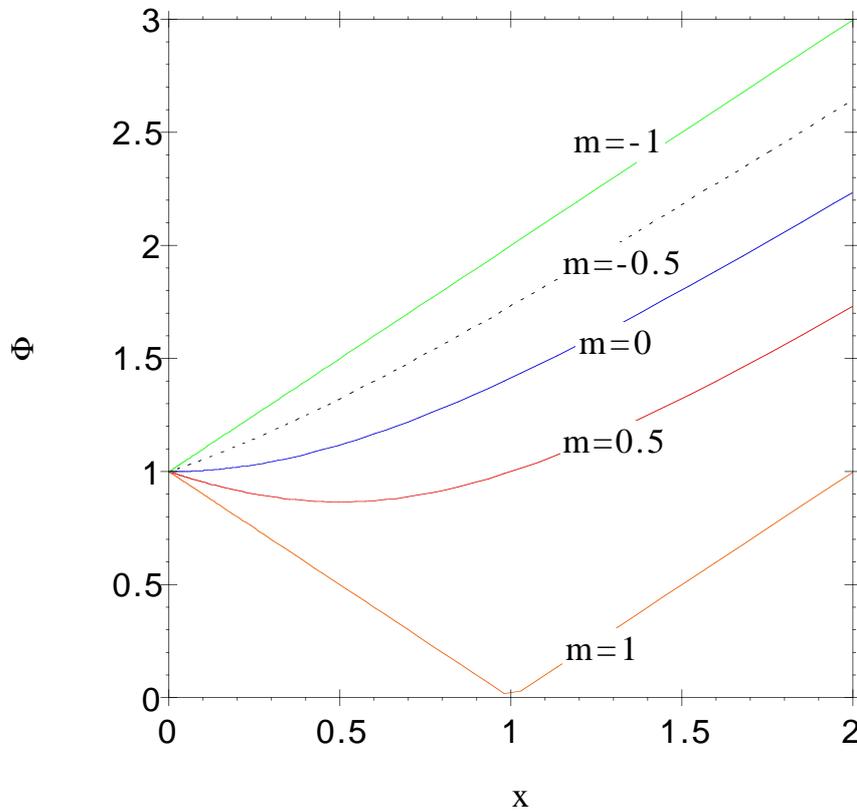
Quand $x \rightarrow +\infty$: $y = x - m$

Quand $x \rightarrow -\infty$: $y = -x + m$

Quand $x \rightarrow +\infty$:

$$\Phi = x \left[1 - \frac{m}{x} + \frac{a_2}{x^2} + \frac{a_3}{x^3} + o\left(\frac{1}{x^3}\right) \right]$$

(a_2, a_3 sont des constantes)



A.8.1.1.1.2. Variation avec m

$$\partial_m \Phi = - \frac{x}{\Phi} < 0$$

$$(\partial_\theta \Phi > 0)$$

$$\partial_m(\Phi^2) = - 2x$$

x fixé > 0 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi \xrightarrow[m \rightarrow -1]{>} x + 1 \\ (\theta \xrightarrow{<} \pi) \\ \Phi \xrightarrow[m \rightarrow 1]{<} |x - 1| \\ (\theta \xrightarrow{>} 0) \end{array} \right.$$

Développement limité de Φ quand $x \neq 1$ et $m \xrightarrow{<} 1$:

$$\Phi = |x - 1| \sqrt{1 + \frac{2x}{(x-1)^2}(1-m)}$$

$$\Phi = |x - 1| + \frac{x}{|x - 1|} (1 - m) + O((1 - m)^2)$$

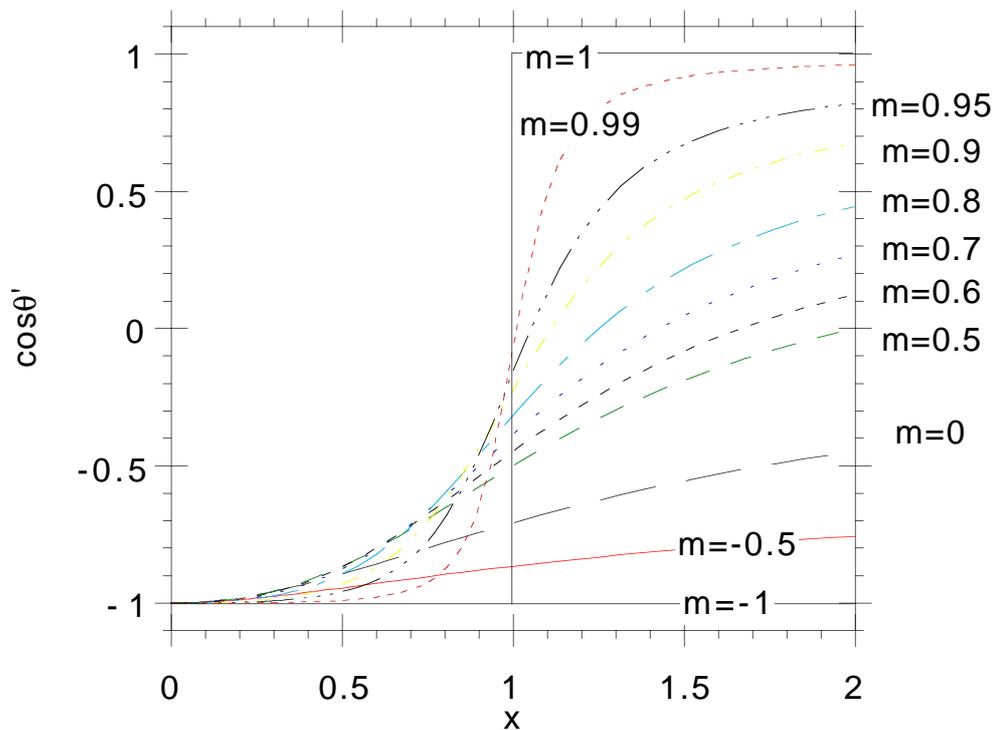
[]

A.8.1.1.2. Étude de $\cos\theta'$

A.8.1.1.2.1. Variation avec x

$$\begin{aligned} \partial_x \cos\theta' &= \frac{x(1 - m^2)}{\Phi^3} \\ &= \frac{x \sin^2 \theta}{\Phi^3} \\ &= \frac{\sin^2 \theta'}{x\Phi} > 0 \end{aligned}$$

($\partial_x \theta' < 0$)



m fixé appartenant à $] -1, 1[$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \cos \theta' \xrightarrow[x \rightarrow 0^>]{} -1 \\ \left(\theta' \xrightarrow[x \rightarrow 0^>]{} \pi \right) \\ \cos \theta' \xrightarrow[x \rightarrow +\infty]{} m \\ \left(\theta' \xrightarrow[x \rightarrow +\infty]{} \theta \right) \end{array} \right.$$

A.8.1.1.2.2. Variation avec m

$$\begin{aligned} \partial_m \cos \theta' &= \frac{x \Phi^2 - (mx - 1) \frac{1}{2} \frac{\partial(\Phi^2)}{\partial m}}{\Phi^3} \\ &= \frac{x^2(x - m)}{\Phi^3} \\ &= \frac{x^2}{\Phi^2} \cos \alpha \end{aligned}$$

$$\partial_m \cos \theta' > 0 \Leftrightarrow m < x$$

x fixé > 0 :

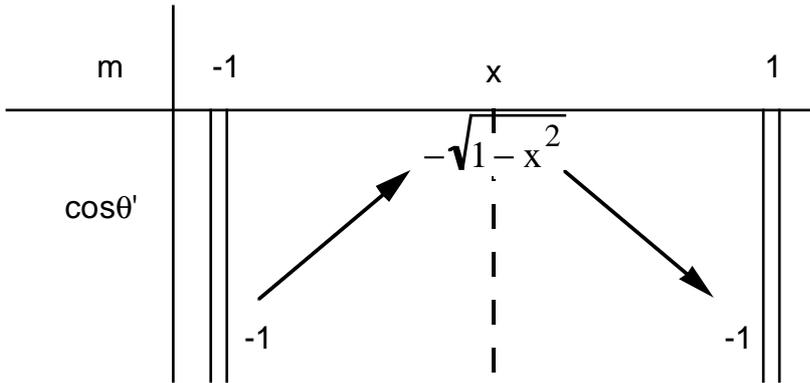
$$\left\{ \begin{array}{l} \cos \theta' \xrightarrow[m \rightarrow -1^>]{} -1 \\ \left(\theta' \xrightarrow[\rightarrow]{} \pi \right) \\ \left(\theta' \xrightarrow[\rightarrow]{} \pi \right) \end{array} \right.$$

x fixé $\in]0, 1[$	$x = 1$	x fixé > 1
$\cos \theta' \xrightarrow[m \rightarrow 1]{} -1$ $(\theta' \rightarrow 0)$	$\cos \theta' = -\sqrt{\frac{1-m}{2}}$	$\cos \theta' \xrightarrow[m \rightarrow 1]{} 1$ $(\theta' \rightarrow 0)$
$(\theta' \xrightarrow[\theta \rightarrow 0]{} \pi)$	$\cos \theta' \xrightarrow[m \rightarrow 1]{} 0$ $(\theta' \rightarrow 0)$	$(\theta' \xrightarrow[\theta \rightarrow 0]{} 0)$
	$(\theta' \xrightarrow[\theta \rightarrow 0]{} \frac{\pi}{2})$	

Développement limité de $\cos\theta'$ quand $x \neq 1$ et $m \xrightarrow{<} 1$:

$$\begin{aligned} \cos\theta' &= \frac{(x-1) \left[1 - \frac{x}{x-1}(1-m) \right]}{\Phi} \\ &= \frac{x-1}{|x-1|} \left[1 - \frac{x^2}{(x-1)^2}(1-m) + O((1-m)^2) \right] \end{aligned}$$

Cas où $x \in]0,1[$:



A.8.1.1.3. Étude de $\cos\alpha$

A.8.1.1.3.1. Variation avec x

$$\begin{aligned} \partial_x \cos\alpha &= \frac{1-m^2}{\Phi^3} (> 0) \\ &= \frac{1}{x} \partial_x \cos\theta' \end{aligned}$$

m fixé appartenant à $] -1, 1[$:

$$\cos\alpha \xrightarrow{x \rightarrow 0} -m$$

$$(\alpha \xrightarrow{x \rightarrow 0} \pi - \theta)$$

(normal puisque $\alpha = \theta' - \theta$ et $\theta' \rightarrow \pi$)

$$\cos\alpha \xrightarrow{x \rightarrow +\infty} 1$$

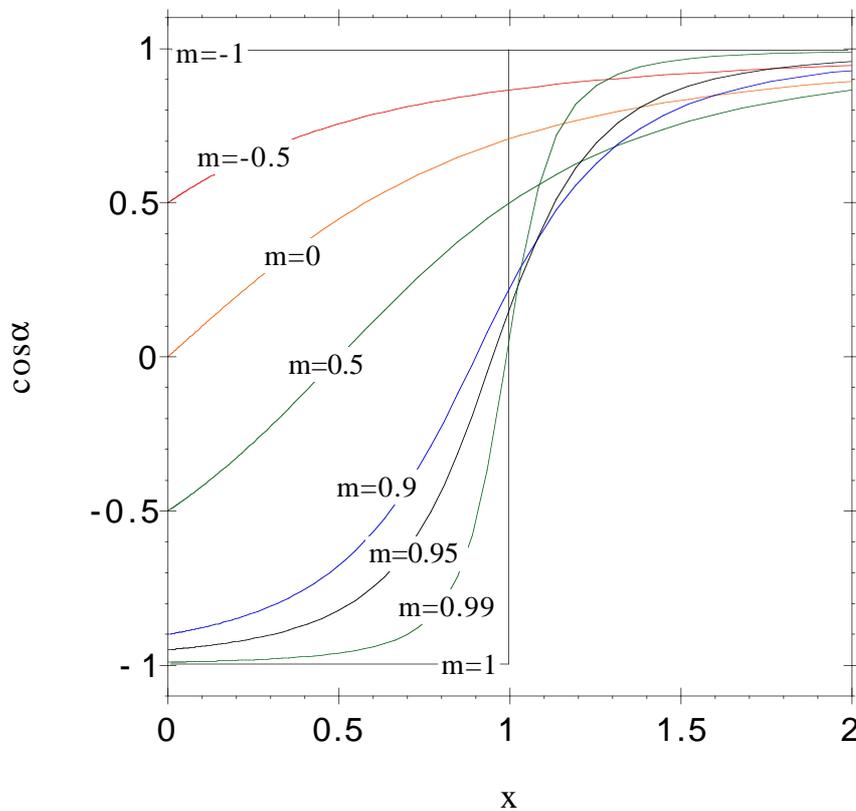
$$(\alpha \xrightarrow{x \rightarrow +\infty} 0)$$

Quand x tend vers $(+\infty)$:

$$\begin{aligned} \cos\alpha &= \frac{1 - \frac{m}{x}}{\Phi} \\ &= \left(1 - \frac{m}{x} \right) \left[1 + \frac{m}{x} + \frac{3m^2 - 1}{2x^2} + \frac{a_3}{x^3} + o\left(\frac{1}{x^3}\right) \right] \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \cos\alpha = 1 + \frac{m^2 - 1}{2x^2} + \frac{a'_3}{x^3} + o\left(\frac{1}{x^3}\right)$$

(a_3 et a'_3 sont des constantes.)



A.8.1.1.3.2. Variation avec m

$$\begin{aligned} \partial_m \cos\alpha &= \frac{-\Phi^2 - (x - m) \frac{1}{2} \frac{\partial(\Phi^2)}{\partial m}}{\Phi^3} \\ &= \frac{mx - 1}{\Phi^3} \\ &= \frac{\cos\theta'}{\Phi^2} \\ \partial_m \cos\alpha > 0 &\Leftrightarrow mx > 1 \end{aligned}$$

x fixé $\in]0,1[$	$x = 1$	x fixé > 1
$\cos\alpha \xrightarrow[m \rightarrow 1]{(\theta \rightarrow 0)} -1$ $(\alpha \xrightarrow[\theta \rightarrow 0]{} \pi)$	$\cos\alpha = \sqrt{\frac{1-m}{2}}$ $\cos\alpha \xrightarrow[m \rightarrow 1]{(\theta \rightarrow 0)} 0$ $(\alpha \xrightarrow[\theta \rightarrow 0]{} \frac{\pi}{2})$	$\cos\alpha \xrightarrow[m \rightarrow 1]{(\theta \rightarrow 0)} 1$ $(\alpha \xrightarrow[\theta \rightarrow 0]{} 0)$

Développement limité de $\cos\alpha$ quand $x \neq 1$ et $m \xrightarrow{<} 1$:

$$\cos\alpha = \frac{(x-1) \left[1 + \frac{1}{x-1}(1-m) \right]}{\Phi}$$

$$= \frac{x-1}{|x-1|} \left[1 - \frac{1}{(x-1)^2}(1-m) + O((1-m)^2) \right]$$

□

Si $x \in]0,1[$ alors :

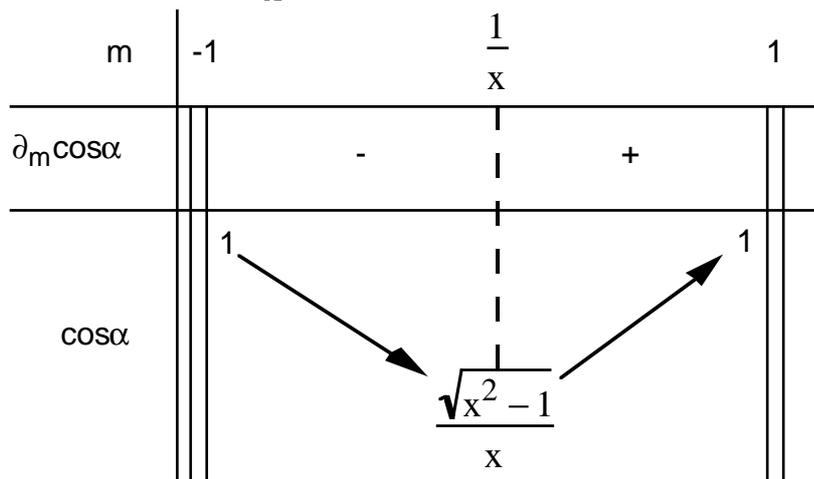
$$\forall m \in]-1,1[, mx < 1$$

$$\Rightarrow \forall m \in]-1,1[, \partial_m \cos\alpha < 0$$

$\cos\alpha$ est une fonction décroissante de m . Si $x \in]0,1[$ alors $\cos\alpha$ décroît de 1 à (-1). Si $x = 1$ alors $\cos\alpha$ décroît de 1 à 0. Si $x > 1$ alors :

$$\frac{1}{x} \in]0,1[$$

$$\partial_m \cos\alpha > 0 \Leftrightarrow m > \frac{1}{x}$$



A.8.1.1.4. Remarque

La relation suivante nous sera utile (§ A.8.1.6.1 "Variation avec m ") :

$$\cos\theta' \partial_m \cos\theta' = x^2 \cos\alpha \partial_m \cos\alpha$$

A.8.1.2. Enfoncement de la calotte sphérique

(r_N est quelconque.) r_N et θ étant fixés, r peut varier. Quelle est la variation de y_C avec r (cf. **figure A.8.2**)?

$$y_C = r_N - r\Phi$$

$$= r_N - \sqrt{r^2 + r_N^2 - 2rr_N \cos\theta}$$

$r_N \in]0, +\infty[$ et $\theta \in]0, \pi[$ sont fixés.

$r \in]0, +\infty[$

$$\Delta' = -r_N^2 \sin^2\theta < 0$$

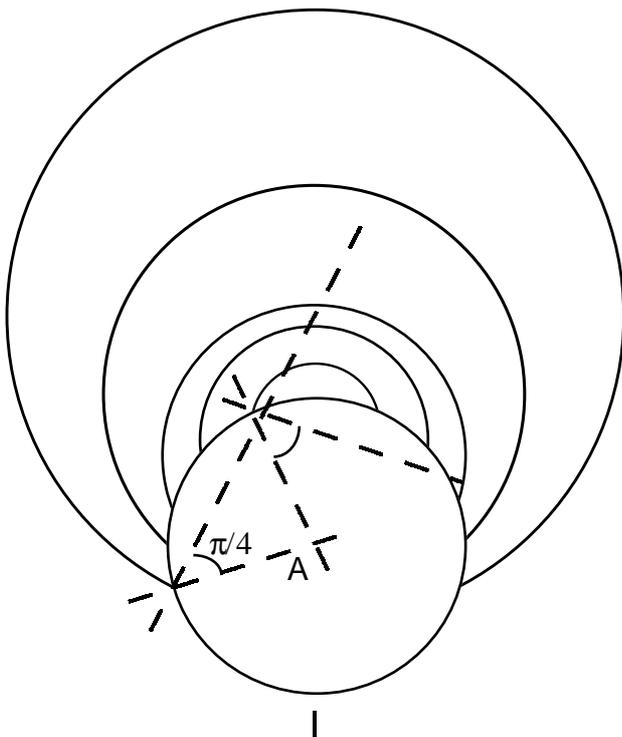
Donc :

$$\forall r, r^2 + r_N^2 - 2rr_N \cos\theta > 0$$

$$\frac{dy_C}{dr} = \frac{r_N \cos\theta - r}{\sqrt{r^2 + r_N^2 - 2rr_N \cos\theta}}$$

$$y_C \xrightarrow[r \rightarrow 0]{} 0$$

$$y_C \xrightarrow[r \rightarrow +\infty]{} -\infty$$



Si $\theta \geq \frac{\pi}{2}$ alors :

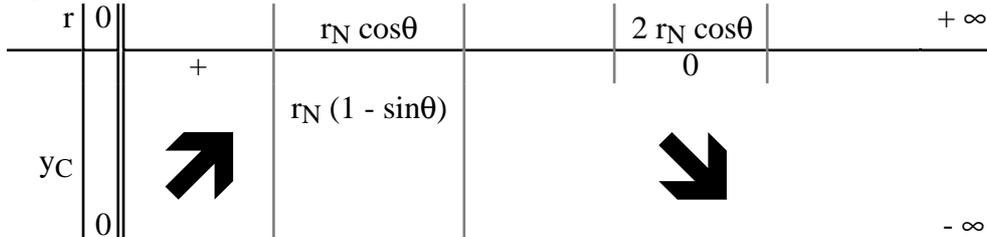
$\forall r \in \mathbb{R}^{+*}$, C est à l'extérieur du noyau et :

$$\frac{dy_C}{dr} < 0$$

Quand r croît de 0 à "+ ∞ ", y_C décroît de 0 à "- ∞ ". Lorsque r croît, C monte au dessus de la surface du noyau.

Si $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$ alors :

$$r_N \cos \theta > 0$$



Quand r croît, C commence par s'enfoncer dans le noyau puis remonte. C finit par s'élever au dessus du noyau quand $r > 2r_N \cos \theta$.

Pour θ fixé, quand r croît de 0 à "+ ∞ ", α croît de 0 à " $\pi - \theta$ ".

A.8.1.3. Surfaces

Les variables indépendantes sont : r_N , r et θ . Nous notons S_{cv} la surface de la calotte sphérique (surface de contact entre la matière condensée et la vapeur) et S_{cN} la partie de la surface de la sphère qui est sous la calotte sphérique (surface de contact entre la matière condensée et le noyau).

$$S_{cv} = 2\pi(1 - \cos \theta')r^2$$

$$S_{cN} = 2\pi(1 - \cos \alpha)r_N^2$$

Nous définissons la "surface matière condensée - vapeur équivalente" :

$$S_{cve} = S_{cv} - mS_{cN}$$

Nous avons :

$$S_{cN} (1 + \cos \alpha) = 2\pi r_N^2 \sin^2 \alpha$$

$$= 2\pi r^2 \sin^2 \theta'$$

$$= S_{cv} (1 + \cos \theta')$$

$$\frac{S_{cN}}{S_{cv}} = \frac{1 + \cos \theta'}{1 + \cos \alpha}$$

$$\cos \alpha > \cos \theta'$$

$$\Rightarrow S_{cN} < S_{cv} \text{ et } mS_{cN} < S_{cv}$$

$$S_{cve} > 0$$

Cas particulier : $r_N \rightarrow +\infty$:

($\alpha \rightarrow 0$, $\theta' \rightarrow \theta$) (r , θ fixés)

$$S_{cv} = 2\pi(1 - \cos \theta)r^2$$

$$S_{cN} = \pi r^2 \sin^2 \theta$$

$$S_{cve} = \frac{S_{cv}}{2} (2 - \cos\theta - \cos^2\theta)$$

[]

Retour au cas général (r_N quelconque) :

Dérivées par rapport à r :

$$\partial_r S_{cve} = \partial_r S_{cv} - m \partial_r S_{cN}$$

$$\partial_r S_{cv} = 4\pi r (1 - \cos\theta') - 2\pi r^2 \partial_r \cos\theta'$$

$$\partial_r \cos\theta' = \partial_x \cos\theta' \partial_r x$$

$$= - \frac{x}{r} \partial_x \cos\theta'$$

$$\partial_x \cos\theta' = \frac{\sin^2 \theta'}{x \Phi}$$

$$\partial_r \cos\theta' = - \frac{\sin^2 \theta'}{r \Phi}$$

$$\partial_r S_{cN} = - 2\pi r_N^2 \partial_r \cos\alpha$$

$$\partial_r \cos\alpha = \partial_x \cos\alpha \partial_r x$$

$$\partial_x \cos\alpha = \frac{1}{x} \partial_x \cos\theta'$$

$$\Rightarrow r_N \partial_r \cos\alpha = r \partial_r \cos\theta'$$

$$\partial_r S_{cN} = - 2\pi r^2 x \partial_r \cos\theta'$$

$$\partial_r S_{cve} = 4\pi r (1 - \cos\theta') + 2\pi r^2 (mx - 1) \partial_r \cos\theta'$$

$$= 4\pi r (1 - \cos\theta') - 2\pi r^2 \cos\theta' \frac{\sin^2 \theta'}{r}$$

$$= 2\pi r (1 - \cos\theta') (2 - \cos\theta' - \cos^2\theta')$$

Autre écriture :

$$\partial_r S_{cve} = \frac{S_{cv}}{r} (2 - \cos\theta' - \cos^2\theta')$$

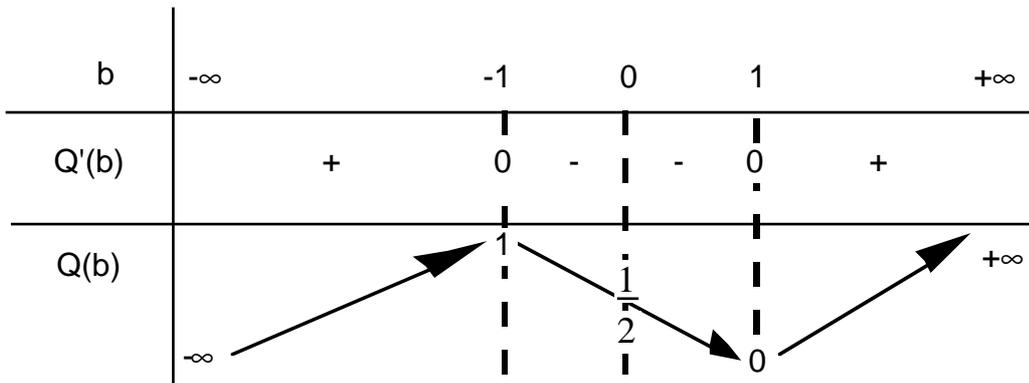
Notons Q le polynôme :

$$Q(X) = \frac{1}{4} (2 - 3X + X^3)$$

$$= \frac{1}{4} (1 - X)^2 (2 + X)$$

$$Q'(X) = -\frac{3}{4} (1 - X^2)$$

$$\frac{Q'(X)}{Q(X)} = - \frac{3(1 + X)}{(1 - X)(2 + X)}$$



On a :

$$\partial_r S_{cve} = 8\pi r Q(\cos\theta') > 0$$

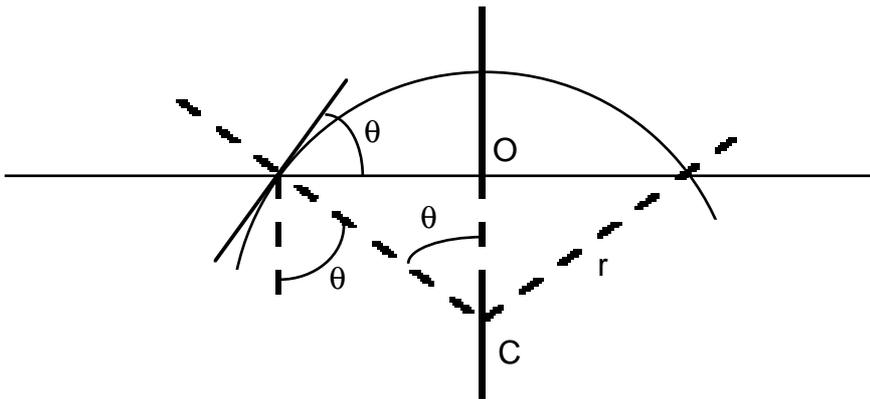
Limite quand l'angle de contact $\theta \rightarrow 0$:
 r, r_N fixés donc x fixé.

$x < 1$	$x = 1$	$x > 1$
$\cos\theta' \rightarrow -1$ $\Rightarrow S_{cv} \rightarrow 4\pi r^2$	$\cos\theta' \rightarrow 0$ $\Rightarrow S_{cv} \rightarrow 2\pi r^2$	$\cos\theta' \rightarrow 1$ $\Rightarrow S_{cv} \rightarrow 0$
$\cos\alpha \rightarrow -1$ $\Rightarrow S_{cN} \rightarrow 4\pi r_N^2$	$\cos\alpha \rightarrow 0$ $\Rightarrow S_{cN} \rightarrow 2\pi r_N^2$	$\cos\alpha \rightarrow 1$ $\Rightarrow S_{cN} \rightarrow 0$
$S_{cve} \rightarrow 4\pi r^2 - 4\pi r_N^2$	$S_{cve} \rightarrow 2\pi r^2 - 2\pi r_N^2$	$S_{cve} \rightarrow 0$

A.8.1.4. Volumes

A.8.1.4.1. Expression du volume V de la calotte sphérique

Calcul de V pour une calotte sphérique sur une surface plane ($r_N \rightarrow +\infty$) :



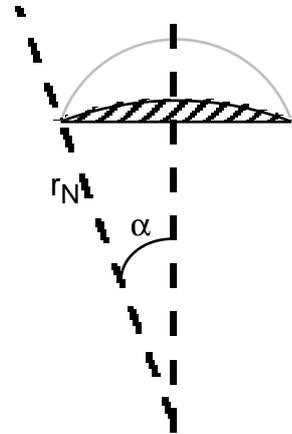
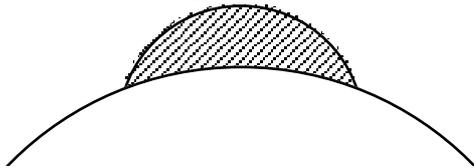
A (centre du noyau) (cf. **figure A.8.1**) est rejeté à l'infini donc l'angle de contact θ est bien tel qu'indiqué sur la figure.

$$V = [\text{volume de la portion de boule délimitée par l'angle solide : } 2\pi(1 - \cos\theta)] - [\text{volume du cône de hauteur OC}]$$

$$\begin{aligned}
 V &= 2\pi(1 - \cos\theta) \int_0^r r'^2 dr' - \frac{1}{3}\pi(r\sin\theta)^2 r \cos\theta \\
 &= \frac{\pi r^3}{3} (1 - \cos\theta)(2 - \cos\theta - \cos^2\theta) \\
 &= \frac{4}{3}\pi r^3 Q(m)
 \end{aligned}$$

où Q est le polynôme déjà rencontré dans le § A.8.1.3 "Surfaces". $Q(m)$ est donc la fraction du volume de la boule qui est au dessus du plan.

Calcul de V dans le cas général :



$$\begin{aligned}
 V &= \frac{4}{3}\pi r^3 Q(\cos\theta') - \frac{4}{3}\pi r_N^3 Q(\cos\alpha) \\
 &= \frac{4}{3}\pi r^3 [Q(\cos\theta') - x^3 Q(\cos\alpha)]
 \end{aligned}$$

Notons a la fonction :

$$a = Q(\cos\theta') - x^3 Q(\cos\alpha)$$

$$a = a(x, m)$$

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 a$$

a est donc la portion de volume de la boule entière contenue dans la calotte sphérique.

Vérifions que, quand r_N tend vers l'infini, l'expression générale de V tend bien vers l'expression trouvée pour une calotte sur une surface plane :

$$x \rightarrow +\infty$$

$$\cos\theta' \rightarrow m$$

$$\cos\alpha = 1 + \frac{a'_2}{x^2} + \frac{a'_3}{x^3} + o\left(\frac{1}{x^3}\right)$$

(cf. § A.8.1.1.3.1 "Variation avec x")

D'où :

$$\cos^3\alpha = 1 + 3 \frac{a'_2}{x^2} + 3 \frac{a'_3}{x^3} + o\left(\frac{1}{x^3}\right)$$

D'où :

$$2 - 3\cos\alpha + \cos^3\alpha = o\left(\frac{1}{x^3}\right)$$

Donc :

$$Q(\cos\alpha) = o\left(\frac{1}{x^3}\right)$$

$$V \rightarrow \frac{4}{3} \pi r^3 Q(m)$$

□

A.8.1.4.2. Étude de V

Les variables indépendantes sont : r_N , r et θ .

A.8.1.4.2.1. Variation avec m

(r_N , r fixés)

$$\partial_m V = \pi r^3 (-\sin^2\theta' \partial_m \cos\theta' - x^3 \sin^2\alpha \partial_m \cos\alpha)$$

$$x \sin\alpha = \sin\theta'$$

$$\Rightarrow \partial_m V = (-\partial_m \cos\theta' + x \partial_m \cos\alpha) \pi r^3 \sin^2\theta'$$

$$x \cos\alpha - \cos\theta' = \Phi$$

$$\Rightarrow x \partial_m \cos\alpha - \partial_m \cos\theta' = \partial_m \Phi$$

$$= -\frac{x}{\Phi}$$

$$\Rightarrow \partial_m V = -\frac{x}{\Phi} \pi r^3 \sin^2\theta'$$

$$\partial_m V = -\frac{\sin^3\theta'}{\sin\theta} \pi r^3$$

$$< 0$$

$$(\partial_\theta V > 0)$$

Limite de V quand $\theta \xrightarrow{>} 0$:

$x < 1$	$x = 1$	$x > 1$
$\cos\alpha \rightarrow -1$	$\cos\alpha \rightarrow 0$	$\cos\alpha \rightarrow 1$
$\cos\theta' \rightarrow -1$	$\cos\theta' \rightarrow 0$	$\cos\theta' \rightarrow 1$
$V \rightarrow \frac{4}{3} \pi r^3 (1 - x^3)$	$V \rightarrow 0$	$V \rightarrow 0$

Limite de V quand $\theta \xrightarrow{<} \pi$:

$$\cos\alpha \rightarrow 1$$

$$\cos\theta' \rightarrow -1$$

Donc :

$$V \rightarrow \frac{4}{3}\pi r^3$$

Donc :

$$\forall (r_N, r, \theta), V > 0$$

Quand θ croît de 0 à π :

Si $x < 1$ alors V croît de $\frac{4}{3}\pi r^3(1 - x^3)$ à $\frac{4}{3}\pi r^3$.

Si $x \geq 1$ alors V croît de 0 à $\frac{4}{3}\pi r^3$.

A.8.1.4.2.2. Variation avec r

(r_N, θ fixés)

$$\begin{aligned} \partial_r V &= 4\pi r^2 Q(\cos\theta') - \pi r^3(1 - \cos\theta')(1 + \cos\theta')\partial_r \cos\theta' + \pi r_N^3(1 - \cos\alpha)(1 + \cos\alpha)\partial_r \cos\alpha \\ &= 4\pi r^2 Q(\cos\theta') - \frac{1}{2}[S_{cv}(1 + \cos\theta')][r\partial_r \cos\theta'] + \frac{1}{2}[S_{cN}(1 + \cos\alpha)][r_N \partial_r \cos\alpha] \\ &= 4\pi r^2 Q(\cos\theta') \end{aligned}$$

A.8.1.4.3. Étude de la fonction a

$$a = Q(\cos\theta') - x^3 Q(\cos\alpha)$$

$$a = a(x, m)$$

$$\forall (x, m) \in \mathbb{R}^{+*} \times]-1, 1[, a(x, m) > 0$$

(Cf. § A.8.1.4.1. "Expression du volume V de la calotte sphérique" et § A.8.1.4.2.1. "Variation avec m ".)

Quand $x = 1$:

$$\cos\theta' = -\sqrt{\frac{1-m}{2}}$$

$$\Rightarrow Q(\cos\theta') = \frac{1}{16} [8 + 5\sqrt{2(1-m)} + m\sqrt{2(1-m)}]$$

$$\cos\alpha = \sqrt{\frac{1-m}{2}}$$

$$\Rightarrow Q(\cos\alpha) = \frac{1}{16} [8 - 5\sqrt{2(1-m)} - m\sqrt{2(1-m)}]$$

$$a = Q(\cos\theta') - Q(\cos\alpha)$$

$$= \frac{1}{8} \sqrt{2(1-m)} (5 + m)$$

□

A.8.1.4.3.1. Variation avec m

$$(\partial_m V)_{rN,r} = \frac{4}{3} \pi r^3 (\partial_m a)_{rN,r}$$

$$\Rightarrow (\partial_m a)_{rN,r} = -\frac{3}{4} \frac{x}{\Phi} \sin^2 \theta'$$

$$(\partial_m a)_x = -\frac{3}{4} \frac{x}{\Phi} \sin^2 \theta'$$

$$\Rightarrow \boxed{(\partial_m a)_x < 0}$$

D'après l'étude de V , quand $\theta \xrightarrow{>} 0$:

Si $x < 1$ alors : $a \rightarrow 1 - x^3$

Si $x \geq 1$ alors : $a \rightarrow 0$

□

Développement limité de a quand $x > 1$ et $m \xrightarrow{<} 1$:

$$\cos \theta' = 1 + O(1 - m)$$

$$\Rightarrow Q(\cos \theta') = O[(1 - m)^2]$$

$$\left(\text{Plus précisément : } Q(\cos \theta') = \frac{3x^4}{4(x-1)^4} (1 - m)^2 + O[(1 - m)^3] \right)$$

De même :

$$\cos \alpha = 1 + O(1 - m)$$

$$\Rightarrow Q(\cos \alpha) = O[(1 - m)^2]$$

Donc :

$$a = O[(1 - m)^2]$$

□

$$a \xrightarrow{m \xrightarrow{>} -1} 1$$

A.8.1.4.3.2. Variation avec x

$$\begin{aligned} \partial_x a &= Q'(\cos \theta') \partial_x \cos \theta' - 3x^2 Q(\cos \alpha) - x^3 Q'(\cos \alpha) \partial_x \cos \alpha \\ &= -\frac{3}{4} \sin^2 \theta' \partial_x \cos \theta' + \frac{3}{4} x^3 \sin^2 \alpha \partial_x \cos \alpha - 3x^2 Q(\cos \alpha) \end{aligned}$$

$$x \sin \alpha = \sin \theta'$$

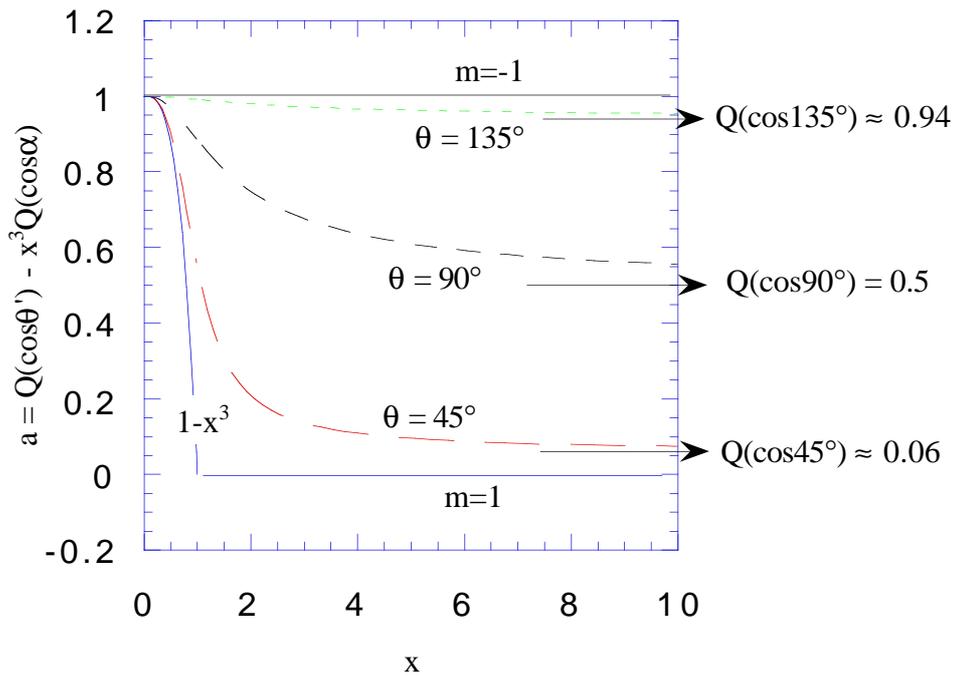
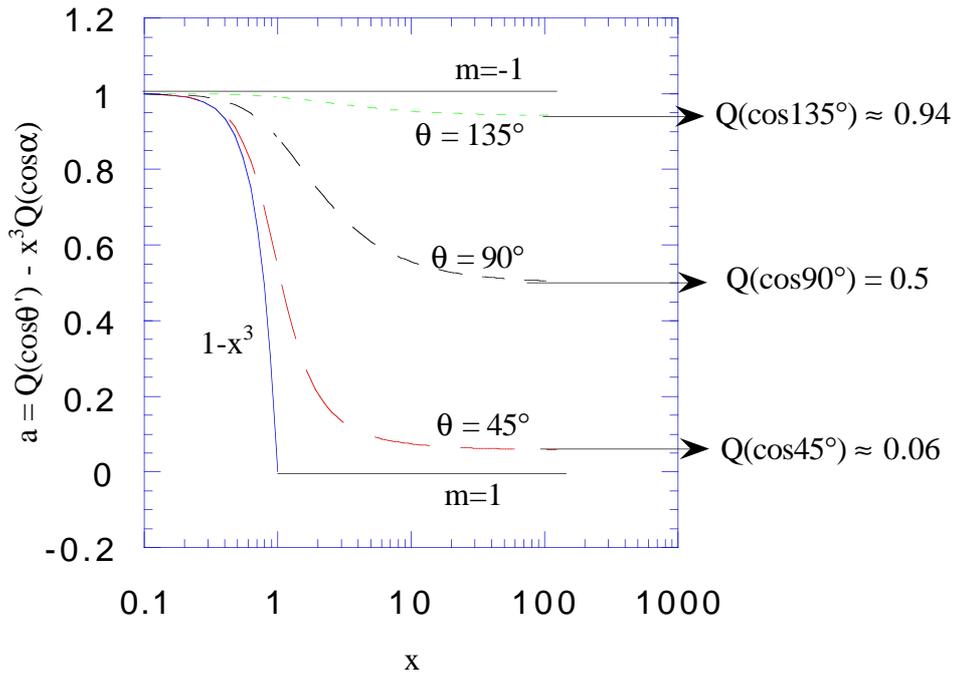
$$\begin{aligned} \Rightarrow \partial_x a &= -\frac{3}{4} \sin^2 \theta' \partial_x \cos \theta' + \frac{3}{4} \sin^2 \theta' x \partial_x \cos \alpha - 3x^2 Q(\cos \alpha) \\ &= -3x^2 Q(\cos \alpha) \end{aligned}$$

$\alpha \in]0, \pi[$ (cf. § A.8.1.1 "Angles")

$$\cos \alpha \neq 1$$

$$\Rightarrow Q(\cos \alpha) > 0$$

$$\boxed{\partial_x a < 0}$$



$$a \xrightarrow{x \rightarrow 0} Q(-1) = 1$$

Quand $x \rightarrow +\infty$:

$$Q(\cos\alpha) = o\left(\frac{1}{x^3}\right)$$

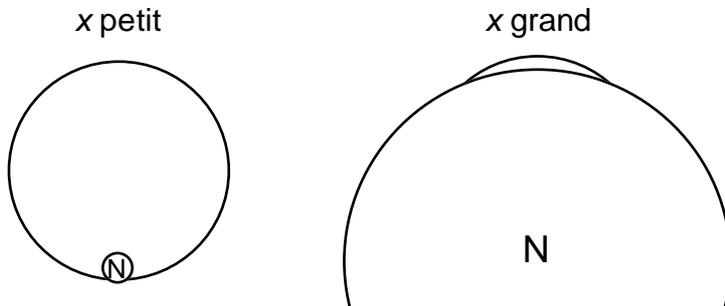
(Cf. § A.8.1.4.1 "Expression du volume V de la calotte sphérique")

Donc :

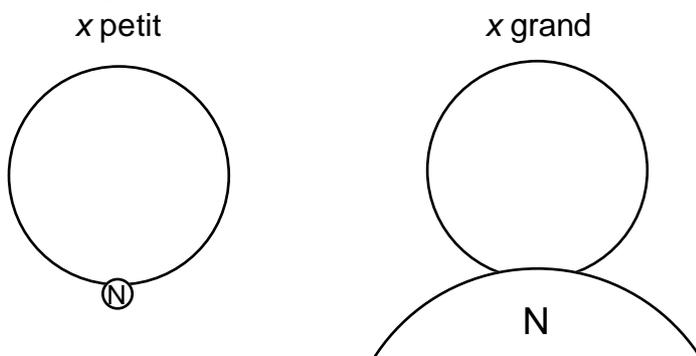
$$a \rightarrow Q(m)$$

$$a = \frac{\text{volume de la calotte sphérique}}{\text{volume de la boule entière de matière condensée}}$$

Si θ est proche de 0 alors la variation de $x = \frac{r_N}{r}$ a un effet dramatique sur le rapport des volumes :



Si θ est proche de π alors la variation de x n'a pratiquement pas d'effet sur le rapport des volumes :



A.8.1.5. Relations entre volume et surfaces

$$V = \frac{S_{cv}r}{6}(2 - \cos\theta' - \cos^2\theta') - \frac{S_{cN}r_N}{6}(2 - \cos\alpha - \cos^2\alpha)$$

$$\partial_r V = \frac{r}{2} \partial_r S_{cve}$$

Dans le cas particulier où $r_N \rightarrow +\infty$ (r, θ fixés) :

$$V = \frac{S_{cv}r}{6}(2 - \cos\theta - \cos^2\theta)$$

$$\Rightarrow S_{cve} = \frac{3V}{r}$$

(Cette relation est la même que celle entre la surface et le volume d'une boule entière.)

Dans le cas général (r_N quelconque) :

$$\frac{3V - rS_{cve}}{\pi r^3} = 4a - \frac{S_{cv}}{\pi r^2} + mx^2 \frac{S_{cN}}{\pi r_N^2}$$

$$= 4Q(\cos\theta') - 4x^3Q(\cos\alpha) - 2(1 - \cos\theta') + 2mx^2(1 - \cos\alpha)$$

$$= -\cos\theta' \sin^2\theta' - 4x^3Q(\cos\alpha) + 2mx^2(1 - \cos\alpha)$$

$$= -\cos\theta' x^2(1 - \cos\alpha)(1 + \cos\alpha) - x^3(1 - \cos\alpha)(2 - \cos\alpha - \cos^2\alpha) + 2mx^2(1 - \cos\alpha)$$

$$\frac{3V - rS_{cve}}{\pi r^3} = x^2(1 - \cos\alpha) \left[-(\cos\alpha\cos\theta - \sin\alpha\sin\theta)(1 + \cos\alpha) - \left(\frac{\sin\theta\cos\alpha}{\sin\alpha} + \cos\theta \right) (2 - \cos\alpha - \cos^2\alpha) + 2\cos\theta \right]$$

$$= x^2(1 - \cos\alpha) [(1 - \cos^2\alpha)\Phi(1 + \cos\alpha) - \Phi\cos\alpha(1 - \cos\alpha)(2 + \cos\alpha)]$$

$$= x^2(1 - \cos\alpha)^2\Phi$$

($\neq 0$)

Cette équation est utilisée dans le § A.8.1.6.2 "Variation avec x ".

A.8.1.6. La fonction h

Posons :

$$h = \frac{3}{4\pi r^3} (rS_{cve} - 2V)$$

Cette fonction interviendra dans l'expression de l'enthalpie libre de formation d'un embryon critique (fonction notée f par Pruppacher et Klett (1978, § 9.1.3.2), nous réservons le symbole f à la distribution d'aérosols dans le modèle 3).

Écriture en fonction de variables sans dimension :

$$h = \frac{3S_{cve}}{4\pi r^2} - \frac{3V}{2\pi r^3}$$

$$= \frac{3S_{cv}}{4\pi r^2} - 3mx^2 \frac{S_{cN}}{4\pi r_N^2} - 2a$$

$$= \frac{3}{2}(1 - \cos\theta') - \frac{3}{2}mx^2(1 - \cos\alpha) - \frac{1}{2}\cos^3\theta' + \frac{3}{2}\cos\theta' - 1 + 2x^3Q(\cos\alpha)$$

$$\Rightarrow h = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\cos^3\theta' - \frac{3}{2}mx^2(1 - \cos\alpha) + 2x^3Q(\cos\alpha)$$

$h = h(m, x)$

Si $x = 1$ alors :

$$h = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \left(\frac{m-1}{\Phi} \right)^3 - \frac{3}{2}m \left(1 - \frac{1-m}{\Phi} \right) + \frac{1}{2} \left[2 - 3 \frac{1-m}{\Phi} + \left(\frac{1-m}{\Phi} \right)^3 \right]$$

$$\frac{1-m}{\Phi} = \frac{\sqrt{2(1-m)}}{2}$$

$$\Rightarrow h = \frac{(1-m)(3 - \sqrt{2(1-m)})}{2}$$

□

A.8.1.6.1. Variation avec m

$$\partial_m h = -\frac{3}{2}\cos^2\theta' \partial_m \cos\theta' - \frac{3}{2}x^2(1 - \cos\alpha) + \frac{3}{2}x^2[m - x(1 - \cos^2\alpha)] \partial_m \cos\alpha$$

$$x = \frac{\sin\theta'}{\sin\alpha}$$

$$\Rightarrow \partial_m h = -\frac{3}{2} \cos^2 \theta' \partial_m \cos \theta' - \frac{3}{2} x^2 (1 - \cos \alpha) + \frac{3}{2} x^2 (\cos \theta - \sin \theta' \sin \alpha) \partial_m \cos \alpha$$

$$\theta = \theta' - \alpha$$

$$\Rightarrow \partial_m h = -\frac{3}{2} \cos^2 \theta' \partial_m \cos \theta' - \frac{3}{2} x^2 (1 - \cos \alpha) + \frac{3}{2} x^2 \cos \theta' \cos \alpha \partial_m \cos \alpha$$

$$\cos \theta' \partial_m \cos \theta' = x^2 \cos \alpha \partial_m \cos \alpha$$

$$\Rightarrow \partial_m h = -\frac{3}{2} \cos^2 \theta' \partial_m \cos \theta' - \frac{3}{2} x^2 (1 - \cos \alpha) + \frac{3}{2} x^2 \cos \theta' \cos \alpha \partial_m \cos \alpha$$

$$= -\frac{3}{2} x^2 (1 - \cos \alpha)$$

$$< 0$$

$$(\partial_{\theta} h > 0)$$

Si $x = 1$ alors :

$$\frac{dh}{dm} = -\frac{3}{2} + \frac{3}{4} \sqrt{2(1-m)}$$

Quand $m \xrightarrow{>} -1$:

$$\cos \alpha \rightarrow 1$$

$$\cos \theta' \rightarrow -1$$

$$\Rightarrow h \rightarrow 1$$

Quand $m \xrightarrow{<} 1$:

$x < 1$	$x = 1$	$x > 1$
$\cos \alpha \rightarrow -1$	$\cos \alpha \rightarrow 0$	$\cos \alpha \rightarrow 1$
$\cos \theta' \rightarrow -1$	$\cos \theta' \rightarrow 0$	$\cos \theta' \rightarrow 1$
$h \rightarrow 1 - 3x^2 + 2x^3$ $= (x-1)^2(2x+1)$ $(\in]0,1[)$	$h \rightarrow 0$	$h \rightarrow 0$

$$\forall x \in \mathbb{R}^{+*}, \forall m \in]-1,1[, h \in]0,1[.$$

A.8.1.6.2. Variation avec x

$$\partial_x h = \partial_r h \partial_x r$$

$$r = \frac{r_N}{x}$$

$$\partial_x r = -\frac{r}{x}$$

$$\partial_x h = -\frac{r}{x} \partial_r h$$

$$\partial_r h = -\frac{3}{r} \frac{3}{4\pi r^3} (r S_{cve} - 2V) + \frac{3}{4\pi r^3} (S_{cve} + r \partial_r S_{cve} - 2\partial_r V)$$

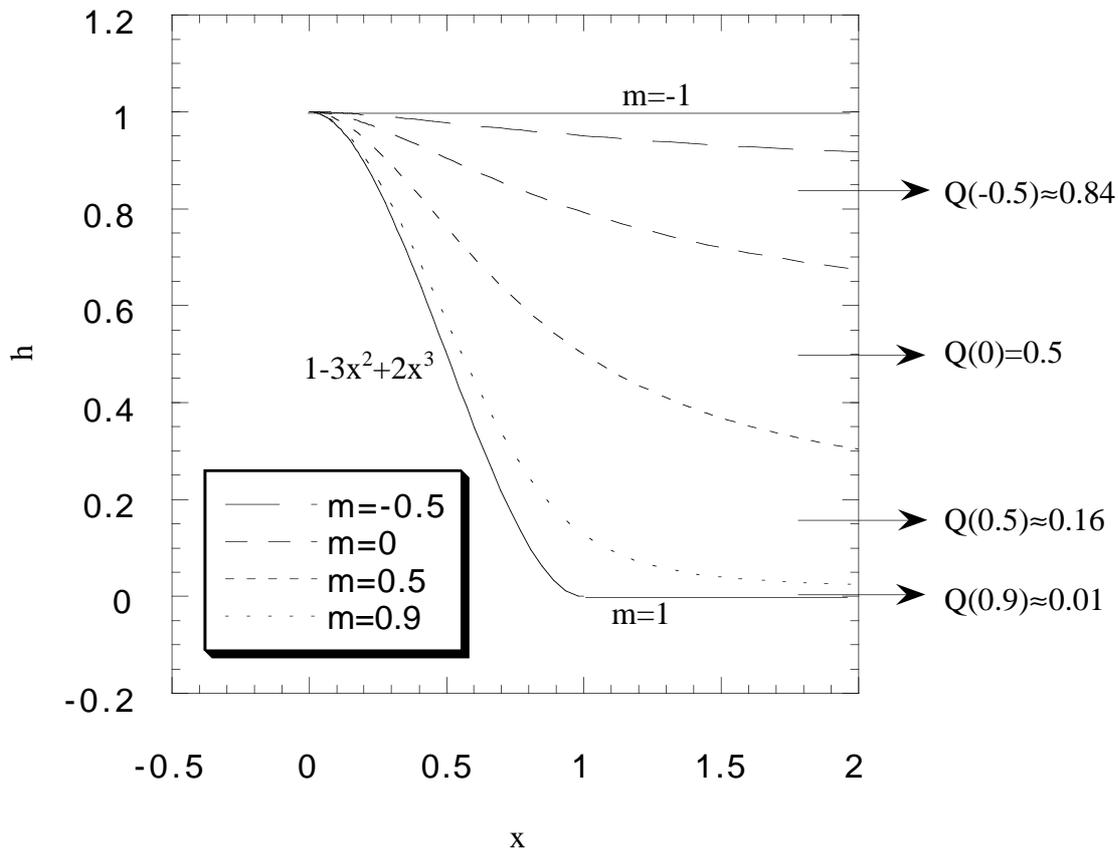
$$\begin{aligned}
2\partial_r V &= r\partial_r S_{cve} \\
\Rightarrow \frac{4}{3}\pi r^3 \partial_r h &= \frac{2}{r}(3V - rS_{cve}) \\
&= \frac{2}{r}\pi r^3 x^2 (1 - \cos\alpha)^2 \Phi \\
\Rightarrow \partial_r h &= \frac{3}{2r} x^2 (1 - \cos\alpha)^2 \Phi \\
\partial_x h &= -\frac{3}{2} x (1 - \cos\alpha)^2 \Phi \\
\boxed{\partial_x h < 0}
\end{aligned}$$

Quand $x \xrightarrow{>} 0$:

$$\cos\theta' \rightarrow -1$$

$$\cos\alpha \rightarrow -m$$

$$\Rightarrow h \rightarrow 1$$



Quand $x \rightarrow +\infty$:

$$h \sim \frac{S_{cve}}{4\pi r^2} \sim \frac{3V}{4\pi r^3}$$

(Cf. § A.8.1.5 "Relations entre volume et surfaces".)

$$\Rightarrow \boxed{h \rightarrow Q(m)}$$

(Cf. § A.8.1.4.1 "Expression du volume V de la calotte sphérique".)

Ou directement :

$$\frac{S_{cve}}{4\pi r^2} = \frac{1}{2}(1 - \cos\theta') - \frac{1}{2}mx^2(1 - \cos\alpha)$$

$$\cos\theta' \rightarrow m$$

$$\cos\alpha = 1 + \frac{m^2 - 1}{2x^2} + o\left(\frac{1}{x^2}\right)$$

D'où :

$$\frac{S_{cve}}{4\pi r^2} \rightarrow \frac{1}{2}(1 - m) - \frac{1}{4}m(1 - m^2) = Q(m)$$

Et :

$$\frac{3V}{4\pi r^3} = a \rightarrow Q(m)$$

(Cf. § A.8.1.4.3.2 "Variation avec x ".)

Donc :

$$h \rightarrow 3Q(m) - 2Q(m)$$

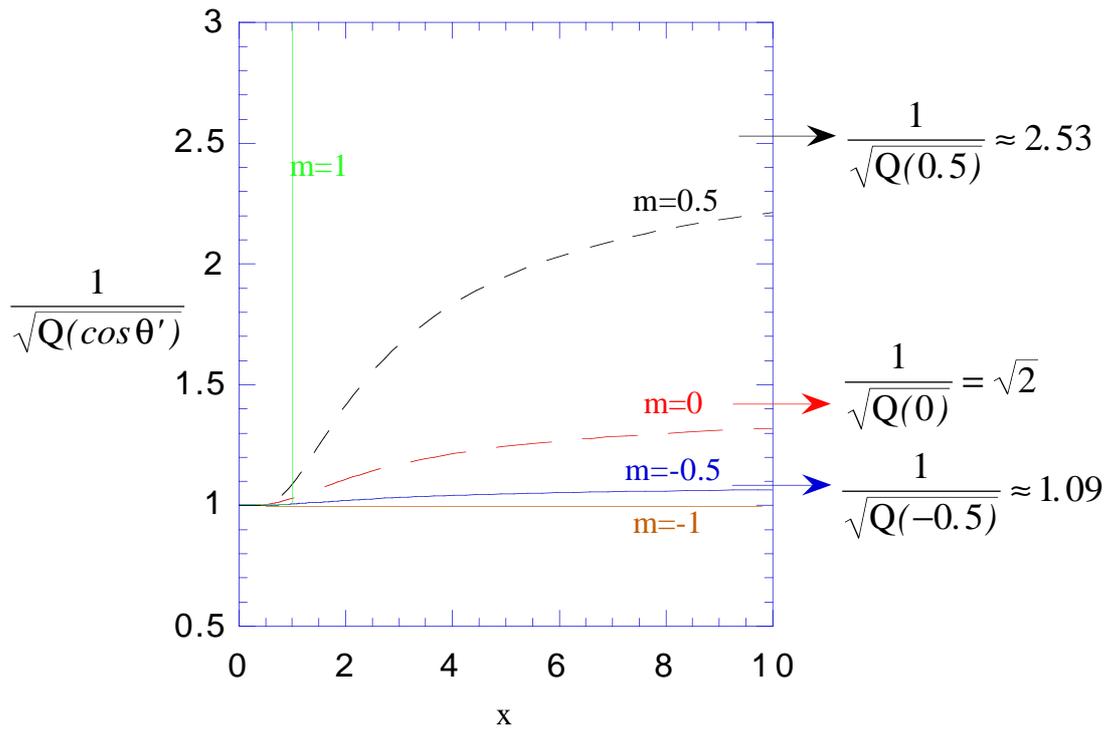
□

A.8.1.7. La fonction $\frac{1}{\sqrt{Q(\cos\theta')}}}$

$\frac{1}{\sqrt{Q(\cos\theta')}}}$ est une fonction de x et m .

Variation avec x

$\cos\theta'$ est croissant, de (-1) à m , donc $\frac{1}{\sqrt{Q(\cos\theta')}}}$ est croissant, de 1 à $\frac{1}{\sqrt{Q(m)}}$.



Variation avec m

$$\begin{aligned} \partial_m \frac{1}{\sqrt{Q(\cos \theta')}} &= -\frac{1}{2} \frac{1}{[Q(\cos \theta')]^{3/2}} \partial_m Q(\cos \theta') \\ &= -\frac{1}{2} \frac{1}{[Q(\cos \theta')]^{3/2}} Q'(\cos \theta') \partial_m \cos \theta' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial_m \frac{1}{\sqrt{Q(\cos \theta')}} > 0 &\Leftrightarrow \partial_m \cos \theta' > 0 \\ &\Leftrightarrow m < x \end{aligned}$$

x fixé > 0 :

$$\frac{1}{\sqrt{Q(\cos \theta')}} \xrightarrow[\substack{m \xrightarrow{>} -1 \\ (\theta \xrightarrow{<} \pi)}]{>} 1$$

x fixé $\in]0,1[$	$x = 1$	x fixé > 1
$\frac{1}{\sqrt{Q(\cos \theta')}} \xrightarrow[\substack{m \rightarrow 1 \\ (\theta \rightarrow 0)}]{>} 1$	$\frac{1}{\sqrt{Q(\cos \theta')}} \xrightarrow[\substack{m \rightarrow 1 \\ (\theta \rightarrow 0)}]{>} \sqrt{2}$	$\frac{1}{\sqrt{Q(\cos \theta')}} \xrightarrow[\substack{m \rightarrow 1 \\ (\theta \rightarrow 0)}]{>} +\infty$

Développement limité de $\frac{1}{\sqrt{Q(\cos\theta')}}$ quand $x > 1$ et $m \xrightarrow{<} 1$:

$$\cos\theta' = 1 - \frac{x^2}{(x-1)^2}(1-m) + O[(1-m)^2]$$

$$\Rightarrow Q(\cos\theta') = \frac{3x^4}{4(x-1)^4}(1-m)^2 + O[(1-m)^3]$$

Donc :

$$\frac{1}{\sqrt{Q(\cos\theta')}} = \frac{2\sqrt{3}(x-1)^2}{3x^2} \frac{1}{1-m} + O(1)$$

(Pour affirmer que $\frac{1}{\sqrt{Q(\cos\theta')}}$ est de l'ordre de $\frac{1}{1-m}$, il ne suffit pas de savoir que $Q(\cos\theta')$ est de

l'ordre de $(1-m)^2$. Il faut savoir que $Q(\cos\theta')$ n'est pas d'ordre supérieur ou égal à 3 en $(1-m)$. C'est-à-dire qu'il faut savoir que le coefficient de $(1-m)^2$ dans le développement limité de $Q(\cos\theta')$ n'est pas nul. Il est vrai que la valeur précise de ce coefficient n'est pas utile.)

□

A.8.2. Enthalpie libre de formation d'un embryon

θ doit dépendre de la température T (la relation de Young fait intervenir les enthalpies libres surfaciques, qui dépendent de T) et même du rapport de saturation S (cf. Pruppacher et Klett, 1978 : § 5.5 page 111, § 5.6 page 114, et § 9.1.4 page 240). Donc en toute rigueur, les variables indépendantes du problème sont : la nature de l'espèce condensante, la nature du noyau, T , S , r_N et r . Étant donné les difficultés que nous avons à estimer θ , nous ne tenons pas compte de sa dépendance vis-à-vis de T , S et nous considérons θ comme un paramètre de compatibilité de l'espèce condensante et du noyau. (C'est aussi ce que font Moses *et al.* (1992, § 5.2).) Les variables indépendantes du problème sont alors : la nature de l'espèce condensante, θ , T , S , r_N et r .

La variation d'enthalpie libre entre l'état (noyau, gaz) et l'état (noyau, calotte sphérique de rayon r et d'angle de contact θ , gaz) est :

$$\Delta G \approx -i k_B T \ln S + \Delta G_{\text{surface}}$$

où i est le nombre de molécules dans la calotte sphérique, k_B est la constante de Boltzmann et $\Delta G_{\text{surface}}$ est la contribution de l'enthalpie libre de surface à ΔG (explicitée plus loin).

$$i = \frac{\rho_c V}{\mu}$$

où ρ_c est la masse volumique de la matière condensée et μ la masse d'une molécule de l'espèce qui condense.

Calcul de $\Delta G_{\text{surface}}$:

$$\Delta G_{\text{surface}} = S_{\text{cv}} \sigma_{\text{cv}} + S_{\text{cN}} \sigma_{\text{cN}} - S_{\text{cN}} \sigma_{\text{vN}}$$

où σ_{cv} , σ_{cN} et σ_{vN} sont les enthalpies libres surfaciques des interfaces matière condensée - vapeur, matière condensée - noyau et vapeur - noyau respectivement.

$$\Delta G_{\text{surface}} = \sigma_{\text{cv}} \left(S_{\text{cv}} + S_{\text{cN}} \frac{\sigma_{\text{cN}} - \sigma_{\text{vN}}}{\sigma_{\text{cv}}} \right)$$

$$\cos\theta = m = \frac{\sigma_{\text{cN}} - \sigma_{\text{vN}}}{\sigma_{\text{cv}}}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{surface}} &= \sigma_{\text{cv}} (S_{\text{cv}} - m S_{\text{cN}}) \\ &= 2 \pi r^2 \sigma_{\text{cv}} [1 - \cos\theta' - m x^2 (1 - \cos\alpha)] \end{aligned}$$

Notons γ l'enthalpie libre volumique :

$$\gamma := - \frac{\rho_{\text{c}}}{\mu} k_{\text{B}} T \ln S$$

et notons $\sigma := \sigma_{\text{cv}}$.

$$\Delta G = \gamma V + \sigma_{\text{cv}} S_{\text{cve}}$$

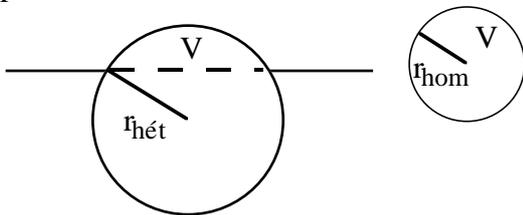
ΔG est une fonction des variables : nature de l'espèce condensante, θ , T , S , r_{N} et r , parmi lesquelles nous pouvons distinguer trois variables géométriques indépendantes : r_{N} , θ et r .

Cas particulier, $r_{\text{N}} \rightarrow +\infty$:

$$\Delta G = \left(\frac{\gamma r}{3} + \sigma \right) S_{\text{cve}}$$

$$\frac{\Delta G_{\text{surface}}}{V} = \frac{3\sigma}{r}$$

Comparons avec le cas homogène pour un même volume V condensé. Notons $r_{\text{hét}}$ et r_{hom} les rayons des embryons de matière condensée de même volume V , dans les cas hétérogène et homogène respectivement.



$$r_{\text{hom}} < r_{\text{hét}}$$

$$\frac{\Delta G_{\text{surface,hét}}}{V} = \frac{3\sigma}{r_{\text{hét}}}$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_{\text{surface,hom}}}{V} &= \frac{4\pi r_{\text{hom}}^2 \sigma}{\frac{4}{3}\pi r_{\text{hom}}^3} \\ &= \frac{3\sigma}{r_{\text{hom}}} \end{aligned}$$

Donc :

$$\frac{\Delta G_{\text{surface,hét}}}{V} < \frac{\Delta G_{\text{surface,hom}}}{V}$$

Pour un même volume, le rayon est plus grand dans le cas hétérogène, donc $\frac{\Delta G_{\text{surface}}}{\Delta G_{\text{volume}}}$ est plus petit.

□

A.8.3. Embryon critique

Nous marquons ici d'un indice "hét" l'enthalpie libre de formation par nucléation hétérogène, $\Delta G_{\text{hét}}$, car nous faisons intervenir la grandeur correspondante pour la nucléation homogène : ΔG_{hom} .

$$\begin{aligned}\partial_r \Delta G_{\text{hét}} &= \gamma \partial_r V + \sigma \partial_r S_{\text{cve}} \\ &= \left(\gamma \frac{r}{2} + \sigma \right) \partial_r S_{\text{cve}}\end{aligned}$$

Donc :

$$\begin{aligned}\partial_r \Delta G_{\text{hét}} &= 0 \\ \Leftrightarrow r = r^* &= -2 \frac{\sigma}{\gamma} \\ &= \frac{2}{\ln S} \frac{\sigma}{k_B T} \frac{\mu}{\rho_c}\end{aligned}$$

(Les rayons d'équilibre pour les nucléations hétérogène et homogène sont les mêmes : $r^*_{\text{hét}} = r^*_{\text{hom}} = r^*$) r^* est le rayon d'équilibre (instable, c'est un maximum de ΔG) d'une goutte de matière condensée correspondant au rapport de saturation S et à la température T . Nous pourrions inverser l'équation pour associer un rapport de saturation d'équilibre S^* à un rayon de courbure donné r et à une température T . Pour un rayon de courbure fini, S^* est strictement supérieur à 1. C'est l'effet Kelvin.

Nous notons avec un astérisque la valeur des fonctions de r en $r = r^*$.

$$\begin{aligned}i^* &= \frac{\rho_c}{\mu} V^* \\ &= \frac{32\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^3 \left(\frac{\mu}{\rho_c} \right)^2 \frac{1}{(\ln S)^3} a^*\end{aligned}$$

$$\Delta G_{\text{hét}}^* = \gamma V^* + \sigma S_{\text{cve}}^*$$

Nous pouvons factoriser ce qui dépend des variables géométriques (θ , r_N , r^*) et ce qui dépend des variables non géométriques (nature de l'espèce condensante, T , S).

(Remarquons que r^* n'est pas une variable indépendante. r^* dépend des variables non géométriques : nature de l'espèce condensante, T , S . (r^* ne dépend pas de θ et r_N .) Les variables indépendantes dont dépend $\Delta G_{\text{hét}}^*$ sont donc θ , r_N , T , S .)

$$\Delta G_{\text{hét}}^* = \frac{(-\gamma)}{2} (-2V^* + r^* S_{\text{cve}}^*)$$

Or, pour la nucléation homogène :

$$\Delta G_{\text{hom}}^* = \Delta G_{\text{hom}}^*(T, S)$$

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{hom}}^* &= \frac{16\pi\sigma^3}{3\gamma^2} \\ &= \frac{4\pi r^{*2}\sigma}{3}\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta G_{hom}^*}{k_B T} = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^3 \left(\frac{\mu}{\rho_c} \right)^2 \frac{1}{(\ln S)^2}$$

Donc :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_{hét}^*(\theta, r_N, T, S)}{\Delta G_{hom}^*(T, S)} &= \frac{3(-\gamma^3)}{32\pi\sigma^3} (-2V^* + r^* S_{cve}^*) \\ &= \frac{3}{4\pi r^*} (-2V^* + r^* S_{cve}^*) \\ &= h(m, x^*) \end{aligned}$$

(Cf. § A.8.1.6 "La fonction h".)

Écrire :

$$\Delta G_{hét}^* = h^* \Delta G_{hom}^*$$

c'est mettre en facteur la partie non seulement géométrique mais aussi sans dimension. C'est la façon naturelle d'écrire $\Delta G_{hét}^*$ pour un calcul numérique.

Cas particulier : $r_N \rightarrow +\infty$:

$$\partial_r \Delta G_{hét} = \frac{\gamma}{3} S_{cve} + \left(\frac{\gamma r}{3} + \sigma \right) \partial_r S_{cve}$$

$$S_{cve} \propto r^2$$

Donc :

$$\begin{aligned} \partial_r S_{cve} &= \frac{2 S_{cve}}{r} \\ &= \frac{S_{cv}}{r} (2 - \cos\theta - \cos^2\theta) \end{aligned}$$

$$V \propto r^3$$

Donc :

$$\begin{aligned} \partial_r V &= \frac{3 V}{r} \\ &= S_{cve} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial_r \Delta G_{hét} &= \left[\frac{\gamma}{3} + \left(\frac{\gamma r}{3} + \sigma \right) \frac{2}{r} \right] S_{cve} \\ &= \left(\gamma + \frac{2\sigma}{r} \right) S_{cve} \end{aligned}$$

$$\Delta G_{hét}^* = \frac{\sigma S_{cve}^*}{3}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\Delta G_{hét}^*}{\Delta G_{hom}^*} &= \frac{S_{cve}^*}{4\pi r^{*2}} \\ &= Q(m) \\ &= h^* \end{aligned}$$

□

Posons :

$$\begin{cases} r_0 = \frac{\sigma}{k_B T} \frac{\mu}{\rho_c} \\ i_0 = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \frac{\rho_c}{\mu} \end{cases}$$

$$r^* = \frac{2 r_0}{\ln S}$$

$$i_0 = \frac{4 \pi}{3} \left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^3 \left(\frac{\mu}{\rho_c} \right)^2$$

$$\frac{\Delta G_{\text{hét}}^*}{k_B T} = \frac{\Delta G_{\text{hom}}^*}{k_B T} h^*$$

$$= \frac{4 i_0}{(\ln S)^2} h^*$$

$$i^* = V^* \frac{\rho_c}{\mu}$$

$$= \frac{4}{3} \pi r^{*3} a^* \frac{\rho_c}{\mu}$$

$$x^* = \frac{r_N k_B T \rho_c}{2 \sigma \mu} \ln S$$

A.8.4. Taux de nucléation hétérogène

Dans la théorie classique, lorsque des embryons de matière condensée apparaissent, directement en phase gazeuse par nucléation homogène ou sur un noyau (seulement partiellement mouillable : $\theta \neq 0$), il n'existe pas de "rayon de départ" pour ces embryons, ils croissent à partir d'un rayon nul. Quand le rayon tend vers 0, à cause de l'effet Kelvin la pression d'équilibre effective tend vers $(+\infty)$. D'un point de vue thermodynamique, la condensation serait donc impossible. Mais du fait des fluctuations, il existe une population statistique d'embryons transitoires de différentes tailles. Pour un rapport de saturation S strictement supérieur à 1, il existe donc un taux de fuite au-delà de la taille critique r^* . C'est le taux de nucléation hétérogène.

L'expression du taux de nucléation donnée par la théorie classique utilise une hypothèse de quasi-stationnarité. La nature de cette approximation est rappelée dans Guez *et al.* (1997, § 4) dans le chapitre 2.

Le taux de nucléation J est le nombre de nouvelles gouttes (embryons de matière condensée) sur-critiques par unité de temps et par noyau (sa dimension est l'inverse d'un temps). Ou encore : J est le nombre de "grossissements" par unité de temps et par noyau. Ou encore :

Considérons un nombre N , grand, de noyaux. N doit être suffisamment grand pour que, dans l'ensemble de noyaux ainsi considérés, soient représentées toutes les tailles d'embryons (jusqu'aux tailles où le régime n'est plus stationnaire), avec aussi des noyaux ne portant pas d'embryon. " $J \times N$ " est le nombre de grossissements par unité de temps dans cet ensemble de noyaux. C'est-à-dire qu'il y a un grossissement de la distribution tous les $\frac{1}{J N}$. C'est-à-dire que tous les $\frac{1}{J N}$, un nouvel embryon de taille 2 (contenant 2 molécules) est créé quelque part, sur l'un des N noyaux, un embryon de taille 2 grossit en taille 3 autre part, un embryon de taille 3 grossit en taille 4 autre part, etc.

A.8.4.1. Expression de J

$J = J[\text{nature de l'espèce condensante}, T, S, r_N, \theta \text{ (c'est-à-dire : nature du noyau)}]$

Nous supposons que l'embryon de matière condensée grossit seulement à partir de molécules venant directement du gaz. Il y a une couche de monomères sur toute la surface du noyau (de densité surfacique c_1). A partir de cette couche, au dessus de cette couche, un embryon peut se former (par fluctuation) directement à partir du gaz. C'est-à-dire que la symétrie sphérique est perdue à partir de la

formation d'un polymère, ou encore au dessus de la couche (d'épaisseur mono - moléculaire) de monomères. Cf. Hirth et Pound (1963, première note en bas de la page 41).

$$J = Z \times 4\pi r_N^2 \pi r^{*2} \beta c_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{hét}}^*}{k_B T}\right)$$

avec :

$$Z = \sqrt{-\frac{1}{2\pi k_B T} \frac{\partial^2 \Delta G_{\text{hét}}}{\partial i^2} (i=i^*)}$$

(facteur de Zeldovich)

$$\beta = \frac{p}{\sqrt{2\pi\mu k_B T}}$$

(densité de flux en phase gazeuse de molécules de l'espèce condensante)

c_1 : concentration de molécules adsorbées à la surface du noyau

Remarque :

Si l'embryon de matière condensée grossit seulement à partir de molécules adsorbées à la surface du noyau alors l'expression de J diffère de celle donnée ci-dessus par le remplacement du facteur $\pi r^{*2} \beta$ (cf. Pruppacher et Klett, 1978, § 9.1.3.1, page 232).

Estimation de c_1 :

Notons q la fraction des molécules adsorbées parmi les molécules cognant sur le noyau et $k_{\text{désorption}}$ le taux de désorption ($1 / k_{\text{désorption}}$ est le temps de séjour sur le noyau d'une molécule adsorbée).

$$q \times 4\pi r_N^2 \beta = k_{\text{désorption}} \times 4\pi r_N^2 c_1$$

D'où, en supposant q égal à 1 :

$$c_1 = \frac{\beta}{k_{\text{désorption}}}$$

$$\beta = \frac{p}{\sqrt{2\pi\mu k_B T}} = n_1 \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi\mu}}$$

La dépendance de $k_{\text{désorption}}$ en température est écrite comme une loi d'Arrhénius :

$$k_{\text{désorption}} \approx v_s \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{désorption}}}{k_B T}\right)$$

où $\Delta H_{\text{désorption}}$ est une enthalpie de désorption. Cf. Hirth et Pound (1963, équation A-8), Atkins (1978, page 938) et Lüth (1993, équation 3.29). v_s est de l'ordre de la fréquence de vibration de la liaison (de van der Waals, il s'agit de physisorption) entre le monomère et la surface du noyau.

Ordre de grandeur général :

$\Delta H_{\text{désorption}} \# \Delta H_{\text{sublimation}}$

$$\# \frac{20 \text{ kJ. mol}^{-1}}{\mathcal{N}_A} = 0,2 \text{ eV}$$

(\mathcal{N}_A : nombre d'Avogadro)

A.8.4.2. Le facteur de Zeldovich

Nous arrivons dans ce paragraphe à une expression du facteur de Zeldovich qui est à la fois plus correcte et plus simple que celle utilisée couramment, plus correcte parce qu'elle ne suppose pas le substrat plan.

Dérivées par rapport au nombre de molécules i :

$$\partial_i V = \frac{\mu}{\rho_c}$$

$$\begin{aligned} \partial_{ir} &= \frac{\mu}{\rho_c} \frac{1}{\partial_r V} \\ &= \frac{\mu}{\rho_c} \frac{1}{4\pi r^2} \frac{1}{Q(\cos \theta')} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \partial_i S_{cve} &= \partial_r S_{cve} \partial_{ir} \\ &= \frac{2}{r} \partial_r V \partial_{ir} \\ &= \frac{2}{r} \frac{\mu}{\rho_c} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2 \Delta G_{\text{hét}}}{\partial i^2} = \sigma \frac{\partial^2 S_{cve}}{\partial i^2}$$

$$\frac{\partial^2 S_{cve}}{\partial i^2} = - \frac{2}{r^2} \frac{\mu}{\rho_c} \partial_{ir}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\partial^2 S_{cve}}{\partial i^2} &= - \left(\frac{\mu}{\rho_c} \right)^2 \frac{1}{2\pi r^4 Q(\cos \theta')} \\ &= - \left(\frac{\mu}{\rho_c} \frac{1}{S_{cv}} \right)^2 \frac{8\pi}{2 + \cos \theta'} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial^2 \Delta G_{\text{hét}}}{\partial i^2} = - \sigma \left(\frac{\mu}{\rho_c} \right)^2 \frac{1}{2\pi r^4 Q(\cos \theta')}$$

Le facteur de Zeldovich est défini par :

$$Z = \sqrt{- \frac{1}{2\pi k_B T} \frac{\partial^2 \Delta G_{\text{hét}}(i^*)}{\partial i^2}}$$

D'où :

$$\begin{aligned} Z &= \frac{\mu}{\rho_c} \frac{1}{2\pi r^{*2}} \sqrt{\frac{\sigma}{k_B T} \frac{1}{Q(\cos \theta'^*)}} \\ &= 2 \frac{\mu}{\rho_c} \frac{1}{S_{cv}^*} \sqrt{\frac{\sigma}{k_B T} \frac{1}{2 + \cos \theta'^*}} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow Z = \frac{1}{8\pi} \left[\frac{\rho_c}{\mu} \left(\frac{k_B T}{\sigma} \right)^{3/2} \right] (\ln S)^2 \frac{1}{\sqrt{Q(\cos \theta'^*)}} \quad (\text{A.8.1})$$

$$Z = \frac{1}{4\sqrt{3\pi}i_0} (\ln S)^2 \frac{1}{\sqrt{Q(\cos\theta'^*)}}$$

$$= \frac{Z_{hom}}{\sqrt{Q(\cos\theta'^*)}}$$

où Z_{hom} est le facteur de Zeldovich pour la nucléation homogène avec la même température et le même rapport de saturation.

($Z > Z_{hom}$)

Écart entre Z et Z_{hom} :

Pour m fixé, quand S croît de 1 à $(+\infty)$, $\frac{1}{\sqrt{Q(\cos\theta'^*)}}$ est croissant, de 1 à $\frac{1}{\sqrt{Q(m)}}$. Si par exemple θ

= 45° , quand S croît de 1 à $(+\infty)$, $\frac{Z}{Z_{hom}}$ croît de 1 à environ 4,15.

□

Cas particulier, r_N infini :

θ quelconque, $r_N \rightarrow +\infty$. Nous pouvons exprimer analytiquement r en fonction de i :

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 Q(\cos\theta)$$

$$\Rightarrow r = \left[\frac{3}{4\pi} \frac{\mu}{\rho_c} \frac{1}{Q(\cos\theta)} i \right]^{1/3}$$

$$\partial_i r = \frac{r}{3i}$$

$$V \propto r^3 \propto i$$

$$S_{cve} \propto r^2 \propto i^{2/3}$$

Donc :

$$\frac{\partial S_{cve}}{\partial i} = \frac{2}{3} \frac{S_{cve}}{i}$$

$$\propto i^{-1/3}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 S_{cve}}{\partial i^2} = -\frac{1}{3} \frac{1}{i} \frac{\partial S_{cve}}{\partial i}$$

$$= -\frac{2}{9} \frac{S_{cve}}{i^2}$$

$$\frac{\partial^2 \Delta G_{hét}}{\partial i^2} = -\frac{2}{9} \frac{\sigma S_{cve}}{i^2}$$

$$\frac{\partial^2 \Delta G_{hét}}{\partial i^2} (i = i^*) = -\frac{2}{3} \frac{\sigma S_{cve}^*}{i^{*2}}$$

$$= -\frac{2}{3} \frac{\Delta G_{hét}^*}{i^{*2}}$$

$$\Rightarrow Z = \sqrt{\frac{\Delta G_{hét}^*}{3 \pi k_B T i^{*2}}}$$

C'est l'expression utilisée par Pruppacher et Klett (1978) et Moses *et al.* (1992) par exemple, pour la nucléation sur un noyau sphérique. De plus, développée dans le cas où r_N est fini, cette expression de Z incorrecte est plus compliquée que l'équation (A.8.1). En effet, on obtient :

$$\sqrt{\frac{\Delta G_{\text{hét}}^*}{3 \pi k_B T i^{*2}}} = \frac{1}{8\pi} \left[\frac{\rho_c}{\mu} \left(\frac{k_B T}{\sigma} \right)^{3/2} \right] (\ln S)^2 \frac{\sqrt{f}}{a^*}$$

$$= \frac{\sqrt{fQ(\cos \theta'^*)}}{a^*} Z$$

où Z est donné par l'équation (A.8.1).

□

A.8.4.3. Écritures successives de J

$$J = Z \times 4\pi r_N^2 \pi r^{*2} \beta c_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{hét}}^*}{k_B T}\right)$$

Développement de r^* , β , c_1 :

$$r^* = \frac{2r_0}{\ln S}$$

$$\beta = \frac{p_s}{\sqrt{2\pi\mu k_B T}} S$$

$$c_1 = \beta \frac{1}{v_s} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{désorption}}}{k_B T}\right)$$

Posons :

$$\beta_s = \frac{p_s}{\sqrt{2\pi\mu k_B T}}$$

$$c_{1s} = \beta_s \frac{1}{v_s} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{désorption}}}{k_B T}\right)$$

On a :

$$J = Z \times 4\pi r_N^2 \pi \times 4r_0^2 \beta_s c_{1s} \frac{S^2}{(\ln S)^2} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{hét}}^*}{k_B T}\right)$$

Développement de Z :

$$J = \frac{1}{\sqrt{3\pi i_0}} \frac{1}{\sqrt{Q(\cos \theta'^*)}} \times 4\pi r_N^2 \pi r_0^2 \beta_s c_{1s} S^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{hét}}^*}{k_B T}\right)$$

Développement de β_s , c_{1s} et $\frac{\Delta G_{\text{hét}}^*}{k_B T}$:

$$J = \frac{1}{\sqrt{3\pi i_0}} \frac{1}{\sqrt{Q(\cos \theta'^*)}} 4\pi r_N^2 \pi r_0^2 \left(\frac{p_s}{\sqrt{2\pi\mu k_B T}} \right)^2 \frac{1}{v_s} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{désorption}}}{k_B T}\right) S^2$$

$$\times \exp\left[-\frac{4i_0}{(\ln S)^2} h^*\right]$$

($\frac{1}{\sqrt{3 \pi i_0}} \frac{1}{\sqrt{Q(\cos \theta^*)}}$ provient de Z et πr_0^2 provient de πr^{*2})

Développement de i_0 et r_0 :

$$J = \frac{1}{\rho_c} \sqrt{\frac{\sigma}{k_B T}} \frac{1}{\sqrt{Q(\cos \theta'^*)}} r_N^2 \frac{p_s^2}{k_B T} \frac{1}{v_s} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{désorption}}}{k_B T}\right) S^2 \\ \times \exp\left[-\frac{16 \pi}{3} \left(\frac{\sigma}{k_B T}\right)^3 \left(\frac{\mu}{\rho_c}\right)^2 \frac{1}{(\ln S)^2} h^*\right]$$

Avec $h p v_s = k_B T$ ($h p$: constante de Planck) :

$$J = \frac{1}{\rho_c} \sqrt{\frac{\sigma}{k_B T}} \frac{1}{\sqrt{Q(\cos \theta'^*)}} r_N^2 \frac{p_s^2}{(k_B T)^2} h p \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{désorption}}}{k_B T}\right) S^2 \\ \times \exp\left[-\frac{16 \pi}{3} \left(\frac{\sigma}{k_B T}\right)^3 \left(\frac{\mu}{\rho_c}\right)^2 \frac{1}{(\ln S)^2} h^*\right]$$

A.8.4.4. Étude de J

A.8.4.4.1. Variation avec θ

r_N , S et T sont fixés, quelconques. Pour une espèce condensante donnée, θ est la seule variable restante. Faire varier θ revient à changer la nature du noyau de condensation.

A.8.4.4.1.1. Sens de variation

r^* et c_1 (la concentration de molécules adsorbées à la surface du noyau) sont fixés.

$\Delta G_{\text{hét}}^* \propto h^*$

x^* est fixé. Attention : i^* varie avec θ , bien que r^* soit fixé. L'embryon est plus ou moins "enfoncé" dans le noyau.

$J \propto Z \exp(-\text{constante} \times h^*)$

$$\Rightarrow J \propto \frac{1}{\sqrt{Q(\cos \theta'^*)}} \exp(-\text{constante} \times h^*)$$

$$\frac{1}{J} \partial_m J = -\frac{1}{2} \partial_m \ln Q(\cos \theta'^*) - \frac{\Delta G_{\text{hom}}^*}{k_B T} \partial_m h^*$$

$$\partial_m \ln Q(\cos \theta'^*) = \frac{1}{Q(\cos \theta'^*)} \partial_m [Q(\cos \theta'^*)]$$

$$\Rightarrow \partial_m \ln Q(\cos \theta'^*) = -\frac{3(1 + \cos \theta'^*)}{(1 - \cos \theta'^*)(2 + \cos \theta'^*)} \partial_m \cos \theta'^*$$

$$\partial_m \cos \theta'^* = \frac{x^{*2}}{\Phi^{*2}} \cos \alpha^*$$

$$\partial_m h^* = -\frac{3}{2} x^{*2} (1 - \cos \alpha^*)$$

D'où :

$$\frac{1}{J} \partial_m J = \frac{3}{2} \frac{(1 + \cos \theta'^*)}{(1 - \cos \theta'^*)(2 + \cos \theta'^*)} \frac{x^{*2}}{\Phi^{*2}} \cos \alpha^* + \frac{\Delta G_{hom}^*}{k_B T} \frac{3}{2} x^{*2} (1 - \cos \alpha^*)$$

Or :

$$\begin{aligned} \frac{x^{*2}}{\Phi^{*2}} &= \frac{\sin^2 \theta'^*}{\sin^2 \theta} \\ &= \frac{(1 - \cos \theta'^*)(1 + \cos \theta'^*)}{\sin^2 \theta} \end{aligned}$$

D'où :

$$\frac{1}{J} \partial_m J = \frac{3}{2} \frac{(1 + \cos \theta'^*)^2 \cos \alpha^*}{(2 + \cos \theta'^*) \sin^2 \theta} + \frac{\Delta G_{hom}^*}{k_B T} \frac{3}{2} x^{*2} (1 - \cos \alpha^*)$$

$\cos \alpha^*$ peut être négatif. La variation de J n'est pas évidente.

A.8.4.4.1.2. Limite quand $\theta \rightarrow 0$

(r_N quelconque.)

$$1 < S < \frac{p^*(r = r_N)}{p_s}$$

$$\Leftrightarrow p_s < p < p^*(r = r_N)$$

Posons :

$$S_{critique} := \frac{p^*(r = r_N)}{p_s} = \exp\left(2 \frac{r_0}{r_N}\right)$$

$S_{critique}$ ne dépend pas de θ . Supposons : $S > 1$.

$$S < S_{critique}$$

$$\Leftrightarrow r^* > r_N$$

$$\Leftrightarrow x^* < 1$$

Si $S < S_{critique}$ alors quand $\theta \rightarrow 0$:

$$\cos \theta'^* \rightarrow -1$$

$$h^* \rightarrow 1 + 2x^{*3} - 3x^{*2}$$

Remarque :

$$S_{cve}^* < S_{cv}^*_{hom}$$

parce que nous avons remplacé l'interface noyau - vapeur (énergie superficielle : $4\pi r_N^2 \times \sigma_{Nv} = 4\pi r_N^2 \times \sigma_{cv}$) par une interface noyau - matière condensée d'énergie superficielle nulle ($\theta \rightarrow 0$: parfaite compatibilité, $\sigma_{cN} = 0$)

D'un autre côté :

$$V^* < V^*_{\text{hom}}$$

Au total :

$$h^* < 1$$

□

$$Z \rightarrow Z_{\text{hom}} = \frac{(\ln S)^2}{4\sqrt{3\pi i_0}}$$

J tend vers une valeur non nulle, finie. Extrapolation : pour $\theta = 0$, même si $p_s < p < p^*(r=r_N)$, les fluctuations créent des embryons sur - critiques au taux J :

$$J = Z_{\text{hom}} \times 4\pi r_N^2 \pi r^{*2} \beta c_1 \exp\left[-\frac{\Delta G^*_{\text{hom}}}{k_B T} (1 - 3x^{*2} + 2x^{*3})\right]$$

$$J \xrightarrow[S \rightarrow S_{\text{critique}}]{} \frac{1}{\sqrt{3\pi i_0}} \times 4\pi r_N^2 \pi r_0^2 \beta_s c_{1s} S_{\text{critique}}^2$$

Une approche qui négligerait le problème de la nucléation prétendrait qu'une pression p au moins égale à $p^*(r_N)$ est nécessaire pour la condensation.

Si $S = S_{\text{critique}}$ alors quand $\theta \rightarrow 0$:

$$\cos\theta^* \rightarrow 0$$

$$\Rightarrow Z \rightarrow \sqrt{2} Z_{\text{hom}}$$

$$h^* \rightarrow 0$$

$$J \rightarrow \sqrt{2} Z_{\text{hom}} \times 4\pi r_N^2 \pi r_N^2 \beta_s c_{1s} S_{\text{critique}}^2$$

$$= \sqrt{2} \frac{(\ln S_{\text{critique}})^2}{4\sqrt{3\pi i_0}} \times 4\pi r_N^2 \pi r_N^2 \beta_s c_{1s} S_{\text{critique}}^2$$

$$= \sqrt{2} \frac{1}{\sqrt{3\pi i_0}} \times 4\pi r_N^2 \pi r_0^2 \beta_s c_{1s} S_{\text{critique}}^2$$

($\sqrt{2}$ fois la limite quand S tend vers S_{critique} de la limite de J quand m tend vers 1 et S est inférieur à S_{critique} .)

Si $S > S_{\text{critique}}$ alors quand $\theta \rightarrow 0$:

$$\cos\theta^* \rightarrow 1$$

$$\Rightarrow Z \rightarrow +\infty$$

$$h^* \in]0,1[\text{ donc } \left(\frac{\Delta G^*_{\text{hom}}}{k_B T} h^*\right) \text{ est borné. Donc :}$$

$$\exists b \in]0,1[, \forall \theta, \exp\left(-\frac{\Delta G^*_{\text{hom}}}{k_B T} h^*\right) \in [b,1]$$

Donc :

$$J \rightarrow +\infty$$

Extrapolation : pour $\theta = 0$, si $p > p^*(r=r_N)$ alors la nucléation est instantanée.

A.8. Théorie classique de la nucléation hétérogène non ionique

A.8.4.4.1.3. Limite quand $\theta \rightarrow \pi$

Nous distinguons ici les taux de nucléation hétérogène $J_{\text{hét}}$ et homogène J_{hom} . La nature de l'espèce condensante, $T, S > 1$ et r_N sont fixés, $\theta \xrightarrow{<} \pi$.

$$\cos\theta^* \rightarrow -1 \Rightarrow Z \rightarrow Z_{\text{hom}}$$

$$h^* \rightarrow 1$$

Donc :

$$J_{\text{hét}} \rightarrow Z_{\text{hom}} \times 4 \pi r_N^2 \pi r^{*2} \beta c_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{hom}}^*}{k_B T}\right)$$

$$J_{\text{hom}} = Z_{\text{hom}} \times 4 \pi r^{*2} \beta n \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{hom}}^*}{k_B T}\right)$$

D'où :

$$J_{\text{hom}} = J_{\text{hét}}(\theta = \pi) \frac{n}{\pi r_N^2 c_1}$$

$$= J_{\text{hét}}(\theta = \pi) \frac{1}{\pi r_N^2 c_1} \times 4 \underbrace{\sqrt{\frac{\pi \mu}{8 k_B T}}}_{\frac{1}{\bar{u}}} k_{\text{désorption}}$$

où \bar{u} est la vitesse d'agitation thermique moyenne. Par exemple, pour le méthane à la tropopause :

$$T \approx 70 \text{ K}$$

$$\bar{u} \approx 3.10^2 \text{ m.s}^{-1}$$

Avec :

$$v_s = \frac{k_B T}{h_p}$$

$$\Delta H_{\text{désorption}} = 0,2 \text{ eV}$$

Nous obtenons :

$$k_{\text{désorption}} \approx 0,16 \text{ s}^{-1}$$

Si, par exemple, $r_N = 0,1 \mu\text{m}$ alors :

$$J_{\text{hom}} \approx J_{\text{hét}}(\theta = \pi) \times (7.10^4 \text{ cm}^{-3})$$

A.8.4.4.2. Variation avec S

A.8.4.4.2.1. Sens de variation

"ln J" ne fait apparaître S que sous la forme "ln S", en particulier dans les grandeurs géométriques, par l'intermédiaire de x^* .

$$\frac{1}{J} \frac{\partial J}{\partial \ln S} = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \ln S} \ln Q(\cos\theta^*) + 2 - \frac{\partial}{\partial \ln S} \left(\frac{\Delta G_{\text{hom}}^*}{k_B T} h^* \right)$$

$$= \frac{3(1 + \cos\theta^*)}{2(2 - \cos\theta^* - \cos^2\theta^*)} \frac{\partial \cos\theta^*}{\partial \ln S} + 2 - \frac{4 i_0}{(\ln S)^2} \frac{\partial h^*}{\partial \ln S} + \frac{8 i_0}{(\ln S)^3} h^*$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \cos\theta^*}{\partial \ln S} = \frac{\partial \cos\theta^*}{\partial x^*} \frac{\partial x^*}{\partial \ln S} \\ \frac{\partial h^*}{\partial \ln S} = \frac{\partial h^*}{\partial x^*} \frac{\partial x^*}{\partial \ln S} \end{array} \right.$$

$$\frac{\partial x^*}{\partial \ln S} = \frac{x^*}{\ln S}$$

D'où :

$$\frac{1}{J} \frac{\partial J}{\partial \ln S} = \frac{3(1 + \cos\theta^*)^2}{2(2 + \cos\theta^*)\Phi^* \ln S} + 2 + \frac{6 i_0}{(\ln S)^3} x^{*2} (1 - \cos\alpha^*)^2 \Phi^* + \frac{8 i_0}{(\ln S)^3} h^* > 2$$

J augmente avec S au moins aussi vite que S^2 .

A.8.4.4.2.2. Limite quand $S \rightarrow 1$

r_N quelconque, $S = 1 + s$, $s > 0$, $s \rightarrow 0$.

$\ln S \rightarrow 0$

$$r^* = \frac{2 r_0}{\ln S} \rightarrow +\infty$$

$$x^* = \frac{r_N}{r^*} \rightarrow 0$$

$$\cos\theta^* \rightarrow -1$$

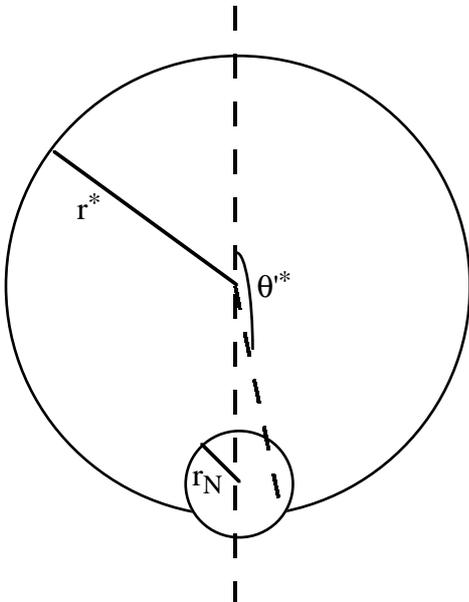


Figure A.8.3 : Un embryon de rayon r^* sur le noyau lorsque le rapport de saturation est très proche de 1. L'angle de contact θ est fixé mais θ^* tend vers π .

$$Z \sim \frac{1}{4 \sqrt{3 \pi i_0}} (\ln S)^2$$

$$h^* \rightarrow 1$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta G_{\text{hét}}^*}{k_B T} \sim \frac{4 i_0}{(\ln S)^2}$$

D'où :

$$J \rightarrow 0$$

$$\ln J \sim -\frac{4 i_0}{s^2}$$

A.8.4.4.2.3. Limite quand $S \rightarrow +\infty$

T, r_N, θ sont fixés. Quand S tend vers l'infini :

$$r^* \rightarrow 0$$

$$x^* \rightarrow +\infty$$

$$\frac{\Delta G_{\text{hom}}^*}{k_B T} \propto \frac{1}{(\ln S)^2} \rightarrow 0$$

h^* est borné (appartient à $[0,1]$) donc :

$$\frac{\Delta G_{\text{hét}}^*}{k_B T} \rightarrow 0$$

J croît comme S^2 .

A.8.5. Remarques sur la valeur de la théorie

La théorie classique de la nucléation hétérogène et le modèle de la calotte sphérique en particulier sont critiquables à bien des égards. Nous rappelons les problèmes que pose la théorie dans Guez *et al.* (1997) (chapitre 2). Mentionnons encore ici que l'angle de contact θ n'est pas bien défini pour une phase condensée solide sur une surface solide et que l'efficacité de la nucléation peut être contrôlée par la disponibilité de "sites actifs" sur les noyaux plutôt que par le comportement moyen macroscopique de la surface. Par ailleurs, le grossissement d'un embryon peut se faire plutôt avec des molécules adsorbées sur le noyau qu'avec des molécules venant directement de la phase gazeuse. Cf. Pruppacher et Klett (1978, § 9.1.4 pages 240 et 241, § 9.2.4.1 page 270).

Études de qualité du modèle de la calotte sphérique :

La qualité du modèle se mesure d'abord par son aptitude à faire de bonnes prédictions. Le modèle peut être utilisé pour faire une prédiction sur une expérience de laboratoire. Pour faire une prédiction, il faut connaître les valeurs des différents paramètres intervenant dans le modèle. Des prédictions ont été faites pour la nucléation d'eau liquide sur des surfaces planes (cf. Pruppacher et Klett, 1978, § 9.1.4, pages 239, 240), l'angle de contact de l'eau sur ces surfaces étant connu (la tension superficielle de l'eau liquide est évidemment bien connue, je ne sais pas ce qui a été pris pour les autres paramètres : enthalpie de désorption et v_s , peut-être l'estimation de Fletcher a-t-elle été utilisée (cf. Pruppacher et Klett, 1978, § 9.1.3.1, page 235)). Le modèle ne marche pas mal pour les angles de contact inférieurs à 25° .

Il est aussi possible de vérifier que le modèle donne qualitativement la bonne variation avec certaines variables, par comparaison avec des expériences de laboratoire ou avec des observations de l'atmosphère terrestre. Dans le cas de la nucléation d'eau solide, le modèle donne une dépendance en r_N trop peu marquée par comparaison aux observations de l'atmosphère terrestre (cf. Pruppacher et Klett, 1978, § 9.2.4.1, page 270).

A.9. Étude des fonctions intervenant dans le modèle 3

L'étude mathématique suivante des fonctions vitesse de sédimentation v_z , volume d'injection ω_{inj} et taux de nucléation J est utilisée dans le § 6.4 "Modèles limites du modèle 3" pour établir la convergence du modèle 3 vers le modèle 2. La liste des notations se trouve au début du chapitre 6.

A.9.1. La fonction vitesse de sédimentation

$$\frac{v_z(z,\omega)}{\omega^{2/3}} = \frac{C}{\eta} \frac{1 + \rho_c (\omega - 1)}{\omega}$$

Pour $\omega \geq 1$:

$$\frac{1 + \rho_c (\omega - 1)}{\omega} \in [\rho_c, 1] \text{ ou } [1, \rho_c]$$

selon que ρ_c est supérieur ou inférieur à 1. Donc :

$$\exists (v_m, v_M) \in \mathbb{R}^{+*}, \forall (z,\omega) \in [0,1] \times [1, +\infty[, -v_M < \frac{v_z(z,\omega)}{\omega^{2/3}} < -v_m$$

A.9.2. Étude de la fonction volume d'injection

ω_{inj} est une fonction de x et m .

$$\begin{aligned} \omega_{inj} &= 1 + \frac{2}{x^3} [Q(\cos\theta') - x^3 Q(\cos\alpha)] \\ &= 1 + \frac{2}{x^3} a \end{aligned}$$

Les propriétés présentées ici s'appuient sur les résultats du § A.8.1.4.3 "Étude de la fonction a ".

$\forall (x,m) \in \mathbb{R}^{+*} \times]-1, 1[, \omega_{inj}(x,m) > 1$

Quand $x = 1$:

$$\omega_{inj} = 1 + \frac{1}{4} \sqrt{2(1-m)} (5+m)$$

Variation avec m

$$\begin{aligned} \partial_m \omega_{inj} &= \frac{2}{x^3} \partial_m a \\ &< 0 \end{aligned}$$

$$\omega_{inj} \xrightarrow[m \xrightarrow{>} -1]{} 1 + \frac{2}{x^3}$$

Si $x < 1$ alors :

$$\omega_{inj} \xrightarrow[m \xrightarrow{<} 1]{} -1 + \frac{2}{x^3}$$

Si $x \geq 1$ alors :

$$\omega_{inj} \xrightarrow[m \xrightarrow{<} 1]{} 1$$

Développement limité de ω_{inj} quand $x > 1$ et $m \xrightarrow{<} 1$:

$$a = O[(1 - m)^2]$$

("O()") est la notation mathématique de Landau pour une fonction de l'ordre d'une autre fonction.)

Donc :

$$\omega_{inj} = 1 + O[(1 - m)^2]$$

Variation avec x

a décroît quand x augmente, donc aussi ω_{inj} .

$$\omega_{inj} \xrightarrow[x \rightarrow 0]{>} +\infty$$

$$\omega_{inj} \xrightarrow[x \rightarrow +\infty]{} 1$$

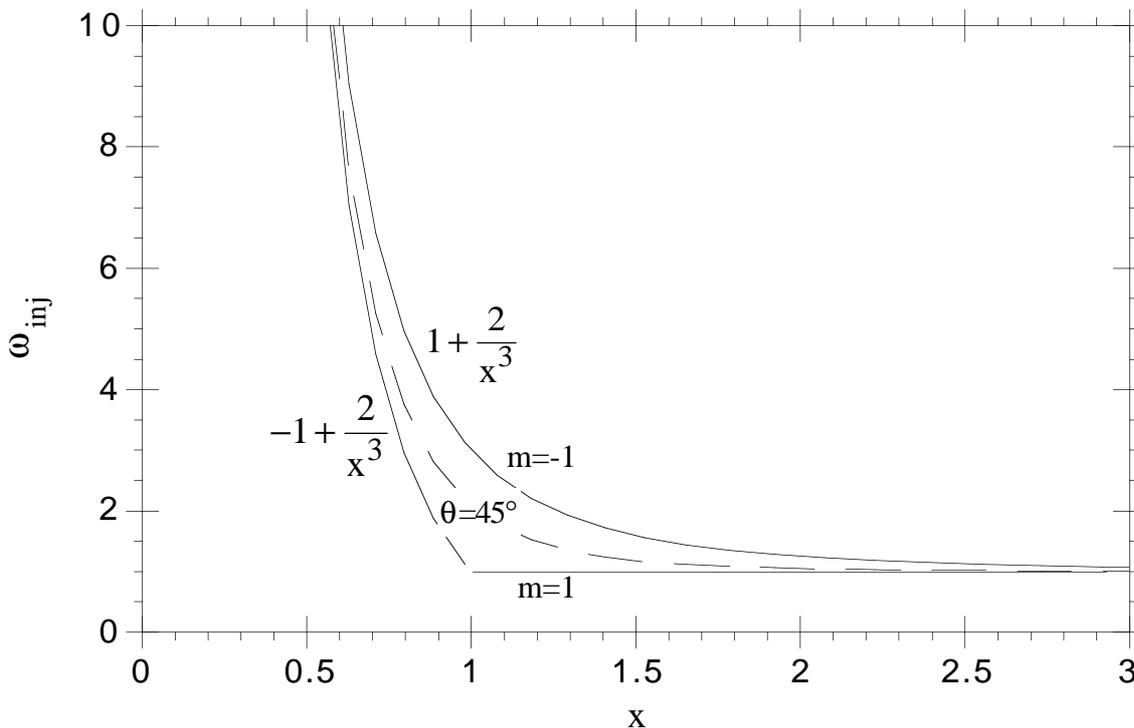


Figure A.9.1 : La fonction volume d'injection. ω_{inj} est une fonction de x (défini par l'équation (6.3.1)) et de $m = \cos\theta$. Quel que soit m , le volume d'injection tend vers l'infini lorsque x tend vers 0, c'est-à-dire lorsque le rapport de saturation tend vers 1.

A.9.3. Les fonctions J et " $(\omega_{inj} - 1)J$ " quand l'angle de contact puis ε tendent vers 0

J est une fonction de S , T et n_s paramétrée par ε , m , ρ_c , $\Delta G_{dés}$. ω_{inj} est une fonction de S et T paramétrée par ε , m . Rappelons que : $x = \frac{T \ln S}{2 \varepsilon}$, donc :

$$x \geq 1 \Leftrightarrow S \geq \exp\left(\frac{2\varepsilon}{T}\right)$$

Nous posons, comme dans le § 6.4.1 "Limite du modèle 3 quand ε tend vers 0" :

$$h = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos^3 \theta' - \frac{3}{2} m x^2 (1 - \cos \alpha) + 2 x^3 Q(\cos \alpha)$$

D'où :

$$J = J_1 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\rho_c}} \frac{1}{\sqrt{Q(\cos \theta')}} \frac{n_s^2}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{dés}}}{T}\right) S^2 \exp\left[-4 i_1 \rho_c \varepsilon^3 \frac{1}{T^3} \frac{1}{(\ln S)^2} h\right]$$

A.9.3.1. Limite de J quand m tend vers 1

Soient z , $S > 1$, ε , ρ_c , $\Delta G_{\text{dés}}$, fixés. Alors T et n_s sont aussi fixés. J peut être considéré comme une fonction de m . Nous nous intéressons à la limite de J quand $m \xrightarrow{<} 1$. Nous reprenons les résultats du § A.8.4.4.1.2 "Limite quand $\theta \rightarrow 0$ " en les adaptant aux notations et au point de vue du modèle 3.

Si $S > \exp\left(\frac{2\varepsilon}{T}\right)$ alors :

$$J \rightarrow +\infty$$

Plus précisément :

$$J = O\left(\frac{1}{1-m}\right)$$

Si $S = \exp\left(\frac{2\varepsilon}{T}\right)$ alors :

$$J \rightarrow J_1 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\rho_c}} \sqrt{2} \frac{n_s^2}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{dés}}}{T}\right) \exp\left(\frac{4\varepsilon}{T}\right)$$

Si $S < \exp\left(\frac{2\varepsilon}{T}\right)$ alors :

$$J \rightarrow J_1 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\rho_c}} \frac{n_s^2}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{dés}}}{T}\right) \exp\left(\frac{3 i_1 \rho_c \varepsilon}{T}\right) S^2 \exp\left[-\frac{4 i_1 \rho_c \varepsilon^3}{T^3 (\ln S)^2} - i_1 \rho_c \ln S\right]$$

Pour T , n_s , ε , ρ_c , $\Delta G_{\text{dés}}$ quelconques, pour S appartenant à $]1, \exp\left(\frac{2\varepsilon}{T}\right)[$, nous notons J_{lim} la fonction :

$$J_{\text{lim}}(S, T, n_s, \varepsilon, \rho_c, \Delta G_{\text{dés}}) = J_1 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\rho_c}} \frac{n_s^2}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{dés}}}{T}\right) \exp\left(\frac{3 i_1 \rho_c \varepsilon}{T}\right) S^2 \exp\left[-\frac{4 i_1 \rho_c \varepsilon^3}{T^3 (\ln S)^2} - i_1 \rho_c \ln S\right]$$

Soient S appartenant à $]1, \exp\left(\frac{2\varepsilon}{T}\right)[$, T , n_s , ε , ρ_c , $\Delta G_{\text{dés}}$, fixés.

$$J(m, S, T, n_s, \varepsilon, \rho_c, \Delta G_{\text{dés}}) \xrightarrow[m \xrightarrow{<} 1]{} J_{\text{lim}}(S, T, n_s, \varepsilon, \rho_c, \Delta G_{\text{dés}})$$

A.9.3.2. Limite de " $(\omega_{inj} - 1)J$ " quand m tend vers 1

Soient $z, S > 1, \varepsilon, \rho_c, \Delta G_{dés}$, fixés. Alors T et n_s sont aussi fixés. J et ω_{inj} peuvent être considérés comme des fonctions de m . Nous étudions la limite de $(\omega_{inj} - 1)J$ quand $m \xrightarrow{<} 1$.

Si $S > \exp\left(\frac{2\varepsilon}{T}\right)$ alors :

$$J = O\left(\frac{1}{1-m}\right)$$

$$\omega_{inj} - 1 = O[(1 - m^2)]$$

Donc :

$$(\omega_{inj} - 1)J = O(1 - m) \rightarrow 0$$

Si $S = \exp\left(\frac{2\varepsilon}{T}\right)$ alors :

$$J \rightarrow J_1 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\rho_c}} \sqrt{2} \frac{n_s^2}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{\Delta G_{dés}}{T}\right) \exp\left(\frac{4\varepsilon}{T}\right)$$

$$\omega_{inj} \rightarrow 1$$

Donc :

$$(\omega_{inj} - 1)J \rightarrow 0$$

Si $S < \exp\left(\frac{2\varepsilon}{T}\right)$ alors :

$$(\omega_{inj} - 1)J \rightarrow 2 \left(\frac{1}{x^3} - 1\right) J_{lim}$$

A.9.3.3. Étude de J_{lim}

La **figure A.9.2** représente schématiquement le taux de nucléation en fonction du rapport de saturation et sa limite lorsque m tend vers 1. Soit $z, \varepsilon, \rho_c, \Delta G_{dés}$ fixés. Alors T et n_s sont aussi fixés. Pour

S appartenant à $]1, \exp\left(\frac{2\varepsilon}{T}\right)[$:

$$J_{lim}(S) = J_1 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\rho_c}} \frac{n_s^2}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{\Delta G_{dés}}{T}\right) \exp\left(\frac{3i_1 \rho_c \varepsilon}{T}\right) S^2 \exp\left[-\frac{4i_1 \rho_c \varepsilon^3}{T^3 (\ln S)^2} - i_1 \rho_c \ln S\right]$$

Cette fonction de S est \mathcal{C}^∞ (c'est-à-dire indéfiniment dérivable) sur $]1, \exp\left(\frac{2\varepsilon}{T}\right)[$.

$$\begin{aligned} \frac{d \ln J_{lim}}{d \ln S} &= 2 + \frac{8i_1 \rho_c \varepsilon^3}{T^3 (\ln S)^3} - i_1 \rho_c \\ &= 2 + i_1 \rho_c \left(\frac{1}{x^3} - 1\right) \end{aligned}$$

$$0 < x < 1$$

$$\Rightarrow \frac{1}{x^3} > 1$$

Donc :

$$\frac{d \ln J_{lim}}{d \ln S} > 2$$

Remarquons que J_{lim} ne croît avec S comme S^2 (effet cinétique dominant) que quand S est très proche de sa limite supérieure : $\exp\left(\frac{2\varepsilon}{T}\right)$, c'est-à-dire quand x est très proche de 1. Par exemple, les effets cinétiques et thermodynamique ne deviennent du même ordre de grandeur que lorsque :

$$2 = i_1 \rho_c \left(\frac{1}{x^3} - 1 \right)$$

C'est-à-dire :

$$x = \left(\frac{i_1 \rho_c}{2 + i_1 \rho_c} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\Leftrightarrow x \approx 1 - \frac{2}{3i_1 \rho_c}$$

Par ailleurs :

$$J_{lim} \xrightarrow[S \rightarrow 1]{} 0$$

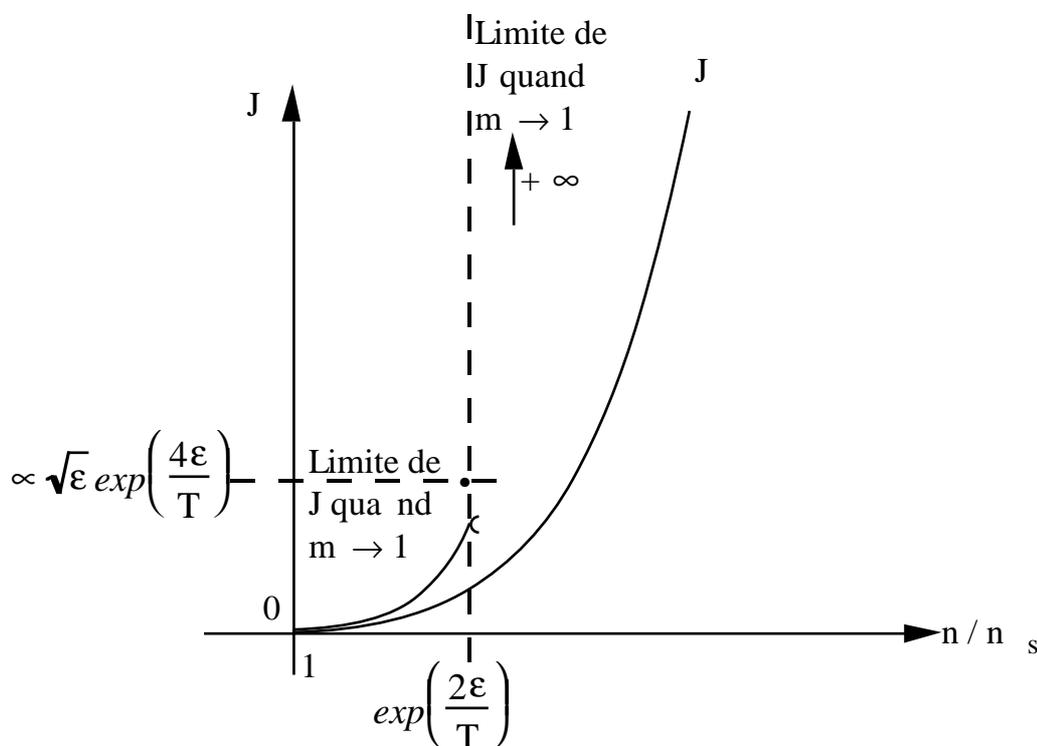


Figure A.9.2 : Schéma du taux de nucléation en fonction du rapport de saturation lorsque l'angle de contact tend vers 0.

Quand $S \xrightarrow[<]{} \exp\left(\frac{2\varepsilon}{T}\right)$:

$$J_{\text{lim}} \rightarrow J_1 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\rho_c}} \frac{n_s^2}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{dés}}}{T}\right) \exp\left(\frac{4\varepsilon}{T}\right)$$

La barrière thermodynamique devient nulle.

Notons que :

$$\lim_{\substack{m \rightarrow 1 \\ <}} J\left[S = \exp\left(\frac{2\varepsilon}{T}\right), m\right] = \sqrt{2} \lim_{\substack{S \rightarrow \exp\left(\frac{2\varepsilon}{T}\right) \\ <}} J_{\text{lim}}(S)$$

A.9.3.4. Étude de " $2\left(\frac{1}{x^3} - 1\right)J_{\text{lim}}$ "

Soit $z, \varepsilon, \rho_c, \Delta G_{\text{dés}}$ fixés. Alors T et n_s sont aussi fixés. Pour S appartenant à $]1, \exp\left(\frac{2\varepsilon}{T}\right)[$:

$$2\left(\frac{1}{x(S)^3} - 1\right)J_{\text{lim}}(S) = 2\left(\frac{8\varepsilon^3}{T^3 (\ln S)^3} - 1\right)J_{\text{lim}}(S)$$

Remplaçons provisoirement la variable S par la variable x . Pour $x \in]0, 1[$, posons :

$$\ell(x) = \ln(1 - x^3) - 3 \ln x - \frac{2\varepsilon}{T}(i_1\rho_c - 2)x - \frac{\varepsilon i_1\rho_c}{Tx^2}$$

$\ell \in \mathcal{C}^\infty(]0, 1[)$

$$2\left(\frac{1}{x^3} - 1\right)J_{\text{lim}} = 2J_1 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\rho_c}} \frac{n_s^2}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{dés}}}{T}\right) \exp\left(\frac{3i_1\rho_c\varepsilon}{T}\right) e^\ell$$

A.9.3.4.1. Sens de variation et limites de " $2\left(\frac{1}{x^3} - 1\right)J_{\text{lim}}$ "

Posons :

$$P(x) = \frac{2\varepsilon}{T}(i_1\rho_c - 2)x^6 - \frac{4\varepsilon}{T}(i_1\rho_c - 1)x^3 - 3x^2 + \frac{2\varepsilon}{T}i_1\rho_c$$

$$\ell'(x) = \frac{P(x)}{x^3(1 - x^3)}$$

Posons :

$$P_1(x) = \frac{2\varepsilon}{T}(i_1\rho_c - 2)x^4 - \frac{2\varepsilon}{T}(i_1\rho_c - 1)x - 1$$

$$P'(x) = 6x P_1(x)$$

$$P'_1(x) = \frac{8\varepsilon}{T}(i_1\rho_c - 2)x^3 - \frac{2\varepsilon}{T}(i_1\rho_c - 1)$$

$i_1\rho_c > 2$

(En fait : $i_1\rho_c \gg 1$)

x	0	$\left[\frac{i_1 \rho_c - 1}{4(i_1 \rho_c - 2)} \right]^{1/3}$	$+\infty$
$P'_1(x)$	-	0	+
$P_1(x)$	-1		$+\infty$

Or :

$$P_1(1) = -\frac{2\varepsilon}{T} - 1 < 0$$

Donc :

$$\forall x \in]0,1[, P_1(x) < 0$$

D'où :

$$\forall x \in]0,1[, P'(x) < 0$$

$$P(0) = \frac{2\varepsilon}{T} i_1 \rho_c > 0$$

$$P(1) = -3$$

Donc :

$$\exists! \beta \in]0,1[, P(\beta) = 0$$

x	0	β	1
$\ell'(x)$		+	-
$\ell(x)$			
	$-\infty$		
	$-\infty$		$-\infty$
$2\left(\frac{1}{x^3} - 1\right) J_{lim}$			
	0		
	0		0

A.9.3.4.2. Maximum de " $2\left(\frac{1}{x^3} - 1\right) J_{lim}$ "

L'étude précédente montre que " $2\left(\frac{1}{x^3} - 1\right) J_{lim}$ " admet un maximum ($\in \mathbb{R}^+$). Ce maximum dépend *a priori* de ε . De même, la valeur de x dans $]0,1[$ pour laquelle ce maximum est atteint dépend *a priori* de ε . Dans le modèle 3, nous ne nous intéressons qu'à des valeurs de ε très petites devant 1 mais, dans le § A.9.3.4.1 "Sens de variation et limites de $2\left(\frac{1}{x^3} - 1\right) J_{lim}$ ", nous avons étudié plus généralement les fonctions ℓ, P et P_1 . Nous avons seulement supposé ε et T strictement positifs et $i_1 \rho_c > 2$. Pour $\varepsilon \in \mathbb{R}^{+*}$, notons $\beta(\varepsilon)$ l'unique 0 appartenant à $]0,1[$ du polynôme P . (β est donc aussi la valeur de x pour laquelle " $2\left(\frac{1}{x^3} - 1\right) J_{lim}$ " est maximum.)

Étude de la fonction $\beta(\varepsilon)$:

$$\forall \varepsilon \in \mathbb{R}^{+*}, \beta(\varepsilon) \in]0,1[$$

$$\forall \varepsilon \in \mathbb{R}^{+*}, \frac{2\varepsilon}{T} (i_1 \rho_c - 2) \beta(\varepsilon)^6 - \frac{4\varepsilon}{T} (i_1 \rho_c - 1) \beta(\varepsilon)^3 - 3 \beta(\varepsilon)^2 + \frac{2\varepsilon}{T} i_1 \rho_c = 0 \quad (A.9.1)$$

A.9. Étude des fonctions intervenant dans le modèle 3

Considérons maintenant P comme un polynôme à deux variables : ε et x .

$$\forall \varepsilon \in \mathbb{R}^{+*}, P(\varepsilon, \beta(\varepsilon)) = 0$$

$$P \in \mathcal{C}^1(\mathbb{R}^2, \mathbb{R})$$

$$\forall (\varepsilon, x) \in \mathbb{R}^{+*} \times]0, 1[, (\partial_x P)(\varepsilon, x) < 0$$

(cf. § A.9.3.4.1 "Sens de variation et limites de $2\left(\frac{1}{x^3} - 1\right)$ lim"). Donc, d'après le théorème des

fonctions implicites :

$$\boxed{\beta \in \mathcal{C}^1(\mathbb{R}^{+*}, \mathbb{R})}$$

Et :

$$\forall \varepsilon \in \mathbb{R}^{+*}, \beta'(\varepsilon) = - \frac{(\partial_\varepsilon P)(\varepsilon, \beta(\varepsilon))}{(\partial_x P)(\varepsilon, \beta(\varepsilon))}$$

$$(\partial_\varepsilon P)(\varepsilon, x) = \frac{2}{T} [(i_1 \rho_c - 2) x^6 - 2(i_1 \rho_c - 1) x^3 + i_1 \rho_c]$$

En utilisant l'équation (A.9.1) :

$$(\partial_\varepsilon P)(\varepsilon, \beta(\varepsilon)) = \frac{3}{\varepsilon} \beta(\varepsilon)^2 > 0$$

$$(\partial_x P)(\varepsilon, \beta(\varepsilon)) < 0$$

Donc :

$$\boxed{\forall \varepsilon \in \mathbb{R}^{+*}, \beta'(\varepsilon) > 0}$$

$$(\partial_x P)(\varepsilon, \beta(\varepsilon)) = 6\beta(\varepsilon) \left[\frac{2\varepsilon}{T} (i_1 \rho_c - 2) \beta(\varepsilon)^4 - \frac{2\varepsilon}{T} (i_1 \rho_c - 1) \beta(\varepsilon) - 1 \right]$$

$$\beta'(\varepsilon) = - \frac{\beta(\varepsilon)}{2\varepsilon \left[\frac{2\varepsilon}{T} (i_1 \rho_c - 2) \beta(\varepsilon)^4 - \frac{2\varepsilon}{T} (i_1 \rho_c - 1) \beta(\varepsilon) - 1 \right]} \quad (\text{A.9.2})$$

β est une fonction croissante et continue sur \mathbb{R}^{+*} , minorée par 0, donc elle admet une limite appartenant à \mathbb{R}^+ quand ε tend vers 0 dans \mathbb{R}^{+*} . Posons :

$$\beta(0) = \lim_{\varepsilon \xrightarrow{>} 0} \beta(\varepsilon)$$

β est continu sur \mathbb{R}^+ , P est continu sur \mathbb{R}^2 , donc l'application :

$$\varepsilon \mapsto P(\varepsilon, \beta(\varepsilon))$$

est continue sur \mathbb{R}^+ . D'où :

$$\begin{aligned} \exists \lim_{\varepsilon \xrightarrow{>} 0} P(\varepsilon, \beta(\varepsilon)) &= P(0, \beta(0)) \\ &= -3\beta(0)^2 \end{aligned}$$

Or :

$$\forall \varepsilon \in \mathbb{R}^{+*}, P(\varepsilon, \beta(\varepsilon)) = 0$$

Donc nous avons aussi :

$$\exists \lim_{\varepsilon \xrightarrow{>} 0} P(\varepsilon, \beta(\varepsilon)) = 0$$

D'où :

$$\beta(0) = 0$$

C'est-à-dire :

$$\boxed{\exists \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \beta(\varepsilon) = 0}$$

D'après l'équation (A.9.1) :

$$\forall \varepsilon \in \mathbb{R}^{+*}, \frac{2}{T} (i_1 \rho_c - 2) \beta(\varepsilon)^6 - \frac{4}{T} (i_1 \rho_c - 1) \beta(\varepsilon)^3 + \frac{2}{T} i_1 \rho_c = 3 \frac{\beta(\varepsilon)^2}{\varepsilon}$$

Donc :

$$\exists \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left[3 \frac{\beta(\varepsilon)^2}{\varepsilon} \right] = \frac{2}{T} i_1 \rho_c$$

$$\beta(\varepsilon)^2 \underset{\varepsilon \rightarrow 0^+}{\sim} \frac{2}{3T} i_1 \rho_c \varepsilon$$

$$\boxed{\beta(\varepsilon) \underset{\varepsilon \rightarrow 0^+}{\sim} \sqrt{\frac{2}{3T} i_1 \rho_c \varepsilon}} \quad (\text{A.9.3})$$

D'après l'équation (A.9.2) :

$$\beta'(\varepsilon) \underset{\varepsilon \rightarrow 0^+}{\sim} \sqrt{\frac{i_1 \rho_c}{6T\varepsilon}}$$

$$\Rightarrow \beta'(\varepsilon) \xrightarrow[\varepsilon \rightarrow 0^+]{\quad} +\infty$$

$$\max_{\varepsilon \xrightarrow{>} 0} \ell \longrightarrow +\infty$$

$$\max_{\varepsilon \xrightarrow{>} 0} \ell + 3 \ln \beta(\varepsilon) + \frac{\varepsilon i_1 \rho_c}{T \beta(\varepsilon)^2} \longrightarrow 0$$

Donc :

$$\exp(\max_{\varepsilon \xrightarrow{>} 0} \ell) \sim \frac{1}{\beta^3} \exp\left(-\frac{\varepsilon i_1 \rho_c}{T \beta(\varepsilon)^2}\right)$$

$$\Rightarrow \exp(\max_{\varepsilon \xrightarrow{>} 0} \ell) \sim \left(\frac{3T}{2i_1 \rho_c \varepsilon}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3}{2}\right)$$

Considérons enfin le maximum de " $2\left(\frac{1}{x^3} - 1\right)J_{\text{lim}}$ " (sur toutes les valeurs de x dans l'intervalle]0, 1[).

$$\begin{aligned} \max_{\varepsilon \xrightarrow{>} 0} \left[2\left(\frac{1}{x^3} - 1\right)J_{\text{lim}}\right] &= 2J_1 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\rho_c}} \frac{n_s^2}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{dés}}}{T}\right) \exp\left(\frac{3i_1 \rho_c \varepsilon}{T}\right) \exp(\max_{\varepsilon \xrightarrow{>} 0} \ell) \\ &\sim 2J_1 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\rho_c}} \frac{n_s^2}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{dés}}}{T}\right) \left(\frac{3T}{2i_1 \rho_c \varepsilon}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3}{2}\right) \\ &\sim \left[\frac{1}{\sqrt{2}} J_1 \frac{1}{\rho_c^2} n_s^2 T \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{dés}}}{T}\right) \left(\frac{3}{\varepsilon i_1}\right)^{3/2}\right] \frac{1}{\varepsilon} \end{aligned}$$

Donc :

$$\max_{x \in]0,1[} \left[2\left(\frac{1}{x^3} - 1\right)J_{\text{lim}}\right] \xrightarrow{\varepsilon \xrightarrow{>} 0} +\infty$$

Ou encore :

$$S \in \left]1, \exp\left(\frac{2\varepsilon}{T}\right)\right[\left[2\left(\frac{1}{x^3} - 1\right)J_{\text{lim}}\right] \xrightarrow{\varepsilon \xrightarrow{>} 0} +\infty$$