# Etude de la photochimie de Vénus à l'aide d'un modèle de circulation générale

Aurélien Stolzenbach

▶ **To cite this version:**

Aurélien Stolzenbach. Etude de la photochimie de Vénus à l'aide d'un modèle de circulation générale. Instrumentation et méthodes pour l'astrophysique [astro-ph.IM]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066413 . tel-01415771v3

**HAL Id: tel-01415771**

**https://theses.hal.science/tel-01415771v3**

Submitted on 21 Mar 2017

**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.

**UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE - PARIS**

**ÉCOLE DOCTORALE 129**

**SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE L'ENVIRONNEMENT**

# T H È S E

pour obtenir le titre de

**Docteur en Sciences**

de l'Université Pierre et Marie Curie - PARIS

**Mention : Sciences Planétaires**

Présentée et soutenue par

Aurélien Stolzenbach

# Étude de la photochimie de Vénus à l'aide d'un modèle de circulation générale.

Thèse dirigée par Franck Lefèvre

préparée au LATMOS

**Jury :**

| | | | |
|---|---|---|---|
| *Rapporteurs :* | Nathalie Huret | - | LPC2E |
| | Thomas Widemann | - | LESIA |
| *Examinateurs :* | Sébastien Payan | - | LATMOS |
| | Sébastien Lebonnois | - | LMD |
| | Thérèse Encrenaz | - | LESIA |
| | Emmanuel Lellouch | - | LESIA |
| *Directeur :* | Franck Lefèvre | - | LATMOS |

# Sommaire

**Sommaire** 4

**Table des figures** 9

**Liste des tableaux** 10

**I Introduction** 12

**1 Présentation générale de Vénus** 14

1.1 Historique des Observations . . . 15

1.1.1 Observations anciennes. . . . 15

1.1.2 Les observations contemporaines. . . . 18

1.2 Caractéristiques générales de Vénus . . . 22

1.2.1 Vue globale de Vénus . . . 22

1.2.2 Dynamique générale . . . 24

1.2.3 les nuages de Vénus . . . 25

1.2.4 Chimie de l'atmosphère vénusienne et abondances des espèces chimiques observées 28

**II Un nouveau modèle en trois dimensions de la photochimie de Vénus** 34

**2 Modélisation de la dynamique Vénusienne** 37

2.1 Description générale du GCM de Vénus . . . 38

2.2 Transfert de rayonnement et super-rotation de l'atmosphère. . . . 39

**3 Modélisation de la photochimie vénusienne : Historique et Objectifs** 42

3.1 Les modèles chimiques précurseurs. Les espèces chlorées, $ClO_x$, les radicaux hydrogénés $HO_x$ et le problème de la stabilité du $CO_2$. . . . 43

3.1.1 Le modèle chimique 1D de Prinn (1971) . . . 44

3.1.2 Le modèle chimique 1D de McElroy et al. (1973) . . . 46

3.2 Les modèles chimiques récents. L'importance du nuage global vénusien, les cycles du soufre. . . . 48

3.2.1 Le modèle de chimie 1D de Winick and Stewart (1980) . . . 49

3.2.2 Le modèle de chimie 1D de Yung and DeMore (1982) . . . 52
3.2.3 Le modèle de chimie 1D de Krasnopolsky (2012) . . . 55
3.2.4 L'héritage des modèles récents et les questions ouvertes de la photochimie vénusienne . . . 56
3.3 Objectifs du travail de thèse . . . 57

**4 Modélisation de la photochimie de Vénus 59**
4.1 Principes de cinétique chimique atmosphérique . . . 60
4.1.1 Vitesse de réaction selon la loi de Van't Hoff . . . 60
4.1.2 Les différents types de réactions en chimie atmosphérique . . . 61
4.1.3 Constante de vitesse d'une réaction chimique élémentaire selon la loi d'Arrhénius 62
4.1.4 Traitement des réactions non élémentaires, type trimoléculaires . . . 62
4.2 Processus photochimiques inclus dans notre modèle . . . 64
4.3 Calcul des fréquences de photodissociation . . . 69
4.4 Solveur chimique . . . 72

**5 Modélisation tridimensionnelle des nuages de vénus 78**
5.1 Un nouveau modèle microphysique des nuages de Vénus . . . 79
5.1.1 Le choix de la modélisation simplifiée des nuages de Vénus . . . 79
5.1.2 Description du nuage à l'aide d'une distribution log-normale selon le rayon des gouttelettes . . . 80
5.1.3 Condensation des espèces $H_2O_{(g)}$ et $H_2SO_{4(g)}$ . . . 84
5.2 Sédimentation des espèces condensées $H_2O_{(l)}$ et $H_2SO_{4(l)}$ . . . 94
5.2.1 Calcul de la vitesse de Stokes $v_{st}$ . . . 94
5.2.2 Calcul du flux massique dû à la sédimentation des aérosols . . . 98

**6 Mise en œuvre du modèle couplé dynamique-chimie-microphysique 103**
6.1 Couplage au GCM . . . 104
6.2 Utilisation du GCM complet . . . 107
6.2.1 Lancement des simulations . . . 107
6.2.2 Initialisation d'une simulation . . . 109

**III Présentation des résultats du nouveau modèle en trois dimensions de la photochimie de Vénus 112**

**7 Simulations 3D des nuages de Vénus : Résultats 115**
7.1 Initialisation des paramètres des nuages et la controverse du mode 3. . . . 116
7.2 Composition des gouttelettes . . . 118
7.2.1 L'acidité à 50 km, le *lower cloud* . . . 118
7.2.2 L'acidité à 70 km, le sommet des nuages. . . . 120
7.2.3 Profil général de la fraction massique en acide sulfurique $w_{H_2SO_4}$. . . . 121

7.3 Densité des gouttelettes et masse condensée dans les nuages . . . 124
7.3.1 La sensibilité à l'initialisation en $SO_2$ . . . 125
7.3.2 La sensibilité à l'initialisation du *mode 3* . . . 127
7.3.3 Moyenne zonale et cartographie de la densité des gouttelettes . . . 128
7.3.4 La masse condensée dans les nuages . . . 130
7.3.5 Les phases liquides $H_2O_{(l)}$ et $H_2SO_{4(l)}$ . . . 132
7.4 Conclusion sur la modélisation des nuages de Vénus et perspectives . . . 133

**8 Simulations de la photochimie de Vénus : Résultats 135**
8.1 Le monoxyde de carbone CO. L'exemple des espèces à longue durée de vie. . . . 137
8.1.1 Rappels de la chimie du CO . . . 137
8.1.2 Durée de vie photochimique de CO . . . 141
8.1.3 Résultats . . . 142
8.1.4 Comparaison avec les observations . . . 147
8.1.5 Conclusions sur la représentation du CO par notre modèle . . . 155
8.2 Les espèces oxygénées $O_2$, O et $O_3$. . . . 156
8.2.1 Rappels de la chimie des espèces oxygénées Ox . . . 156
8.2.2 Durée de vie photochimique de l'oxygène moléculaire $O_2$ . . . 159
8.2.3 Résultats . . . 161
8.3 Les espèces chlorées. . . . 172
8.3.1 La chimie de HCl . . . 172
8.3.2 Temps de vie photochimique de HCl . . . 174
8.3.3 Résultats . . . 176
8.3.4 HCl : Comparaison avec les mesures . . . 177
8.3.5 Les produits de dégradation de HCl : . . . 180
8.4 La vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$. . . . 184
8.4.1 Rappels de la chimie de la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$ . . . 184
8.4.2 Durée de vie photochimique de $H_2O_{(g)}$ . . . 186
8.4.3 Résultats . . . 188
8.4.4 Conclusions sur la représentation de la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$ par notre modèle . . . 195
8.5 Étude des espèces soufrées . . . 195
8.5.1 le dioxyde de soufre $SO_2$ . . . 196
8.5.2 Le monoxyde de soufre SO . . . 218
8.5.3 L'acide sulfurique $H_2SO_4$ . . . 221
8.5.4 Le sulfure de carbonyle OCS . . . 222
8.5.5 Conclusions sur la représentation des espèces soufrées de notre modèle . . . 225

**IV Conclusions** **227**

**V Annexes** **231**

**A Méthode de résolution d'équation de Ridders** **233**

**B Définition de $R_{p\star}$ selon le nombre de Knudsen** **235**

**References** **238**

# Table des figures

1.1 Vénus dans le ciel nocturne . . . 15
1.2 Les phases de Vénus observées par Galileo Galilei . . . 16
1.3 Observations de l'atmosphère de Vénus par Lomonosov (1761) . . . 17
1.4 Photo de l'hémisphère sud de Vénus prise par l'instrument VMC à bord de *Venus Express*. 20
1.5 Photo panoramique prise par la sonde *Venera 13* à la surface de Vénus, mars 1982 . . 21
1.6 Mosaïque de la surface de vénus par les données radar de la sonde *Magellan*. . . . . 21
1.7 Profil de température sur Vénus et la Terre. . . . 25
1.8 Variation en latitude du sommet des nuages. . . . 26
1.9 distribution multimodale et structure verticale des nuages vénusiens mesurée par les mesures LCPS . . . 26
1.10 Schématisation de la couche nuageuse sur Vénus . . . 27
1.11 Variation en latitude du rapport de mélange de CO . . . 30
1.12 Observations de HCl (Sandor and Clancy, 2012) . . . 31
1.13 Rapport de mélange de $H_2O$ observé au-dessus des nuages par Fedorova et al. (2008) . 32
1.14 Profils de $SO_2$ (Belyaev et al., 2012) . . . 33
1.15 Variations dans le temps du rapport de mélange de $SO_2$ à 70 km (Marcq et al., 2013) . 33

2.1 Moyenne zonale du vent zonal et de la fonction de courant de 10 à 95 km . . . 40
2.2 Moyenne zonale de la température . . . 40
2.3 Comparaison de la température du GCM avec les profils VIRA. . . . 41

3.1 Comparaison des cycles de recyclage de $CO_2$ basés sur $HO_x$ et $ClO_x$ dans l'article Prinn (1971) . . . 46
3.2 Comparaison des taux de production des cycles de recyclage de $CO_2$ basé sur les radicaux $CO_2$ dans McElroy et al. (1973) . . . 48
3.3 Comparaison des taux de production des cycles de formation de $H_2SO_4$ dans Winick and Stewart (1980) . . . 50
3.4 Résultats du modèle 1D de Winick and Stewart (1980) . . . 51
3.5 Résultats du modèle 1D de Yung and DeMore (1982) . . . 53
3.6 Résultats du modèle 1D de Krasnopolsky (2012) . . . 56

4.1 Fréquences de photodissociation pour un angle solaire zénithal $\varsigma = 45°$. . . . 71

5.1 Exemple de la paramétrisation de la distribution multi-modale log-normale pour le nuage inférieur ($\approx 50$ km d'altitude). . . . . 83
5.2 Exemple de la paramétrisation de la distribution multi-modale log-normale pour le nuage supérieur ($\approx 60$ km $-$ 70 km d'altitude). . . . . 84
5.3 Schématisation de la double itération imbriquée de la méthode de Ridders . . . . . 86
5.4 Pression de vapeur saturante de la solution d'acide calculé . . . . . 92
5.5 Profil vertical de $\eta_{CO_2}$ . . . . . 95
5.6 Profils verticaux des vitesses de sédimentation . . . . . 96
5.7 Profils verticaux des temps caractéristiques de sédimentation . . . . . 97
5.8 Profils verticaux des temps caractéristiques de sédimentation par James et al. (1997) . 98

6.1 Représentation du fonctionnement des modèles des nuages et de la chimie de Vénus . . 104
6.2 Schématisation de l'implémentation des modèles des nuages, de chimie et de la sédimentation . . . . . 106
6.3 Schématisation de l'initialisation des traceurs dans ***phytrac_chimie*** . . . . . 107
6.4 Grille du GCM . . . . . 108

7.1 Carte de la fraction d'acide sulfurique $w_{H_2SO_4}$ dans les goutelettes à 50 km. . . . . 118
7.2 Variation de l'acidité à la base des nuages, $\sim 50$ km, dans l'hémisphère sud (Barstow et al., 2012). . . . . 119
7.3 Acidité du *lower cloud* en 2010 Arney et al. (2014). . . . . 120
7.4 Carte de la fraction d'acide sulfurique $w_{H_2SO_4}$ dans les gouttelettes à 68 km, le sommet des nuages. . . . . 120
7.5 Acidité au sommet des nuages selon la latitude (Cottini et al., 2012). . . . . 121
7.6 Profils verticaux moyens de la partition en acide sulfurique des gouttelettes calculée par notre modèle. . . . . 123
7.7 Comparaison de la fraction massique d'acide sulfurique $w_{H_2SO_4}$ et de la température à 58 km . . . . . 124
7.8 Profils verticaux de la moyenne gloable de la densité de gouttelettes selon différentes initialisations de $SO_2$ . . . . . 125
7.9 Profil vertical du taux de production de $H_2SO_4$. . . . . 126
7.10 Profils verticaux moyennés de la densité de gouttelettes selon différentes initialisations du *mode 3* . . . . . 128
7.11 Moyennes zonales des densités de gouttelettes calculées par notre modèle. . . . . 129
7.12 Cartes explicatives de la densité de gouttelettes à 58 km. . . . . 130
7.13 Profils verticaux moyennés de la masse condensée dans les gouttelettes du *mode 3* . . 131
7.14 Profils verticaux des phases liquides et gazeuses de $H_2O$ et $H_2SO_4$. . . . . 133

8.1 Profils verticaux des termes de production et de perte de CO calculés par notre modèle. 139
8.2 Profils verticaux des termes de production et de perte de CO avec une atmosphère profonde initialisée plus riche en $SO_2$. . . . . 141

8.3 Durée de vie photochimique de CO. . . . . 142
8.4 Variations temporelles de CO simulé par notre modèle à 60°S et à l'équateur. . . . . 144
8.5 Moyenne zonale de CO . . . . . 145
8.6 Cartes de CO et des champs de vents de 40 à 96 km . . . . . 146
8.7 Rapport de mélange de CO observé à ∼ 36 km. . . . . 147
8.8 Carte à 36 km du rapport de mélange de CO . . . . . 148
8.9 Carte en projection cylindrique, centrée sur minuit, du rapport de mélange de CO à ∼ 35 km mesuré par Cotton et al. (2012). . . . . 148
8.10 Carte à 44 km du rapport de mélange de CO . . . . . 149
8.11 Cartes en projection orthographique du rapport de mélange de CO à 70 km. . . . . 150
8.12 Variation en latitude du rapport de mélange de CO à 70 km mesuré par Krasnopolsky (2010a). . . . . 151
8.13 Cartes en projection cylindrique du rapport de mélange de CO à ∼ 95 km. . . . . 152
8.14 Cartes en projection orthographique du côté nuit de CO . . . . . 153
8.15 Profils verticaux de CO observé au-dessus des nuages . . . . . 154
8.16 Profils du rapport de mélange moyen global de CO . . . . . 155
8.17 Profils verticaux des termes de production et de perte de $O_2$ avec une atmosphère profonde initialisée à 10 ppmv en $SO_2$. . . . . 159
8.18 Profils verticaux des termes de production et de perte de $O_2$ avec une atmosphère profonde initialisée à 15 ppmv en $SO_2$. . . . . 159
8.19 Durée de vie de $O_2$ calculée par notre modèle avec $SO_2$ initialisé à 10 ppmv dans l'atmosphère profonde. . . . . 160
8.20 Durées de vie de $O_2$ calculée par notre modèle avec $SO_2$ initialisé à 15 ppmv dans l'atmosphère profonde. . . . . 161
8.21 Variation temporelle de $O_2$ . . . . . 162
8.22 Moyennes zonales de l'oxygène moléculaire $O_2$ selon différentes initialisations de l'atmosphère profonde en $SO_2$ . . . . . 163
8.23 Cartes de $O_2$ de 60 à 90 km selon deux initialisations en $SO_2$ différentes. . . . . 164
8.24 Profil du rapport de mélange global de l'oxygène moléculaire $O_2$ . . . . . 165
8.25 Moyennes zonales de l'oxygène moléculaire O selon différentes initialisations de l'atmosphère profonde en $SO_2$ . . . . . 166
8.26 Cartes de O de 80 à 90 km selon deux initialisations en $SO_2$ différentes. . . . . 167
8.27 Moyennes zonales de l'oxygène moléculaire $O_3$ selon différentes initialisations de l'atmosphère profonde en $SO_2$ . . . . . 168
8.28 Cartes de $O_3$ de 60 à 96 km selon deux initialisations en $SO_2$ différentes. . . . . 169
8.29 Profil de la moyenne globale de la densité des espèces oxygénées Ox. . . . . 171
8.30 Profil de la moyenne globale de la densité des espèces oxygénées Ox pour une simulation avec $SO_2$ initialisé à 15 ppmv. . . . . 171
8.31 Profils verticaux des termes de production et de perte de HCl avec une atmosphère profonde initialisée à 10 ppmv en $SO_2$. . . . . 173

8.32 Profils verticaux des fréquences de photodissociation ($s^{-1}$) de HCl selon deux simulations avec une initialisation différente en $SO_2$ de l'atmosphère profonde. . . . . 173
8.33 Profils verticaux des termes de production et de perte de HCl avec une atmosphère profonde initialisée à 15 ppmv en $SO_2$. . . . . 174
8.34 Profils verticaux des temps de vie associés aux termes de perte de HCl calculés par notre modèle avec une atmosphère profonde initialisée à 10 ppmv en $SO_2$. . . . . 175
8.35 Profils verticaux des temps de vie associés aux termes de perte de HCl calculés par notre modèle avec une atmosphère profonde initialisée à 15 ppmv en $SO_2$. . . . . 175
8.36 Moyennes zonales de HCl selon différentes initialisations de l'atmosphère profonde en $SO_2$. . . . . 176
8.37 Cartes de HCl de 70 à 90 km selon deux initialisations en $SO_2$ différentes. . . . . 177
8.38 Synthèse des mesures de HCl dans l'atmosphère de Vénus (Mahieux et al., 2015b) . . 179
8.39 Profil vertical du rapport de mélange global de HCl calculé par notre modèle . . . . . 179
8.40 Moyennes zonales de ClO selon différentes initialisations de l'atmosphère profonde en $SO_2$. . . . . 181
8.41 Moyennes zonales de ClCO selon différentes initialisations de l'atmosphère profonde en $SO_2$. . . . . 182
8.42 Moyennes zonales de $ClCO_3$ selon différentes initialisations de l'atmosphère profonde en $SO_2$. . . . . 183
8.43 Moyennes zonales de $ClSO_2$ selon différentes initialisations de l'atmosphère profonde en $SO_2$. . . . . 184
8.44 Profils verticaux moyennés de la production/consommation de la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$. 185
8.45 Profils verticaux des temps de vie associés aux termes de perte de $H_2O$. . . . . 187
8.46 Variation temporelle de $H_2O_{(g)}$ . . . . . 188
8.47 Moyennes zonales du rapport de mélange de la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$ et de l'eau condensée $H_2O_{(l)}$. . . . . 189
8.48 Cartes de la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$ de 50 à 96 km. . . . . 191
8.49 Rapport de mélange de $H_2O_{(g)}$ à 35 km observé par VIRTIS-H (Marcq et al., 2008). . 192
8.50 Carte de la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$ calculée par notre modèle à 36 km. . . . . 192
8.51 Profils verticaux moyennés du rapport de mélange de la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$ selon différentes initialisations en $SO_2$. . . . . 193
8.52 Comparaison avec le modèle de Krasnopolsky (2012) du profil vertical de la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$ selon différentes initialisations en $SO_2$. . . . . 194
8.53 Variation en latitude du rapport de mélange de $H_2O_{(g)}$ observé par Fedorova et al. (2008). 195
8.54 Profils verticaux moyennés de la production/consommation de $SO_2$, initialisé à 10 ppmv dans l'atmosphère profonde. . . . . 197
8.55 Profils verticaux des temps de vie associés aux termes de perte de $SO_2$ calculés par notre modèle avec une atmosphère profonde initialisée à 10 ppmv en $SO_2$. . . . . 198
8.56 Simulation de $SO_2$ et $H_2O$ à partir des valeurs observées de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde . . . . . 201

8.57 Profils verticaux de la moyenne globale des rapports de mélange de la vapeur d'eau $H_2O$ et de $SO_2$. . . . . 203
8.58 Profils verticaux de la moyenne globale de $SO_2$ en fonction de l'initialisation en $SO_2$. . 204
8.59 Moyenne zonale de $SO_2$. . . . . 206
8.60 Cartes de $SO_2$ de 50 à 70 km. . . . . 207
8.61 Observations du profil vertical de $SO_2$. . . . . 208
8.62 Profils verticaux du rapport de mélange de $SO_2$. . . . . 209
8.63 Profils verticaux du rapport de mélange de $SO_2$ issus du modèle 1D de Krasnopolsky (2012). . . . . 209
8.64 Série temporelle de $SO_2$. . . . . 211
8.65 Carte altitude-latitude de la vitesse verticale. . . . . 213
8.66 Variation sur le court terme de l'abondance en $SO_2$ au-dessus du sommet nuageux. . . 214
8.67 Cartes des moyennes zonales du rapport de mélange de $SO_2$ lors d'un épisode d'instabilité équatoriale . . . . . 215
8.68 Cartes à 68 km du rapport de mélange de $SO_2$ et SO lors d'un épisode d'instabilité équatoriale . . . . . 217
8.69 Cartes de SO de 50 à 80 km. . . . . 218
8.70 Profils verticaux du rapport mélange de SO. . . . . 219
8.71 Profils verticaux du rapport $SO_2$/SO calculés par notre modèle. . . . . 220
8.72 Profils verticaux du rapport $SO_2$/SO mesuré avec SPICAV par Belyaev et al. (2012). . 220
8.73 Moyennes zonales de la vapeur d'acide sulfurique $H_2SO_{4(g)}$ et de sa partie condensée $H_2SO_{4(l)}$. . . . . 221
8.74 Moyennes zonales de OCS. . . . . 223
8.75 Variation en latitude de l'abondance de OCS . . . . . 224
8.76 Cartes à 32 km du rapport de mélange de OCS . . . . . 225

A.1 Schématisation de la méthode *"false position"*. . . . . 234

B.1 Détermination de $R_{p\star}$ pour une distribution à Knudsen caractéristique de $0,115$. . . . 236
B.2 Détermination de $R_{p\star}$ pour une distribution à Knudsen caractéristique de $1,15$. . . . . 236
B.3 Détermination de $R_{p\star}$ pour une distribution à Knudsen caractéristique de $11,54$. . . . 237
B.4 Détermination de $R_{p\star}$ pour une distribution à Knudsen caractéristique de $115,4$. . . . 237

# Liste des tableaux

1.1 Missions spatiales ayant étudiées Vénus . . . . . 18
1.2 Caractéristiques générales de Vénus . . . . . 23
1.3 Les espèces traces de l'atmosphère de Vénus . . . . . 29

4.1 Tableau des espèces chimiques du modèle . . . . . 65
4.2 Table des réactions chimiques du modèle . . . . . 65
4.3 Photodissociations incluse dans le modèle . . . . . 70

5.1 Valeur de $w_{H_2SO_4}$, influence de $R_p$ et $p_{H_2O_{(g)}}$ . . . . . 86
5.2 Calcul de la tension superficielle $\theta_S$ . . . . . 88
5.3 Calcul de $\rho_p$, la masse volumique du mélange $(H_2O, H_2SO_4)$. . . . . 88
5.4 Calcul de $p_{sat\,H_2O}$ . . . . . 89
5.5 Cœfficients pour le calcul de $\eta$ (Johnston and Grilly, 1942) . . . . . 95

6.1 Initialisation des paramètres du nuage . . . . . 110
6.2 Initialisation des espèces chimiques pour la simulation de référence. . . . . 111

7.1 Paramètres du nuage avec un *mode 3* modifié selon Cimino (1982) . . . . . 117

# Remerciements

Il semble que ce soit une tradition que le doctorant décrive brièvement son expérience du doctorat, avant de passer concrètement aux remerciements, en insistant sur la difficulté de la recherche scientifique pendant ledit doctorat. Cependant, après quelques essais, soit j'ai trop à dire ou alors cela devient aussi confus qu'irritant. Je passe donc directement aux remerciements. C'est une thèse, après tout si j'avais eu envie de m'épandre j'aurais tenu un journal/blog/quelque chose.

Je souhaite en premier remercier mon directeur de thèse, monsieur Franck Lefèvre, qui n'a pas fui après la énième révision des nombreux chapitres de cette thèse. Je le remercie car il n'est pas dit que j'eusse terminé docteur ès sciences sans sa persistance à vouloir délivrer une thèse qui se veut de qualité. Je le remercie aussi tout simplement pour m'avoir laissé l'opportunité de faire cette thèse et m'avoir accompagné durant.

Je remercie mes relecteurs, Nathalie Huret et Thomas Widemann, pour leur patience face au feuilleton qu'à été la production de mon manuscrit de thèse et surtout pour leurs remarques et questions.

Je remercie les membres de mon jury de soutenance de thèse, Sébastien Lebonnois, Thérèse Encrenaz, Emmanuel Lellouch et Sébastien Payan, pour avoir supporter le flou de l'écran, la rapidité de mon élocution et, encore une fois, surtout pour les remarques et questions.

En ce qui concerne mon travail de thésard, je souhaite remercier en plus de mon directeur de thèse, Sébastien Lebonnois qui m'a épaulé dans la gestion et compréhension du GCM vénusien du LMD, Anni Määttänen pour m'avoir fourni le code initial des nuages de Vénus et ses mises à jours, et enfin Slimane Bekki pour les quelques discussions dans le couloir qui m'ont bien aidé.

J'ai une pensée particulière pour Alice le Gall qui, non seulement m'a supportée en tant qu'étudiant de M2 et en tant que stagiaire, a trouvé le moyen de me faire profiter d'heureux conseils pour ma soutenance, malgré mon mauvais caractère.

Un petit message aux collègues doctorants trop nombreux à énumérer, ce que je ne ferai donc pas afin d'éviter de froisser des égos et non pas parce-que je vais forcément oublier quelqu'un.

Enfin, mes remerciements vont avant tout et tout le monde à mes parents, pour les personnes qu'ils sont.

# Première partie

# Introduction

# Table des matières


**1 Présentation générale de Vénus** **14**

1.1 Historique des Observations . . . . . 15

1.1.1 Observations anciennes. . . . . 15

1.1.2 Les observations contemporaines. . . . . 18

1.2 Caractéristiques générales de Vénus . . . . . 22

1.2.1 Vue globale de Vénus . . . . . 22

1.2.2 Dynamique générale . . . . . 24

1.2.3 les nuages de Vénus . . . . . 25

1.2.4 Chimie de l'atmosphère vénusienne et abondances des espèces chimiques observées 28

# Chapitre 1

# Présentation générale de Vénus

## Sommaire

**1.1 Historique des Observations . . . . . 15**
1.1.1 Observations anciennes. . . . . 15
1.1.2 Les observations contemporaines. . . . . 18
**1.2 Caractéristiques générales de Vénus . . . . . 22**
1.2.1 Vue globale de Vénus . . . . . 22
1.2.2 Dynamique générale . . . . . 24
1.2.3 les nuages de Vénus . . . . . 25
1.2.4 Chimie de l'atmosphère vénusienne et abondances des espèces chimiques observées . . . . . 28

## 1.1 Historique des Observations

Ce que nous identifions désormais comme la seconde planète de notre système solaire, que nous appelons Vénus, est connue depuis bien longtemps. On peut facilement l'observer dans le ciel nocturne à l'œil nu. Vénus est le troisième astre le plus brillant [a] de notre ciel, après le Soleil, la Lune et avant Jupiter. C'est un astre que l'on ne peut pas manquer comme le montre cette photographie :

FIGURE 1.1 – Photographie de Vénus dans le ciel nocturne. Le croissant de Lune est clairement identifiable. Le second objet le plus brillant est Vénus et est aussi le plus proche de la Lune sur la photographie. On distingue tout à droite Jupiter et l'étoile Regulus en haut de l'image. Photographie prise par César Cantù, juillet 2015.

### 1.1.1 Observations anciennes.

Les premières références écrites de Vénus nous viennent des tablettes d'Ammi-ṣaduqa, souverain de Babylone de $-1646$ à $-1626$ avant JC, et sont la chronique des emplacements de Vénus dans le ciel.

Par la suite, les Égyptiens identifièrent deux objets célestes qu'ils nommèrent *Tioumoutiri*, ou « Étoile du matin », et *Ouaiti* « pour Étoile du soir ». Ces deux objets sont en réalité le même, Vénus. Cette distinction provient de la position de Vénus par rapport à la Terre. Étant plus proche du Soleil que la Terre, Vénus n'est jamais très éloignée du Soleil dans le ciel. Selon la position de Vénus sur son orbite, elle « suit » ou « devance » la course du Soleil. Si elle le suit, Vénus sera observable peu après le coucher de Soleil. Selon qu'elle le devance, Vénus s'élèvera à l'horizon avant le lever de Soleil. Les Égyptiens l'appelèrent donc suivant ces deux phénomènes. La tradition a perduré chez les Grecs de l'antiquité et c'est Pythagore qui mit fin à cette méprise.

a. La magnitude apparente de Vénus peut atteindre $-4,6$. Le Soleil a une magnitude apparente de $-26,7$, la pleine Lune de $-12,6$ et Jupiter $-2,7$.

Vénus brille sur la Terre entière et chaque culture sous le ciel lui a donné un nom. Que ce soit la Chine, *Jin-Xing* « la planète d'or », l'Inde, *Shukra Graha* la planète du saint Shukra qui évoque la clarté dans l'astrologie védique. Ou encore les Mayas qui l'utilisaient dans leur calendrier religieux.

L'observation des satellites galiléens se poursuit jusqu'en 1611 avant d'avoir les résultats finaux sur les périodes de ces satellites. Fin 1610, Galilei fait une autre découverte qui vient enterrer pour de bon le géocentrisme antique, les phases de Vénus (figure 1.2). Les phases de Vénus sont l'observation de la partie éclairée de Vénus depuis la Terre, qui évolue dans le temps et la position respective des deux planètes par rapport au Soleil. On remarque également le diamètre apparent qui change selon les phases. Ainsi, Vénus a le diamètre apparent le plus petit lorsqu'elle est pleine et donc le plus loin de la Terre. Inversement, on observe des croissants de Vénus lorsque celle-ci est plus proche de nous.

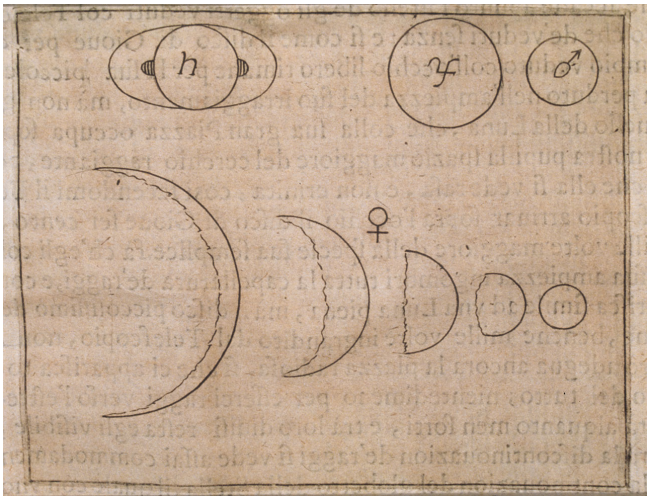


FIGURE 1.2 – Les phases de Vénus observées reportées par Galileo Galilei.

Les phases de Vénus ont été prédites par Copernic et les observations de Galilei viennent donc renforcer l'héliocentrisme. Cependant, le système de géo-héliocentrisme demeure cohérent avec les observations disponibles à l'époque et ne sera définitivement réfuté que lorsque sera observé une parallaxe stellaire par Friedrich Bessel en 1838. En effet, la parallaxe stellaire était le dernier argument contre l'héliocentrisme. Galilei fit remarquer durant son procès en inquisition que si les distances aux étoiles étaient grandes, alors la parallaxe serait infime. Il fallut attendre 1838 pour lui donner raison.

Vénus fut également un objet d'étude précurseur en sciences planétaires. La première atmosphère en dehors de la Terre y fut observée par Lomonosov (1761) lors d'un transit de Vénus. Sur la figure 1.3, le point A et B de la *Fig 1* montrent les observations faites par MV. Lomonosov. Respectivement, un épaississement brillant et un flou. Ces phénomènes sont expliqués par la courbure des rayons solaires lors du passage à travers l'atmosphère de Vénus tel que MV. Lomonosov le détaille dans sa *Fig 7*.

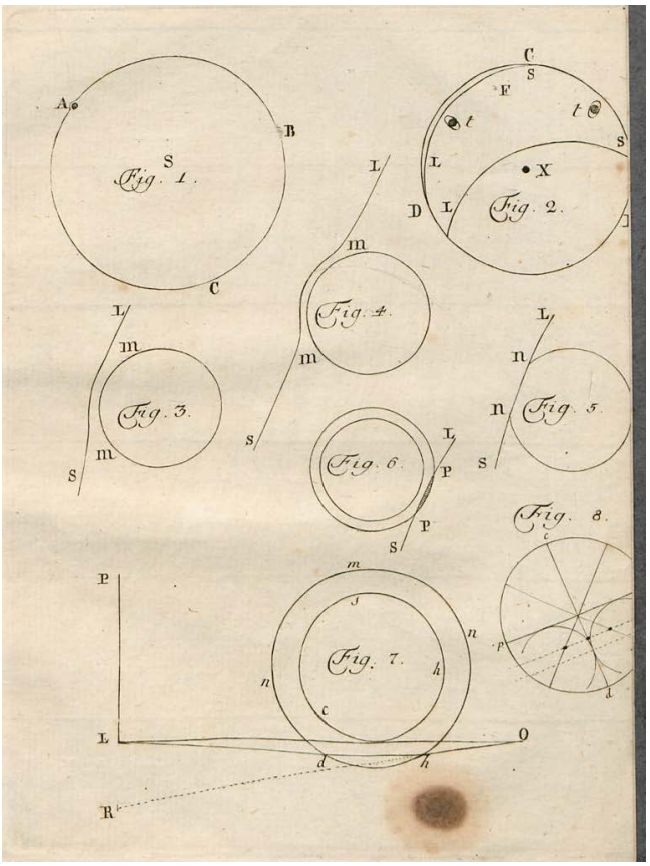



FIGURE 1.3 – Observations de l'atmosphère de Vénus par Lomonosov (1761) lors du transit de Vénus du 26 mai 1761. Le texte traduit en anglais de Lomonosov (1761) est disponible à cette adresse : http://arxiv.org/abs/1206.3489

Suite à la découverte de la présence d'une atmosphère sur Vénus, Huggins and Miller (1864) concluent que Vénus est couverte d'une couche nuageuse globale. Arrhenius (1918) propose que ces nuages doivent être probablement comparables à ceux de la Terre, constitués de vapeur d'eau condensée, et imagine un monde-jungle semblable aux zones humides et marécageuses de notre planète. Les caractéristiques des nuages de Vénus s'écartent de leurs analogues terrestres avec les premières photographies dans l'UV de Wright (1927) et Ross (1928) qui dévoilent un absorbant UV dans la couche nuageuse. Cet absorbant UV fait toujours débat de nos jours quant à sa nature. Les espoirs d'Arrhenius d'une Vénus habitable sont de courte durée car St John and Nicholson (1922) ne détectent pas par spectroscopie depuis la Terre la vapeur d'eau ni l'oxygène. Et toujours en cherchant à déceler l'eau dans l'infra-rouge, Adams and Dunham (1932) découvrent alors le dioxyde de carbone comme composant principal de l'atmosphère et en bien plus grande abondance que sur Terre. Cette découverte mène Wildt (1940) à supposer un intense effet de serre. Il conclut que la température de surface doit largement dépasser le point d'ébullition de l'eau. Vient alors l'hypothèse d'un monde aride. Les mesures dans la bande à 3,15 cm de Mayer et al. (1958) impliquent une température à la surface de Vénus de près de 600 K. Mais si la découverte d'une telle température a fait débat en son temps, car les mesures peuvent être expliquées par la présence d'une ionosphère chaude, la sonde américaine *Mariner 2* permettra d'établir en 1962 que c'est bien la température de surface qui est très élevée (Chase et al., 1963). Il reste alors beaucoup d'inconnues concernant Vénus alors que les États-Unis

et l'URSS préparent leurs premières missions spatiales et que les mesures depuis la Terre s'améliorent. De quoi sont constitués les nuages ? Quelle est la température et la pression exacte à la surface ? Y a t-il une magnétosphère ? Quelle est la composition chimique et la dynamique au sein de l'atmosphère ?

### 1.1.2 Les observations contemporaines.

L'épaisse couche nuageuse qui recouvre entièrement Vénus est un diffuseur de lumière très efficace, procurant à Vénus un albédo de $0,9$ contre $0,3$ pour la Terre, le plus élevé des planètes telluriques. Ce fort albédo nous permet de la voir à l'œil nu sur Terre mais la couche nuageuse nous dissimule également sa surface. Sans accès visible à sa surface, certaines caractéristiques orbitales comme sa rotation ou son inclinaison sont longtemps restées très spéculatives. N'ayant aucun satellite naturel, il n'y a aucun moyen de connaître exactement sa masse sans à priori sur sa composition et structure interne. C'est en pointant un radar vers Vénus que Victor and Stevens (1961) déterminent que sa rotation est lente et rétrograde. La période de rotation aux alentours de 240 j sera calculée par Goldstein and Carpenter (1963) grâce aux mêmes données radar. Vénus est alors une cible de choix pour l'exploration spatiale et fait l'objet d'une forte compétition entre les USA et l'URSS. Le tableau 1.1 fait la liste des missions spatiales à destination de Vénus.

Tableau 1.1 – Missions spatiales ayant étudié Vénus

| Nom | Date de lancement | Date d'arrivée | Date d'arrêt | Résultats principaux |
|---|---|---|---|---|
| Tyazhely Sputnik | 4 février 1961 | • | • | Échec au lancement |
| Venera 1 | 12 février 1961 | • | • | • |
| Mariner 1 | 22 juillet 1962 | • | • | Échec au lancement |
| Venera 2 2MV-1 No.1 | 25 aout 1962 | • | • | Échec au lancement |
| Mariner 2 | 27 aout 1962 | 14 décembre 1962 | 2 janvier 1963 | Température de surface d'au moins 700 K. Rotation rétrograde et lente. Pas de magnétosphère. |
| Venera 2 2MV-1 No.2 | 1 septembre 1962 | • | • | Échec au lancement |
| Venera 2 2MV-2 No.1 | 12 septembre 1962 | • | • | Échec au lancement |
| Kosmos 21 | 11 novembre 1962 | • | • | Échec au lancement |
| Venera 3 2MV-1 No.2 | 19 février 1964 | • | • | Échec au lancement |
| Kosmos 27 | 7 mars 1964 | • | • | Échec au lancement |
| Zond 1 | 2 avril 1964 | | • | Échec |
| Venera 2 | 12 novembre 1965 | • | • | Échec |
| Venera 3 | 16 novembre 1965 | • | • | Échec |
| Kosmos 96 | 23 novembre 1965 | • | • | Échec |
| Venera 4 | 12 juin 1967 | 18 octobre 1967 | 18 octobre 1967 | Première sonde à analyser la composition atmosphérique. |
| Mariner 5 | 14 juin 1967 | 19 octobre 1967 | Novembre 1967 | |
| Kosmos 167 | 17 juin 1967 | • | • | Échec |
| Venera 5 | 5 janvier 1969 | 16 mai 1969 | • | Sondes atmosphériques. Détection de composés azotés et oxygénés. |

| Nom | Date de lancement | Date d'arrivée | Date d'arrêt | Résultats principaux |
|---|---|---|---|---|
| Venera 6 | 10 janvier 1969 | 17 mai 1969 | • | |
| Venera 7 | 17 aout 1970 | 15 décembre 1970 | 15 décembre 1970 | Premier atterrisseur sur une autre planète. Mesure température et pression au sol. |
| Kosmos 359 | 22 aout 1970 | • | • | Échec |
| Venera 8 | 27 mars 1972 | 22 juillet 1972 | 22 juillet 1972 | Atterrisseur. Mesure de la vitesse des vents pendant la descente. Mesure de la composition de surface. |
| Kosmos 482 | 31 mars 1972 | • | • | Échec |
| Mariner 10 | 3 novembre 1973 | 5 février 1974 | 24 mars 1975 | Photo dans l'UV de la couche nuageuse. Observations de l'absorbant UV. |
| Venera 9 | 8 juin 1975 | 20 octobre 1975 | 25 décembre 1975 | Premiers satellites artificiels autour de Vénus |
| Venera 10 | 14 juin 1975 | 23 octobre 1975 | • | |
| Pioneer Venus Orbiter | 20 mars 1978 | 4 décembre 1978 | aout 1992 | 13 ans et 6 mois d'observations de Vénus. Étude de l'atmosphère photochimique de Vénus |
| Pioneer Venus Multiprobe | 8 aout 1978 | 9 décembre 1978 | 9 décembre 1978 | 4 sondes atmosphériques. Mesures de la structure des nuages de Vénus. |
| Venera 11 | 9 septembre 1978 | 25 décembre | février 1980 | Atterrisseur, mesure de la composition et structure de l'atmosphère moyenne. Mesure de la dynamique par doppler shifting. |
| Venera 12 | 14 septembre 1978 | 19 décembre | avril 1980 | |
| Venera 13 | 30 octobre 1981 | 1 mars 1982 | 1 mars 1982 | Atterrisseur, analyse du sol, composé de leucite et de basalte tholeitique. |
| Venera 14 | 4 novembre 1981 | 5 mars 1982 | 5 mars 1982 | |
| Venera 15 | 2 juin 1983 | 10 octobre 1983 | juillet 1984 | Étude par spectroscopie de l'atmosphère photochimique. |
| Venera 16 | 7 juin 1983 | 11 octobre 1983 | juillet 1984 | |
| Vega 1 | 15 décembre 1984 | 11 juin 1985 | 13 juin 1985 | Survol pendant le trajet en direction de la comète de Halley, larguent les premiers ballons qui mesurent la vitesse des vents sur une autre planète. |
| Vega 2 | 20 décembre 1984 | 15 juin 1985 | 15 juin 1985 | |
| Magellan | 4 mai 1989 | 10 aout 1990 | 12 octobre 1994 | 98 % de la surface cartographiée. |
| Galileo | 18 octobre 1989 | 10 février 1990 | 21 septembre 2003 | Survol pendant le trajet en direction de Jupiter. Détecte des émissions radio, possibles éclairs dans l'atmosphère de Vénus. |
| Cassini | 15 octobre 1997 | 26 avril 1998 - 24 juin 1999 | en vol | Survol avant l'étude du système de Saturne |
| MESSENGER | 3 aout 2004 | 5 juin 2007 | 30 avril 2015 | Survol avant d'étudier Mercure |
| Venus Express | 9 novembre 2005 | 1 avril 2006 | 16 décembre 2014 | 7 ans et 6 mois d'observations de Vénus. Sept instruments d'étude exhaustive de l'atmosphère depuis la surface jusqu'à l'ionosphère. |

| Nom | Date de lancement | Date d'arrivée | Date d'arrêt | Résultats principaux |
|---|---|---|---|---|
| Akatsuki | 20 mai 2010 | 7 décembre 2015 | En cours | La première mise en orbite a échoué le 6 décembre 2010. Actuellement en orbite, cette sonde a pour objectif l'étude de l'atmosphère, sa dynamique et ses nuages. |

Les explorations listées dans le tableau 1.1 ont définitivement mis fin à la vision de Arrhenius (1918), sa Vénus humide et propice à la vie. Au lieu de cela, notre planète jumelle se transforme plutôt en enfer qu'en paradis tropical. Une surface où règne une chaleur de plus de 700 K à faire fondre le plomb. En surface la pression atteint plus de 90 bar, équivalente à la pression d'1 km d'eau. Sill (1972); Young (1973) établissent grâce à des observations depuis la Terre et des sondes *Mariner* et *Venera* de l'indice de réfraction des gouttelettes des nuages qu'ils doivent être composés d'acide sulfurique. Une couche nuageuse opaque d'acide sulfurique qui couvre la planète entière (figure 1.4).

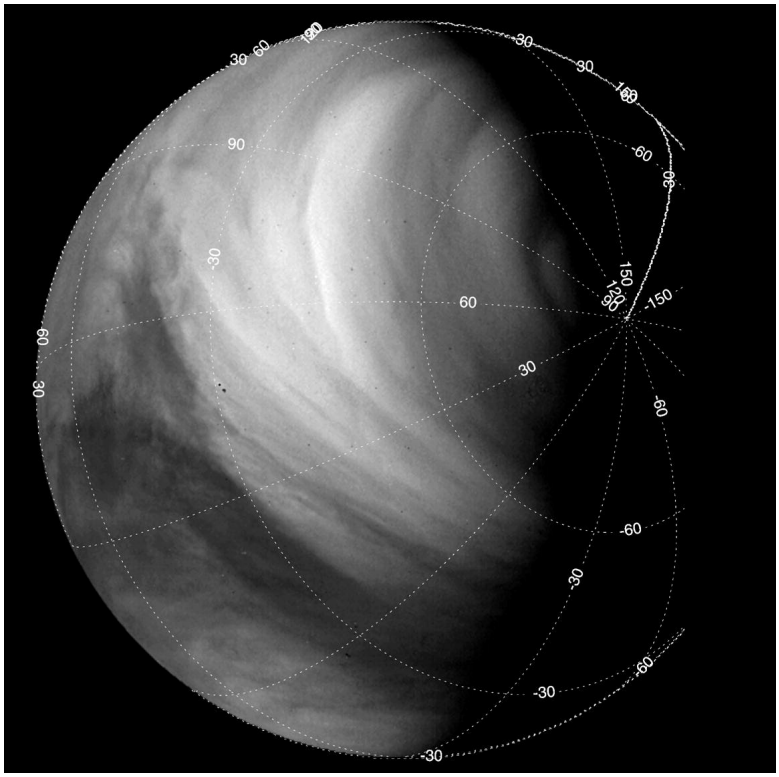



FIGURE 1.4 – Photo de l'hémisphère sud de Vénus prise par l'instrument VMC à bord de *Venus Express*. Cette image est tirée de Khatuntsev et al. (2013) qui utilise les données de VMC pour analyser la vitesse des vents au sommet des nuages.

Le monoxyde de carbone CO, l'acide fluorhydrique HF et l'acide chlorhydrique sont identifiés par Connes et al. (1967, 1968) à l'aide de la spectroscopie haute résolution dans l'infra-rouge. Les missions *Pioneer* et leurs sondes atmosphériques nous procurent des données essentielles sur les caractéristiques des nuages (Knollenberg and Hunten, 1979; Knollenberg and Hunten, 1980) que l'on

sait désormais constitués d'une couche principale, de 50 à 70 km, entourée de brumes. Barker (1979) identifie le $SO_2$ au dessus des nuages et Esposito et al. (1988) étudie la variation de sa concentration de 1978 à 1986. L'orbiteur, qui resta en fonction durant plus de 13 ans, fournit une base de données temporelles encore largement utilisée de nos jours.

Les sondes *Venera* permirent de cartographier une grande partie de l'hémisphère nord grâce à un radar à synthèse d'ouverture et fit avancer la géomorphologie vénusienne en démontrant l'absence de tectonique active, la trace d'anciens volcans et d'obtenir les premières images de la surface de Vénus (figure 1.5). Mais c'est surtout grâce à la sonde *Magellan* et à son radar (Saunders et al., 1990) que l'on a désormais une couverture plus fine et étendue de la surface de Vénus (figure 1.6). La question de l'activité volcanique contemporaine n'est pourtant pas définitivement tranchée. Des mesures depuis la sonde *Venus Express* par l'instrument VIRTIS laissent envisager un volcanisme encore actif (Smrekar et al., 2010).

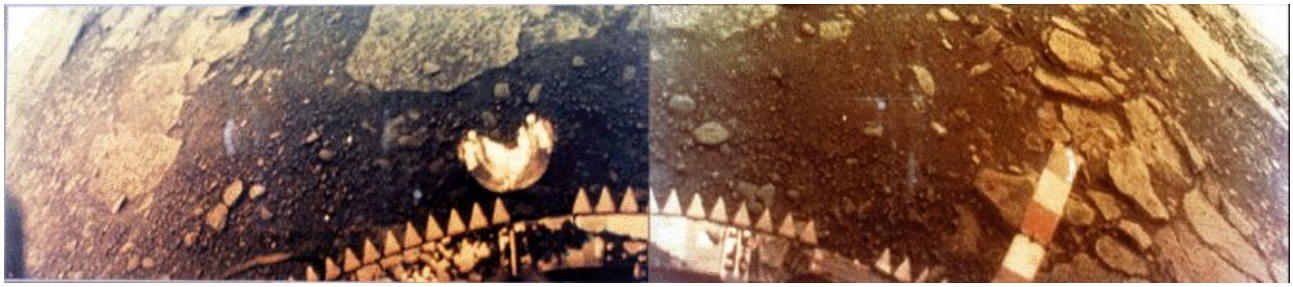


FIGURE 1.5 – Photo panoramique prise par la sonde *Venera 13* à la surface de Vénus, mars 1982.

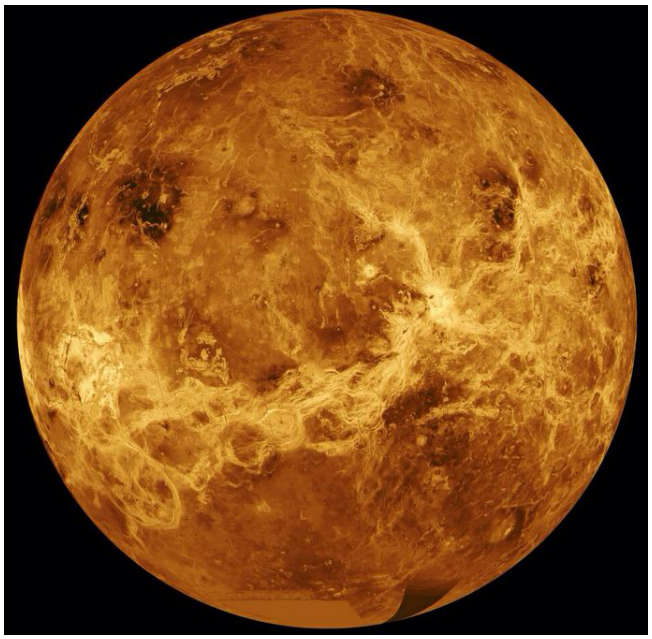


FIGURE 1.6 – Mosaïque en fausses couleurs de la surface de Vénus tirée des données radar de la sonde *Magellan*.

L'ESA lance la sonde *Venus Express* en 2005 forte de son expérience concluante avec la mission

*Mars Express*. *Venus Express* emporte à son son bord trois instruments dédiés spécifiquement à l'étude de la composition atmosphérique. VIRTIS (Drossart et al., 2007), un spectromètre imageur développé initialement pour la mission Rosetta, et SPICAV (Vandaele et al., 2008), un spectromètre calqué sur SPICAM de la mission Mars Express, auquel on ajoute SOIR (*Stellar Occultation at Infra-Red channel*). Le troisième instrument, PFS (*Planetray Fourier transform Spectrometer*) n'a pas fonctionné à cause d'un problème dans le mécanisme d'un miroir (Drossart and Montmessin, 2015). VIRTIS, pour *Visible and Infra-Red Thermal Imaging Spectrometer*, opère dans trois domaines. La spectro-imagerie se trouve dans le visible, de $0,25 - 1\,\mu m$, et l'infra-rouge, $1 - 5\,\mu m$. La spectroscopie à plus haute résolution se fait dans l'infra-rouge également, dans l'intervalle $2 - 5\,\mu m$. Cet instrument visait à mesurer les espèces CO, OCS, $H_2O$ et $SO_2$ sous les nuages, la dynamique proche du sommet de la couche nuageuse grâce aux mesures dans le visible et la surface grâce aux fenêtres atmosphériques de Vénus dans l'IR à 1,01 µm, 1,10 µm et 1,18 µm (Drossart et al., 2007). SPICAV/SOIR, pour *Spectroscopy for the Investigation of the Characteristics of the Atmosphere of Venus / Solar Occultation in the Infra Red*, est un ensemble de trois spectromètres qui opèrent dans l'UV et l'IR. Le spectromètre dans l'UV (SPICAV-UV) mesure dans l'intervalle de longueurs d'ondes $0,20 - 0,32\,\mu m$. En observation au nadir, SPICAV-UV analyse le spectre de la lumière réfléchie par les nuages afin de retrouver le profil de $SO_2$. En observant au limbe et grâce à la méthode d'occultation stellaire, SPICAV-UV mesure les profils verticaux de $CO_2$, SO, $SO_2$, de la température et de l'épaisseur optique de la couche nuageuse. SOIR a permis de mesurer, au-dessus du sommet des nuages, les espèces hydrogénées HF et HCl, le dioxyde de soufre $SO_2$ et le profil de température. *Venus Express* a fourni des profils verticaux de nombreuses espèces chimiques et ses résultats sont couverts dans la section 1.2.4.

## 1.2 Caractéristiques générales de Vénus

Ce chapitre est consacré aux données et paramètres qui décrivent Vénus. Son orbitographie, sa dynamique ou encore sa chimie y sont détaillées. Ces détails ont pour but de placer les travaux de cette thèse dans le contexte des connaissances actuelles concernant son atmosphère.

### 1.2.1 Vue globale de Vénus

Vénus fait partie des planètes telluriques de notre système solaire en compagnie de Mercure, Mars et la Terre. L'évolution des planètes telluriques au sein du système planétaire se fait dans des directions différentes. Dans le tableau suivant, je fais la liste des caractéristiques générales de Vénus afin de la comparer avec ses consœurs :

Tableau 1.2 – Caractéristiques générales de Vénus comparées à Mars et la Terre.

| | **Vénus** | **Terre** | **Mars** |
|---|---|---|---|
| Masse ($10^{24}$ kg) | 4,8676 | 5,9726 | 0,64174 |
| Rayon (km) | 6051,8 | 6378,1 | 3396,2 |
| Gravité ($m\,s^{-2}$) | 8,87 | 9,81 | 3,71 |
| distance au Soleil ($10^6$ km) | 108,21 | 149,6 | 227,92 |
| excentricité (°) | 0,0068 | 0,0167 | 0,0935 |
| inclinaison (°) | 177,36 | 23,44 | 1,85 |
| révolution (jours) | 224,695 | 365,246 | 686,96 |
| rotation (heures) | -5232,6 | 23,9345 | 24,6229 |
| jour solaire (heures) | 2802 $\approx$ 116,75 j | 24 | 24,6597 |
| Pression au sol (hPa) | 9 3219 | 1015 | 6 |
| Température au sol (K) | 730 | 280 | 218 |
| Composition Atmosphérique | $CO_2$ : 96,5% | $N_2$ : 78% | $CO_2$ : 95% |
| | $N_2$ : 3,5% | $O_2$ : 21% | $N_2$ : 3% |
| | traces : $SO_2$, CO, | traces : Ar : 1% | traces : Ar : 1,6% |
| | $H_2O$, HCl | $CO_2$, $H_2O$ | $O_2$, $H_2O$ |

Vénus et la Terre ont quasiment la même taille et la même gravité. Vénus possède une lente rotation rétrograde, c'est-à-dire qu'elle tourne d'Est en Ouest. Comme son orbite est quasi-circulaire et son inclinaison très faible, inférieure à 5 °, elle ne possède pas d'effet saisonnier, au contraire de la Terre et Mars dont le climat est marqué par les saisons. La période de rotation lente ajoutée à sa période de révolution conduit à un jour solaire[b] d'environ 117 jours. Concernant la pression et température au sol, les trois planètes telluriques diffèrent. La Terre est la seule qui possède actuellement les conditions de température et pression favorables à la présence d'eau liquide à sa surface. Tandis que Mars a une atmosphère trop ténue et une température trop faible pour soutenir de l'eau liquide à sa surface, Vénus possède une atmosphère épaisse, majoritairement composée de $CO_2$, qui entraîne un effet de serre catastrophique. La température de 730 K en moyenne à la surface qui y règne interdit l'eau liquide sur Vénus. Sur Terre, la majorité du carbone est stocké dans les sédiments carbonatés et la biomasse. Le fait de soutenir l'eau liquide assez longtemps a fait évoluer la Terre en une planète pauvre en $CO_2$ atmosphérique. L'apparition de la vie aérobie a contribué au changement de la composition atmosphérique via la grande oxygénation de l'atmosphère (Holland, 2006).

b. Le jour solaire est la durée nécessaire pour qu'un point sur la planète soit illuminé de la même manière qu'au départ.

### 1.2.2 Dynamique générale

La rotation lente de Vénus sur elle-même a pour résultat qu'un équilibre dynamique différent de celui de l'atmosphère terrestre s'installe. L'atmosphère de Vénus établit un équilibre entre les forces centrifuges et le gradient de pression. Cet équilibre est appelé équilibre cyclostrophique. Au contraire de la Terre où le gradient de pression est contre-balancé par la force de Coriolis dans un équilibre appelé géostrophique. L'équilibre cyclostrophique produit des vents rétrogrades [c] et zonaux qui diminuent avec la latitude. Les vents zonaux de Vénus, au niveau de la tropopause, qui se trouve vers 60 km d'altitude, peuvent atteindre facilement plus de $100\,\mathrm{m\,s^{-1}}$ (Gierasch et al., 1997). L'atmosphère est dite en super-rotation car les masses d'air au-dessus de 60 km mettent environ 4 à 5 jours pour faire le tour de Vénus alors que la rotation de Vénus est de 218 j. Le second moteur de la dynamique sur Vénus sont les cellules de Hadley. Les vents sont affectés par un phénomène dynamique planétaire qui fait s'élever des masses d'air chaudes de l'équateur, là où le flux solaire est le plus intense, et s'écoulent ensuite vers les pôles. Puis, par refroidissement adiabatique, ces masses d'air désormais froides s'enfoncent alors qu'elles passent les hautes latitudes. L'amplitude est beaucoup moins forte pour ces vents méridionaux et ils n'excèdent pas $10\,\mathrm{m\,s^{-1}}$.

Les mécanismes à l'origine de cette super-rotation ne sont pas encore pleinement démontrés même s'il existe des hypothèses. La principale s'exprime à travers le mécanisme de Gierasch-Rossow-Williams (GRW) (Gierasch, 1975; Rossow and Williams, 1979). Il postule que la circulation méridionale, liée à la cellule de Hadley de Vénus, induit un vent zonal extrêmement rapide et instable. Ces instabilités propagent des ondes qui redistribuent le moment cinétique vers l'équateur. Il est difficile de reproduire la dynamique de l'atmosphère de Vénus sans simplifier certains phénomènes. Peu de modèles dynamiques calculant la température via un modèle de transfert de rayonnement reproduisent la super-rotation de Vénus. À ce jour seuls les modèles décrits par Ikeda et al. (2007) et le GCM vénusien de Lebonnois et al. (2010) que nous avons employé dans cette thèse reproduisent de façon satisfaisante la super-rotation à partir d'un modèle radiatif complet.

L'atmosphère de Vénus maintient un fort effet de serre dans l'atmosphère profonde dû à la forte pression de $CO_2$ (Matsuda and Matsuno, 1978; Bullock and Grinspoon, 2001), équivalant à plus de 90 fois celle de la Terre à la surface. Cet effet de serre est dû à l'absorption du $CO_2$, $SO_2$ et $H_2O$ dans l'IR et à la contribution des nuages à absorber et diffuser le rayonnement incident. La température s'élève donc à 730 K en moyenne à la surface de Vénus. La forme du profil de température de Vénus est différente de celui de la Terre. Cependant, la couche nuageuse vénusienne se trouve dans la même gamme de température et pression que la stratosphère terrestre, figure 1.7. La recherche sur les nuages de Vénus profite ainsi de la connaissance accumulée sur l'étude des aérosols stratosphériques terrestres, également composés d'acide sulfurique en solution.

c. Qui soufflent d'Est en Ouest.

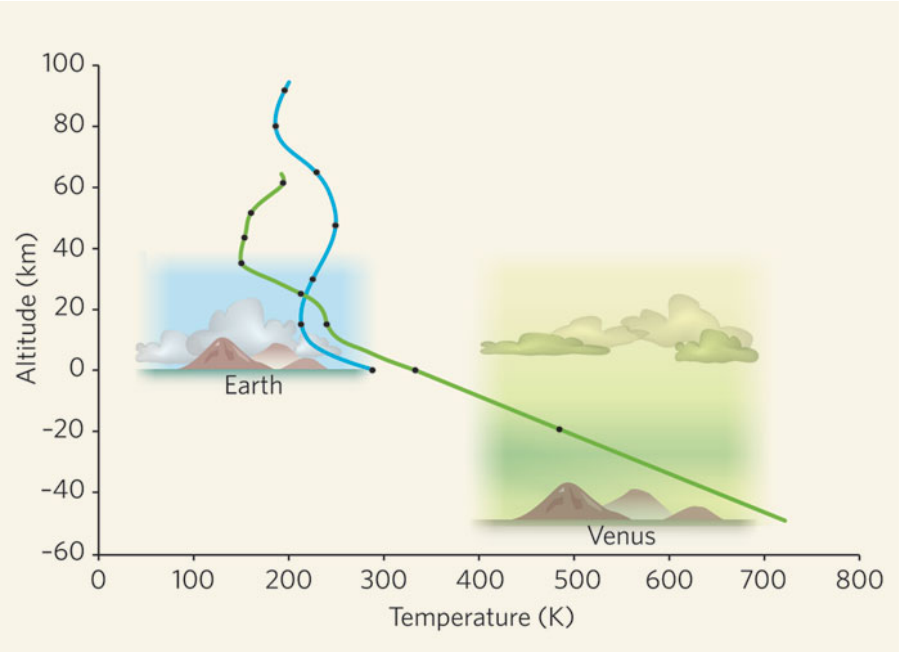



FIGURE 1.7 – Profil de température moyen sur Vénus et la Terre. La pression à la surface de Vénus est d'environ $90 \times 10^5$ Pa contre $1 \times 10^5$ Pa sur Terre. Chaque point noir sur les courbes représente une division par dix de la pression atmosphérique. Sur Vénus, la base des nuages commence alors vers 50 km d'altitude ou $1 \times 10^5$ Pa, ce qui équivaut à la pression atmosphérique de surface sur Terre. Figure issue de Ingersoll (2007)

### 1.2.3 les nuages de Vénus

Depuis Young (1973) nous savons que les nuages de vénus sont composés d'une solution binaire d'eau et d'acide sulfurique. La couche nuageuse s'étend sur une vingtaine de kilomètres depuis la base des nuages, vers 50 km, jusqu'au sommet vers 70 km. L'altitude du sommet des nuages varie selon la latitude, avec une altitude maximale à l'équateur puis une décroissance vers les pôles, figure 1.8. Nous disposons d'observations *in situ*, bien que parcellaires, sur les propriétés microphysiques des nuages (Knollenberg and Hunten, 1979; Knollenberg and Hunten, 1980) et plus récemment sur les couches supérieures grâce à la mission *Venus Express* et à la suite d'instrument SPICAV/SOIR à son bord (Wilquet et al., 2009; Rossi et al., 2015). Les distributions en taille des gouttelettes, rayon médian et écart-type géométrique de la distribution, des nuages nous sont majoritairement fournies par l'expérience LCPS à bord de *Pioneer Venus*. LCPS consiste en un laser qui illumine les gouttelettes et un spectromètre analyse l'ombre projetée. Ces observations montrent que le nuage vénusien est décrit par plusieurs populations de gouttelettes aux caractéristiques en taille et répartition en altitude différentes.

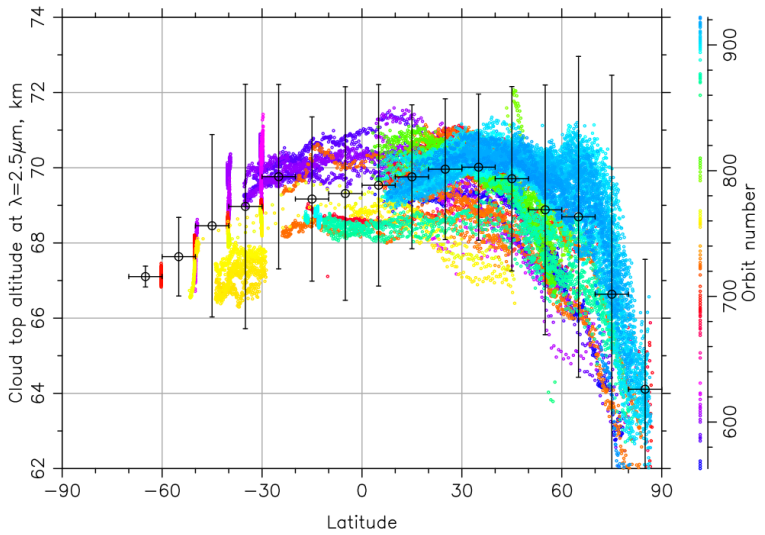
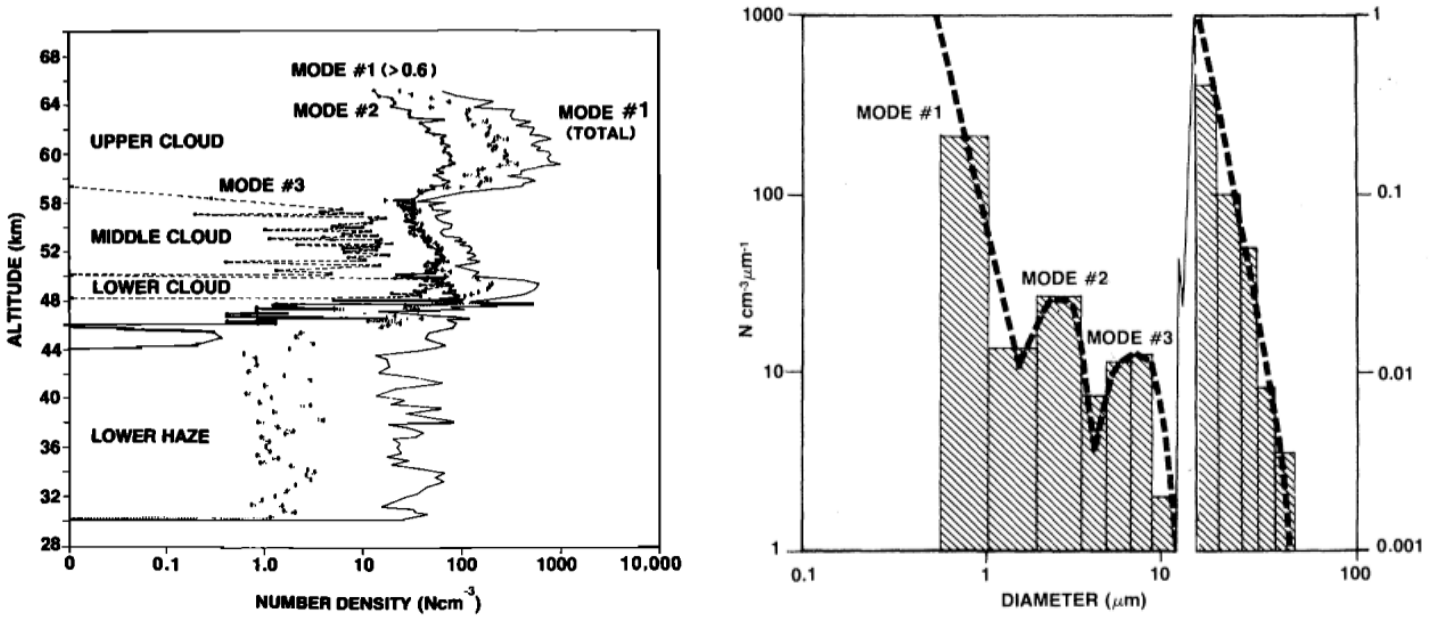



FIGURE 1.8 – Variation en latitude du sommet des nuages mesurée à partir des mesures de VIRTIS-H (Cottini et al., 2012). Les couleurs correspondent aux numéros d'identification des orbites de la sonde *Venus Express* correspondant à chaque mesure. Les barres d'erreur des mesures représentent $3\sigma$, avec $\sigma$ qui est l'écart-type.




(a) (b)

FIGURE 1.9 – distribution multimodale et structure verticale des nuages vénusiens mesurée par les mesures LCPS (Knollenberg and Hunten, 1979; Knollenberg and Hunten, 1980). La figure (b) montre trois populations distinctes appelées, *mode 1*, *mode 2* et *mode 3*, avec un zoom sur le *mode 3* et les derniers *bins* de LCPS. Les histogrammes grisés sont les données brutes de l'instrument LCPS à bord de la sonde Pioneer Venus. Les mesures représentées ont été effectuées dans le *lower cloud*, $\approx 50$ km. Le *lower cloud* se situe à la base de la couche nuageuse comme on le voir sur la figure (a). La couche nuageuse est divisé en structures, *lower*, *middle* et *upper coud* selon l'arrangement entre les *modes 1*, *2* et *3*. Le *lower* et *middle cloud* sont marqués par la présence du *mode 3*. Le *lower haze* est une brume uniquement formée de gouttelettes du *mode 1*.

La figure 1.9(b) décrit les résultats principaux de LCPS sur la distribution en taille des gout-

telettes. Il existe trois types de populations de gouttelettes utilisées pour décrire les nuages de Vénus,figure 1.9(b). Le *mode 1* est constitué des plus petites gouttelettes, avec un rayon médian d'environ 0,1 µm. On le retrouve dans les brumes au-dessus et en-dessous de la couche nuageuse mais également dans toutes les couches des nuages de Vénus. Le *mode 2* est une population de gouttelettes plus grosses, avec un rayon médian d'environ 1 µm, et est le résultat de la coagulation/coalescence des gouttelettes du *mode 1*. Le *mode 2* est présent dans toute la couche nuageuse, de 50 à 70 km. La présence du *mode 2* au-dessus des nuages, au-delà de 70 km, a pour la première fois été observée par Wilquet et al. (2009), grâce à la suite d'instruments SPICAV/SOIR à bord de *Venus Express*, mais sans pouvoir déterminer l'écart-type des distributions du *mode 1* et *mode 2*. Le *mode 3* est la population de gouttelettes la plus grosse, avec un rayon médian de 3,65 µm. Il n'est présent que dans les basses couches des nuages, de 50 à 60 km. La nature du mode 3 est actuellement en débat et on ne peut déterminer si il s'agit de gouttelettes entièrement liquides, d'un noyau solide avec une pellicule liquide ou même d'un cristal (voir la section 7.1 pour une analyse plus complète de ce problème et de l'impact qu'il a sur la gestion des nuages). La couche nuageuse constituée d'un mélange de $H_2O$ et $H_2SO_4$ forme une barrière de condensation/sédimentation pour le transport vertical de la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$ et du dioxyde de soufre $SO_2$, ce dernier étant l'espèce parente de $H_2SO_4$ via sa photodissociation et oxydation en $SO_3$ comme le montre le schéma global du fonctionnement théorique des nuages vénusiens, figure 1.10.

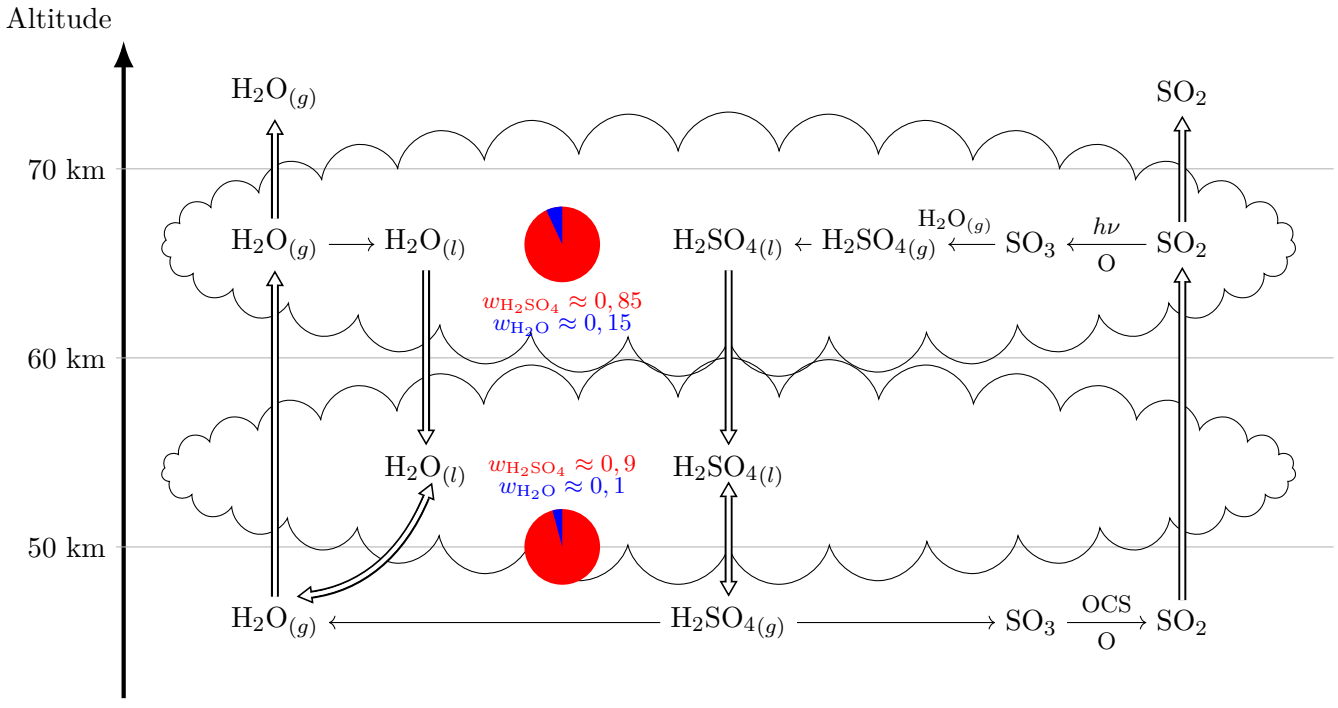



FIGURE 1.10 – Schématisation de la couche nuageuse sur Vénus et des principaux processus chimiques et dynamiques y prenant place. L'acidité des gouttelettes est représentée par les cercle colorés, avec la partition massique en acide sulfurique $w_{H_2SO_4}$ en rouge et en bleu la partition massique de l'eau $w_{H_2O}$.

### 1.2.4 Chimie de l'atmosphère vénusienne et abondances des espèces chimiques observées

L'atmosphère de Vénus possède une chimie complexe qui implique des interactions entre les espèces soufrées, chlorées et les radicaux hydrogénés et oxygénés. De nombreuses observations depuis la Terre et à partir de missions spatiales nous permettent d'en connaître les concentrations, principalement au-dessus de la couche nuageuse. La mission européenne *Venus Express* a récolté pendant 8 ans des données sur des espèces majeures dans la compréhension de la chimie vénusienne telles que CO, HCl, $H_2O$, $SO_2$ et SO. Ces mesures seront comparées aux résultats de notre modèle au chapitre 8. *Venus Express* a mesuré d'autres espèces comme HF, HDO ou NO, mais ces espèces ne sont pas encore inclues dans la version du modèle traitée dans cette thèse. La relation entre les nuages de Vénus et les concentrations des espèces $H_2O$ et $SO_2$, comme le montre la figure 1.10, nous permet également de tester le couplage entre le modèle de photochimie, le modèle des nuages et le GCM de Vénus.

Tout au long de cette thèse, les abondances ou concentrations des espèces chimiques seront exprimées en rapport de mélange volumique. Le rapport de mélange volumique est une valeur sans dimension égale à la pression partielle de l'espèce chimique considérée divisée par la pression totale. Il peut être exprimé en pourcentage pour les espèces majoritaires, comme $CO_2 = 96,5\%$. Dans le cas des espèces traces, il est courant d'utiliser les unités suivantes, ppmv pour partie par million volumique ($10^{-6}$), ppbv pour partie par milliard (*billion*) volumique ($10^{-9}$) et pptv pour partie par trillion volumique ($10^{-12}$).

On peut distinguer deux couches atmosphériques au comportement chimique différent :

— *l'atmosphère profonde :* Cette couche va de la surface jusqu'à la base des nuages, 50 km. l'atmosphère profonde est une région où l'opacité des nuages occulte la majeure partie du spectre ultraviolet. La chimie de cette région est alors basée sur des réactions thermochimiques, réactions favorisées à hautes températures. En étant en contact avec la surface, cette région est également influencée par les phénomènes surface-atmosphère qui s'y déroulent.
— *l'atmosphère photochimique :* Dans et au-dessus des nuages s'étend une région où les espèces chimiques sont soumises au rayonnement UV. Cette région qui s'étend de 50 à 100 km est dominée par la photochimie. C'est la région d'intérêt de cette thèse, que le modèle photochimique et des nuages couplés au GCM de Vénus ont pour objectif de reproduire.

Il existe de nombreuses mesures des espèces chimiques présentes sur Vénus et le tableau suivant résume les plus récentes concernant les espèces traces d'intérêt :

Tableau 1.3 – Les espèces traces de l'atmosphère de Vénus. Résumé des observations récentes.

| Espèces | Rapport de mélange volumique | Altitude | Références |
|---|---|---|---|
| $H_2O$ | $\sim 30$ ppmv | $0-45$ km | Bézard and de Bergh (2007) |
| | $\sim 44$ ppmv | $0-40$ km | Bézard et al. (2009) |
| | $31 \pm 2$ ppmv | 33 km | Marcq et al. (2008) |
| | $3 \pm 1$ ppmv | $69 \pm 1$ km (lat $-40° - 40°$) | Cottini et al. (2012) |
| | $5 \pm 2$ ppmv | $69 \pm 1$ km (lat $70° - 80°$) | Cottini et al. (2015) |
| | $1 \pm 1$ ppmv | $70-100$ km | Bertaux et al. (2007) et Fedorova et al. (2008) |
| HCl | $\sim 0{,}1$ ppmv | $70-100$ km | Sandor et al. (2012) |
| | $\sim 0,1 \pm 0{,}1$ ppmv | $60-100$ km | Bertaux et al. (2007) |
| | $0,4 \pm 0{,}03$ ppmv | 74 km | Krasnopolsky (2010b) |
| $SO_2$ | $130 \pm 50$ ppmv | 33 km | Marcq et al. (2008) |
| | $< 10$ ppbv | $70-85$ km | Sandor et al. (2010) |
| | $\sim 70$ ppbv | $85-100$ km | Sandor et al. (2010) |
| | $70 \pm 50$ ppmv | $70-85$ km | Mahieux et al. (2015a) |
| | $200 \pm 100$ ppbv | $85-100$ km | Belyaev et al. (2012) |
| | $75 \pm 25$ ppbv | $\sim 70$ km | Encrenaz et al. (2012) |
| | Pour toutes les mesures au-dessus des nuages, voir la figure 8.61 | | |
| $H_2SO_4$ | $0-9$ ppmv | $35-55$ km | Jenkins and Steffes (1991) et Jenkins et al. (2002) |
| OCS | $0,2-10$ ppmv | $20-48$ km | Marcq et al. (2008) |
| | 14 ppbv et 2 ppbv | 64 km et 70 km | Krasnopolsky (2008) |
| | 3 ppbv | 65 km | Krasnopolsky (2010c) |
| CO | $2-200$ ppmv | $10-90$ km | Marcq et al. (2008) |
| | 70 ppmv | 70 km | Krasnopolsky (2010c, 2008) |
| | $60-100$ ppmv | $\sim 85$ km | Lellouch et al. (1994) et Gurwell et al. (2007) |
| | Les mesures de CO montrent une variation latitudinale de sa concentration. L'abondance est plus élevée aux pôles qu'à l'équateur de $\sim 15\%$ (Krasnopolsky, 2008; Marcq et al., 2008; Cotton et al., 2012). | | |
| $O_2$ | Abscence de détection $\Rightarrow O_2 \leq 3$ ppmv | $> 58$ km | Mills (1999) |
| NO | $5,5 \pm 1{,}5$ ppbv | $<60$ km | Krasnopolsky (2006) |

#### 1.2.4.1 Le monoxyde de carbone CO

Le monoxyde de carbone CO est le produit de la photodissociation de $CO_2$, gaz majoritaire sur Vénus. Au-dessus de 85 km son rapport de mélange atteint la centaine de ppmv et augmente avec l'altitude. Étant un produit de la photochimie, sa concentration aux plus basses altitudes est moindre car la colonne de $CO_2$ au-dessus absorbe plus de rayonnement lorsque l'on descend en altitude. CO possède une durée de vie longue et les mesures mentionnées dans le tableau 1.3 témoignent d'une variation en latitude. La figure 1.11 montre un enrichissement des hautes latitudes en monoxyde de carbone dans l'atmosphère profonde. Ce comportement est expliqué par le transport des couches supérieures riches en CO vers les plus basses altitudes via les branches descendantes de la cellule de Hadley

(voir section 1.2.2). Le comportement latitudinal observé de CO est une caractéristique typique que notre nouveau modèle photochimique en trois dimensions de Vénus doit chercher à reproduire. En effet, il combine en théorie la dynamique globale à la photochimie, ce que seul peut modéliser un GCM couplé à un modèle chimique.

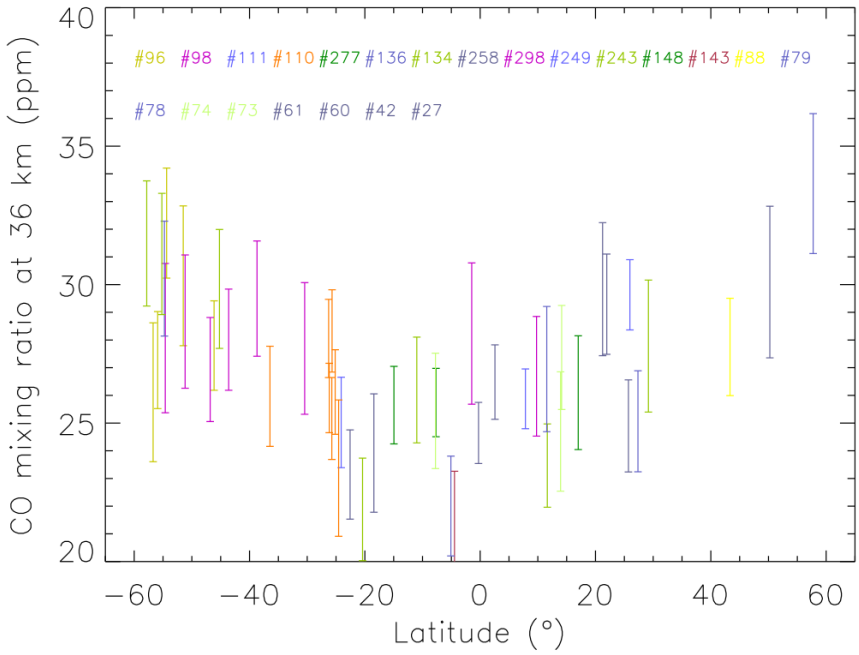



FIGURE 1.11 – Variation en latitude du rapport de mélange de CO. Mesures de Marcq et al. (2008), à partir de l'instrument VIRTIS-H à bord de la sonde *Venus Express*, sous la couche nuageuse vénusienne, aux alentours de 36 km.

#### 1.2.4.2 L'acide chlorhydrique HCl

La teneur en HCl sur Vénus, d'origine volcanique et en équilibre thermochimique avec les minéraux de la surface, est bien plus élevée que sur Terre. Dans la haute stratosphère terrestre, cette abondance s'élève à $\sim$ 3 ppbv contre $\sim$ 0,4 ppmv dans l'atmosphère photochimique vénusienne jusqu'à environ 80 km (Krasnopolsky, 2010b; Sandor et al., 2012). La chimie du chlore est à la base des cycles chimiques qui maintiennent la stabilité du $CO_2$ dans l'atmosphère vénusienne, comme nous le montrerons dans la section 3.1. HCl est également l'espèce réservoir principale, jusqu'à environ 90 km, d'hydrogène atomique H et de chlore Cl via sa photodissociation. HCl est donc également l'espèce source des radicaux hydrogénés, notés HOx, et chlorés, ClCOx et ClOx, qui se forment à partir de H et Cl. Ces radicaux sont des catalyseurs essentiels à la chimie de l'atmosphère vénusienne telle que nous la comprenons actuellement et comme nous le montrerons plus en détail au chapitre 3.

La figure 1.12 illustre la différence actuelle entre les mesures de SOIR à bord de *Venus Express* et les mesures depuis la Terre dans le domaine sub-millimétrique par Sandor and Clancy (2012). Les mesures de HCl établies par SOIR de la mission *Venus Express*, Mahieux et al. (2015b), déterminent la climatologie la plus complète de HCl que l'on possède. Cependant, ces résultats sont en désaccord

avec plusieurs autre mesures. Les résultats de notre modèle sur les concentrations et la distribution de HCl seront comparé aux mesures mais également aux précédents modèles photochimiques de Vénus.

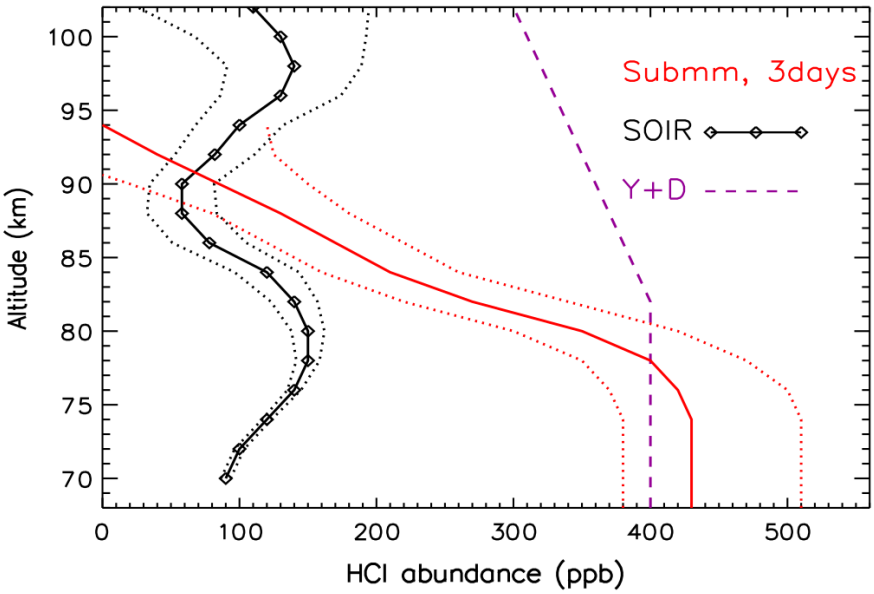



FIGURE 1.12 – Observations de HCl par l'instrument SOIR à bord de *Venus Express* (Vandaele et al., 2008), depuis la Terre avec le JCMT (Sandor and Clancy, 2012) et la modélisation, en violet, de Yung and DeMore (1982). Figure tirée de Sandor and Clancy (2012).

#### 1.2.4.3 La vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$

L'atmosphère de Vénus est sèche, avec 30 ppmv de vapeur d'eau seulement dans l'atmosphère profonde. Cette concentration diminue de manière drastique alors que la vapeur d'eau est consommée pour produire l'acide sulfurique $H_2SO_4$. Une gouttelette d'acide sulfurique à 85% correspond au couple ($H_2SO_4$, $H_2O$), et 75% à ($H_2SO_4$, $2\,H_2O$). Cette consommation fait chuter l'abondance de l'eau jusqu'à la réduire à 1 ppmv au dessus des nuages comme le schématise la figure 1.10. En comparaison, la troposphère terrestre accueille $1-4\%$ de $H_2O$. Cette abondance diminue dans la stratosphère à $4-5$ ppmv (Lodders and Fegley, 2011). Sur Vénus, $H_2O$ est la principale espèce hydrogénée. Son profil de rapport de mélange observé au-dessus des nuages par l'instrument SOIR à bord de *Venus Express* est représenté en figure 1.13. La modélisation de la vapeur d'eau passe par celle des nuages, décrite au chapitre 5, en conjugaison de la photochimie. Nous comparerons nos résultats avec les mesures et autres modèles sur le profil de rapport de mélange de la vapeur d'eau en section 8.4.

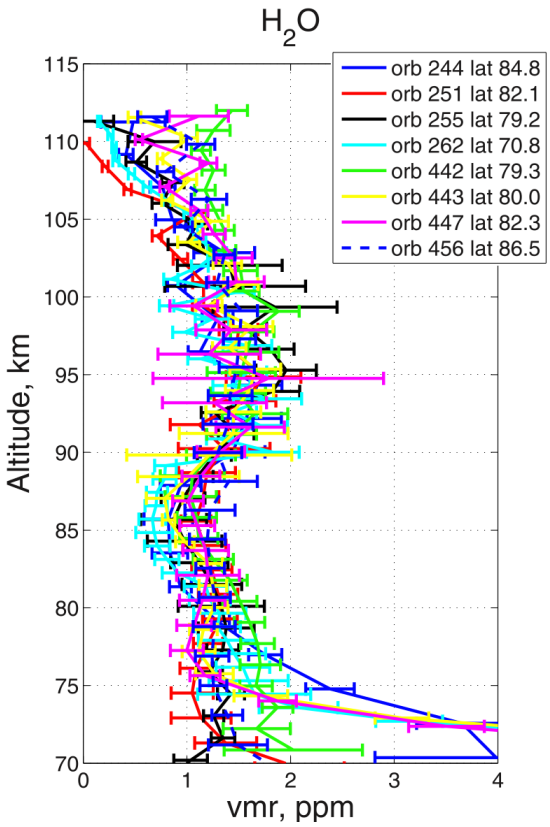



FIGURE 1.13 – Rapport de mélange de $H_2O$ observé au-dessus des nuages par Fedorova et al. (2008) à partir de l'instrument SOIR à bord de *Venus Express*.

#### 1.2.4.4 Le dioxyde de soufre $SO_2$

Le dioxyde de soufre $SO_2$ est l'espèce soufrée la plus abondante dans l'atmosphère de Vénus. Les nuages de Vénus sont étroitement liés au $SO_2$ car l'acide sulfurique $H_2SO_4$ qui les compose est issu de $SO_2$ comme le montre la figure 1.10. Contraindre avec précision l'exacte teneur en $SO_2$ au-dessus des nuages est primordial car c'est un indicateur précieux du comportement général de la chimie du soufre comme le montrent les modèles chimiques décrits dans le chapitre 3 et les résultats de cette thèse en section 8.5). En effet, la quantité de $SO_2$ présente dans l'atmosphère profonde est d'environ 150 ppmv selon les mesures de *Venera 11-12* (Gelman et al., 1979), *Pioneer Venus* (Oyama et al., 1980) par spectroscopie IR depuis la Terre (Bézard et al., 1993). Les mesures plus récentes de Marcq et al. (2008) de $130 \pm 50$ppm reportées dans le tableau 1.2 sont du même ordre de grandeur. $SO_2$ ne semble pas avoir de fortes variations spatiales et temporelles dans l'atmosphère profonde. Le rapport de mélange de $SO_2$ est de moins de 1 ppmv au-dessus des nuages, figure 1.14. Le rapport de mélange de $SO_2$ présentent une variabilité temporelle sur plusieurs années au-dessus des nuages comme l'ont montré les mesures durant la mission *Pioneer venus* (Esposito et al., 1997) et celles de *Venus express* à partir de l'instrument SPICAV (Marcq et al., 2013), figure 1.15. Encrenaz et al. (2012) ont montré que $SO_2$ présentait également une variabilité au sommet des nuages, vers 70 km, à court terme, de l'ordre de quelques heures.

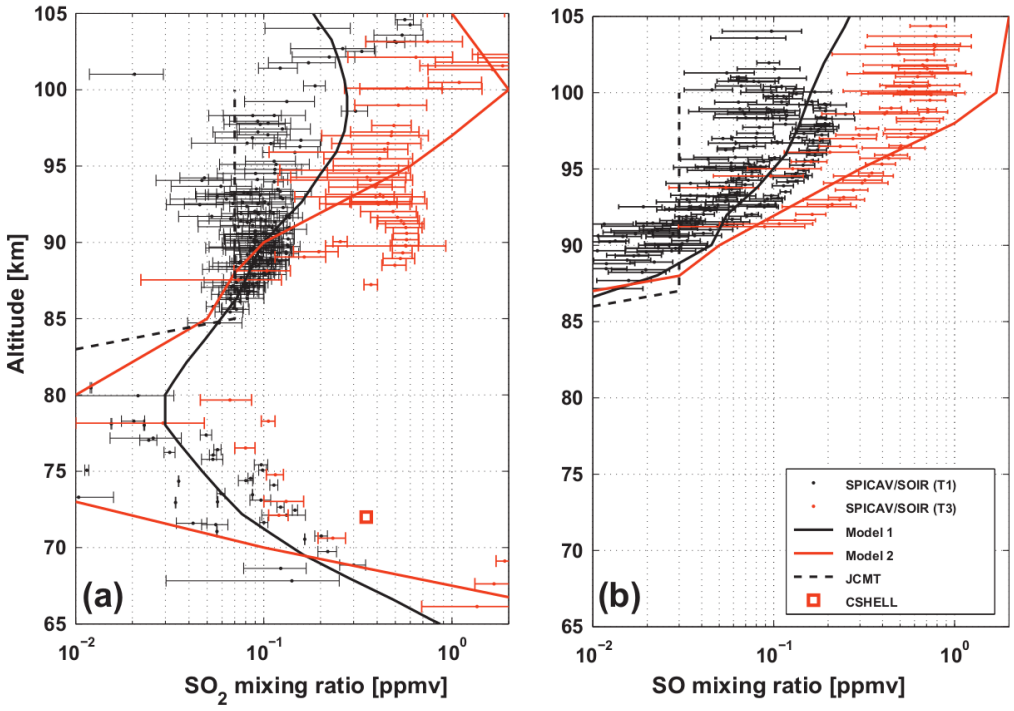



FIGURE 1.14 – Profils de $SO_2$ au-dessus des nuages (Belyaev et al., 2012) à partir de l'instrument SPICAV à bord de *Venus Express*. Les points noirs correspondent aux observations de SPICAV en supposant une température à 100 km comprise entre 165 – 170 K, et les points en rouge entre 190 – 192 K. Les courbes pleines correspondent aux modèle 1D de Zhang et al. (2012). Le carré rouge représente les observations de Krasnopolsky (2010c) depuis la Terre à partir de l'instrument CSHELL et les tirets noirs les observations de Sandor et al. (2010) depuis la Terre à partir du JCMT.

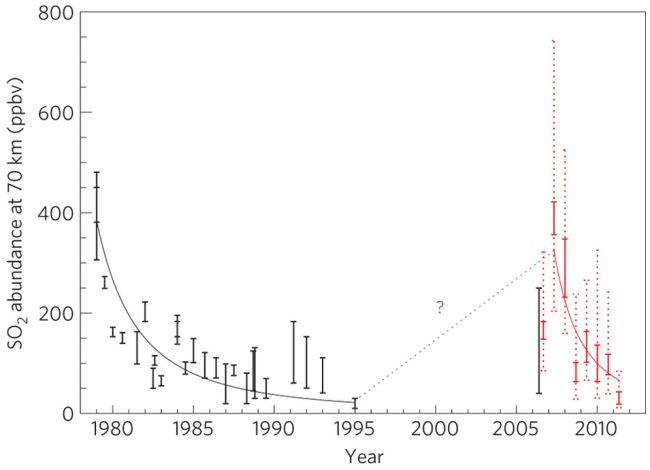



FIGURE 1.15 – Variations dans le temps du rapport de mélange de $SO_2$ à 70 km (Marcq et al., 2013). Les points noirs correspondent aux mesures de Esposito et al. (1997) de la mission *Pioneer Venus*. La courbe rouge représente une moyenne sur 8 mois des mesures du rapport de mélange de $SO_2$ mesuré par Marcq et al. (2013) à partir de l'instrument SPICAV. Les barres rouges sont l'erreur à $1\sigma$ et les points rouges la dispersion des mesures.

## Deuxième partie

# Un nouveau modèle en trois dimensions de la photochimie de Vénus

# Table des matières


**2 Modélisation de la dynamique Vénusienne** **37**

2.1 Description générale du GCM de Vénus . . . . . 38

2.2 Transfert de rayonnement et super-rotation de l'atmosphère. . . . . 39

**3 Modélisation de la photochimie vénusienne : Historique et Objectifs** **42**

3.1 Les modèles chimiques précurseurs. Les espèces chlorées, $ClO_x$, les radicaux hydrogénés $HO_x$ et le problème de la stabilité du $CO_2$. . . . . 43

3.1.1 Le modèle chimique 1D de Prinn (1971) . . . . . 44

3.1.2 Le modèle chimique 1D de McElroy et al. (1973) . . . . . 46

3.2 Les modèles chimiques récents. L'importance du nuage global vénusien, les cycles du soufre. . . . . 48

3.2.1 Le modèle de chimie 1D de Winick and Stewart (1980) . . . . . 49

3.2.2 Le modèle de chimie 1D de Yung and DeMore (1982) . . . . . 52

3.2.3 Le modèle de chimie 1D de Krasnopolsky (2012) . . . . . 55

3.2.4 L'héritage des modèles récents et les questions ouvertes de la photochimie vénusienne . . . . . 56

3.3 Objectifs du travail de thèse . . . . . 57

**4 Modélisation de la photochimie de Vénus** **59**

4.1 Principes de cinétique chimique atmosphérique . . . . . 60

4.1.1 Vitesse de réaction selon la loi de Van't Hoff . . . . . 60

4.1.2 Les différents types de réactions en chimie atmosphérique . . . . . 61

4.1.3 Constante de vitesse d'une réaction chimique élémentaire selon la loi d'Arrhénius 62

4.1.4 Traitement des réactions non élémentaires, type trimoléculaires . . . . . 62

4.2 Processus photochimiques inclus dans notre modèle . . . . . 64

4.3 Calcul des fréquences de photodissociation . . . . . 69

4.4 Solveur chimique . . . . . 72

**5 Modélisation tridimensionnelle des nuages de vénus** **78**

5.1 Un nouveau modèle microphysique des nuages de Vénus . . . . . 79

5.1.1 Le choix de la modélisation simplifiée des nuages de Vénus . . . . . 79

5.1.2 Description du nuage à l'aide d'une distribution log-normale selon le rayon des gouttelettes . . . . . 80

5.1.3 Condensation des espèces $H_2O_{(g)}$ et $H_2SO_{4(g)}$ . . . . . 84

5.2 Sédimentation des espèces condensées $H_2O_{(l)}$ et $H_2SO_{4(l)}$ . . . . . 94

5.2.1 Calcul de la vitesse de Stokes $v_{st}$ . . . . . 94

5.2.2 Calcul du flux massique dû à la sédimentation des aérosols . . . . . 98

**6 Mise en œuvre du modèle couplé dynamique-chimie-microphysique** **103**

6.1 Couplage au GCM . . . . . 104

6.2 Utilisation du GCM complet . . . . . 107

6.2.1 Lancement des simulations . . . . . 107

6.2.2 Initialisation d'une simulation . . . . . 109

# Chapitre 2

# Modélisation de la dynamique Vénusienne

**Sommaire**

2.1 Description générale du GCM de Vénus . . . . . 38
2.2 Transfert de rayonnement et super-rotation de l'atmosphère. . . . . 39

Ce chapitre décrit brièvement le modèle de climat planétaire, couramment noté dans sa traduction anglaise *General Circulation Model* noté GCM, que j'ai utilisé durant ma thèse. Ce GCM est le fruit du travail de Lebonnois et al. (2010) et un objectif premier de ma thèse était de coupler un modèle photochimique à ce GCM pour en faire le premier modèle tridimensionnel de la photochimie vénusienne.

## 2.1 Description générale du GCM de Vénus

Le GCM de Vénus est basé sur un cœur dynamique développé pour le GCM terrestre du *Laboratoire de Météorologie Dynamique* (LMD) appelé LMDZ (Hourdin et al., 2006). Le GCM de Vénus suppose une orbite circulaire et fait abstraction de la très faible excentricité de Vénus, $\sim 0,006$ (voir tableau 1.2). L'inclinaison de Vénus sur son axe de rotation est également négligée. Le modèle résout les équations de la dynamique discrétisées sur une grille horizontale divisée en 48 longitudes et 32 latitudes, ce qui donnent une résolution de $7{,}5° \times 5{,}625°$. La discrétisation verticale est définie sur 50 niveaux grâce à des coordonnées hybrides de pression qui couvre les altitudes depuis la surface de Vénus jusqu'à environ 100 km. L'utilisation de niveaux en pression permet une simplification des équations de la dynamique à résoudre par le GCM.

Le GCM vénusien du LMD a la particularité de calculer le champ de température de manière cohérente sans fixer de forçage radiatif à-priori. Le GCM reprend évidemment les caractéristiques propres à Vénus, comme la distance au Soleil et son flux correspondant mais également sa gravité, la masse moléculaire moyenne de son atmosphère ou encore la durée du jour sur Vénus (voir tableau 1.2). D'autres GCM existent mais ils imposent les taux de chauffage de l'atmosphère et font tendre ensuite le profil de température vers un profil de température spécifique prédéfini.

Lorsque le gradient vertical de température est inférieur au gradient adiabatique, un ajustement convectif intervient pour maintenir le gradient adiabatique dans cette couche instable modélisé par un échange de masse d'air sous forme de diffusion. Ce flux vertical par diffusion $F$ d'une quantité $x$ est calculé selon $F = -\rho K_z \, (\partial x / \partial z)$, avec $\rho$ la masse volumique de l'air, et $K_z$ le cœfficient de diffusion. Le cœfficient de diffusion, en $\mathrm{m^2\,s^{-1}}$, est calculé par le modèle lorsqu'un ajustement sec est nécessaire. La conduction de la chaleur à travers le sol est résolu par un modèle de sous-surface à 11 couches (Hourdin et al., 1993). Ce modèle dépend de l'inertie thermique $I$ de la surface. Une inertie thermique $I = 2000\,\mathrm{J\,m^{-2}\,s^{-1/2}\,K^{-1}}$ est choisie car elle correspond typiquement à un basalte non poreux.

Le GCM de Vénus inclut la topographie de Vénus grâce aux données haute résolution de la mission Magellan (Ford and Pettengill, 1992). Les ondes de gravité générées par la topographie aux échelles sous-maille ne sont pas pour le moment prises en compte dans la version du GCM utilisée dans cette thèse.

## 2.2 Transfert de rayonnement et super-rotation de l'atmosphère.

La version terrestre du GCM ne prend pas en compte la variation avec la température de la capacité thermique $C_p$ [a]. Cependant sur Vénus $C_p$ varie dans l'atmosphère de $738\,\mathrm{J\,kg^{-1}\,K^{-1}}$ à 100 km jusqu'à $1181\,\mathrm{J\,kg^{-1}\,K^{-1}}$ près de la surface (Seiff et al., 1985). Cette variation est prise en compte dans le GCM vénusien (Lebonnois et al., 2010) en modélisant $C_p$ en fonction de la température $T$ suivant la formule suivante :

$$C_p(T) = C_{p0} \times \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\nu}$$

Avec $C_{p0} = 1000\,\mathrm{J\,kg^{-1}\,K^{-1}}$, $T_0 = 460\,\mathrm{K}$ et $\nu = 0,35$.

Le GCM de Vénus utilise un modèle de transfert de rayonnement qui calcule les taux de chauffage issus du rayonnement solaire grâce à un fichier des flux solaires pré-calculés selon l'angle solaire zénithal (0° à 95°) et basés sur Crisp (1986). Une interpolation est faite à chaque point de la grille du GCM afin de calculer le flux solaire et ainsi tenir compte du cycle diurne. Au sujet du rayonnement thermique, le modèle de transfert de rayonnement utilise la méthode des échanges de flux net [b](Eymet et al., 2009). La structure du nuage utilisée est uniforme en latitude et longitude et s'étend de 47 à 70 km.

Le GCM parvient à reproduire la super-rotation mais les intensités des vents modélisés par le GCM dans sa version publiée par Lebonnois et al. (2010) sont oinférieures à celles observées par Schubert (1983); Gierasch et al. (1997); Limaye (2007); Peralta et al. (2007); Sánchez-Lavega et al. (2008). Le GCM a bénéficié d'une mise à jour de sa matrice d'échange net de flux fournie par Sébastien Lebonnois au cours de cette thèse. Ces améliorations permettent à la vitesse zonale d'approcher les valeurs maximales observées d'environ $120\,\mathrm{m\,s^{-1}}$ entre $60 - 80$ km, figure 2.1. Les courbes de la fonction de courant représentées sur la figure 2.1 indiquent que le GCM reproduit une circulation méridionale dominée par la cellule de Hadley. La branche ascendante de la cellule de Hadley se situe à l'équateur et les branches descendantes vers $70 - 80$°N et $70 - 80$°S. On distingue en altitude deux séparation dans la cellule de Hadley, à 45 km et 60 km. Ces divisions dans la cellule de Hadley globale impliquent une diminution de l'intensité du transport de la branche ascendante à l'équateur. 45 km correspond grossièrement à la base des nuages de Vénus et 60 km à la séparation entre le *middle cloud* et le *upper cloud*. Cette structure de la cellule de Hadley sera couplée avec la sédimentation des gouttelettes des nuages telle que nous la modélisons, section 5.2.

a. La capacité thermique est la quantité d'énergie nécessaire à apporter à un matériau, gaz, pour élever sa température. Son unité est le $\mathrm{J\,kg^{-1}\,K^{-1}}$.

b. Ou *Net Exchange Rate* en anglais, NER.

La figure 2.2 représente la moyenne zonale de la température calculée par le GCM. Le profil de température du GCM est comparé avec celui de VIRA (Seiff et al., 1985) dans la figure 2.3. Le GCM reproduit avec une bonne précision les températures comparées aux mesures.

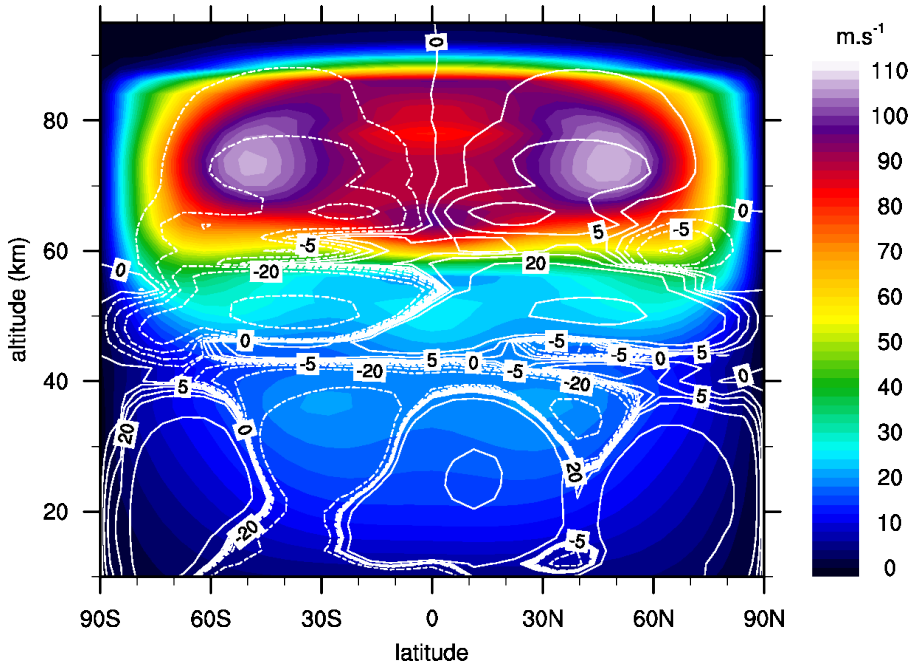



FIGURE 2.1 – Moyenne zonale du vent zonal et de la fonction de courant de 10 à 95 km. Les valeurs de plus de 80 m s$^{-1}$ à partir de 60 km, et montrant des pics à plus de 120 m s$^{-1}$, représentent l'atmosphère en super-rotation. La fonction de courant, en $10^9$ kg s$^{-1}$, est représentée par les courbes blanches pleines quand la valeur est positive et en pointillé quand elle est négative.

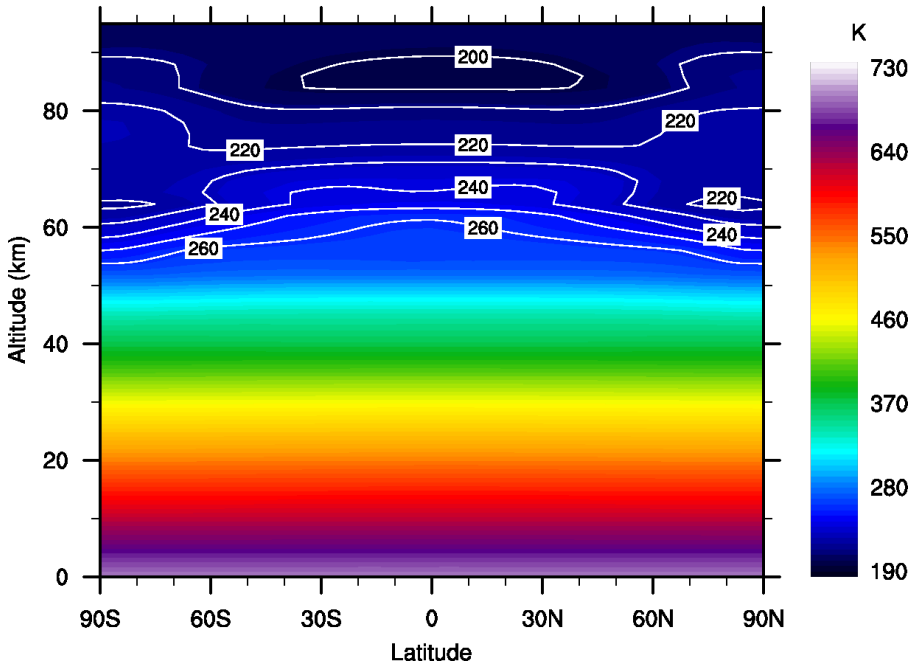



FIGURE 2.2 – Moyenne zonale de la température calculée par le GCM.

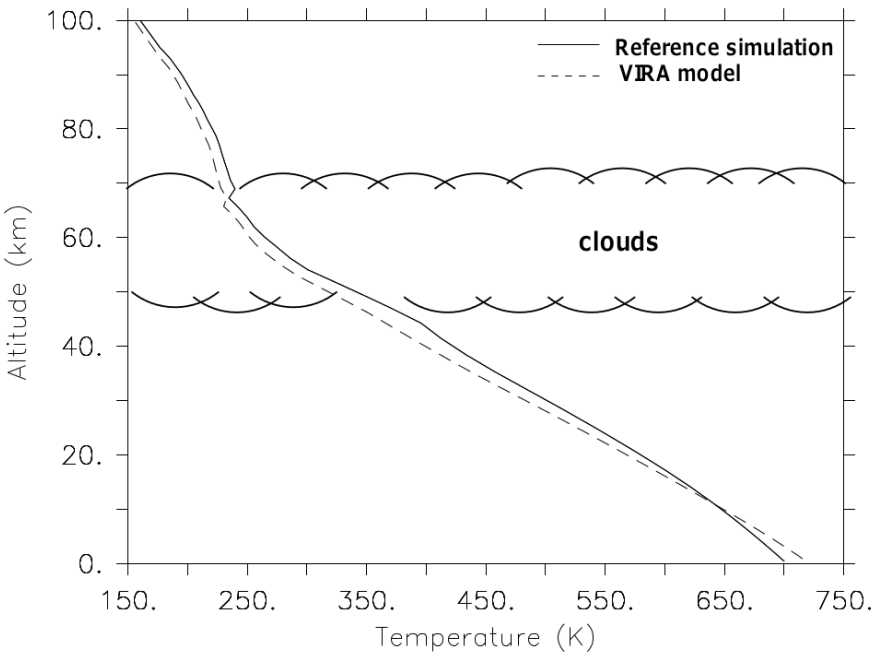



FIGURE 2.3 – Comparaison de la température du GCM (Lebonnois et al., 2010) avec les profils VIRA (Seiff et al., 1985).

# Chapitre 3

# Modélisation de la photochimie vénusienne : Historique et Objectifs

**Sommaire**

**3.1 Les modèles chimiques précurseurs. Les espèces chlorées, $ClO_x$, les radicaux hydrogénés $HO_x$ et le problème de la stabilité du $CO_2$. . . . . 43**
3.1.1 Le modèle chimique 1D de Prinn (1971) . . . . . 44
3.1.2 Le modèle chimique 1D de McElroy et al. (1973) . . . . . 46
**3.2 Les modèles chimiques récents. L'importance du nuage global vénusien, les cycles du soufre. . . . . 48**
3.2.1 Le modèle de chimie 1D de Winick and Stewart (1980) . . . . . 49
3.2.2 Le modèle de chimie 1D de Yung and DeMore (1982) . . . . . 52
3.2.3 Le modèle de chimie 1D de Krasnopolsky (2012) . . . . . 55
3.2.4 L'héritage des modèles récents et les questions ouvertes de la photochimie vénusienne . . . . . 56
**3.3 Objectifs du travail de thèse . . . . . 57**

Après les premières observations par spectroscopie depuis la Terre, et l'ère des missions spatiales soviétiques et américaines depuis la fin des années 60, les premiers modèles chimiques de l'atmosphère de Vénus sont apparus. La modélisation numérique de la chimie de l'atmosphère de Vénus a pour but de reproduire les observations et ainsi d'expliquer le fonctionnement de la chimie vénusienne. Les modèles permettent aussi d'orienter les futures observations en pointant les données manquantes. Cela peut concerner des domaines d'altitude non couverts, des espèces chimiques non détectées ou encore des données de laboratoire sur la cinétique des réactions chimiques plus précises voire nouvelles. Jusqu'à présent, les simulations de la chimie vénusienne n'ont été effectuées qu'avec des modèles à une dimension, selon l'altitude. Ces modèles ne fournissent donc que des valeurs caractéristiques d'un état d'équilibre global. En effet, ne tenant pas compte des changement d'insolation (cycle jour-nuit), des différentes conditions dynamiques selon la latitude, ce type de modèle en 1D ne nous renseigne que sur des concentrations correspondantes à des moyennes sur le globe vénusien. De plus, la dynamique atmosphérique n'est paramétrisée que de façon rudimentaire par un mélange vertical de type diffusif appelé *eddy diffusion*, ou diffusion "turbulente". Ces modèles constituent la première étape à la compréhension des cycles chimiques présents sur Vénus. Le faible coût numérique et la vision globale offerts par la modélisation 1D les rend utiles pour étudier Vénus dans son ensemble. Cependant, ces modèles ne prennent pas en compte les effets du cycle diurne sur la température et la chimie, ni du transport méridien.

Mon travail de thèse propose la première modélisation chimique en trois dimensions de l'atmosphère de Vénus. Notre modèle chimique, détaillé dans le chapitre 4, reprend les connaissances sur la chimie vénusienne des précédents modèles en utilisant les données les plus récentes de cinétique et de section efficace d'absorption disponibles et y ajoute une description inédite des nuages de Vénus.

Afin de replacer notre modèle dans l'histoire de la modélisation de la chimie atmosphérique vénusienne, je vais présenter les précédents modèles de façon chronologique. Cela permettra d'introduire plus en détail les raisons de la modélisation des cycles chimiques utilisés.

## 3.1 Les modèles chimiques précurseurs. Les espèces chlorées, $ClO_x$, les radicaux hydrogénés $HO_x$ et le problème de la stabilité du $CO_2$.

Dans une atmosphère uniquement composée de $CO_2$, le principal cycle photochimique est le suivant :

$$\begin{aligned} 2\,(CO_2 + h\nu &\longrightarrow CO + O) \\ O + O + M &\longrightarrow O_2 + M \\ \hline BILAN\ :\quad 2\,CO_2 &\longrightarrow 2\,CO + O_2 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Ce schéma photochimique représente l'équilibre entre les espèces produites lors de la photodissocia-

tion de $CO_2$ par le rayonnement UV aux longueurs d'onde inférieures à 200 nm. La recombinaison de l'oxygène moléculaire par la réaction $O + O + M \longrightarrow O_2 + M$ est une réaction très rapide. Si bien que le bilan du schéma photochimique (3.1) indique que le rapport des concentrations de CO sur l'oxygène moléculaire $O_2$ devrait être de l'ordre de 2. Qualitativement, vu que $CO_2$ est l'espèce majoritaire et que la réaction $CO + O + M \longrightarrow CO_2 + M$ est très lente (spin interdit), on s'attend également à une forte abondance des espèces produites par sa photodissociation, CO et $O_2$. Un modèle photochimique simple basé sur le seul cycle 3.1 a pour résultat des abondances en CO et $O_2$ de quelques pour cent (Yung and DeMore, 1999).

Nous avons à disposition les mesures dans l'atmosphère profonde de CO par Connes et al. (1968); Young (1972), ou plus récemment Marcq et al. (2008, 2015) qui nous indiquent des valeurs aux alentours de quelques dizaines de ppmv. Vandaele et al. (2015) présentent des mesures de CO par l'instrument SOIR de la sonde *Venus Express* pour des altitudes entre 80 et 120 km qui dépassent la centaine de ppmv (voir la figure 8.15) mais sont loin des quelques pour cent attendu par le cycle photochimique 3.1. Les mesures de $O_2$ s'avèrent plus compliquées puisque $O_2$ n'a jamais été directement observé dans son état fondamental. Les tentatives de mesures de Trauger and Lunine (1983) et de Mills (1999) de $O_2$ indiquent une valeur maximale aux environs du ppmv. En conclusion, le rapport $^{CO}/_{O_2}$ est supérieur à 50 sur Vénus contrairement au rapport $^{CO}/_{O_2} \approx 2$ attendu. Il doit donc exister d'autres cycles chimiques capables d'expliquer cet écart en terme de rapport mais également en quantité. Il est nécessaire de trouver des cycles qui recyclent $CO_2$ à partir de CO et $O_2$. Il faut également que le système photochimique maintienne les 95% de $CO_2$ soumis à la photodissocitaion dans l'atmosphère de Vénus.

### 3.1.1 Le modèle chimique 1D de Prinn (1971)

Le modèle de Prinn (1971) est un modèle chimique à une dimension spatiale, en altitude, et décrit la chimie à l'équilibre de 9 espèces à l'aide de 20 réactions chimiques et 3 réactions de photolyse des espèces . Le modèle situe sa limite basse en altitude au sommet des nuages dans le visible. L'auteur s'intéresse surtout à la plage d'altitude couvrant les pressions 200 hPa et 50 hPa, c'est à dire approximativement $70 - 90$ km, car c'est dans cet intervalle de pression que HCl devient l'espèce qui, par photodissociation, $HCl + h\nu \longrightarrow H + Cl$, produit le plus d'hydrogène atomique H. Prinn (1971) est le premier à montrer l'importance des espèces chlorées, Cl, ClO et ClOO (notées $ClO_x$) produites par la photodissociation de HCl dans la recombinaison du $CO_2$. En effet, celles-ci sont impliquées dans le cycle suivant proposé par Prinn (1971) :

$$\begin{aligned} Cl + O_2 + M &\longrightarrow ClOO + M \\ ClOO + CO &\longrightarrow CO_2 + ClO \\ ClO + CO &\longrightarrow Cl + CO_2 \\ \hline BILAN \ : \quad 2\,CO + O_2 &\longrightarrow 2\,CO_2 \end{aligned} \tag{3.2}$$

Le bilan chimique net de ce schéma est l'inverse du cycle caractéristique d'une atmosphère pure en

$CO_2$ décrit par (3.1), capable d'expliquer les faibles abondances de CO et $O_2$ observées sur Vénus. Les deux réactions $ClOO + CO \longrightarrow CO_2 + ClO$ et $ClO + CO \longrightarrow Cl + CO_2$ n'ont pas fait l'objet d'étude en laboratoire à l'époque de l'article. L'auteur suggère alors des constantes de vitesses de réactions plausibles compte tenu des connaissances disponibles sur des réactions et espèces similaires.

La présence d'hydrogène moléculaire et atomique, H et $H_2$, s'explique par la photodissociation de $H_2O$, $H_2O + h\nu \longrightarrow HO + O$, qui est suivie des recombinaisons $H + H + M \longrightarrow H_2 + M$ ou $H + HO_2 \longrightarrow H_2 + O_2$. Cette hypothèse a permis à la théorie de Reeves et al. (1966), basée sur les produits de la photodissociation de $H_2O$ que sont les radicaux hydrogénés, H, HO, $HO_2$ notés $HO_x$, d'être appuyée par les nouvelles observations de Barth (1968). Ce cycle chimique est détaillé comme suit :

$$\begin{aligned} H + O_2 + M &\longrightarrow HO_2 + M \\ HO_2 + CO &\longrightarrow CO_2 + OH \\ HO + CO &\longrightarrow CO_2 + H \\ \hline BILAN\ : \quad 2\,CO + O_2 &\longrightarrow 2\,CO_2 \end{aligned} \tag{3.3}$$

Les cycles (3.2) et (3.3) ont pour effet de recycler $CO_2$ grâce à des cycles catalytiques basés respectivement sur les radicaux $ClO_x$, produits de la photodissociation de HCl, et les radicaux $HO_x$, produits de la photodissociation de $H_2O$.

On peut alors comparer les efficacités des schémas (3.2) et (3.3), pour la reformation catalytique du $CO_2$ par les espèces $ClO_x$ ou $HO_x$, grâce à la figure 3.1. Elle montre que le cycle basé sur les radicaux hydrogénés $HO_x$ (3.3), est limité par la réaction $HO_2 + CO \longrightarrow CO_2 + OH$ qui est extrêmement lente comparée aux autres réactions du même cycle. Cela le rend négligeable car c'est la réaction la plus lente qui limite le cycle dans son ensemble, c'est-à-dire son bilan net. Le modèle proposé par Prinn (1971) montre alors l'importance potentiellement cruciale des espèces chlorées sur le recyclage de $CO_2$ via son cycle (3.2). Cette importance est relative car les données de laboratoires concernant la cinétique de ClOO sont peu connues. Prinn (1971) fixe des valeurs estimées afin de reproduire les mesures spectroscopiques de HCl, c'est-à-dire $HCl \approx 0{,}6$ ppmv (Connes et al., 1967). La consommation de ClOO par CO est une réaction qui n'est pas encore établie en 1971. Cette réaction n'a jamais été observée en laboratoire depuis et la constante de réaction fixée par Prinn (1971) est certainement très largement surestimée. Cette réaction n'est d'ailleurs plus utilisée dans les modèles photochimiques récents (Mills, 1998; Krasnopolsky, 2012) et n'apparaît pas non pas dans les bases de données sur la cinétique chimique, comme la NIST Kinetics Database [a].

a. http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp

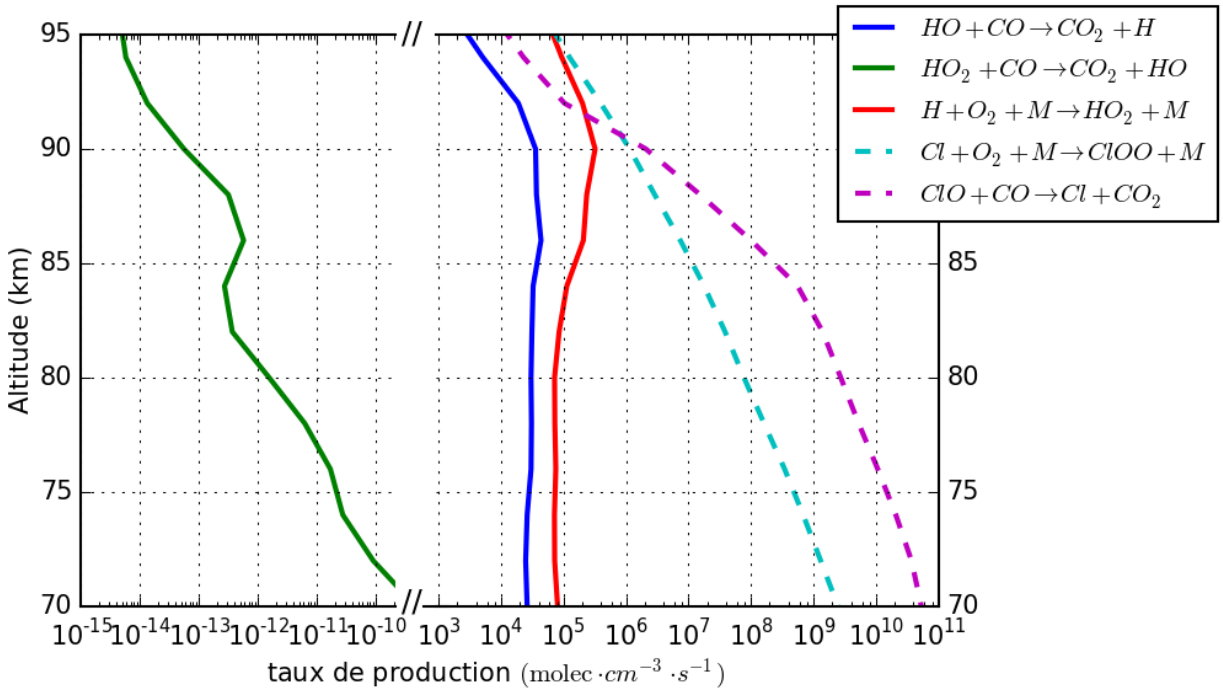



FIGURE 3.1 – Les taux des réactions du cycle catalytique décrit par Reeves et al. (1966) basées sur les radicaux $HO_x$ (voir (3.3)) sont affichés en traits pleins. Les lignes tiretées représentent les taux de réaction du cycle catalytique basé sur les radicaux $ClO_x$ (voir (3.2)) décrit par Prinn (1971). Les vitesses de réaction sont celles utilisées par les auteurs. Afin de tracer les taux de production, j'ai utilisé les concentrations caractéristiques des espèces chimiques présentes pour chaque réaction que nous fournit notre modèle, le GCM 3D de Vénus. L'espèce intermédiaire ClOO n'étant décrite que par la réaction de production $Cl + O_2 + M \longrightarrow ClOO + M$ et de consommation $ClOO + CO \longrightarrow CO_2 + ClO$, les taux de production de ces deux réactions sont quasiment identiques à l'état d'équilibre. L'espèce ClOO est consommée par la réaction $ClOO + CO \longrightarrow CO_2 + ClO$ quasiment aussitôt qu'elle est produite par $Cl + O_2 + M \longrightarrow ClOO + M$.

Le principal résultat avancé par Prinn (1971) est que le cycle catalytique basé sur les radicaux $ClO_x$ permet, dans la zone 70 km à 90 km, de maintenir une atmosphère quasi-pure en $CO_2$. Cela signifie que le cycle chimique de recyclage de $CO_2$ basé sur les radicaux chlorés $ClO_x$ et initié par la photodissociation de HCl suffit à contre-balancer la photodissociation de l'espèce majoritaire sur Vénus, $CO_2$. Cependant, comme nous l'avons vu, ce système chimique se base sur la réaction $ClOO + CO \longrightarrow CO_2 + ClO$ qui est considérée comme extrêmement lente aujourd'hui et n'est désormais plus utilisée. Les résultats de Prinn (1971) ne sont donc pas aujourd'hui quantitativement viables. Cependant, Prinn (1971) fut le premier à envisager l'importance des cycles basés sur les espèces chlorées pour expliquer la stabilité du $CO_2$ et la faible valeur de CO et $O_2$ dans l'atmosphère vénusienne.

### 3.1.2 Le modèle chimique 1D de McElroy et al. (1973)

L'article de McElroy et al. (1973) décrit une modélisation à une dimension, en altitude, et étudie la chimie à l'équilibre de sept espèces . Le modèle consiste en 15 réactions chimiques et 7 réactions de photodissociations . L'étendue en altitude est d'une cinquantaine de kilomètres. L'altitude 0 correspond au sommet des nuages, comme pour Prinn (1971), c'est-à-dire 200 hPa ou encore 70 km. Le

modèle suppose que les espèces dites à longue durée de vie, CO, $O_2$, HCl, $H_2$ et $H_2O$ sont mélangées de manière homogène avec $CO_2$. Ceci suppose que les tendances chimiques de ces espèces sont longues devant celles d'origine dynamique. La seconde hypothèse du modèle est que l'intégrale en altitude du taux de production net de chacune de ces cinq espèces est nulle, ceci afin d'assurer la conservation de la masse. L'article McElroy et al. (1973) n'utilise pas la reformation du $CO_2$ via les espèces chlorées. En effet les auteurs notent le manque d'expériences de laboratoire concernant ces réactions. Le cycle de McElroy et al. (1973) se base sur les nouveaux travaux effectués en modélisation de la chimie atmosphérique martienne au début des années 1970.

En effet, Mars ayant également une atmosphère quasi-pure en $CO_2$, la question de sa stabilité est identique à celle de Vénus. La nouveauté est de s'affranchir, comme proposé dans les modèles martiens (McElroy and Donahue, 1972; Parkinson and Hunten, 1972), de la réaction $HO_2 + CO \longrightarrow CO_2 + HO$ trop lente, comme le montre la figure 3.1. Pour cela, McElroy et al. (1973) considèrent la réaction $HO_2 + O \longrightarrow O_2 + HO$ bien plus rapide. Le recyclage du $CO_2$ peut donc s'opérer par le cycle catalytique suivant :

$$\begin{aligned} H + O_2 + M &\longrightarrow HO_2 + M \\ HO_2 + O &\longrightarrow HO + O_2 \\ HO + CO &\longrightarrow CO_2 + H \\ \hline BILAN\ :\quad CO + O &\longrightarrow CO_2 \end{aligned} \tag{3.4}$$

Ici le recyclage de $CO_2$ se fait en consommant CO et O, non plus CO et $O_2$. Consommer O revient également à abaisser la recomposition de $O_2$. Une autre possibilité est de passer par le peroxide d'hydrogène, $H_2O_2$, pour recycler $CO_2$ :

$$\begin{aligned} H + O_2 + M &\longrightarrow HO_2 + M \\ 1/2\ (\ HO_2 + HO_2 &\longrightarrow H_2O_2 + O_2\ ) \\ 1/2\ (\ H_2O_2 + h\nu &\longrightarrow 2\,HO\ ) \\ HO + CO &\longrightarrow CO_2 + H \\ \hline BILAN\ :\quad CO + \frac{1}{2}\,O_2 &\longrightarrow CO_2 \end{aligned} \tag{3.5}$$

Les cycle (3.4) et (3.5) utilisent tous deux les produits $HO_x$ de la photodissociation de $H_2O$ et de HCl, afin de reformer $CO_2$. Ce processus s'effectue en consommant CO et O en (3.4) ou CO et $O_2$ en (3.5). Les taux de production des cinq réactions impliquées dans ces deux cycles chimiques sont détaillés dans la figure 3.2 suivante :

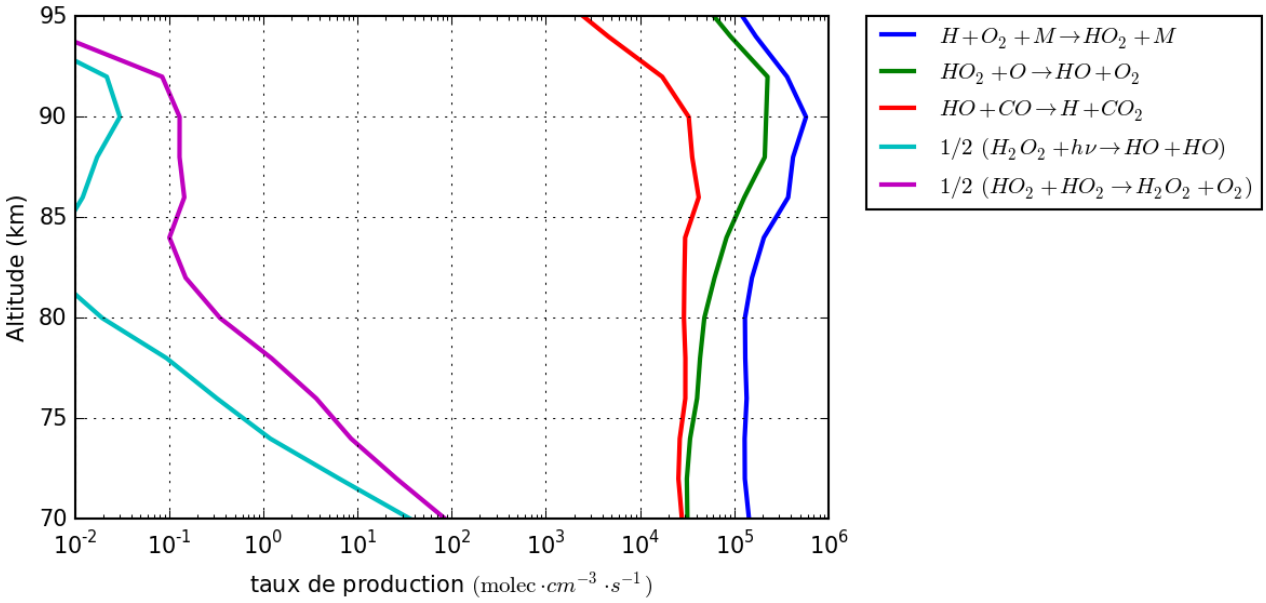



FIGURE 3.2 – Les vitesses de réaction des cycles catalytiques décrits dans McElroy et al. (1973) sont celles utilisées par les auteurs. Afin de tracer les taux de production, j'ai utilisé la moyenne globale des concentrations de chaque espèce chimique que nous fournit notre modèle, le GCM 3D de Vénus.

Contrairement au cycle chimique (3.3) de Reeves et al. (1966) limité par la réaction $HO_2 + CO \longrightarrow CO_2 + HO$ très lente, les cycles chimiques (3.4) et (3.5) de McElroy et al. (1973) s'en affranchissent. Cela les rend plus efficaces, comme le montre la figure 3.2. La réaction la plus lente sur la figure 3.2, $H_2O_2 + h\nu \longrightarrow 2\,HO$, est par exemple $10^{10}$ fois plus productive que $HO_2 + CO \longrightarrow CO_2 + HO$ sur la figure 3.1. Le cycle (3.5) utilisant l'espèce $H_2O_2$ est négligeable vis-à-vis du cycle (3.4).

Le modèle de McElroy et al. (1973) établit que la stabilité du $CO_2$ peut être expliqué par le système chimique faisant appel aux radicaux $HO_x$. Cependant, ce résultat est obtenu au prix de source de HOx très largement surestimées. En effet, McElroy et al. (1973) considèrent des rapport de mélange de HCl et $H_2O$ égaux à 8 ppmv et 180 ppmv respectivement, supérieurs aux mesures actuels de un à deux ordres de grandeur.

La reformation catalytique du $CO_2$ par les seuls radicaux $HO_x$ n'est donc pas suffisante pour expliquer l'abondance à 95% du $CO_2$ et les faibles valeurs de CO.

## 3.2 Les modèles chimiques récents. L'importance du nuage global vénusien, les cycles du soufre.

Plusieurs programmes spatiaux se poursuivent durant les années 70, en particulier le programme soviétique Venera qui dépose de nombreux atterrisseurs sur Vénus. Venera 4 est la première mission à analyser la chimie *in situ* de l'atmosphère vénusienne et à en analyser la composition (Vinogradov et al., 1968). Se succèdent alors les missions américaines Mariner 5 (1967), Mariner 10 (1973), Pioneer

Venus Orbiter (1978) et Pioneer Venus Multiprobe (1978). Ces missions, en plus des observations depuis la Terre, apportent de nouvelles données concernant la chimie (voir la section 1.1 pour une présentation plus détaillée des observations de Vénus) que les modèles doivent incorporer.

### 3.2.1 Le modèle de chimie 1D de Winick and Stewart (1980)

Après que le dioxyde de soufre, $SO_2$, ait été détecté depuis la Terre par Barker (1979), Conway et al. et par Esposito et al. (1979) grâce au spectromètre UV à bord de la sonde *Pioneer Venus Orbiter*, Winick and Stewart (1980) sont les premiers à avoir montré l'importance du soufre pour expliquer la faible quantité de $O_2$ dans l'atmosphère de Vénus et la production d'acide sulfurique $H_2SO_4$.

$$\begin{aligned} &1/2\ (\ SO_2 + h\nu \longrightarrow SO + O\ ) \\ &1/2\ (\ SO + SO \longrightarrow SO_2 + S\ ) \\ &1/2\ (\ S + O_2 \longrightarrow SO + O\ ) \\ &SO_2 + O + M \longrightarrow SO_3 + M \\ &SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 \\ \hline BILAN\ :\quad &SO_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 \end{aligned} \tag{3.6}$$

Ce cycle est initié par la photodissociation de $SO_2$ et pour former $H_2SO_4$ en consommant également de l'oxygène moléculaire $O_2$. Le second cycle prend la photodissociation de SO pour départ et ne nécessite donc pas la reformation de $SO_2$ :

$$\begin{aligned} &1/2\ (\ SO + h\nu \longrightarrow S + O\ ) \\ &1/2\ (\ S + O_2 \longrightarrow SO + O\ ) \\ &SO_2 + O + M \longrightarrow SO_3 + M \\ &SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 \\ \hline BILAN\ :\quad &SO_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 \end{aligned} \tag{3.7}$$

Ce second cycle a le même bilan qu'en (3.6). Nous pouvons alors étudier l'efficacité de chacune des réations impliquées avec la figure 3.3 qui suit :

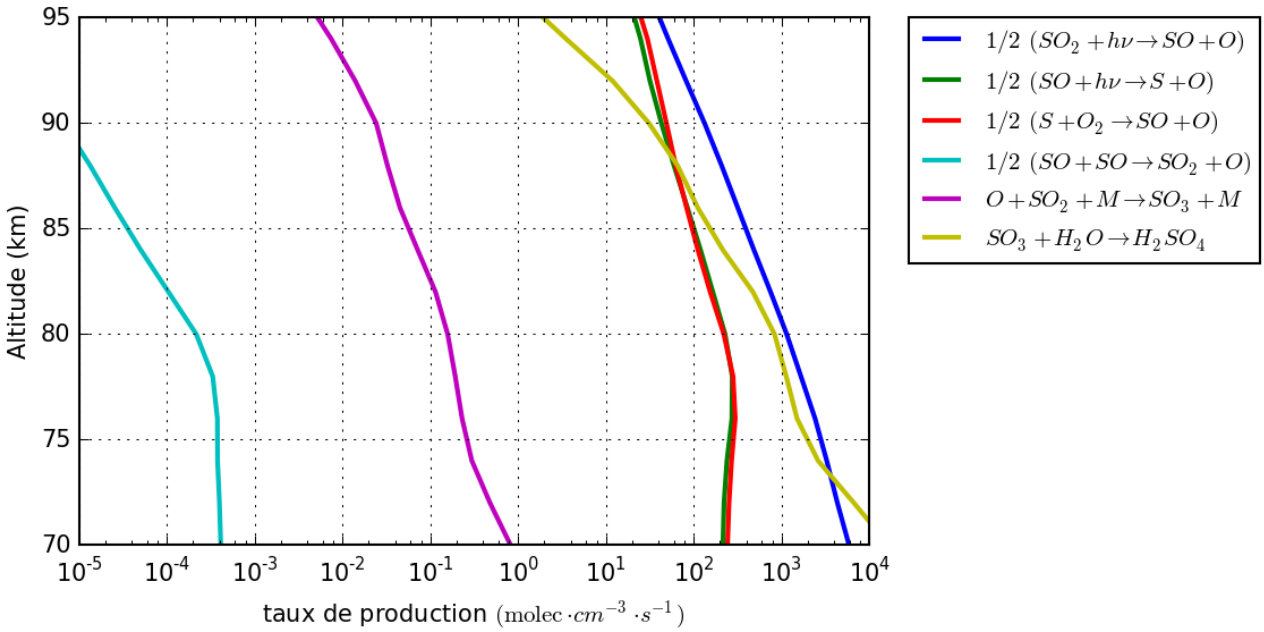



FIGURE 3.3 – Les vitesses de réaction des cycles catalytiques décrits dans Winick and Stewart (1980) sont celles utilisées par les auteurs. Excepté pour la photodissociation de $SO_2$, calculé par le code de transfert de rayonnement de notre modèle chimique. Afin de tracer les taux de production, j'ai également utilisé la moyenne globale des concentrations de chaque espèce chimique que nous fournit notre modèle, le GCM 3D de Vénus.

La réaction $SO + SO \longrightarrow SO_2 + S$ ralentit énormément le cycle (3.6), ce que le rend environ mille fois moins productif que le cycle (3.7), tandis que la réaction de formation du $SO_3$, $SO_2 + O + M \longrightarrow SO_3 + M$, est l'étape limitante du cycle (3.7). Consommer le $O_2$ et le stocker dans une espèce à longue durée de vie, comme le $H_2SO_4$, condensable et faiblement photodissociable, revient également à abaisser l'abondance de $O_2$ dans l'atmosphère vénusienne et donc d'augmenter le rapport $^{CO}/_{O_2}$. Cette consommation nette de $O_2$ se fait également Un autre cycle important est le suivant, qui transfère le soufre de $SO_2$ vers $H_2SO_4$ sans consommer $O_2$ :

$$\begin{aligned} SO_2 + h\nu &\longrightarrow SO + O \\ SO_2 + O + M &\longrightarrow SO_3 + M \\ SO_3 + H_2O &\longrightarrow H_2SO_4 \\ \hline BILAN \ : \quad 2\,SO_2 + H_2O &\longrightarrow H_2SO_4 + SO \end{aligned} \tag{3.8}$$

Ce cycle montre la nature photochimique du nuage vénusien. Ce cycle, basé également sur la photodissociation de $SO_2$, dont la réaction la plus lente est la formation de $SO_3$, produit de l'acide sulfurique $H_2SO_4$ et du monoxide de soufre SO. Les cycles (3.6) et (3.7) sont équivalents à un puits permanent de $SO_2$ vers l'espèce réservoir $H_2SO_4$ qui condense, forme les nuages de Vénus puis sédimente. Le nuage photochimique apparaît alors comme un moyen efficace de capter les espèces soufrées. $H_2SO_4$ est condensé et ce n'est qu'après sédimentation et évaporation des gouttelettes aux altitudes où la température est suffisamment élevée, $\approx$ 45 km, que la décomposition thermique de $H_2SO_4$,

$H_2SO_4 + M \longrightarrow H_2O + SO_3 + M$, a lieu. Cette décomposition est suivie par celle du $SO_3$ qui reforme de $SO_2$ sous les nuages comme on l'a montré sur la figure 1.10.

Ces cycles ont donc un impact fondamental sur la chimie de $SO_2$, lui-même étant une espèce chimique importante pour le transfert de rayonnement car le $SO_2$ absorbe dans l'ultraviolet de 180 nm à 225 nm. Le modèle utilisé par Winick and Stewart (1980) est aussi la première modélisation des nuages de Vénus en considérant tout le $H_2SO_4$ produit comme étant condensé, ceci en ne changeant aucunement le profil de $H_2O$ qui demeure fixé à 1 ppmv. Il n'y a pas d'interaction à proprement parler entre la photochimie et la microphysique du nuage. La figure 3.4 présente alors les profils de dioxide de soufre $SO_2$ et d'acide sulfurique $H_2SO_4$ en les comparant avec les mesures de la mission *Pioneer Venus* :

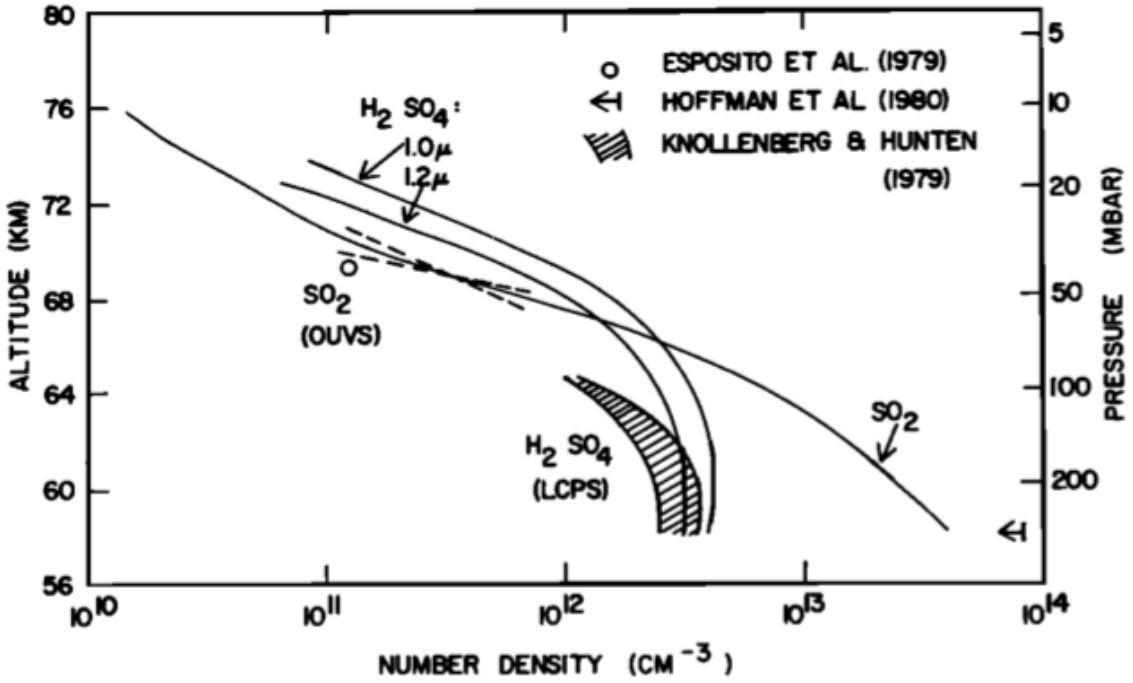



FIGURE 3.4 – Figure de Winick and Stewart (1980) présentant la comparaison entre les résultats du modèle 1D et les observations disponibles. Le $H_2SO_4$ représenté ici est sous forme condensée puisque le modèle suppose que tout le $H_2SO_4$ disponible se condense. Deux résultats sont affichés pour des rayons de gouttelette différents. Ayant un flux vertical de diffusion turbulente fixe, l'hypothèse avec le rayon le plus faible ( 1 µm ) correspond au flux de sédimentation le plus faible et donc à la plus haute teneur en $H_2SO_4$. Cela tend à éloigner $H_2SO_4$ des valeurs de Knollenberg and Hunten (1980). $SO_2$ se situe dans les gammes de valeurs observées par Esposito et al. (1979) et Hoffman et al. (1980)

L'accord entre le profil calculé de $SO_2$ et les mesures d' Esposito et al. (1979) est encourageant même si le cycle de formation de $H_2SO_4$ et sa condensation/sédimentation ne sont modélisés que de façon rudimentaire. Le modèle de Winick and Stewart (1980) montre un des problèmes posés par le cycle du soufre vénusien. L'espèce principale qui contient le soufre est $SO_2$. C'est sa conversion en $H_2SO_4$ qui fait chuter de deux ordres de grandeur la concentration de $SO_2$ dans le nuage, lorsque l'on s'élève de 60 à 70 km (voir figure 3.4). Or, le modèle fixe une valeur de $SO_2 \approx 4$ ppmv à 58 km afin de reproduire le profil observé de $SO_2$. Cette valeur est difficilement conciliable avec les valeurs obser-

vées par le spectromètre de masse de la sonde Pioneer Venus ou encore du chromotographe en phase gazeuse de la sonde Venera 12 et qui ont mesuré plus d'une centaine de ppmv de $SO_2$ (Gelman et al., 1979; Oyama et al., 1980) vers 45 km. La décroissance totale du soufre, de plus d'une centaine de ppmv à 45 km à moins d'un ppmv au-dessus de 70 km ne peut donc pas être expliquée par les cycles (3.6) à (3.8) qui stockent le soufre dans $H_2SO_4$. Tout au plus, ces cycles expliquent une décroissance de 4 ppmv. Cette incapacité des modèles chimiques à décrire la décroissance du $SO_2$ entre l'atmosphère profonde et l'atmosphère au-dessus des nuages est toujours d'actualité. Les auteurs remarquent également les écarts entre leurs résultats concernant $O_2$, observé au maximum à 1 ppmv contre 100 ppmv modélisé, et CO, $\approx$ 50 ppmv mesuré contre 300 ppmv modélisé.

Comme tout modèle chimique, celui de Winick and Stewart (1980) est limité par la connaissance des coefficients de vitesse de réactions disponibles à l'époque. Par exemple, la dépendance en température d'une réaction telle que la formation de $H_2SO_4$ n'était pas connue. Ces imprécisions introduisent d'importantes erreurs. Néanmoins, c'est la première modélisation à s'intéresser au problème du cycle du soufre vénusien via la modélisation du nuage photochimique.

### 3.2.2 Le modèle de chimie 1D de Yung and DeMore (1982)

Le modèle de Yung and DeMore (1982) reprend la méthode de résolution numérique utilisée par Winick and Stewart (1980) et étend l'échelle d'altitude couverte. Les altitudes s'étendent dorénavant de 58 km à 110 km. Il décrit la chimie de 31 espèces . Le modèle considère le profil de $H_2O$ comme fixé à la valeur de 1 ppmv. Les autres espèces sont calculées. Le système chimique est constitué de 22 réactions de photodissociation et de 101 réactions chimiques. Yung and DeMore (1982) reprend principalement le système chimique de Krasnopolsky and Parshev (1981) de recyclage de $CO_2$.

Concernant les espèces chlorées, Yung and DeMore (1982) incluent de nouveaux cycles impliquant le radical chloroformyle ClCO, comme suggéré par Krasnopolsky and Parshev (1981) [b], et pour la première fois l'espèce intermédiaire, le radical péroxydochloroformyle $ClCO_3$ [c] :

$$\begin{aligned} Cl + CO + M &\longrightarrow ClCO + M \\ ClCO + O_2 + M &\longrightarrow ClCO_3 + M \\ ClCO_3 + O &\longrightarrow Cl + CO_2 + O_2 \\ \hline BILAN\ : \quad CO + O &\longrightarrow CO_2 \end{aligned} \tag{3.9}$$

Le cycle (3.9) consomme CO et O pour reformer $CO_2$ à partir de l'espèce intermédiaire $ClCO_3$. Le second cycle présenté par Yung and DeMore (1982) fait également intervenir $ClCO_3$ qui réagit avec Cl plutôt qu'avec O :

b. Krasnopolsky and Parshev (1981) introduisent l'utilisation des espèces $ClCO_x$ comme intermédiaires plutôt que ClOO, utilisé par Prinn (1971), suite à l'article de Cox et al. (1979) qui abaisse l'efficacité des réactions impliquant ClOO

c. Le radical péroxydochloroformyle est également noté dans la littérature sous la forme Cl(CO)OO.

$$\begin{aligned} \mathrm{Cl} + \mathrm{CO} + \mathrm{M} &\longrightarrow \mathrm{ClCO} + \mathrm{M} \\ \mathrm{ClCO} + \mathrm{O_2} + \mathrm{M} &\longrightarrow \mathrm{ClCO_3} + \mathrm{M} \\ \mathrm{ClCO_3} + \mathrm{Cl} &\longrightarrow \mathrm{Cl} + \mathrm{CO_2} + \mathrm{ClO} \\ \mathrm{ClO} + \mathrm{O} &\longrightarrow \mathrm{Cl} + \mathrm{O_2} \\ \hline BILAN\ : \qquad \mathrm{CO} + \mathrm{O} &\longrightarrow \mathrm{CO_2} \end{aligned} \tag{3.10}$$

Les deux cycles (3.9) et (3.10) utilisent des réactions impliquant ClCO et $ClCO_3$ dont la cinétique demeure incertaine. ClCO et $ClCO_3$ ne sont pas observés dans l'atmosphère à ce jour. $ClCO_3$ n'a que récemment été identifié en laboratoire (Pernice et al., 2004). Les cycles chimiques chlorés reposent donc sur des espèces intermédiaires dont la cinétique des réactions est à améliorer. La figure ci-dessous montre les taux de production des réactions utilisées par les cycles (3.9) et (3.10) :

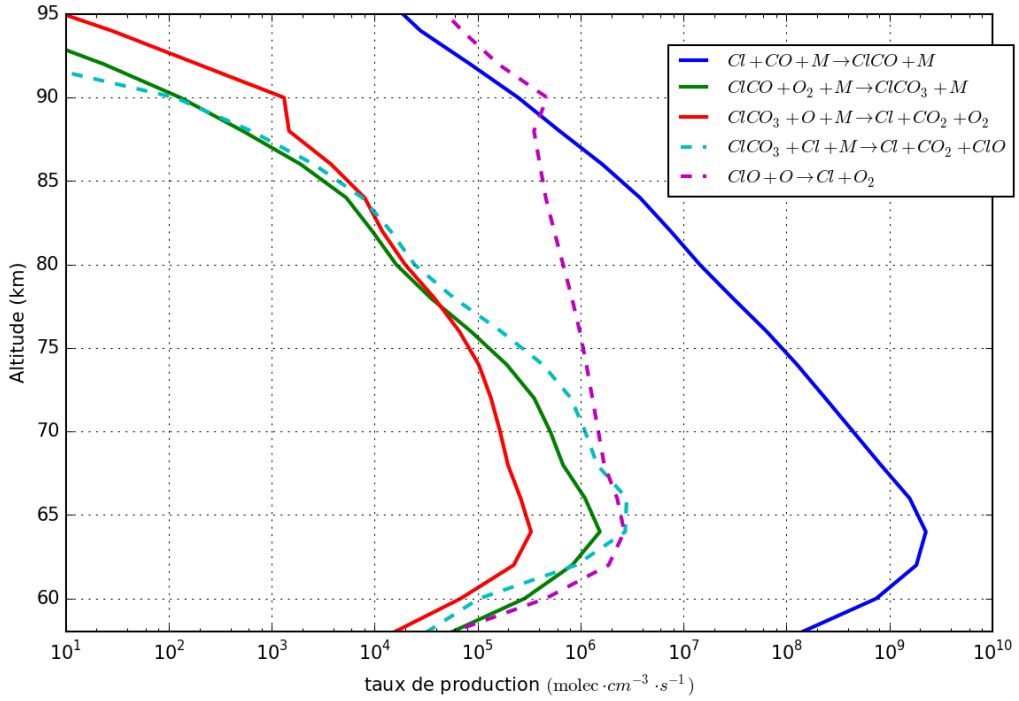



FIGURE 3.5 – Taux de productions des réactions impliquées dans les cycles (3.9) et (3.10). Avec en traits pleins les réactions qui forment le cycle (3.9) et en pointillés les deux réactions supplémentaires qui font appel à ClO comme espèce intermédiaire. Les constantes de réactions sont celles utilisées par Yung and DeMore (1982). Les concentrations des espèces utilisées pour calculer le taux de production sont issues de notre modèle chimique couplé au GCM et moyennées sur une journée vénusienne.

Les cycles(3.9) et (3.10) recyclent $CO_2$ en consommant de l'oxygène atomique O nécessaire à la formation de $O_2$ contrairement au cycle (3.2) de Prinn (1971). Le cycle (3.9) consomme O avec $ClCO_3$ et forme directement $CO_2$ et $O_2$ contrairement au cycle (3.10) qui passe par la production et consommation de ClO. La figure 3.5 nous montre que ces deux approches sont qualitativement équivalentes. Les deux cycles, (3.9) et (3.10), sont freinés par la production de $ClCO_3$. On peut distinguer néanmoins que le cycle (3.9) est moins efficace en dessous de 75 km, où la consommation de $ClCO_3$ par

la réaction $ClCO_3 + O + M \longrightarrow Cl + CO_2 + O_2$ est jusqu'à dix fois moins efficace que la production de $ClCO_3$ par $ClCO + O_2 + M \longrightarrow ClCO_3 + M$. En plus de diminuer CO, l'effet de ces deux cycles est de faire diminuer $O_2$ en le privant de sa source O. Ces deux cycles sont bien sûr initiés par la photodissociation de HCl qui fournit Cl.

Yung and DeMore (1982) ajoutent également un cycle de recyclage de $CO_2$ issu du couplage entre radicaux hydrogénés et azotés :

$$\begin{aligned} H + O_2 + M &\longrightarrow HO_2 + M \\ 1/2\ (\ HO_2 + NO &\longrightarrow HO + NO_2\ ) \\ 1/2\ (\ NO_2 + h\nu &\longrightarrow NO + O\ ) \\ 1/2\ (\ O + HO_2 &\longrightarrow HO + O_2\ ) \\ \hline BILAN\ :\quad CO + HO &\longrightarrow CO_2 + H \\ CO + \frac{1}{2}\,O_2 &\longrightarrow CO_2 \end{aligned} \tag{3.11}$$

Cependant, l'abondance des oxydes d'azotes, NO et $NO_2$, est très mal contrainte. L'unique mesure qui existe est celle de NO par Krasnopolsky (2006) qui trouve $NO = 5,5 \pm 1,5$ ppbv pour des altitudes inférieures à 60 km[d]. Les oxydes d'azote sont les produits de la décomposition de $N_2$, qui représente $3,5\%$ de la composition de l'atmosphère vénusienne. Cependant, l'énergie nécessaire pour briser la triple liaison covalente N≡N par photodissociation n'est atteinte qu'au dessus de 100 km, c'est-à-dire l'altitude maximale de notre modèle.

Yung and DeMore (1982) ont employé leur modèle pour 3 initialisations chimiques différentes. Le modèle A avec $H_2 = 20$ ppmv, le modèle B avec $H_2 = 0{,}5$ ppmv et le modèle C où $H_2 = 0$ ppmv. Les résultats à retenir de Yung and DeMore (1982) sont :

— Les modèles A,B,C reproduisent correctement, grâce aux nouveaux cycles chlorés, les observations de l'époque concernant CO, $O_2(a^1\Delta_g)$ et $SO_2$. Les résultats de $O_2$ des 3 modèles dépassent la valeur maximale, $\approx 3$ ppmv, issue des mesures de Traub and Carleton (1974) dès 65 km et jusqu'à un facteur mille. Ce type de disparités entre résultats et mesures est inhérente aux limitations des modélisations 1D. La cinétique chimique est celle des années 1980 et, par exemple, la dépendance en température de la section efficace de $CO_2$ n'était pas connue. $O_2$ est directement relié à la photodissociation de $CO_2$, donc les erreurs sur $\sigma_{CO_2}$ se répercutent sur l'abondance excessive de $O_2$.
— Le modèle C reproduit le plus fidèlement le comportement de CO et est alors le plus proche des observations. Il ne nécessite pas l'utilisation des cycles azotés pour expliquer la stabilité globale de l'atmosphère vénusienne.

d. Mesures effectuées grâce au spectromètre à haute résolution TEXES, à l'IRTF de la NASA, Mauna Kea, Hawaï.

Les modèles de Mills (1998) et Zhang et al. (2012) sont des développements ultérieurs du modèle de Yung and DeMore (1982). Mills (1998) s'attache à mettre à jour la cinétique chimique et les données de sections efficaces et rendement quantique pour la photochimie. Zhang et al. (2012) reprend le travail de Mills (1998) afin de reproduire l'enrichissement observé du $SO_2$ vers 85 km en jouant avec la constante de réaction de la production de $H_2SO_4$ et sa section efficace. Je ne décris pas ces modèles ici pour éviter la redondance avec Krasnopolsky (2012) qui est le plus récent et prend en compte les résultats de la modélisation de l'atmosphère profonde par Krasnopolsky (2007). Le modèle de Zhang et al. (2012) est extrêmement paramétrisé et ses hypothèses sur certaines vitesses de réactions et abondances sont critiquées par Krasnopolsky (2012) et ne sont pas reprises dans notre modèle.

### 3.2.3 Le modèle de chimie 1D de Krasnopolsky (2012)

Krasnopolsky (2012) propose une mise à jour de son modèle 1D de la photochimie de Vénus (Krasnopolsky and Parshev, 1981). Le système chimique est constitué de 30 réactions de photodissociation et 123 réactions chimiques. L'altitude couverte par le modèle va de 47 km à 112 km. Ce modèle incorpore les cycles majeurs présentés dans les précédents modèles, sauf ceux étant obsolètes, par exemple le cycle basé sur certaines réactions de ClOO décrits par (3.2) dans Prinn (1971).

Krasnopolsky (2012) est le premier modèle chimique pour lequel l'évolution de $H_2O$ et $H_2SO_4$ est calculée explicitement contrairement à Yung and DeMore (1982) ou Zhang et al. (2012). L'équation de continuité de $H_2SO_4$ prend en compte la condensation, sublimation et photodissociation ainsi que leurs transport vertical par diffusion turbulente. Dans son modèle, Krasnopolsky (2012) ne gère pas la partie condensée des espèces $H_2O$ et $H_2SO_4$, ni la sédimentation des gouttelettes de solution binaire ($H_2O$, $H_2SO_4$). Il n'y a donc pas d'évaporation et de retour à la phase gazeuse de $H_2O$ et $H_2SO_4$ à basse altitude. Ce problème est contourné en limitant le modèle à 47 km dans sa partie inférieure.

Les auteurs insistent que la modélisation des espèces traces de l'atmosphère photochimique de Vénus est très sensible aux conditions de l'atmosphère profonde. Une faible variation de la teneur en $SO_2$ à 47 km influe grandement sur le profil de $H_2O$ dans et au-dessus du nuage. C'est ce que montre, pour le système $SO_2$, $H_2O$ et $H_2SO_4$ la figure 3.6. Un changement d'un ppmv de $SO_2$ à la base du nuage, de 10,2 ppmv à 9,2 ppmv, fait varier la vapeur d'eau d'un ordre de grandeur au-dessus des nuages. L'auteur souligne que cette sensibilité est liée à l'altitude du maximum de production de $H_2SO_4$ par la réaction $SO_3 + H_2O + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + H_2O$, vers 62 km. Cette zone agit comme un goulot d'étranglement pour les espèces $H_2O$ et $SO_2$. La largeur de ce goulot est contrôlée par la valeur prescrite de diffusion verticale et les abondances en $H_2O$ et $SO_2$ à la base des nuages.

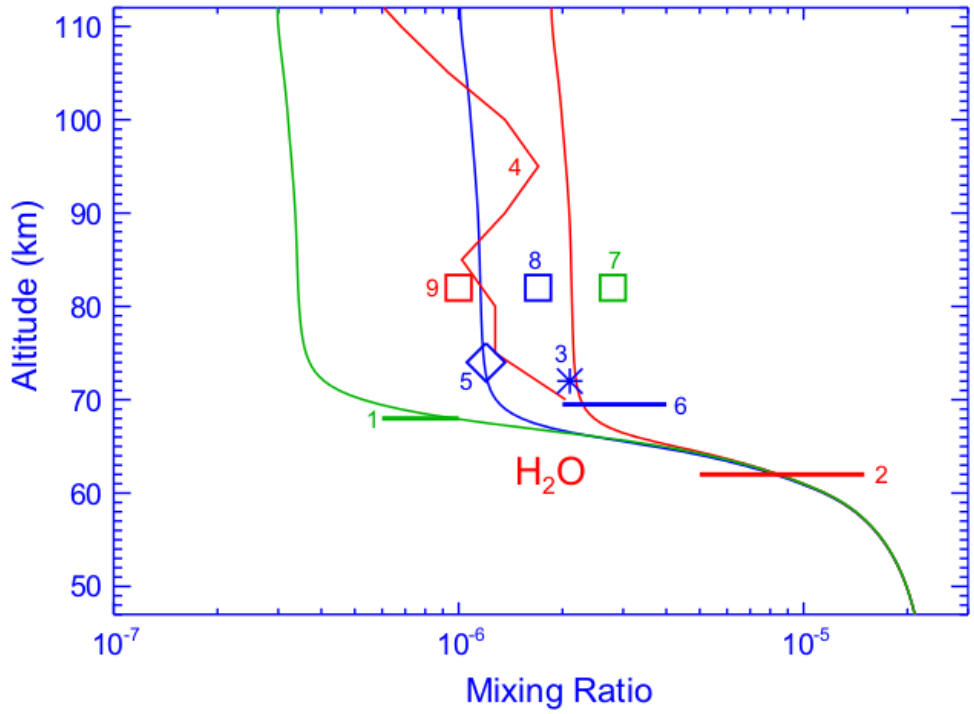



FIGURE 3.6 – Figure tirée de Krasnopolsky (2012). Les lignes pleines sont les résultats en rapport de mélange volumique de $H_2O$ pour des valeurs de $SO_2$ initialisées différemments à la base du modèle. 10,2 ppmv, 9,7 ppmv et 9,2 ppmv à 47 km pour les lignes, respectivement, de couleur verte, bleu et rouge. Les numéros correspondent à des observations de la vapeur d'eau. (1) Fink et al. (1972) ; (2) Ignatiev et al. (1999) ; (3) Bjoraker et al. (1992) ; (4) Fedorova et al. (2008) ; (5) Krasnopolsky (2010c) ; (6) Cottini et al. (2012) ; (7) Encrenaz et al. (1995) ; (8) Gurwell et al. (2007) et (9) Sandor and Clancy (2005).

### 3.2.4 L'héritage des modèles récents et les questions ouvertes de la photochimie vénusienne

Les mesures de $SO_2$ sous les nuages compilées dans l'article Bézard and de Bergh (2007) indiquent une quantité de $130 \pm 40$ ppmv pour des altitudes comprises entre 35 et 45 km. Aucun modèle photochimique n'utilise ces valeurs observées pour contraindre $SO_2$ à la base des nuages. Par exemple, Krasnopolsky (2012) initie $SO_2$ à 9,7 ppmv à 47 km, (Mills, 1998; Mills and Allen, 2007; Zhang et al., 2012) fixent respectivement à 58 km le $SO_2$ à 1 ppmv pour les deux premiers et 3,5 ppmv pour le dernier. Il n'existe pas d'explication actuelle pour la décroissance de $SO_2 \approx 100$ ppmv à 45 km à $SO_2 < 1$ ppmv à 70 km. En effet, le seul puits de $SO_x$ est la production de $H_2SO_4$. Or, avec seulement 30 ppmv de $H_2O$ disponible dans l'atmosphère profonde, on ne peut produire qu'au maximum 30 ppmv de $H_2SO_4$ et donc expliquer au plus une décroissance de 30 ppmv de $SO_x$. Les modèles 1D évitent commodément cette question en limitant leur altitude inférieure à des altitudes convenables. Couramment, l'altitude minimale est prise à la base des nuages ou bien dans le nuage lui-même. Cette question est peu abordée dans la communauté de chimie atmosphérique vénusienne et n'est fait mention que très brièvement par Krasnopolsky (2012) [e] alors que son modèle de l'atmosphère profonde (Krasnopolsky, 2007) pro-

e. « *There are no processes that could significantly deplete* $SO_2$ *in that model. Evidently our understanding of the sulfur chemistry near the lower cloud boundary on Venus is incomplete.* » à la page 243-244.

duit un profil de 130 ppmv de $SO_2$ jusqu'à 47 km.

Ces modèles, depuis les années 80, n'ont cessé de s'améliorer. Ils parviennent désormais à isoler les principaux cycles chimiques et leur importance relative concernant la stabilité du $CO_2$ ou encore la nature du nuage et son implication dans le cycle du soufre et l'abondance en vapeur d'eau. Ces connaissances sont toutefois entachées d'incertitudes. Aucun modèle chimique ne traite la phase condensée indépendamment. Tous les modèles produisent des quantités de $O_2$ largement supérieures à la valeur maximale possible déduite des observations de Trauger and Lunine (1983); Mills (1999) grâce à des observations spectroscopiques de Vénus depuis la Terre. Le problème de la stabilité du $CO_2$ et du rapport $^{CO}/_{O_2}$ n'est donc pas totalement résolu. Il reste de nombreuses incertitudes concernant la cinétique chimique de certaines espèces, y compris une espèce clé comme $ClCO_3$ qui est au cœur du cycle chloré de reformation du $CO_2$. Il manque également la confirmation de la présence de certaines espèces, comme $ClCO_3$ et ClCO, par des observations.

Nous pouvons résumer les questions actuelles sur la photochimie vénusienne comme suit :

— La stabilité du $CO_2$ n'est pas encore totalement comprise. Les cycles de consommation de CO et $O_2$ par les espèces hydrogénées ou chlorées ne parviennent pas à reproduire les abondances observées de ces deux espèces.
— Après 40 ans de recherche, $O_2$ n'a toujours pas été détecté, dans son état fondamental, dans l'atmosphère de Vénus. Pourtant, tous les modèles produisent des quantités largement supérieures à la limite de 3 ppmv déduite des observations (Mills, 1999).
— Mills and Allen (2007) note que l'incertitude sur l'équilibre thermique de ClCO, espèce intermédiaire qui consomme du CO dans les cycles de reformation de $CO_2$ (3.9) et (3.10), influe sur le recyclage de $CO_2$. Ces incertitudes restent les mêmes dans la dernière version du *JPL Kinetics Database* (Sander et al., 2011).
— ClCO et $ClCO_3$ n'ont jamais été observé dans l'atmosphère vénusienne.
— Aucun modèle n'est capable d'expliquer la décroissance du soufre de l'atmosphère profonde vers l'atmosphère photochimique, de $\sim$ 100 ppmv à moins de 1 ppmv.
— La variabilité spatiale et temporelle à court terme du $SO_2$ dans l'atmosphère photochimique n'est pas reproduite par les modèles actuels.
— L'oxydation du $SO_2$ puis la consommation du $SO_3$ pour former $H_2SO_4$ sont deux réactions primordiales. La réaction de formation de $H_2SO_4$ est particulièrement débattue et compliquée à déterminer expérimentalement (voir Sander et al. (2011)). Sa cinétique doit être améliorée.

## 3.3 Objectifs du travail de thèse

De fait de ses caractéristiques uniques (transport tridimensionnel, description explicite des nuages, cycles diurnes, chimie décrite du sol à 100 km), le modèle photochimique de Vénus que j'ai développé dans cette thèse est le plus avancé au niveau international. Cet outil permet de s'attaquer à des

questions nouvelles peu abordées jusqu'à présent, comme par exemple le rôle respectif du transport à grande échelle et de la photochimie dans la distribution des espèces chimiques observées, l'impact de la « barrière de condensation » que représentent les nuages vénusiens vis-à-vis du soufre et de la vapeur d'eau, ou le cycle complet du soufre depuis le sol jusqu'à 100 km. J'aborderai ces questions à partir d'une série de simulations conduites au cours de cette thèse, décrits dans les **??** à 8. Chaque fois que cela sera possible, les résultats seront comparés aux données issues de l'observation, qu'ils concernent des nuages vénusiens ou le rapport de mélange des espèces qui composent l'atmosphère de Vénus.

Le prochain chapitre décrit tout d'abord de façon détaillée le modèle développé dans ce travail de thèse.

# Chapitre 4

# Modélisation de la photochimie de Vénus

**Sommaire**


**4.1 Principes de cinétique chimique atmosphérique . . . . . 60**
4.1.1 Vitesse de réaction selon la loi de Van't Hoff . . . . . 60
4.1.2 Les différents types de réactions en chimie atmosphérique . . . . . 61
4.1.3 Constante de vitesse d'une réaction chimique élémentaire selon la loi d'Arrhénius 62
4.1.4 Traitement des réactions non élémentaires, type trimoléculaires . . . . . 62
**4.2 Processus photochimiques inclus dans notre modèle . . . . . 64**
**4.3 Calcul des fréquences de photodissociation . . . . . 69**
**4.4 Solveur chimique . . . . . 72**

La modélisation tridimensionnelle de l'atmosphère vénusienne au sein d'un GCM présentée dans cette thèse repose sur l'expérience issue de l'élaboration d'un modèle similaire concernant l'atmosphère de Mars (Lefèvre et al., 2004), en y incorporant la chimie propre à l'atmosphère de Vénus et un calcul interactif des photodissociations. Cette approche de couplage entre les GCM planétaires (développés au sein du LMD) et les modèles de chimie atmosphérique adéquats a été adoptée pour décrire Mars, Titan et aujourd'hui, Vénus. Ces évolutions des GCM planétaires sont, bien entendu, nourries par les recherches faites concernant la modélisation terrestre depuis quelques décennies. Notre modèle chimique prend appui sur l'expérience acquise par les précédents modèles chimiques décrits dans le chapitre 3.

## 4.1 Principes de cinétique chimique atmosphérique

Cette section rappelle brièvement les connaissances théoriques fondamentales en chimie atmosphérique utiles pour comprendre le modèle chimique que nous avons développé et couplé au modèle de circulation générale vénusienne du LMD.

### 4.1.1 Vitesse de réaction selon la loi de Van't Hoff

La loi de Van't Hoff a été établie afin d'exprimer les vitesses des réactions chimiques élémentaires. Pour décrire cette vitesse de réaction, on part de l'hypothèse d'un système fermé à volume constant où prend donc place une unique réaction chimique (4.1). Où l'on a un nombre de réactants $r$ et produits $p$, les espèces $A$ et $A^{'}$ pour lesquelles correspondent les coéfficients stœchiométriques $\nu$ et $\nu^{'}$ :

$$\sum_{i=1}^{r} \nu_i A_i \rightarrow \sum_{k=1}^{p} \nu_k^{'} A_k^{'} \tag{4.1}$$

la conservation de la matière nous impose une condition sur l'évolution temporelle des concentrations $[A_i]$ et $[A_k^{'}]$ et donc la vitesse de réaction v :

$$\mathrm{v} = -\frac{1}{\nu_i}\frac{\mathrm{d}[A_i]}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\nu_k^{'}}\frac{\mathrm{d}[A_k^{'}]}{\mathrm{d}t} \quad \forall i,\ k \tag{4.2}$$

L'équation (4.2) nous montre que plus les concentrations des espèces réactantes $[A_i]$ sont élevées, plus la vitesse de réaction v l'est. La loi de Van't Hoff postule que la vitesse est proportionnelle au produit des concentrations des réactants :

$$\mathrm{v} \propto \prod_{i}^{r} [A_i]$$

En effet, pour une réaction générale de type (4.1), on a la formule définissant la vitesse de réaction v, où $k$ est nommée la constante de vitesse de réaction, de dimension $\mathrm{cm}^{3\,\cdot\,(\mathrm{r}\,-\,1)}\,\mathrm{molec}^{-1\,\cdot\,(\mathrm{r}\,-\,1)}\,\mathrm{s}^{-1}$. On a pour tous les types de réactions chimiques élémentaires, la vitesse de réaction chimique étant de dimension $\mathrm{molec\,cm}^{-3}\,\mathrm{s}^{-1}$ :

$$\mathrm{v} = k \prod_{i}^{r} [A_i]^{\nu_i} \tag{4.3}$$

### 4.1.2 Les différents types de réactions en chimie atmosphérique

Le premier des processus typiques en chimie atmosphérique est la réaction de photolyse, photodissociation de l'espèce A produisant les espèces B et C :

$$\mathrm{A} + h\nu \xrightarrow{J\ (\mathrm{s}^{-1})} \mathrm{B} + \mathrm{C} \tag{4.4}$$

Cette réaction est induite par l'absorption par la molécule ou l'atome $A$ d'un photon ayant assez d'énergie pour briser une liaison moléculaire ou de placer un atome dans un état excité. La fréquence de photolyse est habituellement notée $J$ et est de dimension $\mathrm{s}^{-1}$, grandeur physique équivalente au hertz. $J$ dépend de la quantité de photons disponibles mais encore de la quantité de photons susceptibles d'impacter l'espèce A. Ainsi le calcul des fréquences de photolyse $J$ nécessite un calcul de transfert de rayonnement dans l'UV que nous détaillerons dans la section 4.2. La vitesse de réaction de la photolyse s'écrit alors :

$$\mathrm{v} = -\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d[B]}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d[C]}}{\mathrm{d}t} = J \cdot [\mathrm{A}] \tag{4.5}$$

Les réactions bimoléculaires (4.6) et trimoléculaires (4.7) sont des réactions où l'énergie d'activation est l'énergie cinétique fournie par les collisions moléculaires entre réactants :

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \xrightarrow{k\ (\mathrm{cm}^3\ \mathrm{molec}^{-1}\ \mathrm{s}^{-1})} \mathrm{C} + \mathrm{D} \tag{4.6}$$

Où $k$ est la constante de vitesse de la réaction, éventuellement dépendante de la température.

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} + \mathrm{M} \xrightarrow{k\ (\mathrm{cm}^6\ \mathrm{molec}^{-2}\ \mathrm{s}^{-1})} \mathrm{C} + \mathrm{M} \tag{4.7}$$

La réaction trimoléculaire (4.7) forme un produit $C$ grâce à l'énergie de la collision entre les espèces $A$ et $B$ avec $M$. L'espèce $M$ est l'ensemble des autres molécules présentes. Dans le cas de Vénus, on peut considérer $M$ comme étant $CO_2$ car il constitue $96,5\%$ de l'atmosphère.

On a donc les vitesses de réactions correspondantes, respectivement (4.8) pour les réactions bimoléculaires et (4.9) pour les réactions trimoléculaires :

$$\mathrm{v} = -\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d[B]}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d[C]}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d[D]}}{\mathrm{d}t} = k \cdot [\mathrm{A}] \cdot [\mathrm{B}] \tag{4.8}$$

$$\mathrm{v} = -\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d[B]}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d[C]}}{\mathrm{d}t} = k \cdot [\mathrm{A}] \cdot [\mathrm{B}] \cdot [\mathrm{M}] \tag{4.9}$$

### 4.1.3 Constante de vitesse d'une réaction chimique élémentaire selon la loi d'Arrhénius

L'étude expérimentale montre que la formule empirique d'Arrhénius (1889) qui relie la constante de vitesse de réaction $k$ à la température $T$ est une approximation adéquate :

$$k(T) = A_f \, \exp\left(-\frac{E_a}{R\,T}\right) \tag{4.10}$$

Où $E_a$ est l'énergie d'activation et correspond à un seuil énergétique en deçà duquel la réaction ne se produit pas. Cette notion thermodynamique est justifiée par plusieurs modèles théoriques comme la théorie des collisions ou le modèle de l'état de transition énergétique. $R$ est la constante des gaz parfaits ($R = 8{,}314\,462\,1\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$), $A_f$ le facteur de fréquence ou encore facteur pré-exponentiel d'Arrhénius et $T$ la température en Kelvin. Le facteur $A_f$ a la même dimension que la constante de vitesse de réaction $k$ considérée. $A_f$ et $E_a$ sont définis comme des constantes empiriques indépendantes de la température $T$. Une approche plus théorique aboutit à une expression similaire à celle d'Arrhénius (4.10) mais en ayant les facteurs $A_f$ et $E_a$ tous deux fonction de la température. Il peut s'avérer que pour une réaction chimique donnée, l'énergie d'activation soit faible ou que la plage de température étudiée trop grande pour que $A_f$ et $E_a$ soient toujours considérées comme des constantes indépendantes de $T$. On se réfère alors à une autre expression de $k(T)$, l'équation (4.11) suivante, où $B$, $n$ et $E_a$ sont des constantes indépendantes de $T$ déterminées en laboratoire :

$$k(T) = B\,T^n \, \exp\left(-\frac{E_a}{R\,T}\right) \tag{4.11}$$

En pratique, dans notre modèle photochimique de Vénus, la seconde formulation, (4.11), est peu appliquée. Nous ne l'utilisons que pour de rares réactions, comme pour la réaction $\mathrm{S} + \mathrm{OCS} \longrightarrow \mathrm{S_2} + \mathrm{SO}$, où $k = 2,4 \cdot 10^{-24}\,T^4\,e^{-580/T}$ en $\mathrm{cm^3\ molec^{-1}\ s^{-1}}$ d'après les mesures de Lu et al. (2006). Nous utilisons le plus couramment l'équation (4.10), comme par exemple pour la réaction $\mathrm{S} + \mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{SO} + \mathrm{O}$ où $k = 2,3 \cdot 10^{-12}\,e^{-1670/T}$ d'après Sander et al. (2011) et comme noté dans le tableau 4.2 qui détaille toutes les réactions utilisées dans notre modèle chimique.

### 4.1.4 Traitement des réactions non élémentaires, type trimoléculaires

Les réactions trimoléculaires (4.7), ou dites « à trois corps », sont en réalité le résultat de deux réactions successives :

$$\begin{aligned} \mathrm{A} + \mathrm{B} &\rightleftarrows \mathrm{AB}^\star \\ \mathrm{AB}^\star + \mathrm{M} &\longrightarrow \mathrm{AB} + \mathrm{M} \\ \textit{BILAN} \ : \quad \mathrm{A} + \mathrm{B} + \mathrm{M} &\longrightarrow \mathrm{AB} + \mathrm{M} \end{aligned}$$

La première produit une molécule $\mathrm{AB}^\star$ instable qui se redissocie en A et B sauf si une collision intervient avec un troisième corps M capable d'abaisser l'énergie de $\mathrm{AB}^\star$ en-dessous de l'énergie de dissociation. Il y a alors stabilisation de la liaison chimique de la molécule AB.La probabilité de choc avec l'espèce M dépend de la pression. Ainsi, pour les basses pressions et donc pour une probabilité de collision faible, la réaction chimique adopte un comportement de type trimoléculaire avec la vitesse de réaction qui obeit à la loi de Van't Hoff (4.3) :

$$\mathrm{v} = k_0\,[\mathrm{A}][\mathrm{B}][\mathrm{M}] \tag{4.12}$$

$k_0$ est déterminée en laboratoire et dépend de la nature de l'espèce M. Il est donc nécessaire de modifier $k_0$ si celle-ci est mesurée en laboratoire avec un gaz $M$ différent du $CO_2$, l'espèce prédominante sur Vénus. Comme la plupart des expériences de cinétique chimique se font avec l'argon Ar ou le diazote $N_2$, il faut tenir compte dans notre modèle de la plus grande efficacité du $CO_2$ en tant que troisième corps. En pratique, nous appliquons un facteur de 5 pour la conversion $\mathrm{Ar} \rightarrow \mathrm{CO_2}$ et un facteur de $2,5$ pour la conversion $\mathrm{N_2} \rightarrow \mathrm{CO_2}$, comme suggéré par Nair et al. (1994) et Krasnopolsky (2012).

À haute pression, où la probabilité de collision équivaut à 1, la réaction chimique peut se résumer à $\mathrm{A} + \mathrm{B} \longrightarrow \mathrm{AB}$ car $\mathrm{AB}^\star$ est systématiquement désexcitée par collision. Donc la vitesse de réaction ne dépend plus de [M] et obéit à la loi de Van't Hoof pour les réactions bimoléculaires :

$$\mathrm{v} = k_\infty\,[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \tag{4.13}$$

Avec $k_\infty$ la constante correspondant à l'hypothèse des hautes pressions et de la désexcitation avec M de $\mathrm{AB}^\star$. On va donc exprimer les constantes de vitesse $k_0$ et $k_\infty$ en fonction de la température de la manière suivante :

$$k_0(T) = k_0^{T_0}\left(\frac{T_0}{T}\right)^{-m} \tag{4.14a}$$

$$k_\infty(T) = k_\infty^{T_0}\left(\frac{T_0}{T}\right)^{-n} \tag{4.14b}$$

Avec $T_0$ la température de référence, souvent $\approx 300\,\mathrm{K}$. Les paramètres $m$, $n$, $k_0^{T_0}$ et $k_\infty^{T_0}$ sont déterminés afin d'approximer le mieux les valeurs expérimentales.

On cherche alors à exprimer la constante générale de vitesse de réactions à trois corps $k$ par une fonction de de [M] et $T$, tel que :

$$\mathrm{v} = k\,[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \quad \text{où } k = f([M],\, T) \tag{4.15}$$

Pour relier les deux régimes de pression, nous utilisons l'expression de Troe qui se définit comme suit :

$$k = \frac{k_0\,[\mathrm{M}]}{1 + \left(\dfrac{k_0\,[\mathrm{M}]}{k_\infty}\right)} \cdot F_c^{\left(1+\log^2\left(k_0[\mathrm{M}]/k_\infty\right)\right)^{-1}} \tag{4.16}$$

$F_c$ est un facteur empirique qui dépend en principe de la réaction considérée. Comme recommandé par Sander et al. (2011), nous utilisons une valeur unique $F_c = 0,6$ dans notre modèle. Seule la réaction $SO_2 + O + CO_2 \longrightarrow SO_3 + CO_2$ est formulée à partir d'un cœfficient $F_c$ plus complexe dépendant de la température comme recommandé par Naidoo et al. (2005).

## 4.2 Processus photochimiques inclus dans notre modèle

Le système photochimique inclus dans notre modèle décrit de façon complète les chimies de $CO_2$, CO, de l'hydrogène, de l'oxygène, du chlore et du soufre dans l'atmosphère de Vénus. Pour tous les processus inclus dans le modèle, les données de sections efficaces d'absorption et de cinétique chimique ont été entièrement remises à plat pour cette thèse. Pour cela, nous avons à notre disposition les travaux effectué sur l'atmosphère vénusienne par nos prédécesseurs (voir chapitre 3). Nous pouvons également nous inspirer des travaux effectués sur l'atmosphère martienne car la composition chimique de celle-ci montre de grandes similarités avec celle de Vénus. Dans la mesure du possible, nous utilisons la compilation la plus récente éditée par le Jet Propulsion Laboratory (JPL) Sander et al. (2011). C'est la base de donnée la plus largement utilisée par la communauté en chimie stratosphérique terrestre. Pour les données de réaction non compilées dans Sander et al. (2011), nous utilisons les valeurs utilisées par les modèles plus récents, (Krasnopolsky, 2007, 2012; Zhang et al., 2012), afin de faciliter la comparaison entre nos résultats et les leurs.

Notre système chimique est constitué de 31 espèces gazeuses et deux espèces condensées, signifiées par l'indice $(l)$, qui interagissent selon 19 réactions de photodissociations et 102 réactions chimiques décrites dans le tableau 4.2. Ces 31 espèces sont listées dans le tableau 4.1 :

Tableau 4.1 – Table des espèces chimiques du modèle

| | |
|---|---|
| 1 | $CO_2$ |
| 2 | CO |
| 3 | $H_2$ |
| 4 | $H_2O_{(g)}$ |
| 5 | $O(^1D)$ |
| 6 | O |
| 7 | $O_2$ |
| 8 | $O_2(a^1\Delta g)$ |
| 9 | $O_3$ |
| 10 | H |
| 11 | HO |
| 12 | $HO_2$ |
| 13 | $H_2O_2$ |
| 14 | Cl |
| 15 | ClO |
| 16 | $Cl_2$ |
| 17 | HCl |
| 18 | HOCl |
| 19 | ClCO |
| 20 | $ClCO_3$ |
| 21 | $COCl_2$ |
| 22 | S |
| 23 | SO |
| 24 | $SO_2$ |
| 25 | $SO_3$ |
| 26 | $S_2O_2$ |
| 27 | OCS |
| 28 | $HSO_3$ |
| 29 | $H_2SO_{4(g)}$ |
| 30 | $S_2$ |
| 31 | $ClSO_2$ |
| 32 | $H_2O_{(l)}$ |
| 33 | $H_2SO_{4(l)}$ |

L'ensemble des réactions chimiques et leurs constantes de vitesse de réaction sont détaillées dans la table suivante :

Tableau 4.2 – Table des réactions chimiques prises en compte dans notre modèle

| Numéro | Réactions | Coefficient de vitesse de réaction $k$ | Références |
|---|---|---|---|
| R1 | $O + O_2 + CO_2 \longrightarrow O_3 + CO_2$ | $2,5 \cdot 6,0 \cdot 10^{-34} \cdot \left(\frac{T}{300}\right)^{-2,4}$ | (Sander et al., 2011) |
| R2 | $O + O + CO_2 \longrightarrow O_2 + CO_2$ | $2,5 \cdot 9,46 \cdot 10^{-34} \cdot \exp\left(\frac{485}{T}\right)$ | (Campbell and Gray, 1973) |
| R3 | $O + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2$ | $8 \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left(-\frac{2060}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |
| R4 | $O(^1D) + CO_2 \longrightarrow O + CO_2$ | $7,5 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{115}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |
| R5 | $O(^1D) + H_2O \longrightarrow HO + HO$ | $1,63 \cdot 10^{-10} \cdot \exp\left(\frac{60}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |
| R6 | $O(^1D) + H_2 \longrightarrow HO + H$ | $1,1 \cdot 10^{-10}$ | (Sander et al., 2003) |
| R7 | $O(^1D) + O_2 \longrightarrow O + O_2$ | $3,3 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{55}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |

| Numéro | Réactions | Coefficient de vitesse de réaction $k$ | Références |
|---|---|---|---|
| R8 | $O(^1D) + O_3 \longrightarrow O_2 + O_2$ | $1.2 \cdot 10^{-10}$ | (Sander et al., 2011) |
| R9 | $O(^1D) + O_3 \longrightarrow O_2 + O + O$ | $1.2 \cdot 10^{-10}$ | (Sander et al., 2011) |
| R10 | $O + HO_2 \longrightarrow HO + O_2$ | $3,0 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{200}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |
| R11 | $O + HO \longrightarrow O_2 + H$ | $2,2 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{120}{T}\right)$ | (Sander et al., 2003) |
| R12 | $H + O_3 \longrightarrow HO + O_2$ | $1,4 \cdot 10^{-10} \cdot \exp\left(-\frac{470}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |
| R13 | $H + HO_2 \longrightarrow HO + HO$ | $7,2 \cdot 10^{-11}$ | (Sander et al., 2011) |
| R14 | $H + HO_2 \longrightarrow H_2 + O_2$ | $6,9 \cdot 10^{-12}$ | (Sander et al., 2011) |
| R15 | $H + HO_2 \longrightarrow H_2O + O$ | $1,6 \cdot 10^{-12}$ | (Sander et al., 2011) |
| R16 | $HO + HO_2 \longrightarrow H_2O + O_2$ | $4,8 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{250}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |
| R17 | $HO_2 + HO_2 \longrightarrow H_2O_2 + O_2$ | $4,8 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{250}{T}\right)$ | (Christensen et al., 2002) |
| R18 | $HO_2 + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO_2$ | $1,8 \cdot 10^{-12}$ | (Sander et al., 2011) |
| R19 | $HO + H_2 \longrightarrow H_2O + H$ | $2,8 \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left(-\frac{1800}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |
| R20 | $H + O_2 + CO_2 \longrightarrow HO_2 + CO_2$ | $k_0 = 2,5 \cdot 4,4 \cdot 10^{-32} \cdot \left(\frac{T}{300}\right)^{-1,3}$<br>$k_\infty = 4,7 \cdot 10^{-11} \cdot \left(\frac{T}{300}\right)^{-0,2}$ | (Sander et al., 2011) |
| R21 | $O + H_2O_2 \longrightarrow HO + HO_2$ | $1,4 \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left(-\frac{2000}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |
| R22 | $HO + HO \longrightarrow H_2O + O$ | $1,8 \cdot 10^{-12}$ | (Sander et al., 2011) |
| R23 | $HO + O_3 \longrightarrow HO_2 + O_2$ | $1,7 \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left(-\frac{940}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |
| R24 | $HO_2 + O_3 \longrightarrow HO + O_2 + O_2$ | $1,0 \cdot 10^{-14} \cdot \exp\left(-\frac{490}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |
| R25 | $HO_2 + HO_2 + CO_2 \longrightarrow H_2O_2 + O_2 + CO_2$ | $2,5 \cdot 1,7 \cdot 10^{-33} \cdot \exp\left(\frac{1000}{T}\right)$ | (Sander et al., 2003) |
| R26 | $HO + HO + CO_2 \longrightarrow H_2O_2 + CO_2$ | $k_0 = 2,5 \cdot 6,9 \cdot 10^{-31} \cdot \left(\frac{T}{300}\right)^{-1,0}$<br>$k_\infty = 2,6 \cdot 10^{-11}$ | (Sander et al., 2011) |
| R27 | $H + H + CO_2 \longrightarrow H_2 + CO_2$ | $2,5 \cdot 1,7 \cdot 10^{-33} \cdot \exp\left(\frac{1000}{T}\right)$ | (Baulch et al., 2005) |
| R28 | $CO + HO \longrightarrow CO_2 + H$ | voir référence | (Joshi and Wang, 2006) |
| R29 | $CO + O + CO_2 \longrightarrow CO_2 + CO_2$ | $2,5 \cdot 6,5 \cdot 10^{-33} \cdot \exp\left(-\frac{2184}{T}\right)$ | (Tsang and Hampson, 1986) |
| R30 | $HCl + O(^1D) \longrightarrow HO + Cl$ | $1,0 \cdot 10^{-10}$ | (Sander et al., 2011) |
| R31 | $HCl + O(^1D) \longrightarrow H + ClO$ | $3,6 \cdot 10^{-11}$ | (Sander et al., 2011) |
| R32 | $HCl + O \longrightarrow HO + Cl$ | $1,0 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(-\frac{3300}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |
| R33 | $HCl + HO \longrightarrow H_2O + Cl$ | $2,6 \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left(-\frac{350}{T}\right)$ | (Sander et al., 2006) |
| R34 | $ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$ | $2,8 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{85}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |
| R35 | $ClO + HO \longrightarrow Cl + HO_2$ | $7,4 \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left(\frac{270}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |
| R35 | $ClO + HO \longrightarrow HCl + O_2$ | $6,0 \cdot 10^{-13} \cdot \exp\left(\frac{230}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |
| R36 | $Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H$ | $3,05 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(-\frac{2270}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |
| R37 | $Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$ | $2,3 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(-\frac{200}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |
| R38 | $Cl + HO_2 \longrightarrow ClO + HO$ | $4,1 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(-\frac{450}{T}\right)$ | (Sander et al., 2006) |
| R39 | $Cl + HO_2 \longrightarrow HCl + O_2$ | $1,8 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{170}{T}\right)$ | (Sander et al., 2006) |
| R40 | $Cl + H_2O_2 \longrightarrow HCl + HO_2$ | $1,1 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(-\frac{980}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |
| R41 | $Cl + CO + CO_2 \longrightarrow ClCO + CO_2$ | $3,2 \cdot 1,3 \cdot 10^{-33} \cdot \left(\frac{T}{300}\right)^{-3,8}$ | (Sander et al., 2011) et (Nicovich et al., 1990) |
| R42 | $ClCO + CO_2 \longrightarrow Cl + CO + CO_2$ | $k_{eq} = 1,6 \cdot 10^{-25} \cdot \exp\left(\frac{4000}{T}\right)$<br>$k = k_{R41} \cdot [CO_2]/k_{eq}$ | (Mills, 1998) |
| R43 | $ClCO + O_2 + CO_2 \rightleftharpoons ClCO_3 + CO_2$ | $a = \left(5,7 \cdot 10^{-15} \cdot \exp\left(\frac{500}{T}\right)\right)$<br>$k = a/\left(\left(1,0 \cdot 10^{17} + 0,05 \cdot [CO_2]\right)\right) \cdot [CO_2]\Big)$ | (Yung and DeMore, 1982) |
| R44 | $ClCO_3 + Cl \longrightarrow Cl + ClO + CO_2$ | $1,0 \cdot 10^{-11}$ | (Yung and DeMore, 1982) |
| R45 | $ClCO_3 + O \longrightarrow Cl + O_2 + CO_2$ | $1,0 \cdot 10^{-11}$ | (Yung and DeMore, 1982) |
| R46 | $ClO + HO_2 \longrightarrow HOCl + O_2$ | $2,7 \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left(\frac{220}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |
| R47 | $HO + HOCl \longrightarrow H_2O + ClO$ | $3,0 \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left(-\frac{500}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |
| R48 | $O + HOCl \longrightarrow HO + ClO$ | $1,7 \cdot 10^{-13}$ | (Sander et al., 2011) |
| R49 | $Cl + Cl + CO_2 \longrightarrow Cl_2 + CO_2$ | $2,6 \cdot 10^{-33} \cdot \exp\left(\frac{900}{T}\right)$ | (Mills, 1998) |

| Numéro | Réactions | Coefficient de vitesse de réaction $k$ | Références |
|---|---|---|---|
| R50 | $ClCO + O \longrightarrow Cl + CO_2$ | $3,0 \cdot 10^{-11}$ | (Yung and DeMore, 1982) |
| R51 | $Cl_2 + O(^1D) \longrightarrow Cl + ClO$ | $2,0 \cdot 10^{-10}$ | (Sander et al., 2011) |
| R52 | $Cl_2 + H \longrightarrow HCl + Cl$ | $1,43 \cdot 10^{-10} \cdot \exp\left(-\frac{591}{T}\right)$ | (Baulch et al., 1980) |
| R53 | $Cl + ClCO \longrightarrow Cl_2 + CO$ | $2,16 \cdot 10^{-9} \cdot \exp\left(-\frac{1670}{T}\right)$ | (Baulch et al., 1980) |
| R54 | $ClCO + ClCO \longrightarrow COCl_2 + CO$ | $5,0 \cdot 10^{-11}$ | (Mills, 1998) |
| R55 | $Cl + SO_2 + CO_2 \longrightarrow ClSO_2 + CO_2$ | $1,3 \cdot 10^{-34} \cdot \exp\left(\frac{940}{T}\right)$ | (Mills, 1998) |
| R56 | $ClSO_2 + O \longrightarrow SO_2 + ClO$ | $1,0 \cdot 10^{-11}$ | (Mills, 1998) |
| R57 | $ClSO_2 + H \longrightarrow SO_2 + HCl$ | $1,0 \cdot 10^{-11}$ | (Mills, 1998) |
| R58 | $ClSO_2 + ClSO_2 \longrightarrow Cl_2 + SO_2 + SO_2$ | $5,0 \cdot 10^{-13}$ | (Moses et al., 2002) |
| R59 | $Cl + O + CO_2 \longrightarrow ClO + CO_2$ | $5,0 \cdot 10^{-32}$ | (Yung and DeMore, 1999) |
| R60 | $Cl_2 + O \longrightarrow ClO + Cl$ | $7,4 \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left(-\frac{1670}{T}\right)$ | (Mills, 1998) |
| R61 | $ClCO + HO \longrightarrow HOCl + CO$ | $1,5 \cdot 10^{-1}$ | (Mills, 1998) |
| R62 | $Cl_2 + HO \longrightarrow Cl + HOCl$ | $2,6 \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left(-\frac{1100}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |
| R63 | $ClCO + O \longrightarrow ClO + CO$ | $3,0 \cdot 10^{-12}$ | (Yung and DeMore, 1982) |
| R64 | $ClCO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2 + Cl$ | $6,45 \cdot 10^{-2} \cdot k_{R43}$ | (Ohta, 1983) |
| R65 | $HCl + H \longrightarrow H_2 + Cl$ | $1,5 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(-\frac{1750}{T}\right)$ | (Mills, 1998) |
| R66 | $ClCO + H \longrightarrow HCl + CO$ | $1,0 \cdot 10^{-11}$ | (Yung and DeMore, 1982) |
| R67 | $Cl + H + M \longrightarrow HCl + M$ | $1,0 \cdot 10^{-32}$ | (Yung and DeMore, 1982) |
| R68 | $S + O_2 \longrightarrow SO + O$ | $2,3 \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left(-\frac{1670}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |
| R69 | $S + O_3 \longrightarrow SO + O_2$ | $1,2 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(-\frac{1670}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |
| R70 | $SO + O_2 \longrightarrow SO_2 + O$ | $1,25 \cdot 10^{-13} \cdot \exp\left(-\frac{2190}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |
| R71 | $SO + O_3 \longrightarrow SO_2 + O_2$ | $3,4 \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left(-\frac{1100}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |
| R72 | $SO + HO \longrightarrow SO_2 + H$ | $2,7 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{335}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |
| R73 | $S + HO \longrightarrow SO + HO$ | $6,6 \cdot 10^{-11}$ | (Sander et al., 2011) |
| R74 | $SO + O + CO_2 \longrightarrow SO_2 + CO_2$ | $k_0 = 4,2 \cdot 10^{-30}$<br>$k_\infty = 5,3 \cdot 10^{-11}$ | (Singleton and Cvetanović, 1988) |
| R75 | $SO + HO_2 \longrightarrow SO_2 + HO$ | $2,8 \cdot 10^{-11}$ | (Yung and DeMore, 1982) |
| R76 | $SO_2 + O + CO_2 \longrightarrow SO_3 + CO_2$ | $k_0 = 5 \cdot 9,5 \cdot 10^{-23}\, T^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{2400}{T}\right)$<br>$k_\infty = 6,1 \cdot 10^{-13} \cdot \exp\left(-\frac{850}{T}\right)$<br>$\tau = (k_0 \cdot [CO_2])/(1. + k_0 \cdot [CO_2]/k_\infty)$<br>$x = 1/\left(1 + \log^2\left((k_0 \cdot [CO_2])/k_\infty\right)\right)$<br>$f_T = 0,558 \cdot \exp(-T/316) + 0,442 \cdot \exp(-T/7442)$<br>$k = \tau \cdot {f_T}^x$ | (Naidoo et al., 2005) |
| R77 | $S + O + CO_2 \longrightarrow SO + CO_2$ | $1,5 \cdot 10^{-34} \cdot \exp\left(\frac{900}{T}\right)$ | (Moses et al., 2002) |
| R78 | $SO_3 + H_2O + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + H_2O$ | $2,26 \cdot 10^{-43} \cdot T \cdot \exp\left(\frac{6540}{T}\right)$ | (Lovejoy et al., 1996) |
| R79 | $SO + ClO \longrightarrow SO_2 + Cl$ | $2,8 \cdot 10^{-11}$ | (Sander et al., 2011) |
| R80 | $SO + SO_3 \longrightarrow SO_2 + SO_2$ | $2,0 \cdot 10^{-15}$ | (Chung et al., 1975) |
| R81 | $SO_3 + O \longrightarrow SO_2 + O_2$ | $2,32 \cdot 10^{-16} \cdot \exp\left(-\frac{487}{T}\right)$ | (Jacob and Winkler, 1972) |
| R82 | $SO + SO + CO_2 \longrightarrow S_2O_2 + CO_2$ | $k_0 = 2,5 \cdot 4,4 \cdot 10^{-31}$<br>$k_\infty = 1,0 \cdot 10^{-11}$ | (Herron and Huie, 1980) |
| R83 | $S_2O_2 + CO_2 \longrightarrow SO + SO + CO_2$ | $k_{eq} = 2,5 \cdot 1,0 \cdot 10^{-28} \cdot \exp\left(\frac{6000}{T}\right)$<br>$k = k_{eq}/k_{R82}$ | (Mills, 1998) |
| R84 | $ClCO_3 + SO \longrightarrow Cl + SO_2 + CO_2$ | $1,0 \cdot 10^{-11}$ | (Mills, 1998) |
| R85 | $S + CO + CO_2 \longrightarrow OCS + CO_2$ | $2,5 \cdot 4,0 \cdot 10^{-33} \cdot \exp\left(-\frac{1940}{T}\right)$ | (Zhang et al., 2012) |
| R86 | $S + ClCO \longrightarrow OCS + Cl$ | $3,0 \cdot 10^{-12}$ | (Zhang et al., 2012) |
| R87 | $SO_2 + HO + CO_2 \longrightarrow HSO_3 + CO_2$ | $k_0 = 2,5 \cdot 3,3 \cdot 10^{-31} \cdot \left(\frac{T}{300}\right)^{-4,3}$<br>$k_\infty = 1,6 \cdot 10^{-12}$ | (Sander et al., 2011) |
| R88 | $HSO_3 + O_2 \longrightarrow HO_2 + SO_3$ | $1,3 \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left(-\frac{330}{T}\right)$ | (Sander et al., 2011) |

| Numéro | Réactions | Coefficient de vitesse de réaction $k$ | Références |
|---|---|---|---|
| R89 | $S + S + CO_2 \longrightarrow S_2 + CO_2$ | $k_0 = 1,19 \cdot 10^{-29}$ | (Nicholas et al., 1979) |
| | | $k_\infty = 1,0 \cdot 10^{-10}$ | |
| R90 | $S_2 + h\nu \longrightarrow S + S$ | $k = 6,0 \cdot 10^{-3} \cos(sza)$ | (Mills, 1998) |
| | | $k = 0$ sous le nuage | |
| R91 | $S_2 + O \longrightarrow SO + S$ | $2,2 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(-\frac{84}{T}\right)$ | (Moses et al., 2002) |
| R92 | $S + OCS \longrightarrow S_2 + CO$ | $6,6 \cdot 10^{-20} \cdot T^{2,57} \cdot \exp\left(-\frac{1180}{T}\right)$ | (Lu et al., 2006) |
| R93 | $OCS + O \longrightarrow SO + CO$ | $1,6 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(-\frac{2150}{T}\right)$ | (Atkinson et al., 2004) |
| R94 | $S + SO_3 \longrightarrow SO_2 + SO$ | $1,0 \cdot 10^{-16}$ | (Moses et al., 2002) |
| R95 | $S + HO_2 \longrightarrow SO + HO$ | $3,0 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(\frac{200}{T}\right)$ | (Yung and DeMore, 1982) |
| R96 | $S + ClO \longrightarrow SO + Cl$ | $4,0 \cdot 10^{-11}$ | (Moses et al., 2002) |
| R97 | $H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow SO_3 + H_2O + H_2O$ | $7,0 \cdot 10^{-14} \cdot \exp\left(-\frac{5170}{T}\right)$ | (Krasnopolsky, 2007) |
| R98 | $SO_3 + OCS \longrightarrow S_2O_2 + CO_2$ | $1,0 \cdot 10^{-11} \cdot \exp\left(-\frac{10000}{T}\right)$ | (Krasnopolsky, 2007) |
| R99 | $S_2O_2 + OCS \longrightarrow CO + SO_2 + S_2$ | décomposée en | (Krasnopolsky, 2007) |
| | $^1/_2(S_2O_2 + OCS \longrightarrow CO)$ | $1,0 \cdot 10^{-20}$ | |
| | $^1/_2(S_2O_2 + OCS \longrightarrow SO_2 + S_2)$ | $7,0 \cdot 10^{-20}$ | |
| R100 | $SO + SO \longrightarrow SO_2 + S$ | $1,0 \cdot 10^{-12} \cdot \exp\left(-\frac{1700}{T}\right)$ | (Herron and Huie, 1980) |
| R101 | $O_2(^1\Delta\,g) + CO_2 \longrightarrow O_2 + CO_2$ | $1,0 \cdot 10^{-20}$ | (Krasnopolsky, 2010a) |
| R102 | $O_2(^1\Delta\,g) \longrightarrow O_2 + h\nu$ | $2,2 \cdot 10^{-4}$ | (Lafferty et al., 1998) |

L'unité des cœefficients de vitesse de réaction $k$ est le $cm^3\,molec^{-1}\,s^{-1}$ pour les réactions bimoléculaires et $cm^6\,molec^{-2}\,s^{-1}$ pour les réactions trimoléculaires. $k_0$ et $k_\infty$ sont respectivement les cœfficients de basse et haute pression pour les réactions trimoléculaires. Les cœfficients de vitesse de réaction trimoléculaires sont multipliés par $2,5$ ou $5$ afin de tenir compte de la plus grande efficacité de $CO_2$ comme troisième par rapport à $N_2$ ou Ar respectivement.

Le système de réactions chimiques établi par le tableau 4.2 décrit de façon complète la photochimie du $CO_2$, des composés oxygénés, chlorés, hydrogénés et soufrés sur Vénus telle qu'elle est comprise à ce jour. Lors de ma thèse je me suis intéressé tout particulièrement à la chimie du soufre pour tenter de reproduire son cycle et sa variabilité. Notre modèle s'étendant depuis l'atmosphère profonde jusqu'à 100 km, il a fallu ajouter les réactions de thermochimie R97 à R100 afin de permettre la décomposition thermique des espèces soufrées sous la couche nuageuse. Par exemple, la réaction R97 : $H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow SO_3 + H_2O + H_2O$ est la réaction inverse de R78 : $SO_3 + H_2O + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + H_2O$. Cela évite à la réaction R78 de se comporter comme un puits irréversible de soufre sous la forme de $H_2SO_4$. C'est une condition primordiale afin d'assurer la fermeture du cycle du soufre et permettre la reformation sous les nuages de $SO_3$ et $SO_2$ à partir de $H_2SO_4$.

Nous n'avons pas inclus la chimie de l'azote dans notre modèle pour plusieurs raisons. Comme décrit dans Yung and DeMore (1982), la chimie de l'azote n'est pas primordiale pour l'analyse globale de la chimie atmosphérique de Vénus. Cependant, selon Krasnopolsky (2012), la chimie de l'azote contribuerait à reformer le quart du $SO_2$ perdu par photodissociation. Ajouter la chimie de l'azote aurait donc un intérêt vis-à-vis de l'étude de la chimie du soufre. L'influence de la chimie de l'azote sur la chimie du soufre n'étant pas encore établie de manière définitive, le modèle ne l'inclut pas dans un premier temps afin de pouvoir comparer notre modèle aec la litérature. Une extension en altitude allant jusqu'à 140 km est en cours de développement au LMD et il est prévu que la chimie de l'azote

y soit inclus à terme. En effet, à ces altitudes, $N_2$ peut être photodissocié et l'on observe les émissions dans l'ultraviolet de NO du côté nuit.

## 4.3 Calcul des fréquences de photodissociation

Pour calculer la fréquence de photodissociation d'une espèce chimique $A$, notée $J_A$, nous avons besoin de connaître le nombre de photons absorbés par la molécule $A$ par unité de volume. La fréquence de photodissociation $J_A$ est exprimée selon la formule suivante :

$$J_A = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_A(\lambda, T) \cdot \phi_A(\lambda, T) \cdot I(\lambda, \varsigma)\, \mathrm{d}\lambda \tag{4.17}$$

Où $\sigma_A(\lambda, T)$ est la section efficace d'absorption de la molécule $A$, en ($\mathrm{cm}^2\,\mathrm{molecule}^{-1}$). Pour chaque espèce photodissociée nous utilisons les sections efficaces d'absorption les plus récentes recommandées par Sander et al. (2011). $\phi_A(\lambda, T)$ est le rendement quantique de la photodissociation de la molécule $A$ selon la longueur d'onde $\lambda$ et de la température $T$. Cette valeur est comprise entre 0 et 1 et varie selon la longueur d'onde. Enfin, le flux actinique, ou flux sphérique, noté $I$, est le flux intégré dans toutes les directions pour une longueur d'onde $\lambda$. La grandeur physique du flux actinique est $\mathrm{photons\,cm^{-2}\,s^{-1}\,nm^{-1}}$. Le flux actinique est calculé pour chaque espèce à l'aide d'un modèle de transfert de rayonnement qui prend en compte la simple diffusion du nuage vénusien et l'angle d'illumination $\varsigma$. Ce modèle prend en compte l'absorption dans l'ultraviolet des espèces $CO_2$ et $SO_2$ de manière interactive. Ces absorptions sont calculées grâce aux valeurs de concentrations $[CO_2]$ et $[SO_2]$ calculées par le modèle chimique. Selon les valeurs de $\varsigma$, $[CO_2]$ et $[SO_2]$ calculées par le modèle, on interpole la valeur correspondante de $J_A$ dans une table pré-calculée. Ces calculs des fréquences de photodissociations sont calculées par le modèle TUV [a] (Madronich and Flocke, 1999), initialement mis au point pour calculer le flux actinique et les fréquences de photodissociation dans l'atmosphère terrestre. Le modèle TUV a été adapté à l'atmosphère de Vénus en définissant $CO_2$, $SO_2$ et les aérosols des nuages comme les absorbants du rayonnement incident. L'épaisseur optique des nuages de Vénus est tirée de Crisp (1986). Le tableau 4.3 liste les processus de photodissociations pris en compte par le modèle. Pour chacun d'eux on trouvera la référence employée pour la section efficace d'absorption dans l'ultraviolet. La figure 4.1 représente, à titre d'exemple, les profils verticaux de photodissociation calculés pour un angle solaire zénithal [b] $\varsigma = 45°$ et un contenu en $CO_2$ et $SO_2$ issus des résultats du modèle. La valeur de $SO_2$ est d'une dizaine de ppbv au-dessus de 70 km, et entre 7 et 0,1 ppmv de 50 à 70 km.

a. Tropospheric Ultraviolet and Visible
b. Angle entre la normale à la surface et la direction au Soleil.

Tableau 4.3 – Photodissociations calculées par le modèle photochimique

| Numéro | Réactions | Références des sections efficaces $\sigma_A$ |
|---|---|---|
| J1 | $O_2 + h\nu \longrightarrow O + O$ | (Sander et al., 2006) |
| J2 | $O_2 + h\nu \longrightarrow O + O(^1D)$ | (Sander et al., 2006) |
| J3 | $CO_2 + h\nu \longrightarrow CO + O$ | $\sigma_{CO_2}$ fonction de $T$ |
| | | $\lambda > 167\,\text{nm}$ (Yoshino et al., 1996b; Parkinson et al., 2003) |
| J4 | $CO_2 + h\nu \longrightarrow CO + O(^1D)$ | $\sigma_{CO_2}$ fonction de $T$ |
| | | $\lambda < 167\,\text{nm}$ (Chan et al., 1993; Stark et al., 2007) |
| J5 | $O_3 + h\nu \longrightarrow O_2(^1\Delta\,g) + O(^1D)$ | (Sander et al., 2006) |
| J6 | $O_3 + h\nu \longrightarrow O_2 + O$ | (Sander et al., 2006) |
| J7 | $H_2O + h\nu \longrightarrow H + HO$ | (Thompson et al., 1963; Yoshino et al., 1996a; Cheng et al., 1999) |
| J8 | $HO_2 + h\nu \longrightarrow HO + O$ | (Sander et al., 2006) |
| J9 | $H_2O_2 + h\nu \longrightarrow HO + HO$ | $\lambda :\ 125 - 185\,\text{nm}$ (Schürgers and Welge, 1968) |
| | | $\lambda :\ 190 - 350\,\text{nm}$ (Sander et al., 2003) |
| J10 | $HCl + h\nu \longrightarrow H + Cl$ | (Sander et al., 2006) |
| J11 | $Cl_2 + h\nu \longrightarrow Cl + Cl$ | (Sander et al., 2006) |
| J12 | $HOCl + h\nu \longrightarrow HO + Cl$ | (Sander et al., 2003) |
| J13 | $SO_2 + h\nu \longrightarrow SO + O$ | $\sigma_{SO_2}$ fonction de $T$ |
| | | (Wu et al., 2000; Hermans et al., 2009; Vandaele et al., 2009) |
| J14 | $SO + h\nu \longrightarrow S + O$ | $\lambda :\ 190 - 235\,\text{nm}$ (Phillips, 1981) |
| | | $\lambda > 235\,\text{nm}$ extrapolation de Phillips (1981) |
| J15 | $SO_3 + h\nu \longrightarrow SO_2 + O$ | $\lambda :\ 140 - 294\,\text{nm}$ (Hintze et al., 2003) |
| | | $\lambda :\ 296 - 330\,\text{nm}$ (Burkholder and McKeen, 1997) |
| J16 | $ClO + h\nu \longrightarrow Cl + O$ | (Trolier et al., 1990) |
| J17 | $OCS + h\nu \longrightarrow CO + S$ | (Sander et al., 2011) |
| J18 | $COCl_2 + h\nu \longrightarrow CO + Cl + Cl$ | (Sander et al., 2011) |
| J19 | $H_2SO_4 + h\nu \longrightarrow SO_3 + H_2O$ | (Mills et al., 2005) |
| J20 | $S_2 + h\nu \longrightarrow S + S$ | (Mills, 1998) |

L'unité des fréquences de photodissociation est la $s^{-1}$.

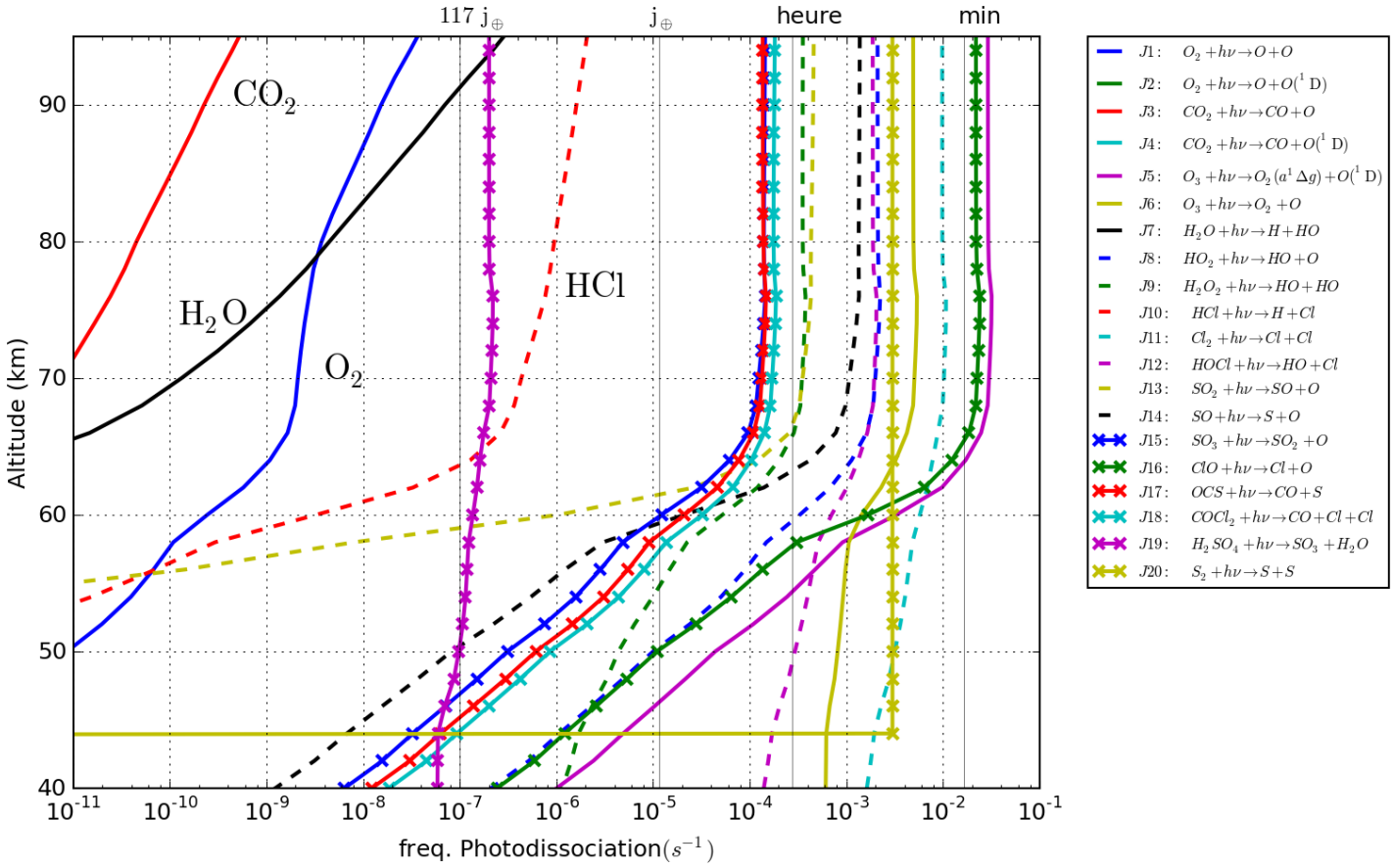



FIGURE 4.1 – Fréquences de photodissociation pour un angle solaire zénithal $\varsigma = 45°$. Les profils de $[CO_2]$ et $[SO_2]$ utilisés sont une moyenne diurne calculée à partir d'une simulation 3D de plus 100 jours vénusiens. Les traits fins grisés verticaux correspondent à l'inverse d'un temps caractéristique. Ainsi, de gauche à droite on a la fréquence qui correspond à l'inverse de la durée du jour vénusien (117 $j_\oplus$), au jour terrestre, à l'heure et à la minute.

Le gaz majoritaire $CO_2$ absorbe le rayonnement ultraviolet aux longueurs d'onde inférieures à 200 nm. Par phénomène d'auto-écran, sa fréquence de photodissociation diminue rapidement lorsqu'on descend en altitude, comme le montre la figure 4.1. $CO_2$ fait également écran pour toutes les espèces photodissociées dans cette même gamme de longueur d'onde. C'est le cas de $H_2O$ et $O_2$, qui voient également leur fréquence de photodissociation diminuer rapidement lorsque l'altitude décroit. Au-delà de 200 nm et jusqu'à environ 320 nm, c'est $SO_2$ qui devient le principal absorbant ultraviolet mais sa faible abondance n'impacte les photodissociations qu'en-dessous de 65 km dans l'exemple représenté en figure 4.1.

Le second phénomène pris en compte est la diffusion et l'absorption du rayonnement par les gouttelettes de la couche nuageuse. Ce phénomène diminue la quantité de rayonnement disponible, donc les fréquences de photodissociation de toutes les espèces diminuent très fortement dans le nuage.

Deux photodissociations ne sont pas affectées par ces phénomène, celles de $S_2$ et $H_2SO_4$. La photodissociation de $S_2$ est paramétrée de façon particulière (voir le tableau 4.3) et sa décroissance dans

le nuage n'est pas modélisée. $H_2SO_4$ absorbe quant à lui jusque dans le visible, à 700 nm (Mills et al., 2005). C'est pour cela que sa fréquence de photodissociation reste constante, bien que faible, jusqu'à la base des nuages.

## 4.4 Solveur chimique

L'objectif du solveur chimique est de résoudre numériquement l'ensemble des équations de cinétique chimique qui représentent le système étudié. La principale difficulté rencontrée par ces solveurs est que de nombreux systèmes chimiques peuvent être sujet à des régimes transitoires brefs et violents. Ces transitions sont particulièrement présentes lors des levers et couchers de Soleil. Cela est dû à une évolution rapide des conditions d'illumination et donc des fréquences de photolyse $J$. L'algorithme du solveur chimique doit alors tenir compte de la raideur (*stiffness* en anglais) du système. Cela peut nécessiter une réduction drastique du pas de temps ou des solutions coûteuses telles que les algorithmes "*two steps*" (Verwer and Simpson, 1995) ou encore ceux dits de "Rosenbrock" (Sandu et al., 1997). Nous utilisons dans cette thèse une nouvelle méthode de résolution numérique de notre système chimique avec un solveur développé par les équipes du CERFACS (Toulouse). Ce solveur chimique, appelé Adaptative Semi-Implicit Scheme (ASIS) est utilisé dans d'autres modèles tels que le GCM terrestre CNRM-CCM ou le modèle chimique martien développé au LATMOS (Lefèvre et al., 2004). Le schéma ASIS permet de calculer l'évolution dans le temps de la concentration $C$ d'une espèces chimique $i$ en fonction des constantes de vitesse de réaction $k$, de photodissociation $J$ et des concentrations des autres espèces chimiques réactantes $j$. Les avantages du solveur ASIS sont :

- La précision et stabilité numérique sont optimisées grâce à un degré d'implicité automatiquement variable et à un pas de temps adaptatif (emprunt de la méthode "*two steps*" Verwer and Simpson (1995)).
- Le schéma ne produit pas de valeurs négatives
- Parfaite conservation de la masse, à la précision machine.
- Facilité d'implémentation. Pas d'à-priori sur la durée de vie des espèces chimiques. L'ajout ou la suppression de réactions chimiques est facilitée pour l'utilisateur.

En général, l'évolution temporelle de la concentration $C_i$ d'une espèce chimique $i$ s'exprime par :

$$\frac{\mathrm{d}C_i}{\mathrm{d}t} = \ldots - k_{ij}\, C_i C_j - J\, C_i \ \ldots = \mathrm{P}_i - \mathrm{L}_i \cdot C_i \tag{4.18}$$

L'équation (4.18) nous montre que l'expression de la dérivée temporelle de la concentration $C_i$ de l'espèce $i$ est la somme de tous les changements liés aux réactions avec les autres espèces $j$, avec $k_{ij}$ la constante de vitesse de réaction entre $i$ et $j$. Ces changments sont ici assemblés en deux termes qui sont les termes de production $\mathrm{P}_i$ de l'espèce $i$ et de perte $\mathrm{L}_i$, pour *loss*, de l'espèce $i$. C'est ce système

d'équations différentielles ordinaires que l'on cherche à résoudre numériquement.

On peut également réécrire l'équation (4.18) pour tout le système chimique, c'est-à-dire pour toutes les espèces. On a alors un vecteur $\boldsymbol{C}$ qui contient toutes les concentrations $C_i$. On écrit alors l'équation (4.18) de la manière matricielle suivante :

$$\boldsymbol{f}(t, C) = \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{C}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{P}(t,\, C) - \mathbf{L}(t,\, C) \cdot \boldsymbol{C} \tag{4.19}$$

Avec $\boldsymbol{f}(t, C)$ qui est la fonction vectorielle de l'évolution temporelle de $\boldsymbol{C}$. Le vecteur $\mathbf{P}$ regroupe les termes de production chimique $\mathrm{P}_i$ et la matrice diagonale $\mathbf{L}$ regroupe les termes de perte $\mathrm{L}_i$.

Afin de bien visualiser la formulation 4.19, je vais décrire un système chimique simple dans l'exemple suivant. Voici le système composé de trois espèces chimiques A, B et C et de leur trois réactions chimiques aux constantes de vitesse de réaction connues, $J_1$, $k_1$, $k_2$ :

$$\begin{aligned} \mathrm{A} + \mathrm{h}\,\nu &\xrightarrow{J_1} \mathrm{B} + \mathrm{C} \\ \mathrm{B} + \mathrm{C} &\xrightarrow{k_1} \mathrm{A} \\ \mathrm{A} + \mathrm{B} &\xrightarrow{k_2} \mathrm{C} \end{aligned} \tag{4.20}$$

Avec ce système on définit les dérivées temporelles des concentrations :

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} &= k_1 \cdot [\mathrm{B}] \cdot [\mathrm{C}] - j_1 \cdot [\mathrm{A}] - k_2 \cdot [\mathrm{A}] \cdot [\mathrm{B}] \\ \frac{\mathrm{d[B]}}{\mathrm{d}t} &= j_1 \cdot [\mathrm{A}] - k_1 \cdot [\mathrm{B}] \cdot [\mathrm{C}] - k_2 \cdot [\mathrm{A}] \cdot [\mathrm{B}] \\ \frac{\mathrm{d[C]}}{\mathrm{d}t} &= j_1 \cdot [\mathrm{A}] + k_2 \cdot [\mathrm{A}] \cdot [\mathrm{B}] - k_1 \cdot [\mathrm{B}] \cdot [\mathrm{C}] \end{aligned}$$

Dérivées que l'on peut écrire sous forme matricielle :

$$\underbrace{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \cdot \begin{pmatrix} [\mathrm{A}] \\ [\mathrm{B}] \\ [\mathrm{C}] \end{pmatrix}}_{\boldsymbol{f}(t,C)} = \underbrace{\begin{pmatrix} k_1 \cdot [\mathrm{B}] \cdot [\mathrm{C}] \\ j_1 \cdot [\mathrm{A}] \\ j_1 \cdot [\mathrm{A}] + k_2 \cdot [\mathrm{A}] \cdot [\mathrm{B}] \end{pmatrix}}_{\text{Prodution}\quad \mathbf{P}(\mathrm{t},\ \mathrm{C})} - \underbrace{\begin{pmatrix} j_1 + k_2 \cdot [\mathrm{B}] & 0 & 0 \\ 0 & k_1 \cdot [\mathrm{C}] + k_2 \cdot [\mathrm{A}] & 0 \\ 0 & 0 & k_1 \cdot [\mathrm{B}] \end{pmatrix}}_{\text{Consommation}\quad \mathbf{L}(\mathrm{t},\ \mathrm{C})} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} [A] \\ [B] \\ [C] \end{pmatrix}}_{\boldsymbol{C}}$$

On a donc l'expression matricielle de l'évolution temporelle du système sous forme continue. Comme notre système d'équations différentielles ordinaires, ici exprimé de manière matricielle, n'est pas résolvable analytiquement, on cherche à l'exprimer de manière discrète. La base du solveur ASIS est de discrétiser l'évolution des concentrations $C_i$ de la manière suivante :

$$\frac{C_i^{t+\Delta t} - C_i^t}{\Delta t} = \ldots - \epsilon_{ij}\, k_{ij}\, C_i^t C_j^{t+\Delta t} - (1 - \epsilon_{ij})\, k_{ij}\, C_i^{t+\Delta t} C_j^t - J\, C_i^{t+\Delta t} \ldots \tag{4.21}$$

Le schéma ASIS définit par l'équation (4.21) est semi-implicite car on croise les termes implicite en $i$, $k_{ij}\, C_i^{t+\Delta t} C_j^t$, et explicite en $i$, $k_{ij}\, C_i^t C_j^{t+\Delta t}$. L'avantage de la formulation de l'équation (4.21) est l'introduction du paramètre $\epsilon_{ij}$ qui traduit l'adaptivité de ASIS :

$$\epsilon_{ij} = \frac{C_i^t}{\left(C_i^t + C_j^t\right)} \tag{4.22}$$

Cette formulation sous forme discrète est une généralisation du travail de thèse de Ramaroson (1989) pour qui $\epsilon_{ij} = 0,5$ dans l'équation (4.21). Le paramètre $\epsilon_{ij}$ peut être assimilé à un poids que l'on donne aux termes $k_{ij}\, C_i^t C_j^{t+\Delta t}$ et $k_{ij}\, C_i^{t+\Delta t} C_j^t$. $\epsilon_{ij}$ représente donc le degré d'implicité de la résolution numérique de la réaction entre les espèces $i$ et $j$ :

- Si $C_i \ll C_j$, donc $\epsilon_{ij}$ est proche de 0, le terme $k_{ij}\, C_i^{t+\Delta t} C_j^t$ est prépondérant et la concentration $C_i^{t+\Delta t}$ est implicite en $i$ et explicite en $j$.
- Si $C_i \gg C_j$, donc $\epsilon_{ij} \approx 1$, $k_{ij}\, C_i^t C_j^{t+\Delta t}$ est prépondérant et $C_i^{t+\Delta t}$ est explicite en $i$ et implicite en $j$. C'est typiquement le cas pour une espèce $j$ à courte durée de vie, qui réagit avec une espèce réservoir $i$.

L'implicité adaptative, grâce à $\epsilon_{ij}$, permet de gérer automatiquement la raideur de chaque interaction chimique entre $i$ et $j$, $\epsilon_{ij}$ étant unique pour chacune d'elles. Aucune hypothèse à priori n'est nécessaire quant à la durée de vie d'une espèce ou le traitement d'une réaction particulière.

On a exprimé de manière matricielle l'évolution temporelle des concentrations avec l'équation (4.19). On cherche alors à faire de même avec la formulation discrète, ou schéma ASIS, décrite par l'équation (4.21). On a alors l'expression discrète du vecteur des concentrations au temps $t$, $\boldsymbol{C}^t$ :

$$\boldsymbol{C}^t = M\, \boldsymbol{C}^{t+\Delta t} \tag{4.23}$$

La matrice $M$ étant égale à :

$$M = I - \Delta t \cdot\ J^t(\epsilon) \tag{4.24}$$

Afin d'établir la matrice $M$, Ramaroson (1989) part de l'expression discrétisée (4.21) et l'étend par la méthode du développement en série de Taylor et réarrange les termes afin de la reformuler selon (4.24). $I$ étant la matrice identité, $J^t(\epsilon)$ étant la matrice jacobienne du schéma discret ASIS. $J^t(\epsilon)$ inclut les $\epsilon_{ij}$ dans sa formulation et pour se la représenter, reprenons notre exemple de système chimique composé de trois espèces chimiques A, B et C (4.20). La jacobienne $J_t$ de la fonction vectorielle ***continue*** $\boldsymbol{f}(t, C)$ s'écrit :

$$J_t = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial[\mathrm{A}]}\left(\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t}\right) & \frac{\partial}{\partial[\mathrm{B}]}\left(\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t}\right) & \frac{\partial}{\partial[\mathrm{C}]}\left(\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t}\right) \\ \frac{\partial}{\partial[\mathrm{A}]}\left(\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t}\right) & \frac{\partial}{\partial[\mathrm{B}]}\left(\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t}\right) & \frac{\partial}{\partial[\mathrm{C}]}\left(\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t}\right) \\ \frac{\partial}{\partial[\mathrm{A}]}\left(\frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t}\right) & \frac{\partial}{\partial[\mathrm{B}]}\left(\frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t}\right) & \frac{\partial}{\partial[\mathrm{C}]}\left(\frac{\mathrm{d}[\mathrm{C}]}{\mathrm{d}t}\right) \end{pmatrix}$$

Tous les termes de $J_t$ sont connus. Par exemple, pour la première ligne on obtient :

$$\begin{aligned} J_{t(1,1)} &= \frac{\partial}{\partial[\mathrm{A}]}\left(\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t}\right) = -j_1 - k_2 \cdot [\mathrm{B}] \\ J_{t(1,2)} &= \frac{\partial}{\partial[\mathrm{B}]}\left(\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t}\right) = k_1 \cdot [\mathrm{C}] - k_2 \cdot [\mathrm{A}] \\ J_{t(1,3)} &= \frac{\partial}{\partial[\mathrm{C}]}\left(\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t}\right) = k_1 \cdot [\mathrm{B}] \end{aligned}$$

On établit alors la version discrète de $J_t$, $J^t(\epsilon)$. À titre d'exemple on réécrit la première ligne de $J_t$, comme écrit au-dessus, mais de manière discrète :

$$\begin{aligned} J^t(\epsilon)_{(1,1)} &= -j_1 - (1-\epsilon_2) \cdot k_2 \cdot [\mathrm{B}]^t \\ J^t(\epsilon)_{(1,2)} &= (1-\epsilon_1) \cdot k_1 \cdot [\mathrm{C}]^t - \epsilon_2 \cdot k_2 \cdot [\mathrm{A}]^t \\ J^t(\epsilon)_{(1,3)} &= \epsilon_1 \cdot k_1 \cdot [\mathrm{B}]^t \end{aligned}$$

Avec $\epsilon_1$ et $\epsilon_2$ :

$$\epsilon_1 = \frac{[\mathrm{B}]^t}{[\mathrm{B}]^t + [\mathrm{C}]^t} \quad ; \quad \epsilon_2 = \frac{[\mathrm{A}]^t}{[\mathrm{A}]^t + [\mathrm{B}]^t}$$

La jacobienne discrète a la même signification que son homologue continue. Ainsi $J^t(\epsilon)_{(1,1)}$ est l'expression de l'évolution par rapport à l'espèce A de l'évolution temporelle de A. Donc $J^t(\epsilon)_{(1,1)}$ exprime les réactions reliées à $A^{t+\Delta t}$, c'est-à-dire essentiellement les réactions de consommation de A, mais uniquement les termes implicite en A. De même, $J^t(\epsilon)_{(1,2)}$ est l'expression de l'évolution par rapport à l'espèce B de l'évolution temporelle de A. $J^t(\epsilon)_{(1,2)}$ introduit les réactions reliées à $B^{t+\Delta t}$. On aura alors dans $J^t(\epsilon)_{(1,2)}$ les termes implicites en B des réactions qui impliquent A : $\mathrm{B} + \mathrm{C} \xrightarrow{k_1} \mathrm{A}$ et $\mathrm{A} + \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C}$. Le remplissage de la matrice jacobienne discrète peut s'avérer hasardeux s'il doit être effectué *à la main*. Notre modèle inclut une routine de remplissage automatique. Cette routine permet d'ajouter ou de retirer des réactions au système chimique sans à avoir à se soucier de mettre à jour la matrice. Cette routine rend l'interface avec l'utilisateur beaucoup plus simple et rend le modèle moins sujet à l'erreur humaine.

En reprenant maintenant l'équation (4.23), $\boldsymbol{C}^t$ est connu et nous savons calculer $M$. Il nous suffit d'inverser l'équation (4.23) pour obtenir $\boldsymbol{C}^{t+\Delta t}$ :

$$\boldsymbol{C}^{t+\Delta t} = M^{-1}\,\boldsymbol{C}^t \tag{4.25}$$

Pour calculer les concentrations au pas de temps suivant, $\boldsymbol{C}^{t+\Delta t}$, il nous faut alors inverser la matrice $M$ définie par la formule (4.24). Cette inversion est effectuée à l'aide de la routine DGESV de la bibliothèque LAPACK codée en FORTRAN. LAPACK est une bibliothèque de calcul scientifique très répandue et ses routines sont les mieux optimisées pour FORTRAN.

Afin de diminuer encore l'influence de la raideur, le modèle chimique emprunte l'algorithme du pas de temps adaptatif de la méthode *two steps* (Verwer and Simpson, 1995). Cette méthode itérative permet de réduire automatiquement le pas de temps lorsqu'une évolution brusque des concentrations chimiques est diagnostiquée. Pour cela on définit la courbure $\Upsilon_i^t$ de l'évolution temporelle de l'espèce $i$ sur trois pas de temps successifs, $t - \Delta t$, $t$ et $t + \Delta t$ :

$$\Upsilon_i{}^t = C_i{}^{t+\Delta t} - 2\, C_i{}^t + C_i{}^{t-\Delta t} \tag{4.26}$$

En pratique, dans notre modèle de chimie vénusienne, on calcule les trois erreurs locales suivantes qui décrivent la courbure de la solution pour les espèces O, $HO_2$ et SO qui sont des espèces variant rapidement au lever/coucher de soleil au sein des familles oxygénées, chlorées et soufrées :

$$\begin{aligned}
E_1 &= \frac{\Upsilon_O^t}{C_O^{t+\Delta t} + C_{O_3}^{t+\Delta t}} \times 100 \\
E_2 &= \frac{\Upsilon_{HO_2}^t}{C_H^{t+\Delta t} + C_{HO}^{t+\Delta t} + C_{HO_2}^{t+\Delta t} + 2\, C_{H_2O_2}^{t+\Delta t}} \times 100 \\
E_3 &= \frac{\Upsilon_{SO}^t}{C_S^{t+\Delta t} + C_{SO}^{t+\Delta t} + C_{SO_2}^{t+\Delta t}} \times 100
\end{aligned}$$

Ces erreurs locales sont établies afin qu'elles soient comprises entre 0 et 1 en les normalisant par la somme des espèces de leurs familles respectives. Puis on modifie le pas de temps et calcule le nouveau pas de temps $\Delta t_{new}$ selon (4.27) en utilisant l'erreur $E$ la plus grande parmi les trois testées (Verwer and Simpson, 1995) :

$$\Delta t_{new} = \max\left(\max\left(0.001,\ \min\left(2.5, {}^{0.8}/_{\sqrt{E}}\right)\right) \cdot \Delta t_{old},\ \Delta t_{min}\right) \tag{4.27}$$

$\Delta t_{min}$ est le pas de temps minimal fixé par l'utilisateur. Ce pas de temps minimal dépend du système chimique étudié et des temps caractéristiques les plus courts rencontrés. Nous utilisons couramment un pas de temps minimal $\Delta t_{min} = 1\,\text{s}$. $\Delta t_{old}$ est le pas de temps courant avant le passage par le schéma *two steps*. Le schéma *two steps* fonctionne selon l'ordre :

- Estimation des concentrations par un premier appel de la solution à $t + \Delta t$ avec $\Delta t = \Delta t_{old}$
- calcul des erreurs $E_1$, $E_2$, $E_3$
- Réduction ou allongement du pas de temps en utilisant l'équation (4.27)

— Nouveau calcul des concentrations en appliquant le nouveau pas de temps $\Delta t_{new}$

L'expression de $\Delta t_{new}$ (4.27) restreint $\Delta t_{new}$ dans l'intervalle $[1\,\text{s},\ 2,5 \cdot \Delta t_{old}]$. À titre d'exemple, une erreur $E = 10$ donne un nouveau pas de temps $\Delta t_{new} = 0,25 \times \Delta t_{old}$, donc un nouveau pas de temps raccourci d'un facteur 4. Cela signifie que le modèle prédit que les concentrations vont rapidement évoluer et adapte le pas de temps en conséquence. Pour une erreur $E = 0,5$, $\Delta t_{new} = 1,13 \times \Delta t_{old}$. C'est une courbure faible, on ne se situe pas dans un régime transitoire. C'est un cas typique pendant la journée ou la nuit lorsque l'éclairement varie peu. L'augmentation maximum permise est d'un facteur $2,5$. Cela limite un raccourcissement trop brusque du pas de temps et stabilise le modèle. Enfin, dans notre modèle chimique couplé au GCM, le pas de temps chimique maximal est limité par le pas de temps physique utilisé par le GCM, entre 3 et 7 minutes selon l'initialisation.

# Chapitre 5

# Modélisation tridimensionnelle des nuages de vénus

**Sommaire**

**5.1 Un nouveau modèle microphysique des nuages de Vénus . . . . . 79**
5.1.1 Le choix de la modélisation simplifiée des nuages de Vénus . . . . . 79
5.1.2 Description du nuage à l'aide d'une distribution log-normale selon le rayon des gouttelettes . . . . . 80
5.1.3 Condensation des espèces $H_2O_{(g)}$ et $H_2SO_{4(g)}$ . . . . . 84
**5.2 Sédimentation des espèces condensées $H_2O_{(l)}$ et $H_2SO_{4(l)}$ . . . . . 94**
5.2.1 Calcul de la vitesse de Stokes $v_{st}$ . . . . . 94
5.2.2 Calcul du flux massique dû à la sédimentation des aérosols . . . . . 98

## 5.1 Un nouveau modèle microphysique des nuages de Vénus

Comme sur Terre, les nuages de Vénus jouent un rôle fondamental dans la redistribution verticale des espèces condensables via la sédimentation des gouttelettes qui forment les nuages. Composés d'une solution binaire d'acide sulfurique, ($H_2SO_4$, $H_2O$), les nuages de Vénus agissent telle une barrière de condensation pour les espèces soufrées et la vapeur d'eau, qui influence en grande partie l'abondance de ces espèces.

En conséquence, un modèle photochimique doit représenter les nuages de Vénus pour modéliser de manière réaliste la chimie du soufre et de l'eau. Les modèles 1D ont jusqu'ici éludé ce problème en délimitant le domaine spatial à la base (Krasnopolsky, 2012), au milieu (Zhang et al., 2012) ou au sommet des nuages (Winick and Stewart, 1980; Yung and DeMore, 1982). Mais aussi en simplifiant, voire en ne traitant pas, la condensation/sédimentation des gouttelettes.

Le GCM développé durant cette thèse est le premier modèle chimique de Vénus qui s'étend de la surface jusqu'à la base de la thermosphère. La description des nuages est donc nécessaire et celle-ci doit détailler de façon correcte la partition entre phase gazeuse et liquide, ainsi que la sédimentation sur tout le globe vénusien.

Une partie importante de mon travail de thèse a donc consisté à développer un nouveau modèle microphysique des nuages de Vénus entièrement interactif avec la photochimie en phase gazeuse décrite dans le chapitre 4.

Ce chapitre décrit les principes et méthodes utilisées dans ce modèle microphysique.

### 5.1.1 Le choix de la modélisation simplifiée des nuages de Vénus

Plusieurs stratégies s'offrent à nous pour modéliser les nuages vénusiens :

— Ajout d'un terme de transport vertical simple lié à la vitesse de chute d'une gouttelette à la composition et au rayon fixés ou encore ajout d'un flux de $H_2SO_4$ et/ou $H_2O$ afin de modéliser les conditions de stabilité de la vapeur d'acide sulfurique dans les nuages. C'est la stratégie de tous les modèles 1D actuels, de (Yung and DeMore, 1982; Mills, 1998; Krasnopolsky, 2012; Zhang et al., 2012). Soit le modèle gère l'espèce avec une condition de flux, soit la valeur de l'espèce est fixée. Dans tous les cas, les parties condensées ne sont pas explicitement calculées par ces modèles. L'évaporation sous les nuages est également ignorée.
— Modélisation microphysique complète. Il s'agit alors de modèles, tous 1D, qui s'intéressent à la formation et évolution des gouttelettes via les processus de condensation hétérogène sur nucleus, évaporation et croissance des gouttelettes. Ces modèles, par exemple Toon et al. (1979) et James et al. (1997), nécessitent une discrétisation très fine de la distribution en taille des gouttelettes nuageuses. Pour des raisons de temps de calcul, cette discrétisation, en *bins*, est

pour le moment incompatible avec un modèle 3D qui devra transporter tous ces *bins*. De plus, ces modèles microphysiques n'incorporent pas de modélisation chimique et le couplage entre ces modèles n'est pas trivial.

— Modélisation microphysique simplifiée d'un nuage à l'équilibre selon les observations des nuages.

Nous avons choisi d'opter pour cette stratégie car présente l'avantage d'être physiquement réaliste et peu coûteuse en temps de calcul.

— Le nuage est considéré en permanence à l'équilibre thermodynamique. Cela signifie que la partition entre phase gazeuse et liquide des espèces condensables $H_2O$ et $H_2SO_4$ est dictée par le profil de vapeur saturante du mélange ($H_2SO_4/H_2O$). Le modèle de nuage calcule cette valeur de vapeur saturante à partir du modèle chimique qui lui transmet les concentrations des phases gazeuses $H_2O_{(g)}$ et $H_2SO_{4(g)}$, et avec le GCM qui lui fournit la pression et la température. Les concentrations des espèces en phase liquide, $H_2O_{(l)}$ et $H_2SO_{4(l)}$, sont donc calculées explicitement et font partie des traceurs transportés par la dynamique du GCM.

— La distribution statistique du rayon des gouttelettes est un paramètre ajustable qui, dans notre cas, est contraint par les observations disponibles.

— Le flux vertical des espèces condensées $H_2O_{(l)}$ et $H_2SO_{4(l)}$, ou flux de sédimentation, est calculé à partir de la distribution en taille des gouttelettes et non pas d'un seul rayon. Ce flux est ajouté au transport tridimensionnel par le vent des traceurs $H_2O_{(l)}$ et $H_2SO_{4(l)}$.

À partir de l'hypothèse d'un nuage à l'équilibre et d'une distribution de rayons fixée, la grandeur physique que le modèle doit calculer est la composition des gouttelettes. À partir de cette composition est calculé le nombre de molécules de $H_2O$ et $H_2SO_4$ condensées dans le nuage et finalement le flux de sédimentation. La suite de ce chapitre décrit point par point la manière dont le modèle définit les distributions en taille des gouttelettes, calcule la fraction massique d'acide sulfurique $w_{H_2SO_4}$ et le flux de sédimentation $F_{sed}$.

### 5.1.2 Description du nuage à l'aide d'une distribution log-normale selon le rayon des gouttelettes

Dans notre modèle de nuage vénusien, nous partons d'une description paramétrique de la distribution des rayons des gouttelettes. L'utilisation de la loi statistique dite log-normale est depuis longtemps utilisée en science atmosphérique pour ses puissants attributs mathématiques. La loi log-normale $n_N(R_p)$ est définie par l'équation (5.1) qui représente l'occurrence $n_N$, des gouttelettes de rayon $R_p$. L'unité habituelle de $n_N(R_p)$ est le $\mu m^{-1}\,cm^{-3}$, avec les µm qui se réfèrent au rayon des aérosols et les $cm^3$ à la masse d'air considérée :

$$n_N(R_p) = \frac{dN}{dR_p} = \frac{N}{(2\pi)^{1/2}\,R_p\,\ln(\sigma_g)} \cdot \exp\left(-\frac{\left(\ln(R_p) - \ln(\overline{R}_{pg})\right)^2}{2\ln(\sigma_g)^2}\right) \tag{5.1}$$

Où $\mathrm{R}_p$ est le rayon des "particules", ici les gouttelettes ; $\overline{\mathrm{R}}_{pg}$ et $\sigma_g$, respectivement le rayon médian [a] et l'écart-type géométrique [b] de $n_{\mathrm{N}}(\mathrm{R}_p)$, et enfin N le nombre total de particule par $\mathrm{cm}^3$ d'air. Pour bien comprendre le sens physique de la distribution log-normale on dit que le produit $n_{\mathrm{N}}(\mathrm{R}_p)\,\mathrm{d}R_p$ est le nombre de particule par $\mathrm{cm}^3$ d'air ayant un rayon compris dans l'intervalle $[R_p,\ R_p + \mathrm{d}R_p]$.

On définit également les distributions d'occurrence des surfaces $S$ et volumes $V$ par (5.3) des gouttelettes par les équations :

$$n_S(\mathrm{R}_p) = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{dR}_p} = 4\pi {\mathrm{R}_p}^2 n_{\mathrm{N}}(\mathrm{R}_p) \tag{5.2}$$

$$n_V(\mathrm{R}_p) = \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{dR}_p} = \frac{4\pi}{3} {\mathrm{R}_p}^3 n_{\mathrm{N}}(\mathrm{R}_p) \tag{5.3}$$

On exprime les distributions en surface $S$ et en volume $V$ en fonction de la distribution en nombre $n_{\mathrm{N}}(\mathrm{R}_p)$. Ainsi, toutes les propriétés mathématiques de $n_{\mathrm{N}}(\mathrm{R}_p)$ se répercutent sur les ordres supérieurs, comme les distributions $n_S(\mathrm{R}_p)$ et $n_V(\mathrm{R}_p)$. Les processus microphysique s'appuyant sur $n_S(\mathrm{R}_p)$ ou $n_V(\mathrm{R}_p)$ peuvent alors s'exprimer en fonction d'une puissance de $\mathrm{R}_p$ que multiplie $n_{\mathrm{N}}(\mathrm{R}_p)$.

À chaque *mode* observés sur Vénus, par Knollenberg and Hunten (1980) ( section 1.2.3 figure 1.9), peut être attribué une distribution log-normale décrite par ses paramètres spécifiques $\overline{\mathrm{R}}_{pg}$ et $\sigma_g$. Ces populations distinctes sont le résultat des processus microphysiques qui prennent place dans le nuage. La description du nuage passe par l'utilisation de ces trois *mode*. Une distribution ayant plusieurs modes est appelée multimodale.

#### 5.1.2.1 Définition de la loi log-normale multimodale

La loi log-normale, voir l'équation (5.1), est par définition unimodale. Dans le but de simuler la multimodalité observée de la distribution en nombre de la taille des gouttelettes (figure 1.9(b)), on définit la loi log-normale multimodale, $n_{\mathrm{N\,tot}}$, comme la somme d'un nombre $j$ de loi log-normales :

$$n_{\mathrm{N\,tot}}(\mathrm{R}_p) = \sum_{i=1}^{j} n_{\mathrm{N}i}(\mathrm{R}_p) \tag{5.4}$$

La finalité du modèle de nuage est d'exprimer le nombre total de molécules de $H_2SO_4$ et de $H_2O$ condensées par $\mathrm{cm}^3$ d'air, $n_{\mathrm{H_2SO_4}\,(l)}$ et $n_{\mathrm{H_2O}\,(l)}$. Ce nombre total est équivalent à la masse totale condensable par $\mathrm{cm}^3$ d'air, $\mathrm{M}_{tot}$. Il est nécessaire de savoir comment répartir cette masse totale entre les différentes distributions de la loi log-normale multimodale $n_{\mathrm{N\,tot}}$. On s'appuie sur les mesures de l'instrument LCPS décrites dans Knollenberg and Hunten (1980) qui nous fournissent le nombre

a. Le rayon médian est le rayon dont la moitié de la population des gouttelettes possède un rayon supérieur et l'autre moitié inférieur.

b. L'écart-type géométrique $\sigma_g$ est toujours supérieur à 1.

de gouttelettes par *mode* (*mode 1*, *mode 2* et *mode 3*) et par altitude. Cela nous permet d'affecter un coefficient $k_i$ à chaque distribution, qui représente chacune un *mode*, formant la loi log-normale multimodale telle que :

$$\sum_{i=1}^{j} k_i = 1 \tag{5.5}$$

et

$$M_{tot} = \sum_{i=1}^{j} M_i \tag{5.6}$$

Avec

$$M_i = k_i \cdot M_{tot} \tag{5.7}$$

Où $M_i$ est la masse de la distribution $n_{Ni}$. Les valeurs de $k_i$ sont calculées à partir des observations de Knollenberg and Hunten (1980) mais peuvent être modifiées par l'utilisateur. Celles que nous avons adoptées dans cette thèse seront détaillées dans le chapitre 6.

Les figures 5.1 à 5.2 représentent des distributions log-normales aux caractéristiques, $\overline{R}_{pg}$ et $\sigma_g$, observées par Knollenberg and Hunten (1980) pour le *lower cloud*, $\approx 48 - 52\,\text{km}$, et le *upper cloud*, $\approx 60 - 70\,\text{km}$. Ces figures représentent la manière dont le modèle de nuage simule la distribution en taille des gouttelettes des nuages vénusiens.

Le *lower cloud*, ou nuage inférieur, se situe à la base des nuages aux environs de 50 km et montre une distribution tri-modale. La paramétrisation des cœfficients $k_i$ des trois *mode* est basée sur les valeurs en nombre de gouttelettes de Knollenberg and Hunten (1980). On remarque que si le nombre de gouttelettes est représenté en majorité par les petites particules du *mode 1*, le volume et donc la masse l'est majoritairement par les grosses particules du *mode 3*.

Le *upper cloud*, ou nuage supérieur, est la couche nuageuse, de 60 à 70 km et montre une distribution bi-modale. Le *mode 3* est absent de cette couche nuageuse. Contrairement au nuage inférieur, la masse du *upper cloud* n'est pas fortement dominée par un seul *mode*, les *mode 1* et *mode 2* sont d'importance équivalente.
En reprenant la définition de la loi log-normale multimodale qui définit la distribution en taille des gouttelettes des nuages vénusiens, l'équation (5.4), les paramètres ajustables du nuage vénusien dans le GCM sont donc :

— Le nombre de distribution log-normales, ou nombre de *mode*, $j$.
— Les cœfficients de répartition massique pour chaque *mode*, $k_i$.
— Les rayons médians de chaque *mode*, $\overline{R}_{pg_i}$.
— Les écart-types géométriques de chaque *mode*, $\sigma_{g_i}$.

Le modèle de nuage doit donc calculer la masse totale condensée $M_{tot}$ à partir des masses $M_i$ condensée dans chaque *mode* selon la répartition en masse représentée par les cœfficients $k_i$.

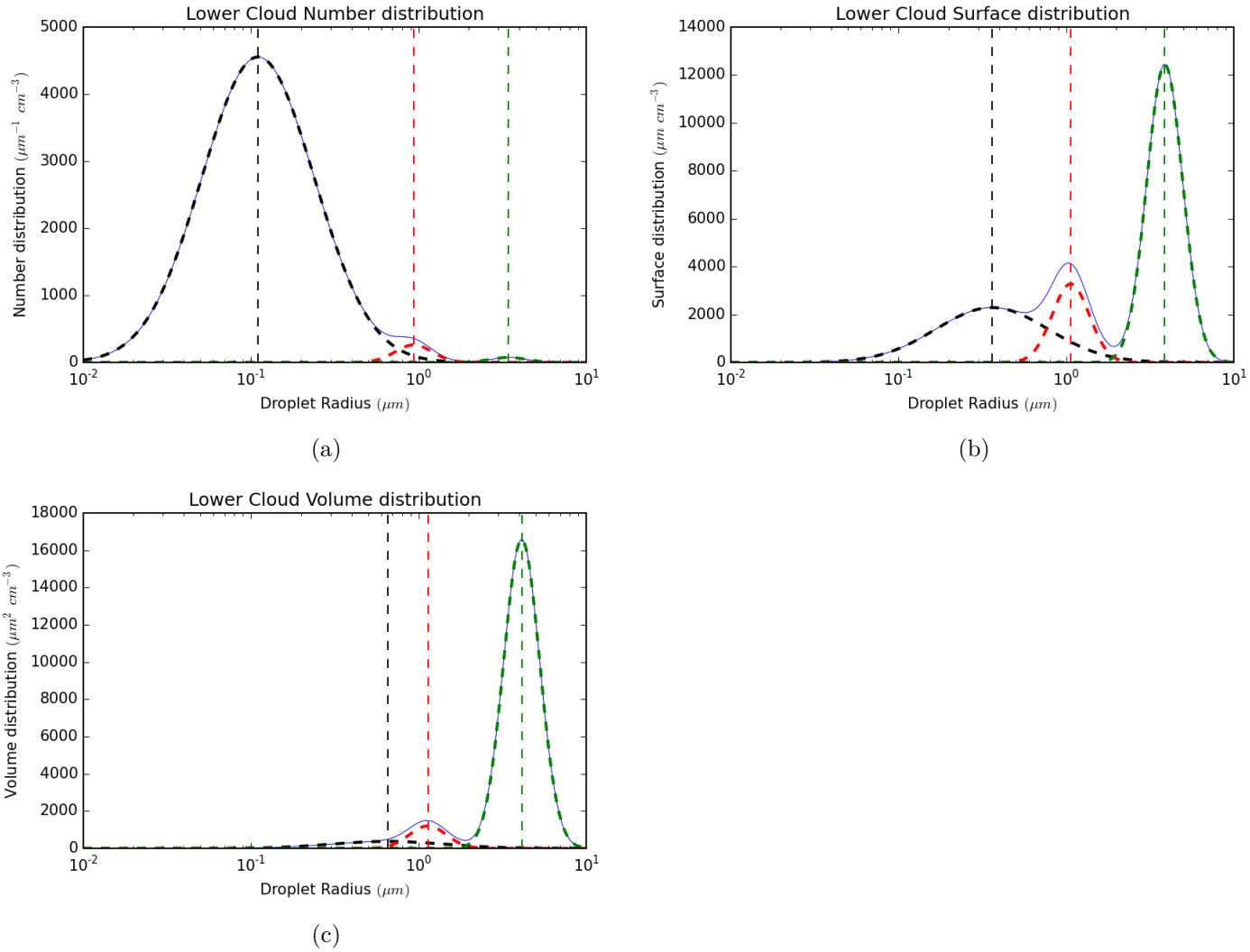



FIGURE 5.1 – Distribution de gouttelettes calculées pour les modes et la répartition en masse mesurées par Knollenberg and Hunten (1980) pour le nuage inférieur (≈ 50 km d'altitude). Trois *mode* sont présents. Les distributions multi-modales en nombre (a), en surface (b) et en volume (c) affichent toutes les *mode 1* (noir), *mode 2* (rouge) et *mode 3* (vert) en pointillés. Les pointillés verticaux montrent le rayon modal (le plus fréquent) de chaque mode. La courbe bleue représente la somme de tous les *modes*.

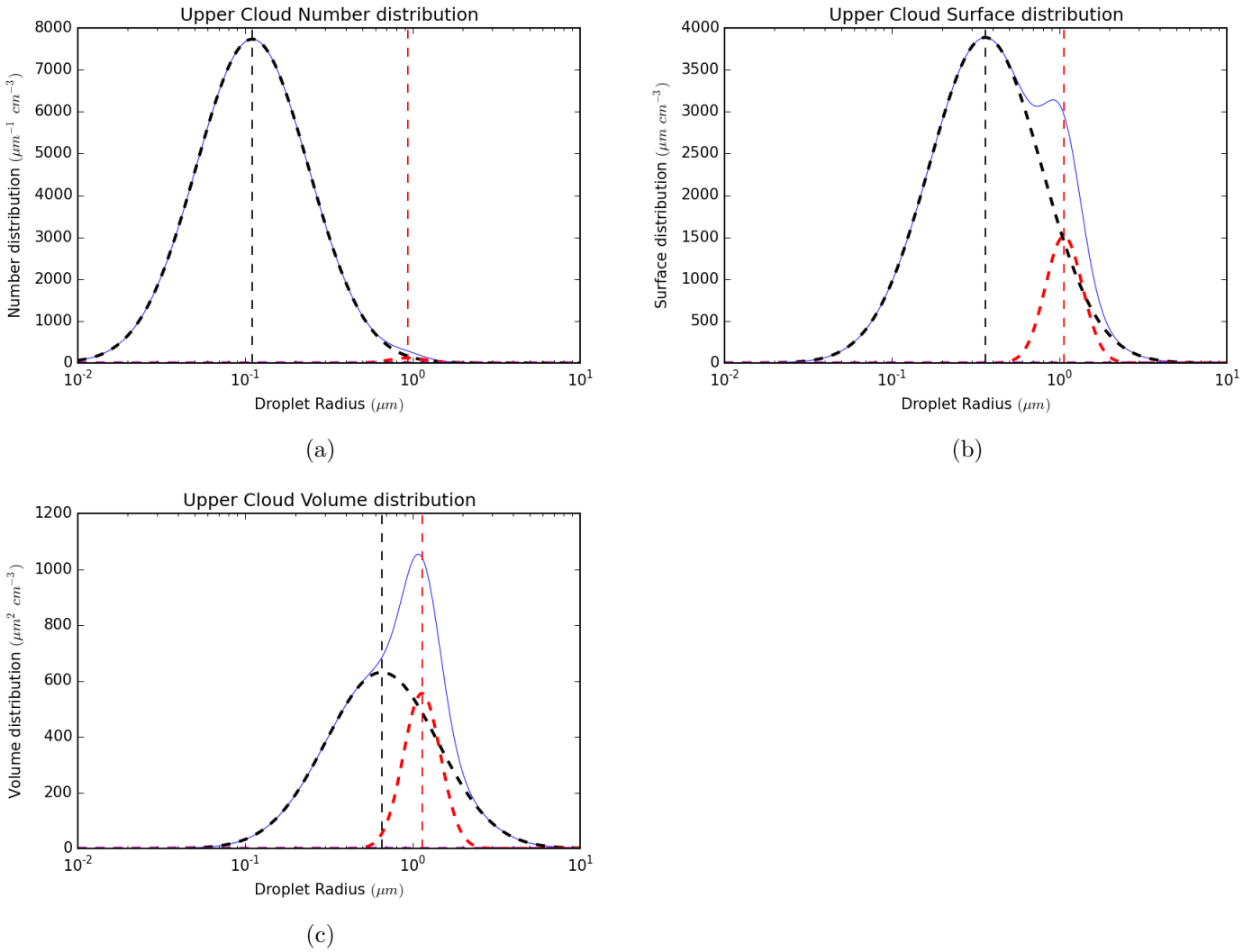



FIGURE 5.2 – Distribution de gouttelettes calculées pour les modes et la répartition en masse données par Knollenberg and Hunten (1980) pour le nuage supérieur ($\approx$ 60 km $-$ 70 km d'altitude). Deux *mode* sont présents, le *mode 1* et le *mode 2*. Les distributions multi-modales en nombre (a), en surface (b) et en volume (c) affichent toutes les *mode 1* (noir), *mode 2* (rouge) et *mode 3* (vert) en pointillés. Les pointillés verticaux montrent le rayon modal (le plus fréquent) de chaque mode. La courbe bleue représente la somme de tous les *modes*.

### 5.1.3 Condensation des espèces $H_2O_{(g)}$ et $H_2SO_{4(g)}$

Le système $[H_2O\,, H_2SO_4]$ est régi par deux équations d'équilibre. La première est l'expression de la conservation de la masse :

$$[H_2O_{tot}] = [H_2O_{(g)\,eq}] + [H_2O_{(l)\,eq}] \tag{5.8}$$

Dans l'équation (5.8), $[H_2O_{tot}]$ est la somme des concentrations des phases gazeuses et condensées de l'eau. Elles sont notées avec l'indice *eq* car ces valeurs sont utilisées lors de la résolution de l'équation de Kelvin, la seconde équation d'équilibre de notre système :

$$\ln\left(p_{\,H_2O_{(g)}}\right) - \frac{2M_{H_2O}\,\theta_S}{RT\,R_p\,\rho_p} - \ln\left(p_{sat\,H_2O}\right) = 0 \tag{5.9}$$

L'équation (5.9) relie la pression partielle de vapeur d'eau $p_{\,H_2O_{(g)}}$ à la pression de vapeur saturante $p_{sat\,H_2O}$. Elle décrit l'état d'équilibre d'une gouttelette, de mélange $(H_2O, H_2SO_4)$, de rayon $R_p$ en m, et de masse volumique $\rho_p$ en $kg\,m^{-3}$ ; avec les conditions atmosphériques environnantes représentées par la température $T$ en K, la constante des gaz parfaits $R$ en $J\,mol^{-1}\,K^{-1}$, la pression partielle de vapeur d'eau en équilibre avec la gouttelette, $p_{pH_2O_{(g)}}$ en Pa, la tension de surface d'une solution d'acide sulfurique aqueuse, $\theta_S$ en $J\,s^{-1}$ et, enfin, la pression de vapeur saturante de l'eau sur un plan de solution d'acide sulfurique, $p_{sat\,H_2O}$ en Pa. L'équation de Kelvin a également besoin de la masse molaire de la molécule d'eau, $M_{H_2O}$, en $g\,mol^{-1}$. L'équilibre décrit par l'équation (5.9) vient du calcul du changement d'enthalpie libre (dite également énergie de Gibbs), $\Delta G$, qu'accompagne la formation d'une gouttelette de rayon $R_p$. Les hypothèses sous-jacentes sont que le gaz se comporte comme un gaz pur, parfait, et que le volume de liquide condensé est très inférieur au volume du gaz.

On cherche à résoudre ce système de deux équations d'équilibre afin de trouver la bonne fraction massique d'acide sulfurique de la gouttelette, $w_{H_2SO_4}$ et ainsi répartir correctement les molécules d'eau et d'acide sulfurique entre les phases liquide et gazeuse. $w_{H_2SO_4}$ n'intervient dans l'équation de Kelvin (5.9) à travers la tension de surface $\theta_S$ (voir le tableau 5.2) et la masse volumique $\rho_p$ (voir le tableau 5.3).

#### 5.1.3.1 Mise en place dans le modèle de nuage vénusien d'une double itération imbriquée

En vue de résoudre le système d'équations composé de la conservation de la masse (5.8) et de l'équation de Kelvin (5.9), on fait appel à deux itérations, par la méthode de Ridders. La méthode de Ridders, décrite en détail en annexe A, est une méthode numérique de calcul de racine d'équation. La conservation de la masse (5.8) est une fonction dont la variable itérative $x$ est $[H_2O_{(g)\,eq}]$ et où la valeur de $H_2O_{(l)}$ dépend de la partition d'acide sulfurique $w_{H_2SO_4}$. Pour l'équation de Kelvin, la variable itérative $x$ est $w_{H_2SO_4}$. La valeur de la pression partielle de $H_2O$ considéré à l'équilibre, $p_{H_2O_{(g)}}$, est donnée par l'itération supérieure de la conservation de la masse via sa variable itérative $[H_2O_{(g)\,eq}]$. On résout donc l'équation de Kelvin pour chaque itération de l'équation de la conservation de la masse jusqu'à ce que l'on trouve une valeur de $[H_2O_{(g)}]$ qui, en résolvant l'équation de Kelvin, nous donne la partition en acide sulfurique $w_{H_2SO_4}$ divisant correctement les parties condensées et gazeuses.

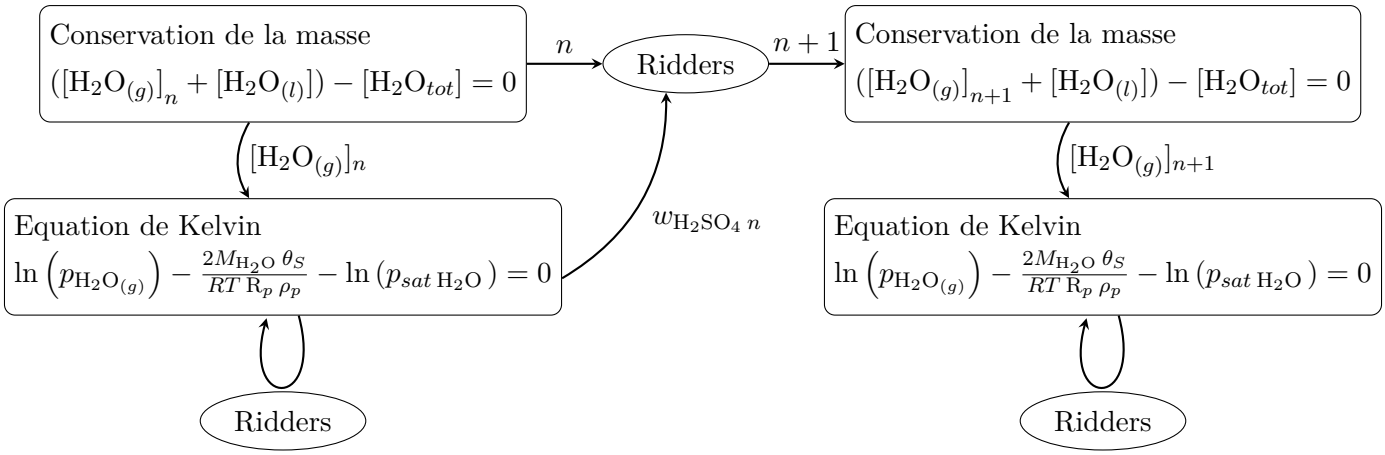



FIGURE 5.3 – Schématisation de l'implémentation de la double itération imbriquée. Un pas d'itération supérieur $n$ à $n+1$ lors de la résolution de la conservation de la masse demande auparavant celle de l'équation de Kelvin. Les deux équations étant résolues par la méthode de Ridders.

#### 5.1.3.2 Résolution de l'équation de Kelvin

On cherche la fraction massique d'acide sulfurique $w_{H_2SO_4}$ qui résout l' équation (5.9) pour une $p_{H_2O_{(g)}}$ donnée. Les grandeurs physiques dépendantes de $w_{H_2SO_4}$ et calculées à chaque itération sont :

— La tension superficielle d'une solution d'acide sulfurique $\theta_S(w_{H_2SO_4}, T)$ en $J\,s^{-1}$
— La masse volumique $\rho_p(w_{H_2SO_4}, T)$ en $kg\,m^{-3}$
— La pression de vapeur saturante de $H_2O$, $P_{sat\,H20}(w_{H_2SO_4}, T)$ en Pa

**Choix du rayon médian $R_p$**

Nous ne résolvons pas l'équation de Kelvin pour tous les rayons. Un tel choix imposerait de résoudre le système d'équations (5.9) à (5.8) pour tous les éléments de la discrétisation, de calculer la masse volumique puis le flux de sédimentation de chacun des ces éléments. Selon le nombre d'éléments, cela peut imposer une forte charge de calcul. J'ai effectué des tests afin de quantifier l'écart du au rayon choisi pour calculer $w_{H_2SO_4}$. Quelques exemples de valeurs de $w_{H_2SO_4}$ pour des rayons différents et une pression partielle de vapeur d'eau à l'équilibre $p_{H_2O_{(g)}}$ sont affichés dans le tableau 5.1 :

Tableau 5.1 – Valeur de $w_{H_2SO_4}$ avec une quantité d'acide sulfurique fixée à 1 ppmv. Influence du rayon $R_p$ et de la pression partielle en vapeur d'eau à l'équilibre $p_{H_2O_{(g)}}$.

| | $R_p = 0{,}01\,\mu m$ | $R_p = 1\,\mu m$ | $R_p = 1000\,\mu m$ |
|---|---|---|---|
| $p_{H_2O_{(g)}} \equiv 0{,}05$ ppmv | 0,9771 | 0,9769 | 0,9769 |
| $p_{H_2O_{(g)}} \equiv 20$ ppmv | 0,6812 | 0,6757 | 0,6757 |
| $p_{H_2O_{(g)}} \equiv 50$ ppmv | 0,6193 | 0,6123 | 0,6122 |

Le tableau 5.1 nous apprend que le rayon $R_p$ n'influe pas $w_{H_2SO_4}$ au-delà du pour cent. Dans cette thèse nous avons donc fait le choix de ne calculer qu'une seule fraction massique d'acide sulfurique pour un rayon $R_p$, le plus représentatif de la distribution $n_{M\,tot}(R_p)$ (5.4). C'est le rayon modal de la distribution massique $n_{M\,tot}(R_p)$, qui correspond au rayon modal d'ordre 3 $R_{p\,modal\,3} = \overline{R}_{pg} \exp\left(2\ln^2\sigma_g\right)$.

**Calcul de la tension de surface $\theta_S$**

La tension superficielle représente la capacité élastique d'une surface délimitant deux milieux à résister à une augmentation de sa surface. La tension superficielle est décrite de manière générale par l'équation (5.10) où $\delta$W est le travail à fournir afin d'augmenter la surface de $\delta$S. L'unité de $\theta_S$ est le $\mathrm{J\,s^{-1}}$ :

$$\theta_S = \frac{\delta \mathrm{W}}{\delta \mathrm{S}} \tag{5.10}$$

La gamme de températures de notre modèle de nuage s'étend de 170 K lors d'épisodes froids dans les plus hautes couches du GCM jusqu'à 400 K vers 40 km. Nous avons utilisé pour calculer $\theta_S$ les données utilisées par Vehkamäki et al. (2002) et Vehkamäki et al. (2003) pour le calcul de $\theta_S$ sont celles de Sabinina and Terpugow (1935), Morgan and Davies (1916), Hoffmann and Seeman (1960) et enfin Myhre et al. (1998). Ces données sont calculées pour des températures comprises entre 233 K et 323 K. L'article Vehkamäki et al. (2002) situe le domaine de validité de son équation paramétrique de $\theta_S$ de 180 K à 323 K. En complément, l'article Vehkamäki et al. (2003) étend ce domaine jusqu'à 400 K en utilisant une autre formule paramétrisée. Le tableau 5.2 présente la méthode utilisée dans notre modèle afin de calculer la tension superficielle.

Tableau 5.2 – Calcul de la tension superficielle $\theta_S$, en $\mathrm{J\,s^{-1}}$

| La variable $x$ représente la fraction massique d'acide sulfurique $w_{\mathrm{H_2SO_4}}$ de la gouttelette, comprise entre 0 et 1. |
|---|
| Calcul pour $T < 305\mathrm{K}$ Vehkamäki et al. (2002) |
| $\theta_S(x,T) = a(x) + T\ b(x)$<br>$a(x) = 0.11864 - 0.11651\ x + 0.76852\ x^2 - 2.40909\ x^3 + 2.95434\ x^4 - 1.25852\ x^5$ |
| Calcul pour $305\mathrm{K} \leq T \leq 400\mathrm{K}$ Vehkamäki et al. (2003). La variable $x_m$ représente la fraction molaire d'acide sulfurique de la gouttelette, comprise entre 0 et 1. |
| $\theta_S(x_m,T) = (a(x_m + T_1\ b(x_m))\ {T_1}^{1.256}$<br>$T_1(x_m,T) = 1 - {}^{T}/_{T_c}$<br>Où $T_c$ est la température pseudo-critique de la solution binaire $(\mathrm{H_2O}, \mathrm{H_2SO_4})$ :<br>$T_c(x_m) = 647.15(1-x_m)^2 + 900.0\ x_m^2 + 3156.186\ x_m\ (1-x_m)$<br>Et les cœfficients $a(x)$ et $b(x)$ :<br>$a(x_m) = 0.2358 - 0.529\ {x_m} + 4.073\ {x_m}^2 - 12.6707\ {x_m}^3 + 15.3552\ {x_m}^4 - 6.3138\ {x_m}^5$<br>$b(x_m) = -0.14738 + 0.6253\ {x_m} - 5.4808\ {x_m}^2 + 17.2366\ {x_m}^3 - 21.0487\ {x_m}^4 8.719\ {x_m}^5$ |

### Calcul de la masse volumique de la gouttelette $\rho_p$

La masse volumique $\rho_p$ de la gouttelette de solution binaire $(\mathrm{H_2O}, \mathrm{H_2SO_4})$ dépend de la température et de la fraction d'acide sulfurique. Nous avons adopté la paramétrisation de Vehkamäki et al. (2002) qui utilise les données de National Research Council (1928) et Myhre et al. (1998). On a alors une formule paramétrée qui prend en compte toute la gamme de fraction d'acide sulfurique et étend la température de 220 K à 373 K. Le tableau 5.3 présente la paramétrisation adoptée dans notre modèle.

Tableau 5.3 – Calcul de $\rho_p$, la masse volumique du mélange $(\mathrm{H_2O}, \mathrm{H_2SO_4})$, en $\mathrm{kg\,m^{-3}}$.

| La variable $x$ représente la fraction massique d'acide sulfurique $w_{\mathrm{H_2SO_4}}$ de la gouttelette, comprise entre 0 et 1 et $T$ la température en K. |
|---|
| $\rho_p(x,T) = a(x) + b(x)\ T + c(x)\ T^2$<br>$a(x) = 0.7681724 + 2.1847140x + 7.163002x^2 - 44.31447x^3 + 88.75606x^4 - 75.73729x^5 + 23.43228x^6$<br>$b(x) = 1.808225 \cdot 10^{-3} - 9.294656 \cdot 10^{-3}\ x - 0.03742148\ x^2 + 0.2565321\ x^3 + 0.5362872\ x^4 + 0.4857736\ x^5 - 0.1629592\ x^6$<br>$c(x) = -3.478524 \cdot 10^{-3} + 1.335867 \cdot 10^{-5}\ x - 5.195706 \cdot 10^{-5}\ x^2 - 3.717636 \cdot 10^{-4}\ x^3 + 7.990811 \cdot 10^{-4}\ x^4 - 7.458060 \cdot 10^{-4}\ x^5 + 2.58739 \cdot 10^{-4}\ x^6$ |
| Vehkamäki et al. (2002) d'après les données de National Research Council (1928) et Myhre et al. (1998). |

### Calcul de la pression de vapeur saturante d'$H_2O_{(g)}$ sur un plan de solution d'acide sulfurique, $p_{sat\,H_2O}$

L'équation de Kelvin (5.9) nécessite de connaître la valeur de la pression de vapeur saturante de la vapeur d'eau, $p_{sat\,H_2O}$. On l'exprime grâce à la formule empirique issue de Gmitro and Vermeulen (1964) qui utilise les propriétés thermodynamiques tirées de l'article Giauque et al. (1960). Le tableau 5.4 présente la formule utilisée dans le modèle.

Tableau 5.4 – Calcul de $p_{sat\,H_2O}$, la pression de vapeur saturante de$H_2O$ sur un plan de $H_2SO_4$, en Pa.

| |
|---|
| Expression générale |
| $\ln(p_{sat\,H_2O}) = A\ln(298/T) + B/T + C + DT$ |
| Avec les cœfficients |
| $A = -3.67340 + {}^{1}/_{R}(C_p - 298.15\alpha)$ |
| $B = -4143.5 + {}^{1}/_{R}(L - 298.15C_p + {}^{298.15^2}/_{2\alpha})$ |
| $C = 10.24353 + {}^{1}/_{R}(C_p + {}^{(F-L)}/_{298.15})$ |
| $D = 0.618943 \cdot 10^{-3} - {}^{\alpha}/_{(2\cdot R)}$ |
| Où |
| $T$ la température en K |
| $R$ la constante des gaz parfaits en $\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$ |
| Et les grandeurs suivantes sont des interpolations de données (Giauque et al., 1960) en fonction de $w_{H_2SO_4}$ : |
| $C_p$ est la capacité thermique massique en $\mathrm{cal\,mole^{-1}\,K^{-1}}$ |
| $F$ est l'énergie libre de Helmotz |
| $L$ est l'enthalpie molaire partielle équivalente à lenthalpie de réaction en $\mathrm{cal\,mole^{-1}}$ |
| $\alpha$ est le cœfficient correspondant à la dérivée de $C_p$ selon la température, en $\mathrm{cal\,mole^{-1}\,K^{-2}}$ |

### Calcul de la fraction massique d'acide sulfurique dans les gouttelettes $w_{H_2SO_4}$

On sait désormais comment calculer la tension de surface $\theta_S$, la masse volumique de la gouttelette $\rho_p$ et la pression de vapeur saturante de la vapeur d'eau $p_{sat\,H_2O}$. On résout l'équation de Kelvin, dont la variable itérative est $w_{H_2SO_4}$, par la méthode de Ridders. Comme indiqué sur la figure 5.3, qui schématise la double itération de la méthode de Ridders, on teste ensuite la conservation de la masse d'eau avec la partition massique d'acide sulfurique $w_{H_2SO_4}$ qui résout l'équation de Kelvin. On réitère ce processus avec une nouvelle valeur de $p_{H_2O_{(g)}}$ jusqu'à ce que l'on trouve un couple ($p_{H_2O_{(g)}}$, $w_{H_2SO_4}$) qui satisfasse aux deux équations d'équilibre. Pour chaque $w_{H_2SO_4}$ suggéré lors de l'itération de l'équation de la conservation de la masse, on calcule la pression de vapeur saturante du mélange ($H_2O, H_2SO_4$), $P_{sat}$, et la masse condensée. Ce calcul est détaillé dans le paragraphe suivant.

#### 5.1.3.3 Calcul pression de vapeur saturante du mélange $(H_2O, H_2SO_4)$, $P_{sat}$, et de la masse condensée

Grâce à la fraction massique d'acide sulfurique $w_{H_2SO_4}$ calculée précédemment, on est maintenant en mesure de calculer la pression de vapeur saturante du mélange $(H_2O, H_2SO_4)$. Cette pression de vapeur saturante nous permet de calculer combien de molécules de $H_2SO_4$ et de $H_2O$ condensent sous forme de gouttelettes. En premier lieu, nous calculons la pression de vapeur saturante de l'acide pur, $p_a$, grâce aux formules de Ayers et al. (1980), modifiées par Kulmala and Laaksonen (1990) à basse température :

$$p_a(T) = 101325 \cdot \exp\left(-11,695 + 10156 \cdot \left[\frac{1}{360.15} - \frac{1}{T} + \frac{0.38}{545} \cdot \left(1 + \ln\left(\frac{360.15}{T}\right) - \frac{360.15}{T}\right)\right]\right) \tag{5.11}$$

On utilise ensuite l'activité chimique de $H_2SO_4$, $\mu_{H_2SO_4}$, calculée par interpolation des données de Zeleznik (1991). Cette activité est une fonction de la température $T$ mais aussi de la fraction massique d'acide sulfurique $w_{H_2SO_4}$. L'activité $\mu_{H_2SO_4}$ corrige la pression de vapeur saturante pour un acide pur en l'adaptant à l'acide non pur de composition $w_{H_2SO_4}$ que l'on a calculé.

$$P_{sat} = \mu_{H_2SO_4}(T,\ w_{H_2SO_4}) \cdot p_a(T) \tag{5.12}$$

À partir de l'équation (5.12), on peut calculer le nombre de molécules de $H_2SO_4$ et de $H_2O$ que l'on peut condenser en accord avec les équations d'équilibre (5.8) et (5.9). Le nombre de molécules de $H_2SO_4$ condensables par $m^3$ d'air, $n_{H_2SO_4\,(l)}$, s'obtient par :

$$n_{H_2SO_4\,(l)} = n_{tot\,H_2SO_4} - \underbrace{\frac{P_{sat}}{k_B\,T}}_{\text{nbre de molec non condensables}} \tag{5.13}$$

Où $n_{tot\,H_2SO_4}$ est le nombre de molécules de $H_2SO_4$ total (gaz et liquide), $P_{sat}$ est la pression de vapeur saturante de $H_2SO_4$ modifiée pour le mélange $(H_2O, H_2SO_4)$ de la gouttelette, équation (5.12). $k_B$ est la constante de Boltzmann en $(J\,K^{-1})$ et $T$ la température en (K).
Puis, on vérifie que l'on a assez de $H_2SO_4$ à condenser avant de mettre à jour la partie liquide $n_{H_2SO_4\,(l)}$, c'est-à-dire les conditions suivantes :

- $n_{tot\,H_2SO_4} > {}^{P_{sat}}/_{k_B\,T} \quad \rightarrow \quad n_{H_2SO_4\,(l)} = n_{H_2SO_4\,(l)}$
- $n_{tot\,H_2SO_4} < {}^{P_{sat}}/_{k_B\,T} \quad \rightarrow \quad n_{H_2SO_4\,(l)} = 0$

On calcule ensuite $n_{H_2O\,(l)}$, le nombre de molécules de $H_2O$ condensables par $m^3$ d'air :

$$n_{H_2O\,(l)} = \frac{n_{H_2SO_4\,(l)} \cdot M_{H_2SO_4} \cdot (1 - w_{H_2SO_4})}{M_{H_2O} \cdot w_{H_2SO_4}} \tag{5.14}$$

Avec les masses molaires de $H_2SO_4$ et de $H_2O$, $M_{H_2SO_4}$ et $M_{H_2O}$.

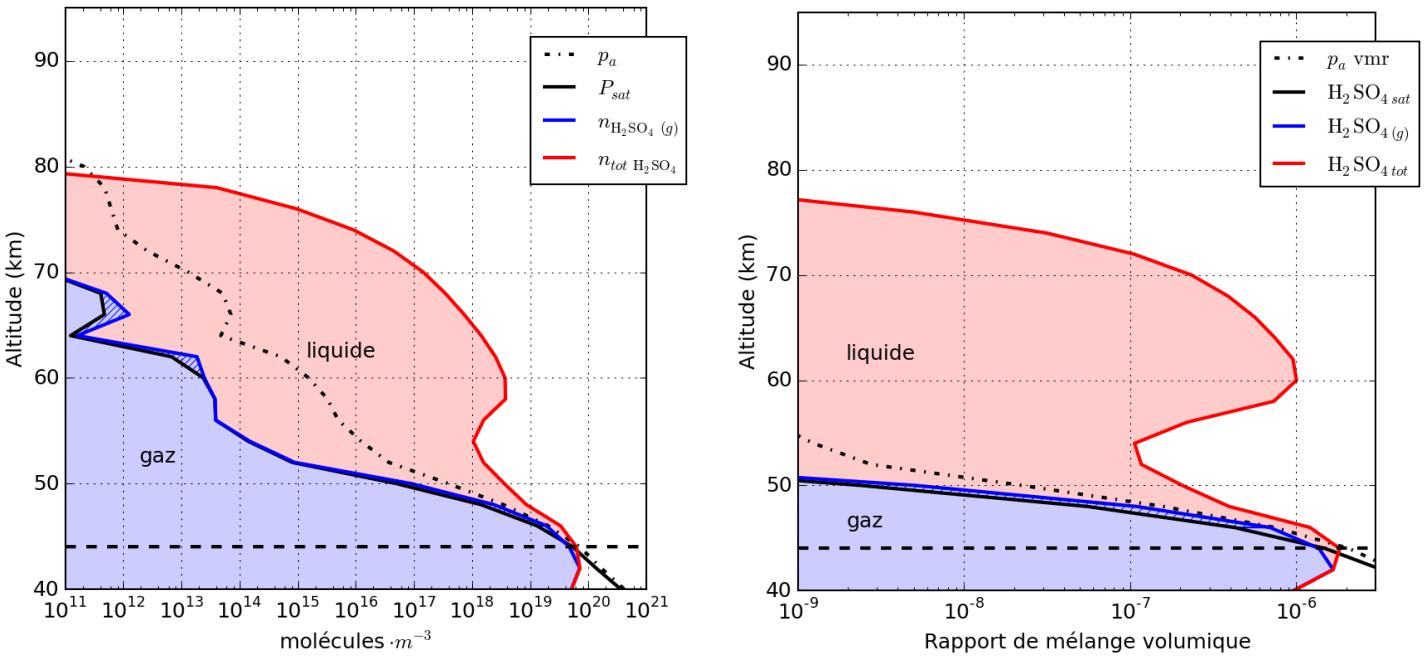
Grâce au nombre de molécules condensées on peut calculer l'expression de la masse condensée de gouttelettes de mélange $(H_2O, H_2SO_4)$ par $m^3$ d'air, $M_{tot}$ :

$$M_{tot} = \frac{n_{H_2SO_4\,(l)}\, M_{H_2SO_4}}{w_{H_2SO_4} \cdot \mathcal{N}_A} \tag{5.15}$$

Avec $n_{H_2SO_4\,(l)}$ le nombre de molécule de $H_2SO_4$ condensée par $m^3$ d'air, $\mathcal{N}_A$ le nombre d'Avogadro, $w_{H_2SO_4}$ la fraction massique d'acide sulfurique et $M_{H_2SO_4}$ la masse molaire de la molécule de $H_2SO_4$. À partir des parties liquides $n_{H_2SO_4\,(l)}$ et $n_{H_2O\,(l)}$ calculées ci-dessus on obtient simplement les nombres de molécules en phase gazeuse par :

$$n_{H_2SO_4\,(g)} = n_{H_2SO_4\,tot} - n_{H_2SO_4\,(l)}$$
$$n_{H_2O\,(g)} = n_{H_2O\,tot} - n_{H_2O\,(l)}$$

C'est la valeur de $n_{H_2O\,(g)}$, équivalent à $[H_2O_{(g)}]$, qui va nous permettre de tester la conservation de la masse (5.8). Si la partition $w_{H_2SO_4}$ calculée produit une valeur de $n_{H_2O\,(g)}$ qui est une solution de la conservation de la masse alors on a résolu le système. $w_{H_2SO_4}$ est correct ainsi que les paramètres de notre nuage, $\rho_p$ et $M_{tot}$, qui en découlent. La figure 5.4 présente la répartition de $H_2SO_4$ entre la phase gazeuse et liquide calculée typiquement par notre modèle. On remarque que la phase gazeuse est très faible dès 50 km où elle chute en-dessous du ppbv.




(a) (b)

FIGURE 5.4 – La zone rouge représente la partie condensée, la bleue la partie en phase gazeuse. La zone hachurée en bleu est également du $H_2SO_{4(g)}$ mais qui se situe au dessus du profil de pression de la vapeur saturante corrigée pour le mélange de composition $w_{H_2SO_4}$ calculé. $p_a$ représente la pression de vapeur saturante de l'acide pur. La ligne horizontale noire tiretée indique l'alitude, $\approx 44$ km, où l'on ne condense plus $H_2SO_4$. C'est la base du nuage, en accord avec les mesures de Knollenberg and Hunten (1980)

#### 5.1.3.4 Calcul du nombre de gouttelettes

Maintenant que l'on a trouvé la partition massique d'acide sulfurique dans la gouttelette $w_{H_2SO_4}$ et déterminé la masse totale condensée par $m^3$ d'air $M_{tot}$, nous pouvons calculer le nombre de gouttelettes par $cm^3$ de chaque distribution $N_i$. Les $N_i$ nous permettront de calculer le flux de sédimentation propre à chaque *mode*. On sait que la masse condensée dans une distribution $M_i$, est une fraction de $M_{tot}$ grâce à l'équation (5.7). On utilisera la définition de $M_i$ en fonction de la distribution en masse $n_{Mi}$ suivante afin de calculer $N_i$ :

$$M_i = \int_0^\infty n_{Mi}(R_p)\, dR_p \tag{5.16}$$

avec :

$$n_{Mi}(R_p) = \rho_p \cdot n_{Vi}(R_p) = \frac{4\pi}{3}\, \rho_p\, {R_p}^3 n_{Ni}(R_p) \tag{5.17}$$

Avec $\rho_p$ la masse volumique de la gouttelette en $kg\, m^{-3}$ calculée précédemment. Donc, pour exprimer $M_i$, il faut intégrer $n_{Mi}$.

**Intégration d'une distribution log-normale : Les moments**

Les moments font la grande utilité de la formulation mathématique des distributions log-normales car ils permettent d'exprimer analytiquement les grandeurs intégrées de la forme :

$$\begin{aligned} m_k &= \int_0^\infty \mathrm{R_p}^k n_\mathrm{N}(\mathrm{R}_p)\mathrm{dR}_p \\ &= \mathrm{N}\overline{\mathrm{R}}_{pg}{}^k \exp\left(\frac{k^2}{2}\ln^2\sigma_g\right) \end{aligned} \tag{5.18}$$

le moment $m_k$ peut alors s'exprimer grâce au rayon médian $\overline{\mathrm{R}}_{pg}$, au nombre de gouttelettes par $\mathrm{cm}^3$ d'air, N et à la déviation standard géométrique $\sigma_g$.
Ainsi, le moment d'ordre 3 est :

$$\begin{aligned} m_3 &= \int_0^\infty \mathrm{R_p}^3 n_\mathrm{N}(\mathrm{R}_p)\mathrm{dR}_p \\ &= \mathrm{N}\overline{\mathrm{R}}_{pg}{}^3 \exp\left(4,5\ln^2\sigma_g\right) \end{aligned}$$

On peut désormais résoudre l'intégrale dans l'équation (5.16) :

$$\begin{aligned} \mathrm{M}_i &= \frac{4\pi}{3}\rho_p \int_0^\infty \mathrm{R_p}^3 n_{\mathrm{N}i}(\mathrm{R}_p)\mathrm{dR}_p \\ &= \frac{4\pi}{3}\rho_p m_3 \\ &= \frac{4\pi}{3}\rho_p\, \mathrm{N}_i\, \overline{\mathrm{R}}_{pgi}{}^3 \exp\left(4,5\ln^2\sigma_{gi}\right) \end{aligned} \tag{5.19}$$

D'où l'on peut extraire le nombre de gouttelettes par $m^3$ d'air N :

$$\mathrm{N}_i = \mathrm{M}_i \frac{3}{4\pi\,\rho_p}\, \overline{\mathrm{R}}_{pgi}{}^{-3} \exp\left(-4,5\ln^2\sigma_{gi}\right) \tag{5.20}$$

Et finalement, grâce à l'égalité entre $\mathrm{M}_i$ et $\mathrm{M}_{tot}$ (5.7) on obtient :

$$\mathrm{N}_i = \mathrm{k}_i \cdot \mathrm{M}_{tot} \frac{3}{4\pi\,\rho_p}\, \overline{\mathrm{R}}_{pgi}{}^{-3} \exp\left(-4,5\ln^2\sigma_{gi}\right) \tag{5.21}$$

On a alors pour chaque distribution $n_{\mathrm{N}i}$ qui constitue notre nuage modélisé, le nombre de gouttelettes par $\mathrm{cm}^3$ d'air $\mathrm{N}_i$ qui correspond à la fraction de la masse condensée totale répartie dans cette distribution.

## 5.2 Sédimentation des espèces condensées $H_2O_{(l)}$ et $H_2SO_{4(l)}$

Comme décrit au chapitre 2, les espèces chimiques sont gérées par le GCM en tant que "traceurs". Ces traceurs, exprimés en rapport de mélange (massique et volumique selon la nature du calcul effectué), sont soumis au transport. Concernant les deux traceurs représentant les parties condensées dans les aérosols, $H_2O_{(l)}$ et $H_2SO_{4(l)}$) , leur transport doit également prendre en compte la sédimentation des gouttelettes. On introduit un flux massique vertical, $F_{sed}$ en $kg\,m^{-2}\,s^{-1}$, dû à la sédimentation, produit de la masse condensée par la vitesse de chute des gouttelettes, dite vitesse de Stokes :

$$F_{sed} = M(R_p) \cdot v_{st}(R_p) \tag{5.22}$$

### 5.2.1 Calcul de la vitesse de Stokes $v_{st}$

La vitesse terminale qu'un aérosol atmosphérique atteint est appelée vitesse de Stokes, $v_{st}$. Elle résulte de l'équilibre entre la flottabilité de l'aérosol et la gravitation. On obtient l'équation (5.23) bien connue pour une particule sphérique de rayon $R_p$ en m de masse volumique $\rho_p$ en $kg\,m^{-3}$ soumis à l'accélération gravitationnelle $g$ en $m\,s^{-2}$, dans un fluide de masse volumique $\rho_f$ en $kg\,m^{-3}$ et de viscosité dynamique $\eta$ en $Pa\,s$ :

$$v_{st} = \frac{2gR_p{}^2(\rho_p - \rho_f)}{9\eta} \tag{5.23}$$

**Calcul de la viscosité dynamique $\eta$** La viscosité dynamique, $\eta$ en $Pa\,s$, peut être exprimée par l'équation (5.24) qui relie le taux de cisaillement (force $F$ exercée sur une aire $A$) à la dérivée de la vitesse $v$ :

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{\partial v}{\partial z} \tag{5.24}$$

Il existe de nombreuses formules empiriques pour modéliser la dépendance de la viscosité dynamique en température. Nous utilisons la formule (5.25) de Jones (1924) car c'est la plus précise dans le cas du $CO_2$ :

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \frac{T_0{}^{\frac{n-3}{n-1}} + S}{T^{\frac{n-3}{n-1}} + S} \tag{5.25}$$

Les valeurs de $\eta_0$, $n$ et $S$ sont celles calculées par Johnston and Grilly (1942)) pour le dioxyde de carbone à une température $T_0 = 200\,K$. Elles sont indiquées dans le tableau 5.5 :

Tableau 5.5 – Cœfficients pour le calcul de $\eta_{CO_2}$ (Johnston and Grilly, 1942)

| Gaz | $T_0$ K | $\eta_0$ ($10^7$ *Poises*) | $n$ | $S$ |
|---|---|---|---|---|
| $CO_2$ | 200 | $1015,0$ | $5,27$ | $-0,435$ |

La variation de la viscosité dynamique que nous calculons dans la couche nuageuse sur Vénus est représentée en figure 5.5.

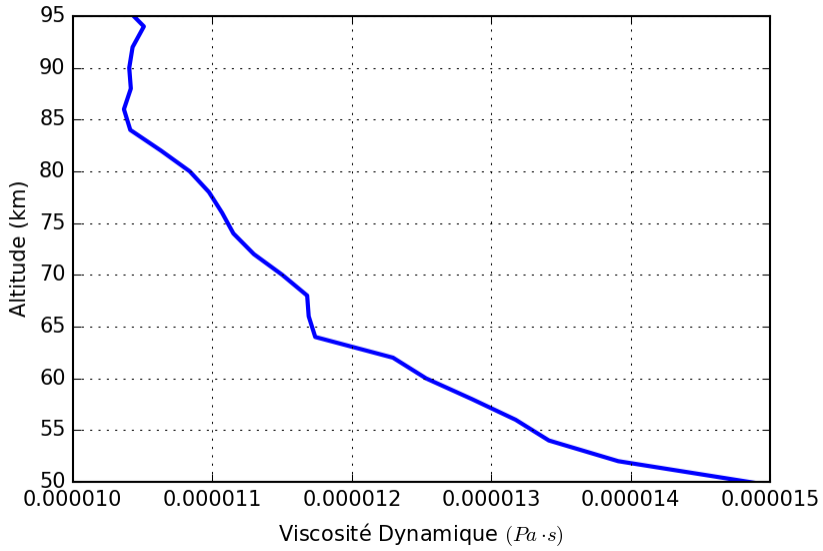



FIGURE 5.5 – Profil vertical de la viscosité dynamique exprimée à partir de Jones (1924) et les données de Johnston and Grilly (1942) pour le $CO_2$.

**Modification de la vitesse de Stokes selon le nombre de Knudsen :**

Les conditions de températures et pressions n'étant pas homogènes sur la plage d'altitude du modèle, l'expression (5.23) nécessite un ajustement. Celui-ci est représenté par le facteur de Cunningham modifié (Cunningham, 1910; Davies, 1945) qui prend la forme $(1 + \beta \mathrm{Kn})$ avec le nombre de Knudsen $\mathrm{Kn} = {}^{\lambda}/_{R_p}$ où $\lambda$ est le parcours libre moyen des molécules d'air, en m, de l'atmosphère de Vénus :

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{1}{\sqrt{2}\pi \, {d_{CO_2}}^2 \, \mathrm{N}_{CO_2}} \\ &= \frac{\mathrm{R}T}{\sqrt{2}\pi \, (2\, r_{CO_2})^2 \, P \, \mathcal{N}_\mathrm{A}} \end{aligned} \tag{5.26}$$

$\lambda$ exprime le libre parcours moyen d'une molécule de $CO_2$ grâce à la dimension de la molécule, de diamètre $d_{CO_2}$ et rayon $r_{CO_2}$ en m, et la densité de molécule de $CO_2$ par $\mathrm{m}^{-3}$ d'air $\mathrm{N}_{CO_2}$. Lorsque $\mathrm{Kn} \ll 1$, la mécanique des milieux continus est valable et donc également l'équation (5.23). Inversement, lorsque $\lambda \gg R_p$, on entre dans un domaine où la dynamique de la particule doit être défini de manière

statistique. $v_{st}$ est alors modifiée et s'écrit :

$$v_{st} = (1 + \beta \mathrm{Kn}) \frac{2g{R_p}^2(\rho_p - \rho_f)}{9\eta} \tag{5.27}$$

Avec $\beta = 1,246 + 0,42 \exp(-0,87 \cdot {}^{1}/_{\mathrm{Kn}}) \; \forall \mathrm{Kn}$ (Berry and Pranger, 1974). Typiquement, en-dessous des nuages, les valeurs de Kn seront très faibles et l'on sera dans un régime de milieu continu. Dans ce cas, le facteur de Cunningham est proche de 1 et l'on obtient la formule traditionnelle de la vitesse de Stokes (5.23). Dans les plus hautes couches du nuage, en particulier le *upper haze* qui s'étend au-delà de 70 km, les valeurs de Kn seront grandes et le facteur de Cunningham devient primordial comme le montre la figure 5.6 :

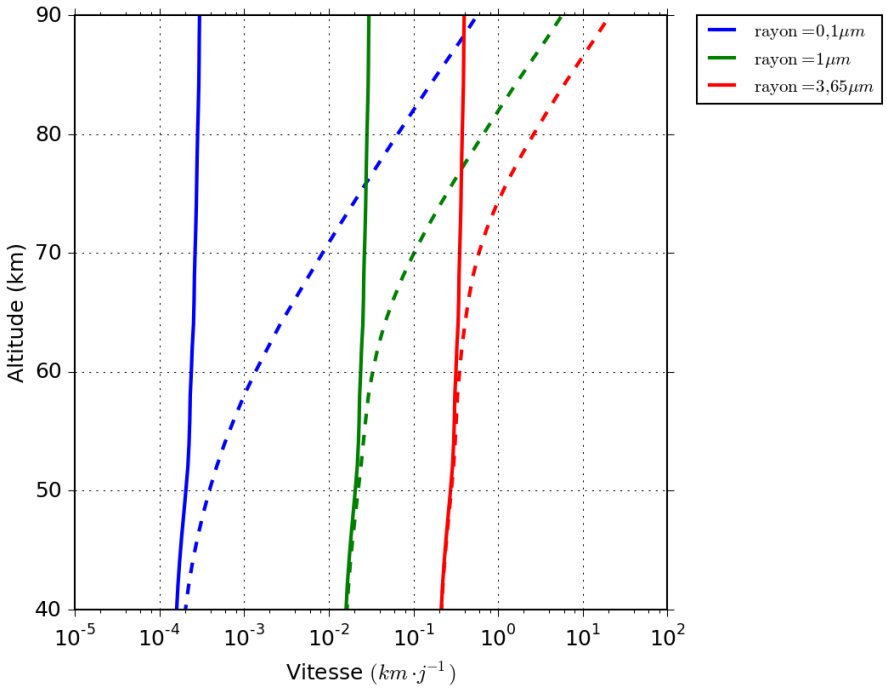



FIGURE 5.6 – Vitesses de stokes calculées par notre modèle. Les traits pleins représentent la vitesse de Stokes sans facteur de Cunningham comme décrit par l'équation (5.23). Les traits en pointillés représentent la vitesse de Stokes modifiée par le facteur de Cunningham, équation (5.27).

Dans la zone du nuage, de 50 km à 70 km, les gouttelettes de rayon 0,1 µm et 1 µm ; qui correspondent respectivement aux rayons médians des *mode 1* et *mode 2*, n'a une vitesse de Stokes correctement calculée sans l'ajout du facteur de Cunningham. La prise en compte du facteur de Cunningham dans la vitesse de Stokes, et donc plus généralement dans le flux de sédimentation, est obligatoire. Il n'y a que le *mode 3*, de rayon médian égal à 3,65 µm, qui n'est pas beaucoup affecté par le facteur de Cunningham d'autant qu'il n'est présent qu'en-dessous de 60 km. On déduit de ces vitesses un temps caractéristique de sédimentation, $\tau_{sed}$, qui nous permet de comparer le temps de résidence de chaque *mode* entre eux mais également à d'autres phénomènes, comme le temps de rotation de l'atmosphère $\tau_{rotation\,atm}$ , ou encore le temps d'ascendance des masses d'air $\tau_{ascendance\,atm}$. Les profils verticaux de

ces temps caractéristiques sont reproduits dans la figure 5.7.

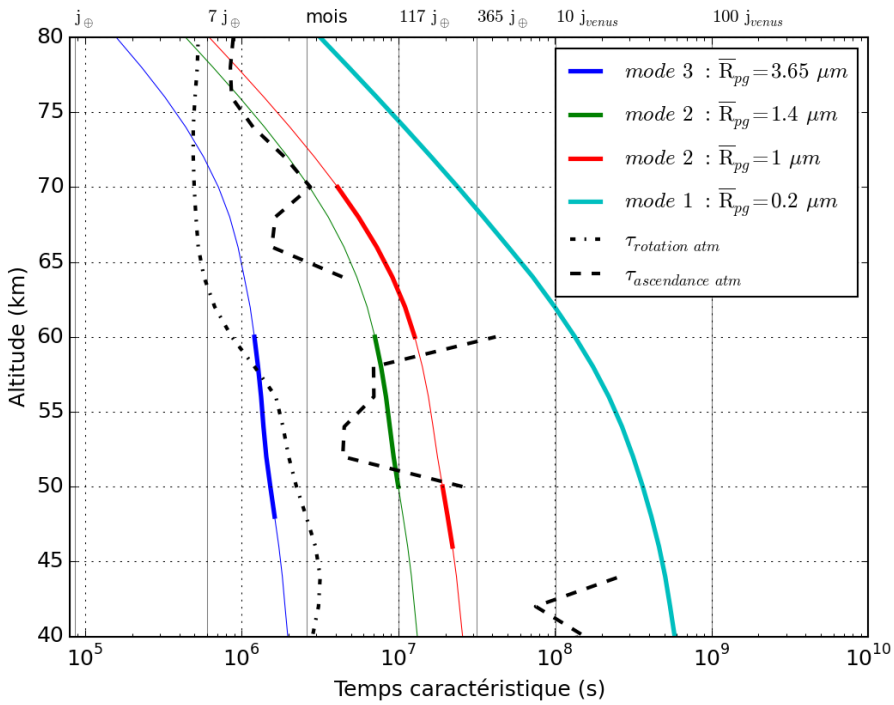



FIGURE 5.7 – Profils verticaux des temps caractéristiques de sédimentation en fonction du rayon. Chaque *mode* est représenté par son rayon médian et le temps caractéristique correspond à $^{H}/_{v_{st}}$, où $H$ est la hauteur d'échelle caractéristique de Vénus aux altitudes considérées dans cette figure. $H$ est fixée à 5 km comme dans James et al. (1997). Les lignes des *mode* sont épaissis aux altitudes où ces *mode* sont présents. $\tau_{rotation\,atm}$ est calculé en divisant le périmètre équatorial de Vénus par la moyenne zonale à l'équateur de la vitesse zonale $u$. $\tau_{ascendance\,atm}$ est calculé en divisant la hauteur d'échelle $H$ par la moyenne zonale à l'équateur de la vitesse verticale $w$. Les altitudes où $\tau_{ascendance\,atm}$ n'apparaît pas correspondent à des valeurs négatives de $w$, c'est-à-dire une vitesse verticale dirigée vers la surface. Le temps d'ascendance est alors indéfini.

La figure 5.7 nous montre que les temps de sédimentation changent radicalement selon le *mode*. Le *mode 1* a un temps de sédimentation toujours plus long que celui du transport vertical quelle que soit l'altitude. Cela signifie que la masse condensée dans le *mode 1* n'est pas susceptible d'être redistribuée par sédimentation aux altitudes inférieures. Les temps caractéristiques du *mode 1* indiquent que les gouttelettes de ce *mode* suivent les masses d'air et le transport global vénusien. Le *mode 2* du *middle cloud* (en vert sur la figure 5.7) et du *upper cloud* (en rouge sur la figure 5.7) a un temps caractéristique du même ordre que $\tau_{ascendance\,atm}$. Cela signifie que le mode 2 est en équilibre entre sédimentation et transport vertical. Donc, de légères variations du transport vertical sont susceptibles d'induire d'importants changements dans la distribution de $H_2O$ et $H_2SO_4$ lié *mode 2*. La sédimentation du *mode 3* est rapide et le transport vertical n'a donc que peu d'influence sur la distribution de $H_2O$ et $H_2SO_4$ lié à ce *mode*. Les temps de sédimentation de la figure 5.7 sont en accord avec ceux

calculés dans le cadre du modèle microphysique complet de (James et al., 1997) et repoduits figure 5.8.

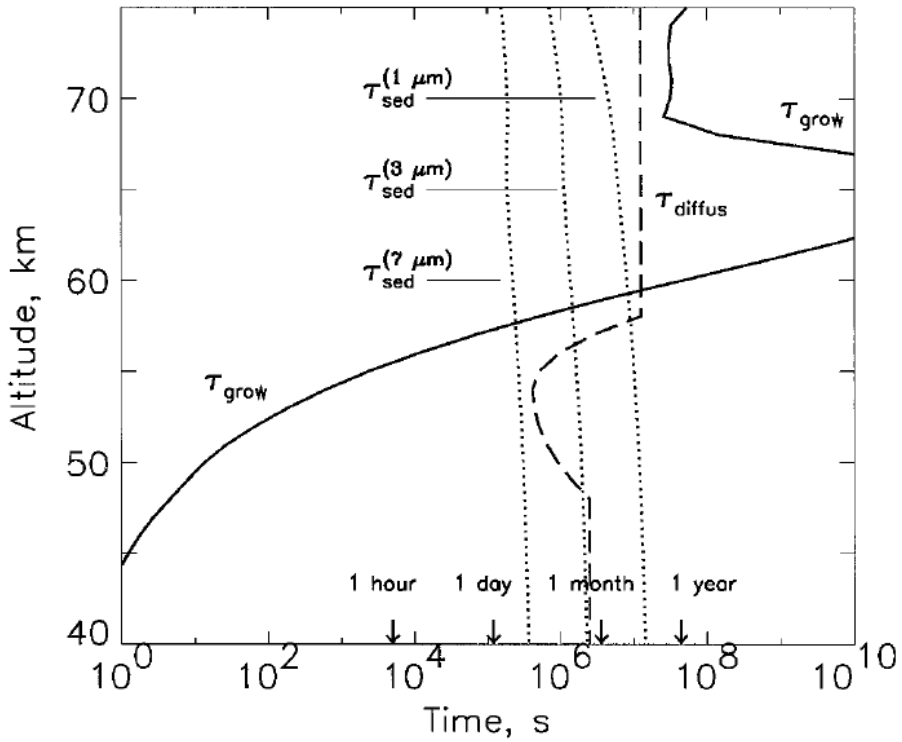



FIGURE 5.8 – Profils verticaux des temps caractéristiques de sédimentation par James et al. (1997). Les temps caractéristiques correspondent à $^{H}/_{v_{st}}$, où $H$ est la hauteur d'échelle caractéristique égale à 5 km. $\tau_{diff}$ correspond au temps caractéristiques du transport vertical dans le modèle microphysique 1D de James et al. (1997). $\tau_{grow}$ est le temps caractéristique du processus microphysique d'accrétion des gouttelettes.

L'étape finale consiste à calculer le flux massique des gouttelettes en utilisant la vitesse de Stokes que nous venons de définir.

### 5.2.2 Calcul du flux massique dû à la sédimentation des aérosols

On reprend l'expression (5.22) du flux de sédimentation massique $\mathrm{F}_{sed}$ et l'expression de la masse d'une distribution log-normale (5.7) :

$$\mathrm{F}_{sed} = \frac{4\pi}{3}\rho_p \int_0^\infty v_{st}(\mathrm{R}_p)\,{\mathrm{R}_p}^3\, n_{\mathrm{N}}(\mathrm{R}_p)\mathrm{d}\mathrm{R}_p \tag{5.28a}$$

Puis en utilisant l'expression de la vitesse de Stokes (5.27) :

$$\mathrm{F}_{sed} = \frac{8}{27}\pi\rho_p(\rho_p-\rho_f)\frac{g}{\eta}\int_0^\infty \mathrm{R}_p^5\left(1+1,246\frac{\lambda}{\mathrm{R}_p}+0,42\frac{\lambda}{\mathrm{R}_p}\exp\left(-0,87\,\frac{\mathrm{R}_p}{\lambda}\right)\right) n_{\mathrm{N}}(\mathrm{R}_p)\mathrm{d}\mathrm{R}_p \tag{5.28b}$$

L'intégrale de l'équation (5.28b) peut s'exprimer comme la somme de 3 intégrales que l'on peut

développer comme une somme de moments :

$$\int_0^\infty \mathrm{R}_p^5 \, n_\mathrm{N}(\mathrm{R}_p)\mathrm{d}\mathrm{R}_p = m_5 \tag{5.29a}$$

$$\int_0^\infty 1,246 \, \lambda \, \mathrm{R}_p^4 \, n_\mathrm{N}(\mathrm{R}_p)\mathrm{d}\mathrm{R}_p = 1,246 \, \lambda \, m_4 \tag{5.29b}$$

$$\int_0^\infty 0,42 \, \lambda \, \mathrm{R}_p^4 \, \exp\left(-0,87 \, \frac{\mathrm{R}_p}{\lambda}\right) \, n_\mathrm{N}(\mathrm{R}_p)\mathrm{d}\mathrm{R}_p = \text{Non résolvable} \tag{5.29c}$$

La difficulté ici vient du terme en exponentielle de l'intégrale dans l' équation (5.29c), qui ne nous permet pas de la résoudre. On passe par l'expansion en série de Taylor, ici à l'ordre 3 du terme en exponentielle, afin de retrouver des termes en puissances de $R_p$ à intégrer. L'expression du terme en exponentielle s'écrit comme il suit, avec $c = {}^{0,87}/_{\lambda}$ :

$$\begin{aligned}\exp(-c\mathrm{R}_p) \approx \exp(-c\mathrm{R}_{p\star}) &- c\exp(-c\mathrm{R}_{p\star})(\mathrm{R}_p - \mathrm{R}_{p\star}) \\ &+ \frac{c^2}{2}\exp(-c\mathrm{R}_{p\star})(\mathrm{R}_p - \mathrm{R}_{p\star})^2 \\ &- \frac{c^3}{6}\exp(-c\mathrm{R}_{p\star})(\mathrm{R}_p - \mathrm{R}_{p\star})^3 + o\left((\mathrm{R}_p - \mathrm{R}_{p\star})^4\right)\end{aligned}$$

Où $\mathrm{R}_{p\star}$ est le point où l'on effectue le développement limité. Pour choisir $\mathrm{R}_{p\star}$ on définit une condition sur un nombre de Knudsen caractéristique $\mathrm{Kn}_0$ de notre distribution définit suivant :

$$\mathrm{Kn}_0 = \frac{\lambda}{R_{p\,modal\,0}} = \frac{\lambda}{\overline{\mathrm{R}}_{pg}\exp\left(-\ln^2\sigma_g\right)} \tag{5.30}$$

Où $R_{p\,modal\,0}$ est le rayon modal, c'est à dire le rayon le plus fréquent pour la distribution log-normale. Ce nombre de Knudsen conditionne le choix de $\mathrm{R}_{p\star}$ :

- si $\mathrm{Kn}_0 < 10 \rightarrow \mathrm{R}_{p\star} = R_{p\,modal\,5}$
- si $\mathrm{Kn}_0 > 10 \rightarrow \mathrm{R}_{p\star} = R_{p\,modal\,4}$

La justification du choix de $\mathrm{R}_{p\star}$ est détaillé dans l' annexe B. On exprime alors l'expression $v_{st}(\mathrm{R}_p)\,{\mathrm{R}_p}^k$ avec où $a = 1,246 \cdot \lambda$, $b = 0,42 \cdot \lambda$ et $c = {}^{0,87}/_{\lambda}$ :

$$v_{st}(\mathrm{R}_p)\,{\mathrm{R}_p}^k = C_{st} \cdot \left({\mathrm{R}_p}^{2+k} + a\,{\mathrm{R}_p}^{1+k} + \mathrm{R}_p 1 + k\,b\,\exp\left(-c\,\mathrm{R}_p\right)\right)$$

Puis en appliquant le développement limité du terme $\exp(-c\mathrm{R}_p)$ :

$$
\begin{aligned}
v_{st}(\mathrm{R}_p)\,{\mathrm{R}_p}^k \approx C_{st}\cdot \Big[ & {\mathrm{R}_p}^{2+k} + a\,{\mathrm{R}_p}^{1+k} + {\mathrm{R}_p}^{1+k}\, b\, \exp(-c\,\mathrm{R}_{p\star}) \\
& - b\,{\mathrm{R}_p}^{1+k}\, c\, \exp(-c\mathrm{R}_{p\star})(\mathrm{R}_p - \mathrm{R}_{p\star}) \\
& + b\,{\mathrm{R}_p}^{1+k}\, \frac{c^2}{2} \exp(-c\mathrm{R}_{p\star})(\mathrm{R}_p - \mathrm{R}_{p\star})^2 \\
& - b\,{\mathrm{R}_p}^{1+k}\, \frac{c^3}{6} \exp(-c\mathrm{R}_{p\star})(\mathrm{R}_p - \mathrm{R}_{p\star})^3 \Big]
\end{aligned}
$$

En développant les égalités remarquables :

$$
\begin{aligned}
v_{st}(\mathrm{R}_p)\,{\mathrm{R}_p}^k \approx C_{st}\cdot \Big[ & {\mathrm{R}_p}^{2+k} + a\,{\mathrm{R}_p}^{1+k} + {\mathrm{R}_p}^{1+k}\, b\, \exp(-c\,\mathrm{R}_{p\star}) \\
& - b\,{\mathrm{R}_p}^{1+k}\, c\, \exp(-c\mathrm{R}_{p\star})\,\mathrm{R}_p \\
& + b\,{\mathrm{R}_p}^{1+k}\, c\, \exp(-c\mathrm{R}_{p\star})\,\mathrm{R}_{p\star} \\
& + b\,{\mathrm{R}_p}^{1+k}\, \frac{c^2}{2} \exp(-c\mathrm{R}_{p\star})\,{\mathrm{R}_p}^2 \\
& - b\,{\mathrm{R}_p}^{1+k}\, \frac{c^2}{2} \exp(-c\mathrm{R}_{p\star})\,2\,\mathrm{R}_p\,\mathrm{R}_{p\star} \\
& + b\,{\mathrm{R}_p}^{1+k}\, \frac{c^2}{2} \exp(-c\mathrm{R}_{p\star})\,\mathrm{R}_{p\star}^2 \\
& - b\,{\mathrm{R}_p}^{1+k}\, \frac{c^3}{6} \exp(-c\mathrm{R}_{p\star})\,{\mathrm{R}_p}^3 \\
& + b\,{\mathrm{R}_p}^{1+k}\, \frac{c^3}{6} \exp(-c\mathrm{R}_{p\star})\,3\,{\mathrm{R}_p}^2\,\mathrm{R}_{p\star} \\
& - b\,{\mathrm{R}_p}^{1+k}\, \frac{c^3}{6} \exp(-c\mathrm{R}_{p\star})\,3\,\mathrm{R}_p\,{\mathrm{R}_{p\star}}^2 \\
& + b\,{\mathrm{R}_p}^{1+k}\, \frac{c^3}{6} \exp(-c\mathrm{R}_{p\star})\,{\mathrm{R}_{p\star}}^3 \Big]
\end{aligned}
$$

Puis en simplifiant et factorisant les puissances de $\mathrm{R}_p$ :

$$
\begin{aligned}
v_{st}(\mathrm{R}_p)\,{\mathrm{R}_p}^k \approx C_{st}\cdot\Bigg[ & {\mathrm{R}_p}^{1+k}\cdot\underbrace{\left(a+b\,\exp(-c\mathrm{R}_{p\star})\,\left(1+c\,\mathrm{R}_{p\star}+\frac{c^2}{2}{\mathrm{R}_{p\star}}^2+\frac{c^3}{6}{\mathrm{R}_{p\star}}^3\right)\right)}_{\text{Coefficient } A_1} \\
& +{\mathrm{R}_p}^{2+k}\cdot\underbrace{\left(1-b\,\exp(-c\mathrm{R}_{p\star})\,\left(c+c^2\,\mathrm{R}_{p\star}+\frac{c^3}{2}{\mathrm{R}_{p\star}}^2\right)\right)}_{\text{Coefficient } A_2} \\
& +{\mathrm{R}_p}^{3+k}\cdot\underbrace{\left(b\,\exp(-c\mathrm{R}_{p\star})\,\left(\frac{c^2}{2}+\frac{c^3}{2}\,\mathrm{R}_{p\star}\right)\right)}_{\text{Coefficient } A_3} \\
& +{\mathrm{R}_p}^{4+k}\cdot\underbrace{\left(-b\,\exp(-c\mathrm{R}_{p\star})\,\left(\frac{c^3}{6}\right)\right)}_{\text{Coefficient } A_4}\Bigg]
\end{aligned}
$$

On a alors :

$$
v_{st}(\mathrm{R}_p)\,{\mathrm{R}_p}^k \approx \frac{2\,g\,(\rho_p-\rho_f)}{9\,\eta}\cdot\sum_{i=1}^{4}A_i\,{\mathrm{R}_p}^{i+k} \tag{5.31}
$$

Si bien que l'on peut réécrire le flux massique de sédimentation décrit par l'équation (5.28a) en utilisant l'équation (5.31) :

$$
\begin{aligned}
F_{sed} &\approx \frac{8}{27}\pi\,\frac{\rho_p}{\eta}\,(\rho_p-\rho_f)\,\sum_{i=1}^{4}A_i\,\int_0^{\infty}{\mathrm{R}_p}^{i+3}\,n_{\mathrm{N}}(\mathrm{R}_p)\mathrm{d}\mathrm{R}_p \\
&\approx \frac{8}{27}\pi\,\frac{\rho_p}{\eta}\,(\rho_p-\rho_f)\,\sum_{i=1}^{4}A_i\,m_{i+3} \\
&\approx \frac{8}{27}\pi\,\frac{\rho_p}{\eta}\,(\rho_p-\rho_f)\,\mathrm{N}\,\sum_{i=1}^{4}A_i\,{\overline{\mathrm{R}}_{pg}}^{i+3}\,\exp\left(\frac{1}{2}(i+3)^2\,\ln^2\sigma_g\right)
\end{aligned} \tag{5.32}
$$

L'équation (5.32) nous permet d'évaluer le flux massique de sédimentation pour chaque distribution et donc le flux total en les additionnant :

$$
\mathrm{F}_{sed\,tot}=\sum_{i=1}^{j}\mathrm{F}_{sed\,i} \tag{5.33}
$$

On calcule les parties du flux de sédimentation total $\mathrm{F}_{sed\,tot}$ sur l'acide sulfurique $\mathrm{F}_{sed\,\mathrm{H_2SO_4}_{(l)}}$ et la vapeur d'eau condensée $\mathrm{F}_{sed\,\mathrm{H_2O}_{(l)}}$ grâce à la partition massique d'acide sulfurique de la gouttelette, $w_{\mathrm{H_2SO_4}}$, selon les expressions suivantes :

$$
\mathrm{F}_{sed\,\mathrm{H_2SO_4}_{(l)}} = w_{\mathrm{H_2SO_4}}\cdot\mathrm{F}_{sed\,tot} \tag{5.34a}
$$

$$
\mathrm{F}_{sed\,\mathrm{H_2O}_{(l)}} = (1-w_{\mathrm{H_2SO_4}})\cdot\mathrm{F}_{sed\,tot} \tag{5.34b}
$$

Ces termes sont ensuite intégrés dans l'équation de tendance de $H_2O_{(l)}$ et $H_2SO_{4(l)}$ calculée par le GCM.

# Chapitre 6

# Mise en œuvre du modèle couplé dynamique-chimie-microphysique

**Sommaire**

**6.1 Couplage au GCM . . . . . 104**
**6.2 Utilisation du GCM complet . . . . . 107**
6.2.1 Lancement des simulations . . . . . 107
6.2.2 Initialisation d'une simulation . . . . . 109

Ce chapitre décrit la façon dont les modèles de chimie et des nuages développés dans cette thèse sont incorporés dans le modèle de circulation générale de Vénus.

## 6.1 Couplage au GCM

Les modèles de chimie et de nuage ont été ajoutés dans le GCM de Vénus à la sous-routine qui décrit les phénomènes physiques comme la convection et le transfert de rayonnement, nommée ***physiq***. La sous-routine qui gère la chimie ainsi que la formation des nuages est ***phytrac_chimie***.

Au sein de la sous-routine ***physiq***, le fonctionnement général de la modélisation couplée des modèles des nuages et de la chimie de Vénus peut être représenté selon la figure 6.1.

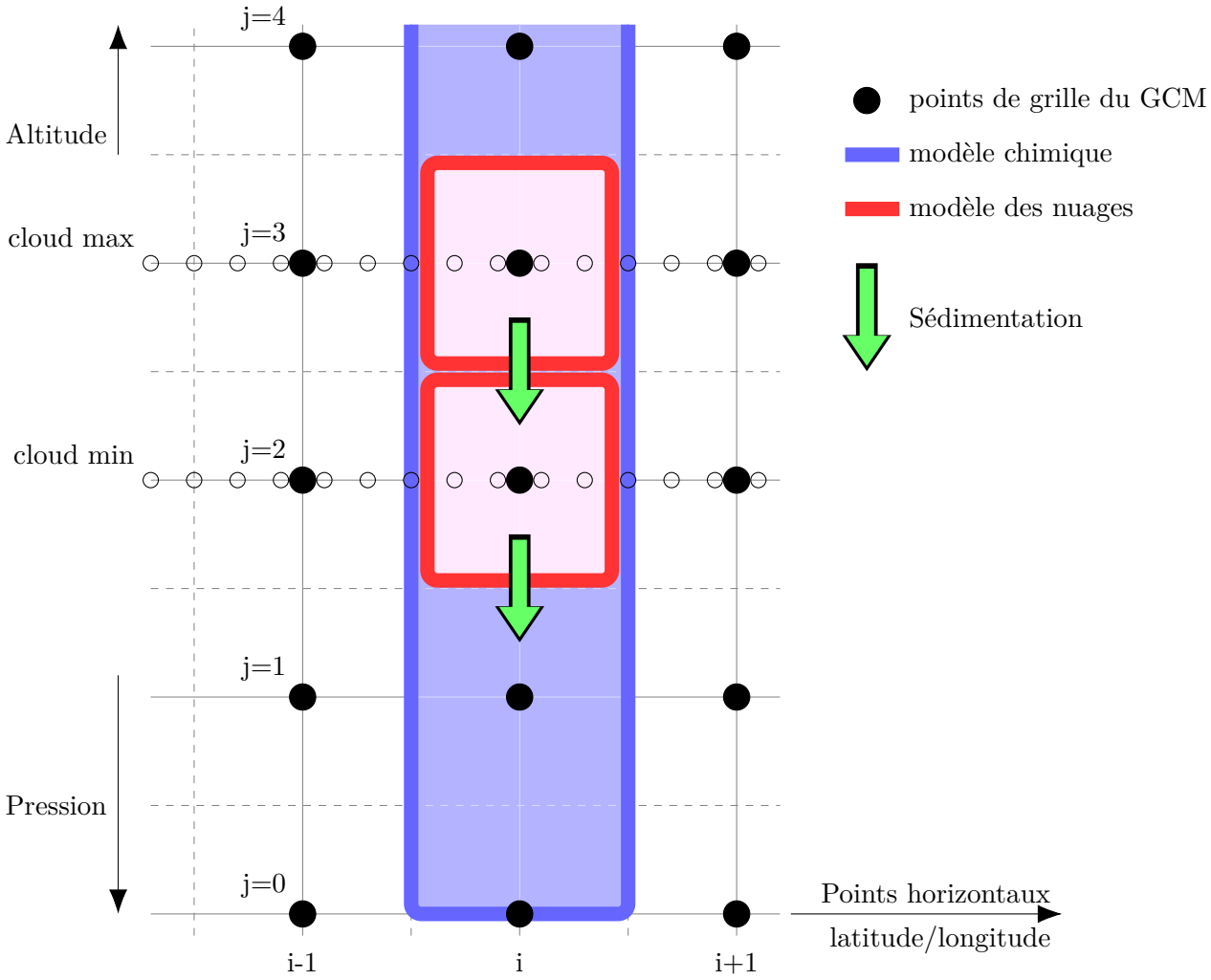



FIGURE 6.1 – Représentation du fonctionnement des modèles des nuages et de la chimie de Vénus. En chaque point horizontal $i$, le modèle chimique calcule sur toute la colonne d'atmosphère l'évolution des traceurs chimiques due à la chimie pendant le pas de temps défini par la partie physique du GCM. Entre les niveaux, fixés par l'utilisateur, *cloud min* et *cloud max*, le modèle des nuages de Vénus calcule la partition massique en acide sulfurique des gouttelettes $w_{H_2SO_4}$ et les parties condensées $H_2O_{(l)}$ et $H_2SO_{4(l)}$. Ensuite, la sédimentation est calculée à chaque point j de la grille comme la somme des flux de sédimentation de la couche j et de la couche du dessus, $j+1$.

À chaque point de la grille du GCM correspond une température $T$, une pression $P$ et une géométrie d'illumination particulière. Les modèles des nuages et de chimie de Vénus utilisent ces grandeurs physiques calculées par le GCM. Le modèle de nuage est utilisé en chaque point de grille dont le niveau de pression, ou l'altitude, se situe entre les niveaux *cloudmin* et *cloudmax*. Ces niveaux ne sont pas utilisés pour définir à-priori la base et le sommet des nuages. C'est le calcul de notre modèle de nuage qui dicte où la vapeur d'eau et d'acide sulfurique condensent. *cloudmin* et *cloudmax* sont utilisés pour retirer les altitudes où l'on est certain que les conditions de température et pression interdisent la condensation. Typiquement, *cloudmin* se situe à 30 km afin de gagner du temps de calcul en n'utilisant pas le modèle de nuage quand on est à des températures trop élevées. La sédimentation affecte les couches des niveaux *cloudmin*$-1$ à *cloudmax*.

Les modèles des nuages, de chimie et la sédimentation sont introduits dans le GCM comme le montre la figure 6.2 :

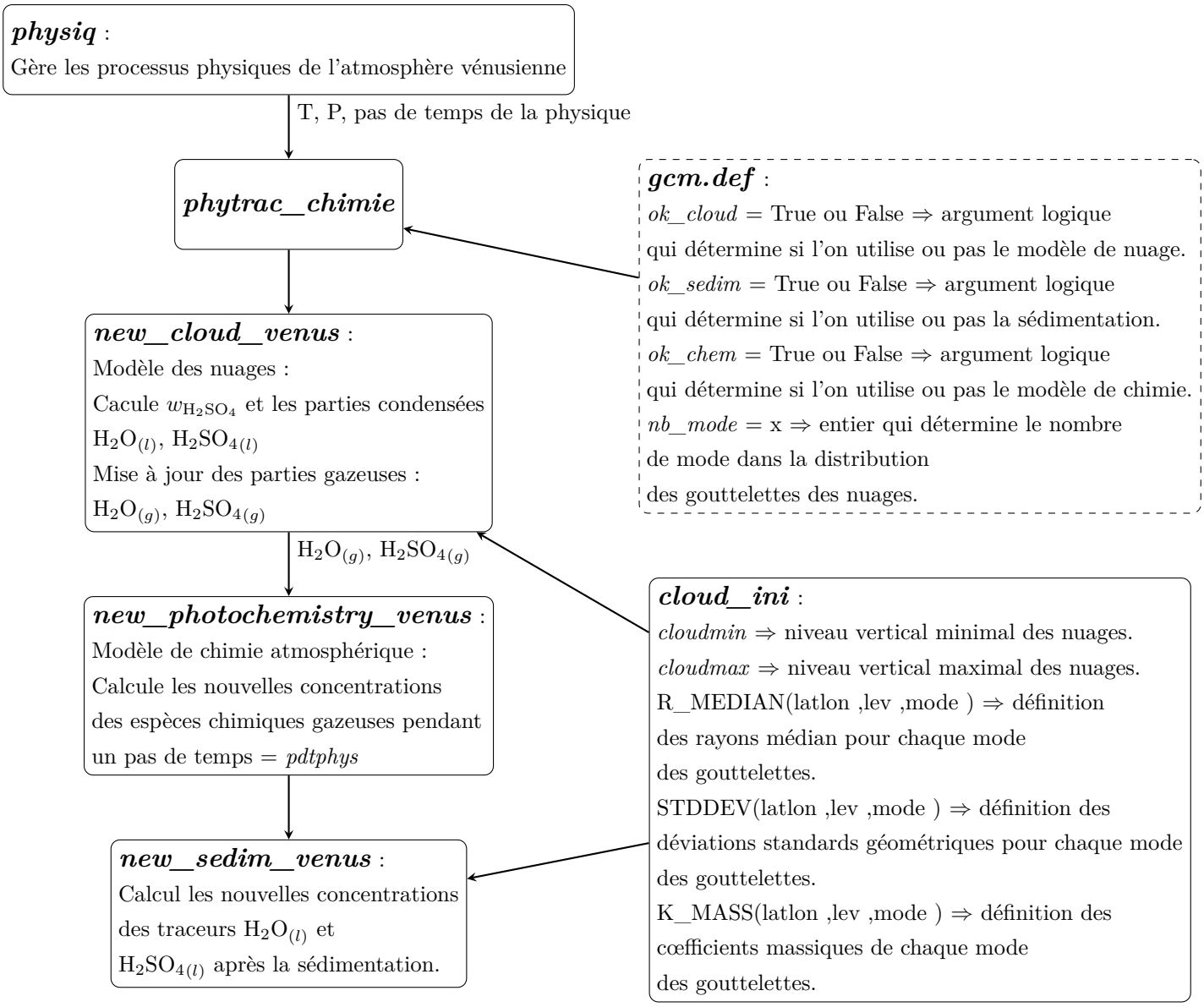



FIGURE 6.2 – Schématisation de l'implémentation des modèles des nuages, de chimie et de la sédimentation. La température et la pression sont fournis par la physique du GCM. Le modèle de nuage vient en premier et, à chaque pas de temps pour les points de grille adéquats, « reforme » le nuage. Ensuite, le modèle de chimie résout notre système chimique pour le pas de temps considéré en prenant en compte uniquement les espèces chimiques en phase gazeuse. Enfin, la sédimentation affecte les traceurs des parties condensées en calculant le flux massique total du point de grille considéré. ***phytrac_chimie***, ***new_cloud_venus***, ***new_photochemistry_venus*** et ***new_sedim_venus*** sont quatre sous-routines de ***physiq*** appelées à chaque pas de temps physique. ***cloud_ini*** est une sous-routine appelée une fois en début de simulation. ***gcm.def*** est un fichier texte de d'initialisation.

Un traceur est une entité définie dans le GCM par sa masse molaire et son rapport de mélange. Les traceurs sont utilisés pour représenter les espèces chimiques et permettre leur transport par la dynamique du GCM. J'ai inclus 35 traceurs dans la version du GCM présentée dans cette thèse. 32 traceurs, listés dans le tableau 4.1, représentent les espèces chimiques utilisées par le modèle chimique décrit dans la section 4.2. Deux traceurs représentent les phases condensées $H_2O_{(l)}$ et $H_2SO_{4(l)}$. Le

dernier traceur est l'espèce chimique $N_2$. Cette espèce n'est pas utilisée par la version actuelle du modèle chimique et demeure donc inchangée. Son introduction est nécessaire car ce traceur est utilisé par le GCM de Vénus dans sa version étendue à la thermosphère (jusqu'à 140 km) actuellement en cours de développement.

À chaque traceur est associé une masse molaire au premier pas de temps du GCM par la sous-routine ***chemparam_ini***. L'utilisateur définit également, dans la routine ***phytrac_chimie***, la répartition géographique et valeur du rapport de mélange des traceurs. Cette initialisation peut être évitée en utilisant l'argument logique *reinit_trac*. Le schéma suivant montre les éléments nécessaires à l'initialisation du modèle chimique :

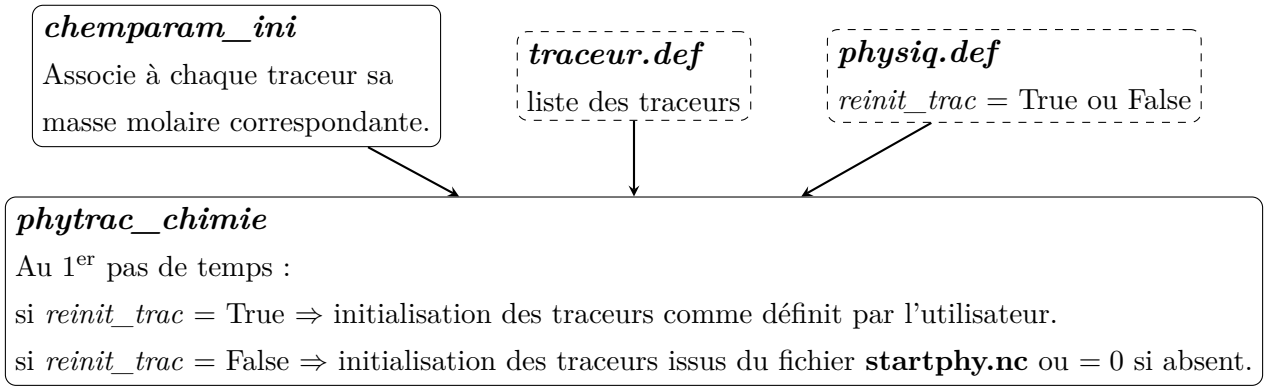



FIGURE 6.3 – Schématisation de l'initialisation des traceurs dans ***phytrac_chimie***. ***traceur.def*** est un fichier texte qui liste les traceurs de la chimie-microphysique et ***physiq.def*** est un fichier texte qui gère les valeurs de certaines constantes et arguments logiques.***chemparam_ini*** est une sous-routine qui initialise au premier pas de temps les masses molaires des eespèces chimiques. ***startphy.nc*** est un fichier de sauvegarde de varaiables physiques et des traceurs de la précédente simulation.

## 6.2 Utilisation du GCM complet

### 6.2.1 Lancement des simulations

Une simulation du GCM Vénus se fait pour une journée vénusienne complète soit environ 117 jours terrestres. À la fin de la simulation, donc du jour vénusien, le modèle sauvegarde l'état de la dynamique, dans un fichier NetCDF *start.nc*, et de la physique, dans un fichier *startphy.nc*. C'est ce second qui sauvegarde l'état des traceurs au dernier pas de temps du jour calculé. On peut lancer le GCM sur un nombre de jours voulu. Le GCM se relance jour après jour jusqu'à atteindre le nombre de jours désiré.

Le GCM de Vénus est un modèle numérique parallélisé. Cela signifie que l'on divise le domaine spatial en bandes de latitudes et que chacune de ces divisions est géré par un processeur. Voici quelques caractéristiques des simulations présentées dans cette thèse :

— Domaine spatial : $48 \times 32 \times 50$, soit 48 divisions en longitude, 32 divisions en latitude et 50 niveaux verticaux en coordonnées pression. La division du domaine horizontal en $48 \times 32$ signifie des divisions angulaires des longitudes par $7,5°$ et les latitudes par $5,625°$. Cela représente à l'équateur une cellule de 792 km par 594 km. La figure 6.4 affiche le maillage de la configuration en 48 longitudes $\times 32$ latitudes.

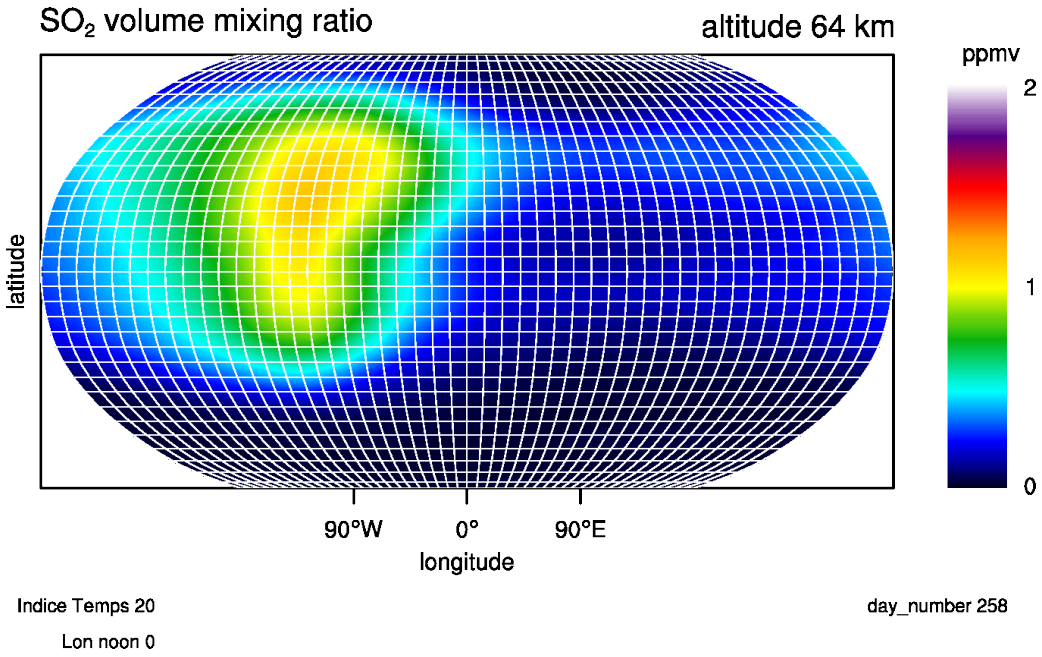



FIGURE 6.4 – Carte en projection de Robinson du rapport de mélange volumique du $SO_2$ à 64 km. Les lignes blanches en surimpression représentent la grille du GCM en configuration 48 longitudes $\times 32$ latitudes.

— Parallélisation : Simulation lancée sur 8 processeurs. C'est le maximum que permet la configuration spatiale $48 \times 32 \times 50$.
— Temps moyen d'exécution pour le GCM complet : 25 heures en temps écoulé et $\sim$ 200 heures en temps CPU, pour une simulation d'une journée vénusienne.
— Pas de temps radiatif : Le code de transfert de rayonnement est appelé 24000 fois par jour vénusien, cela correspond à une durée d'environ 7 minutes.
— Pas de temps physique : La physique du GCM, donc y compris les modèles de chimie et des nuages, est appelée 24000 fois par jour vénusien. Le pas de temps de la physique est donc de 7 minutes.
— Pas de temps dynamique : La dynamique est appelée 120000 fois par jour vénusien, cela correspond à une durée d'environ 80 s.

Les pas de temps radiatifs et physiques peuvent paraître courts vis-à-vis de la résolution du GCM. Cependant, travailler avec des pas de temps plus longs rend le système instable. En particulier la vitesse verticale qui diverge de manière journalière dans les zones proches de l'équateur et ceci depuis

la surface jusqu'au milieu des nuages, vers 60 km. L'unique moyen à ma disposition est d'augmenter la fréquence des appels au code de transfert de rayonnement et de la physique afin d'éliminer ces instabilités.

### 6.2.2 Initialisation d'une simulation

Avant ce travail de thèse, le GCM de Vénus était principalement utilisé pour l'étude de la dynamique et de la physique de vénus (Lebonnois et al., 2010). Toutes mes simulations partent d'un état initial, les fichiers *start.nc* et *startphy.nc*, qui décrivent une situation nominale stabilisée du modèle. Cet état initial représente la superrotation, les cellules de Hadley et un profil de température considéré comme le plus abouti en 2012. Durant ma thèse, le code de transfert de rayonnement a profité d'une nouvelle matrice d'échange net de flux (voir le chapitre 2). Cette nouvelle matrice améliore les profils de température du GCM comparés à ceux observés et compilés par Zasova et al. (2006). C'est cette nouvelle matrice que avons utilisé pour tous les résultats présentés dans cette thèse.

#### 6.2.2.1 Initialisation des paramètres des nuages

Les paramètres de la distribution multimodale log-normale proviennent des mesures de la sonde *Pioneer Venus* et l'expérience LCPS à son bord (Knollenberg and Hunten, 1979; Knollenberg and Hunten, 1980). Comme nous l'avons vu au chapitre 5, elle se divise en trois *mode*. Le *mode 1* représente les plus petites gouttelettes, formées rapidement après la nucléation et constitue la majeure partie des brumes (*haze*) situées en-dessous et au-dessus du nuage principal. Le *mode 2* représente les gouttelettes issues de la coagulation des gouttelettes du *mode 1*. Le *mode 3* est plus controversé et fait l'objet de discussion sur sa détection et sur sa nature (Cimino, 1982; Toon et al., 1984; Knollenberg, 1984). Si j'utilise les données de Knollenberg and Hunten (1980), y compris le *mode 3*, c'est qu'ils sont également repris par la communauté en modélisation microphysique (Toon et al., 1979; James et al., 1997). Cela permet de comparer mes résultats aux résultats publiés dans la littérature existante.

Le tableau 6.1 résume les paramètres utilisés par le modèle de nuage, $R_{pg}$, $\sigma_g$ et $k_{mass}$. Les $k_{mass}$ sont obtenus en calculant la masse totale condensée par $m^3$ totale grâce aux masses de chaque *mode* comme décrit dans l'équation (5.6). On obtient facilement la définition du cœfficient massique du *mode* $i$ grâce à l'équation (5.7) :

$$k_i = \frac{M_i}{M_{tot}} \tag{6.1}$$

| | $\overline{\mathrm{R}}_{pg}$ | $\sigma_g$ | $k_{mass}$ |
|---|---|---|---|
| **Upper Haze :** 72 km - 100 km | | | |
| *mode 1* | 0,2 µm | 2,16 | 1,0 |
| *mode 2* | . | . | 0,0 |
| *mode 3* | . | . | 0,0 |
| **Upper Cloud :** 60 km - 70 km | | | |
| *mode 1* | 0,2 µm | 2,16 | 0,72 |
| *mode 2* | 1,0 µm | 1,29 | 0,28 |
| *mode 3* | . | . | 0,0 |
| **Middle Cloud :** 50 km - 58 km | | | |
| *mode 1* | 0,15 µm | 1,9 | 0,0084 |
| *mode 2* | 1,4 µm | 1,23 | 0,21 |
| *mode 3* | 3,65 µm | 1,28 | 0,7816 |
| **Lower Cloud :** 48 km | | | |
| *mode 1* | 0,2 µm | 1,8 | 0,014 |
| *mode 2* | 1,0 µm | 1,29 | 0,02 |
| *mode 3* | 3,65 µm | 1,28 | 0,966 |
| **Pre Cloud :** 46 km | | | |
| *mode 1* | 0,15 µm | 1,8 | 0,04 |
| *mode 2* | 1,0 µm | 1,29 | 0,96 |
| *mode 3* | . | . | 0,0 |
| **Lower Haze :** 30 km - 44 km | | | |
| *mode 1* | 0,1 µm | 1,57 | 1,0 |
| *mode 2* | . | . | 0,0 |
| *mode 3* | . | . | 0,0 |

Tableau 6.1 – Paramètres du modèle de nuage utilisés dans nos simulations. Les valeurs des rayons médians $\overline{\mathrm{R}}_{pg}$ et des écarts-type géométriques $\sigma_g$ sont issus de Knollenberg and Hunten (1980); James et al. (1997). Les cœfficients de répartition massiques $k_{mass}$ sont calculés en supposant, comme Knollenberg and Hunten (1980), des gouttelettes de partition massique d'acide sulfurique $w_{\mathrm{H_2SO_4}} = 0,85$ et de masse volumique $\rho_p = 2000\,\mathrm{kg\,m^{-3}}$, et en déduisant $k_{mass}$ du nombre de gouttelettes mesuré par l'instrument LCPS de *Pioneer Venus* (Knollenberg and Hunten, 1980).

Les paramètres du nuage sont supposés homogènes selon la latitude/longitude. Ceci est cohérent avec le code de transfert de rayonnement qui suppose un nuage uniforme en latitude et heure locale.

#### 6.2.2.2 Initialisation des espèces chimiques.

En l'absence de sources chimiques identifiées et quantifiées à la surface de Vénus, nous avons adopté la stratégie d'initialiser les espèces chimiques réservoir à leur valeur observée dans l'atmosphère profonde. L'atmosphère profonde sous les nuages est peu réactive car l'absence de rayonnement ultraviolet

inhibe la photodissociation et ne produit pas de radicaux. On peut initialiser la chimie dans la basse atmosphère de façon uniforme sur le globe, en ne prenant en compte que les espèces source à longue duré de vie, sans risque d'erreur importante. Le tableau 6.2 résume les valeurs adoptées pour $H_2O$, HCl, $SO_2$, OCS et CO. Ces valeurs sont tirées d'observations récentes conduites depuis la Terre ou à partir de *Venus Express* et sont fixées en début de simulation entre 0 et 40 km d'altitude. Il est ensuite à la charge du GCM de transporter ces traceurs à longue durée de vie vers des altitudes où ils seront transformés chimiquement et/ou photodissociés pour produire la panoplie d'espèces chimique observée au-dessus des nuages. L'état d'équilibre est déterminé par le temps nécessaire pour atteindre un rapport de mélange stabilisé au sommet du modèle (100 km). Du fait des constantes de temps longues du transport vertical, cela nécessite typiquement une simulation d'au moins une cinquantaine de jours vénusiens.

Au cours des chapitres suivants, on s'écartera parfois des valeurs présentées dans le tableau 6.2 afin d'étudier la sensibilité des résultats aux conditions initiales sur les espèces réservoir de l'atmosphère profonde.

Tableau 6.2 – Initialisation des espèces chimiques pour la simulation de référence entre 0 et 40 km.

| Espèces | Rapport de mélange volumique | Notes et Références |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 30 ppmv | Bézard and de Bergh (2007); Marcq et al. (2008) |
| HCl | 0,4 ppmv | Krasnopolsky (2010b, 2012) |
| $SO_2$ | 90 ppmv | Marcq et al. (2008) |
| OCS | 3 ppmv | Marcq et al. (2008) |
| CO | 25 ppmv | Cotton et al. (2012) |

Le rapport de mélange $CO_2$ est égal à $1 - \Sigma$ traceur. $N_2$ est constant, initialisé à $3,5\%$ et toutes les autres espèces chimiques sont initialisées à 0

## Troisième partie

# Présentation des résultats du nouveau modèle en trois dimensions de la photochimie de Vénus

# Table des matières


**7 Simulations 3D des nuages de Vénus : Résultats** **115**

7.1 Initialisation des paramètres des nuages et la controverse du mode 3. . . . . 116

7.2 Composition des gouttelettes . . . . . 118

7.2.1 L'acidité à 50 km, le *lower cloud* . . . . . 118

7.2.2 L'acidité à 70 km, le sommet des nuages. . . . . 120

7.2.3 Profil général de la fraction massique en acide sulfurique $w_{H_2SO_4}$. . . . . 121

7.3 Densité des gouttelettes et masse condensée dans les nuages . . . . . 124

7.3.1 La sensibilité à l'initialisation en $SO_2$ . . . . . 125

7.3.2 La sensibilité à l'initialisation du *mode 3* . . . . . 127

7.3.3 Moyenne zonale et cartographie de la densité des gouttelettes . . . . . 128

7.3.4 La masse condensée dans les nuages . . . . . 130

7.3.5 Les phases liquides $H_2O_{(l)}$ et $H_2SO_{4(l)}$ . . . . . 132

7.4 Conclusion sur la modélisation des nuages de Vénus et perspectives . . . . . 133

**8 Simulations de la photochimie de Vénus : Résultats** **135**

8.1 Le monoxyde de carbone CO. L'exemple des espèces à longue durée de vie. . . . . 137

8.1.1 Rappels de la chimie du CO . . . . . 137

8.1.2 Durée de vie photochimique de CO . . . . . 141

8.1.3 Résultats . . . . . 142

8.1.4 Comparaison avec les observations . . . . . 147

8.1.5 Conclusions sur la représentation du CO par notre modèle . . . . . 155

8.2 Les espèces oxygénées $O_2$, O et $O_3$. . . . . 156

8.2.1 Rappels de la chimie des espèces oxygénées Ox . . . . . 156

8.2.2 Durée de vie photochimique de l'oxygène moléculaire $O_2$ . . . . . 159

8.2.3 Résultats . . . . . 161

8.3 Les espèces chlorées. . . . . 172

8.3.1 La chimie de HCl . . . . . 172

8.3.2 Temps de vie photochimique de HCl . . . 174
8.3.3 Résultats . . . 176
8.3.4 HCl : Comparaison avec les mesures . . . 177
8.3.5 Les produits de dégradation de HCl : . . . 180
8.4 La vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$. . . . 184
8.4.1 Rappels de la chimie de la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$ . . . 184
8.4.2 Durée de vie photochimique de $H_2O_{(g)}$ . . . 186
8.4.3 Résultats . . . 188
8.4.4 Conclusions sur la représentation de la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$ par notre modèle . 195
8.5 Étude des espèces soufrées . . . 195
8.5.1 le dioxyde de soufre $SO_2$ . . . 196
8.5.2 Le monoxyde de soufre SO . . . 218
8.5.3 L'acide sulfurique $H_2SO_4$ . . . 221
8.5.4 Le sulfure de carbonyle OCS . . . 222
8.5.5 Conclusions sur la représentation des espèces soufrées de notre modèle . . . 225

# Chapitre 7

# Simulations 3D des nuages de Vénus : Résultats

**Sommaire**


**7.1 Initialisation des paramètres des nuages et la controverse du mode 3. . . 116**

**7.2 Composition des gouttelettes . . . 118**

7.2.1 L'acidité à 50 km, le *lower cloud* . . . 118

7.2.2 L'acidité à 70 km, le sommet des nuages. . . . 120

7.2.3 Profil général de la fraction massique en acide sulfurique $w_{H_2SO_4}$. . . . 121

**7.3 Densité des gouttelettes et masse condensée dans les nuages . . . 124**

7.3.1 La sensibilité à l'initialisation en $SO_2$ . . . 125

7.3.2 La sensibilité à l'initialisation du *mode 3* . . . 127

7.3.3 Moyenne zonale et cartographie de la densité des gouttelettes . . . 128

7.3.4 La masse condensée dans les nuages . . . 130

7.3.5 Les phases liquides $H_2O_{(l)}$ et $H_2SO_{4(l)}$ . . . 132

**7.4 Conclusion sur la modélisation des nuages de Vénus et perspectives . . . 133**

Ce chapitre décrit les résultats des propriétés des nuages telles qu'elles sont calculées par notre modèle. Je m'intéresse particulièrement aux valeurs de partition massique en acide sulfurique, de densité de gouttelettes, de masse condensée et des rapports de mélange volumique des phases liquides de $H_2O$ et $H_2SO_4$. Ce sont les paramètres libres que le modèle calcule à chaque pas de temps physique.

## 7.1 Initialisation des paramètres des nuages et la controverse du mode 3.

La structure verticale des nuages de Vénus a été observée par l'instrument LCPS à bord de *Pioneer Venus*. Le *mode 3* représente la distribution des plus grosses particules observées par LCPS, avec un rayon médian de 3,65 µm. Cependant, l'existence et/ou la nature du *mode 3* est discutée dès sa découverte. Knollenberg and Hunten (1980) et Knollenberg (1984) postulent une population de cristaux pour le *mode 3*. Cimino (1982) décrit les gouttelettes du *mode 3* comme un ensemble fait d'un cœur solide recouvert d'une fine couche d'acide sulfurique. Toon et al. (1984) montre que le *mode 3* peut également être le résultat d'une erreur de calibration de LCPS et n'être en réalité que la queue de la distribution du *mode 2*. Comme le précise Mills et al. (2007), on peut envisager le *mode 3* de différentes manières. La première est de s'en tenir strictement aux observations et de conclure à un *mode 3* composé de particules solides non sphériques (Knollenberg, 1984) dont la nature et la source gazeuse sont inconnues. Le seconde est de considérer que le *mode 3* n'est que le bord de la distribution du *mode 2* car les mesures de LCPS auraient été mal interprétées (Toon et al., 1984).

Cette controverse a un impact significatif sur la chimie. En effet, si l'on considère que le *mode 3* est réel, alors il représente plus de 95% de la masse dans le *lower cloud* et $\sim$ 80% dans le *middle cloud* (voir tableau 6.1). Il peut être composé d'acide sulfurique comme les *mode 1* et *mode 2* (Knollenberg and Hunten, 1980) ou composé majoritairement de particules non-sphériques de nature inconnue (Knollenberg, 1984; Toon et al., 1984). On peut également envisager l'hypothèse intermédiaire de Cimino (1982), c'est à dire un *mode 3* constitué de particules solides recouvertes d'une mince couche d'acide sulfurique liquide. Ces deux dernières hypothèses (particules solides recouvertes ou non d'acide sulfurique liquide) diminuent la masse condensée d'acide sulfurique en retirant majoritairement ou totalement le *mode 3* comme réservoir d'acide sulfurique. Cela influe sur la quantité de soufre stockée dans les nuages, modifie le flux massique lié à la sédimentation et donc le flux total des espèces soufrées et de l'eau.

Le modèle de nuage décrit au chapitre 5 s'adapte aux hypothèses précédentes du *mode 3* grâce à la définition des $k_{mass}$ de chaque *mode*. Cette thèse présente les résultats de deux hypothèses :

— Un *mode 3* entièrement liquide composé de gouttelettes d'acide sulfurique. Cette hypothèse est utilisée par les modèles microphysiques de James et al. (1997); Imamura and Hashimoto

(2002); Wilson et al. (2008)

— Un *mode 3* de rayon identique composé de particule solides recouvertes d'une couche d'acide sulfurique (Cimino, 1982). Ce mode sera appelé *mode 3'* par la suite.

| | $\overline{\mathrm{R}}_{pg}$ | $\sigma_g$ | $k_{mass}$ |
|---|---|---|---|
| **Upper Haze :** 72 km - 100 km | | | |
| *mode 1* | 0,2 µm | 2,16 | 1,0 |
| *mode 2* | . | . | 0,0 |
| *mode 3'* | . | . | 0,0 |
| **Upper Cloud :** 60 km - 70 km | | | |
| *mode 1* | 0,2 µm | 2,16 | 0,72 |
| *mode 2* | 1,0 µm | 1,29 | 0,28 |
| *mode 3'* | . | . | 0,0 |
| **Middle Cloud :** 50 km - 58 km | | | |
| *mode 1* | 0,15 µm | 1,9 | 0,032 |
| *mode 2* | 1,4 µm | 1,23 | 0,781 |
| *mode 3'* | 3,65 µm | 1,28 | 0,187 |
| **Lower Cloud :** 48 km | | | |
| *mode 1* | 0,2 µm | 1,8 | 0,146 |
| *mode 2* | 1,0 µm | 1,29 | 0,207 |
| *mode 3'* | 3,65 µm | 1,28 | 0,647 |
| **Pre Cloud :** 46 km | | | |
| *mode 1* | 0,15 µm | 1,8 | 0,04 |
| *mode 2* | 1,0 µm | 1,29 | 0,96 |
| *mode 3'* | . | . | 0,0 |
| **Lower Haze :** 30 km - 44 km | | | |
| *mode 1* | 0,1 µm | 1,57 | 1,0 |
| *mode 2* | . | . | 0,0 |
| *mode 3'* | . | . | 0,0 |

Tableau 7.1 – Paramètres du modèle de nuage utilisés dans le cas d'un *mode 3* composé d'un noyau solide recouvert d'acide sulfurique (*mode 3'*). Les valeurs des rayons médians $\overline{\mathrm{R}}_{pg}$ et des écarts-type géométriques $\sigma_g$ sont issus de Knollenberg and Hunten (1980) et James et al. (1997). Les valeurs des cœfficients de répartition massiques $k_{mass}$ sont calculés en supposant, comme Knollenberg and Hunten (1980), des gouttelettes de composition $w_{\mathrm{H_2SO_4}} = 0,85$ et de masse volumique $\rho_p = 2000\,\mathrm{kg\,m^{-3}}$. $k_{mass}$ est ensuite déduit du nombre de gouttelettes mesuré par l'instrument LCPS de *Pioneer Venus* (Knollenberg and Hunten, 1980). Le *mode 3'* est une distribution de particules dont 97% du rayon est composé d'un solide et 3% d'acide sulfurique liquide.

Comme le suggère Cimino (1982), on prendra un cœur solide de masse volumique $\rho_c = 2500\,\mathrm{kg\,m^{-3}}$,

celle d'un basalte, et dont le rayon fait 97% du rayon total de la particule. La partie liquide d'acide sulfurique représente alors 3% du rayon total de la particule. Les paramètres des nuages dans l'hypothèse du *mode 3'* sont indiqués dans le tableau 7.1. La différence majeure introduite par le *mode 3'* se reflète particulièrement dans le *middle cloud* où le *mode 3'* ne représente plus que environ 19% ($k_{mass} = 0,187$) de la masse condensée au lieu de 78% ($k_{mass} = 0,7816$) avec le *mode 3*, tableau 6.1. Dans le *lower cloud*, cette différence passe de $96,6\%$ pour le *mode 3* à $64,7\%$ pour le *mode 3'*.

## 7.2 Composition des gouttelettes

La composition des gouttelettes est décrite par deux grandeurs, la masse volumique $\rho_p$ et la fraction massique en acide sulfurique $w_{H_2SO_4}$ comme décrit en 5.1.3. Je comparerai dans cette section la fraction massique en acide sulfurique $w_{H_2SO_4}$ aux observations disponibles. Je n'aborderai pas les résultats de la masse volumique $\rho_p$ car ils sont directement issus du calcul de $w_{H_2SO_4}$ et qu'il n'existe pas de mesures de la masse volumique des gouttelettes nuageuses sur Vénus.

### 7.2.1 L'acidité à 50 km, le *lower cloud*

La figure 7.1 représente la fraction massique en $H_2SO_4$ des gouttelettes calculée par notre modèle des nuages à 50 km. Elle montre une acidité quasi-uniforme comprise entre 85% aux hautes latitudes, et 90%, à l'équateur.

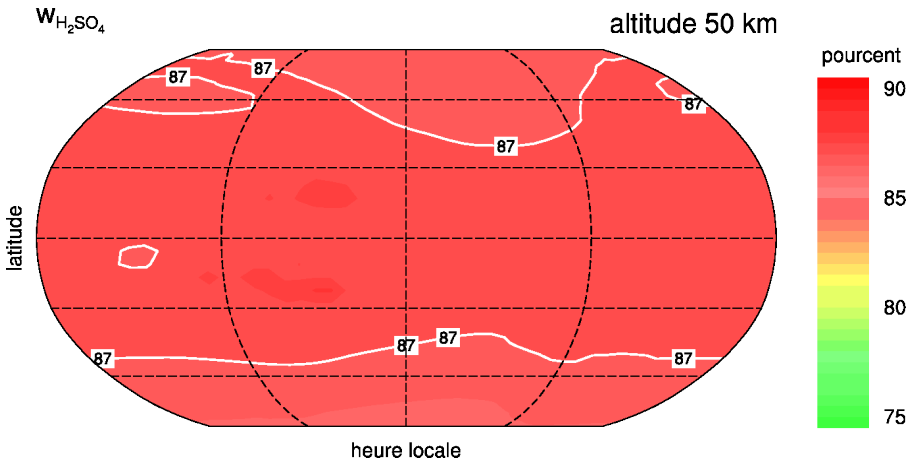



FIGURE 7.1 – Carte de la fraction d'acide sulfurique $w_{H_2SO_4}$ dans les goutelettes à 50 km. La simulation utilisée a été initialisée avec 10 ppmv en $SO_2$ dans l'atmosphère profonde. La carte est centrée sur le midi local.

Young (1975) passe en revue les données sur l'acidité de la couche nuageuse de Vénus à son époque et conclut que la fraction d'acide sulfurique se situe globalement entre 75 et 85%. Barstow et al. (2012) utilisent les données de VIRTIS à bord de la sonde *Venus Express* et trouvent des valeurs d'acidité dans l'hémisphère sud à 50 km variant de 80 à 90% pour les basses latitudes et 85 à 95% pour les

hautes latitudes. La dispersion des mesures est néanmoins élevée comme le montre la figure 7.2.

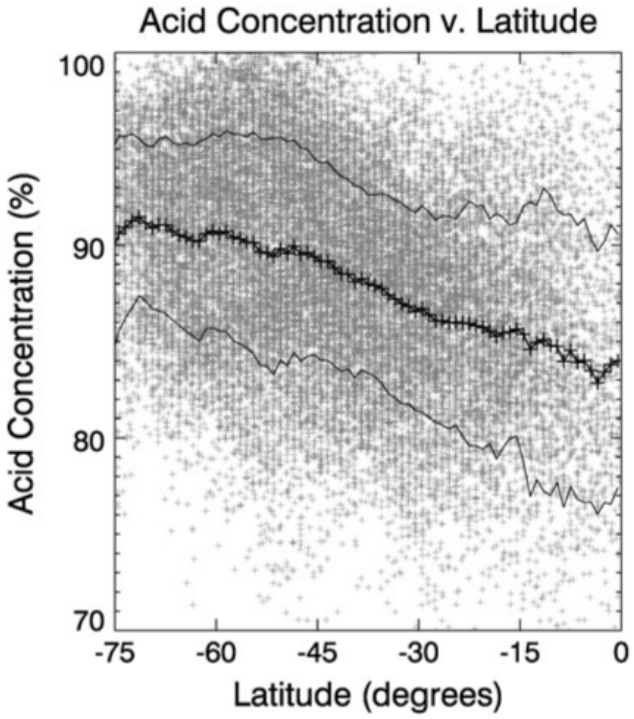



FIGURE 7.2 – Variation de l'acidité à la base des nuages ,$\sim$ 50 km, dans l'hémisphère sud à partir de l'instrument VIRTIS (Barstow et al., 2012).

Arney et al. (2014) ont également observé le *lower cloud*, vers 50 km d'altitude, depuis la Terre dans le proche infra-rouge et ont conclu à une acidité moyenne de 75%, figure 7.3. Les hautes latitudes nord peuvent voir des acidités à plus de 90% ainsi que des variations en longitude que les auteurs ne commentent pas. Ces valeurs de fraction massique en acide sulfurique à 50 km sont en moyenne plus basses que celle de Barstow et al. (2012) quelle que soit la latitude. Arney et al. (2014) observent également une acidité globalement uniformément répartie lorsque l'on tient compte de la dispersion des mesures. En résumé, notre modèle calcule une acidité à 50 km qui est en meilleur accord avec les mesures de *Venus Express* qu'avec celle réalisées depuis la Terre. La variation en latitude de l'acidité observée par VIRTIS n'est néanmoins pas reproduite par notre modèle, mais n'est pas non plus observée depuis la Terre. En l'absence de données suffisamment précises permettant de confirmer la variation en latitude de $w_{H_2SO_4}$, nous considérons que l'acidité calculée par notre modèle à 50 km est en bon accord avec les données existantes.

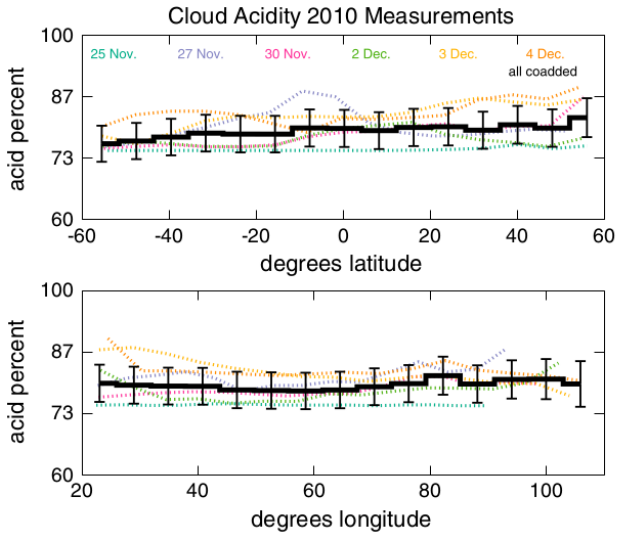



FIGURE 7.3 – Acidité du *lower cloud* selon la latitude et longitude, proche de 50 km, mesurée depuis la Terre en 2010 (Arney et al., 2014).

### 7.2.2 L'acidité à 70 km, le sommet des nuages.

La figure 7.4 représente la fraction massique en $H_2SO_4$ des gouttelettes calculée par notre modèle des nuages à 68 km. Elle montre une acidité qui varie en latitude et heure locale, et est comprise entre 78% aux hautes latitudes et $82 - 85\%$ aux basses latitudes.

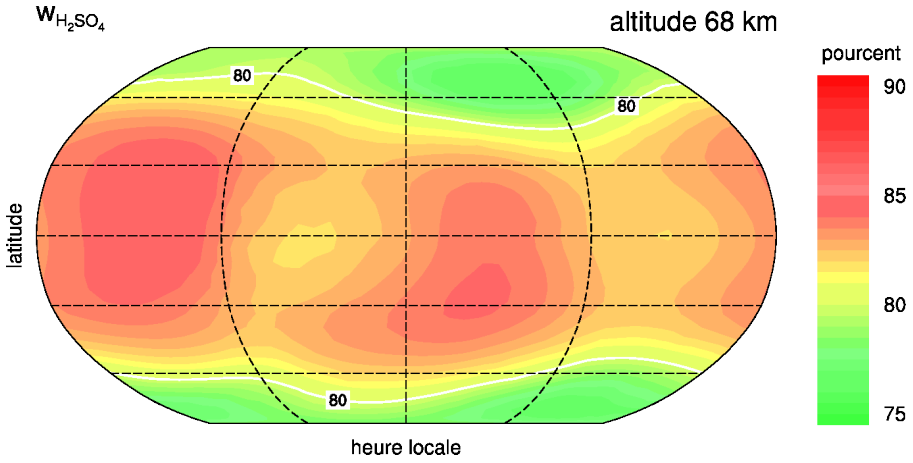



FIGURE 7.4 – Carte de la fraction d'acide sulfurique $w_{H_2SO_4}$ dans les gouttelettes à 68 km, le sommet des nuages. La simulation utilisée a été initialisée avec 10 ppmv en $SO_2$ dans l'atmosphère profonde. La carte est centrée sur le midi local.

Cottini et al. (2012) a calculé la fraction d'acide sulfurique dans les gouttelettes au sommet des nuages, $69,5 \pm 2$ km, du côté jour à partir de l'instrument VIRTIS-H de la sonde *Venus Express*. Les résultats, figure 7.5 montrent une décroissance de la fraction d'acide sulfurique de l'équateur vers les hautes latitudes. La valeur moyenne à l'équateur est d'environ 82% et diminue à moins de 80% à 60°N. Puis, on observe une remontée de la fraction d'acide sulfurique vers le pôle N.

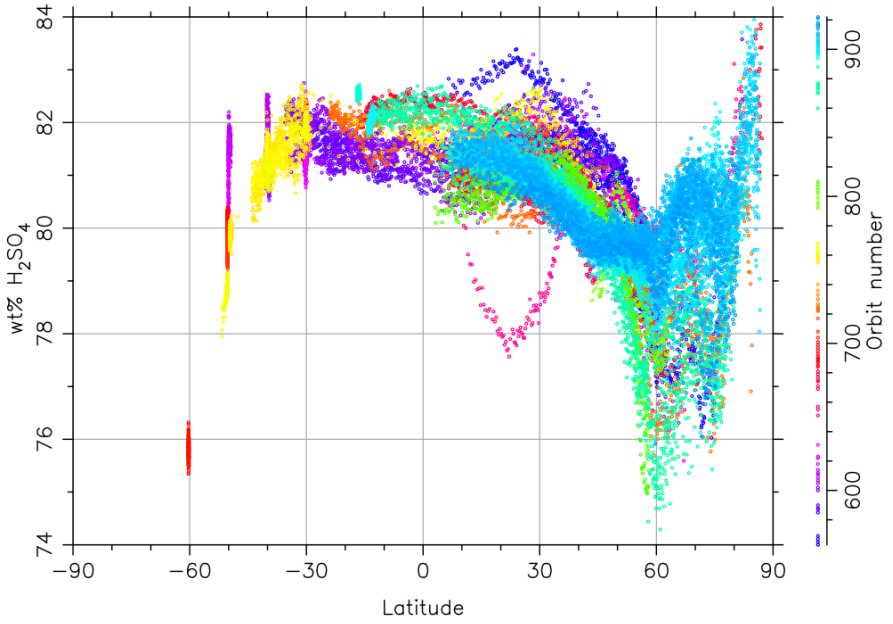



FIGURE 7.5 – Acidité au sommet des nuages selon la latitude déduite des mesures de VIRTIS-H (Cottini et al., 2012) Le code couleur correspond au numéro attribué aux orbites de la sonde *Venus Express*.

Proche du sommet des nuages, vers 68 km, le modèle reproduit la diminution avec la latitude de $w_{H_2SO_4}$, figure 7.4, comme l'observe Cottini et al. (2012), figure 7.5. Aux hautes latitudes et en accord avec les mesures, la fraction massique d'acide sulfurique $w_{H_2SO_4}$ chute en-dessous de 80% à partir de 60° de latitude, nord ou sud, excepté l'augmentation au-dessus de 70°N.

### 7.2.3 Profil général de la fraction massique en acide sulfurique $w_{H_2SO_4}$.

Le calcul de l'acidité $w_{H_2SO_4}$ par notre modèle dépend de la température $T$, de l'acide sulfurique et de la vapeur d'eau disponible (voir sous-section 5.1.3). La figure 7.6 montre que le profil vertical de $w_{H_2SO_4}$ est sensible à l'initialisation de $SO_2$. Cela s'explique par une plus forte consommation de $H_2O$ et une plus forte production de $H_2SO_4$ via $SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$ lorsque $SO_2$ augmente. On s'attend donc à obtenir des gouttelettes plus acides en initialisant l'atmosphère profonde avec plus de $SO_2$. Cette différence apparaît vers 60 km, altitude où la photodissociation de $SO_2$, et donc la production en aval de $H_2SO_4$ via $SO_3$ devient significative. Changer l'initialisation de CO dans l'atmosphère profonde peut avoir potentiellement un impact sur les espèces soufrées via OCS et les réactions $S + CO + M \longrightarrow OCS + M$ et sa photodissociation $OCS + h\nu \longrightarrow CO + S$. OCS intègre alors le cycle 7.1 suivant où $S_2O_2$ est le catalyseur :

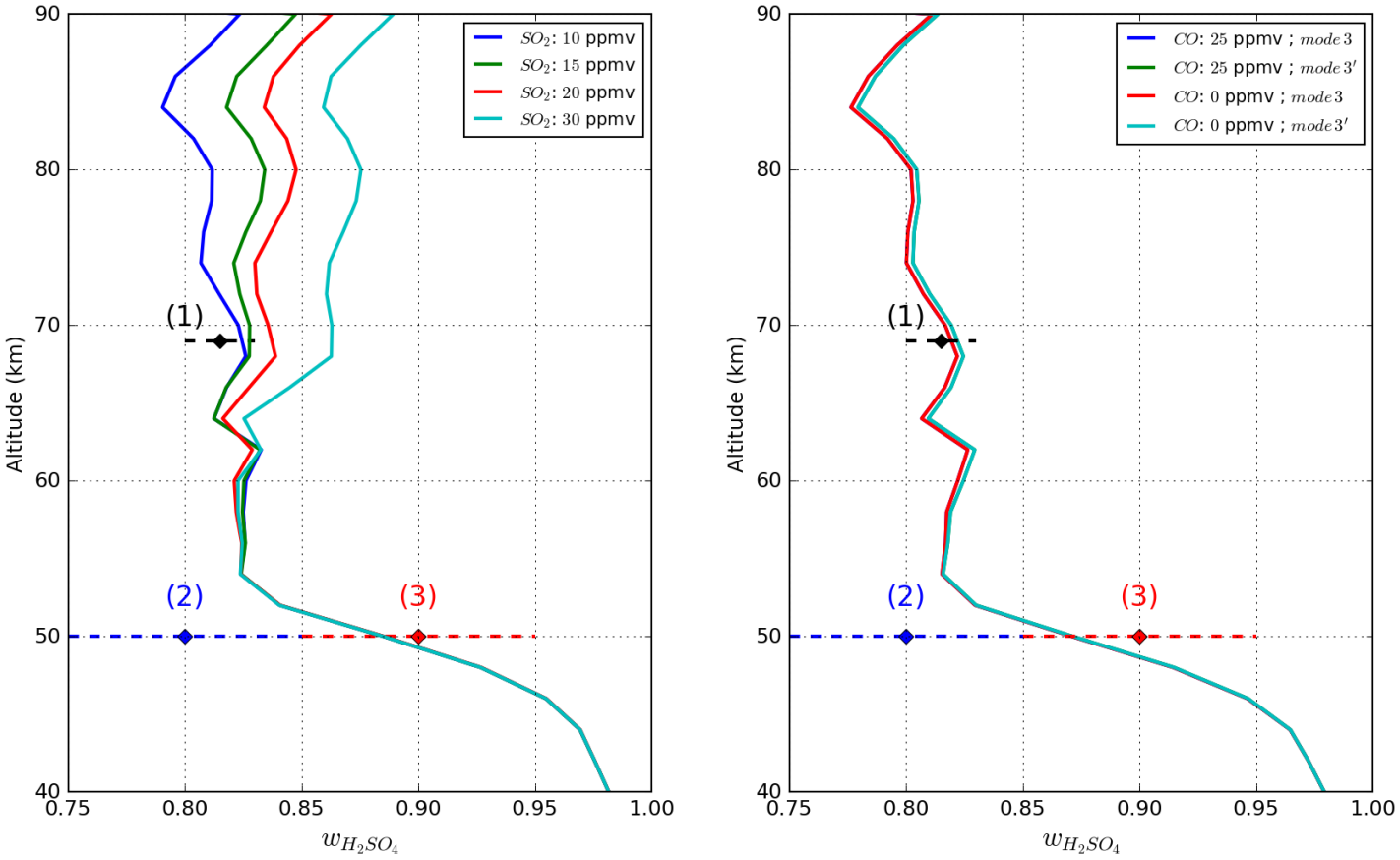
$$\begin{aligned} SO_3 + OCS &\longrightarrow S_2O_2 + CO_2 \\ S_2O_2 + OCS &\longrightarrow CO + SO_2 + S_2 \\ \hline BILAN \ : \quad SO_3 + 2\,OCS &\longrightarrow CO + CO_2 + SO_2 + S_2 \end{aligned} \tag{7.1}$$

Ce cycle consomme OCS et $SO_3$ pour recycler CO et $SO_2$. Ainsi, le cycle 7.1 diminue la concentration de $SO_3$ disponible pour la production de $H_2SO_4$. L'équilibre entre CO et OCS a potentiellement un impact sur la production de $H_2SO_4$ et donc l'acidité. Le changement du *mode 3*, entre un *mode 3* entièrement liquide et un *mode 3'* constitué d'un cœur solide et d'une mince enveloppe liquide, fait également varier le profil vertical du flux massique dû à la sédimentation des gouttelettes des parties condensées de $H_2SO_4$ et $H_2O$. Changer ce profil de flux peut également faire varier la distribution de la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$ et donc potentiellement l'acidité. La figure 7.6(b) montre en fin de compte que les initialisations en CO dans l'atmosphère profonde et du *mode 3* n'influent pas le calcul de la fraction massique en acide sulfurique $w_{H_2SO_4}$. C'est parce-que le mode 3 n'est présent qu'en-dessous de 60 km et que la majorité de la consommation de $H_2O_{(g)}$ se situe entre 58 et 62 km. C'est la définition des paramètres du *upper cloud*, là où se produit la production de $H_2SO_4$, qui influence le plus la distribution en vapeur d'eau.

La figure 7.6 montre que la simulation où l'on initialise le $SO_2$ à 10 ppmv dans l'atmosphère profonde produit des valeurs de $w_{H_2SO_4}$ en bon accord avec VIRTIS à 50 et à 60 km. Nos résultats sont également en accord avec ceux Krasnopolsky (2015), indiqués dans le tableau suivant :

| Modèle | $w_{H_2SO_4}$ à 50 km | $w_{H_2SO_4}$ à 60 km | $w_{H_2SO_4}$ à 70 km |
|---|---|---|---|
| Krasnopolsky (2015) | 0.98 | 0.8 | 0.79 |
| Notre modèle ($SO_2 = 10$ ppmv) | $\sim 0.9$ | $\sim 0.82$ | $\sim 0.82$ |

Les valeurs, entre notre simulation et celle de Krasnopolsky (2015), de $w_{H_2SO_4}$ à 60 et 70 km sont très proches. Notre valeur à 50 km est plus faible, mais est en meilleur accord avec les observations de Barstow et al. (2012).

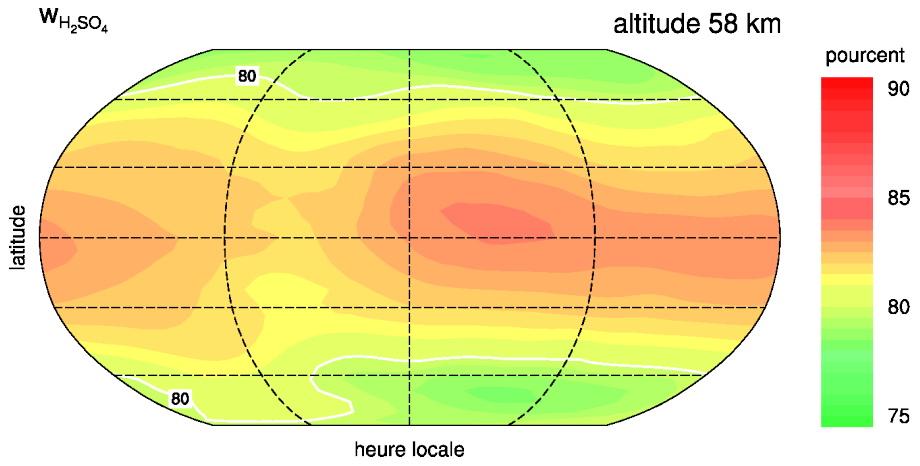



(a) Calcul de $w_{\mathrm{H_2SO_4}}$ pour différentes initialisations de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde.

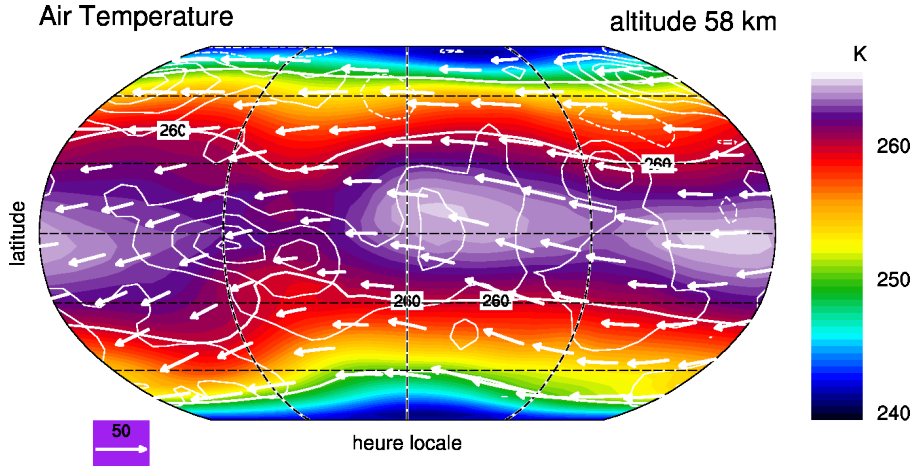
(b) Calcul de $w_{\mathrm{H_2SO_4}}$ pour différentes initialisations de CO et du *mode 3*. Les simulations sont initialisées avec 10 ppmv de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde.

FIGURE 7.6 – Profil vertical de la partition en acide sulfurique des gouttelettes calculée par notre modèle selon différentes initialisations. (1) Mesures de l'acidité par VIRTIS-H (Cottini et al., 2012). (2) Mesures de l'acidité dans la fenêtre infrarouge depuis la Terre par (Arney et al., 2014). (3) Mesures de l'acidité dans le *lower cloud* grâce à VIRTIS-M (Barstow et al., 2012).

À une altitude et pour une quantité initiale de $SO_2$ donnée, les valeurs de l'acidité $w_{\mathrm{H_2SO_4}}$, figure 7.7, sont très bien corrélées avec les températures. Les plus fortes températures correspondent aux plus fortes valeurs acidité et lorsque la température diminue, $H_2O_{(g)}$ condense sur l'aérosol déjà présent faisant baisser l'acidité. Il est intéressant de noter qu'au-delà de 15 ppmv de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde, il devient difficile de reproduire l'acidité observée à 69 km par *Venus Express*.




(a) Carte de la partition massique d'acide sulfurique $w_{H_2SO_4}$ calculée par notre modèle. L'initialisation chimique est de 10 ppmv en $SO_2$ dans l'atmosphère profonde.




(b) Carte de la température $T$ calculée par notre modèle.

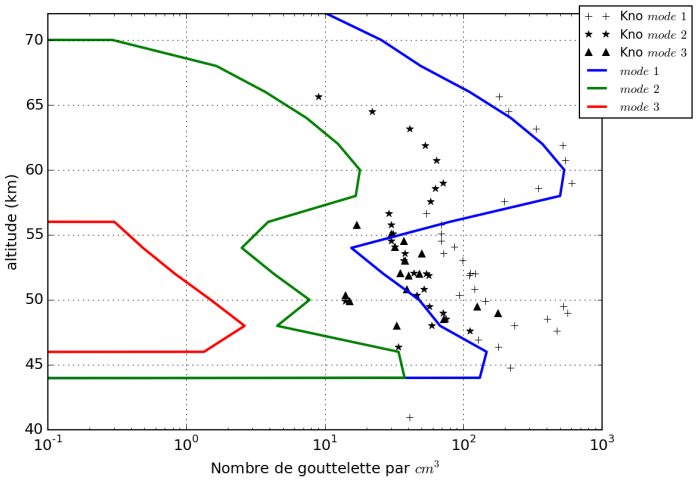
FIGURE 7.7 – Comparaison de la fraction massique d'acide sulfurique $w_{H_2SO_4}$ et de la température calculée par le GCM à 58 km.

## 7.3 Densité des gouttelettes et masse condensée dans les nuages

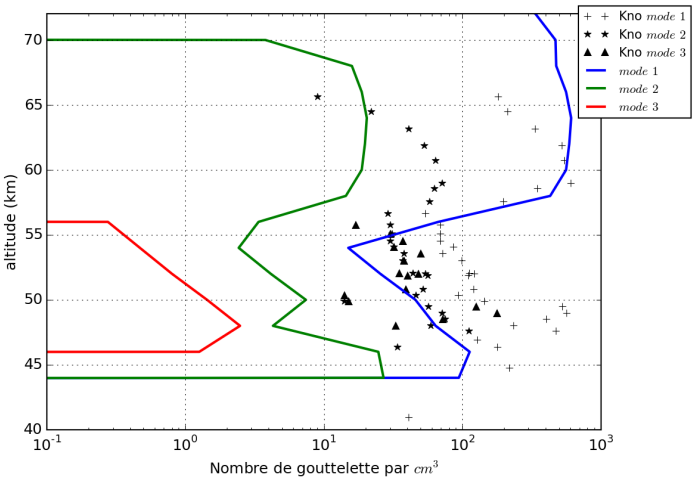
Le nombre de gouttelettes par unité de volume d'air et la masse condensée par unité de volume d'air sont des grandeurs physiques calculées par notre modèle que l'on peut comparer à des observations pour tester la validité de notre modèle. La section qui traite de l'acidité, 7.2.3, mentionne l'impact potentiel de l'initialisation en CO dans l'atmosphère profonde sur la valeur de l'acidité. Elle conclut, à partir de la figure 7.6(b), que l'initialisation en CO n'a pas d'influence sur le résultat de l'acidité. Elle n'a pas d'impact non plus sur la densité de gouttelettes ou la masse condensée et c'est pourquoi je ne détaillerai pas les résultats des simulations faisant varier CO dans cette section.

### 7.3.1 La sensibilité à l'initialisation en $SO_2$

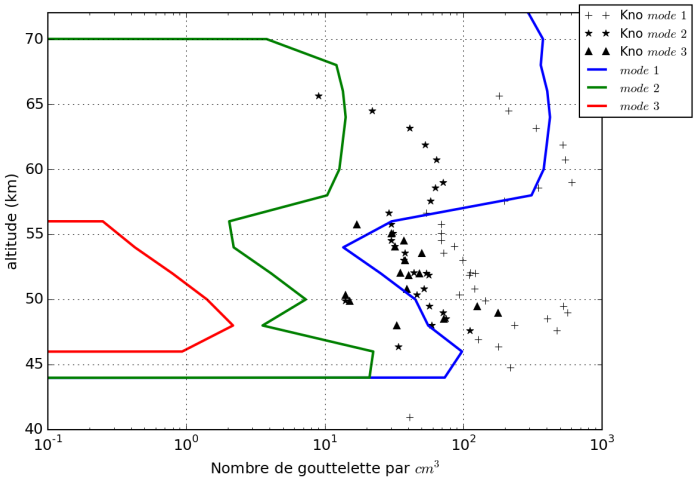
La figure 7.8 montre les profils verticaux du nombre de gouttelettes calculés selon une initialisation en $SO_2$ dans l'atmosphère profonde allant de 10 à 30 ppmv. La paramétrisation des nuages est celle décrite dans le tableau 6.1 et correspond aux mesures de l'instrument LCPS de la sonde *Pioneer Venus* présentées dans Knollenberg and Hunten (1980).



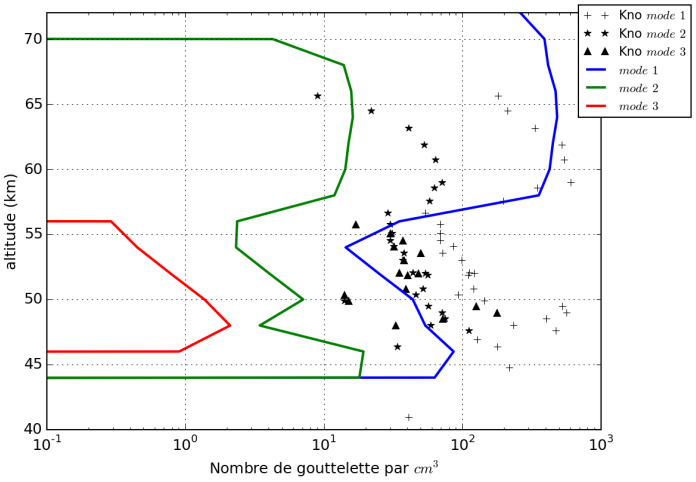

(a) Simulation initialisée avec 10 ppmv de $SO_2$




(b) Simulation initialisée avec 15 ppmv de $SO_2$




(c) Simulation initialisée avec 20 ppmv de $SO_2$




(d) Simulation initialisée avec 30 ppmv de $SO_2$

FIGURE 7.8 – Profils verticaux de la moyenne globale de la densité de gouttelettes selon différentes initialisations de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde. Les mesures par Knollenberg and Hunten (1980) de la densité de gouttelette pour chaque *mode* grâce à l'instrument LCPS sont représentées par les signes noirs. Les densités de gouttelette de chaque *mode* calculées par notre modèle sont représentées par les courbes colorées.

La figure 7.8(a) représente les résultats de la simulation où $SO_2$ est initialisé à 10 ppmv dans l'atmosphère profonde. Les densités de gouttelettes calculées par cette simulation présentent le meilleur accord avec les observations. Les formes des profils de densité de gouttelettes du *mode 1* et *mode 2* de cette simulation suivent celles des mesures de Knollenberg and Hunten (1980). La densité du *mode 2*

reste inférieure aux mesures partout dans la couche nuageuse. La densité du *mode 1* reproduit celle des observations dans le *upper cloud* mais est environ dix fois moindre dans le *middle cloud* et *lower cloud*. La densité de gouttelette du *mode 3* est cent fois moindre comparée aux mesures de Knollenberg and Hunten (1980). Cela s'explique par la controverse sur la nature du *mode 3* comme je l'ai expliqué à la section 7.1. L'impossibilité du modèle à reproduire la densité de gouttelette du *mode 3* nous incline à considérer que *mode 3* n'est pas formé de gouttelettes d'acide sulfurique entièrement liquide.
Les simulations initialisées avec 15 à 30 ppmv de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde, figures 7.8(b) à (d), modélisent trop de gouttelettes par $cm^{-3}$ pour le *mode 1* et *mode 2* au-dessus de 65 km. Cela s'explique par la quantité supplémentaire de $SO_2$ qui alimente le nuage photochimique par une production plus importante de $H_2SO_4$ comme le montre la figure 7.9 qui représente le taux de production de la vapeur d'acide sulfurique $H_2SO_{4(g)}$. Les distributions en rayons des nuages étant fixées, plus de $H_2SO_{4(g)}$ implique une plus grande densité de gouttelettes, tant que le réservoir de vapeur d'eau le permet. Cependant, ce $SO_2$ supplémentaire augmente également l'absorption dans l'UV et diminue sa fréquence de photodissociation par auto-écrantage. Ainsi, comme le montre la figure 7.9, l'altitude de production du maximum de production de $H_2SO_4$ dépend de l'initialisation de $SO_2$. Ce maximum, situé à 62 km, pour la simulation initialisée à 10 ppmv en $SO_2$ dans l'atmosphère profonde, est en bon accord avec celui calculé par d'autres modèles comme celui de Krasnopolsky (2012) et également utilisé par des modèles microphysiques complets comme celui de James et al. (1997).

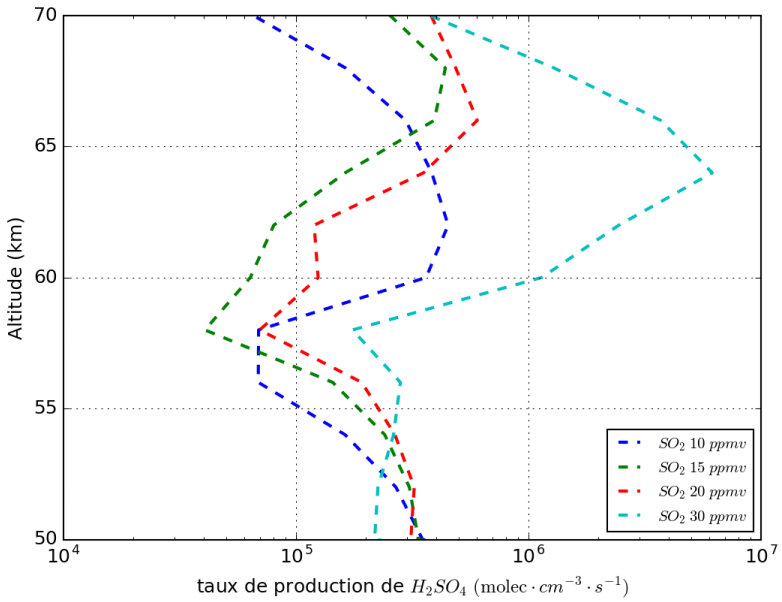



FIGURE 7.9 – Profil vertical du taux de production de $H_2SO_4$ selon l'initialisation en $SO_2$ dans l'atmosphère profonde.

Les quatre simulations de la figure 7.8 ont des profils verticaux de densité de gouttelettes quasiment identiques pour des altitudes allant de 45 à 55 km. La densité de gouttelettes du *lower cloud* et *middle cloud* n'est donc pas sensible au rapport de mélange de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde. L'équilibre qui se met en place dans les nuages en-dessous de 60 km, entre le flux de sédimentation, flux vertical

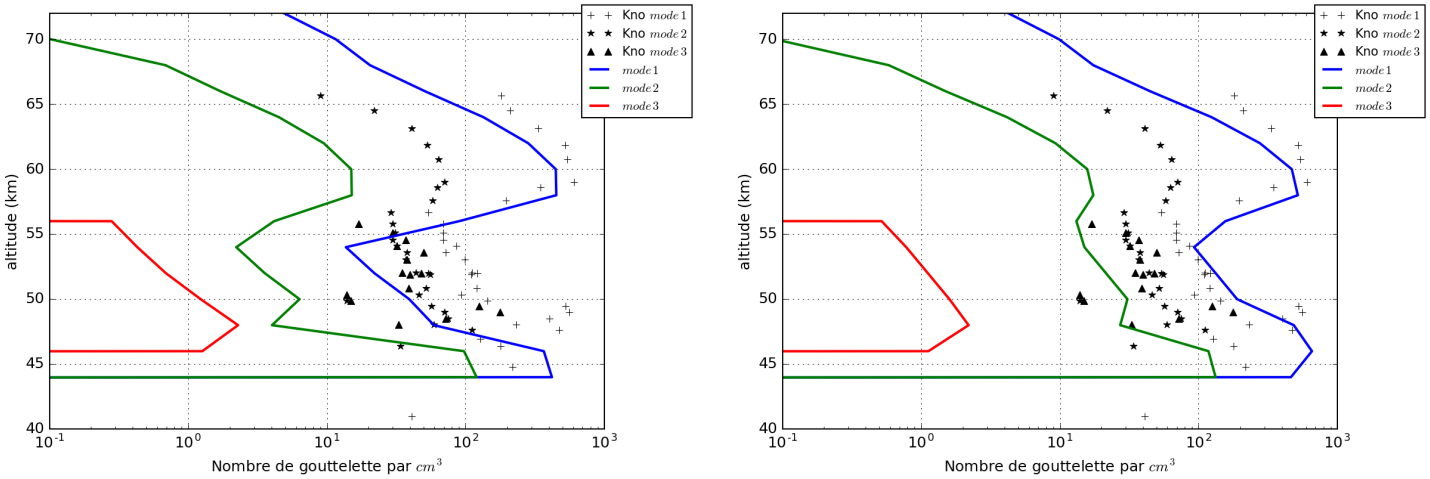
dynamique et production de $H_2SO_4$ n'est pas affecté par l'initialisation de $SO_2$. La figure 7.9 montre que les changements mineurs dans l'altitude du maximum de production de $H_2SO_4$ n'influencent pas l'équilibre dans les nuages en-dessous. Cela se reflète sur le profil vertical homogène, jusqu'à $\sim 62\,km$, en densité de gouttelettes quelque soit l'initialisation de $SO_2$.

Toutes les simulations montrent la difficulté à reproduire la densité en gouttelettes du *mode 3*. Les valeurs modélisées sont globalement 100 fois moindre que celles observées. Cela montre que le modèle est incapable de soutenir une densité de gouttelette du *mode 3* suffisante si l'on suppose un *mode 3* composé de gouttelettes entièrement liquides. J'ai donc testé l'impact sur les nuages de l'hypothèse de Cimino (1982), décrite en détail dans la section 7.1, qui postule un *mode 3'* composé d'aérosols constitués d'un cœur solide et d'une pellicule liquide d'acide sulfurique. Ces résultats sont présentés dans la section suivante.

### 7.3.2 La sensibilité à l'initialisation du *mode 3*

La paramétrisation des nuages incluant le *mode 3* modifié, noté *mode 3'*, induit un changement dans la distribution de la masse condensée entre les *modes*. Cette nouvelle distribution favorise alors les *mode 1* et *mode 2* dans le *lower cloud* et *middle cloud* en soustrayant du $H_2SO_{4(l)}$ au *mode 3*. Contrairement au cas où le *mode 3* est composé de gouttelettes entièrement liquides, l'existence d'un *mode 3'* donne aux profil du *mode 1* un résultat très proche des observations, figure 7.10(b). La figure 7.10(b) montre qu'inclure le *mode 3'* permet de reproduire la densité de gouttelette du *mode 1* dans le *middle cloud* et *lower cloud*.

Le profil vertical de la densité de gouttelette du *mode 2* de la simulation avec le *mode 3'*, figure 7.10(b) adopte une forme similaire aux observations mais avec des valeurs inférieures sur toute la couche nuageuse. Mais, comme pour le *mode 1*, le *mode 3'* permet de mieux reproduire la densité de gouttelettes observée dans le *middle cloud* et *lower cloud*. Pour les *mode 1* et *mode 2* de la simulation initialisée avec le *mode 3'*, figure 7.10(b), on représente avec une meilleure précision la diminution de densité de gouttelettes à 55 km. Les densités des aérosols du *mode 3'* sont cependant toujours plus faibles que les mesures, de deux ordres de grandeur environ. Néanmoins, les résultats du modèle sur la densité des gouttelettes suggèrent qu'une meilleure description des nuages de Vénus se fait avec le *mode 3'*. Cela suggère que les plus grosses gouttelettes observées par Knollenberg and Hunten (1980) ne sont pas entièrement liquides.



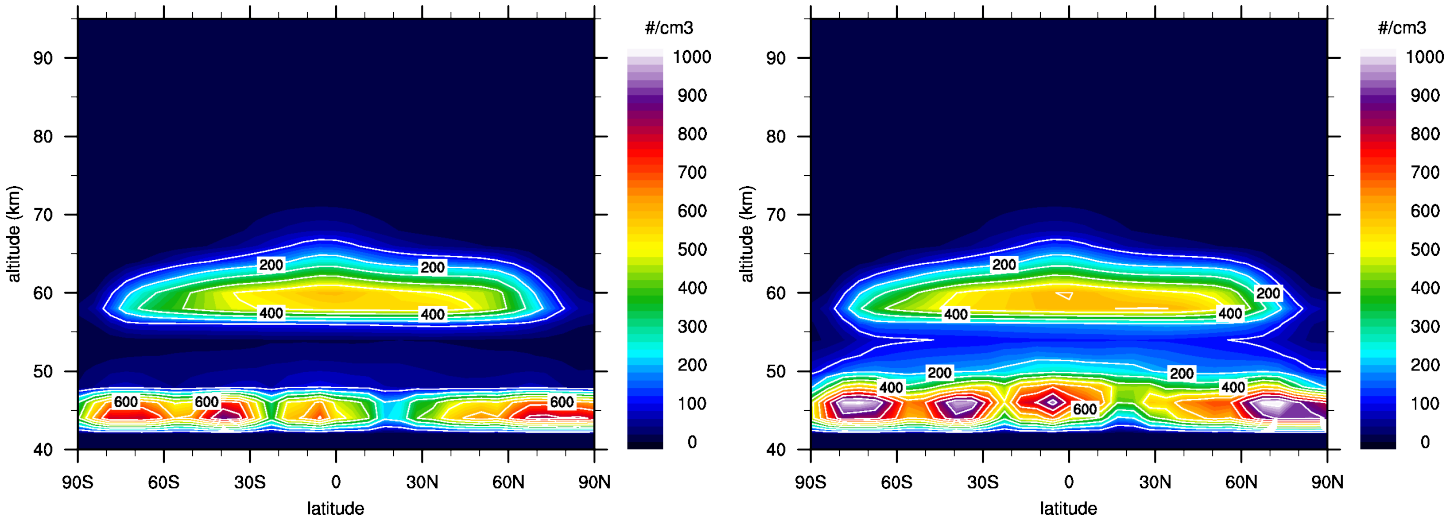

(a) Simulation initialisée avec un *mode 3*, constitué de gouttelettes d'acide sulfurique.

(b) Simulation initialisée avec un *mode 3'*, constitué d'un noyau solide et d'une pellicule d'acide sulfurique liquide.

FIGURE 7.10 – Profils verticaux moyennés de la densité de gouttelettes selon différentes initialisations du *mode 3*. $SO_2$ est initialisé à 10 ppmv. Le *mode 3'* est décrit par Cimino (1982) et consiste en un noyau solide recouvert d'une pellicule d'acide sulfurique. Le noyau représente environ 98, 5% de la masse de la gouttelette. Les marqueurs noirs représentent les densités de gouttelettes de chaque *mode* selon Knollenberg and Hunten (1980). Les profils verticaux des densités de gouttelettes calculés par notre modèle sont représentés pour chaque *mode* par les lignes de couleurs.

### 7.3.3 Moyenne zonale et cartographie de la densité des gouttelettes

Notre modèle permet pour la première fois de représenter les nuages de Vénus suivant la latitude. La base des nuages se situe vers 44 km. Elles est légèrement trop basse et les mesures de Knollenberg and Hunten (1980) concluent plutôt que la base des nuages se situe entre 46 et 48 km. Cette différence vient du GCM qui reproduit des températures en moyennes 10 K inférieures aux mesures, entre 44 et 50 km, compilées dans le cadre du *Venus International Reference Atmosphere* (VIRA) par Zasova et al. (2006). Néanmoins, à l'échelle globale, notre modèle reste proche des observations en altitude concernant la base des nuages. Nous reproduisons également la structure en 2 couches typiques des mesures LCPS. La couche basse, *lower cloud*, couvre toutes les latitudes, a une forte densité de gouttelettes totale où les *mode 1* et *mode 2* sont majoritaires. La couche supérieure, *upper cloud*, est essentiellement composé du *mode 1* et couvre Vénus mais diminue en densité à partir 80° N et S, passant sous les 100 $cm^{-3}$. La compétition entre sédimentation et transport méridional est responsable de cette diminution en latitude. Entre les deux couches, le *middle cloud* est dépeuplé et c'est ici que réside la différence entre le *mode 3* et *mode 3'*, le second permettant une plus grande densité de gouttelettes de se maintenir.

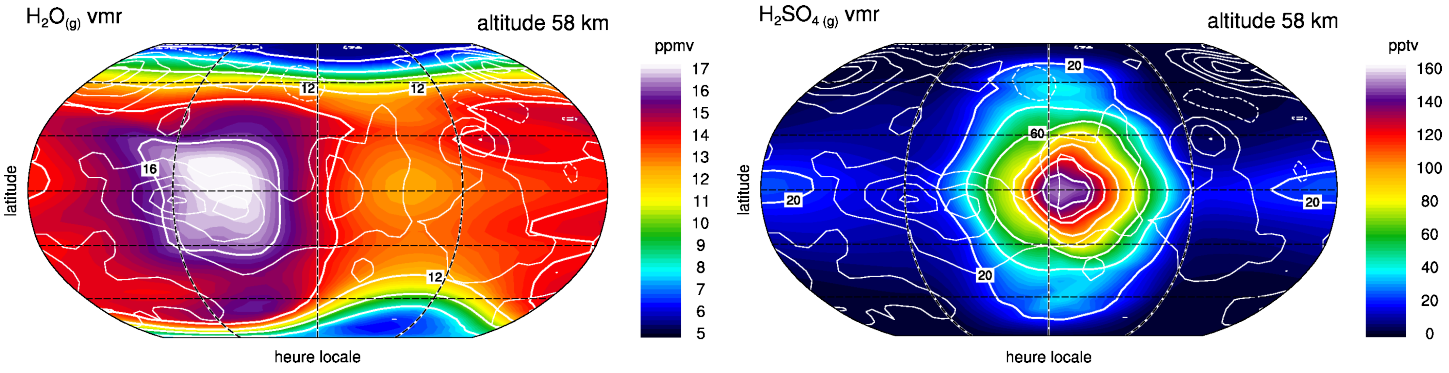



(a) Densité totale de gouttelettes avec *mode 3*.

(b) Densité totale de gouttelettes avec *mode 3'*.

FIGURE 7.11 – Moyennes zonales des densités de gouttelettes calculées par notre modèle. Simulation initialisée avec 10 ppmv de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde et avec (a) un *mode 3* et (b) un *mode 3'*.

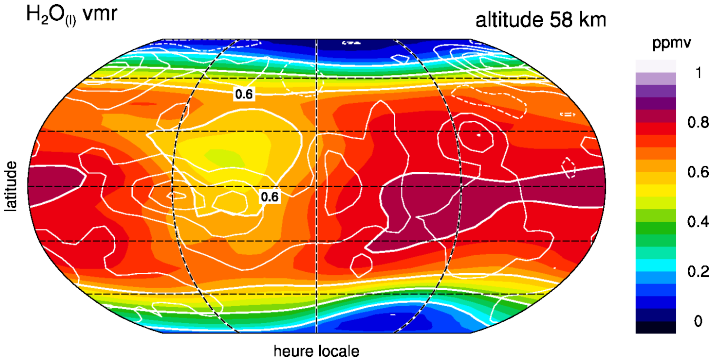
La figure 7.12 regroupe les cartes de l'eau, vapeur et liquide, d'acide sulfurique, vapeur et liquide, et de température afin d'expliquer la distribution de la densité du nombre total de gouttelettes à 58 km. On remarque premièrement qu'à 58 km toute la vapeur d'acide sulfurique, figure 7.12(b), est condensée, figure 7.12(d). le maximum de vapeur d'acide sulfurique correspond au maximum de température. Au contraire de l'acide sulfurique, la majorité de l'eau est sous forme gazeuse, figure 7.12(a), et sa partie condensée, figure 7.12(c), ne représente pas plus 10% de sa phase gazeuse. La vapeur d'eau présente une variation selon l'heure locale qui n'est pas liée majoritairement à sa condensation. En effet, la variation en heure locale de $H_2O_{(g)}$ peut atteindre 3 ppmv, ce qui est supérieur à ce qui est stocké dans la phase condensée. Cette variation est causée par l'effet de l'onde de marée thermique diurne qui provoque une ascendance pendant l'après-midi et le contraire le matin. On a donc des masses d'air pauvres en $H_2O_{(g)}$ qui descendent le matin et des masses d'air riches qui montent l'après-midi. La branche descendante le matin de cette onde marée thermique amène également des masses d'air plus riches en $H_2SO_{4(l)}$ car le maximum de production de $H_2SO_4$ se situe vers 62 km. Si ces masses d'air sont plus riches en $H_2SO_{4(l)}$, leur densité de gouttelettes doit être plus élevée et le flux massique de sédimentation également, inversement pour la branche ascendante l'après-midi. Cela alimente l'enrichissement en gouttelettes à 58 km le matin, et l'appauvrissement l'après-midi. Enfin, les pôles sont très pauvres en gouttelettes car le transport méridional est très lent et le manque de $H_2SO_4$, gazeux ou liquide, provoque cette faible densité de gouttelettes, figure 7.12(d).



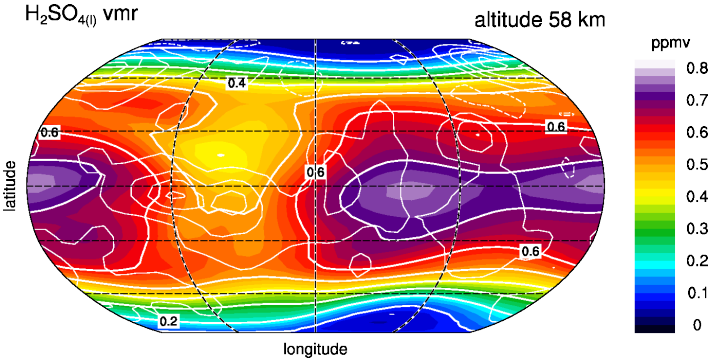

(a) Carte de $H_2O_{(g)}$.



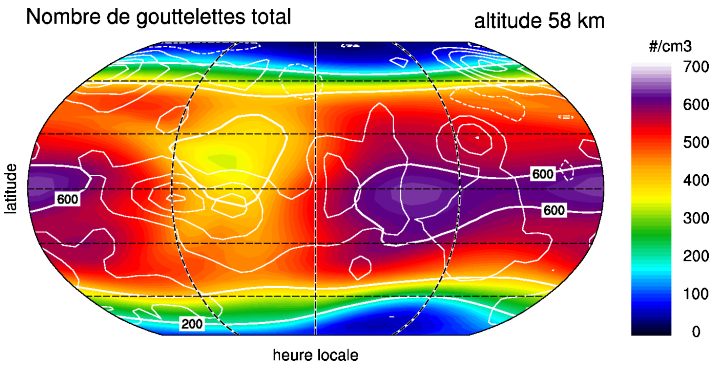

(b) Carte de $H_2SO_{4(g)}$.



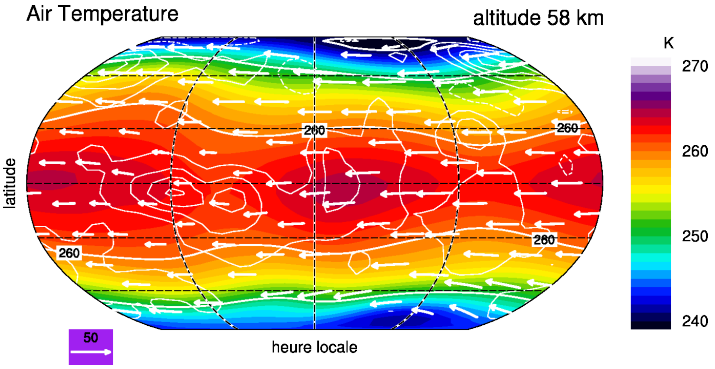

(c) Carte de $HSO_{(l)}$.




(d) Carte de $H_2SO_{4(l)}$.




(e) Densité de gouttelette, simulation initialisé avec un *mode 3'*




(f) Carte de Température et vent horizontal.

FIGURE 7.12 – Cartes explicatives de (e) la densité de gouttelettes à 58 km. (a) vapeur d'eau. (b) vapeur d'acide sulfurique en pptv. (c) phase condensée de l'eau. (d) phase condensée de l'acide sulfurique. (f) carte de la température et du vent horizontal. Les cartes sont centrés sur le midi local.

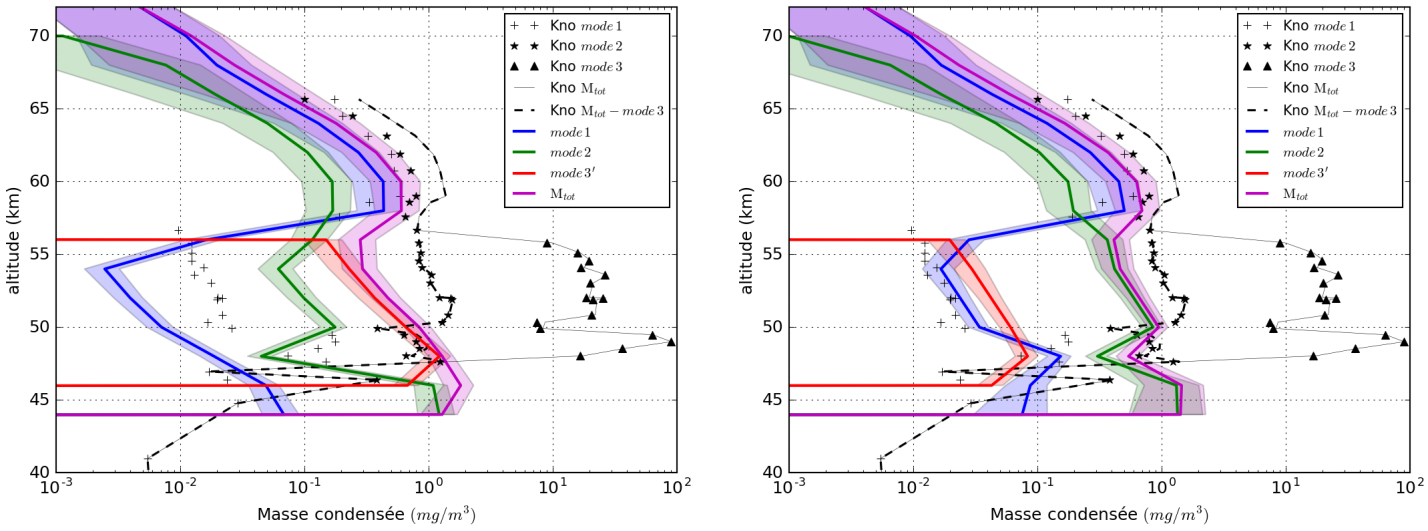
### 7.3.4 La masse condensée dans les nuages

On calcule la masse condensée dans les nuages, ici exprimée en $\mathrm{mg\,m^{-3}}$, à partir de la densité de gouttelettes selon l'équation (5.19). La masse condensée nous permet d'étudier l'influence du *mode 3* sur l'équilibre entre la sédimentation et la dynamique et nous prononcer sur la controverse concernant sa nature à la lumière de nos résultats.

Tout comme la figure 7.10, la figure 7.13 montre que la simulation avec le *mode 3* entièrement liquide, figure 7.13(a), reproduit mal les masses condensées des *mode 1* et *mode 2* dans le *middle*

*cloud* et *lower cloud* car le *mode 3* prend l'essentiel de la masse disponible. Introduisant le *mode 3'*, figure 7.13(b), on reproduit correctement la masse condensée du *mode 1* dans le *middle cloud* et *lower cloud*. Comme pour la densité de gouttelettes, les valeurs de la masse condensée du *mode 2* restent inférieures aux observations mais la forme du profil vertical dans le *middle cloud* et *lower cloud* est, elle, conforme aux observations.

Le profil de la masse totale condensée, en violet sur la figure 7.13, est proche de la valeur observée si l'on ne tient pas compte de la contribution du *mode 3* des observations, représentée par la ligne en tireté noir. Les simulations avec *mode 3* et *mode 3'* diffèrent à deux altitudes au regard de la masse totale. Aux environs de 55 km, les simulations avec *mode 3* ont une baisse légèrement plus importante que celles avec *mode 3'*. La diminution de la masse condensée dans le *mode 3'* au bénéfice des *mode 1* et *mode 2* ainsi que la légère augmentation de la masse condensée entre 50 et 55 km sont en meilleur accord avec les observations de *Pioneer Venus*.




(a) Simulation initialisée avec un *mode 3* constitué de gouttelettes d'acide sulfurique.

(b) Simulation initialisée avec un *mode 3'*, constitué d'un noyau solide et d'une pellicule d'acide sulfurique liquide.

FIGURE 7.13 – Profils verticaux moyennés de la masse condensée dans les gouttelettes selon différentes initialisations du *mode 3*. Tous les résultats sont issus de simulations avec une initialisation en $SO_2$ de 10 ppmv. Le *mode 3'* est décrit par Cimino (1982) et consiste en un cœur solide recouvert d'une pellicule d'acide sulfurique liquide. Le noyau représente environ 98, 5% de la masse de la gouttelette. Les enveloppes colorées correspondent à la déviation standard en latitude de la masse condensée.

La figure 7.13 nous apprend que le modèle reproduit en moyenne assez bien la masse totale condensée si l'on retire le *mode 3* comme étant des particules porteuses d'acide sulfurique liquide. Les simulations avec le *mode 3'*, constitué de particules très faiblement porteuses d'acide sulfurique liquide, reproduisent bien mieux les profils verticaux des *mode 1* et *mode 2*.

On remarque, au-dessus de 58 km dans le *upper cloud*, que les données de masse condensée de Knol-

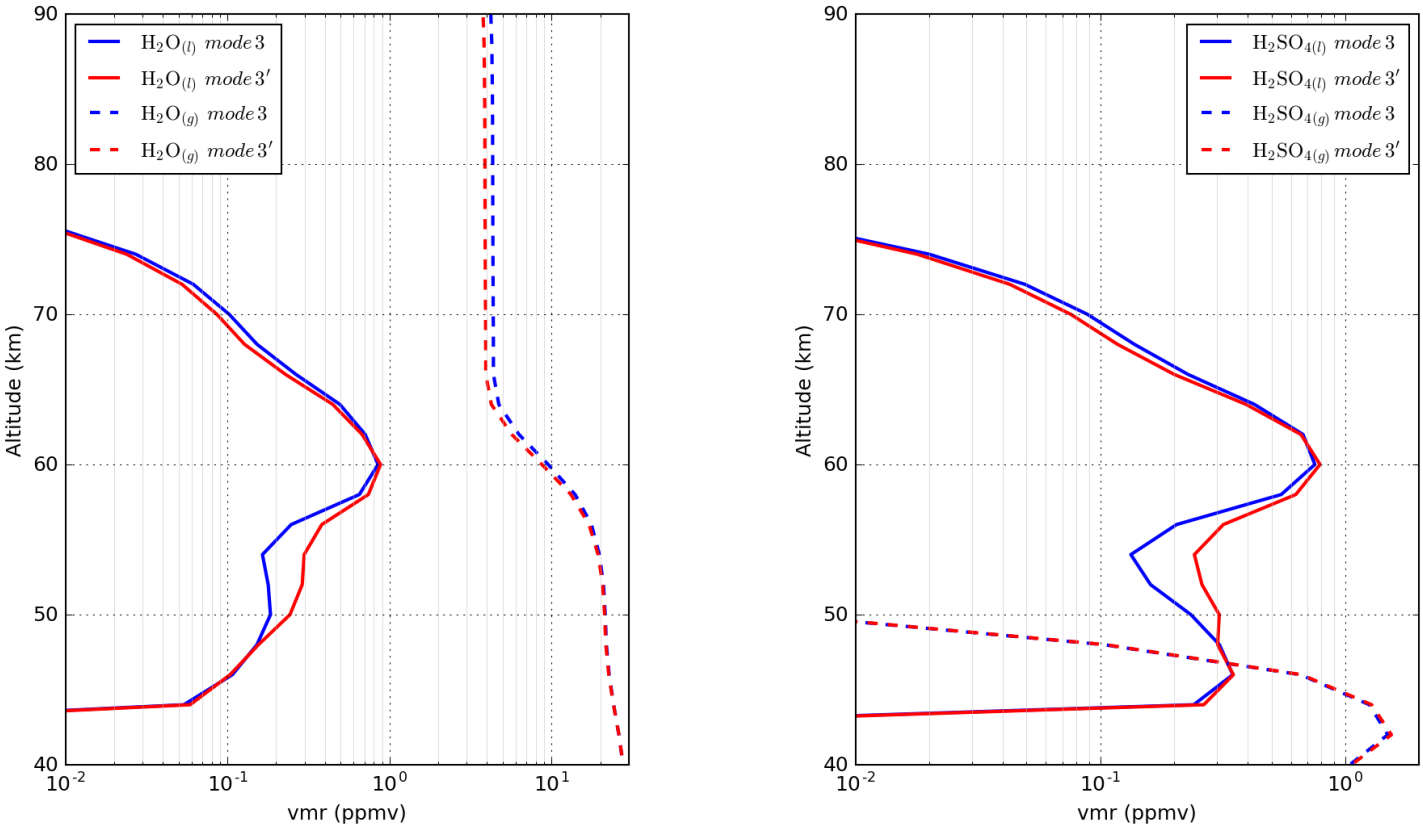
lenberg and Hunten (1980) pour les *mode 1* et *mode 2* ont un comportement inverse à notre modèle. La contribution du *mode 2* est plus importante que celle du *mode 1*, au contraire de notre modèle qui est pourtant basé sur ces données pour répartir la masse totale condensable. L'origine de cette confusion est que pour calculer les cœfficients massiques $k_{mass}$ j'ai utilisé les valeurs moyennes par structure nuageuse (*lower*, *middle* et *upper cloud*) de la table 1 de Knollenberg and Hunten (1980). En utilisant ces valeurs, on obtient exactement les $k_{mass}$ du tableau 6.1. Cependant, toujours dans Knollenberg and Hunten (1980), les valeurs moyennes de la Table 1 ne correspondent pas à celle de la Table 4, qui détaille la densité de gouttelettes, plus loin dans l'article. Cette confusion vient des déductions des paramètres de la distribution en rayon du *mode 1* qui dépendent d'une modélisation de la coagulation des gouttelettes et du temps caractéristique de ce phénomène, figure 10 de l'article Knollenberg and Hunten (1980). Les auteurs insistent que le choix des paramètres de la distribution du *mode 1* n'affectent pas ostensiblement la masse totale ni les cœfficients d'extinction totale des nuages. Il y a clairement une confusion dans le choix final des paramètres de la distribution du *mode 1* dans Knollenberg and Hunten (1980) et j'ai lancé des simulations, utilisant une valeur moyenne de densité du *mode 1* de $600\,\mathrm{cm}^{-3}$ dans le *upper cloud*, durant la rédaction de cette thèse. Ces simulations n'ont pas atteint un état d'équilibre pour en présenter les résultats.

La densité de gouttelettes et la masse condensée calculées par notre modèle plaident en faveur de l'hypothèse d'un *mode 3* qui serait peu ou pas porteur d'acide sulfurique condensé. En effet, si l'on regarde attentivement les résultats entre 50 et 60 km sur les figures 7.13(a) et 7.13(b), la masse totale manquante entre notre modèle et les mesures peut s'expliquer par l'excès de sédimentation dû au *mode 3'*. Le *mode 3'* est encore responsable d'environ 19% de la masse condensée dans le *middle cloud* (voir tableau 7.1). Diminuer encore la taille de la pellicule d'acide sulfurique condensé en-dessous de 3% du rayon de la particule, voire la supprimer, permettrait de transférer toute la masse condensable aux seuls *mode 1* et *mode 2*. On diminuerait ainsi le flux massique de sédimentation, car ces deux *mode* sont composés de gouttelettes plus petites que le *mode 3*, et la masse condensée dans le *middle cloud* augmenterait. Cette hypothèse de grosses particules ne contenant pas d'acide sulfurique liquide est une piste à explorer dans le futur.

### 7.3.5 Les phases liquides $H_2O_{(l)}$ et $H_2SO_{4(l)}$

La figure 7.14 montre les profils verticaux des phases liquides et gazeuses de $H_2O$ et $H_2SO_4$ pour différentes initialisations du *mode 3*. L'impact du changement de *mode 3* n'est pas très important mais visible entre 50 et 55 km. À ces altitudes le rapport de mélange de $H_2O_{(l)}$ et $H_2SO_{4(l)}$ est un peu plus important pour les simulations avec le *mode 3'*. En effet, avec le *mode 3'* les plus grosses particules contiennent moins de $H_2O_{(l)}$ et $H_2SO_{4(l)}$. En conséquence le flux de sédimentation de $H_2O_{(l)}$ et $H_2SO_{4(l)}$ est réduit et plus de phase liquide est maintenue entre 50 et 60 km. La phase liquide de l'eau ne représente tout au plus qu'un dixième de la phase gazeuse, à 60 km, figure 7.14(a). L'effet du nuage en tant que barrière de condensation/sédimentation vis-à-vis de l'eau se manifeste par une brusque

diminution du rapport de mélange de $H_2O_{(g)}$ au-dessus de $\sim 58$ km. La vapeur d'acide sulfurique est elle totalement condensée au-dessus de 50 km, figure 7.14(b). Le maximum de $H_2SO_{4(l)}$ se situe à 60 km là où la production de $H_2SO_4$ est maximale. La couche de vapeur d'acide sulfurique sous les nuages est quant à elle le résultat de la ré-évaporation des gouttelettes après leur sédimentation.




(a) (b)

FIGURE 7.14 – Profils verticaux des phases liquides et gazeuses de $H_2O$ (à gauche) et $H_2SO_4$ (à droite). Tous les résultats sont issus de simulations avec une initialisation en $SO_2$ dans l'atmosphère profonde de 10 ppmv. Le *mode 3'* consiste en un cœur solide recouvert d'une pellicule d'acide sulfurique. Le cœur représente environ 98, 5% de la masse de la gouttelette.

## 7.4 Conclusion sur la modélisation des nuages de Vénus et perspectives

### Conclusions

— Notre modèle nous permet une représentation inédite des nuages vénusiens.

— L'acidité est en bon accord quantitatif avec les observations de *Venus Express*. On reproduit également bien la diminution de l'acidité depuis la base jusqu'au sommet des nuages.

— Le modèle reproduit bien les couches nuageuses observées mais a un déficit en grosses particules. Il est très difficile de reproduire les observations du *mode 3* en le supposant entièrement constitué de gouttelettes liquides. Nos expériences sur la sensibilité à la nature du *mode 3*

montrent qu'un noyau solide (voire des aérosols entièrement solides) améliorent l'accord avec les observations.

# Chapitre 8

# Simulations de la photochimie de Vénus : Résultats

## Sommaire


**8.1 Le monoxyde de carbone CO. L'exemple des espèces à longue durée de vie. 137**
8.1.1 Rappels de la chimie du CO . . . 137
8.1.2 Durée de vie photochimique de CO . . . 141
8.1.3 Résultats . . . 142
8.1.4 Comparaison avec les observations . . . 147
8.1.5 Conclusions sur la représentation du CO par notre modèle . . . 155
**8.2 Les espèces oxygénées $O_2$, O et $O_3$. . . . 156**
8.2.1 Rappels de la chimie des espèces oxygénées Ox . . . 156
8.2.2 Durée de vie photochimique de l'oxygène moléculaire $O_2$ . . . 159
8.2.3 Résultats . . . 161
**8.3 Les espèces chlorées. . . . 172**
8.3.1 La chimie de HCl . . . 172
8.3.2 Temps de vie photochimique de HCl . . . 174
8.3.3 Résultats . . . 176
8.3.4 HCl : Comparaison avec les mesures . . . 177
8.3.5 Les produits de dégradation de HCl : . . . 180
**8.4 La vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$. . . . 184**
8.4.1 Rappels de la chimie de la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$ . . . 184
8.4.2 Durée de vie photochimique de $H_2O_{(g)}$ . . . 186
8.4.3 Résultats . . . 188
8.4.4 Conclusions sur la représentation de la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$ par notre modèle . 195
**8.5 Étude des espèces soufrées . . . 195**
8.5.1 le dioxyde de soufre $SO_2$ . . . 196
8.5.2 Le monoxyde de soufre SO . . . 218
8.5.3 L'acide sulfurique $H_2SO_4$ . . . 221
8.5.4 Le sulfure de carbonyle OCS . . . 222

8.5.5 Conclusions sur la représentation des espèces soufrées de notre modèle . . . . . 225

## 8.1 Le monoxyde de carbone CO. L'exemple des espèces à longue durée de vie.

Le monoxyde de carbone CO est la deuxième espèce carbonée en abondance et est un produit de la photodissociation de $CO_2$. Sur Vénus, son temps de vie est estimé entre $12 - 120$ j vénusiens (Marcq and Lebonnois, 2013) selon si l'on se situe, respectivement, dans l'atmosphère photochimique ou profonde. Rappelons qu'un jour vénusien est égal à 117 jours terrestres. Le monoxyde de carbone CO fait donc partie des espèces à longue durée de vie, ou stables. Cela signifie que les changements de son rapport de mélange sont principalement dus à la dynamique et cette caractéristique en fait un bon traceur d'évolution de la dynamique atmosphérique.

### 8.1.1 Rappels de la chimie du CO

La production de CO au-dessus des nuages de Vénus est due à la photodissociation de $CO_2$ aux longueurs d'onde inférieures à 200 nm :

$$CO_2 + h\nu \longrightarrow CO + O$$

Les premiers modèles de la photochimie de Vénus ont montré que les deux réactions qui consomment CO, $CO + OH \longrightarrow CO_2 + H$ et $CO + O + M \longrightarrow CO_2 + M$, sont trop lentes (section 3.1) pour expliquer à elles seules la stabilité du $CO_2$ et la forte valeur du rapport $[CO]/[O_2]$. Dans le but de résoudre ce problème, les modèles chimiques 1D de Krasnopolsky and Parshev (1981) et Yung and DeMore (1982) introduisirent ClCO et le radical péroxydochloroformyle $ClCO_3$ afin de recycler plus efficacement $CO_2$ en consommant CO et O selon les bilans suivants :

$$\begin{aligned} Cl + CO + M &\longrightarrow ClCO + M \\ ClCO + O_2 + M &\longrightarrow ClCO_3 + M \\ ClCO_3 + O &\longrightarrow Cl + CO_2 + O_2 \\ \hline BILAN\ : \qquad CO + O &\longrightarrow CO_2 \end{aligned} \tag{8.1}$$

$$\begin{aligned} Cl + CO + M &\longrightarrow ClCO + M \\ ClCO + O_2 + M &\longrightarrow ClCO_3 + M \\ ClCO_3 + Cl &\longrightarrow Cl + CO_2 + ClO \\ ClO + O &\longrightarrow Cl + O_2 \\ \hline BILAN\ : \qquad CO + O &\longrightarrow CO_2 \end{aligned} \tag{8.2}$$

La réaction de formation de ClCO, $Cl + CO + M \longrightarrow ClCO + M$, et sa décomposition thermique, $ClCO + M \longrightarrow Cl + CO + M$, sont des réactions rapides. ClCO est donc à l'équilibre dans toute l'atmosphère photochimique. C'est la réaction $ClCO_3 + O \longrightarrow Cl + CO_2 + O_2$ qui est l'étape limitante

dans le cycle (8.1) et la réaction $ClCO_3 + Cl \longrightarrow Cl + CO_2 + ClO$ dans le cycle (8.2). On peut alors négliger la réaction $Cl + CO + M \longrightarrow ClCO + M$ qui consomme CO en formant ClCO dans le budget total de CO. La réaction de formation de $ClCO_3$ consomme ClCO et est définie selon la réaction d'équilibre :

$$ClCO + O_2 + M \rightleftharpoons ClCO_3 + M$$

Au terme de cette chaîne de réactions, $ClCO_3$ a consommé CO lors de sa formation. C'est $ClCO_3$ qu'il est important d'inclure dans le budget de CO à travers les cycles (8.1) et (8.2).

**Production de CO :**

La figure 8.1 représente les profils verticaux des moyennes globales des termes de production et de perte de CO. La production de CO se divise en deux domaines d'altitude. De 40 à 60 km c'est la photodissociation de OCS qui domine :

$$OCS + h\nu \xrightarrow{J_{17}} CO + S$$

La valeur de la fréquence de photodissociation $J_{17}$ augmente avec l'altitude (voir figure 4.1) et devient constante au-dessus de 60 km. La production de CO via $OCS + h\nu \longrightarrow CO + S$ diminue à partir 50 km où la concentration de OCS diminue fortement. OCS n'est présent qu'à hauteur de 3 ppmv dans l'atmosphère profonde et ne peut donc pas produire plus de 3 ppmv de CO via sa photodissociation. Il est utile de se rappeler que les taux de production en molec $cm^{-3}\,s^{-1}$ sont à mettre en parallèle avec l'augmentation du nombre de molécules par volume d'air suivant l'augmentation de la pression atmosphérique. Un même taux de production à deux altitudes différentes ne se traduit pas par la même variation sur le rapport de mélange volumique. Au-dessus de 60 km c'est la photodissociation de $CO_2$ qui domine dans la production de CO :

$$CO_2 + h\nu \xrightarrow{J_3} CO + O$$

La fréquence de photodissociation $J_3$ croît exponentiellement avec l'altitude dans l'atmosphère photochimique car il y a moins d'absorption dans l'UV due à la colonne d'air de $CO_2$ qui devient de moins en moins épaisse (voir figure 4.1). Cette croissance exponentielle avec l'altitude de la fréquence de photodissociation $J_3$ est compensée par la décroissance exponentielle de la concentration de $CO_2$ avec l'altitude. C'est pour cela que le profil du taux de réaction de $CO_2 + h\nu \longrightarrow CO + O$ est pratiquement constant entre $\sim 65$ km et le sommet du modèle dans la figure 8.1.

**Consommation de CO, le rôle de $ClCO_3$ :**

Le taux de consommation de CO à partir de $\sim 52$ km et jusqu'en haut du modèle est dominé par les réactions impliquant $ClCO_3$. Celles-ci permettent d'augmenter jusqu'à plus d'un ordre de grandeur, vers 62 km, la consommation de CO par rapport aux seules réactions $CO + OH \longrightarrow CO_2 + H$ et $CO + O + M \longrightarrow CO_2 + M$. Les cycles chimiques basés sur les espèces ClCOx, (8.1) et (8.2), ont

donc une importance fondamentale pour la concentration de CO, et le recyclage de $CO_2$, dans notre modèle chimique. C'est en particulier le cas du cycle (8.2) basé sur :

$$ClCO_3 + Cl \longrightarrow Cl + CO_2 + ClO$$

Cette réaction est plus productive que la réaction de $ClCO_3$ avec O. Les cycles chimiques qui utilisent la réaction $ClCO_3 + SO \longrightarrow Cl + SO_2 + CO_2$ seront détaillés dans le paragraphe suivant car leur efficacité dépend de l'initialisation en $SO_2$ dans l'atmosphère profonde. La concentration de CO est donc tributaire de l'espèce $ClCO_3$ dont les principales réactions ont des vitesses de réactions dont la dépendance en température n'a pas encore été déterminée en laboratoire. Ces constantes de réactions ont été étudiées par Yung and DeMore (1982) qui utilisent la comparaison avec des réactions chimiques à la complexité similaire pour les constantes de réaction de $ClCO_3 + O \longrightarrow Cl + O_2 + CO_2$ et $ClCO_3 + Cl \longrightarrow ClO + Cl + CO_2$. La cinétique de ces réactions est donc incertaine. De plus ClCO et $ClCO_3$ n'ont pas encore été observés dans l'atmosphère de Vénus. Ces cycles chimiques ne sont donc pas encore éprouvés par des mesures directes dans l'atmosphère de Vénus. Si nos calculs théoriques semblent confirmer l'importance du chlore dans le maintien de 95% de $CO_2$ sur Vénus, il convient néanmoins de rester prudent dans l'analyse quantitative du rôle de $ClCO_3$ du fait de données de cinétique chimique encore très incertaines.

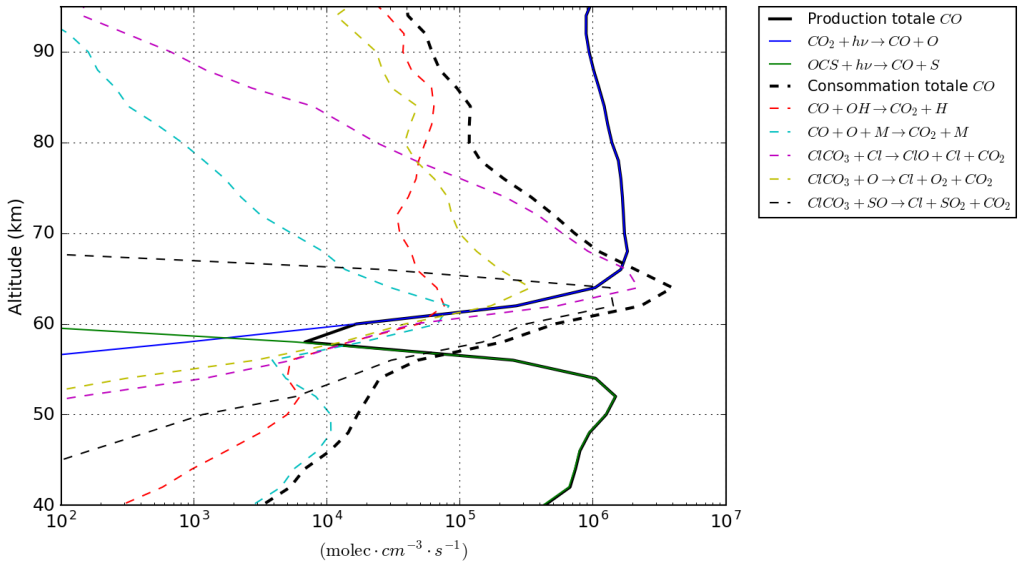



FIGURE 8.1 – Profils verticaux des termes de production et de perte de CO avec une atmosphère profonde initialisée à 10 ppmv en $SO_2$ et 0 ppmv en CO. Seules les réactions prépondérantes sont affichées.

**Consommation de CO, couplage des chimies du chlore et du soufre :**

Mills et al. (2007) ont proposé deux cycles supplémentaires faisant intervenir des espèces soufrées. Le cycle (8.3) fait intervenir l'oxydation de $SO_2$ sous forme de $H_2SO_4$ et ClO réagit avec SO. La réaction limitante est $ClCO_3 + Cl \longrightarrow Cl + CO_2 + ClO$ :

$$\begin{aligned}
\mathrm{Cl} + \mathrm{CO} + \mathrm{M} &\longrightarrow \mathrm{ClCO} + \mathrm{M} \\
\mathrm{ClCO} + \mathrm{O_2} + \mathrm{M} &\longrightarrow \mathrm{ClCO_3} + \mathrm{M} \\
\mathrm{ClCO_3} + \mathrm{Cl} &\longrightarrow \mathrm{Cl} + \mathrm{CO_2} + \mathrm{ClO} \\
\mathrm{SO_2} + h\nu &\longrightarrow \mathrm{SO} + \mathrm{O} \\
\mathrm{SO_2} + \mathrm{O} + \mathrm{M} &\longrightarrow \mathrm{SO_3} + \mathrm{M} \\
\mathrm{SO_3} + \mathrm{H_2O} + \mathrm{M} &\longrightarrow \mathrm{H_2SO_4} + \mathrm{M} \\
\mathrm{SO} + \mathrm{ClO} &\longrightarrow \mathrm{SO_2} + \mathrm{Cl} \\
\hline
\textit{BILAN} \ : \quad \mathrm{CO} + \mathrm{O_2} + \mathrm{SO_2} + \mathrm{H_2O} + h\nu &\longrightarrow \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2SO_4}
\end{aligned} \tag{8.3}$$

Le second cycle (8.4) fait réagir $\mathrm{ClCO_3}$ directement avec SO :

$$\begin{aligned}
\mathrm{Cl} + \mathrm{CO} + \mathrm{M} &\longrightarrow \mathrm{ClCO} + \mathrm{M} \\
\mathrm{ClCO} + \mathrm{O_2} + \mathrm{M} &\longrightarrow \mathrm{ClCO_3} + \mathrm{M} \\
\mathrm{ClCO_3} + \mathrm{SO} &\longrightarrow \mathrm{Cl} + \mathrm{CO_2} + \mathrm{O_2} \\
\mathrm{SO_2} + h\nu &\longrightarrow \mathrm{SO} + \mathrm{O} \\
\mathrm{SO_2} + \mathrm{O} + \mathrm{M} &\longrightarrow \mathrm{SO_3} + \mathrm{M} \\
\mathrm{SO_3} + \mathrm{H_2O} + \mathrm{M} &\longrightarrow \mathrm{H_2SO_4} + \mathrm{M} \\
\hline
\textit{BILAN} \ : \quad \mathrm{CO} + \mathrm{O_2} + \mathrm{SO_2} + \mathrm{H_2O} + h\nu &\longrightarrow \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2SO_4}
\end{aligned} \tag{8.4}$$

Les cycles (8.3) et (8.4) couplent la chimie du chlore avec celle du soufre pour consommer CO et reformer $\mathrm{CO_2}$. L'initialisation de $\mathrm{SO_2}$, qui est l'espèce réservoir majoritaire en soufre dans l'atmosphère profonde, est donc susceptible d'avoir un impact sur la concentration de CO. La figure 8.2 représente les profils verticaux des termes de production et de perte de CO d'une simulation où $\mathrm{SO_2}$ a été initialisé à 15 ppmv dans l'atmosphère profonde. Cela se traduit par une quantité de $\mathrm{SO_2}$ d'environ 3 ppmv au-dessus des nuages contre moins de 1 ppbv si l'on initialise $\mathrm{SO_2}$ à 10 ppmv dans l'atmosphère profonde[a]. Comme le montre la figure 8.2, une quantité supérieure en $\mathrm{SO_2}$ accélère la transformation de CO en $\mathrm{CO_2}$ grâce aux cycles (8.3) et (8.4). On constate que la production de CO par photodissociation de $\mathrm{CO_2}$ diminue par rapport à la simulation initialisée avec 10 ppmv de $\mathrm{SO_2}$. La plus grande concentration de $\mathrm{SO_2}$ au-dessus des nuages absorbe en effet une quantité du rayonnement UV autour de 200 nm qui n'est plus disponible pour photodissocier $\mathrm{CO_2}$. La figure 8.2 représente un cas extrême, car $\mathrm{SO_2}$ atteint 3 ppmv au-dessus des nuages dans ce cas, mais nous renseigne sur le comportement du modèle vis-à-vis du couplage entre $\mathrm{SO_2}$ et la chimie de CO.

a. Voir la section 8.5 pour un rappel et l'étude des résultats du modèle sur la chimie du soufre.

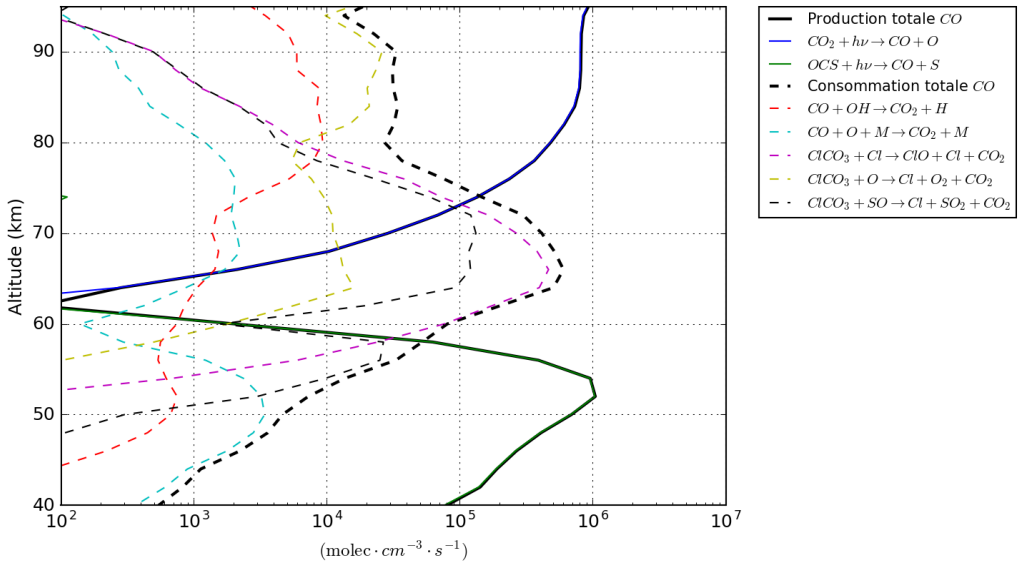



FIGURE 8.2 – Profils verticaux des termes de production et de perte de CO avec une atmosphère profonde initialisée à 15 ppmv en $SO_2$ et 0 ppmv en CO. Seules les réactions prépondérantes sont affichées.

### 8.1.2 Durée de vie photochimique de CO

Le temps de vie photochimique de CO dépend des termes de perte dominants dans le budget total de CO. Ces réactions, que nous avons vues à la section 8.1.1, sont les suivantes :

R28 : $\mathrm{CO + OH \xrightarrow{k_{28}} CO_2 + H}$
R29 : $\mathrm{CO + O + M \xrightarrow{k_{29}} CO_2 + M}$
R44 : $\mathrm{ClCO_3 + Cl \xrightarrow{k_{44}} Cl + CO_2 + ClO}$
R45 : $\mathrm{ClCO_3 + O \xrightarrow{k_{45}} Cl + O_2 + CO_2}$
R84 : $\mathrm{ClCO_3 + SO \xrightarrow{k_{84}} Cl + SO_2 + CO_2}$

La figure 8.3 représente les temps de vie associés à chacune de ces réactions. Le temps de vie photochimique de CO, $\tau_{\mathrm{CO}}$, est la somme des contributions de toutes ces réactions et s'exprime selon la formule suivante :

$$\tau_{\mathrm{CO}} = 1./\left(k_{28}\cdot[\mathrm{OH}] + k_{29}\cdot[\mathrm{O}] + k_{44}\cdot\frac{[\mathrm{ClCO_3}]}{[\mathrm{CO}]}\cdot[\mathrm{Cl}] + k_{45}\cdot\frac{[\mathrm{ClCO_3}]}{[\mathrm{CO}]}\cdot[\mathrm{O}] + k_{84}\cdot\frac{[\mathrm{ClCO_3}]}{[\mathrm{CO}]}\cdot[\mathrm{SO}]\right) \tag{8.5}$$

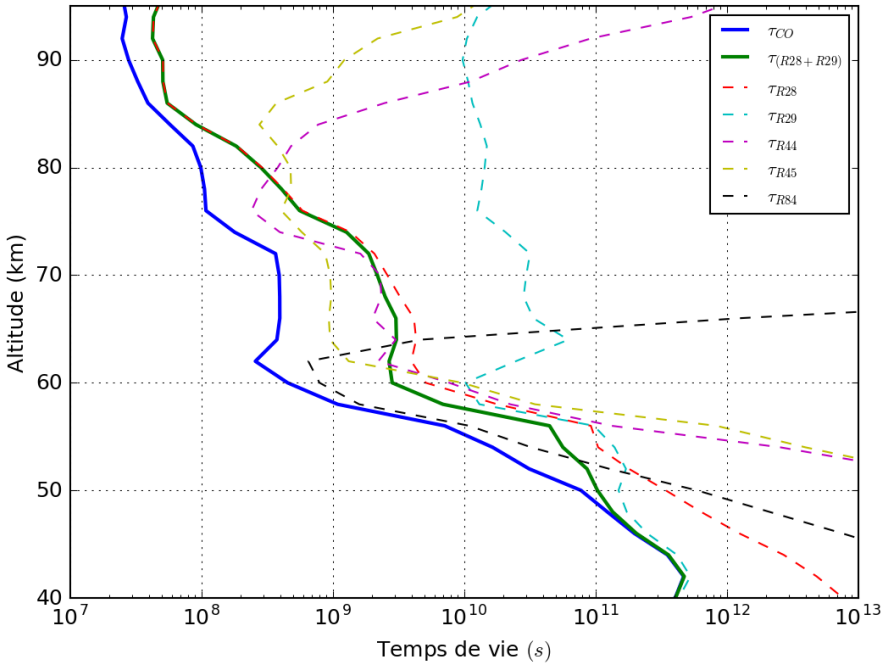



FIGURE 8.3 – Durée de vie photochimique de CO calculée par notre modèle après 100 jours vénusiens simulés. Seules les réactions principales dans la perte de CO sont affichées.

À la base des nuages, vers 48 km, la durée de vie photochimique de CO dépasse les 3000 ans. Au sommet des nuages, vers 70 km, $\tau_{CO}$ est d'environ 40 jours vénusiens et proche du sommet du modèle, à 95 km, CO a une durée de vie photochimique d'environ 230 jours terrestres, ce qui équivaut à deux jours vénusiens. Les temps de vie photochimiques de CO démontrent la grande stabilité photochimique de cette espèce dans notre modèle. Cela confirme que CO s'avère un traceur utile pour étudier la dynamique et exclut une variation diurne de CO d'origine photochimique. Les variations jour/nuit de CO ne peuvent donc être produites que par la circulation atmosphérique.

### 8.1.3 Résultats

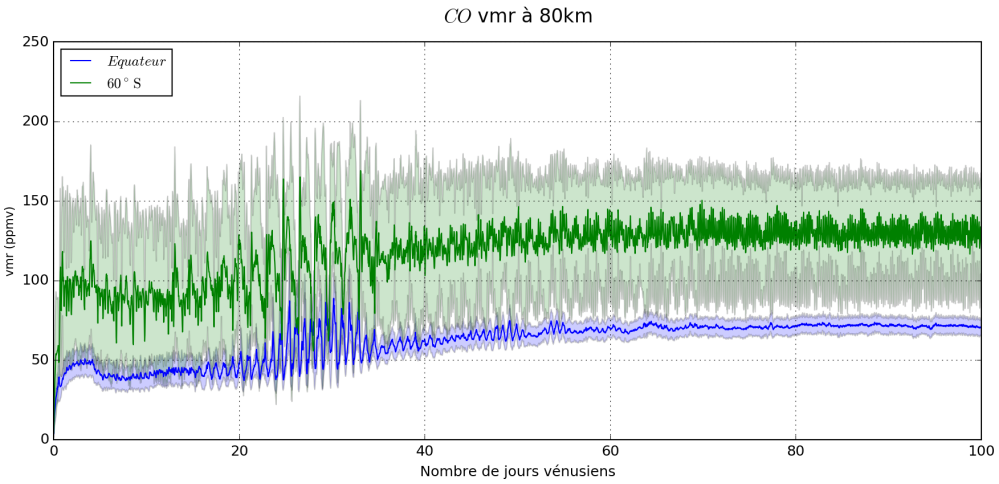
#### 8.1.3.1 Sensibilité de l'initialisation de CO dans l'atmosphère profonde ($0 - 40$ km) :

Les figures 8.1 et 8.2 montrent que la principale source de CO est la photodissociation de $CO_2$ dans l'atmosphère photochimique et de OCS dans l'atmosphère profonde. Si CO est initialisé à 0 ppmv dans l'atmosphère profonde et qu'il est majoritairement un produit de la photodissociation, le temps que le transport lié à la dynamique de la cellule de Hadley remplisse les couches de l'atmosphère profonde demande des temps de simulation largement supérieurs à la centaine de jours vénusiens simulés ici. À 80 km, figure 8.4(a), le rapport de mélange de CO augmente rapidement et atteint un état d'équilibre après une quarantaine de jours vénusiens simulés. On remarque au contraire qu'à 40 km, figure 8.4(b), le rapport de mélange continue d'augmenter légèrement aux hautes latitudes même après 100 jours vénusiens simulés. L'augmentation aux hautes latitudes à 40 km du rapport de mélange est influencé par la branche descendante de la cellule de Hadley qui amène des masses d'air des altitudes supérieures

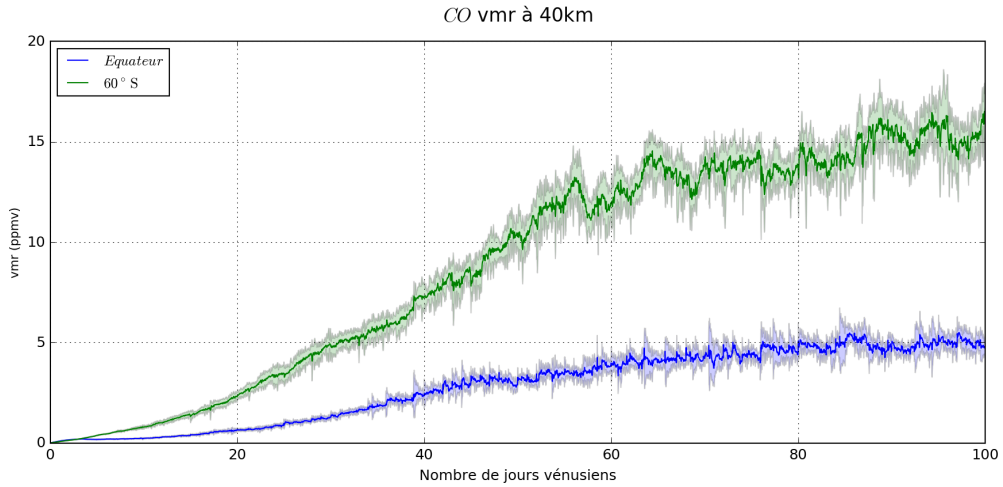
riches en CO. Malgré l'augmentation aux hautes latitudes, l'équilibre semble atteint à l'équateur. Les résultats dans l'atmosphère profonde de CO sont donc grandement influencés par la quantité initiale de CO présent. Cependant, initialiser l'atmosphère profonde avec une certaine quantité de CO revient à fournir un réservoir en CO à la branche ascendante de la cellule de Hadley à l'équateur. J'ai donc lancé deux simulations avec des initialisations différentes en CO dans l'atmosphère profonde :

— CO = 0 ppmv dans l'atmosphère profonde. Ce cas illustre l'hypothèse d'un CO uniquement produit par la photodissociation de $CO_2$ dans le modèle. Le désavantage est que l'accumulation dans les couches à plus basse altitude est très lente et l'équilibre n'est pas atteint au bout de 100 jours vénusiens simulés .

— CO = 25 ppmv dans l'atmosphère profonde. Ce cas fixe le rapport de mélange de CO aux valeurs moyennes observées (Marcq et al., 2008; Tsang et al., 2008, 2009). Cette hypothèse tente de palier le temps très long pour enrichir les couches de l'atmosphère profonde par la dynamique en fixant dès le début de la simulation ces altitudes aux quantités de CO observées.




(a)



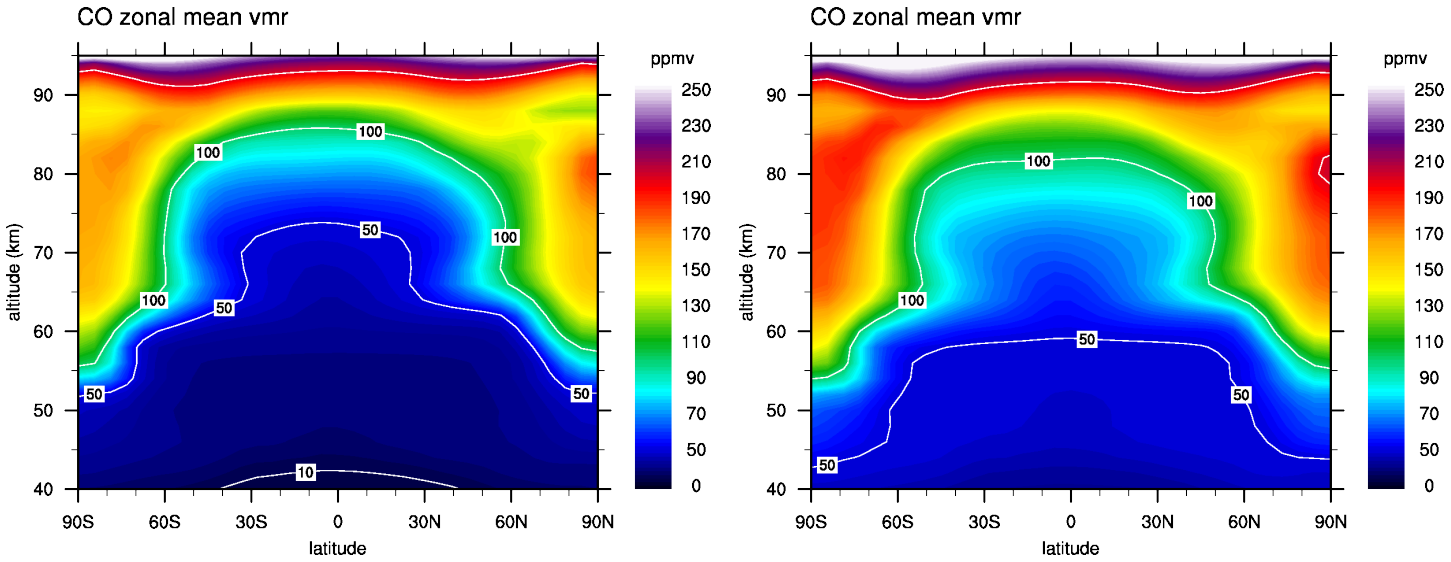

(b)

FIGURE 8.4 – Variations temporelles de CO simulé par notre modèle à 60°S et à l'équateur pour une simulation où CO et $SO_2$ sont initialisés à 0 ppmv et 10 ppmv dans l'atmosphère profonde. Les enveloppes colorées représentent la déviation standard en longitude des valeurs du rapport de mélange de CO. (a) à 80 km. (b) à 40 km.

#### 8.1.3.2 Cartographie de CO

L'un des principaux intérêts d'un GCM est de pouvoir cartographier en trois dimensions et dans le temps les espèces chimiques modélisées. La figure 8.5 représente les moyennes zonales du rapport de mélange de CO selon deux initialisations différentes du rapport de mélange de CO dans l'atmosphère profonde. CO est maximum au sommet du modèle où la photodissociation de $CO_2$ est la plus rapide. Les deux simulations montrent que la distribution en latitude de CO est largement dominée par la dynamique de la cellule de Hadley. On distingue un enrichissement en CO aux hautes latitudes qui est causé par les branches descendantes de la cellule de Hadley. La différence d'initialisation en CO dans l'atmosphère profonde se propage en 100 jours dans toute l'atmosphère. La figure 8.5(b), qui correspond à un rapport de mélange de CO à 25 ppmv dans l'atmosphère profonde, est plus riche de 10 à $\sim$ 20 ppmv en CO que celle où CO est initialisée à 0 ppmv, figure 8.5(a). La descente de CO aux

hautes latitudes est ralentie à 60 km où le transport vertical est plus faible. On constate également que nos résultats sont sensibles à l'initialisation en CO. Cela s'explique par le mouvement d'ascendance dans cette région qui tend à transporter le CO de l'atmosphère profonde vers des altitudes plus élevées. Ainsi, la simulation initialisée avec 25 ppmv de CO dans l'atmosphère profonde montre aux basse latitudes un rapport de mélange supérieur d'environ 20 ppmv jusqu'à 80 km.




(a) CO initialisé à 0 ppmv dans l'atmosphère profonde.

(b) CO initialisé à 25 ppmv dans l'atmosphère profonde.

FIGURE 8.5 – Moyenne zonale de CO après 100 jours vénusiens simulés selon différentes initialisations du rapport de mélange de CO dans l'atmosphère profonde.

La figure 8.6 représente les cartes du rapport de mélange de CO à plusieurs altitudes. Cette figure nous apprend que CO ne présente pas de variation diurne pour des altitudes allant de la surface jusqu'à 80 km. Dans ce domaine d'altitude, la distribution en latitude de CO est dominée par la circulation de Hadley et les hautes latitudes sont plus riches en CO que la bande équatoriale. Entre 80 et 90 km on passe progressivement d'une circulation de Hadley à la circulation subsolaire-antisolaire. Elle consiste en une ascendance au point subsolaire, des vents qui se dirigent vers le point antisolaire et une branche descendante au point antisolaire, figure 8.6(f) et figure 8.6(g). Au-dessus de 90 km, le transport subsolaire-antisolaire, donne à CO son comportement diurne. CO s'accumule entre 3h et 6h, juste à l'Est du terminateur du matin, à cause de l'interaction entre la composante subsolaire-antisolaire et la composante zonale du vent, qui souffle vers l'Ouest, et provoque ce décalage de minuit vers le matin. Ce maximum de CO le matin est donc dû une descente de masses d'air plus riche en CO venues des altitudes supérieures et le minimum durant l'après-midi est causé par l'ascendance de masses d'air plus pauvres en CO venues des altitudes inférieures.

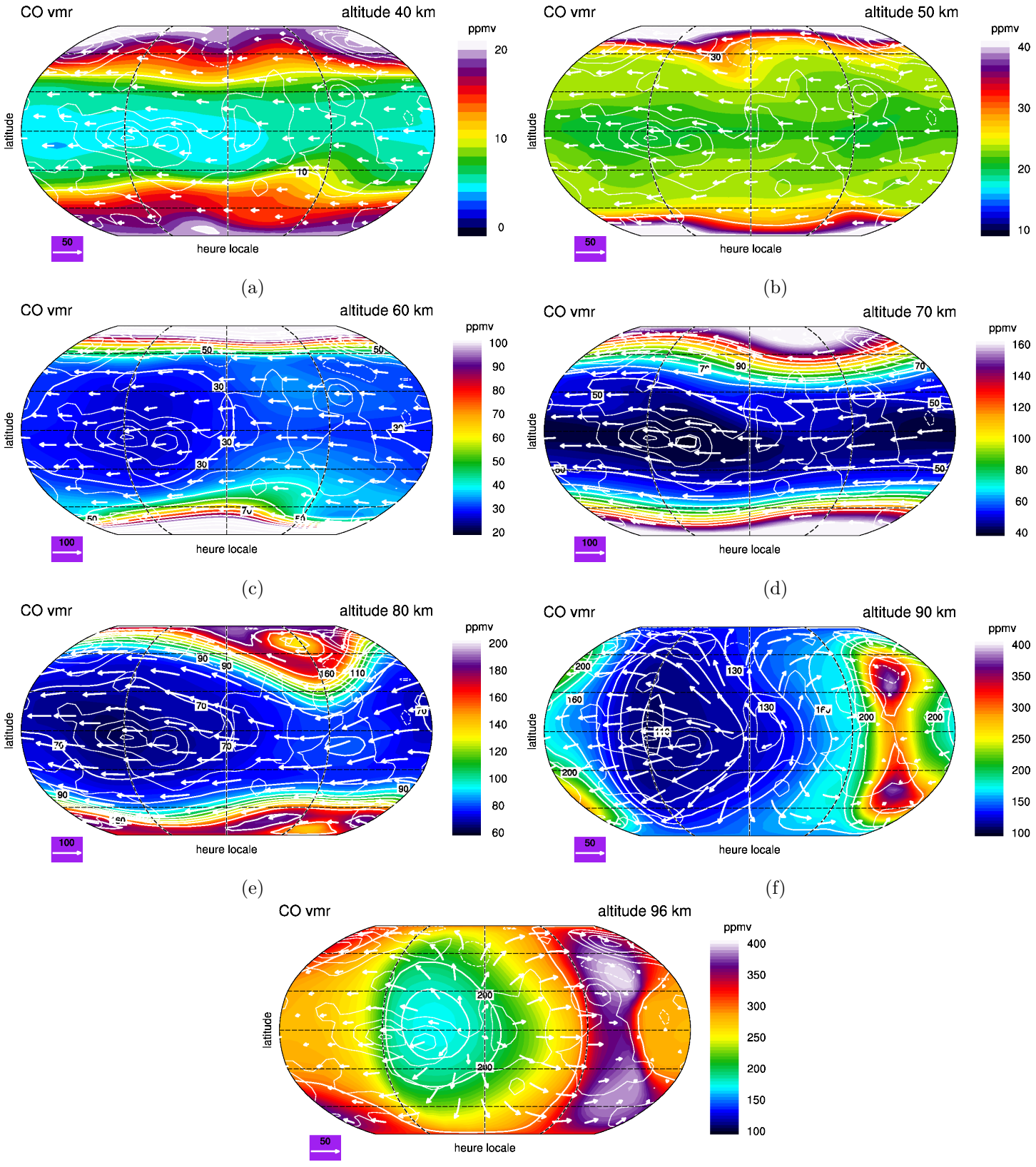


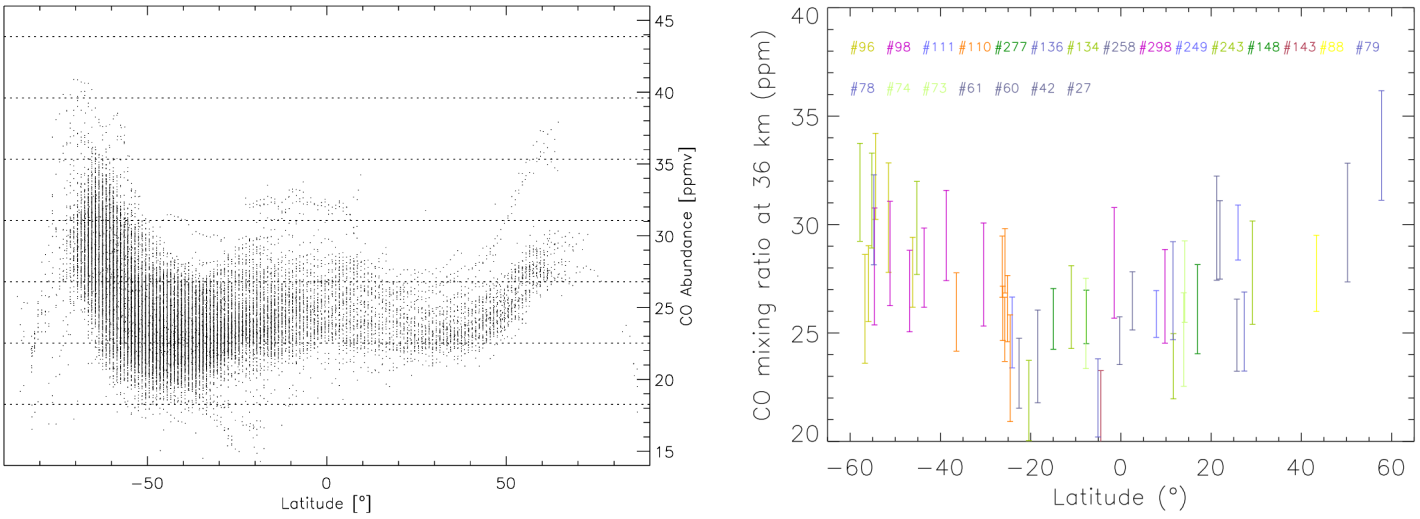

FIGURE 8.6 – Cartes de CO et des champs de vents de 0 à 96 km après 100j vénusiens simulés. La simulation est initialisée à 0 ppmv en CO dans l'atmosphère profonde. Toutes les cartes sont centrées sur le midi local.

### 8.1.4 Comparaison avec les observations

Cette section s'appliquera à comparer les résultats de notre modèle aux observations de CO dans le domaine d'altitude du GCM.

#### 8.1.4.1 CO dans l'atmosphère profonde

La figure 8.7 présente les mesures de CO vers 35 km d'altitude issues respectivement de l'instrument VIRTIS-M (Tsang et al., 2009) et VIRTIS-H (Marcq et al., 2008). Elles se caractérisent par une quantité de CO d'environ 25 ppmv relativement homogène aux basses et moyennes latitudes et montre une claire augmentation du rapport de mélange aux hautes latitudes. Nos résultats à la même altitude sont en très bon accord avec ces observations, figure 8.8. Le modèle reproduit une zone mélangée dans la bande 30°N-30°S où le CO s'est maintenu à sa valeur initiale de 25 ppmv après 100 jours vénusiens simulés. Aux hautes latitudes des deux hémisphères, notre simulation produit une augmentation de plus de 5 ppmv de CO qui est conforme à l'augmentation mesurée. En accord avec les simulations idéalisées de Marcq and Lebonnois (2013), cet enrichissement en CO résulte des branches descendantes de la circulation de Hadley au niveau des pôles qui propagent jusqu'à l'atmosphère profonde des masses d'air riches en CO produit photochimiquement au-dessus des nuages. On constate également que cet enrichissement polaire en CO n'est pas distribué de façon uniforme suivant la longitude. Cet effet résulte d'une circulation notablement perturbée proche des pôles qui s'éloigne du caractère zonal simulé aux basses latitudes. La variabilité de CO simulé dans cette région semble cohérente avec les mesures, montrant également une variabilité importante aux hautes latitudes.




(a) (b)

FIGURE 8.7 – Rapport de mélange de CO observé à ∼ 36 km. (a), résultats de Tsang et al. (2009) et (b) résultats de Marcq et al. (2008) qui utilisent tous deux les données de l'instrument VIRTIS à bord de *Venus Express*.

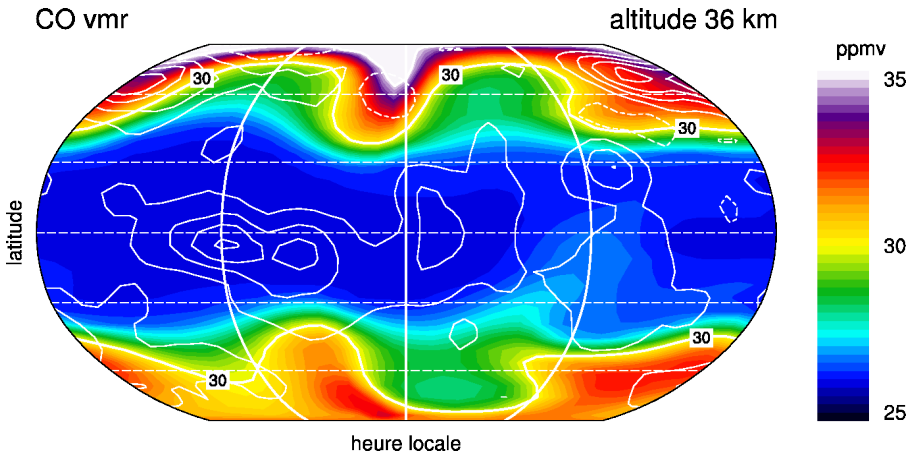



FIGURE 8.8 – Carte à 36 km du rapport de mélange de CO après 100j vénusiens simulés où CO est initialisé à 25 ppmv dans l'atmosphère profonde. La carte est centrée au midi local

La figure 8.9 présente les mesures réalisées depuis la Terre à partir de l'instrument IRIS2 de CO vers 35 km par Cotton et al. (2012). Ces mesures s'effectuent dans le même domaine spectral, à 2,3 µm, que VIRTIS. Cependant, le traitement des données de l'instrument IRIS2 effectué par Cotton et al. (2012) fait conclure aux auteurs que l'augmentation aux hautes latitudes du rapport de mélange de CO observé correspond à 45 km et non 35 km comme l'interprètent Marcq et al. (2008) et Tsang et al. (2008, 2009).

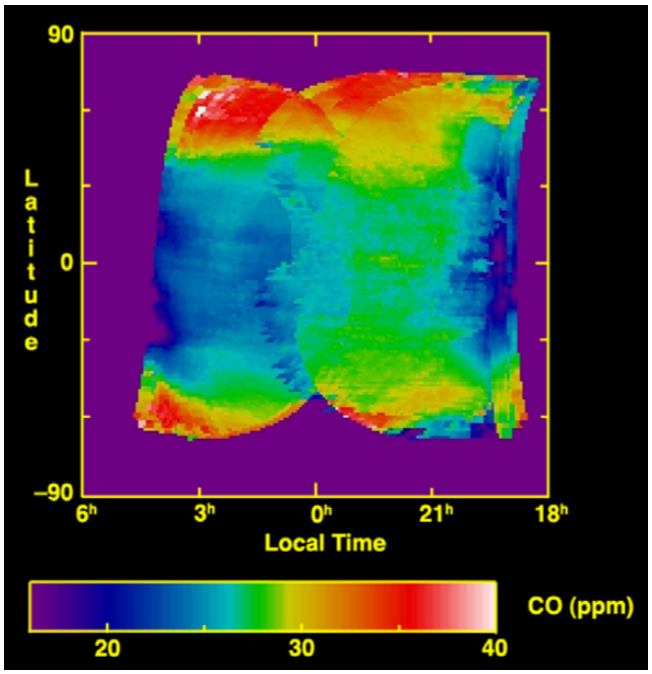



FIGURE 8.9 – Carte en projection cylindrique, centrée sur minuit, du rapport de mélange de CO à ∼ 35 km mesuré par Cotton et al. (2012) dans la bande proche-IR à 2,3 µm avec l'instrument IRIS2 à l'*Anglo-Australian Telescope*.

Notre modèle reproduit à 44 km, figure 8.10, des rapports de mélange de CO aux hautes latitudes

cohérents avec les mesures de IRIS2 par Cotton et al. (2012). Notre représentation de CO est en très bon accord avec les mesures à 35 km et nous calculons un enrichissement plus fort à 45 km, en accord avec Cotton et al. (2012). En revanche, notre modèle reproduit également un enrichissement en CO des hautes latitudes à 35 km.

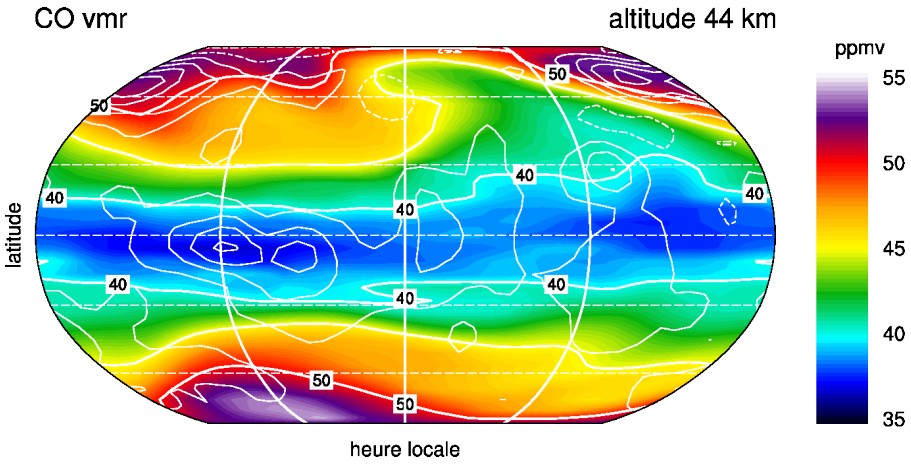


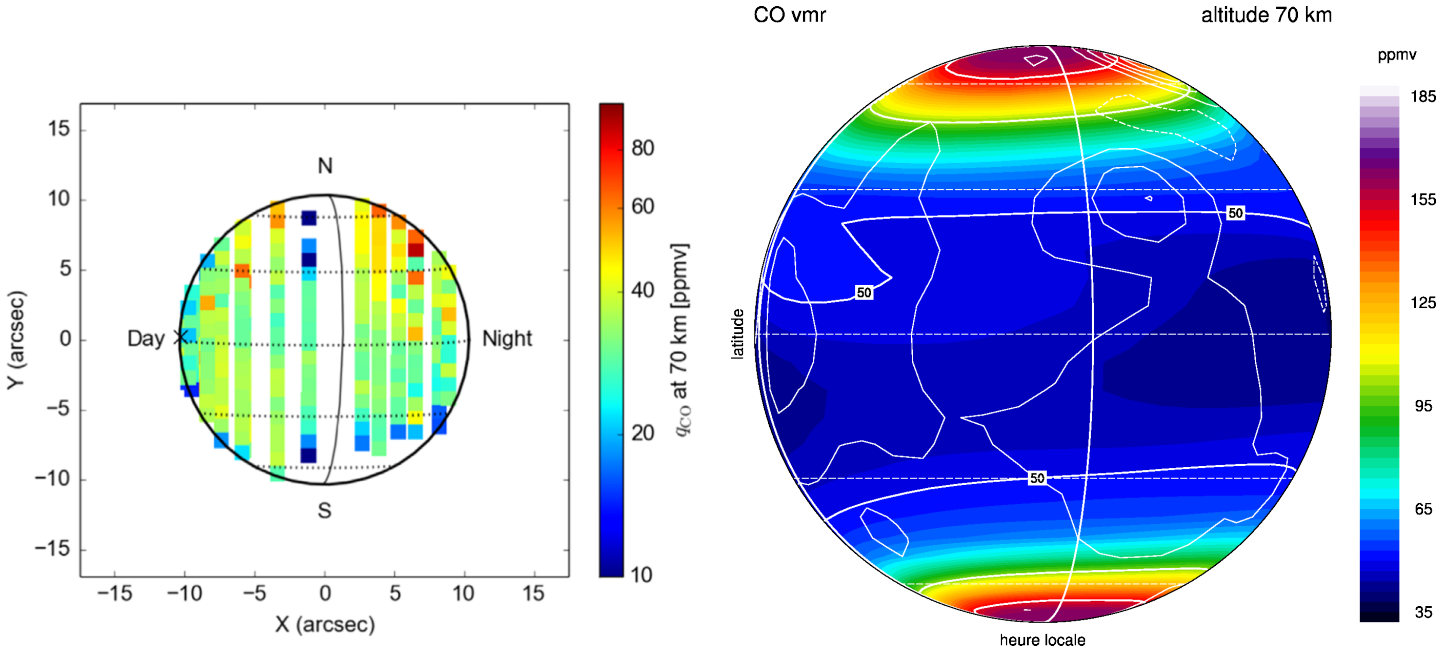

FIGURE 8.10 – Carte à 44 km du rapport de mélange de CO après de 100j vénusiens simulés où CO est initialisé à 25 ppmv dans l'atmosphère profonde. La carte est centrée au midi local

#### 8.1.4.2 CO au sommet des nuages.

Marcq et al. (2015) ont effectué des mesures depuis la Terre de CO au sommet des nuages, vers 70 km d'altitude, en utilisant le spectromètre à haute résolution CSHELL à l'IRTF. Ces mesures sont comparées aux résultats de notre modèle à la même altitude, figure 8.11. Notre modèle retrouve des valeurs d'environ 45 ppmv entre 30°S et 30°N. Les mesures de Marcq et al. (2015), figure 8.11(a), varient de $35 \pm 10$ ppmv sur cette même gamme de latitude. Il n'est pas évident de conclure à un enrichissement en CO des hautes latitudes au regard des mesures présentées par Marcq et al. (2015) à la figure 8.11(a). Les hautes latitudes du Sud semblent plus pauvres en CO que l'équateur, au contraire du Nord d'après Marcq et al. (2015). Ces mesures ne semblent pas non plus indiquer une variation diurne du CO à 70 km, ce qui rejoint les résultats de notre modèle. Les mesures du rapport de mélange de CO au sommet des nuages par Krasnopolsky (2010a) depuis la Terre avec le spectromètre haute résolution CSHELL, figure 8.12, présentent un bon accord avec notre modèle, figures 8.11(b) et 8.6(d), pour les basses latitudes entre 30°S et 30°N. Pour les latitudes supérieures à 30°, notre modèle produit des rapports de mélange qui dépassent 60 ppmv alors que c'est la valeur du rapport de mélange que Krasnopolsky (2010a) trouve vers 60° de latitude. Notre modèle est plus riche en CO aux hautes latitudes. Les rapports de mélange de CO au terminateur du matin observés par Krasnopolsky (2010a) sont plus élevés que celui de l'après-midi. La figure 8.6(d) reproduit cette caractéristique. La dynamique à 70 km, figure 8.6(d), est influencée par une onde de marée thermique diurne qui produit une ascendance près du soir, matérialisée par un rapport de mélange en CO plus faible dû aux masses d'air plus pauvres en CO en-dessous, et une branche descendante vers le matin caracté-

risée par un rapport de mélange en CO plus élevé à cause des masses d'air plus riches en CO au-dessus.

La simulation où CO est initialisé à 25 ppmv dans l'atmosphère profonde produit un rapport de mélange de CO compris entre 60 et 80 ppmv à 70 km aux basses latitudes. Notre modèle surestime CO à 70 km quelque soit l'initialisation en CO utilisée. Soit les cycles de destruction de CO ne sont pas assez efficaces, soit la circulation de Hadley modélisée est trop forte, ou une combinaison de ces deux effets. Nous ne pouvons conclure définitivement à ce jour sur les raisons exactes de la surestimation de CO et cela fait partie des investigations futures de notre modèle.




(a) . (b)

FIGURE 8.11 – Cartes en projection orthographique du rapport de mélange de CO à 70 km. La carte (a) provient des observations depuis la Terre avec le spectromètre CSHELL dans la bande 4,53 µm par Marcq et al. (2015). La carte (b) est le rapport de mélange de CO calculé après 100j vénusiens simulés par notre modèle avec CO et $SO_2$ initialisés respectivement à 0 ppmv et 10 ppmv dans l'atmosphère profonde. Le terminateur est symbolisé par une ligne blanche pleine et est positionné afin de correspondre aux observations de la figure (a).

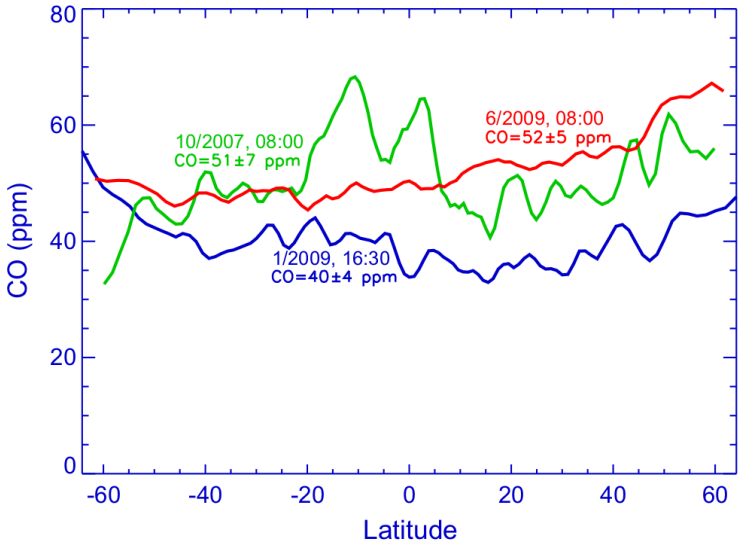
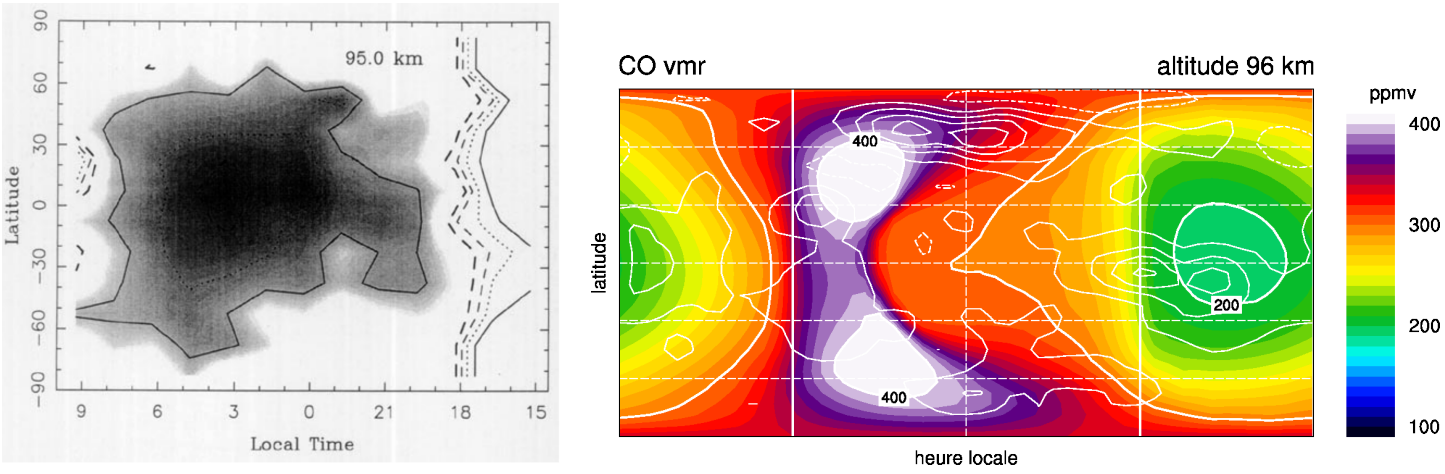



FIGURE 8.12 – Variation en latitude du rapport de mélange de CO à 70 km mesuré par Krasnopolsky (2010a) depuis la Terre avec le spectromètre haute résolution CSHELL à l'IRTF. Les heures locales des observations sont affichées sur chaque profil, deux à 8h et un l'après-midi à 16h30.

#### 8.1.4.3 CO de 80 à 100 km

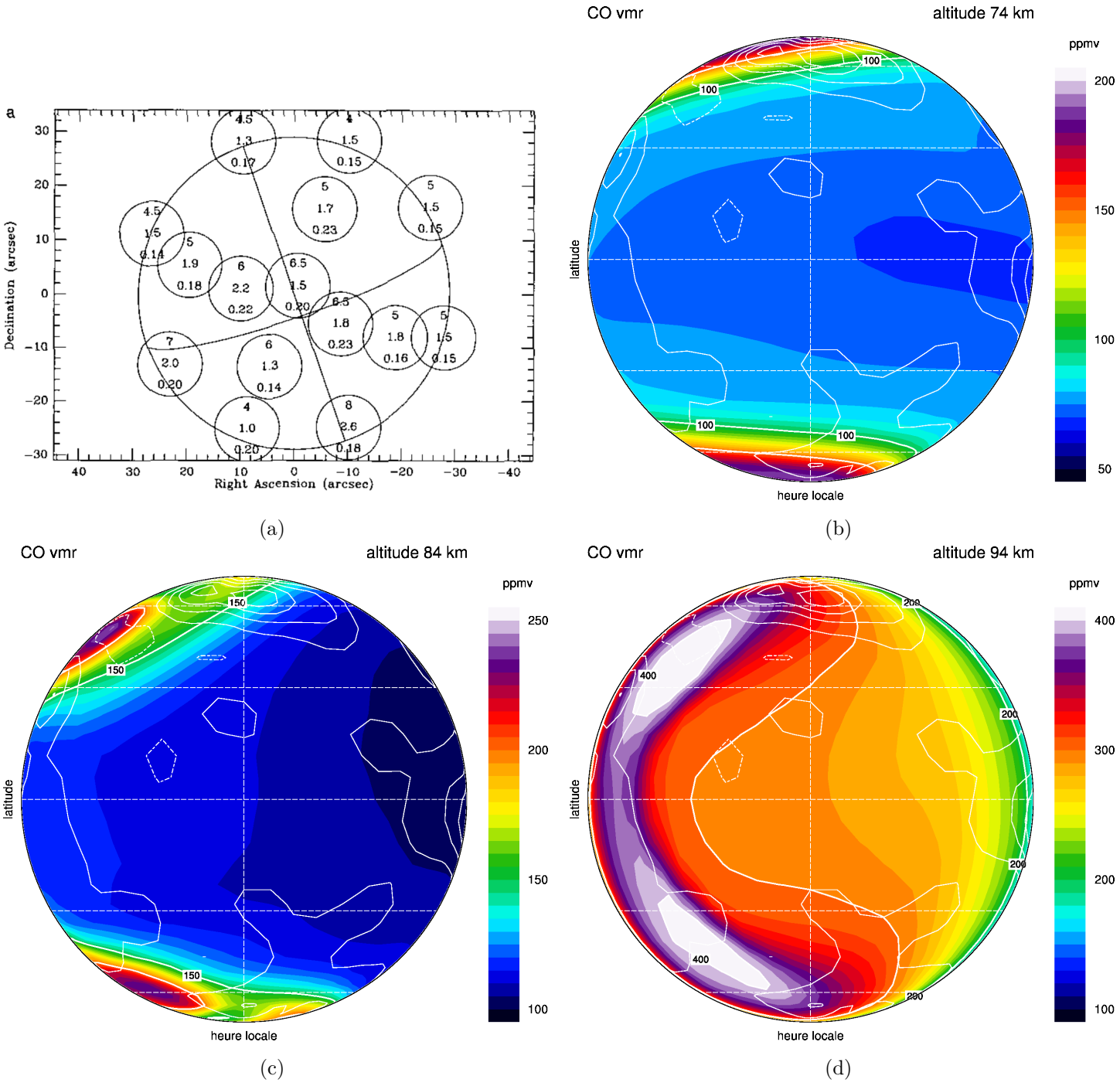
Les mesures depuis la Terre dans le domaine millimétrique à partir de l'interféromètre OVRO de Gurwell et al. (1995), reproduites sur la figure 8.15, sont des moyennes entre ±50° de latitude et montrent que le côté nuit est plus riche en CO que le côté jour. Notre modèle reproduit également ce comportement comme nous l'avons vu à la section 8.1.3, figure 8.6. Gurwell et al. (1995) fournissent également des cartes qui illustrent le maximum de CO observé du côté nuit. La figure 8.13(a) est tirée de Gurwell et al. (1995) et montre que le maximum de CO se situe approximativement à 3 :30 heure locale et à l'équateur pour un rapport de mélange dépassant les 300 ppmv. La comparaison avec notre modèle, figure 8.13(b), montre que le comportement diurne de CO à 95 km est cohérent avec les observations de Gurwell et al. (1995). Notre modèle parvient donc à reproduire l'augmentation du côté nuit du rapport de mélange de CO et son maximum proche du terminateur matinal. C'est l'interaction entre le vent zonal vers l'Ouest et la circulation subsolaire-antisolaire qui provoque le maximum de CO proche du terminateur du matin. L'extension en altitude du GCM par Gilli et al. (2016) jusqu'à $\sim$ 140 km permettra d'étudier sans biais dûs à la limite de notre modèle en altitude.




(a) (b)

FIGURE 8.13 – Cartes en projection cylindrique, centrée sur le minuit local, du rapport de mélange de CO à $\sim 95$ km. (a) est tirée des mesures de Gurwell et al. (1995), la ligne noire pleine représente 100 ppmv. (b), résultats de notre modèle, CO est initialisé à 25 ppmv dans l'atmosphère profonde.

La figure 8.14 compare nos résultats entre 70 et 100 km aux mesures depuis la Terre de Lellouch et al. (1994), effectuées à l'IRAM sur un radio-télélescope qui opère dans le domaine sub-millimétrique. À 75 km, nos rapports de mélange de CO sont systématiquement plus forts que ceux de Lellouch et al. (1994) à toutes les latitudes. Dans la bande équatoriale nous avons un rapport de mélange environ 2 fois supérieur et pour les hautes latitudes, nous pouvons avoir un rapport de mélange entre 4 et 5 fois supérieur. Ces différences sont d'autant plus fortes que Lellouch et al. (1994) ne semblent pas observer d'enrichissement significatif avec la latitude à aucune altitude. À 85 km, la différence entre les observations de Lellouch et al. (1994) et notre modèle, figures 8.14(a) et (c), s'illustre par des valeurs de rapport de mélange observés d'environ 170 ppmv et des valeurs modélisées autour de 120 ppmv. À 95 km, notre modèle ne peut reproduire les maximums à plus 600 ppmv observés. Ce résultat n'est cependant pas surprenant car nous nous situons ici au niveau le plus élevé du modèle et ne pouvons prendre en compte l'importante production de CO qui intervient aux altitudes supérieures jusque dans la thermosphère.




(a) (b) (c) (d)

FIGURE 8.14 – Cartes en projection orthographique du côté nuit, centrées sur minuit, de CO. CO est initialisée à 25 ppmv dans l'atmosphère profonde. (a) représente les valeurs observées par Lellouch et al. (1994). Les cercles représentent l'angle solide observé de Vénus. Les valeurs dans les cercles sont les rapports de mélange de CO en centaine de ppmv allant, de bas en haut, des altitudes 75 km, 85 km et 95 km. (b) modèle à 74 km. (c) modèle à 84 km. (d) modèle à 94 km.

#### 8.1.4.4 Profils verticaux du rapport de mélange de CO. Comparaison générale.

Les observations récentes du profil vertical de CO au-dessus des nuages ont été compilées par Vandaele et al. (2016). Elles sont représentées en figure 8.15.

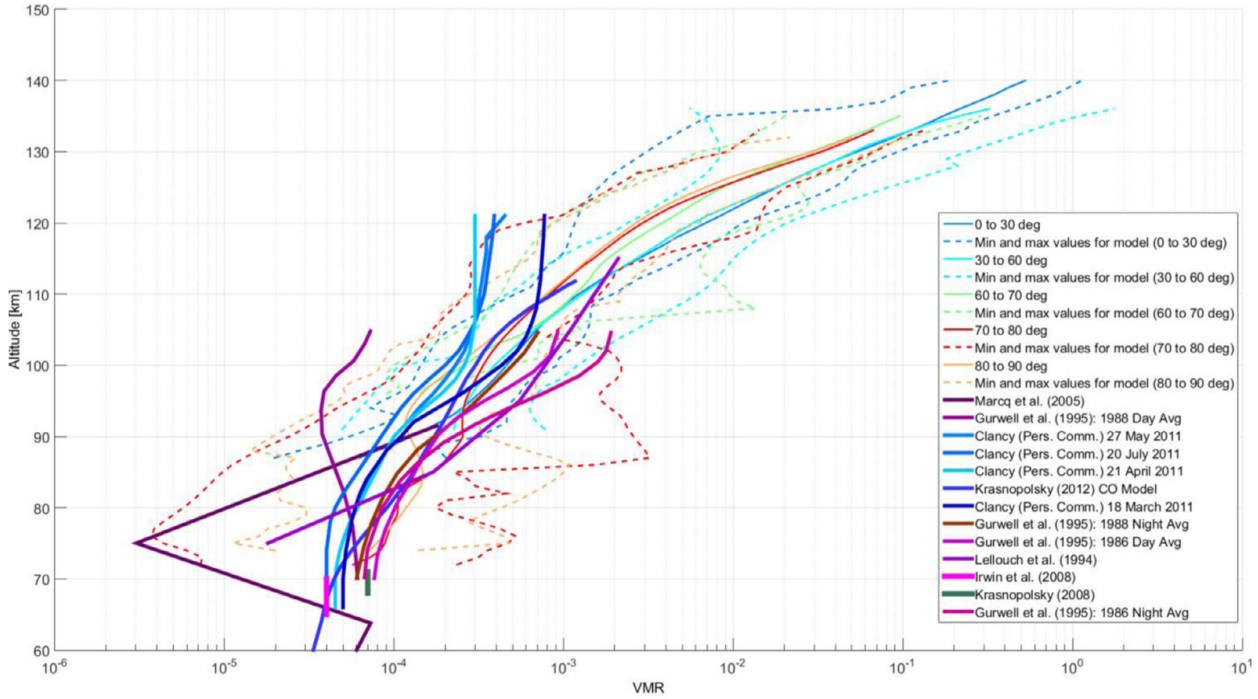



FIGURE 8.15 – Profils verticaux de CO observés au-dessus des nuages et regroupés par Vandaele et al. (2016). Gurwell et al. (1995) mesurent CO grâce à l'interféromètre millimétrique (OVRO). Les données de Krasnopolsky (2008) proviennent du spectromètre à haute résolution CSHELL de la NASA. Les mesures de Lellouch et al. (1994) ont été effectuées à l'IRAM sur un radio-télélescope qui opère dans le domaine sub-millimétrique. Marcq et al. (2005) utilisent le spectro-imageur SpeX de la NASA pour observer CO dans la bande à 2,3 µm. Irwin et al. (2008) utilisent l'instrument VIRTIS à bord de *Venus Express*. Vandaele et al. (2016) utilisent les données de l'instrument SOIR à bord de *Venus Express* et le profil de Krasnopolsky (2012) est issu d'une modélisation chimique 1D.

Dans la figure 8.15, tous les profils verticaux du rapport de mélange de CO représentés possèdent un gradient en altitude cohérent entre eux, à l'exception de Lellouch et al. (1994) qui possède un gradient notablement plus fort. Pour une altitude donnée, cette série de mesures illustre la forte dispersion du rapport de mélange de CO mesuré. Cette variabilité est due aussi bien aux zones géographiques étudiées (latitude et heure locale), qu'à des variations temporelles et des différences dans le rapport de mélange mesuré. Les mesures de CO par l'instrument SOIR se font par occultation solaire et donnent donc des informations sur la concentration de CO au terminateur. Les altitudes couvertes par SOIR sont pour la plupart supérieures à 80 km. Les profils de Gurwell et al. (1995) s'étendent de 70 à 115 km, Lellouch et al. (1994) de 75 à 115 km, Marcq et al. (2005) de 60 à 90 km et les données de rapport de mélange fournis par T. Clancy vont de 70 à 120 km.

Nos résultats sur le profil vertical de CO entre 50 et 95 km sont comparés aux observations à la figure 8.16. Le modèle reproduit des rapports de mélange de CO légèrement trop élevés en-dessous de 80 km et trop faibles au-dessus. L'initialisation à 25 ppmv de CO dans l'atmosphère profonde aggrave l'écart avec les mesures à 68 km et le réduit au-dessus de 80 km. C'est l'inverse qui se produit si on initialise CO à 0 ppmv dans l'atmosphère profonde. il semble alors que le modèle surestime la

production de CO et/ou que le transport vertical de la branche ascendante de la cellule de Hadley soit trop intense ce qui provoquerait les rapports de mélange légèrement trop élevés en-dessous de 80 km.

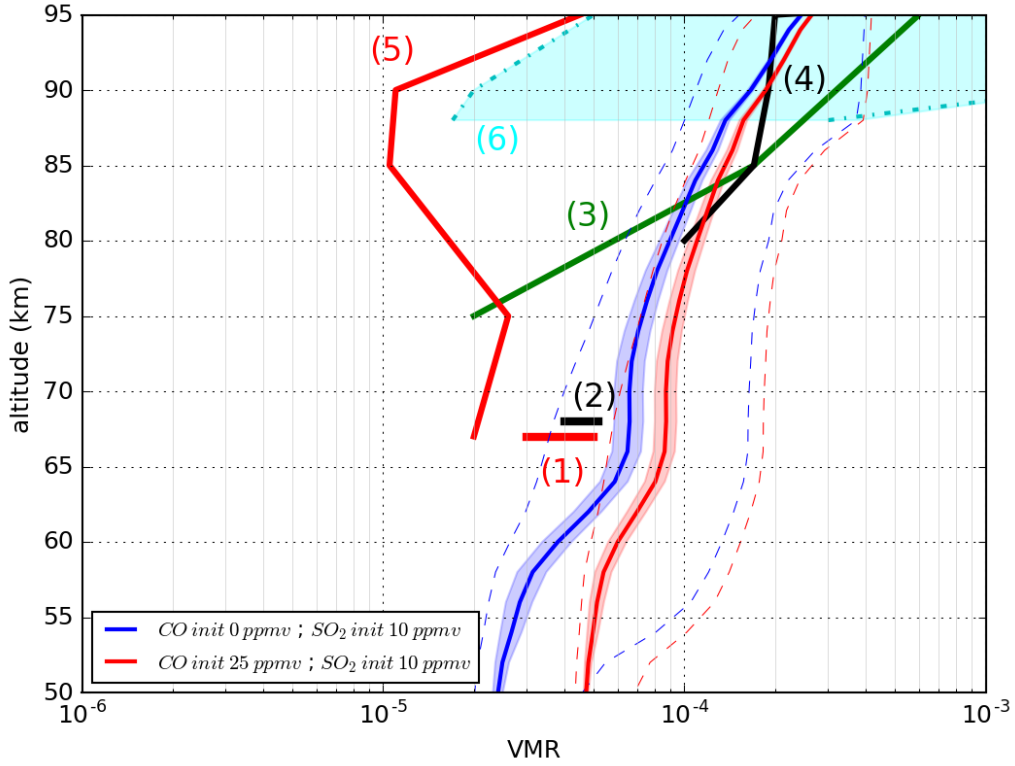



FIGURE 8.16 – Profils du rapport de mélange moyen global de CO. Les enveloppes colorées représentent la déviation standard pondérée en latitude de la moyenne zonale et les tirets fins les minimums/maximums du rapport de mélange de CO. Les observations de CO sont : (1) VEX/VIRTIS Irwin et al. (2008) ; (2) Connes et al. (1968) et Krasnopolsky (2010b) ; (3) Lellouch et al. (1994) ; (4) Clancy et al. (2012) ; (5) VEX/SOIR Vandaele et al. (2008) ; (6) VEX/SOIR Vandaele et al. (2016) min/max.

### 8.1.5 Conclusions sur la représentation du CO par notre modèle

**Conclusions**

— Dans l'atmosphère profonde, la durée de simulation limitée empêche d'atteindre une distribution du rapport de mélange de CO à l'équilibre pour les hautes latitudes. Le modèle reproduit l'enrichissement en CO des hautes latitudes dans l'atmosphère profonde sous l'influence des branches descendantes de la cellule de Hadley.

— En-dessous de 80 km. Le CO n'a pas de variation diurne et est principalement soumis au transport méridional de la cellule de Hadley. Les hautes latitudes sont plus riches que l'équateur. Nos valeurs de rapport de mélange sont cohérentes avec les modélisations et mesures si l'on tient compte de la latitude.

— Au-dessus de 90 km. Le CO adopte un comportement diurne, dicté par le transport subsolaire-antisolaire et la variation de l'efficacité des cycles catalytiques chlorés de recyclage de $CO_2$. Le

modèle reproduit l'augmentation de CO du côté nuit et un pic vers 4 heures du matin, heure locale. Ce pic dans le rapport de mélange de CO observé par Gurwell et al. (1995) est centré à l'équateur alors que le modèle reproduit deux maximums à 30°N et S, sous l'influence de la dynamique subsolaire-antisolaire couplé au vent zonal.

— La chimie du monoxyde de carbone CO telle que nous la modélisons est très sensible au cycles de recyclage de $CO_2$ inclus dans le modèle. Les valeurs du rapport de mélange de CO sont donc sensibles à la quantité de HCl et $SO_2$ et à la cinétique chimique des réactions impliquant ClCO et $ClCO_3$.

**Perspectives** L'extension en altitude du GCM par Gilli et al. (2016), jusqu'à 140 km, permettra d'étudier la chimie de CO en ayant accès à des sources photochimiques de CO plus importantes.

## 8.2 Les espèces oxygénées $O_2$, O et $O_3$.

Les espèces oxygénées O, $O_2$, $O_3$, désignées comme un ensemble par Ox, sont issues de la photodissociation de $CO_2$. La description de la chimie des espèces oxygénées est en lien avec les cycles de recyclage de $CO_2$ et d'oxydation de $SO_2$. Je présenterai ici les cycles et caractéristiques importantes à connaître sur la chimie des espèces Ox afin de pouvoir étudier les résultats de notre modèle et les comparer aux observations disponibles.

### 8.2.1 Rappels de la chimie des espèces oxygénées Ox

**Production de l'oxygène moléculaire $O_2$ :**
L'oxygène moléculaire $O_2$, comme le monoxyde de carbone CO, est un produit indirect de la photodissociation de $CO_2$ :

$$CO_2 + h\nu \longrightarrow CO + O$$

Je vais maintenant détailler les cycles chimiques de production et perte de $O_2$ qui suivent cette photodissociation. Les atomes d'oxygène produits ci-dessus sont ensuite impliqués dans le cycle (8.6), analogue à ce qui a été découvert dans la stratosphère terrestre par Molina and Rowland (1974).

$$\begin{aligned} O + O_2 + M &\longrightarrow O_3 + M \\ Cl + O_3 &\longrightarrow ClO + O_2 \\ ClO + O &\longrightarrow Cl + O_2 \\ \hline BILAN\ : \quad O + O &\longrightarrow O_2 \end{aligned} \tag{8.6}$$

Sur Vénus c'est donc le chlore qui catalyse la formation de $O_2$. Les réactions de ce cycle sont rapides et c'est la réaction avec ClO et l'oxygène atomique O qui le limite. La formation de l'oxygène moléculaire dans l'atmosphère photochimique de Vénus est donc principalement gouvernée par la réaction :

$$ClO + O \xrightarrow{k_{34}} Cl + O_2$$

La figure 8.17 montre qu'elle domine la production de $O_2$. Les réactions $O + O + M \longrightarrow O_2 + M$ et $O + OH \longrightarrow O_2 + H$ sont quasi-négligeables, excepté dans les derniers niveaux du modèle. On a vu dans la section 8.1, concernant CO, que l'espèce ClO est couplée avec les espèces soufrées comme l'a montré le cycle (8.3). Sans rentrer dans les détails de la chimie des espèces chlorées, qui est détaillée à la section 8.3, les espèces ClO et $ClSO_2$ sont en compétition pour l'acquisition de l'atome de chlore Cl nécessaire à leur formation. Plus la concentration en $SO_2$, espèce soufrée la plus abondante, est forte et plus $ClSO_2$ prend le pas sur ClO. Or, il n'y a pas de cycle qui produise $O_2$ via $ClSO_2$. La figure 8.18 montre qu'avec une initialisation dans l'atmosphère profonde de 15 ppmv de $SO_2$ la production de $O_2$ devient moins importante en-dessous de 80 km qu'avec une simulation où $SO_2$ est initialisé à 10 ppmv. Je rappelle que la simulation où $SO_2$ est initialisé à 15 ppmv dans l'atmosphère profonde reproduit un rapport de mélange de $SO_2$ au-dessus des nuages au minimum 300 fois supérieur aux observations. Il s'agit d'un cas extrême mais qui illustre que la production de $O_2$ varie de façon inverse avec $SO_2$ dans l'atmosphère de Vénus.

**Consommation de l'oxygène moléculaire $O_2$ :**

Mills (1999) détaille les cycles de consommation de $O_2$ et son couplage avec les espèces chlorées et soufrées en partant du cycle (8.7) :

$$\begin{aligned} Cl + CO + M &\longrightarrow ClCO + M \\ ClCO + O_2 &\longrightarrow ClCO_3 + M \\ ClCO_3 + Cl &\longrightarrow Cl + CO_2 + ClO \\ \hline BILAN \ : \quad Cl + CO + O_2 &\longrightarrow ClO + CO_2 \end{aligned} \tag{8.7}$$

Ce cycle consomme $O_2$ et produit le radical chloré ClO qui va maintenant réagir rapidement soit avec SO selon :

$$ClO + SO \longrightarrow Cl + SO_2$$

Soit avec O selon :

$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$$

On remarque alors que si ClO réagit avec SO et qu'on ajoute cette réaction au bilan du cycle (8.7), il y a au final une perte de $O_2$ comme le montre le cycle suivant :

$$\begin{aligned} Cl + CO + M &\longrightarrow ClCO + M \\ ClCO + O_2 &\longrightarrow ClCO_3 + M \\ ClCO_3 + Cl &\longrightarrow Cl + CO_2 + ClO \\ ClO + SO &\longrightarrow Cl + SO_2 \\ \hline BILAN \ : \quad CO + SO + O_2 &\longrightarrow CO_2 + SO_2 \end{aligned} \tag{8.8}$$

Si ClO réagit principalement avec O, alors cette réaction produit de l'oxygène moléculaire $O_2$ et le cycle (8.7) a un bilan nul en $O_2$ :

$$\begin{aligned} \mathrm{Cl} + \mathrm{CO} + \mathrm{M} &\longrightarrow \mathrm{ClCO} + \mathrm{M} \\ \mathrm{ClCO} + \mathrm{O_2} &\longrightarrow \mathrm{ClCO_3} + \mathrm{M} \\ \mathrm{ClCO_3} + \mathrm{Cl} &\longrightarrow \mathrm{Cl} + \mathrm{CO_2} + \mathrm{ClO} \\ \mathrm{ClO} + \mathrm{O} &\longrightarrow \mathrm{Cl} + \mathrm{O_2} \\ \hline BILAN\ : \qquad \mathrm{CO} + \mathrm{O} &\longrightarrow \mathrm{CO_2} \end{aligned} \tag{8.9}$$

Dans notre modèle, ClO réagit principalement avec O quelque soit l'initialisation en $SO_2$ dans l'atmosphère profonde. C'est donc le cycle (8.9) qui domine sur Vénus en n'ayant pas d'influence sur $O_2$. Cependant, $ClCO_3$ réagit également avec O. On peut alors établir le cycle suivant :

$$\begin{aligned} \mathrm{ClCO} + \mathrm{O_2} &\xrightarrow{k_{43}} \mathrm{ClCO_3} + \mathrm{M} \\ \mathrm{ClCO_3} + \mathrm{O} &\xrightarrow{k_{45}} \mathrm{Cl} + \mathrm{CO_2} + \mathrm{O_2} \\ \hline BILAN\ : \qquad \mathrm{ClCO} + \mathrm{O} &\longrightarrow \mathrm{Cl} + \mathrm{CO_2} \end{aligned} \tag{8.10}$$

Ce cycle se base sur l'équilibre entre la formation et la consommation de $ClCO_3$ et possède un bilan nul en $O_2$. Or cet équilibre, tel que nous le modélisons sur Vénus, est favorable à la production de $ClCO_3$ via la réaction $\mathrm{ClCO} + \mathrm{O_2} \xrightarrow{k_{43}} \mathrm{ClCO_3} + \mathrm{M}$ et donc en même temps à la consommation de $O_2$. Le taux de production de cycle (8.10), appelé *Cycle $ClCO_3$* sur les figures 8.17 et 8.18, est défini par la différence entre les taux de production des réactions R43 : $\mathrm{ClCO} + \mathrm{O_2} + \mathrm{M} \xrightarrow{k_{43}} \mathrm{ClCO_3} + \mathrm{M}$ et R45 : $\mathrm{ClCO_3} + \mathrm{O} \xrightarrow{k_{45}} \mathrm{Cl} + \mathrm{CO_2} + \mathrm{O_2}$ qui le forment selon l'équation (8.11) suivante :

$$(k_{43} \cdot [\mathrm{ClCO}] \cdot [\mathrm{O_2}]) - (k_{45} \cdot [\mathrm{ClCO_3}] \cdot [\mathrm{O}]) > 0 \Rightarrow \text{Perte de } \mathrm{O_2} \tag{8.11}$$

Le taux de perte de $O_2$ via $ClCO_3$ au sein de (8.11) représente la perte majoritaire de $O_2$ entre 60 et 80 km, figure 8.17. Le *Cycle $ClCO_3$* est supérieur en moyenne à la production de $O_2$ jusqu'à 70 km. Les deux autres réactions de perte de $O_2$ sont sa photodissociation $\mathrm{O_2} + h\nu \longrightarrow \mathrm{O} + \mathrm{O}$, qui est prépondérante au-dessus de 80 km, et la réaction avec le soufre $\mathrm{S} + \mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{SO} + \mathrm{O}$, qui domine la consommation de $O_2$ en-dessous de 60 km. L'importance dans la consommation de $O_2$ change avec la concentration en $SO_2$ et donc son initialisation. La figure 8.18 montre que c'est la réaction $\mathrm{S} + \mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{SO} + \mathrm{O}$ qui devient la principale perte de $O_2$ quand on initialise $SO_2$ à 15 ppmv dans l'atmosphère profonde.

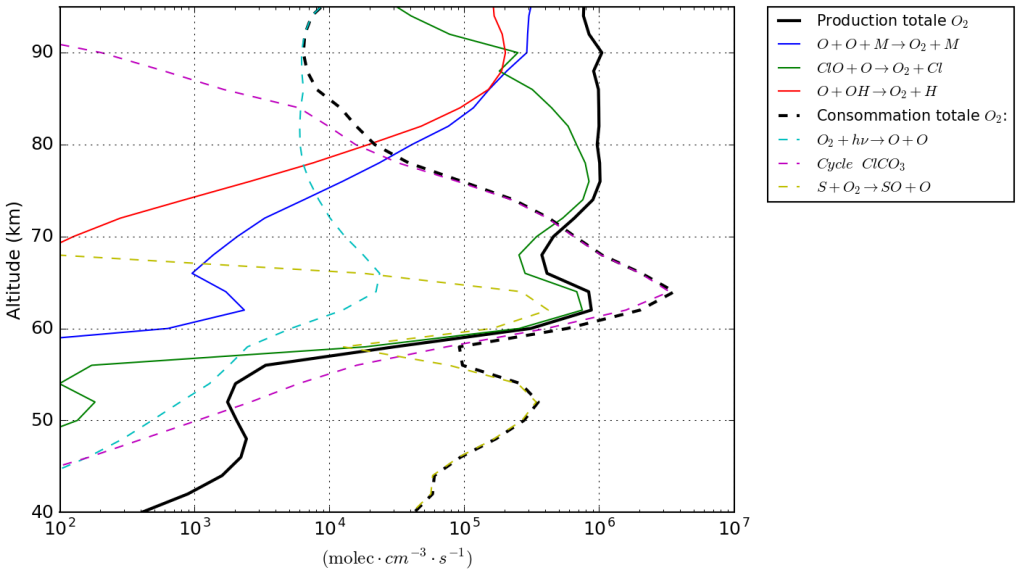



FIGURE 8.17 – Profils verticaux des termes de production et de perte de $O_2$ avec une atmosphère profonde initialisée à 10 ppmv en $SO_2$. Seules les réactions prépondérantes sont affichées.

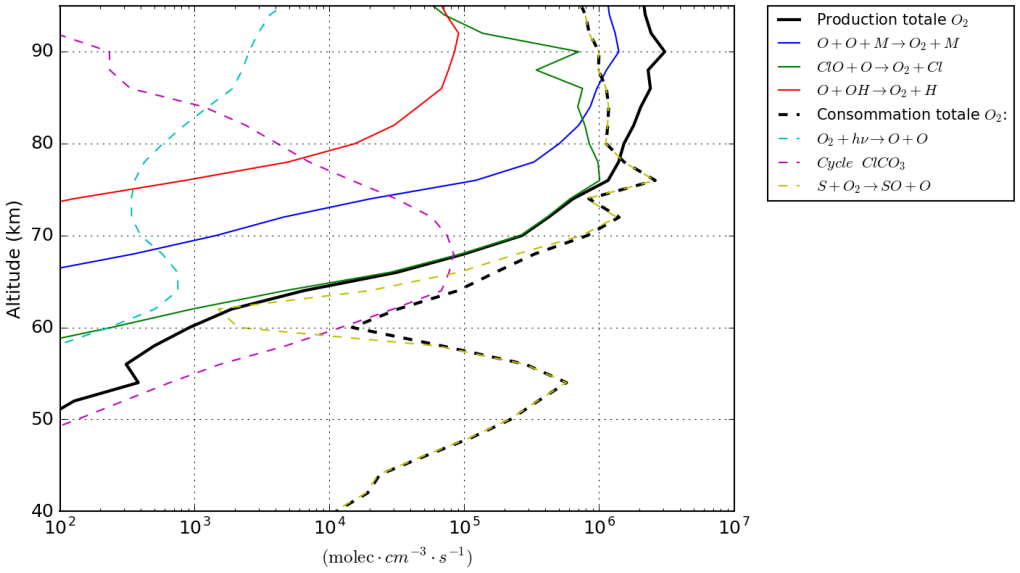



FIGURE 8.18 – Profils verticaux des termes de production et de perte de $O_2$ avec une atmosphère profonde initialisée à 15 ppmv en $SO_2$. Seules les réactions prépondérantes sont affichées.

### 8.2.2 Durée de vie photochimique de l'oxygène moléculaire $O_2$

Le temps de vie photochimique de $O_2$ dépend des termes de perte dominants dans le budget total de $O_2$. Ces réactions, que nous avons vues à la section 8.2.1, sont les suivantes :

J1 : $O_2 + h\nu \xrightarrow{J_1} HO_2 + M$

*Cycle* $ClCO_3$ : $(\mathrm{ClCO} + \mathrm{O_2} + \mathrm{M} \xrightarrow{k_{43}} \mathrm{ClCO_3} + \mathrm{M}) - (\mathrm{ClCO_3} + \mathrm{O} \xrightarrow{k_{45}} \mathrm{Cl} + \mathrm{CO_2} + \mathrm{O_2})$
R68 : $\mathrm{S} + \mathrm{O_2} \xrightarrow{k_{68}} \mathrm{SO} + \mathrm{O}$

Les figures 8.19 et 8.20 représentent les temps de vie associés à chacune de ces réactions selon des initialisations en $SO_2$ différentes. Le temps de vie photochimique de $O_2$, $\tau_{O_2}$, est la somme des contributions de toutes ces réactions et s'exprime selon la formule suivante :

$$\tau_{\mathrm{O_2}} = 1./\left(J_1 + k_{43} \cdot [\mathrm{ClCO}] - k_{45} \cdot \frac{[\mathrm{ClCO_3}]}{[\mathrm{O_2}]} \cdot [\mathrm{O}] + k_{68} \cdot [\mathrm{S}]\right) \tag{8.12}$$

À la base des nuages, $\sim 48$ km, le temps de vie photochimique de $O_2$ est d'une vingtaine d'années pour les deux simulations. À 60 km, la figure 8.19 voit le minimum de son temps de vie photochimique égal à environ un an en figure 8.20 de l'ordre de la vingtaine d'années. C'est à partir de 70 km que la différence entre les deux simulations devient flagrante. La simulation avec 10 ppmv de $SO_2$ initialisé dans l'atmosphère profonde voit la réaction $\mathrm{S} + \mathrm{O_2} \xrightarrow{k_{68}} \mathrm{Cl} + \mathrm{SO} + \mathrm{O}$ et le *Cycle* $ClCO_3$ perdre leur influence devant la photodissociation de $O_2$. Au-dessus de 70 km, la simulation où $SO_2$ est plus abondant, figure 8.20, voit le temps photochimique de $O_2$ devenir 1000 fois plus court que la simulation plus pauvre en $SO_2$. À $\sim 90$ km le temps photochimique de $O_2$ est d'environ 3 jours, figure 8.20, contre 3 ans pour la figure 8.19. Les temps de vie de $O_2$ demeurent cependant longs devant le temps de la super-rotation d'environ 5-7 jours entre 50 et 85 km. On conclut que $O_2$ est une espèce à assez longue durée de vie dans l'atmosphère vénusienne jusqu'au sommet du modèle, $\sim 100$ km, et que sa distribution sera principalement contrainte par la dynamique.

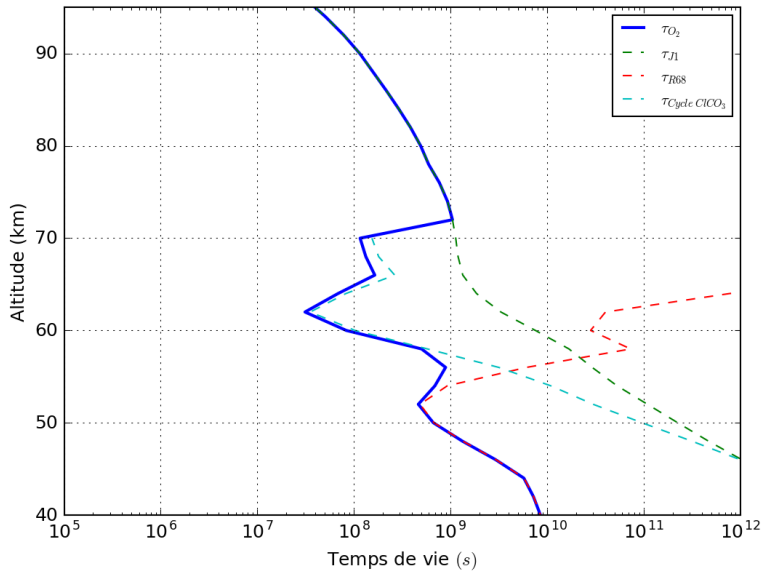



FIGURE 8.19 – Durée de vie de $O_2$ calculée par notre modèle avec $SO_2$ initialisé à 10 ppmv dans l'atmosphère profonde et après 100 jours vénusiens simulés. Seules les réactions principales dans la perte de $O_2$ sont affichées.

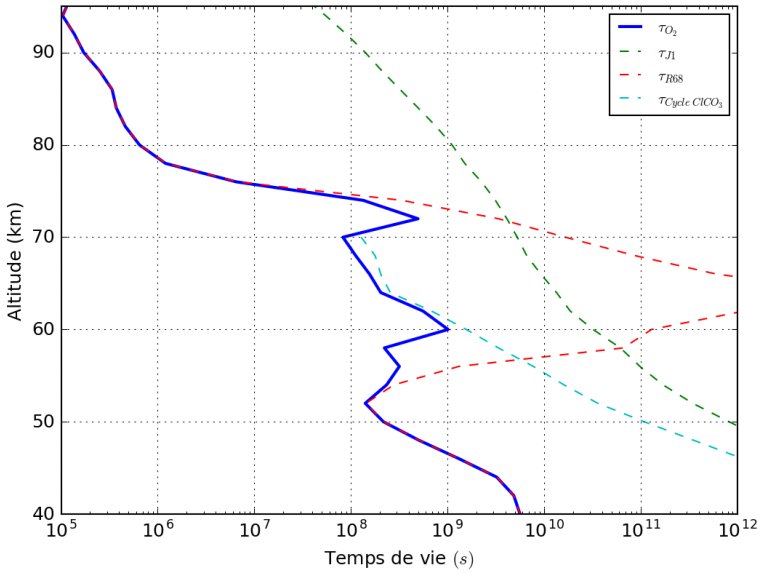
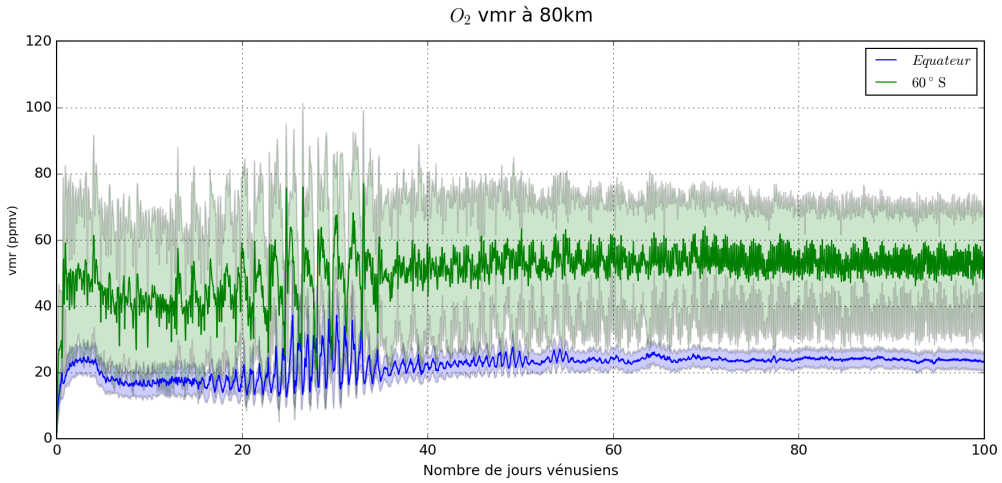



FIGURE 8.20 – Durée de vie de $O_2$ calculée par notre modèle avec $SO_2$ initialisé à 15 ppmv dans l'atmosphère profonde et après 100 jours vénusiens simulés. Seules les réactions principales dans la perte de $O_2$ sont affichées.

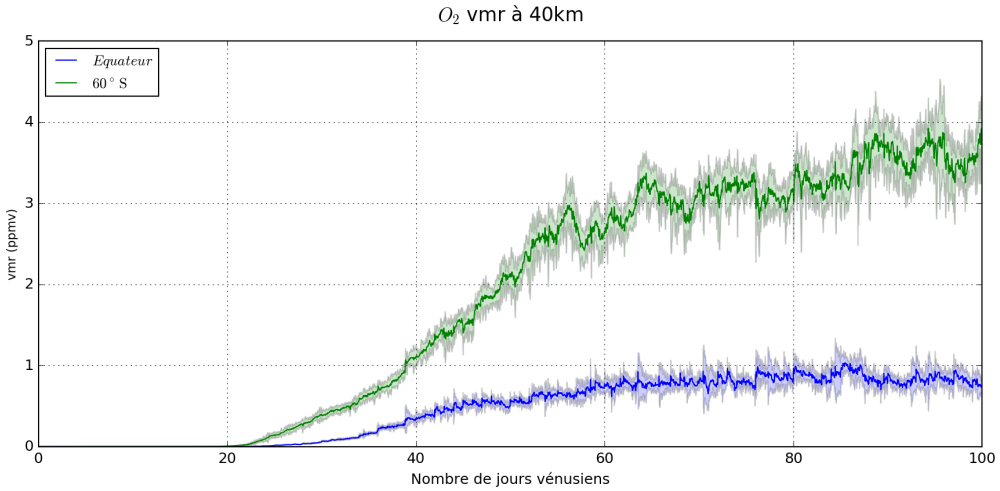
### 8.2.3 Résultats

#### 8.2.3.1 Mise à l'équilibre de l'oxygène moléculaire $O_2$

Sur Vénus c'est l'oxygène atomique, issu de $CO_2 + h\nu \longrightarrow CO + O$, et ses réactions avec les espèces chlorées ClO et $ClCO_3$ qui, à terme, produisent $O_2$. À partir d'une simulation initialisée avec $O_2$ égal à zéro on remarque que $O_2$, figure 8.21, a un comportement similaire dans le temps à CO, figure 8.4. $O_2$ atteint un état d'équilibre dans l'atmosphère photochimique, à $60 \pm 20$ ppmv aux hautes latitudes et environ 20 ppmv à l'équateur (figure 8.21(a)) ; après une quarantaine de jours vénusiens simulés. L'enrichissement croissant avec les latitudes est également induit, comme pour CO, par la dynamique de la cellule de Hadley pour atteindre, à 40 km, 1 ppmv à l'équateur et environ 4 ppmv aux hautes latitudes après 100 jours vénusiens simulés.




(a)




(b)

FIGURE 8.21 – Variation temporelle de $O_2$ dans notre modèle. Les enveloppes colorées représentent la déviation standard en longitude des valeurs du rapport de mélange de $O_2$. (a) à 80 km. (b) à 40 km.

#### 8.2.3.2 L'oxygène moléculaire $O_2$

La figure 8.22 présente les cartes des moyennes zonales du rapport de mélange de $O_2$ selon deux initialisations en $SO_2$ dans l'atmosphère profonde, à 10 ppmv, figure 8.22(a), et 15 ppmv, figure 8.22(b). La concentration de $O_2$ augmente avec l'altitude car la concentration de O, produit par la photodissociation de $CO_2$, et celle de ClO, produit indirect de la photodissociation de HCl, augmentent également avec l'altitude et que la production de $O_2$ est liée à ces espèces. Le comportement de $O_2$ est typique d'une espèce produite par la photochimie et à longue durée de vie. $O_2$ est donc distribuée en latitude selon la circulation de Hadley et se rapproche en cela du comportement de CO. Conformément à la chimie et aux temps photochimiques de $O_2$ décrits dans les sections 8.2.1 et 8.2.2, la simulation initialisée avec moins de $SO_2$ est plus riche en $O_2$.

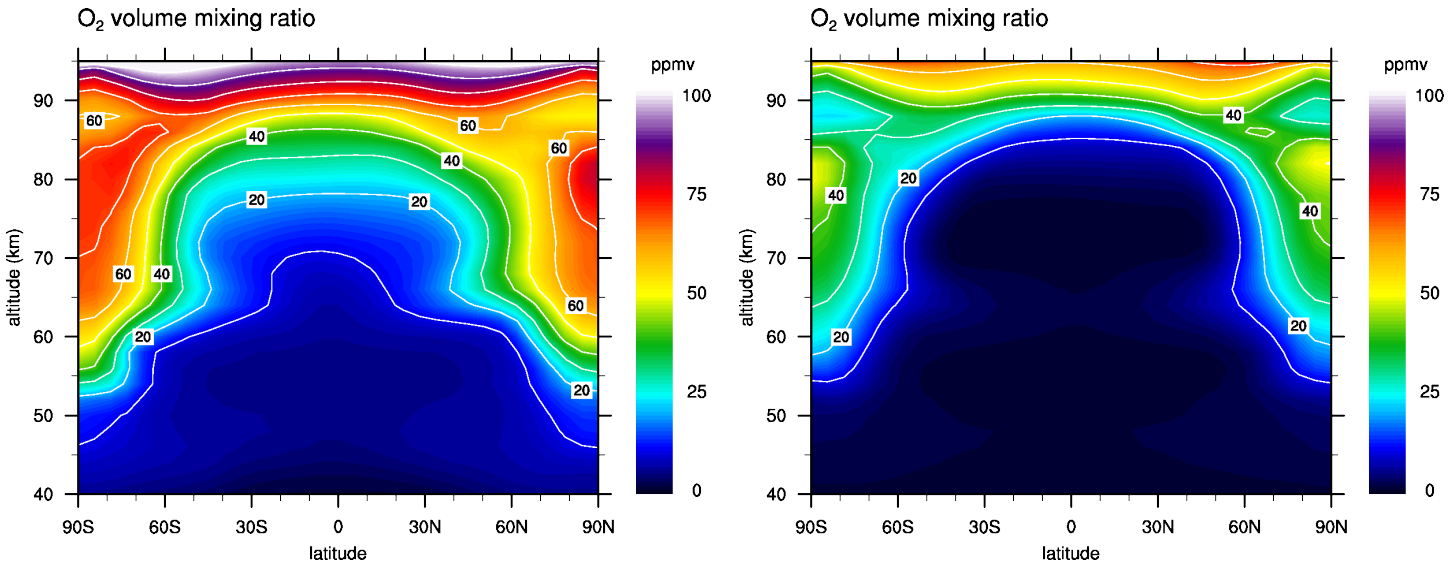



FIGURE 8.22 – Moyennes zonales de l'oxygène moléculaire $O_2$ selon différentes initialisations de l'atmosphère profonde en $SO_2$ après 100 jours vénusiens simulés. (a) simulation initialisée avec 10 ppmv de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde. (b) simulation initialisée avec 15 ppmv de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde.

La figure 8.23 présente les cartes de rapport de mélange de $O_2$ pour diverses altitudes entre 60 et 90 km d'altitude. De 60 à 80 km, on observe de forts maximums aux pôles qui sont dûs aux branches descendantes de la circulation de Hadley qui apporte des masses d'air riches en $O_2$ depuis les altitudes supérieures. Entre 80 et 90 km on observe la transition entre la circulation de Hadley et la circulation subsolaire-antisolaire se mettre en place. À partir de 90 km, la circulation subsolaire-antisolaire domine et on observe une diminution de $O_2$ le jour due à la branche ascendante au point subsolaire. Le maximum de $O_2$ se situe avant le terminateur du matin par l'effet conjugué de la branche descendante de la circulation subsolaire-antitsolaire qui est décalée vers l'Ouest par la composante zonale du vent.

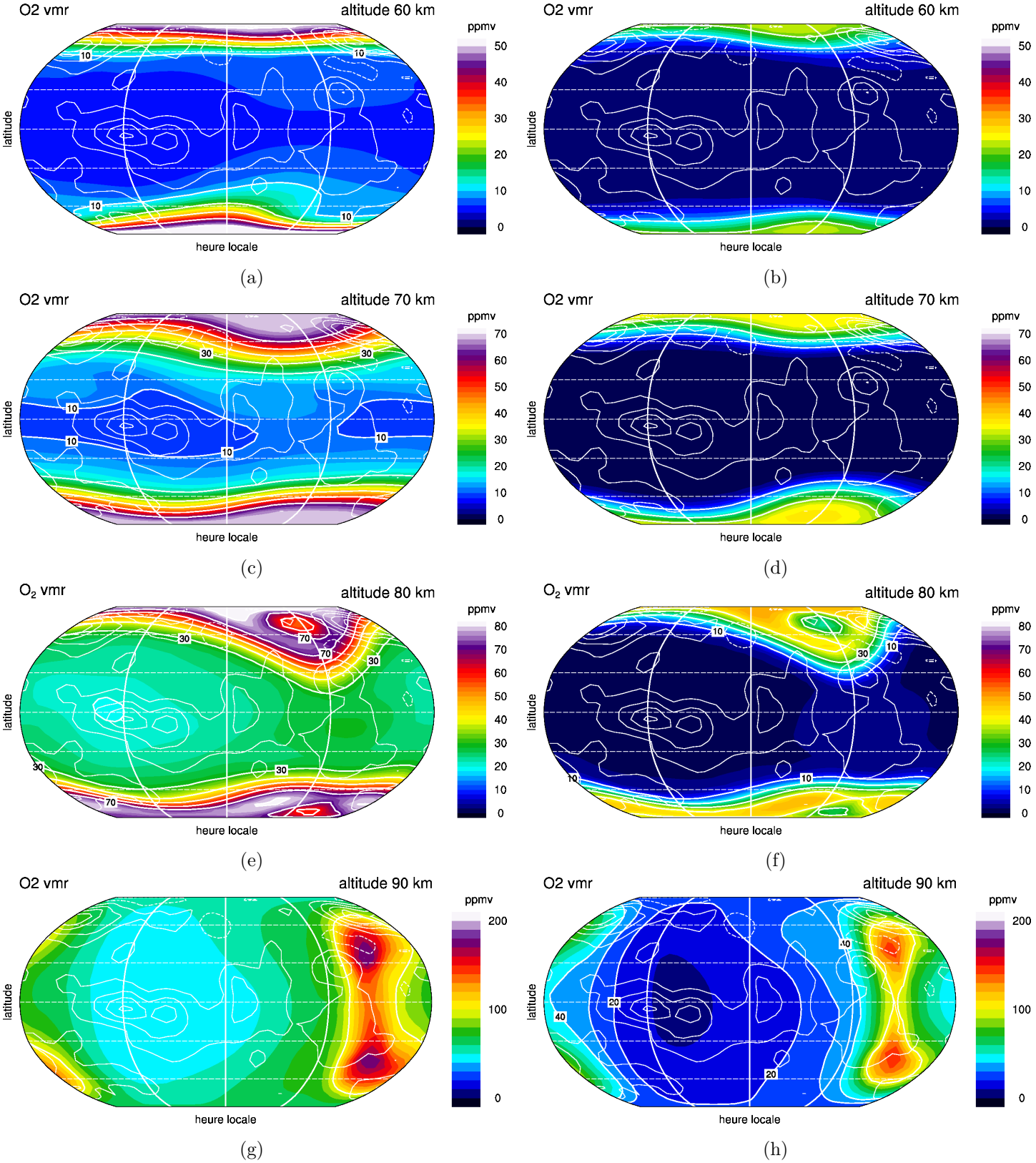



FIGURE 8.23 – Cartes de $O_2$ de 60 à 90 km selon deux initialisations en $SO_2$ différentes dans l'atmosphère profonde. Les cartes de la colonne de gauche sont issues d'une simulation où $SO_2$ est initialisée à 10 ppmv et la colonne de droite à 15 ppmv dans l'atmosphère profonde. Les cartes sont centrées sur le midi local.

#### 8.2.3.3 La non-détection de l'oxygène moléculaire $O_2$ dans l'atmosphère de Vénus

Les tentatives de mesures de $O_2$ depuis la Terre par Traub and Carleton (1974) et Trauger and Lunine (1983) se sont soldées par une absence de détection, la colonne d'abondance en $O_2$ se situant alors sous le seuil de détection des spectromètres terrestres utilisés. Mills (1999) tenta à nouveau de mesurer $O_2$ à partir du spectromètre UHRF de l'*Anglo-Australian Observatory*. Ces observations conclurent également par une non-détection de $O_2$ et Mills (1999) détermina une valeur maximale du rapport de mélange de $O_2$ au regard de la résolution de l'instrument égale à 3 ppmv au-dessus de 58 km. La sensibilité de l'instrument aurait également permis de détecter une dizaine de ppmv en-dessous de 52 km si une telle concentration avait été présente sur Vénus. Le principal écueil auquel font face les modèles chimiques dans la simulation de l'oxygène moléculaire $O_2$ est résumé par la figure 8.24 qui présente le profil moyen du rapport de mélange de $O_2$ calculé par notre modèle :

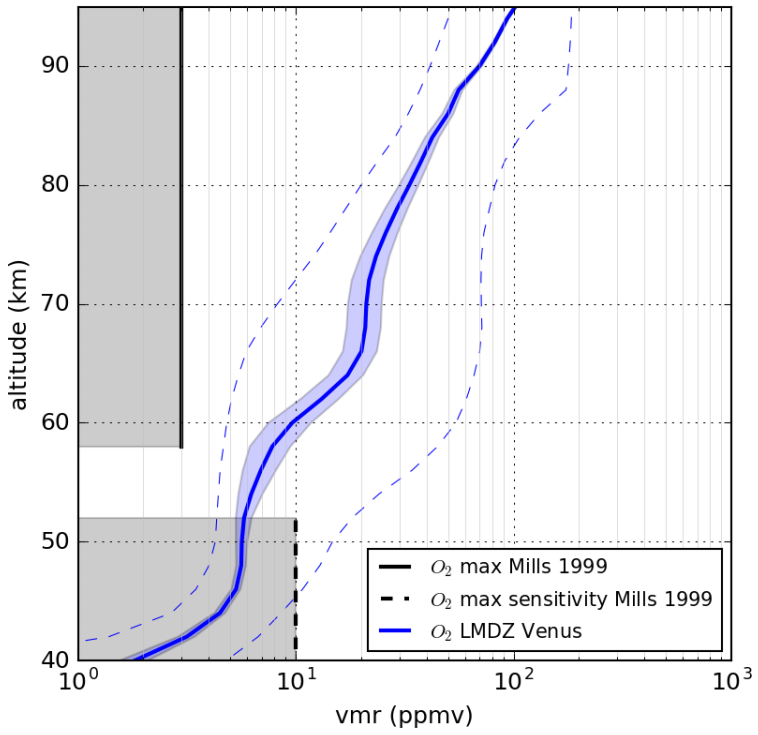



FIGURE 8.24 – Profil du rapport de mélange global de l'oxygène moléculaire $O_2$. Les enveloppes colorées représentent la déviation standard pondérée en latitude de la moyenne zonale et pondérée en latitude. Les tirets fins représentent les valeurs minimales/maximales de la concentration de $O_2$. Les limites maximales du rapport de mélange de $O_2$ sont issues de Mills (1999).

Le rapport de mélange de $O_2$ calculé par notre modèle est d'un ou deux ordres de grandeur supérieurs à la limite de 3 ppmv compatible avec les observations de Mills (1999). Aucun modèle chimique ne parvient à expliquer les faibles concentrations de $O_2$ déduites de sa non-détection dans l'atmosphère de Vénus. Tous les modèles chimiques 1D, Yung and DeMore (1982); Mills et al. (2007); Zhang et al. (2012); Krasnopolsky (2012), reproduisent des quantités en $O_2$ trop élevées et du même

ordre que la nôtre. C'est un écart, entre modèle et observation, non résolu à ce jour. Nos résultats concernant $O_2$ sont cohérents avec ces précédents travaux de modélisation.

#### 8.2.3.4 L'oxygène atomique O

L'oxygène atomique O est le produit direct de la photodissociation de $CO_2$, $CO_2 + h\nu \longrightarrow CO + O$, mais est rapidement détruit. C'est pourquoi le modèle reproduit une couche riche en O uniquement dans les niveaux les plus hauts, au-dessus de 90 km, où la photodissociation de $CO_2$ est plus intense.

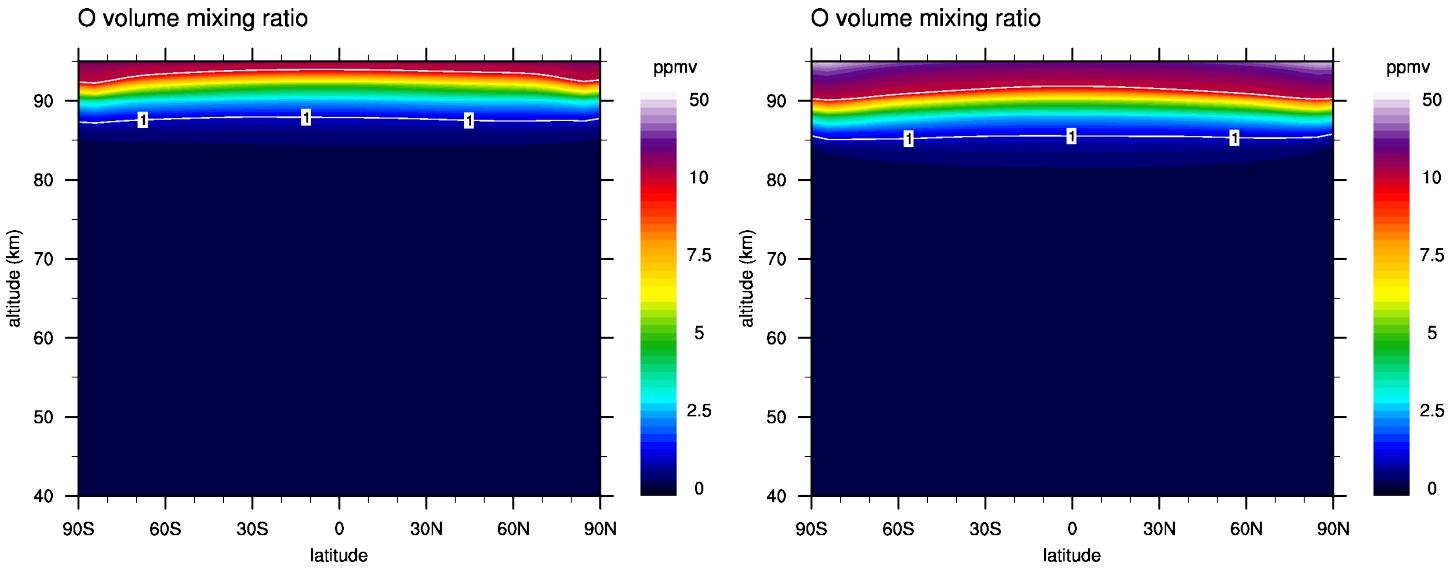



FIGURE 8.25 – Moyennes zonales de l'oxygène moléculaire O selon différentes initialisations de l'atmosphère profonde en $SO_2$ après 100 jours vénusiens simulés. (a) simulation initialisée avec 10 ppmv de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde. (b) simulation initialisée avec 15 ppmv de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde.

L'oxygène atomique O a une faible durée de vie et est régi par un comportement photochimique. Sa production se fait du côté jour, où il est à l'équilibre photochimique, et il est consommé rapidement du côté nuit, figure 8.26. Le rapport de mélange de O est plus élevé sur la carte 8.26(d) car la réaction $S + O_2 \longrightarrow SO + O$ est plus productive dans la simulation où $SO_2$ est initialisée à 15 ppmv dans l'atmosphère profonde comme le montre la figure 8.18.

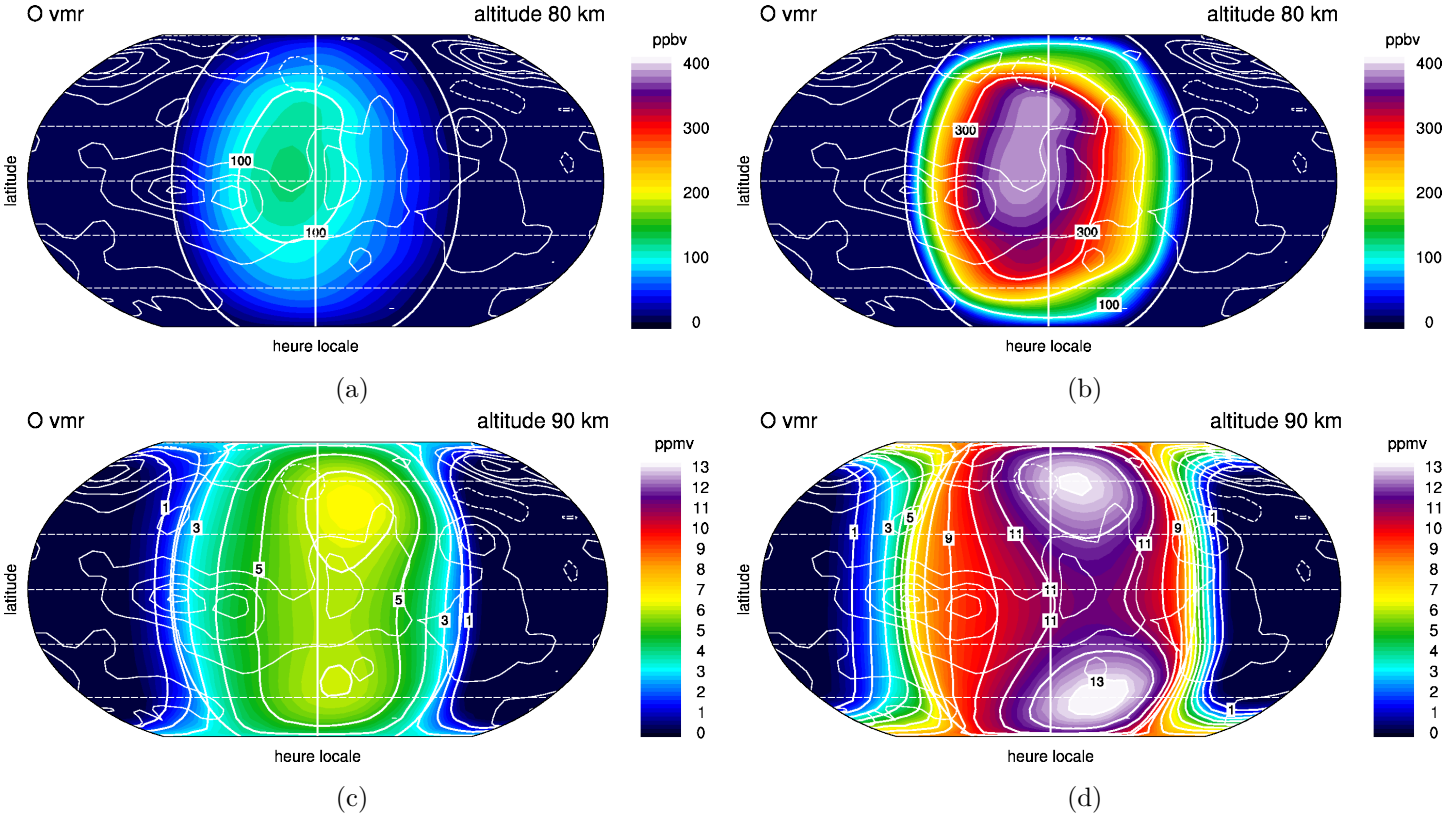



FIGURE 8.26 – Cartes de O de 80 à 90 km selon deux initialisations en $SO_2$ différentes dans l'atmosphère profonde. Les cartes de la colonne de gauche sont issues d'une simulation où $SO_2$ est initalisé à 10 ppmv et la colonne de droite à 15 ppmv. Les cartes sont centrées sur le midi local.

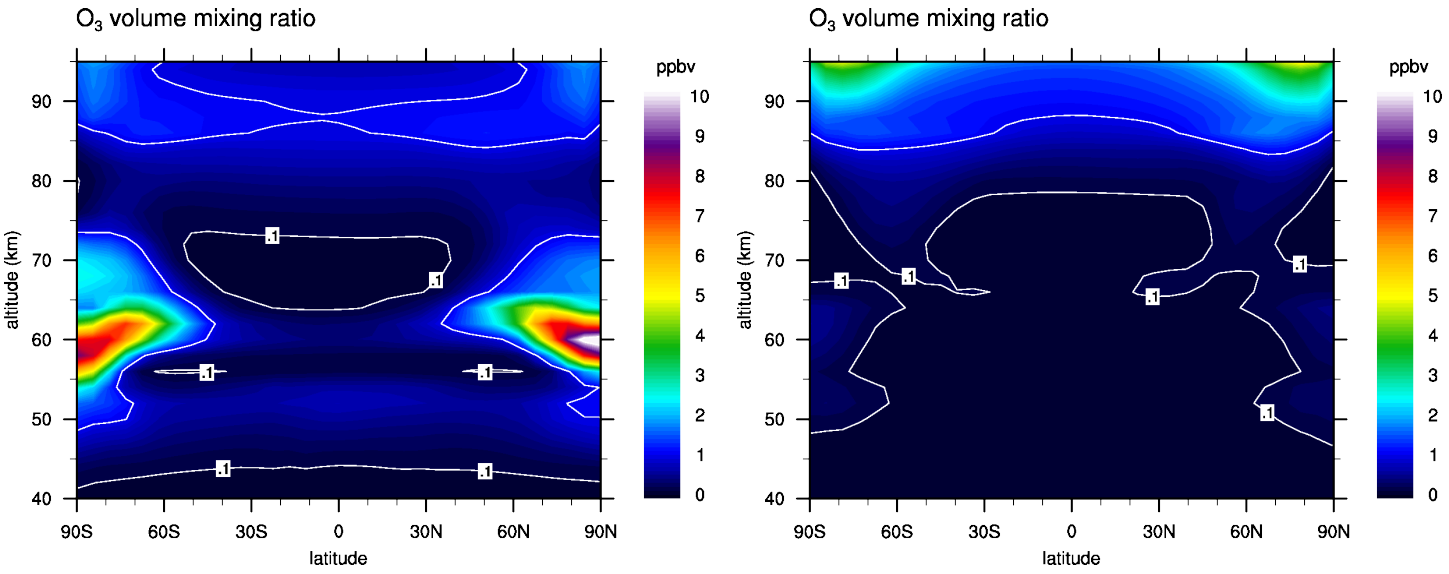
#### 8.2.3.5 L'ozone $O_3$

Comme dans la stratosphère terrestre, l'ozone sur Vénus est détruit par le chlore selon le cycle (8.13) suivant :

$$\begin{array}{rl} & Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2 \\ & ClO + O \longrightarrow Cl + O_2 \\ \hline BILAN\ : & O + O_3 \longrightarrow 2\,O_2 \end{array} \tag{8.13}$$

Ce cycle détruit rapidement l'ozone au-dessus 70 km là où ClO est plus abondant. La simulation où $SO_2$ est initialisé à 10 ppmv dans l'atmosphère profonde, figure 8.27(a), accumule à 60 km de l'ozone aux latitudes supérieures à 60°. Cela se produit parce que les masses d'air riches en $O_2$ suivent les branches descendantes de la cellule de Hadley et la formation d'ozone via la réaction à trois corps $O + O_2 + M \longrightarrow O_3 + M$ augmente rapidement avec la pression. L'absence de ClO à cet endroit permet à l'ozone ainsi produit de s'accumuler. Dans la simulation où $SO_2$ est initialisé à 15 ppmv dans l'atmosphère profonde, figure 8.27(b), la situation est différente. La réaction $S + O_2 \longrightarrow SO + O$ est plus productive et fournit l'oxygène atomique O nécessaire à la formation de ClO et donc la destruction de l'ozone via le cycle (8.13). C'est pour cela que l'on accumule pas de $O_3$ aux pôles à 60 km dans

la figure 8.27(b).




(a) (b)

FIGURE 8.27 – Moyennes zonales de l'oxygène moléculaire $O_3$ selon différentes initialisations de l'atmosphère profonde en $SO_2$ après 100 jours vénusiens simulés. (a) simulation initialisée avec 10 ppmv de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde. (b) simulation initialisée avec 15 ppmv de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde.

La figure 8.28 représente les cartes du rapport de mélange de $O_3$ calculé par notre modèle pour des initialisations différentes en $SO_2$ et pour des altitudes allant de 60 à 96 km. L'ozone $O_3$ est également en équilibre photochimique, produit majoritairement du côté jour par la réaction $O_2 + O + M \longrightarrow O_3 + M$ et en équilibre avec sa photodissociation $O_3 + h\nu \longrightarrow O_2 + O$. Les maximums d'ozone sont donc observés aux terminateurs car pendant la journée l'ozone est détruit par ClO via le cycle (8.13) en plus d'être soumis à sa photodissociation. À $\sim 60$ km dans la simulation où $SO_2$ est initialisée à 10 ppmv dans l'atmosphère profonde, figure 8.28(a), on observe l'accumulation de l'ozone dans les régions polaires due à la combinaison d'une faible concentration de ClO et un fort apport en $O_2$ dû aux branches descendantes de la cellule de Hadley.

L'ozone n'a été détectée sur Vénus, du côté nuit, que par SPICAV entre 100 et 110 km (Montmessin et al., 2011). La concentration en ozone observée par SPICAV varie entre $10^7$ et $10^8$ molec/cm$^3$, ce qui représente entre 1 et 10 ppbv à 100 km. Cependant, les altitudes couvertes sont supérieures à l'altitude maximale de notre modèle.

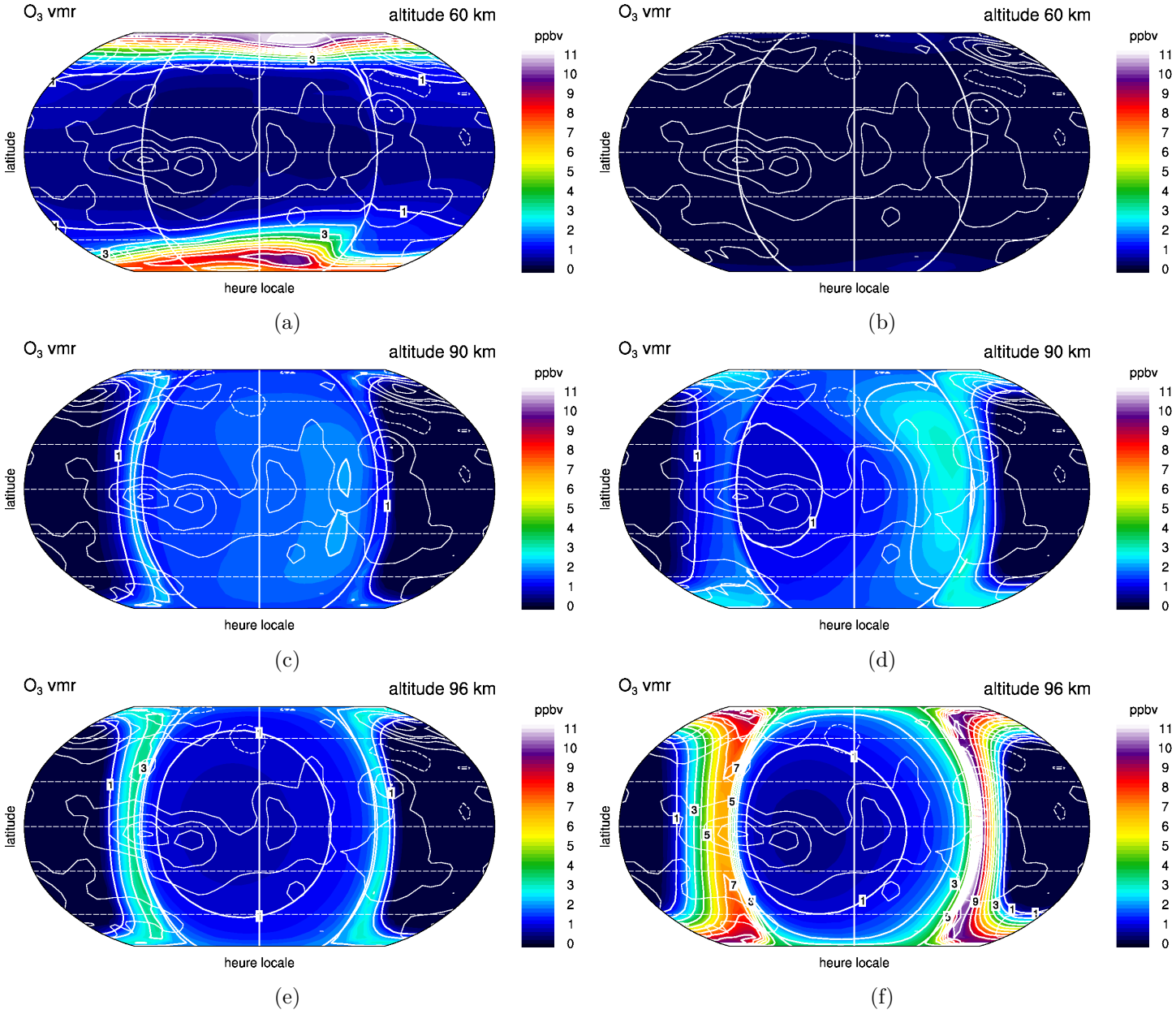



FIGURE 8.28 – Cartes de $O_3$ de 60 à 96 km selon deux initialisations en $SO_2$ différentes dans l'atmosphère profonde. Les cartes de la colonne de gauche sont issues d'une simulation où $SO_2$ est initalisée à 10 ppmv et la colonne de droite à 15 ppmv dans l'atmosphère profonde. Les cartes sont centrées sur le midi local.

#### 8.2.3.6 Comparaison des espèces oxygénées Ox avec les observations et modèles 1D

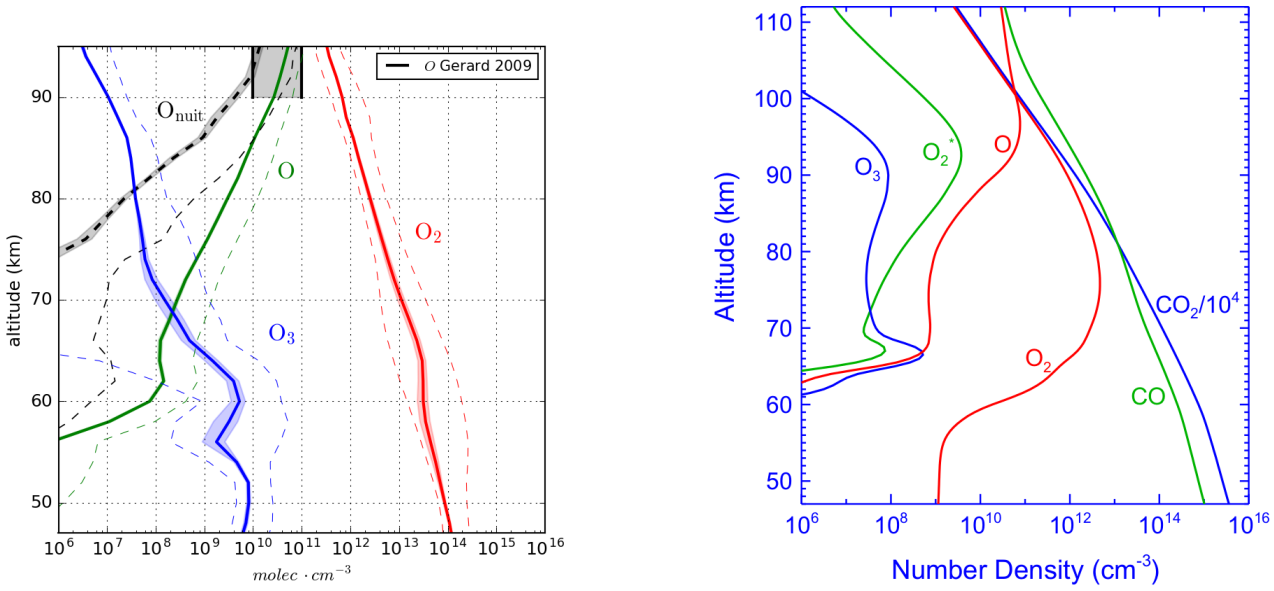
La simulation utilisée pour comparer nos résultats avec les mesures et les modèles chimiques 1D utilise l'initialisation des espèces chimiques dans l'atmosphère profonde suivante :

| Espèces | Rapport de mélange volumique | Notes et Références |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 30 ppmv | Bézard and de Bergh (2007); Marcq et al. (2008) |
| HCl | 0,4 ppmv | Krasnopolsky (2010b, 2012) |
| $SO_2$ | 10 ppmv | Test similaire à Krasnopolsky (2012) |
| OCS | 3 ppmv | Marcq et al. (2008) |
| CO | 25 ppmv | Marcq et al. (2008); Tsang et al. (2009) |

Le rapport de mélange $CO_2$ est égal à $1 - \Sigma$ traceurs. $N_2$ est constant, initialisé à $3,5\%$ et toutes les autres espèces chimiques sont initialisées à 0

La figure 8.29 affiche les profils verticaux des densités des espèces oxygénées O, $O_2$ et $O_3$ calculées par notre modèle afin de les comparer aux observations de Gerard et al. (2009) et au modèle photochimique 1D de Krasnopolsky (2012). Les mesures disponibles de O après interprétations des mesures du *airglow* suite à la désexcitation de $O_2(a^1\Delta\, g)$, $O_2(a^1\Delta\, g) \longrightarrow O_2 + h\nu$, concordent avec les résultats de notre modèle. La densité de O de 0 à 95 km est conforme aux mesures par Gerard et al. (2009) et au modèle 1D de Krasnopolsky (2012). Krasnopolsky (2012) reproduisait déjà un profil vertical de O en accord avec les observations, figure 8.29(b) mais également des densités trop élevées en $O_2$ si l'on considère la limite supérieure à 3 ppmv déduite par Mills et al. (2007). Nos résultats sur le profil de concentration de O sont quasiment identiques mais celles de $O_2$ et $O_3$ en-dessous de 70 km diffèrent. Krasnopolsky (2012) attribue la faible concentration en-dessous de 60 km de $O_2$ aux réactions impliquant OCS mais l'absence de la circulation globale de Hadley dans les modèles 1D interdit l'enrichissement des basses altitudes en $O_2$.

L'initialisation en $SO_2$ dans l'atmosphère profonde influence les concentrations des espèces oxygénées Ox et la figure 8.30 montre les profils verticaux de ces concentrations pour une simulation où $SO_2$ a été initialisé à 15 ppmv dans l'atmosphère profonde. Comparé à la simulation avec $SO_2$ initialisé à 10 ppmv dans l'atmosphère profonde, on remarque que les concentrations de l'ozone diminue, de $O_2$ également alors que celle de O augmente. Les concentrations calculées de O du côté nuit sont en meilleur accord avec les mesures de Gerard et al. (2009), ce qui semble indiquer qu'une présence de soufre au-dessus des nuages rapproche le modèle des mesures.




(a) (b)

FIGURE 8.29 – (a) Profils de la moyenne globale des espèces oxygénées Ox. Les enveloppes colorées représentent la déviation standard pondérée en latitude de la moyenne zonale. les tirets fins représentent les valeurs minimales/maximales. Les densités de O du côté nuit déduites par Gerard et al. (2009) avec l'instrument IRTF sont indiquées par les deux traits noirs. (b) résultats du modèle 1D de la photochimie de Vénus par Krasnopolsky (2012).

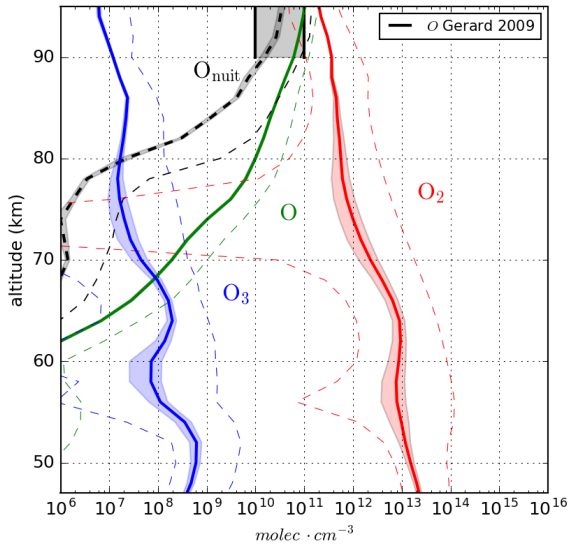



FIGURE 8.30 – Profil de la moyenne globale de la densité des espèces oxygénées Ox pour une simulation avec $SO_2$ initialisé à 15 ppmv. Les enveloppes colorées représentent la déviation standard pondérée en latitude de la moyenne zonale. les tirets fins représentent les valeurs minimales/maximales. Les densités de O du côté nuit déduites par Gerard et al. (2009) avec l'instrument IRTF sont indiquées par les deux traits noirs.

## 8.3 Les espèces chlorées.

HCl est le principal porteur de chlore Cl et le libère en même temps que H lors de sa photodissociation :

$$HCl + h\nu \longrightarrow H + Cl$$

HCl est donc l'espèce source des espèces Cl, ClO, ClCO et $ClCO_3$, à la base des schémas de recyclage de $CO_2$. Reproduire correctement la concentration et répartition de HCl et des radicaux chlorés est donc primordial.

### 8.3.1 La chimie de HCl

**Perte de HCl**

Les taux de réaction de production/consommation de HCl sont représentés à la figure 8.31 et figure 8.33 pour des simulations aux initialisations différentes en $SO_2$ dans l'atmosphère profonde. La consommation de HCl se fait majoritairement via sa photodissociation :

$$HCl + h\nu \xrightarrow{J_{10}} H + Cl$$

En-dessous de 60 km, la photodissociation chute brutalement à cause de l'absorption du rayonnement dans la couche nuageuse et les pertes deviennent négligeables

**Production de HCl**

La production de HCl est dominée par la réaction entre deux espèces issues de la photodissociation de HCl :

$$Cl + HO_2 \longrightarrow HCl + O_2$$

Cette réaction, figure 8.31, possède un taux de production 10 fois moindre que la consommation de HCl à son pic de photodissociation à 66 km. C'est au-dessus de 90 km que la production de HCl devient plus importante que sa consommation.

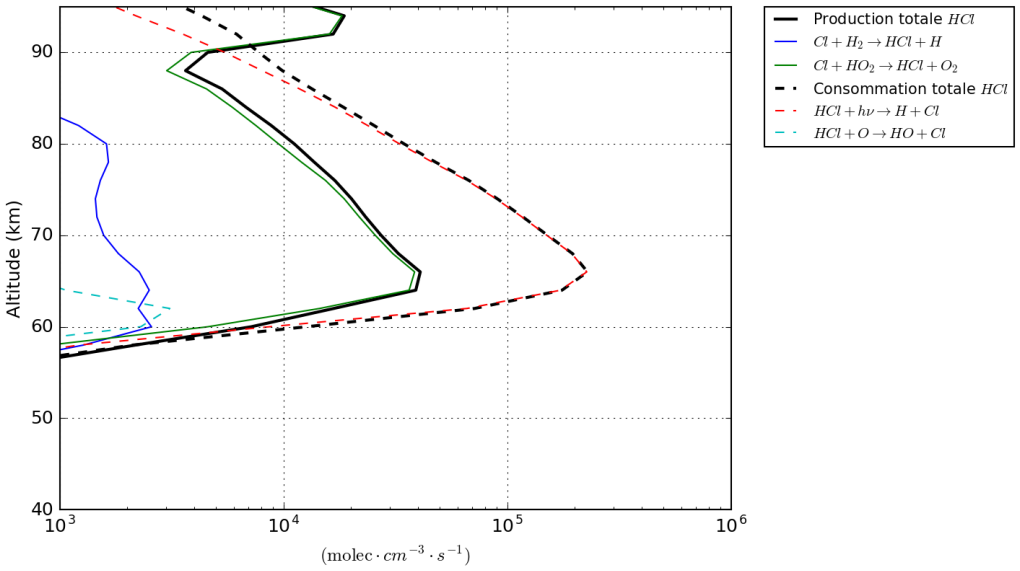



FIGURE 8.31 – Profils verticaux des termes de production et de perte de HCl avec une atmosphère profonde initialisée à 10 ppmv en $SO_2$. Seules les réactions prépondérantes sont affichées.

### Sensibilité à l'initialisation en $SO_2$ dans l'atmosphère profonde

La figure 8.32 représente les profils verticaux des fréquences de photodissociation de HCl pour une simulation où $SO_2$ est initialisé à 10 et 15 ppmv dans l'atmosphère profonde.

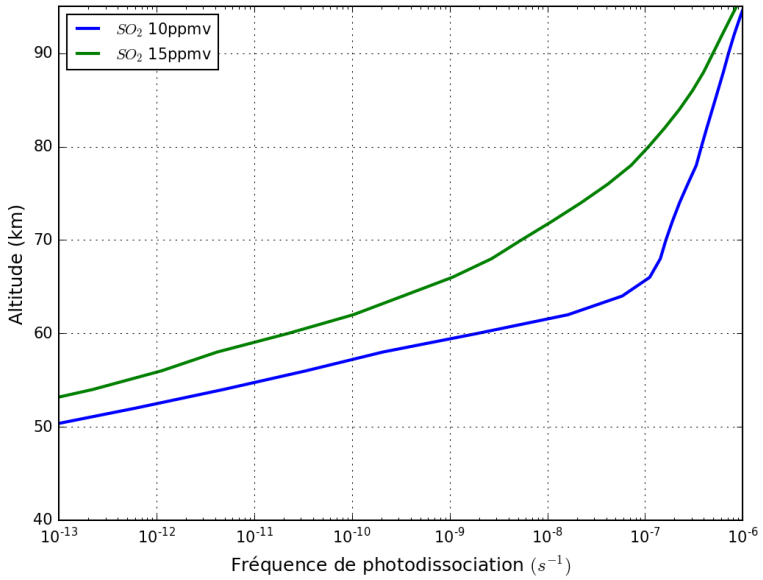



FIGURE 8.32 – Profils verticaux des fréquences de photodissociation ($s^{-1}$) de HCl calculées avec une initialisation de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde égale à 10 ppmv (bleu) ou 15 ppmv (vert).

La fréquence de photodissociation de HCl est inférieure pour la simulation avec $SO_2$ initialisé à

10 ppmv comparé à la simulation avec $SO_2$ initialisé à 15 ppmv. Cette différence est le résultat de l'absorption du rayonnement UV par $SO_2$ entre 200 et 230 nm, qui écrante le rayonnement disponible pour la photodissociation de HCl intervenant dans cette même région spectrale. La figure 8.33 montre que cette diminution de la fréquence de photodissociation de HCl se répercute sur les taux de production plus faibles des réactions impliquées dans la chimie de HCl.

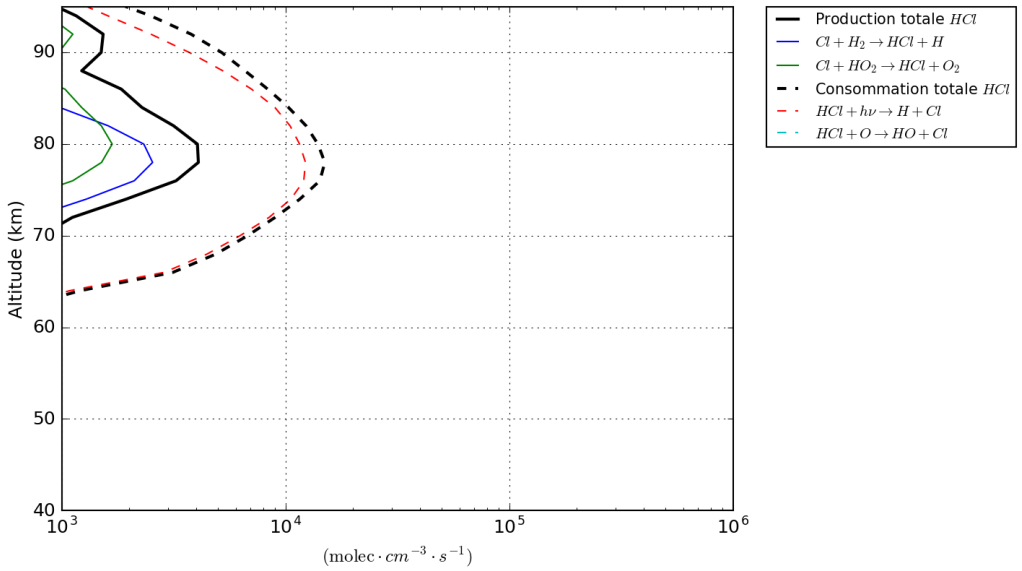



FIGURE 8.33 – Profils verticaux des termes de production et de perte de HCl avec une atmosphère profonde initialisée à 15 ppmv en $SO_2$. Seules les réactions prépondérantes sont affichées.

### 8.3.2 Temps de vie photochimique de HCl

Le temps de vie photochimique de HCl dépend des termes de perte dominants dans le budget total de HCl. Ces réactions, que nous avons vues à la section 8.3.1, sont les suivantes :

J10 : $\text{HCl} + h\nu \xrightarrow{J_{10}} \text{H} + \text{Cl}$
R32 : $\text{HCl} + \text{O} \xrightarrow{k_{32}} \text{HO} + \text{Cl}$

Les figures 8.34 et 8.35 représentent les temps de vie associés à chacune de ces réactions selon des simulations aux initialisations en $SO_2$ différentes. Le temps de vie photochimique de HCl, $\tau_{\text{HCl}}$, est la somme des contributions de toutes ces réactions et s'exprime selon la formule suivante :

$$\tau_{\text{HCl}} = 1./\left(j_{10} + k_{32} \cdot [\text{O}]\right) \tag{8.14}$$

La photodissociation de HCl est prépondérante dans la perte de HCl dans la majorité de l'atmosphère photochimique, de 60 à 90 km. Le temps de vie photochimique de HCl change selon l'initialisation en $SO_2$, figure 8.34 et 8.35, mais demeurent tous les deux très lents, allant de la centaine de siècles à

50 km à la dizaine de jours à 90 km. Cette longue durée de vie implique que HCl est en principe bien mélangé et que ses variations géographiques sont d'origines dynamiques quelque soit l'initialisation en $SO_2$.

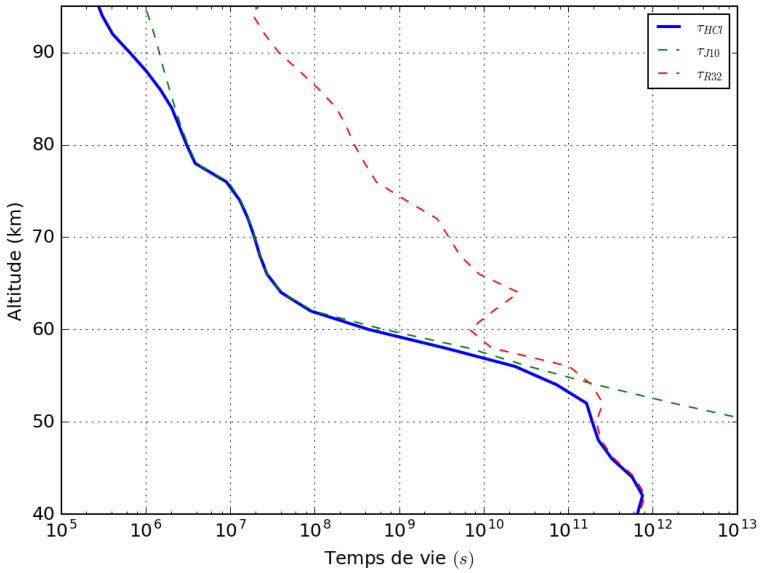



FIGURE 8.34 – Profils verticaux des temps de vie associés aux termes de perte de HCl calculés par notre modèle avec une atmosphère profonde initialisée à 10 ppmv en $SO_2$ après 100 jours vénusiens simulés. Seules les réactions principales dans la perte de HCl sont affichées.

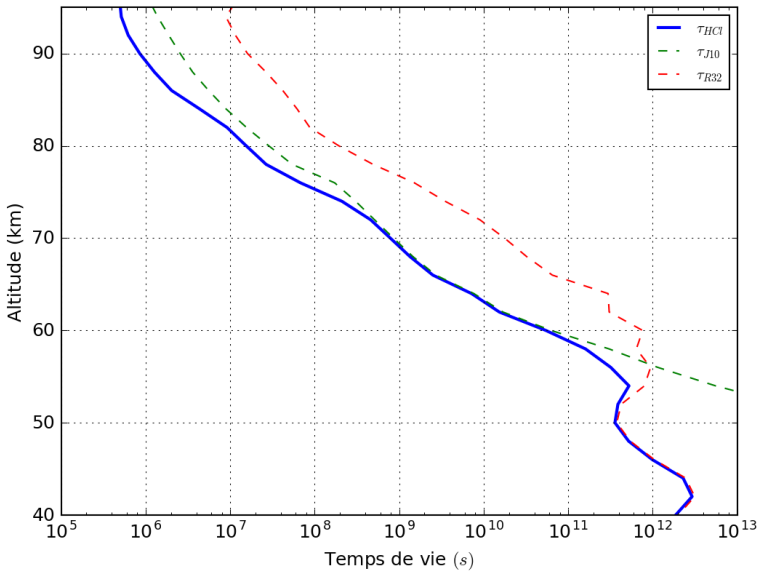



FIGURE 8.35 – Profils verticaux des temps de vie associés aux termes de perte de HCl calculés par notre modèle avec une atmosphère profonde initialisée à 15 ppmv en $SO_2$ après 100 jours vénusiens simulés. Seules les réactions principales dans la perte de HCl sont affichées.

### 8.3.3 Résultats

Les moyennes zonales du rapport de mélange de HCl, figure 8.36, montrent que HCl est quasi-uniformément mélangé jusqu'à au moins 70 km. On remarque la baisse du rapport de mélange de HCl vers 70 km, figure 8.36(a), due à la photodissociation de HCl plus intense. La simulation où $SO_2$ est initialisé à 10 ppmv dans l'atmosphère profonde possède un rapport de mélange plus élevé au-dessus de 80 km, figure 8.36(a), que la simulation où $SO_2$ est initialisé à 15 ppmv dans l'atmosphère profonde, figure 8.36(b). C'est en accord avec les figures des taux de production, 8.31 et 8.33, où l'on remarque que la production de HCl dans les derniers niveaux du modèle est proche ou dépasse la consommation moyenne due à la photodissociation, figure 8.31, contrairement à la figure 8.33.

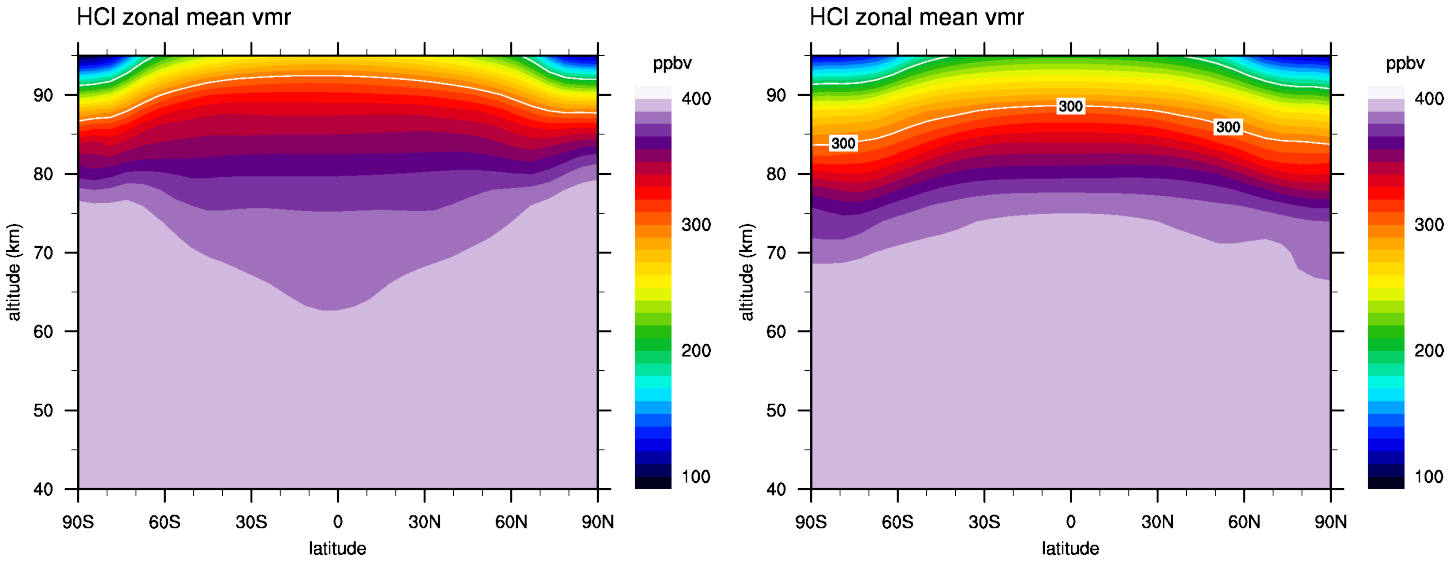



FIGURE 8.36 – Moyennes zonales de HCl selon différentes initialisations de l'atmosphère profonde en $SO_2$ après 100 jours vénusiens simulés. (a) avec une atmosphère profonde initialisée à 10 ppmv en $SO_2$. (b) avec une atmosphère profonde initialisée à 15 ppmv en $SO_2$

Au-dessus de 80 km, la figure 8.37 montre une faible variation diurne de HCl comme l'avait suggéré l'étude du temps de vie photochimique de HCl. La circulation subsolaire-antisolaire régit la distribution de HCl à ces altitudes.

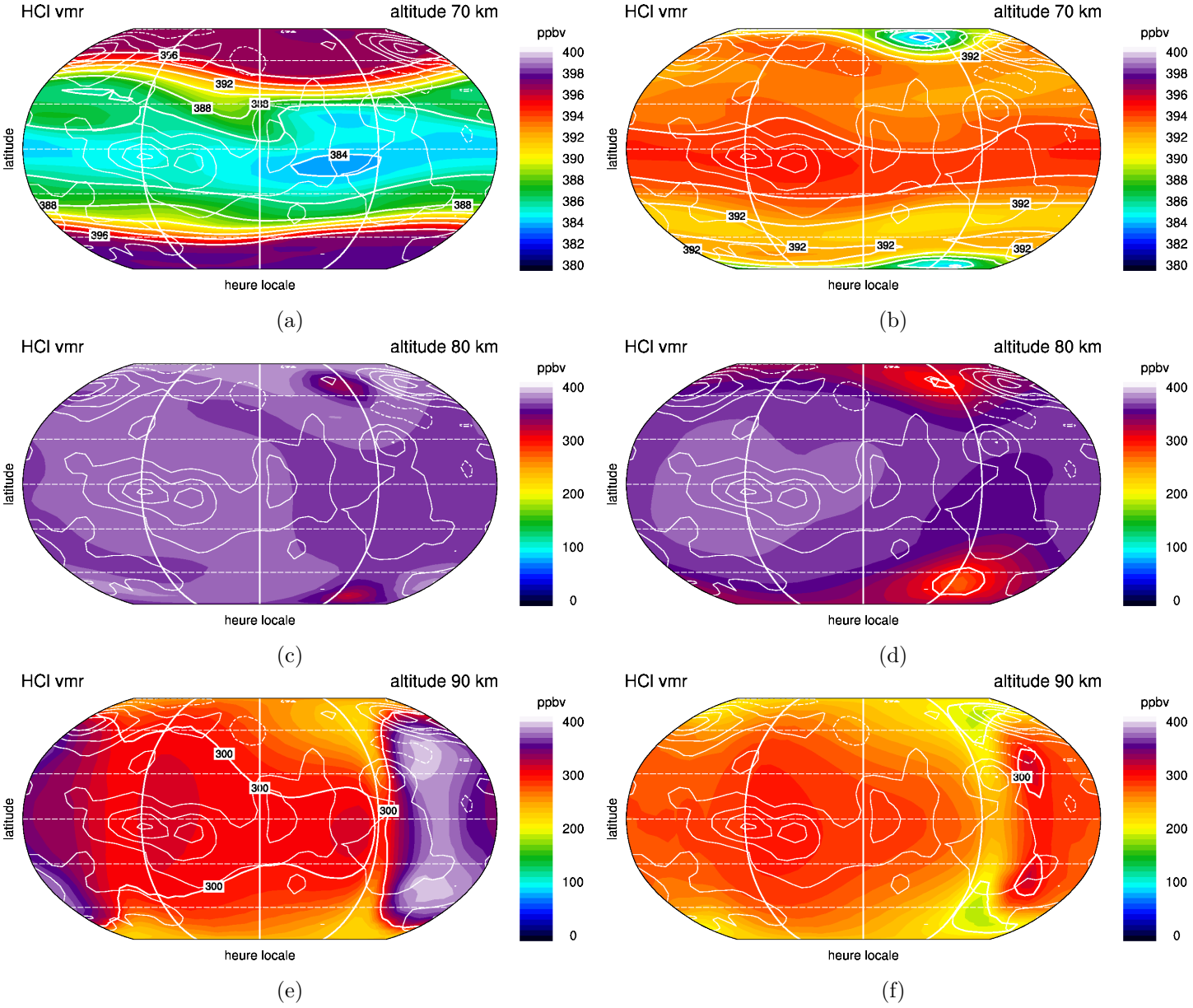



FIGURE 8.37 – Cartes de HCl de 70 à 90 km selon deux initialisations en $SO_2$ différentes dans l'atmosphère profonde. Les cartes de la colonne de gauche sont issues d'une simulation où $SO_2$ est initalisé à 10 ppmv et la colonne de droite à 15 ppmv dans l'atmosphère profonde. Les cartes sont centrées sur le midi local.

### 8.3.4 HCl : Comparaison avec les mesures

La simulation la plus proche des observations de CO et $SO_2$ utilisée pour comparer nos résultats avec les mesures et les autres modèles chimiques utilise l'initialisation suivante des espèces chimiques dans l'atmosphère profonde :

| Espèces | Rapport de mélange volumique | Notes et Références |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 30 ppmv | Bézard and de Bergh (2007); Marcq et al. (2008) |
| HCl | 0,4 ppmv | Krasnopolsky (2010b, 2012) |
| $SO_2$ | 10 ppmv | Test similaire à Krasnopolsky (2012) |
| OCS | 3 ppmv | Marcq et al. (2008) |
| CO | 25 ppmv | Marcq et al. (2008) |

Le rapport de mélange $CO_2$ est égal à $1 - \Sigma$ traceurs. $N_2$ est constant, initialisé à $3,5\%$ et toutes les autres espèces chimiques sont initialisées à 0

La figure 8.38, issue de Mahieux et al. (2015b), est une synthèse des mesures du profil vertical du rapport de mélange de HCl depuis le sommet des nuages jusqu'à 110 km. Elle regroupe les observations par spectrométrie depuis la Terre de Young (1972), de Iwagami et al. (2008) à partir d'un spectromètre IR, de Krasnopolsky (2010b) à partir de l'instrument CSHELL de l'IRTF, de Sandor et al. (2012) dans le sub-millimétrique depuis le JCMT et enfin de Mahieux et al. (2015b) dans l'IR à partir de SOIR à bord de la sonde *Venus Express*. La figure montre aussi les résultats du modèle photochimique 1D de Yung and DeMore (1982). Les observations depuis la Terre et celles effectuées depuis la sonde *Venus Express* à partir de SOIR sont en désaccord sur la forme du profil et les valeurs du rapport de mélange de HCl. Le profil de SOIR peut s'expliquer de deux manières. Soit il existe une source de HCl au-dessus de 85 km, soit il existe puits de HCl en-dessous de 85 km. La figure 8.39 représente la moyenne globale du rapport de mélange de HCl calculé par notre modèle. La perte de HCl dans notre modèle est majoritairement due à sa photolyse et le profil vertical calculé de son rapport de mélange va donc décroissant avec l'altitude. Notre modèle est en fort désaccord avec les observations de Mahieux et al. (2015b) à partir de l'instrument SOIR. Notre modèle affiche par contre un excellent accord avec les mesures par spectroscopie depuis la Terre et avec les résultats de la modélisation photochimique 1D de Yung and DeMore (1982).

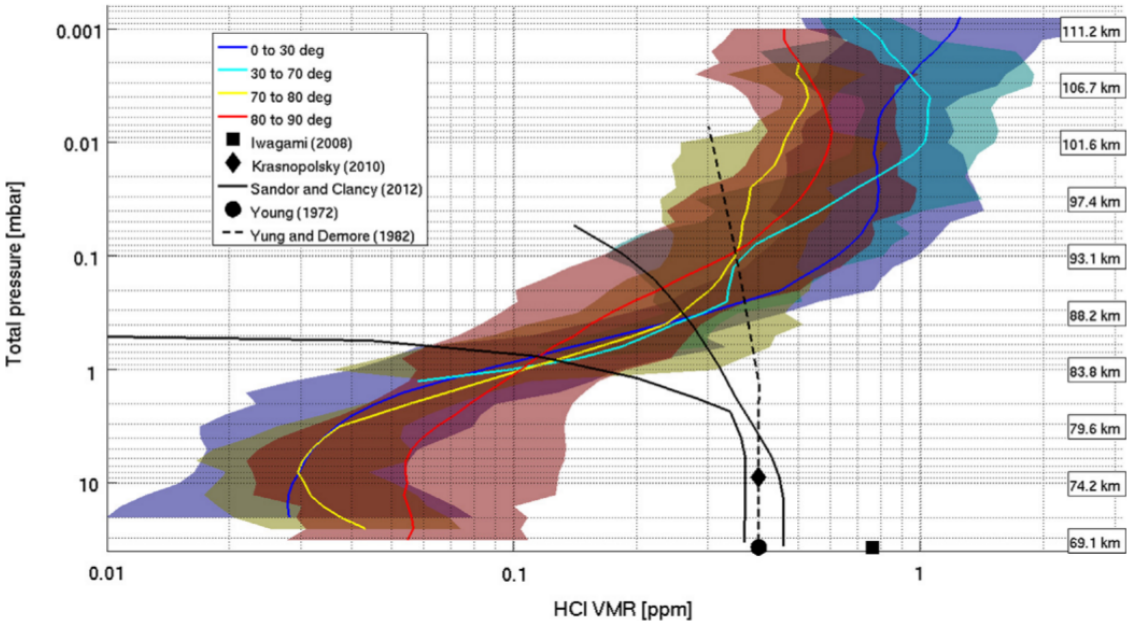



FIGURE 8.38 – Synthèse des mesures de HCl dans l'atmosphère de Vénus (Mahieux et al., 2015b). Les mesures de SOIR sont comparées à la littérature disponible (Young, 1972; Yung and DeMore, 1982; Iwagami et al., 2008; Krasnopolsky, 2010b; Sandor et al., 2012)

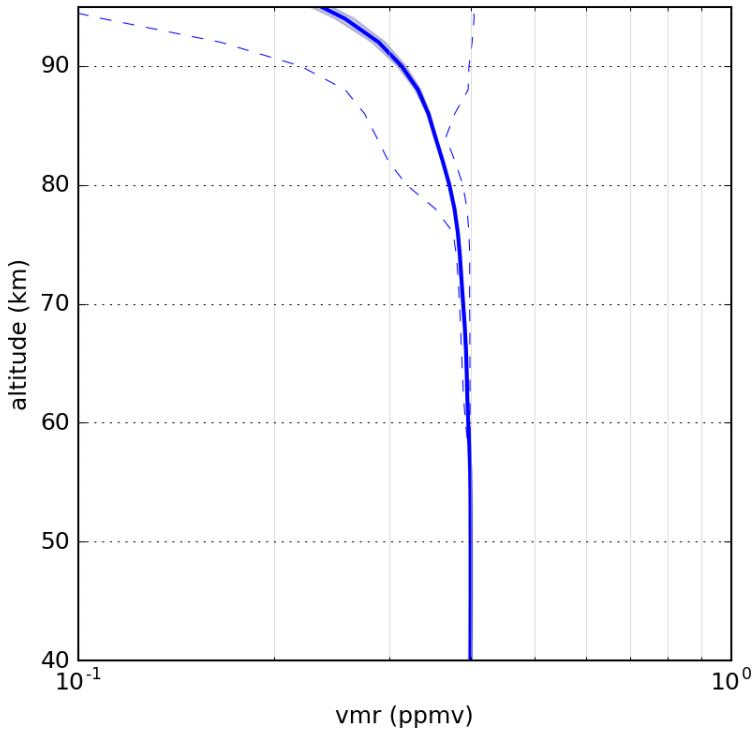



FIGURE 8.39 – Profil vertical du rapport de mélange global de HCl calculé par notre modèle. L'enveloppe colorée représente la déviation standard pondérée en latitude. les tirets fins représentent les minimums/maximums du rapport de mélange de HCl.

### 8.3.5 Les produits de dégradation de HCl :

Parmi les espèces issues du réservoir HCl, on a vu que ClCO et $ClCO_3$ représentaient des espèces clés dans la stabilité du $CO_2$. ClO et $ClSO_2$ le sont pour la chimie de l'oxygène moléculaire $O_2$. On résume les cycles des produits de dégradation de HCl selon le cycle suivant :

$$\begin{array}{rl} & HCl + h\nu \longrightarrow H + Cl \\ & Cl + X + M \longrightarrow ClX + M \\ \hline BILAN\ : & HCl + h\nu + X \longrightarrow ClX + H \end{array} \tag{8.15}$$

Où l'espèce X dans ce cycle peut être O, $SO_2$ et CO pour former respectivement ClO, $ClSO_2$ et ClCO. Il y a donc une compétition entre ces espèces pour la consommation du Cl produit par la photodissociation de HCl. Les paragraphes qui vont suivre détaillent brièvement ces espèces telles que nous les modélisons.

#### 8.3.5.1 Distribution de ClO

De jour, la principale réaction de formation de ClO est :

$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$$

ClO se forme rapidement pendant le jour et est détruit par la réaction :

$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$$

À laquelle il faut ajouter sa photodissociation très rapide, $ClO + h\nu \longrightarrow Cl + O$, voir la figure 4.1. ClO a donc une courte durée de vie et est à l'équilibre photochimique de jour.

De nuit, la formation de ClO est majoritairement due à la réaction :

$$ClCO_3 + Cl \longrightarrow ClO + Cl + CO_2$$

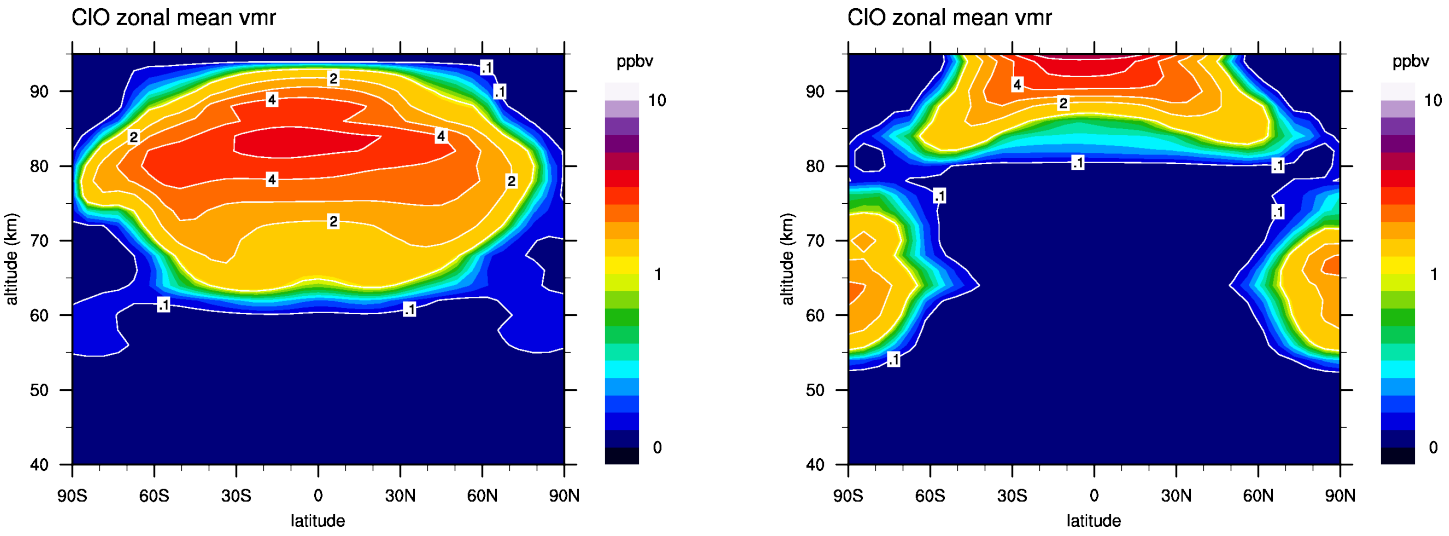
Cependant ClO est toujours soumis à une réaction rapide de perte :

$$ClO + HO_2 \longrightarrow HOCl + O_2$$

ClO garde une durée de vie courte et est en équilibre avec $ClCO_3$ durant la nuit.

En-dessous de 80 km la présence de ClO est contrainte par l'accès aux atomes de chlore Cl pour se former via $ClCO_3$. Dans la simulation où $SO_2$ est initialisé à 10 ppmv dans l'atmosphère profonde, la photodissociation de HCl à 70 km permet de former $ClCO_3$ et ClO. Cependant, aux hautes latitudes et en-dessous de 80 km, HCl est reformé plus efficacement dans cette simulation et stocke plus de Cl, figure 8.37(a), que la simulation où $SO_2$ est initialisé à 15 ppmv, figure 8.37(b), interdisant ainsi la formation de ClO aux hautes latitudes en-dessous de 80 km via $ClCO_3$, figure 8.40(a). Cette absence de ClO permet l'accumulation à 60 km d'ozone dans cette simulation, figure 8.27(a). C'est l'inverse qui se produit dans la simulation où $SO_2$ est initialisé à 15 ppmv dans l'atmosphère profonde. La photodissociation de HCl est moins intense et l'espèce $ClSO_2$ ralentit la reformation de HCl procurant

ainsi les atomes de chlore nécessaires à l'accumulation aux pôles, vers 65 km, de ClO, figure 8.40(b).




(a) (b)

FIGURE 8.40 – Moyennes zonales de ClO selon différentes initialisations de l'atmosphère profonde en $SO_2$ après 100 jours vénusiens simulés. (a) simulation où $SO_2$ est initialisé à 10 ppmv et (b) à 15 ppmv.

#### 8.3.5.2 Distribution de ClCO

Le rapport de mélange de ClCO est de l'ordre du centième de ppbv à partir de 80 km, figure 8.41. La sensibilité de ClCO en fonction de l'initialisation de $SO_2$ est peu marquée. ClCO est gouverné par la réaction de production :

$$Cl + CO + M \longrightarrow ClCO + M$$

Puis est soumis à l'équilibre avec $ClCO_3$ :

$$ClCO + O_2 + M \rightleftharpoons ClCO_3 + M$$

ClCO est produit aux altitudes supérieures à 80 km, figure 8.41(a) et figure 8.41(b). ClCO a une faible durée de vie au-dessus de 80 km, de l'ordre de quelques heures, et ses variations sont principalement d'ordre photochimique et non dynamique.

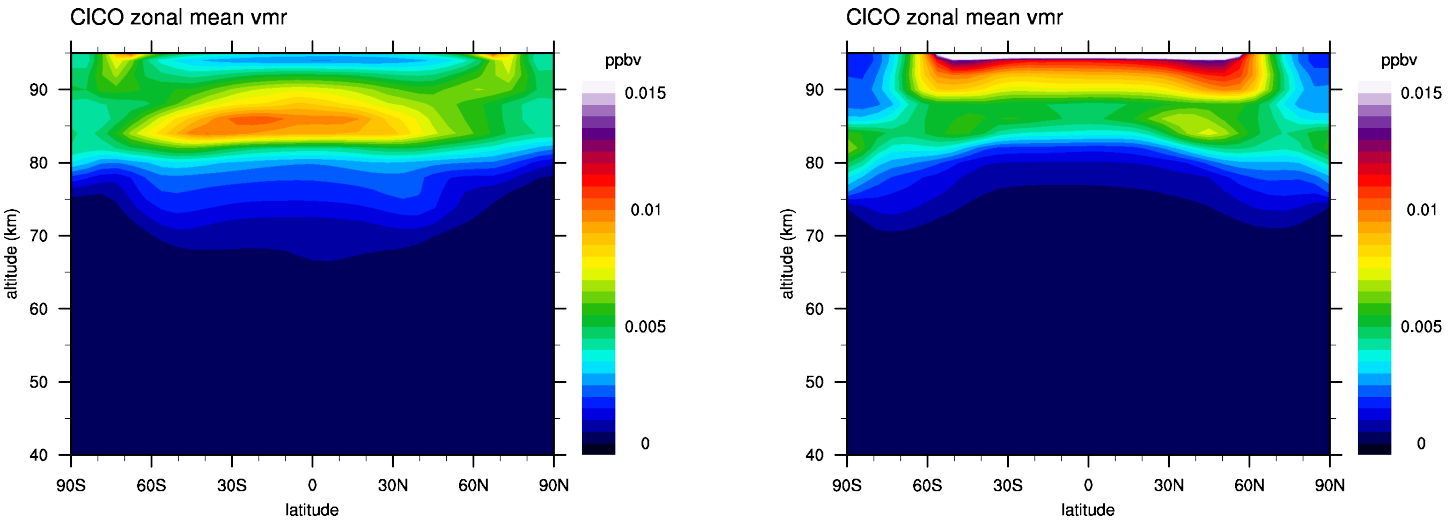



FIGURE 8.41 – Moyennes zonales de ClCO selon différentes initialisations de l'atmosphère profonde en $SO_2$ après 100 jours vénusiens simulés. (a) simulation où $SO_2$ est initialisé à 10 ppmv et (b) à 15 ppmv.

#### 8.3.5.3 Distribution de $ClCO_3$

$ClCO_3$ est en équilibre avec ClCO selon la réaction d'équilibre suivante :

$$ClCO + O_2 + M \rightleftharpoons ClCO_3 + M$$

Les pertes de $ClCO_3$ s'effectuent selon les réactions suivantes :

$$ClCO_3 + O \longrightarrow Cl + O_2 + CO_2$$

$$ClCO_3 + Cl \longrightarrow Cl + ClO + CO_2$$

À basses altitudes, la réaction à trois corps favorise la production de $ClCO_3$. Les maximums de $ClCO_3$ observés à 60 km aux hautes latitudes, figure 8.42, correspondent à des enrichissements en $O_2$ par les branches descendantes de la cellule de Hadley, ce qui déplace l'équilibre $ClCO+O_2+M \rightleftharpoons ClCO_3+M$ vers la formation de $ClCO_3$.

Aux hautes altitudes, $ClCO_3$ a une durée de vie de quelques heures et est à l'équilibre photochimique de jour.

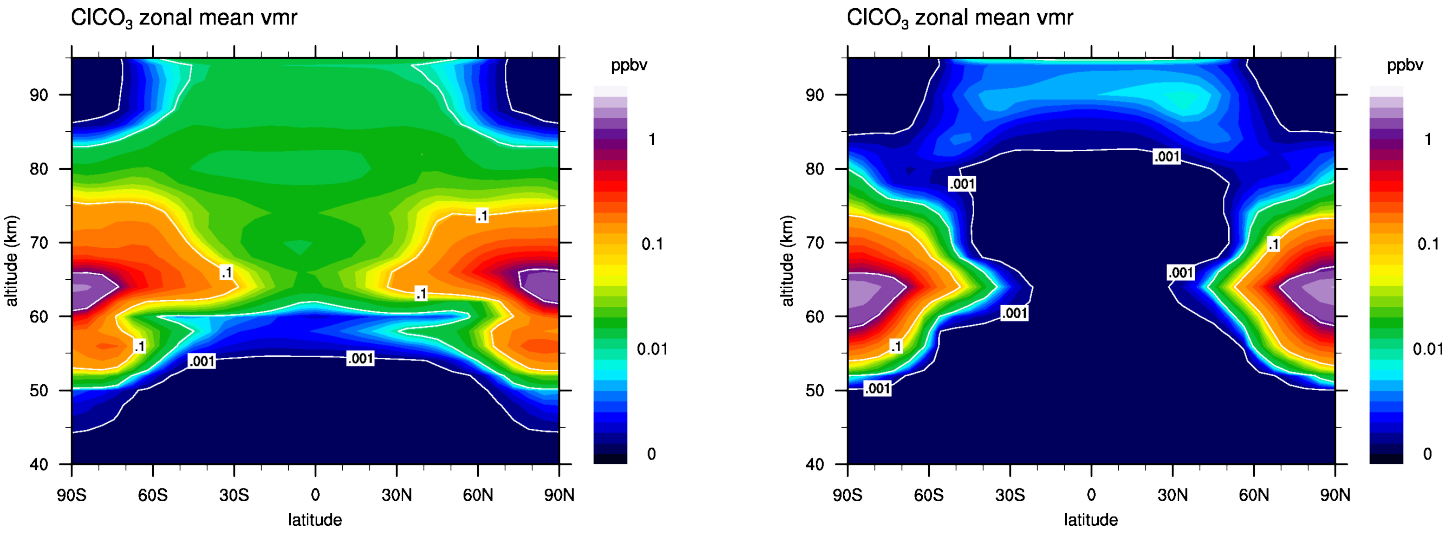



FIGURE 8.42 – Moyennes zonales de $ClCO_3$ selon différentes initialisations de l'atmosphère profonde en $SO_2$ après 100 jours vénusiens simulés. (a) simulation où $SO_2$ est initialisé à 10 ppmv et (b) à 15 ppmv.

#### 8.3.5.4 Distribution de $ClSO_2$

La réaction de formation de $ClSO_2$ est :

$$Cl + SO_2 + M \longrightarrow ClSO_2 + M$$

$ClSO_2$ se forme alors principalement de jour, là où Cl est disponible après photodissociation de HCl. De jour, $ClSO_2$ réagit rapidement avec d'autres produits de photodissociation selon les réactions :

$$ClSO_2 + O \longrightarrow SO_2 + ClO$$

$$ClSO_2 + H \longrightarrow SO_2 + HCl$$

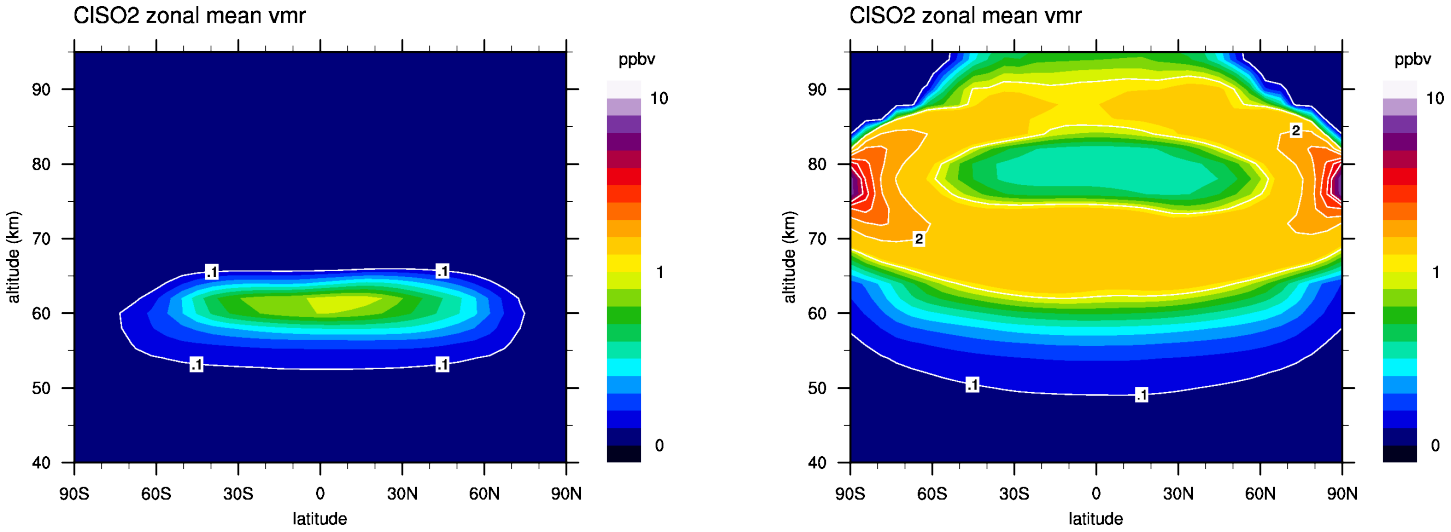
Du côté nuit $ClSO_2$ réagit avec lui-même via la réaction :

$$ClSO_2 + ClSO_2 \longrightarrow Cl_2 + SO_2 + SO_2$$

La concentration de $ClSO_2$ est directement liée à celle de $SO_2$. Il est normal que l'on retrouve plus de $ClSO_2$, figure 8.43(b), pour la simulation avec $SO_2$ initialisé à 15 ppmv dans l'atmosphère profonde que la simulation où $SO_2$ est initialisé à 10 ppmv, figure 8.43(a). Si l'on ne retrouve pas de $ClSO_2$ au-dessus de 70 km dans la figure 8.43(a) c'est parce que la décroissance du $SO_2$ dans la couche nuageuse empêche le $SO_2$ de passer cette limite et donc de former $ClSO_2$. Au contraire, la figure 8.43(b) où le $SO_2$ est présent à environ 3 ppmv au-dessus du sommet des nuages, la formation de $ClSO_2$ domine celle des autres produits de dégradation de HCl via le cycle (8.15). Dans la figure 8.43(b), la répartition de $ClSO_2$ est divisée en trois étages. Du sommet du modèle jusqu'à 85 km, $ClSO_2$ se maintient principalement du côté jour grâce à la forte concentration de chlore atomique Cl. De 85 à 70 km, On observe un minimum de $ClSO_2$ à l'équateur là où $SO_2$ est le moins concentré à cause de sa photolyse. En-dessous de 70 km c'est la concentration de $SO_2$ qui maintient la présence de $ClSO_2$ jusqu'à ce

qu'il n'y ait plus assez de Cl disponible. La figure 8.43(b) nous donne une idée de la structure que pourrait avoir $ClSO_2$ avec du $SO_2$ qui passe la barrière de condensation/sédimentation des nuages, la figure 8.43(a) reproduisant une quasi-absence de $SO_2$ au-dessus de 68 km.

La production de $ClSO_2$ dans la figure 8.43(b) explique la disparition de ClO dans la zone équatoriale entre 60 et 90 km si l'on compare les figures 8.40(a) et 8.40(b). La plus grande concentration de $SO_2$ dans l'atmosphère photochimique favorise $ClSO_2$ sur ClO. Cela explique la baisse du taux de production de $O_2$ par la réaction $ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$ entre les figures 8.17 et 8.18.




(a) (b)

FIGURE 8.43 – Moyennes zonales de $ClSO_2$ selon différentes initialisations de l'atmosphère profonde en $SO_2$ après 100 jours vénusiens simulés. (a) simulation où $SO_2$ est initialisé à 10 ppmv et (b) à 15 ppmv.

## 8.4 La vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$.

La concentration en vapeur d'eau sur Vénus est directement influencée par la chimie du soufre via l'oxydation de $SO_2$ et la production d'acide sulfurique $H_2SO_4$, mais également par la barrière de condensation que représente la couche nuageuse vénusienne.

### 8.4.1 Rappels de la chimie de la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$

#### Production de $H_2O_{(g)}$

Du sommet du modèle à la base des nuages, la production de $H_2O_{(g)}$ est essentiellement due à la réaction entre l'acide chlorhydrique HCl et le radical hydroxyle HO :

$$HCl + HO \xrightarrow{k_{33}} Cl + H_2O$$

Il n'y a qu'au-dessus de 90 km que la réaction avec l'hydrogène atomique H et le radical péridroxyle $HO_2$ devient prépondérante dans la production de $H_2O_{(g)}$ :

$$H + HO_2 \xrightarrow{k_{15}} H_2O + O$$

La figure 8.44 qui représente les taux de productions/pertes de $H_2O_{(g)}$ montre qu'en-dessous des nuages, à 50 km, c'est la décomposition thermique de $H_2SO_4$ qui fournit le plus de $H_2O$ :

$$H_2SO_4 + H_2O \xrightarrow{k_{97}} SO_3 + H_2O + H_2O$$

**Consommation de $H_2O_{(g)}$**

De la surface jusqu'au sommet des nuages, $\sim 70$ km, la consommation de $H_2O_{(g)}$ est majoritairement due à la production d'acide sulfurique :

$$SO_3 + H_2O + H_2O \xrightarrow{k_{78}} H_2SO_4 + H_2O$$

Jusqu'à 50 km la perte de $H_2O_{(g)}$ par production de $H_2SO_4$ est quasiment égalée par la décomposition thermique de $H_2SO_4$ qui produit $H_2O$. Cela signifie qu'en-dessous de 50 km la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$ est autant produite que consommée et est proche de l'équilibre. Au-dessus des nuages, c'est la photodissociation de $H_2O$ qui devient dominante dans la perte de $H_2O$ :

$$H_2O + h\nu \xrightarrow{J_7} HO + O$$

Elle fournit des radicaux hydroxyles HO et de l'oxygène atomique O au-dessus de 85 km.

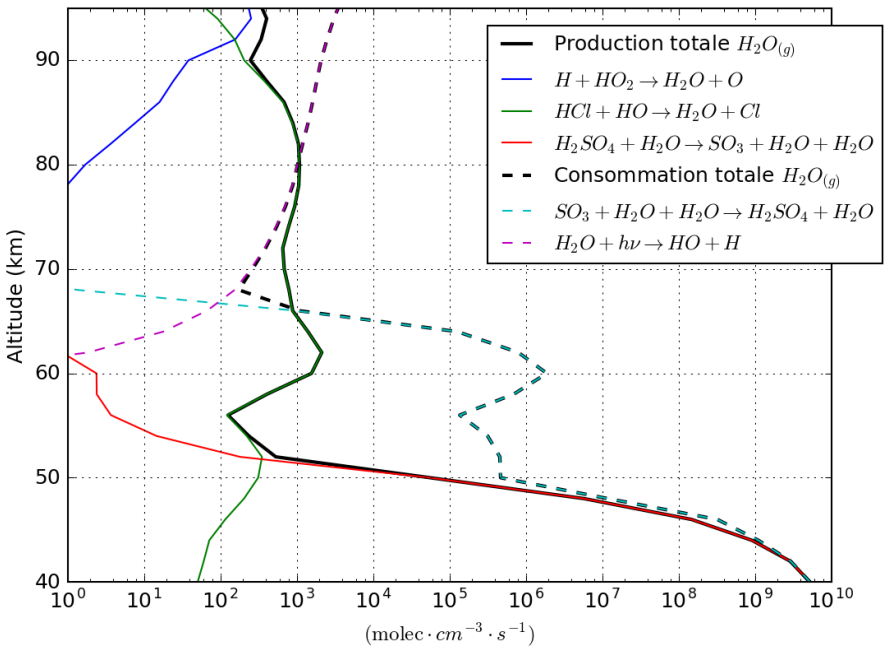



FIGURE 8.44 – Profils verticaux moyennés de la production/consommation de la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$. Les profils des réactions prépondérantes sont également affichés.

### 8.4.2 Durée de vie photochimique de $H_2O_{(g)}$

Le temps de vie photochimique de la vapeur d'eau n'est constitué que de deux réactions, sa photodissociation et la production de la vapeur d'acide sulfurique :

J7 : $H_2O + h\nu \xrightarrow{J_7} OH + H$
R78 : $SO_3 + H_2O + H_2O \xrightarrow{k_{78}} H_2SO_4 + H_2O$

On définit le temps de vie photochimique de $H_2O_{(g)}$ selon les réactions de perte dominantes de la vapeur d'eau :

$$\tau_{H_2O} = 1./\left(J_7 + k_{78} \cdot [SO_3] \cdot [H_2O]\right) \tag{8.16}$$

Le profil vertical du temps de vie photochimique moyen de la vapeur d'eau $\tau_{H_2O}$ défini par l'équation (8.16) est représenté par la figure 8.45. En-dessous de 50 km, $\tau_{H_2O}$ diminue vers des temps de vie courts, atteignant 72 h à 40 km. Le temps de vie photochimique $\tau_{H_2O}$ définit par l'équation (8.16) ne tient pas compte du recyclage de $H_2O$ par la décomposition thermique de $H_2SO_4$. Les taux de réaction nous ont montré que la production et consommation de $H_2O$ sont équivalentes en-dessous de 50 km. Cela signifie que le temps de vie effectif de $H_2O_{(g)}$ est bien plus grand que ce qu'affiche $\tau_{H_2O}$, au moins égal à celui à 50 km qui est de 160 ans environ. Il faut prendre en compte la famille ($H_2O$,$H_2SO_4$) pour avoir une idée du temps de vie effectif de ces deux espèces sous les nuages. À 60 km, le maximum de production de $H_2SO_4$ fait chuter $\tau_{H_2O}$ à 3 ans puis augmente jusqu'à la vingtaine de siècles à 65 km. Il diminue ensuite progressivement jusqu'à atteindre environ 11 jours à 95 km. De manière générale, la vapeur d'eau possède un temps de vie photochimique long et sa distribution est alors principalement marquée par la dynamique. La décroissance du rapport de mélange de la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$, passant de 30 ppmv sous les nuages à 2 ppmv au-dessus, n'est donc pas liée à la photochimie. C'est bien la barrière de condensation que forme la couche nuageuse de Vénus qui fait décroître le rapport de mélange de $H_2O_{(g)}$.

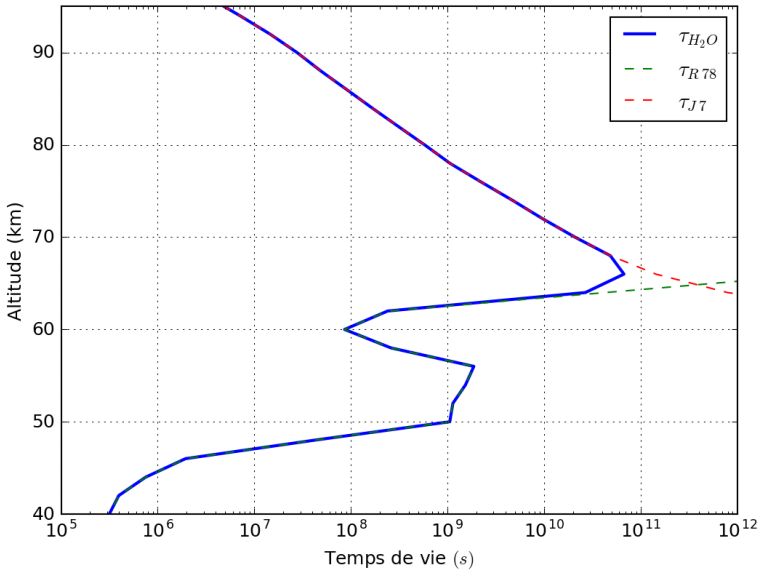
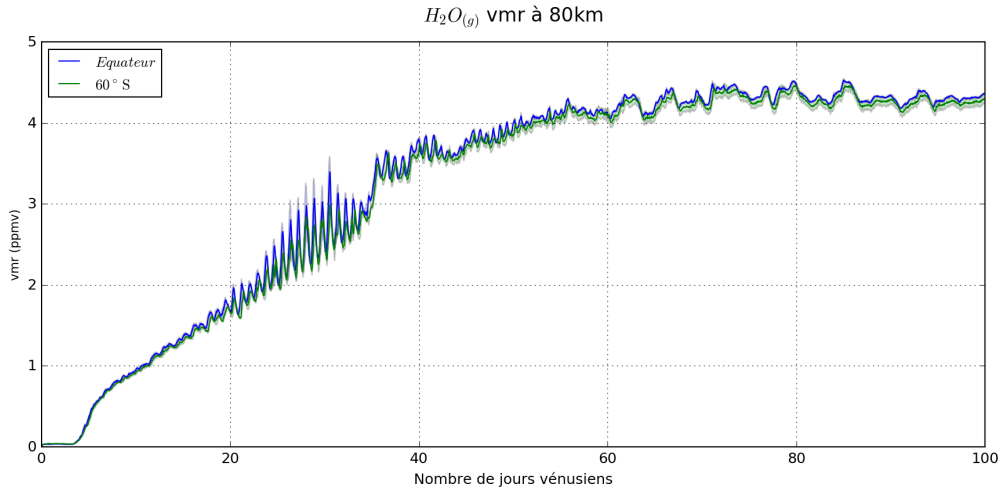
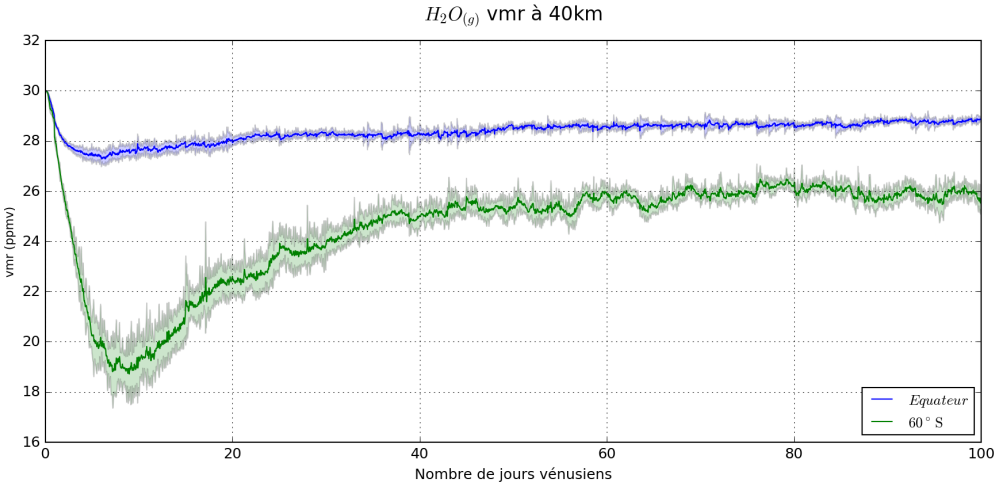



FIGURE 8.45 – Profils verticaux des temps de vie associés aux termes de perte de $H_2O$ calculés par notre modèle avec une atmosphère profonde initialisée à 10 ppmv en $SO_2$ après 100 jours vénusiens simulés. Seules les réactions principales dans la perte de $H_2O$ sont affichées.

À partir d'une initialisation de $H_2O$ à 30 ppmv dans l'atmosphère profonde, il est nécessaire de simuler une soixantaine de jours vénusiens avec notre GCM pour que $H_2O_{(g)}$ soit dans un état d'équilibre à toutes les latitudes et altitudes comme le montre la figure 8.46. Cet équilibre global résulte de l'équilibre entre le GCM, le modèle de nuages et la photochimie.




(a)




(b)

FIGURE 8.46 – Variation temporelle de la moyenne globale du rapport de mélange de $H_2O_{(g)}$ calculée par le modèle à (a) 80 km et (b) 40 km. $H_2O$ est initialisé à 30 ppmv dans l'atmosphère profonde. Les enveloppes colorées représentent la déviation standard en longitude des valeurs du rapport de mélange de $H_2O$.

### 8.4.3 Résultats

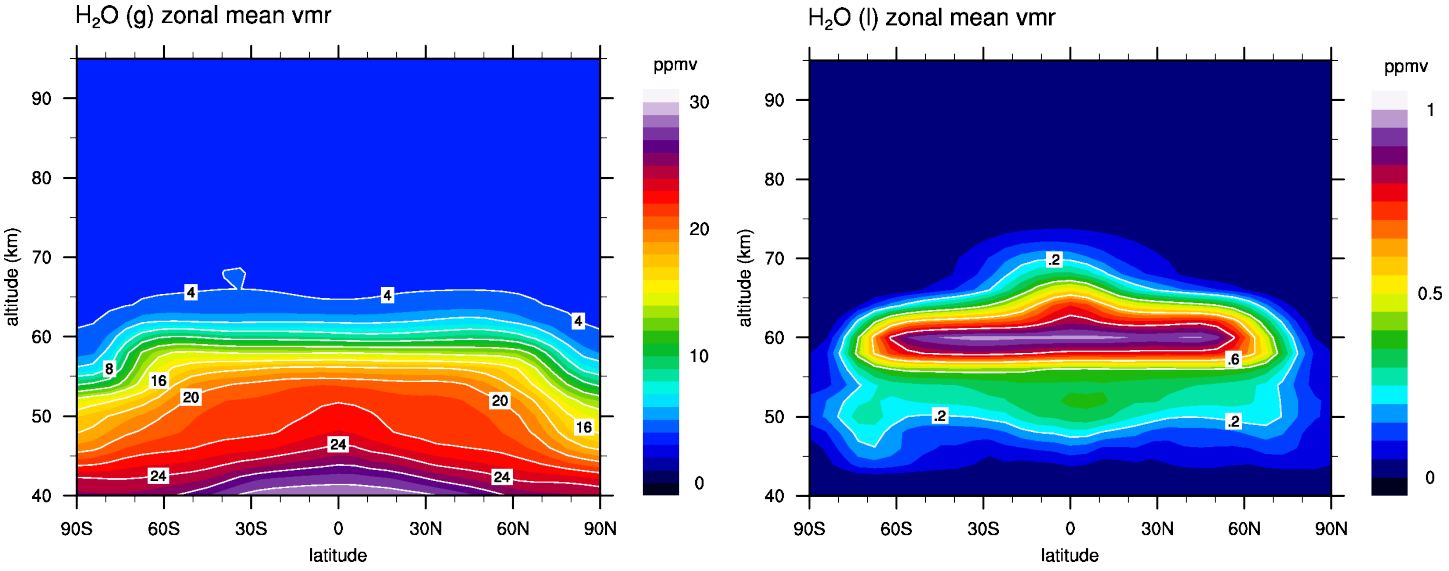
Les résultats présentés dans cette section sont issus de la simulation où les espèces réservoirs sont initialisées de 0 à 40 km selon le tableau suivant :

| Espèces | Rapport de mélange volumique | Notes et Références |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 30 ppmv | Bézard and de Bergh (2007); Marcq et al. (2008) |
| HCl | 0,4 ppmv | Krasnopolsky (2010b, 2012) |
| $SO_2$ | 10 ppmv | Test similaire à Krasnopolsky (2012) |
| OCS | 3 ppmv | Marcq et al. (2008) |
| CO | 25 ppmv | Marcq et al. (2008); Tsang et al. (2009); Cotton et al. (2012) |

Le rapport de mélange $CO_2$ est égal à $1 - \Sigma$ traceurs. $N_2$ est constant, initialisé à $3,5\%$ et toutes les autres espèces chimiques sont initialisées à 0

Le $SO_2$ est initialisé à 10 ppmv dans l'atmosphère profonde et non suivant les valeurs observées ($\sim$ 100 ppmv) dans le but de reproduire les rapports de mélange observés de $SO_2$ au-dessus des nuages. C'est la méthode utilisée par tous les modèles photochimiques récents (Mills et al., 2007; Krasnopolsky, 2012; Zhang et al., 2012).

#### 8.4.3.1 Cartographie de $H_2O_{(g)}$




(a) (b)

FIGURE 8.47 – Moyennes zonales du rapport de mélange de la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$ et de l'eau condensée $H_2O_{(l)}$. après 100 jours vénusiens simulés.

La figure 8.47 montre les moyennes zonales des rapports de mélange des parties gazeuses et liquides de $H_2O$. Le rapport de mélange de $H_2O_{(g)}$ est plus élevé aux basses latitudes qu'aux hautes latitudes du fait de la circulation de Hadley. Ce comportement se retrouve également dans le partie condensée $H_2O_{(l)}$, figure 8.47(b), qui montre des rapports de mélange plus élevés aux basses latitudes à une altitude donnée. La figure 8.47 nous apprend que la fraction liquide de $H_2O$ ne représente pas plus de 10% de la partie gazeuse. La partie liquide est en équilibre entre le transport vertical et la sédi-

mentation. Le transport vertical plus intense aux basses latitudes permet le maintien d'un rapport de mélange plus élevé à 60 km de $H_2O_{(l)}$, figure 8.47(b). Ce maximum de vapeur d'eau condensée $H_2O_{(l)}$ à 60 km correspond au pic de consommation de $H_2O_{(g)}$, figure 8.44. En effet, la condensation de $H_2O$ est intimement liée à la production de $H_2SO_4$ puisque ces deux espèces sont transférées en même temps vers la phase liquide. Le rapport de mélange de la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$ au-dessus de 70 km est bien mélangé et varie très peu en altitude et latitude conformément à sa longue durée de vie photochimique.

La figure 8.48 représente la distribution de $H_2O_{(g)}$ calculée pour diverses altitudes entre 50 et 96 km. Elle montre l'influence de la dynamique de la cellule de Hadley sur la distribution à 50 km de $H_2O_{(g)}$ avec une bande équatoriale plus riche en $H_2O_{(g)}$ que les hautes latitudes. À 60 km, on observe l'influence du transport dû à la marée thermique diurne avec une zone de transport ascendant, masses d'air riches en $H_2O_{(g)}$, pendant le soir et une autre de transport descendant, masses d'air pauvres en $H_2O_{(g)}$, pendant le matin. À 70 et 80 km la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$ est bien mélangée sur tout le globe mais l'on observe également une faible influence de l'oscillation thermique Nord-Sud bi-diurne qui fait varier le rapport de mélange de $H_2O_{(g)}$ de moins de 3% à 70 km. Les figures 8.48(e) et 8.48(f) montrent l'influence conjuguée du transport subsolaire-antisolaire et de la photochimique. Au-dessus de 80 km, la circulation subsolaire-antisolaire se met progressivement en place avant de dominer la circulation globale à partir de 90 km. À cette altitude, le midi local est une zone de transport vertical ascendant qui apporte des masses d'air plus riches en $H_2O_{(g)}$ soumises alors à la photodissociation. De nuit, on retrouve la branche descendante de la circulation subsolaire-antisolaire, décalée vers le matin par le vent zonal d'Est, qui amène des masses d'air plus pauvres en $H_2O_{(g)}$, figure 8.48(e) et 8.48(f). C'est le comportement attendu d'une espèce à longue durée de vie, similaire par exemple au comportement de CO.

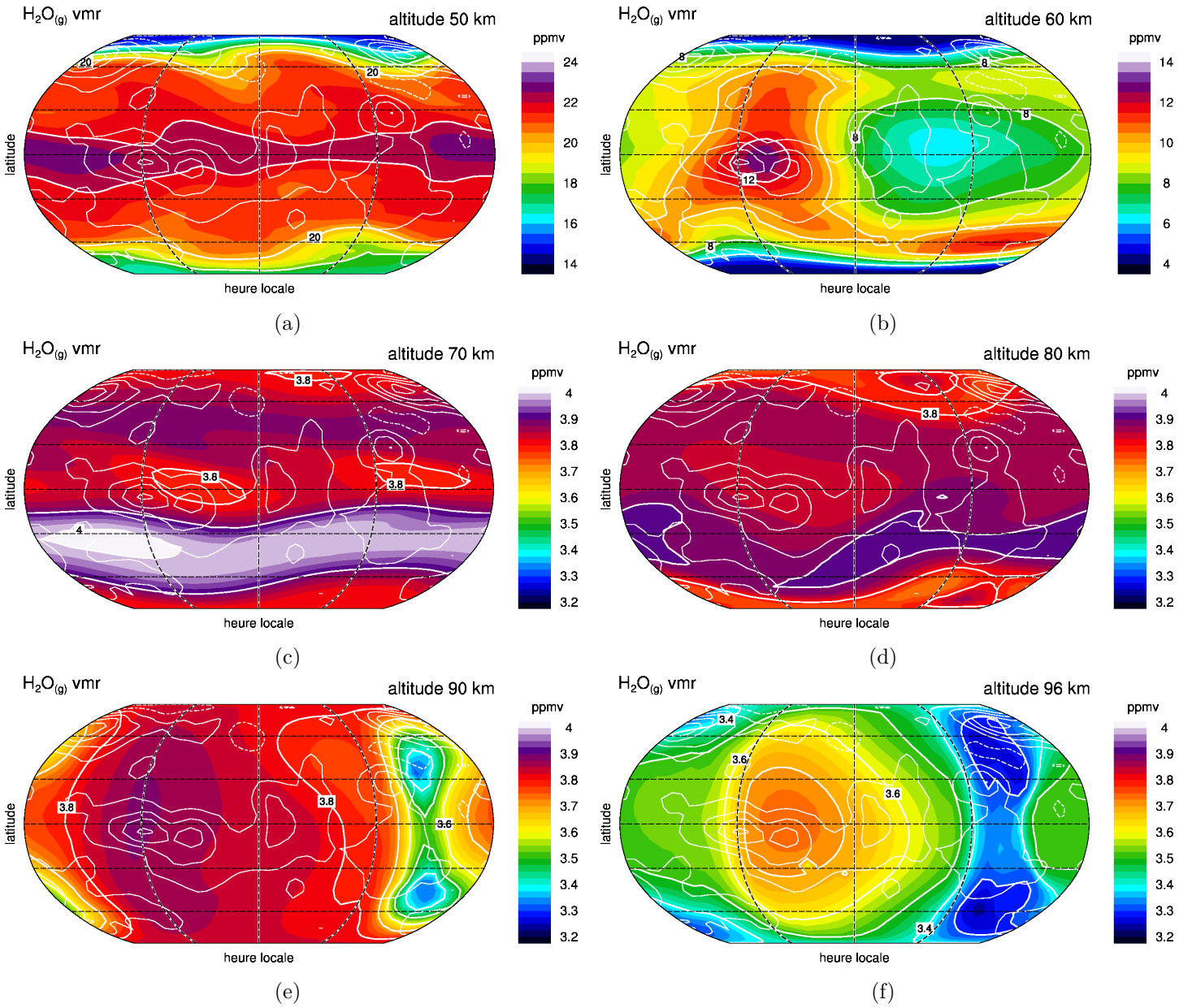



FIGURE 8.48 – Cartes de la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$ de 50 à 96 km. La simulation est initialisée à 10 ppmv de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde. Les cartes sont centrées sur le midi local.

#### 8.4.3.2 Comparaison avec les observations et modélisations 1D

**Comparaison en-dessous des nuages.**

Sous les nuages, les mesures depuis la Terre dans la fenêtre à 2,3 µm du côté nuit de Vénus permettent de sonder $H_2O$ sous la couche nuageuse. Ces observations, par Bézard et al. (1993); Crisp et al. (1991); Pollack et al. (1993), trouvent toutes une valeur moyenne aux alentours de 30 ppmv vers 35 km. Les variations en latitude ne sont pas évidentes selon les observations et Drossart et al. (1993) conclut, en utilisant l'instrument NIMS lors du survol de Vénus par la sonde GALILEO, à un écart entre les hautes latitudes et l'équateur de moins de 10%. La figure 8.49 représente le rapport de

mélange en vapeur d'eau observé à 35 km par Marcq et al. (2008) à partir de l'instrument VIRTIS-H à bord de la sonde *Venus Express*. La valeur moyenne est de $31 \pm 2$ ppmv. Les auteurs ne concluent pas à une variation en latitude compte tenu de la dispersion et précision des mesures. Nos résultats, figure 8.50, montrent que le rapport de mélange de la vapeur d'eau se maintient proche de 30 ppmv aux basses latitudes après 100 jours de simulations. Il diminue à 27,5 ppmv aux pôles mais cette diminution demeure inférieure à 10% du rapport de mélange en vapeur d'eau initial. La dispersion des mesures entre 60°S et 60°N observée par VIRTIS se retrouve dans notre modèle par les fluctuations longitudinales du rapport de mélange de la vapeur d'eau, causée par la dynamique. la vapeur d'eau modélisée en-dessous des nuages est donc en très bon accord avec les observations.

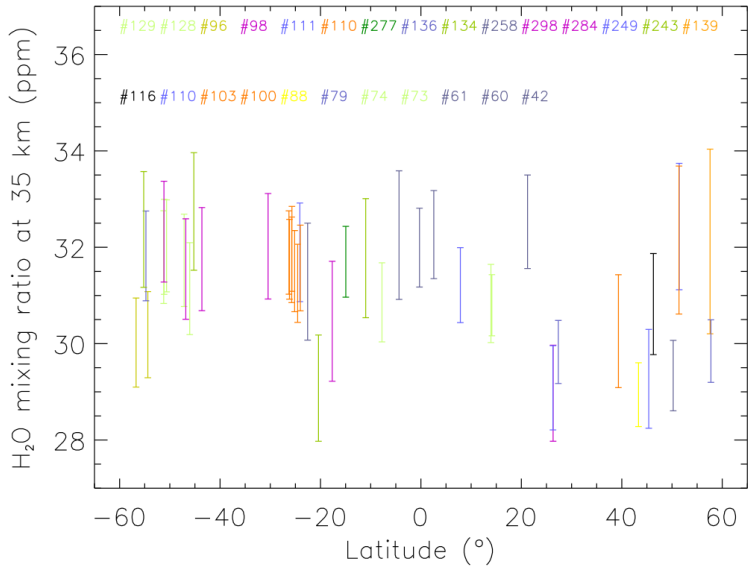



FIGURE 8.49 – Rapport de mélange de $H_2O_{(g)}$ à 35 km observé par VIRTIS-H (Marcq et al., 2008).

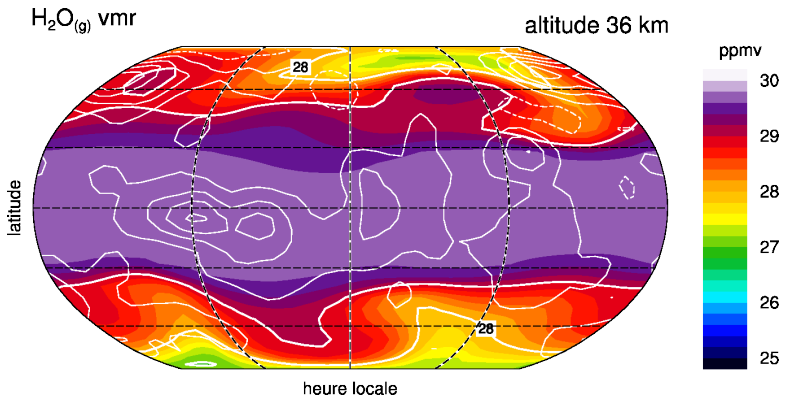
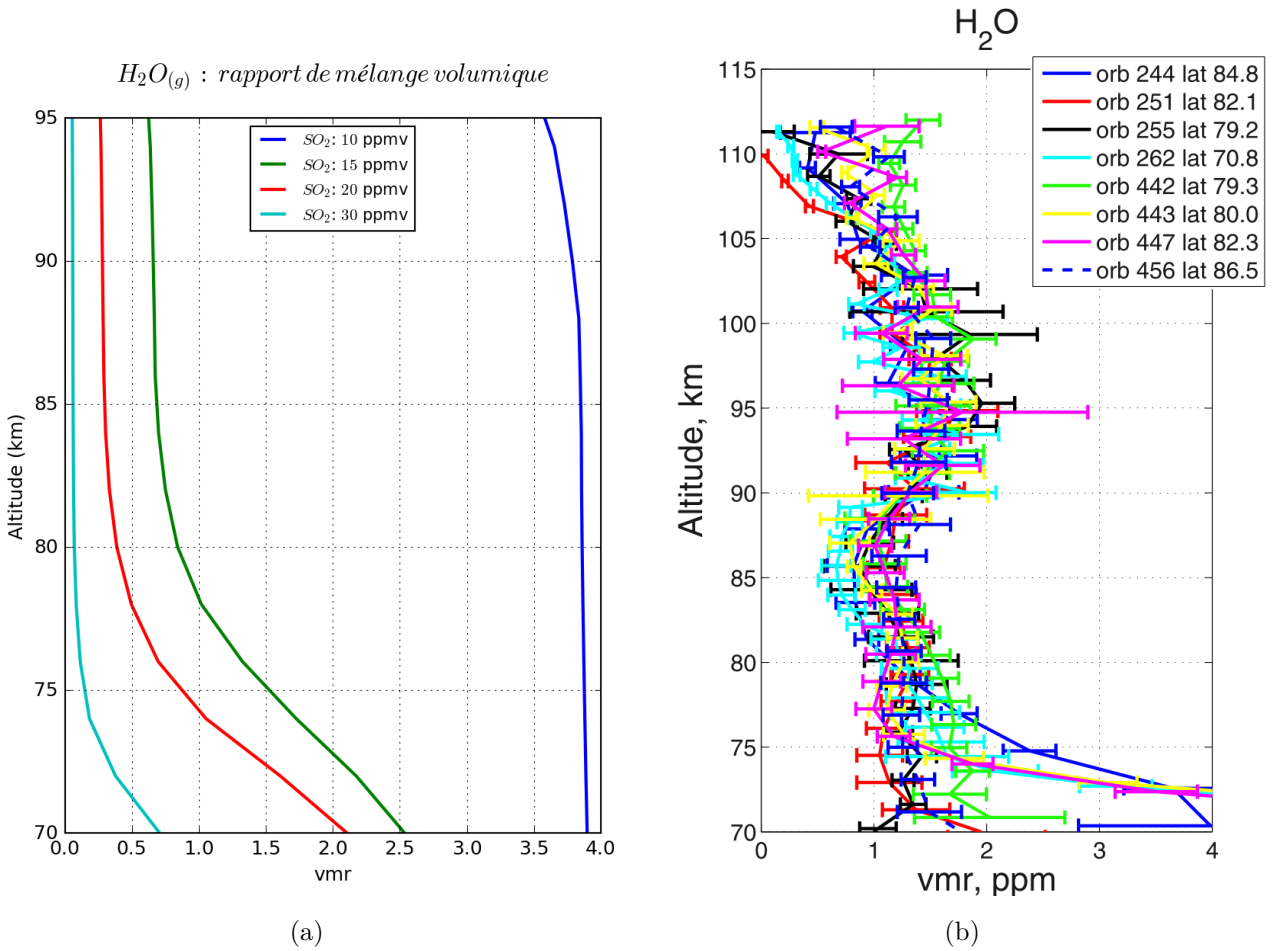



FIGURE 8.50 – Carte de la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$ calculée par notre modèle à 36 km. Carte centrée sur le midi local.

**Comparaison au-dessus des nuages.**

La concentration en vapeur d'eau est liée à la concentration initiale en $SO_2$ via la production de $H_2SO_4$. Plusieurs simulations avec un rapport de mélange de $SO_2$ initialisé à des valeurs différentes ont été menées. Les résultats sur le rapport de mélange de $H_2O_{(g)}$ comparées aux mesures de Fedorova et al. (2008) effectuées grâce à l'instrument SOIR à bord de *Venus Express* sont présentés en figure 8.51.



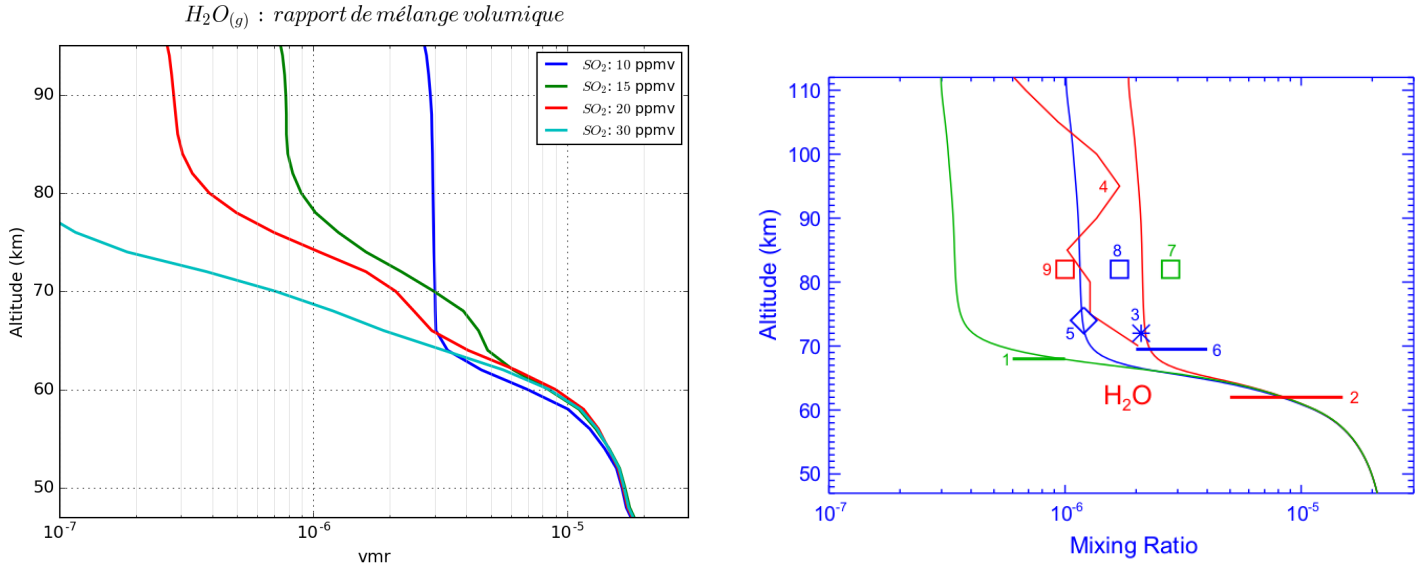

(a) (b)

FIGURE 8.51 – (a) Profils verticaux moyennés du rapport de mélange de la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$ selon différentes initialisations en $SO_2$. (b) Observations de Fedorova et al. (2008) avec l'instrument SOIR à bord de *Venus Express*.

Les mesures de Fedorova et al. (2008) montrent un rapport de mélange de $H_2O_{(g)}$ compris entre 1 et 2 ppmv dans toute l'atmosphère entre 70 et 110 km d'altitude. On observe donc une diminution de près de 95% de la vapeur d'eau par rapport à la quantité observée sous les nuages, d'environ 30 ppmv. Comme pour la stratosphère terrestre, cette déshydratation de l'atmosphère vénusienne est consécutive à la condensation de la vapeur d'eau dans les nuages et à la sédimentation des gouttelettes. Ces mécanismes bloquent l'apport de $H_2O_{(g)}$ vers l'atmosphère photochimique et retournent $H_2O$ sous sa forme gazeuse dans l'atmosphère profonde. Notre modèle reproduit également un assèchement très marqué de l'atmosphère de Vénus au-dessus des nuages, avec un rapport de mélange moyen compris entre 0 et 4 ppmv selon l'initialisation de $SO_2$ choisie. La « barrière de condensation » simulée par

notre modèle est donc en bon accord général avec les observations. Comme le montre la figure 8.51(a), la faible quantité de $H_2O_{(g)}$ qui traverse la couche de nuages dans le GCM dépend d'un réglage fin de l'initialisation de $SO_2$. L'étude de sensibilité que nous avons menée montre que le meilleur accord quantitatif avec les mesures de $H_2O_{(g)}$ de SOIR (Fedorova et al., 2008) s'obtient pour une initialisation de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde qui doit se situer entre 10 et 15 ppmv.

La comparaison de nos résultats avec ceux de Krasnopolsky (2012), figure 8.52, montre que la sensibilité de $H_2O_{(g)}$ à l'initialisation en $SO_2$ est partagée par d'autres modèles. Celle-ci est encore plus extrême chez Krasnopolsky (2012) car un écart à l'initialisation en $SO_2$ de 1 ppmv change le rapport de mélange de $H_2O_{(g)}$ d'un ordre de grandeur au-dessus des nuages alors qu'il faut 10 ppmv de $SO_2$ en plus à notre modèle pour simuler un écart similaire.




(a) (b)

FIGURE 8.52 – Comparaison avec le modèle de Krasnopolsky (2012) des profils verticaux moyennés de la concentration en vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$ selon différentes initialisations en $SO_2$ dans l'atmosphère profonde. (a) moyenne globale de la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$ de notre modèle après 30 jours vénusiens simulés. Les initialisations en $SO_2$ de l'atmosphère profonde sont indiquées dans la légende. (b) Modèle 1D de Krasnopolsky (2012) pour des valeurs de $SO_2$ initialisées différemment à la base du modèle. 10,2 ppmv, 9,7 ppmv et 9,2 ppmv à 47 km pour les lignes, respectivement, de couleur verte, bleu et rouge. Les numéros correspondent à des observations de la vapeur d'eau. (1) Fink et al. (1972) ; (2) Ignatiev et al. (1999) ; (3) Bjoraker et al. (1992) ; (4) Fedorova et al. (2008) ; (5) Krasnopolsky (2010c) ; (6) Cottini et al. (2012) ; (7) Encrenaz et al. (1995) ; (8) Gurwell et al. (2007) et (9) Sandor and Clancy (2005).

La différence de comportement du profil vertical du rapport de mélange $H_2O_{(g)}$ vers 70 km entre notre modèle et celui de Krasnopolsky (2012) tient dans la modélisation des nuages. Il existe une différence dans la paramétrisation de nos nuages en-dessous et au-dessus de 70 km. On passe du *upper cloud* au *upper haze*. Cette différence dans le régime du flux massique de la sédimentation induit un palier supplémentaire à l'interface entre les couches nuageuses. Ce second palier n'apparaît pas sur

la courbe bleue car il n'y a pas assez de $SO_2$ pour initier la formation de vapeur d'acide sulfurique. Le profil de la vapeur $H_2O_{(g)}$ montre qu'elle est bien mélangée au-dessus des nuages, conformément à sa longue durée de vie. Au-dessus des nuages, sa distribution en latitude est également uniforme jusqu'à 90 km comme le montre la figure 8.48. C'est une caractéristique observée par Fedorova et al. (2008) qui, à l'aide de l'instrument SOIR sur la sonde *Venus Express*, n'ont pas trouvé de variations en latitude de $H_2O_{(g)}$ pour des latitudes supérieures à 60°N, figure 8.53. Une diminution par 50 de la quantité de $H_2O_{(g)}$ au-dessus du sommet des nuages a été observée par Gurwell et al. (2007) sur une période de temps de 48 h. Le modèle ne reproduit pas de si brusques et intenses variations de $H_2O_{(g)}$ au-dessus des nuages.

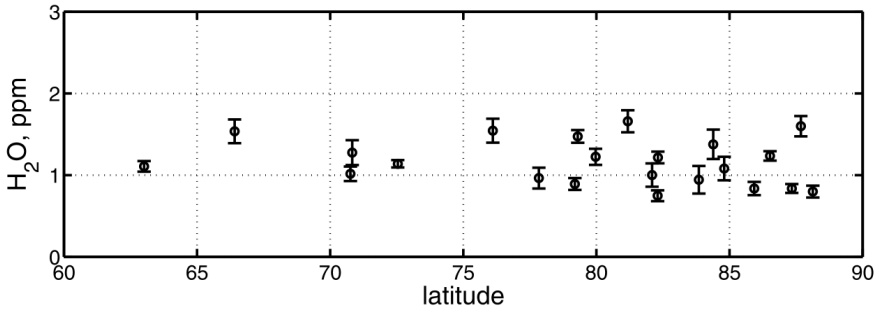



FIGURE 8.53 – Variation en latitude du rapport de mélange de $H_2O_{(g)}$, moyenné entre de 75 à 112 km, observé par Fedorova et al. (2008) avec l'instrument SOIR à bord de la sonde *Venus Express*.

### 8.4.4 Conclusions sur la représentation de la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$ par notre modèle

**Conclusions**

- $H_2O_{(g)}$ est une espèce à longue durée de vie dans l'atmosphère de Vénus. Sa contribution est dictée par le transport, la condensation et la sédimentation.
- Sous les nuages, notre modèle est en très bon accord avec les observations. Il y reproduit un rapport de mélange de $H_2O_{(g)}$ uniformément mélangé à 30 ppmv.
- La « barrière de condensation » est bien représentée et permet de bloquer plus de 90% de la vapeur d'eau sous le sommet des nuages à 70 km. Le rapport mélange de $H_2O_{(g)}$ qui passe la barrière est bien mélangé au-dessus des nuages en accord avec les observations. Les quelques ppmv autorisés à traverser la couche nuageuse sont très sensibles à la quantité de $SO_2$ sous les nuages. Ce résultat est cohérent avec les autres modèles de la photochimie de Vénus. Dans le but de reproduire au mieux les observations de $H_2O_{(g)}$, l'initialisation optimale de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde se situe entre 10 et 15 ppmv.

## 8.5 Étude des espèces soufrées

Les nuages de Vénus composés d'acide sulfurique ont un impact primordial sur le transfert radiatif vénusien et l'équilibre chimique du soufre et de la vapeur d'eau dans l'atmosphère. C'est l'oxydation du dioxyde de soufre $SO_2$ qui produit à terme l'acide sulfurique. Les observations de $SO_2$ montrent que son

rapport de mélange diminue d'une centaine de ppmv sous les nuages pour atteindre environ 0,1 ppmv au-dessus des nuages. Cette division par mille s'effectue dans la couche nuageuse, entre 50 et 70 km d'altitude. La concentration en soufre au-dessus des nuages conditionne également le comportement des espèces oxygénées et chlorées comme je l'ai montré à la section 8.2 et 8.3. $SO_2$ a également un lien chimique étroit avec la vapeur d'eau $H_2O_{(g)}$ via la production et condensation de l'acide sulfurique. $SO_2$ est également une espèce chimique dont la concentration au-dessus des nuages varie dans le temps, cette variation allant de la dizaine d'années (Marcq et al., 2013) jusqu'à quelques dizaines d'heures seulement (Encrenaz et al., 2012, 2015). Ces multiples aspects rendent l'étude de $SO_2$ primordiale pour comprendre la photochimie de l'atmosphère de Vénus.

### 8.5.1 le dioxyde de soufre $SO_2$

#### 8.5.1.1 La chimie de $SO_2$

**Perte de $SO_2$**

Les deux réactions de perte les plus rapides de $SO_2$ sont, d'une part, sa photodissociation :

$$SO_2 + h\nu \xrightarrow{J_{13}} SO + O$$

Et d'autre part sa réaction avec Cl qui forme $ClSO_2$ :

$$SO_2 + Cl + M \xrightarrow{k_{55}} ClSO_2 + M$$

Ces deux réactions ont un pic de production vers 60 km (figure 8.54). Cependant, les produits de ces réactions, SO et $ClSO_2$, sont des espèces à courtes durée de vie qui retournent rapidement le soufre sous forme de $SO_2$. Ce ne sont donc pas des pertes nettes de $SO_2$. Une troisième réaction importante dans la chimie de $SO_2$ est son oxydation qui forme $SO_3$ :

$$SO_2 + O + M \xrightarrow{k_{74}} SO_3 + M$$

Cette réaction est dix fois moins rapide que sa photodissociation ou sa réaction avec Cl. Cependant, le $SO_3$ produit réagit en partie avec $H_2O_{(g)}$ pour former $H_2SO_4$, une espèce à longue durée de vie susceptible de condenser. Contrairement à la photodissociation de $SO_2$ ou sa réaction avec Cl, son oxydation représente une perte nette. En effet, le soufre présent dans $SO_3$ puis $H_2SO_4$ n'est pas recyclé rapidement en $SO_2$.

**Production de $SO_2$**

Jusqu'à 60 km, la principale réaction qui produit $SO_2$ est la réaction inverse de R55 :

$$ClSO_2 + ClSO_2 \xrightarrow{k_{58}} SO_2 + SO_2 + Cl_2$$

Au-dessus de 60 km la production de $SO_2$ se fait majoritairement via deux réactions impliquant SO, le produit de la photodissociation de $SO_2$ :

$$SO + ClO \xrightarrow{k_{79}} SO_2 + Cl$$

$$SO + O + M \xrightarrow{k_{77}} SO_2 + M$$

Toutes ces réactions sont rapides et recyclent le soufre contenu dans SO et $ClSO_2$ vers leur espèce source $SO_2$. Lorsque le rayonnement UV est suffisant pour enclencher la photochimie de $SO_2$, celui-ci est en équilibre photochimique avec son produit de photodissociation SO, ainsi qu'avec $ClSO_2$ produit par la réaction avec Cl.

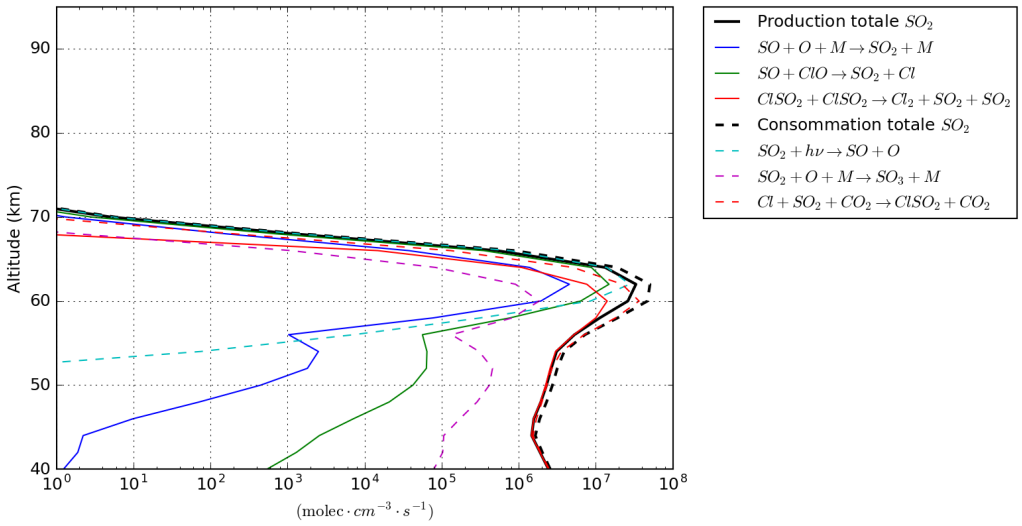



FIGURE 8.54 – Profils verticaux moyennés de la production/consommation de $SO_2$, initialisé à 10 ppmv dans l'atmosphère profonde. Les profils des réactions prépondérantes sont également affichés.

### 8.5.1.2 Durée de vie photochimique de $SO_2$

Notre modèle permet d'étudier la variabilité temporelle de $SO_2$ due à des changements de régime de température et de dynamique et de définir un temps photochimique caractéristique $\tau_{SO_2}$ à partir des deux réactions de perte suivantes :

J13 : $SO_2 + h\nu \xrightarrow{J_{13}} SO + O$
R76 : $SO_2 + O + M \xrightarrow{k_{76}} SO_3 + M$

Cependant, seule la réaction d'oxydation de $SO_2$ qui forme $SO_3$ correspond à une perte nette de soufre au sein de la famille $SOx = SO_2 + SO + ClSO_2$ dont les membres sont soumis entre eux à un équilibre photochimique. Le temps de vie photochimique de $SO_2$, plus exactement de la famille SOx, est donc définit uniquement selon l'oxydation de $SO_2$ :

$$\tau_{SO_2} = 1./\left(k_{76} \cdot [O]\right) \tag{8.17}$$

La figure 8.55 montre que $SO_2$ a une durée de vie de l'ordre de la décennie jusqu'à 55 km. À partir de cette altitude, sa durée de vie diminue rapidement car la disponibilité en O, produit majoritaire-

ment par la photodissociation de $SO_2$ à 60 km, augmente. La durée de vie de $SO_2$ s'établit alors à environ deux mois à partir de 60 km et jusqu'au sommet du modèle. Dans la couche nuageuse, où le transport vertical est lent et la production de SOx est négligeable, cette durée de vie est suffisamment courte pour expliquer la diminution significative du rapport de mélange de $SO_2$. Cette durée de vie de deux mois est néanmoins longue devant les 4-5 jours de la super-rotation. On a donc la famille SOx qui sera bien mélangée à une altitude donnée et $SO_2$ également tant que son équilibre photochimique avec les autres membres de la famille SOx ne s'est pas déplacé en faveur de sa photolyse. Si c'est le cas, on verra apparaître un comportement diurne de $SO_2$ gouverné par la photochimie.

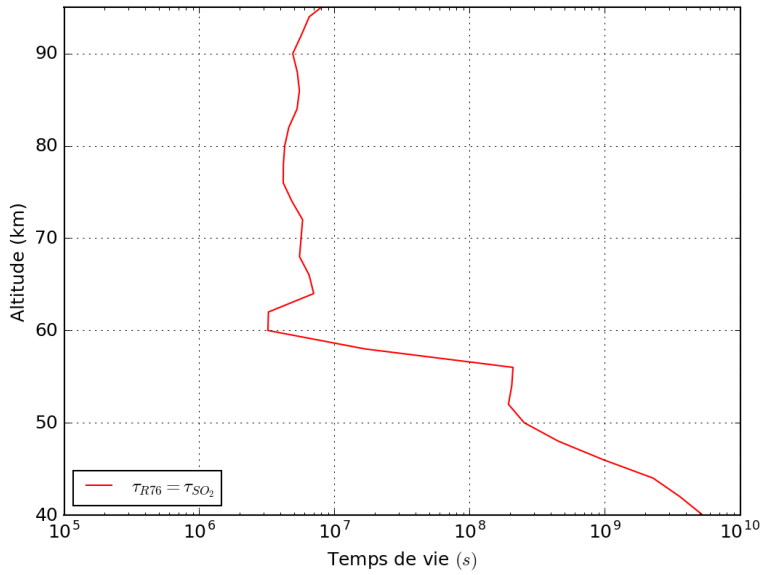



FIGURE 8.55 – Profils verticaux des temps de vie associés aux termes de perte de $SO_2$ calculés par notre modèle avec une atmosphère profonde initialisée à 10 ppmv en $SO_2$ après 100 jour vénusiens simulés. Seules les réactions principales dans la perte de $SO_2$ sont affichées.

#### 8.5.1.3 Résultats : sensibilité aux conditions dans l'atmosphère profonde

**$SO_2$ et $H_2O$ contraints par les observations**

L'objectif de cette simulation est d'observer les résultats en initialisant la teneur en $SO_2$ et $H_2O$ dans l'atmosphère profonde aux valeurs observées. Les abondances des espèces chimiques réservoirs sont alors initialisées de 0 à 40 km selon le tableau ci-dessous :

| Espèces | Rapport de mélange volumique | Notes et Références |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 30 ppmv | Bézard and de Bergh (2007); Marcq et al. (2008) |
| HCl | 0,4 ppmv | Krasnopolsky (2010b, 2012) |
| $SO_2$ | 90 ppmv | Marcq et al. (2008) |
| OCS | 3 ppmv | Marcq et al. (2008) |
| CO | 25 ppmv | Marcq et al. (2008); Tsang et al. (2009); Cotton et al. (2012) |

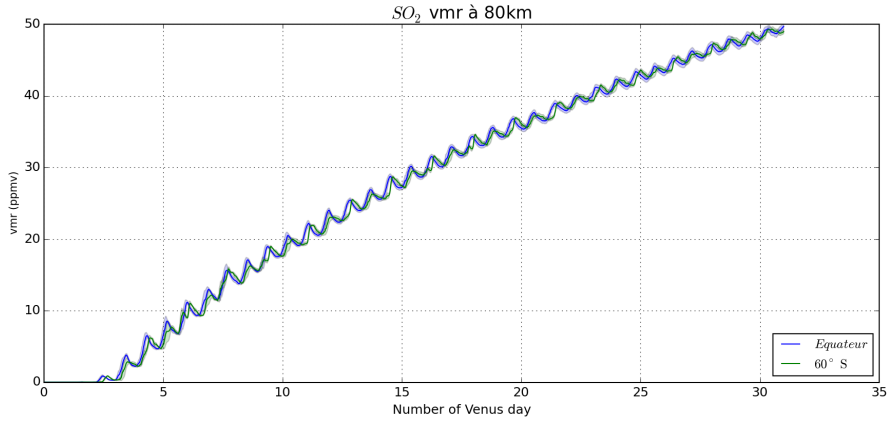
Le rapport de mélange $CO_2$ est égal à $1 - \Sigma$ traceurs. $N_2$ est constant, initialisé à $3,5\%$ et toutes les autres espèces chimiques sont initialisées à 0

La particularité de cette initialisation est la forte concentration en $SO_2$ qui s'approche de la centaine de ppmv en-dessous des nuages comme observé par divers instruments depuis la mission *Pioneer Venus* et encore récemment par Marcq et al. (2008) à partir de l'instrument VIRTIS à bord de *Venus Express*. Comme observé par Marcq et al. (2008), la vapeur d'eau est initialisée à 30 ppmv, ce qui signifie que la consommation de $SO_2$ pour produire $H_2SO_4$ ne peut s'élever théoriquement qu'à 30 ppmv maximum puisque une molécule de $SO_2$ et de $H_2O$ sont nécessaires pour former une molécule de $H_2SO_4$.

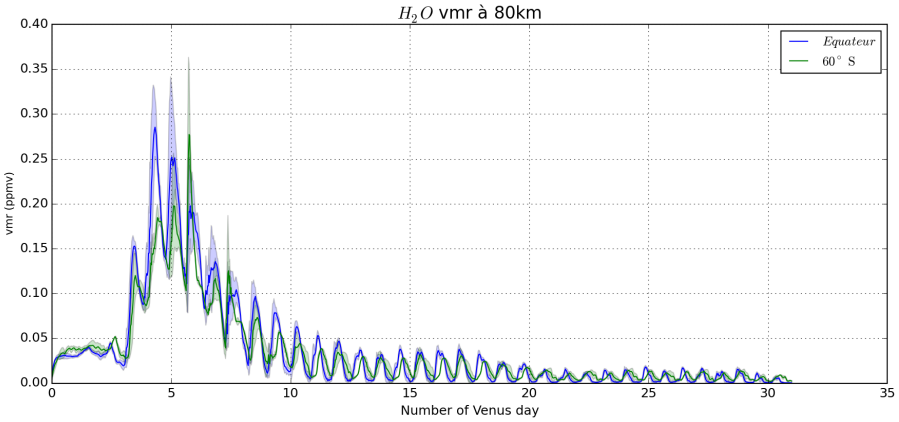
L'évolution dans le temps du rapport de mélange de $SO_2$ à 80 km, figure 8.56(a), est marquée par une augmentation continue qui atteint, après trente jours vénusiens simulés, environ 50 ppmv. Cette quantité de $SO_2$ est supérieure de plusieurs ordres de grandeurs aux observations qui sont comprises en moyenne de 10 à 100 ppbv au-dessus des nuages. Le modèle ne reproduit pas la forte décroissance du $SO_2$ dans les nuages. Inversement, la vapeur d'eau est presque totalement consommée par la production de $H_2SO_4$ dans les nuages et on retrouve des rapports de mélange à 80 km d'environ 0,01 ppmv au lieu de 1 ppmv observé.

Cette simulation indique que le modèle est incapable de reproduire, ni même d'approcher, des concentrations acceptables en $SO_2$ et $H_2O$ au-dessus des nuages lorsque $SO_2$ et $H_2O$ sont initialisés à leur valeur observée dans l'atmosphère profonde. Ce problème est connu, même si peu discuté, depuis les résultats du modèle 1D de l'atmosphère profonde, $0 - 47$ km, de Krasnopolsky (2007) qui ont servi de conditions aux limites au modèle 1D de l'atmosphère photochimique, $47 - 112$ km, de Krasnopolsky (2012). Le rapport de mélange de $SO_2$ dans Krasnopolsky (2007) à 47 km est proche de 100 ppmv. Cependant, le modèle de Krasnopolsky (2012) ne parvient à reproduire les abondances en $SO_2$ observées uniquement si il est initialisé à $\sim 10$ ppmv, dix fois moins, à 47 km. Les modèles 1D de Mills et al. (2007) et Zhang et al. (2012) utilisent également des rapports de mélange de $SO_2$ et $H_2O$ similaires à Krasnopolsky (2012) et aux nôtres à la limite basse de leurs modèles pour reproduire les observations sans justifier la disparité entre cette initialisation et les mesures de $SO_2$ sous les nuages. Le fait que $SO_2$ au-dessus des nuages soit largement surestimé dans cette simulation nous indique que $H_2SO_4$, via sa condensation et sa sédimentation, ne constitue pas un réservoir de soufre suffisamment efficace. Il ne peut pas expliquer à lui seul la décroissance d'un facteur mille de $SO_2$ observée entre 40 et 70 km.

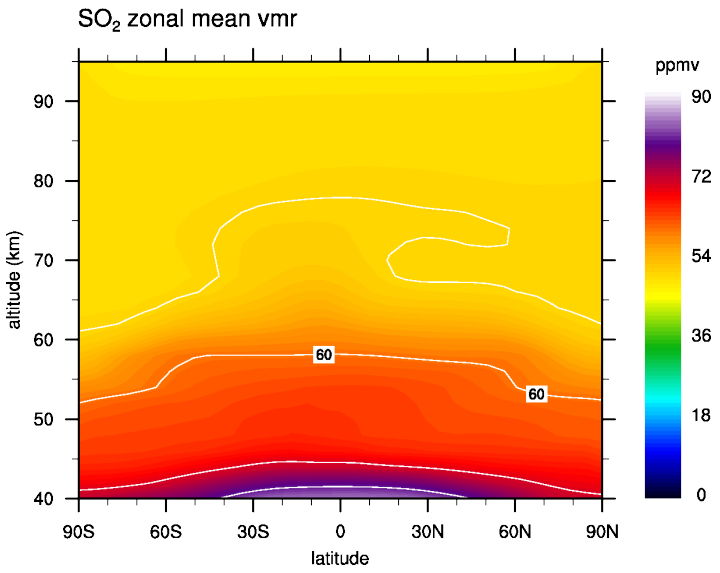
Dans l'atmosphère réelle de Vénus il doit donc exister dans cette gamme d'altitude une ou plusieurs espèces réservoirs soufrées capables de stocker plus de 60 ppmv de soufre, puisque 90 ppmv de $SO_2$ sont observés sous les nuages et 30 ppmv peuvent en être consommé avec la vapeur d'eau disponible pour former $H_2SO_4$. Cette espèce reste à découvrir. Une hypothèse, avancée par Mills et al. (2007) concerne les polysulfures, chaînes d'atomes de soufre qui peuvent former $S_2$ à $S_8$ et dont la formation se trouve accélérée si l'on tient compte de la chimie des chlorures de soufre SCl et $S_2Cl$. Ces nouveaux réservoirs de soufre ont été premièrement proposés pour expliquer l'apport en soufre au-dessus de 85 km observé par Sandor et al. (2010) et Belyaev et al. (2012). La chimie de ces espèces soufrées n'a pas été testée dans le cadre de modèles chimiques prenant en compte l'atmosphère profonde. Aucune de ces espèces n'a également été observée jusqu'ici dans l'atmosphère de Vénus et leur chimie est mal contrainte d'un point de vue cinétique. Pour cette raison elle n'a pas été incluse dans la version du modèle utilisée dans cette thèse, mais il s'agit d'une piste à explorer dans le futur.



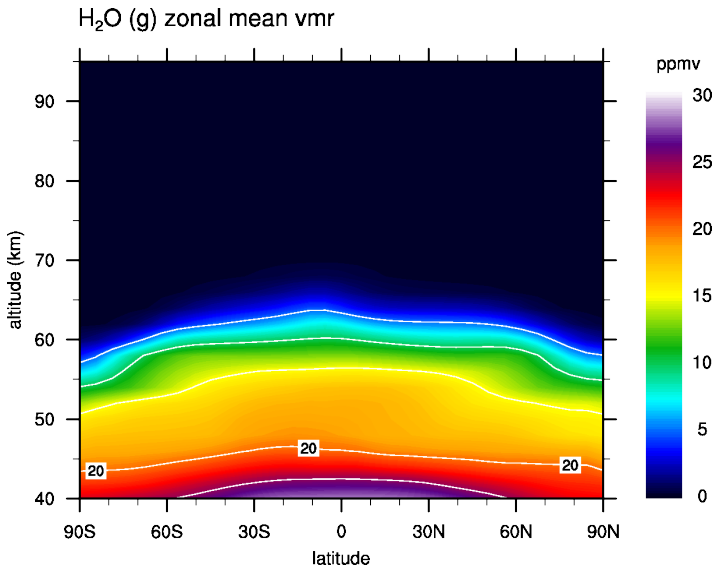

(a)




(b)




(c)




(d)

FIGURE 8.56 – Simulation de $SO_2$ et $H_2O$ à partir des observées de $SO_2$ et $H_2O$ dans l'atmosphère profonde. Les figures (a) et (b) représentent les séries temporelles de la moyenne globale du rapport de mélange, à l'équateur et 60°S, de $SO_2$ et $H_2O$ à 80 km. Les figures (c) et (d) sont les moyennes zonales de $SO_2$ et $H_2O$ après une simulation de trente jours vénusiens.

### $SO_2$ seul contraint par les observations

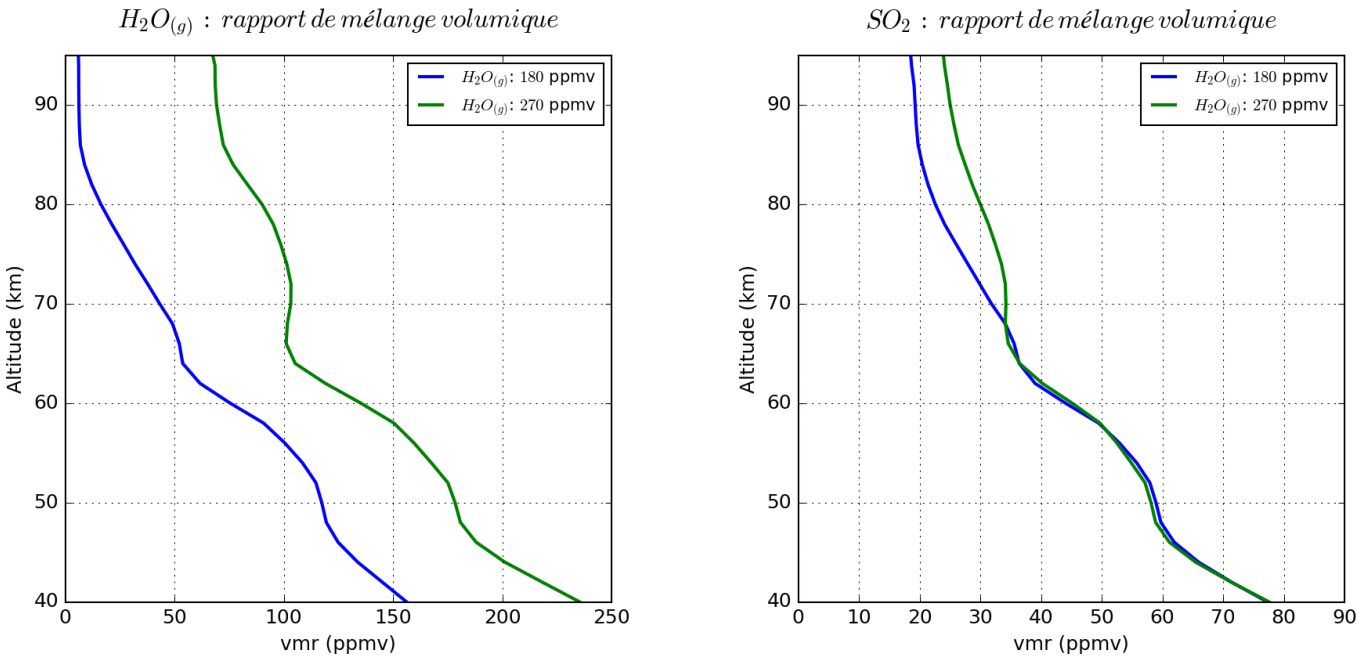
L'idée ici est de fixer $SO_2$ à sa valeur observée sous les nuages et tester l'hypothèse d'une couche enrichie en vapeur d'eau que l'on détermine selon deux hypothèses. Si les nuages ont une acidité de 0.75, cela correspond à deux molécules de $H_2O$ pour une molécule de $H_2SO_4$ dans la solution d'acide sulfurique. Il faut donc trois molécules de $H_2O$ pour former le nuage, une pour la production de $H_2SO_4$ et deux pour former la solution d'acide sulfurique liquide. Il nous faut donc trois fois plus de vapeur d'eau que de $SO_2$. Si les nuages ont une acidité de 0.85, il ne faut plus qu'une molécule de $H_2O$ et une de $H_2SO_4$ pour former la solution d'acide sulfurique liquide. On doit donc initialiser la vapeur d'eau avec un rapport de mélange égal à deux fois celui de $SO_2$. Les rapports de mélange initialisés dans l'atmosphère profonde sont listés dans le tableau suivant :

| Espèces | Rapport de mélange volumique | Notes et Références |
|---|---|---|
| $H_2O$ | $180 - 270$ ppmv | Test |
| HCl | 0,4 ppmv | Krasnopolsky (2010b, 2012) |
| $SO_2$ | 90 ppmv | Marcq et al. (2008) |
| OCS | 3 ppmv | Marcq et al. (2008) |
| CO | 25 ppmv | Marcq et al. (2008); Tsang et al. (2009); Cotton et al. (2012) |

Le rapport de mélange $CO_2$ est égal à $1 - \Sigma$ traceurs. $N_2$ est constant, initialisé à $3,5\%$ et toutes les autres espèces chimiques sont initialisées à 0

Les résultats sur la vapeur d'eau et $SO_2$ après trente jours vénusiens simulés sont affichés à la figure 8.57. Les rapports de mélange de $SO_2$ sont trop élevés au-dessus des nuages, avec des valeurs supérieures en moyenne à 20 ppmv au lieu de la centaine de ppbv attendue. Les rapports de mélange de la vapeur d'eau sont également trop élevés. Plus de 40 ppmv et 100 ppmv à 70 km pour les simulations où $H_2O$ est initialisé à 180 ppmv et 270 ppmv respectivement dans l'atmosphère profonde. Ces valeurs sont loin des observations qui mesurent autour de 1 ppmv, Fedorova et al. (2008) à 5 ppmv, Cottini et al. (2015) vers 70 km.

Le modèle montre que la diminution du rapport de mélange de $SO_2$ depuis l'atmosphère profonde, environ une centaine de ppmv, jusqu'au-dessus des nuages, à quelques dizaines de ppbv, ne peut s'expliquer par la seule production et condensation de $H_2SO_4$. En effet, même en fournissant au modèle assez de vapeur d'eau pour consommer tout le $SO_2$ disponible, le modèle ne reproduit pas les observations. La formation et condensation de $H_2SO_4$ n'explique la diminution que d'environ une dizaine de ppmv du réservoir de $SO_2$ présent dans l'atmosphère profonde.




(a) (b)

FIGURE 8.57 – Profils verticaux de la moyenne globale des rapports de mélange de la vapeur d'eau $H_2O$ et de $SO_2$ pour des initialisations en $H_2O$ dans l'atmosphère profonde à 180 ppmv (bleu) et 270 ppmv (vert). $SO_2$ est initialisé à 90 ppmv dans l'atmosphère profonde.

### $H_2O$ seul contraint par les observations

Dans l'état des connaissances actuelles, on ne peut reproduire correctement la chimie du soufre en initialisant le $SO_2$ aux valeurs observées ou en augmentant la quantité de vapeur d'eau dans l'atmosphère profonde. L'objectif des simulations présentées ici est d'obtenir des rapports de mélange de $SO_2$ conformes aux observations au-dessus des nuages en jouant sur le rapport de mélange de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde.

| Espèces | Rapport de mélange volumique | Notes et Références |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 30 ppmv | Bézard and de Bergh (2007); Marcq et al. (2008) |
| HCl | 0,4 ppmv | Krasnopolsky (2010b, 2012) |
| $SO_2$ | 10 à 30 ppmv | Test |
| OCS | 3 ppmv | Marcq et al. (2008) |
| CO | 25 ppmv | Marcq et al. (2008); Tsang et al. (2009); Cotton et al. (2012) |

Le rapport de mélange $CO_2$ est égal à $1 - \Sigma$ traceurs. $N_2$ est constant, initialisé à $3,5\%$ et toutes les autres espèces chimiques sont initialisées à 0

La figure 8.58 montre une extrême sensibilité du rapport de mélange de $SO_2$ à son initialisation. La

perte de $SO_2$ dans les nuages via la formation de $H_2SO_4$ est clairement visible. Selon l'initialisation, elle explique une diminution de $SO_2$ comprise entre 5 et 10 ppmv. Au-dessus de 70 km, le sommet des nuages, le rapport de mélange de $SO_2$ possède un faible gradient vertical. La simulation initialisée avec 10 ppmv de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde produit moins de 1 ppbv de $SO_2$ au-dessus des nuages. Celle initialisée avec 15 ppmv produit environ 2 ppmv de $SO_2$ au-dessus des nuages. L'initialisation « idéale » de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde susceptible de reproduire les observations de $SO_2$ au-dessus des nuages ($0,01 - 0,1$ ppmv) se situe alors entre 10 et 15 ppmv. Par manque de temps, cette valeur n'a pas pu être déterminée de façon plus précise. J'ai donc choisi dans la suite de ne présenter que les résultats de la simulation initialisée avec 10 ppmv de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde. En effet, la simulation initialisée avec 15 ppmv de $SO_2$ conduit à une opacité UV excessive due à $SO_2$ qui, en affectant le calcul des fréquences de photodissociation, perturbe l'ensemble de la photochimie.

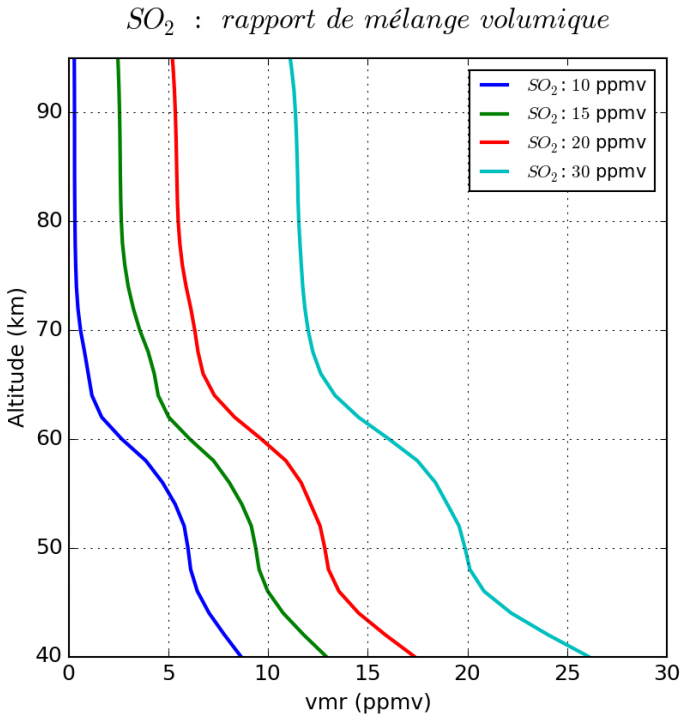



FIGURE 8.58 – Profils verticaux moyens de la moyenne globale de $SO_2$ en fonction de l'initialisation en $SO_2$ dans l'atmosphère profonde. Les profils sont calculés après trente jours vénusiens simulés.

#### 8.5.1.4 Résultats : cartes de $SO_2$ entre 50 km et 80 km

Les résultats de cette section proviennent des simulations avec les initialisations des espèces réservoirs dans l'atmosphère profonde cherchant à reproduire le plus fidèlement les observations de $SO_2$ au-dessus des nuages :

| Espèces | Rapport de mélange volumique | Notes et Références |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 30 ppmv | Bézard and de Bergh (2007); Marcq et al. (2008) |
| HCl | 0,4 ppmv | Krasnopolsky (2010b, 2012) |
| $SO_2$ | 10 ppmv | Test |
| OCS | 3 ppmv | Marcq et al. (2008) |
| CO | 25 ppmv | Marcq et al. (2008); Tsang et al. (2009); Cotton et al. (2012) |

Le rapport de mélange $CO_2$ est égal à $1 - \Sigma$ traceurs. $N_2$ est constant, initialisé à $3,5\%$ et toutes les autres espèces chimiques sont initialisées à 0

C'est la même stratégie qu'adoptent Yung and DeMore (1982); Mills (1998); Mills et al. (2007); Krasnopolsky (2012); Zhang et al. (2012) pour initialiser $SO_2$ dans leurs modèles 1D.

La figure 8.59 représente la moyenne zonale de $SO_2$ obtenue avec une initalisation à 10 ppmv dans l'atmosphère profonde après 100j vénusiens simulés. À 40 km, sous les nuages, $SO_2$ est quasiment uniformément mélangé conformément à son temps de vie de l'ordre du siècle à cette altitude. La diminution du rapport de mélange de $SO_2$ est très marquée dans les nuages, particulièrement au-dessus de 55 km. Comme je l'ai marqué plus haut, c'est le résultat de la formation de $SO_3$ puis de $H_2SO_4$ et enfin sa condensation. L'influence des branches descendantes de la cellule de Hadley aux pôles est visible, ce qui correspond également au temps de vie long de $SO_2$. Elle se traduit par une diminution de $SO_2$ aux hautes latitudes à une altitude donnée par l'effet de la subsidence de masses d'air plus pauvres en $SO_2$ depuis les altitudes supérieures. Au-dessus des nuages, le rapport de mélange de $SO_2$ descend en-dessous du pptv. Cette quantité est très inférieure aux valeurs observées, ce qui suggère d'augmenter la quantité initiale de $SO_2$. Il s'agit cependant d'un réglage fin car il ne doit subsister tout au plus que 0,1 ppmv de $SO_2$ au-dessus de 70 km, ce qui représente seulement 1% de la valeur initiale. La détermination de la valeur à l'initialisation du rapport de mélange idéal en $SO_2$ sera un des objectifs du travail qui prolongera cette thèse. Des simulations sont dès à présent en cours de calcul avec des initialisations à 11 ppmv, 12 ppmv et 13 ppmv.

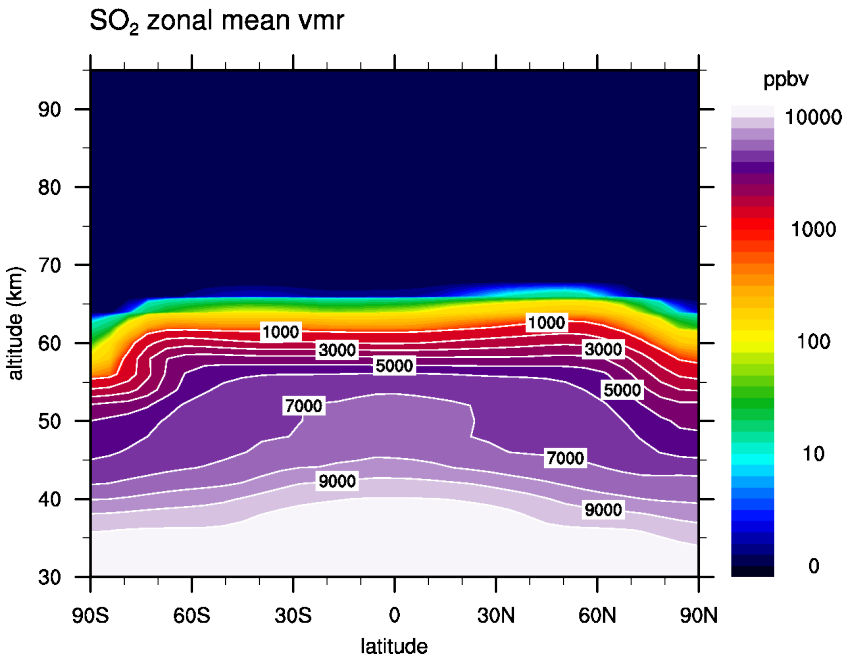



FIGURE 8.59 – Moyenne zonale de $SO_2$ initialisé à 10 ppmv dans l'atmosphère profonde.

Les cartes de la figure 8.60 montrent que $SO_2$ est dominé par la dynamique jusqu'à 80 km. À 50 km, on observe une augmentation équatoriale du rapport de mélange de $SO_2$ et des pôles plus pauvres en $SO_2$, figure 8.60(a), ce qui est dû à la circulation de Hadley. À 62 km, on observe une zone plus riche durant la soirée et plus pauvre le matin. Cette différence est due à l'onde de marée thermique diurne qui induit un transport ascendant le soir et descendant le matin. On remarque également ce comportement sur d'autres espèces chimiques à longue durée de vie, figure 8.6(c). À 70 km, c'est la même dynamique d'oscillation diurne qui domine. On remarque également que le rapport de mélange atteint des valeurs très faibles, le centième de pptv, à partir de 70 km. On remarque que le cycle diurne de $SO_2$ n'est pas visible entre 50 et 70 km. En effet, à ces altitudes, la photodissociation de $SO_2$ ne modifie que faiblement l'équilibre à l'intérieur de la famille SOx où $SO_2$ reste largement majoritaire même de jour. Ce n'est qu'à partir de 80 km que la variation diurne de $SO_2$ devient visible sur nos cartes (figure 8.60(d)) du fait d'une photodissociation plus rapide. La différence entre $SO_2$ de jour et de nuit n'excède cependant pas 10%.

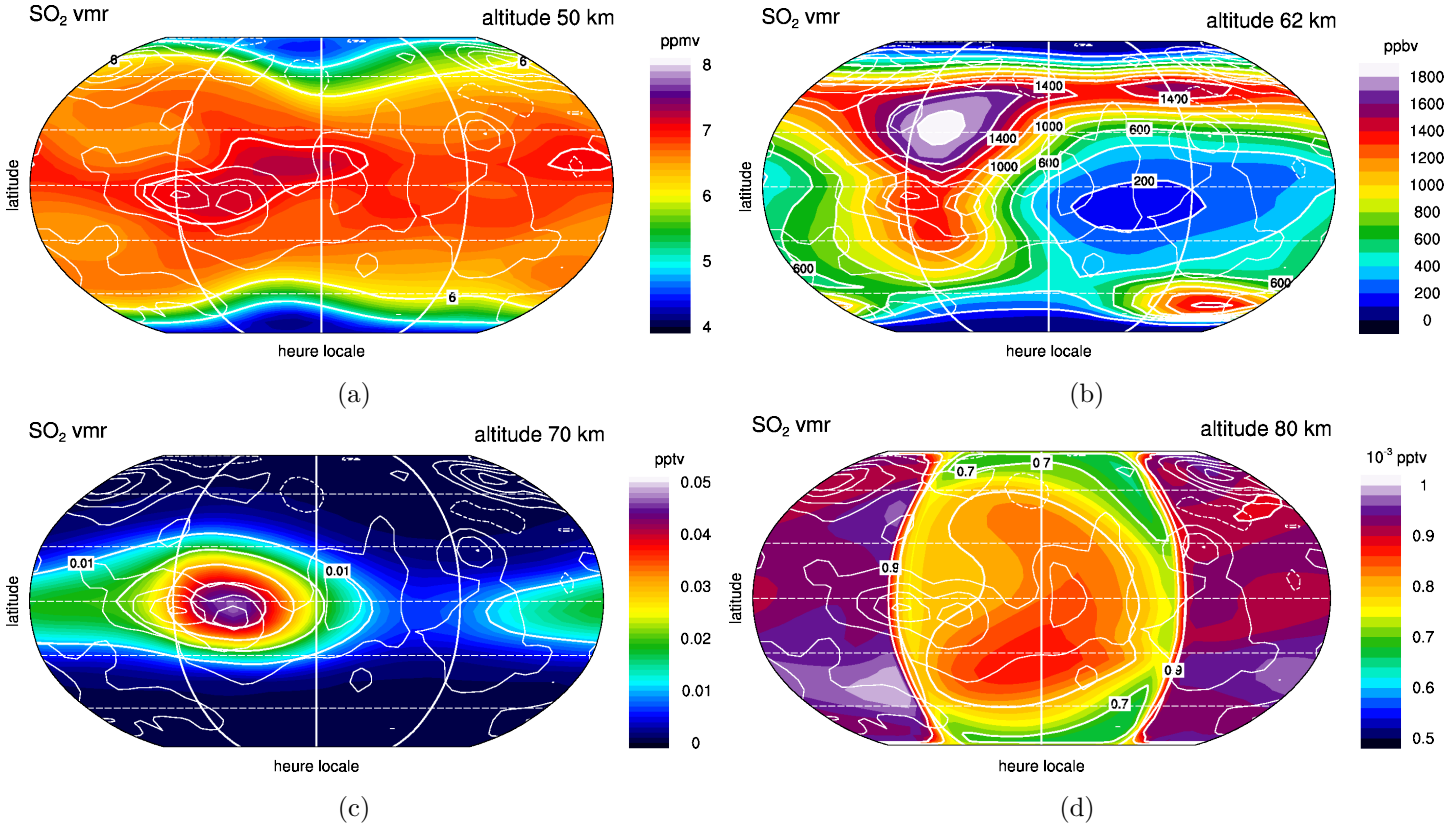



FIGURE 8.60 – Cartes de $SO_2$ de 50 à 70 km. La simulation est initialisée à 10 ppmv de $SO_2$. Les cartes sont centrées sur le midi local.

#### 8.5.1.5 Comparaison avec les profils de $SO_2$ observés

Les mesures de $SO_2$ dans l'atmosphère photochimique, essentiellement au-dessus des nuages, sont nombreuses et résumées dans la figure 8.61, tirée de l'article Mahieux et al. (2015a). La figure 8.61 montre la variabilité du dioxyde de soufre au-dessus du sommet des nuages. La quantité de $SO_2$ varie ainsi de quelques dizaines de ppbv à plus d'une centaine de ppbv. Il existe cependant une différence notable entre les mesures depuis la Terre par Sandor et al. (2010) et celles effectuées grâce à SPICAV/SOIR (Marcq et al., 2011; Belyaev et al., 2012; Mahieux et al., 2015a) de 70 à ∼ 100 km. Les mesures du $SO_2$ effectuées au *James Clerk Maxwell Telescope* (JCMT) de Hawaï dans le domaine micro-onde par Sandor et al. (2010) représentent majoritairement des moyennes globales sur le disque de Vénus. La quantité maximale de $SO_2$ est de quelques ppbv jusqu'à ∼ 82 km. Au-dessus de cette altitude, et jusqu'à une centaine de km, la quantité de $SO_2$ augmente jusqu'à une valeur maximale d'environ 70 ppbv, suggérant une source de soufre au-delà de 82 km. Un comportement similaire en altitude est observée par SPICAV/SOIR. Cependant, les quantités diffèrent et SPICAV/SOIR mesure systématiquement des concentrations supérieures. De 70 à ∼ 82 km, SOIR obtient des rapports de mélange autour de 70 ppbv (Belyaev et al., 2012; Mahieux et al., 2015a). De 82 à ∼ 100 km, SPICAV mesure des rapports de mélange de $SO_2$ allant de 100 ppbv à 300 ppbv (Belyaev et al., 2012). Il est difficile de concilier les mesures du JCMT avec SPICAV/SOIR. Les valeurs moyennes observées par SPICAV/SOIR sont bien au-dessus des valeurs maximales de JCMT. Outre ces difficultés d'accord

entre les observations intervient la variabilité temporelle et spatiale observée de $SO_2$. Les mesures de Sandor et al. (2010) rapportent ainsi que la somme de $SO_2$ et SO peut être multipliée par deux en une semaine. Les mesures de SOIR, figure 8.61 (Mahieux et al., 2015a), montrent également une forte variabilité de $SO_2$ au-dessus de 70 km, jusqu'à deux ordres de grandeur.

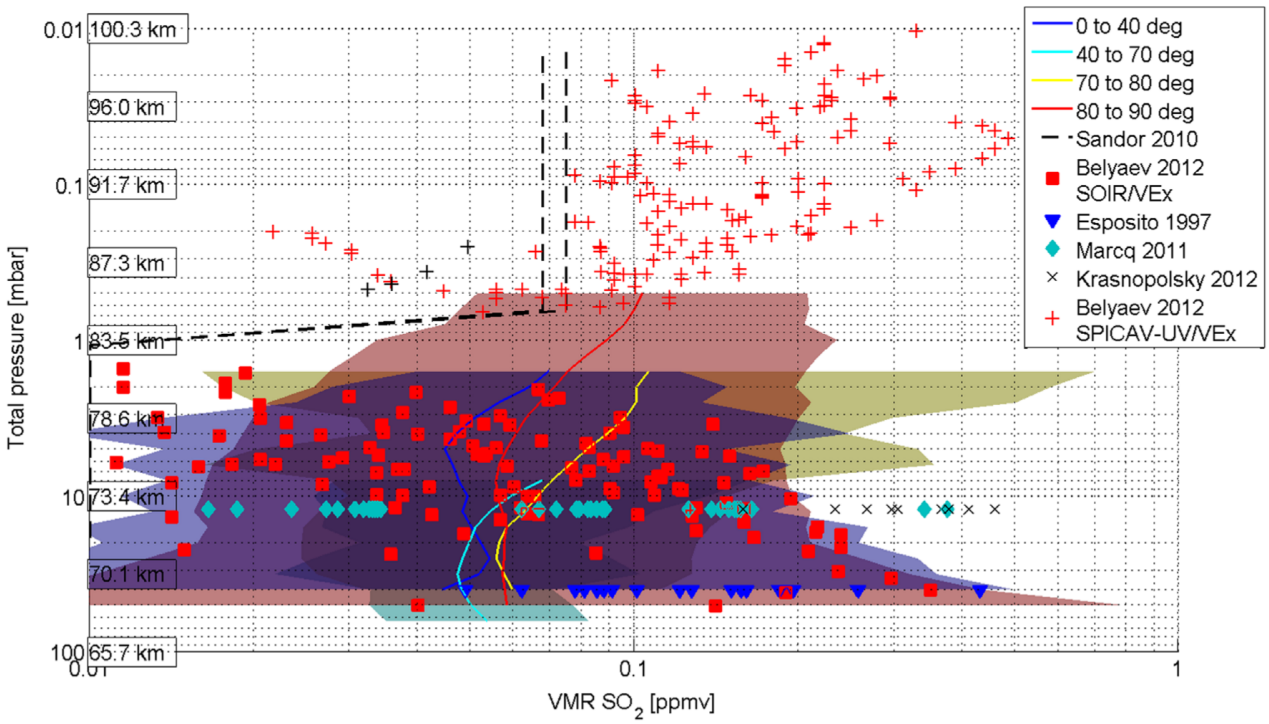



FIGURE 8.61 – Observations du profil vertical de $SO_2$ compilées par Mahieux et al. (2015a). Les mesures effectuées par Mahieux et al. (2015a) grâce à l'instrument SOIR sont affichées en traits pleins dont les couleurs représentent les moyennes latitudinales. Les zones colorées montrent l'écart-type des observations de SOIR pour chaque domaine de latitude.

Notre simulation montre, figure 8.62, qu'avec une initialisation en $SO_2$ à 10 ppmv dans l'atmosphère profonde, la photodissociation et la barrière de condensation des nuages séquestre la quasi-totalité du $SO_2$ en-dessous de 70 km.

Comme nous l'avons vu, notre système chimie-nuages est très sensible à l'initialisation en $SO_2$. C'est un comportement proche de ce que montre la figure 8.63 qui présente les résultats du modèle photochimique 1D de Krasnopolsky (2012) selon différents profils de diffusivité choisie dans son modèle. Cela revient à faire varier la quantité de $SO_2$ à 60 km et il montre que son modèle est également extrêmement sensible à cette quantité. Cette question de la sensibilité aux concentrations initiales de $SO_2$ et $H_2O$ a été étudiée par Parkinson et al. (2015) en reprenant le modèle de Mills (1998) et décrivent exhaustivement la sensibilité à l'initialisation de $SO_2$ et $H_2O$.

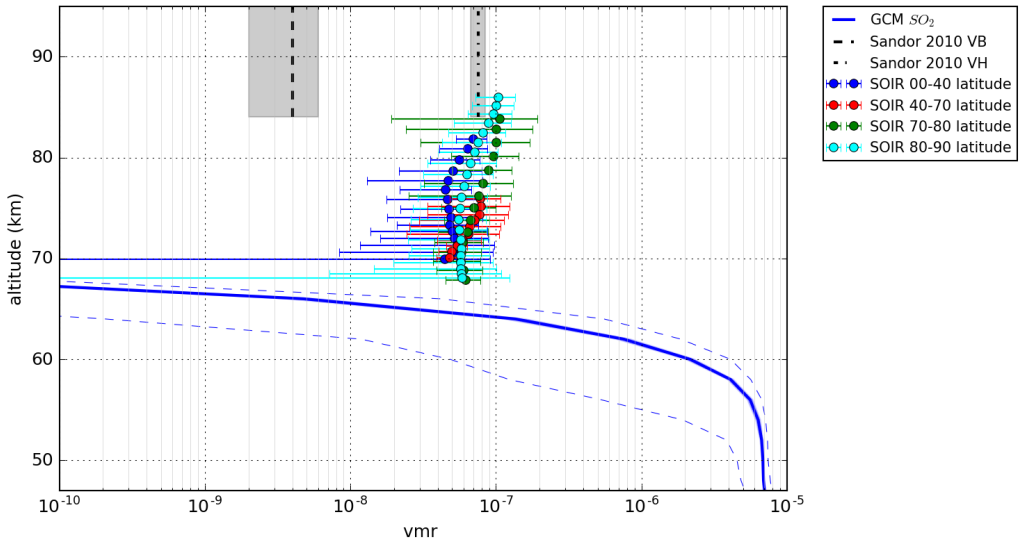



FIGURE 8.62 – Profils verticaux des moyennes zonales et pondérées en latitude du rapport de mélange de $SO_2$. La simulation a été initialisée avec 10 ppmv de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde. Les enveloppes colorées sont les écart-types pondérés sur la latitude de la moyenne zonale. Les mesures faites depuis la Terre de $SO_2$ dans le domaine sub-millimétrique, valeurs les plus hautes (VH) et basses (VB), de Sandor et al. (2010) sont affichées avec leur marge d'erreur. Les mesures de $SO_2$ dans l'infrarouge effectuées par SOIR à bord de *Venus Express* de Mahieux et al. (2015a) selon des tranches en latitude sont également reproduites avec leur marge d'erreur.

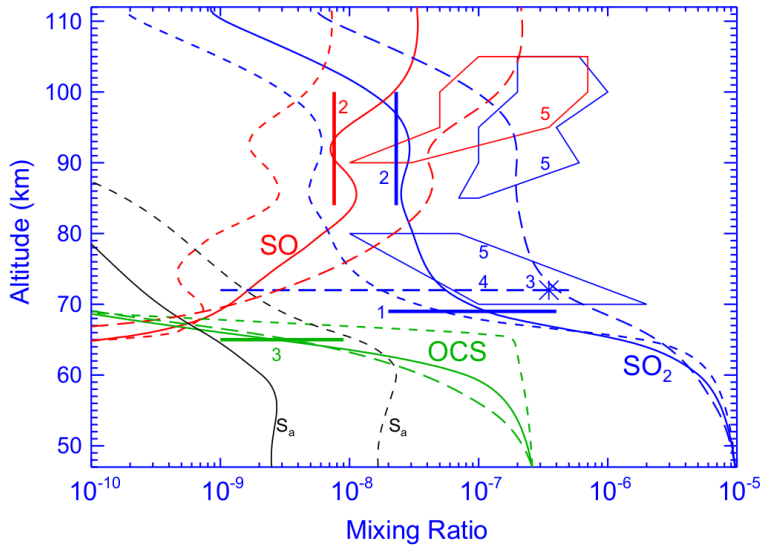
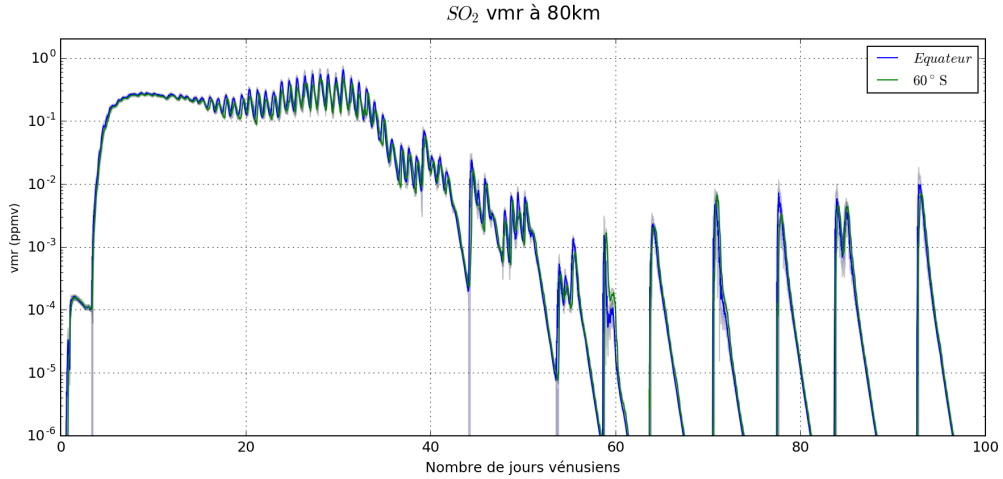


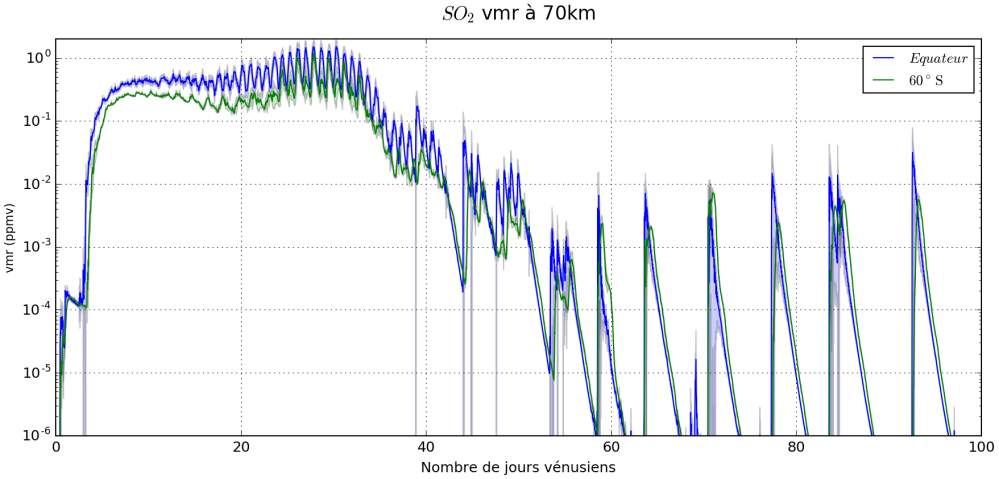

FIGURE 8.63 – Profils verticaux du rapport de mélange de $SO_2$, SO et OCS issus du modèle 1D de Krasnopolsky (2012). Les courbes tiretées, pleines et à long tirets correspondent à des initialisations différentes du profil de diffusivité turbulente. (1) correspond aux mesures de *Pioneer Venus* Esposito et al. (1997). (2) à la moyenne des mesures dans le sub-mm de Sandor et al. (2010), $SO_2$ varie de 0 à 76 ppbv et SO de 0 à 31 ppbv. (3) Mesures de IRTF/CSHELL Krasnopolsky (2010c). (4) SPICAV UV nadir Marcq et al. (2011).(5) Vex/SOIR et SPICAV UV par occulations stellaires Belyaev et al. (2012).

#### 8.5.1.6 Le cas des panaches de $SO_2$ au sommet des nuages

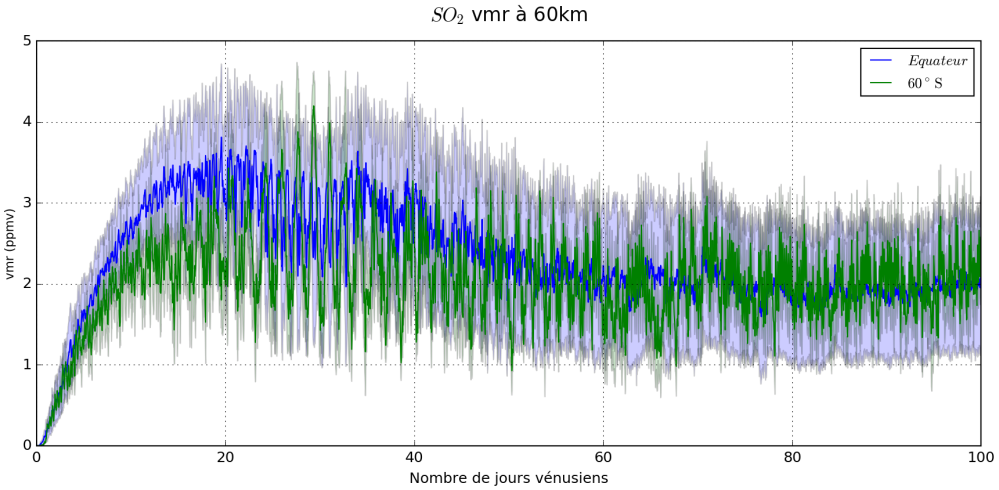
La figure 8.64 représente les séries temporelles du rapport de mélange de $SO_2$, (a) à 80 km, (b) 70 km et (c) 60 km, pour la simulation où il est initialisé à 10 ppmv dans l'atmosphère profonde.




(a)




(b)




(c)

FIGURE 8.64 – Série temporelle du rapport de mélange de $SO_2$ à l'équateur et 60°S à (a) 80 km, (b) 70 km et (c) 60 km. Les enveloppes de couleurs claires représentent la déviation standard en longitude du rapport de mélange de $SO_2$.

On remarque au-dessus de 70 km des pics du rapport de mélange de $SO_2$ qui apparaissent après

$\sim$ 40 jours vénusiens. ces fortes variations sont le résultat d'instabilités numériques qui perturbent le calcul de la vitesse verticale. Ces instabilités se sont révélées être un problème majeur au cours de ma thèse.

Lors de ma seconde année, une nouvelle matrice d'échange de flux nets a été mise au point par Sébastien Lebonnois au LMD afin d'atteindre un profil de température et de vents plus proches des observations. Cependant, il s'est avéré que des instabilités dynamiques se développaient périodiquement et rendaient les résultats du GCM inutilisables. La configuration du pas de temps dynamique et radiatif était la suivante :

— 120000 pas de temps dynamiques : $\approx 84\,\mathrm{s}$
— 6000 pas de temps radiatifs : $\approx 30\,\mathrm{min}$

La solution fut de diminuer la valeur du pas de temps radiatif. Les nouvelles valeurs des ces pas de temps ont été fixées à :

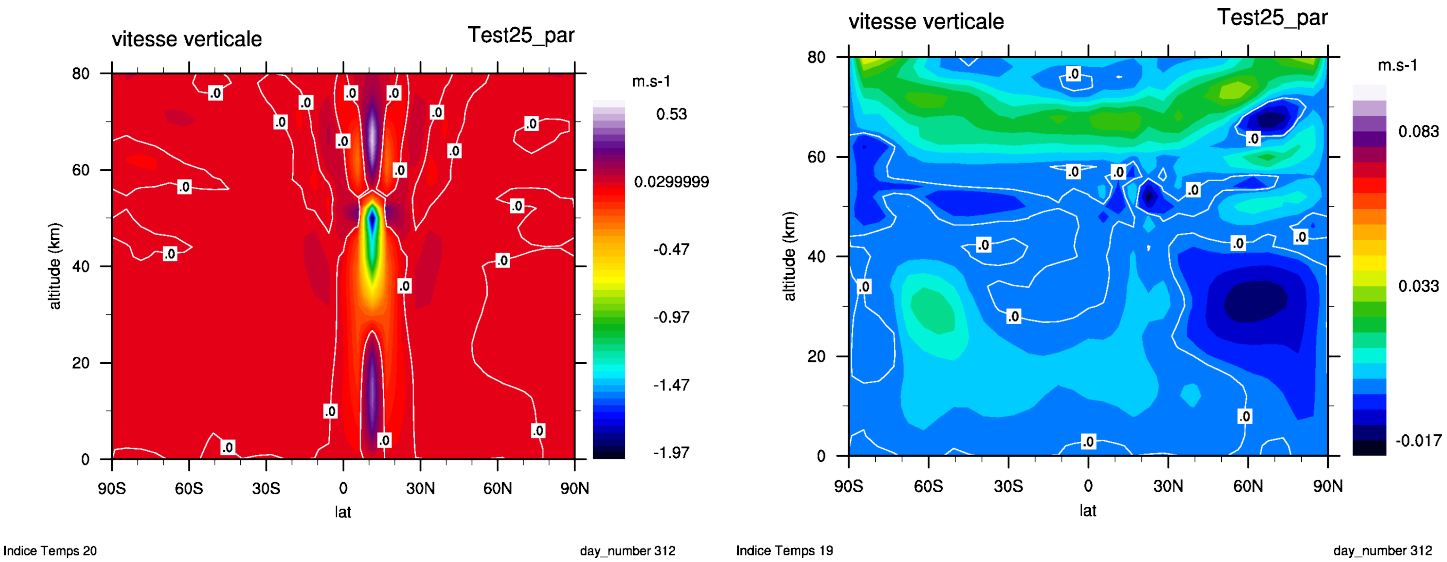
— 120000 pas de temps dynamiques : $\approx 84\,\mathrm{s}$
— 24000 pas de temps radiatifs : $\approx 7\,\mathrm{min}$

Cette initialisation est stable dans sa configuration, dite à haute résolution, $96 \times 96$, longitude latitude. Afin de m'assurer de la stabilité de cette configuration j'ai également testé le GCM avec la configuration suivante :

— 240000 pas de temps dynamiques : $\approx 42\,\mathrm{s}$
— 48000 pas de temps radiatifs : $\approx 3{,}5\,\mathrm{min}$

Le GCM ne présentait pas de différences notables sur le champ de température, de vents ni sur la vitesse verticale que la simulation avec 24000 pas de temps radiatifs. Les quelques variations suspectes restaient contraintes en-dessous de 20 km et ne dépassaient pas les quelques $\mathrm{Pa\,s^{-1}}$, ce qui s'avérait bien peu au regard des pressions atmosphériques à ces altitudes. J'ai alors décidé d'utiliser la paramétrisation avec 12000 pas de temps radiatifs.

Cependant, comme le montre la figure 8.64, $SO_2$ reste soumis à des augmentations périodiques de son rapport de mélange au-dessus de 70 km. Ces pics sont corrélés avec une instabilité de la vitesse verticale locale comme le montre la figure 8.65.




(a) (b)

FIGURE 8.65 – Carte altitude-latitude de la vitesse verticale. (a) L'instabilité en vitesse verticale à la longitude −152,5 E. (b) Vitesse verticale stable à la longitude −152,5 E 72 heures plus tard.

Ces instabilités n'ont pas de conséquences sur les espèces chimiques réservoirs à longue durée de vie que sont CO, HCl et $H_2O$. En effet, on ne remarque pas de corrélation entre les pics de $SO_2$ sur la figure 8.64 et les rapports de mélange de ces espèces, figures 8.4 pour CO et 8.46(b) pour $H_2O$. Cela tient à la faible intensité de ces instabilités, qui n'influence pas non plus les résultats sur $SO_2$ si on l'initialise à plus 10 ppmv dans l'atmosphère profonde.

La durée de ces instabilités sporadiques est de moins de 72 heures. Elles se traduisent par une augmentation locale de la vitesse verticale qui déplace rapidement les masses d'air sous les nuages jusqu'au sommet des nuages dans une zone proche de l'équateur et réduite à 15° en longitude. Bien qu'étant par nature un artefact numérique, on peut tirer avantage de cette augmentation locale du transport pour étudier l'impact sur $SO_2$ d'une injection qui serait causée par un épisode convectif violent ou des ondes de gravité. Ce type d'évènement a été avancé pour expliquer la forte variabilité de $SO_2$ qui a souvent été observée au-dessus des nuages (Encrenaz et al., 2012, 2015; Marcq et al., 2013).

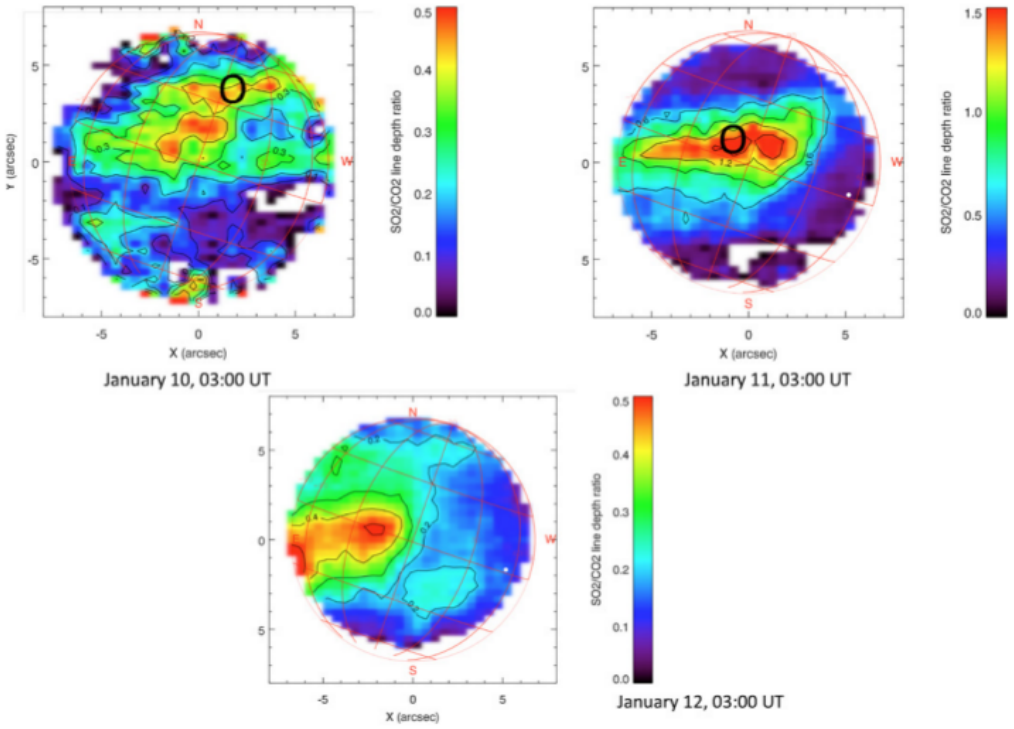
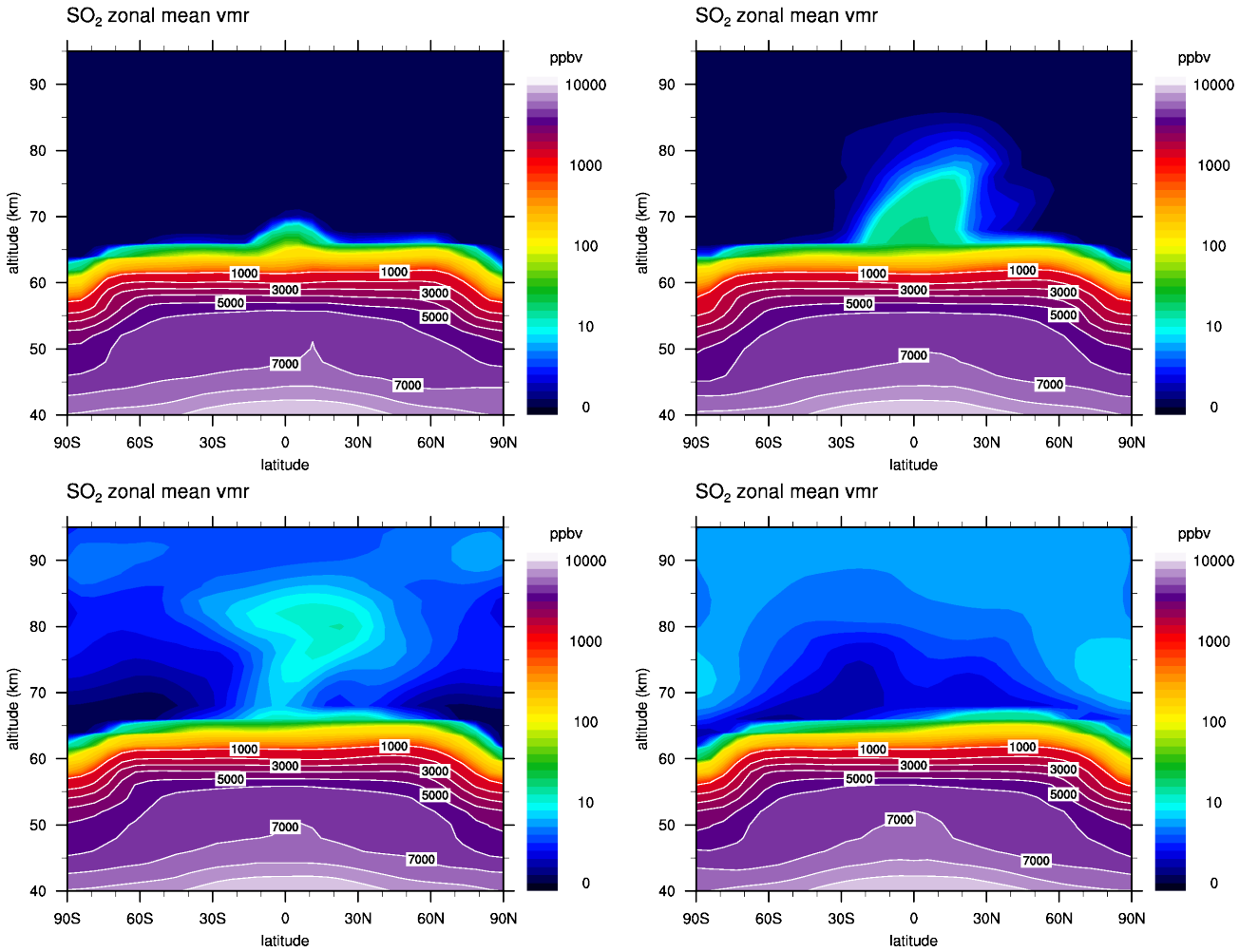


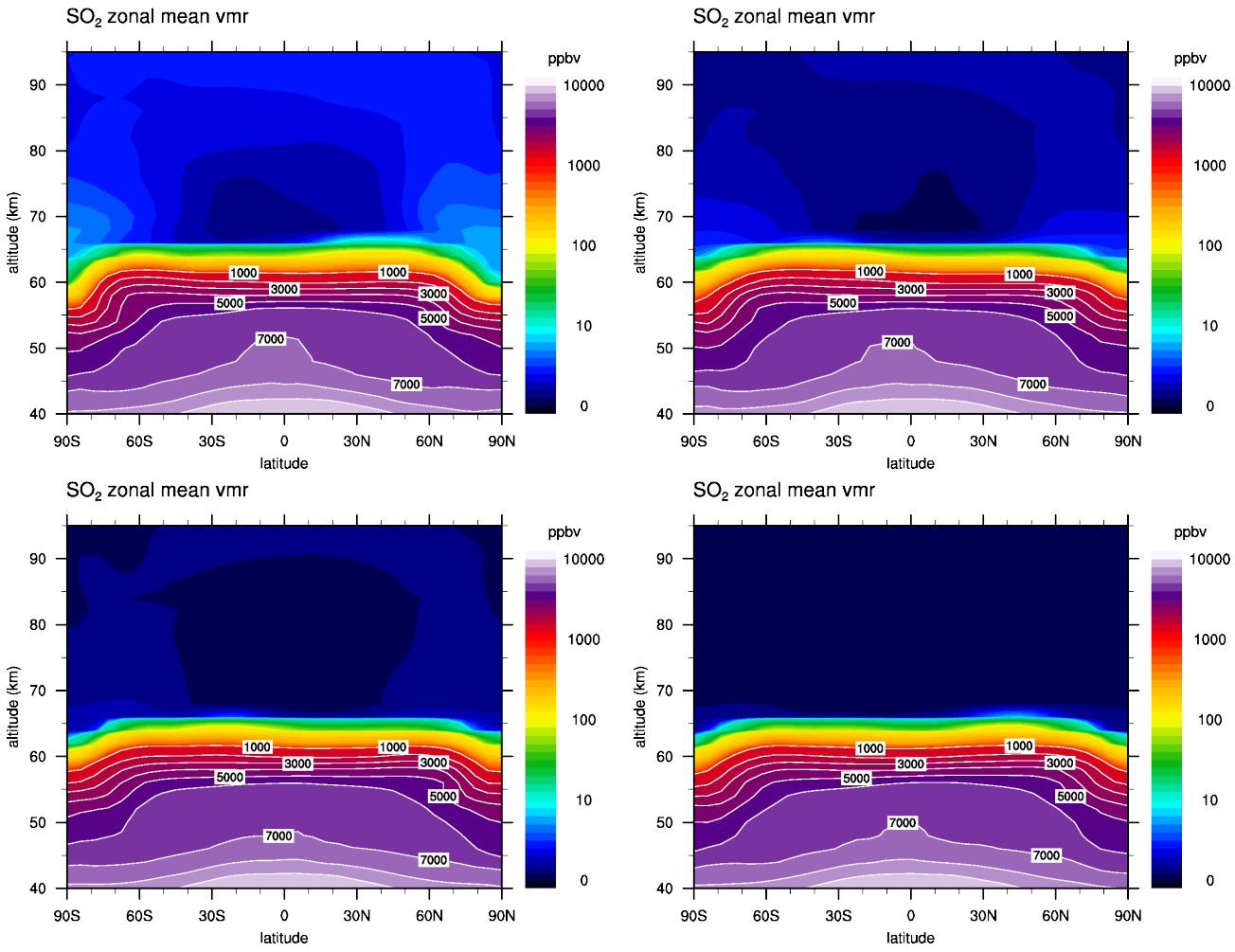

FIGURE 8.66 – Variation sur court terme de l'abondance en $SO_2$ au-dessus du sommet nuageux. La figure représente l'évolution du rapport de profondeur des lignes spectroscopiques de $SO_2$ et $CO_2$ observées à 24 h d'intervalle depuis la Terre par Encrenaz et al. (2012) grâce à l'instrument TEXES, un spectromètre imageur dans l'IR à haute résolution de la NASA. Le 10 Jan et 12 Jan, le $SO_2/CO_2$ line depth ratio égal à 0.45 correspond à un rapport de mélange de $SO_2$ de 60 ppbv et le 11 Jan, 1.5 à un rapport de mélange égal à 100 ppbv.

Dans le GCM, ces phénomènes d'instabilité, figure 8.67, ont pour effet de déstabiliser le rapport de mélange de $SO_2$ dans la couche nuageuse, particulièrement dans le *upper cloud* ($60 - 70$ km). Le panache se développe premièrement à l'équateur puis, lorsqu'il passe les 70 km, le transport latitudinal de la cellule de Hadley propage ces masses d'air riches en $SO_2$ vers les pôles. Au même moment, l'intensité du transport de la branche ascendante diminue et la couche nuageuse retrouve son état d'équilibre précédant l'instabilité. Le $SO_2$ atteint quelques ppbv, voire une dizaine, entre $\sim 70 - 95$ km. La durée totale de ces instabilités est brève mais son impact dure environ $1,5$ jour vénusien. On peut comparer ces résultats avec ceux de Encrenaz et al. (2012), figure 8.66, grâce à la figure 8.68. Les variations observées par Encrenaz et al. (2012) de $SO_2$ ont des échelles de temps très courtes, de l'ordre de 24 h avec un rapport de mélange au sommet des nuages qui peut atteindre $\sim 100$ ppbv. Durant une injection dans le GCM, le modèle reproduit cet ordre de grandeur dans un intervalle d'altitude allant de 66 à 70 km. Au sommet des nuages, notre simulation produit un maximum de $SO_2$ qui varie rapidement en longitude à cause de la super-rotation, mais qui reste compris entre 30°S et 30°N. Encrenaz et al. (2012) observent des régions riches en $SO_2$ équatoriales mais également des maximums à hautes latitudes ainsi que des formes plus complexes. Ces changements brusques dans la répartition spatiale sont interprétés par Encrenaz et al. (2012) comme le résultat de la faible durée de vie du $SO_2$ dans l'atmosphère au-dessus des nuages à cause de sa photodissociation. Notre modèle montre que les

variations de $SO_2$ au sommet des nuages sont uniquement causées par le transport, vertical d'abord (injection) puis horizontal lorsque le maximum local de $SO_2$ est ensuite transporté par le vent zonal. Comme je l'ai expliqué avec la durée de vie de $SO_2$ au début de ce chapitre, la photochimie ne cause pas de variations de $SO_2$ à court terme. La durée de vie effective de $SO_2$ n'est pas contrainte par sa photodissociation car les membres de la famille SOx retournent rapidement $SO_2$. C'est son oxydation vers $SO_3$ qui opère avec un temps caractéristique de deux mois. C'est d'ailleurs le temps nécessaire dans le GCM pour que le maximum de $SO_2$ injecté au-dessus des nuages disparaisse complètement.

Figure 8.67: Cartes des moyennes zonales du rapport de mélange de $SO_2$ lors d'un épisode d'instabilité équatoriale. La première carte est calculée après 92, 5 jours vénusiens simulés. Chaque carte est prise à un intervalle d'environ 46 jours terrestres.




SO2 zonal mean vmr
ppbv
10000
1000
100
10
0
altitude (km)
90
80
70
60
50
40
1000
3000
5000
7000
90S
60S
30S
0
30N
60N
90N
latitude
SO2 zonal mean vmr
ppbv
10000
1000
100
10
0
altitude (km)
90
80
70
60
50
40
1000
3000
5000
7000
90S
60S
30S
0
30N
60N
90N
latitude
SO2 zonal mean vmr
ppbv
10000
1000
100
10
0
altitude (km)
90
80
70
60
50
40
1000
3000
5000
7000
90S
60S
30S
0
30N
60N
90N
latitude
SO2 zonal mean vmr
ppbv
10000
1000
100
10
0
altitude (km)
90
80
70
60
50
40
1000
3000
5000
7000
90S
60S
30S
0
30N
60N
90N
latitude

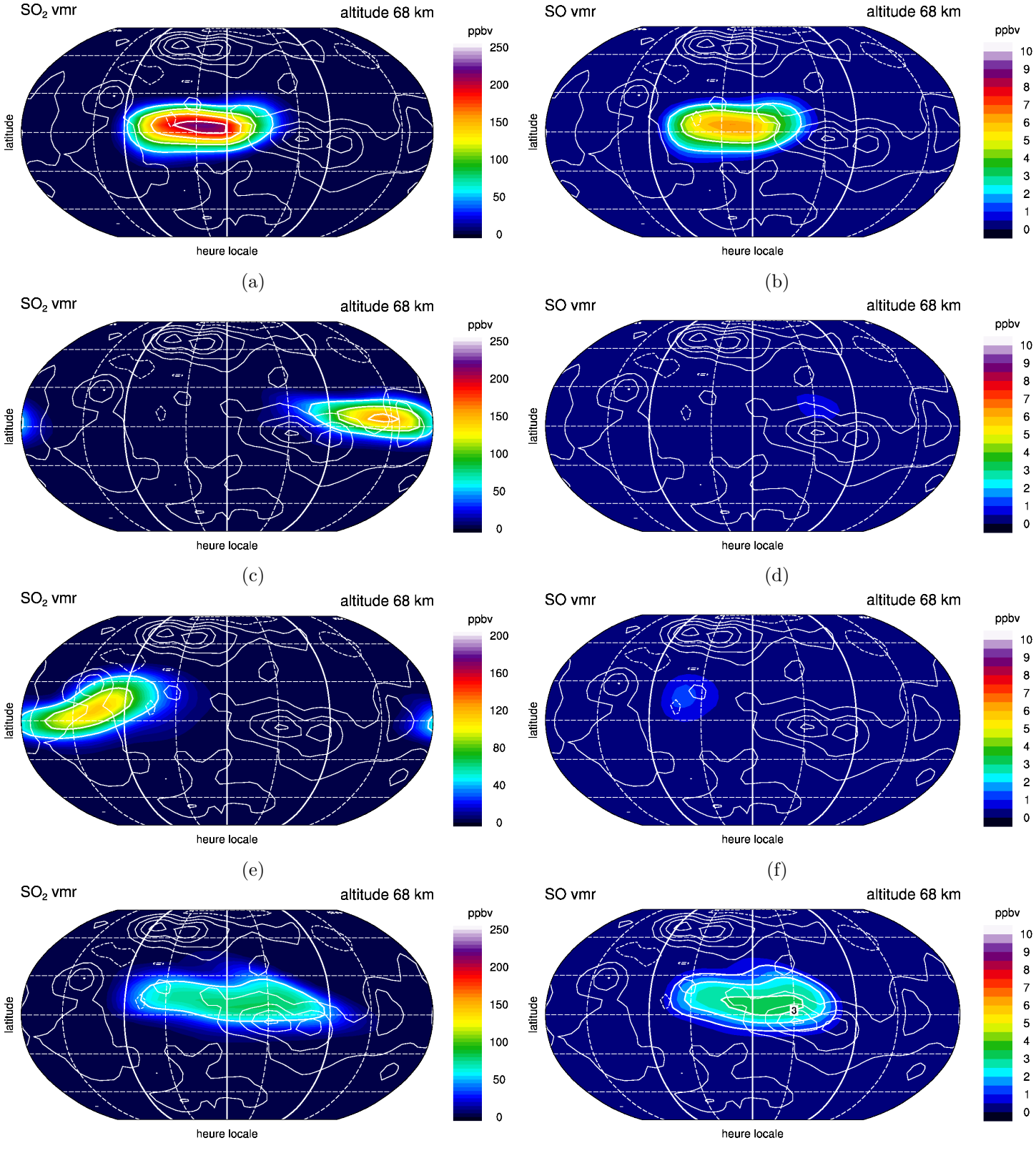



FIGURE 8.68 – Cartes à 68 km du rapport de mélange de $SO_2$ et SO lors d'un épisode d'instabilité équatoriale. La première carte est calculée après 92, 5 jours vénusiens simulés. Chaque carte est prise à un intervalle d'un quarantième de jour vénusien, donc environ 3 jours terrestres. Les cartes sont centrées sur le midi local. Les méridiens en blanc représentent d'Ouest en Est le coucher, le midi et le lever de Soleil.

### 8.5.2 Le monoxyde de soufre SO

#### 8.5.2.1 La chimie de SO

La principale production de SO est la photodissociation de $SO_2$ :

$$SO_2 + h\nu \xrightarrow{J_{13}} SO + O$$

Ensuite SO est consommé principalement par trois réactions, sa photodissociation et ses réactions avec O et ClO qui reforment $SO_2$ :

$$SO + h\nu \xrightarrow{J_{14}} S + O$$

$$SO + O + M \xrightarrow{k_{77}} SO_2 + M$$

$$SO + ClO \xrightarrow{k_{79}} SO_2 + Cl$$

Ces réactions sont rapides et SO a une courte durée de vie (30 minutes). Sa distribution est gouvernée par la photochimie avec une production de jour et une rapide consommation de nuit.

#### 8.5.2.2 Résultats

Le monoxyde de soufre SO est produit par la photodissociation de $SO_2$ et on le trouve du côté jour comme on le voit sur la figure 8.69. Les quantités à une altitude donnée de SO dépendent donc de la quantité de $SO_2$ présente.

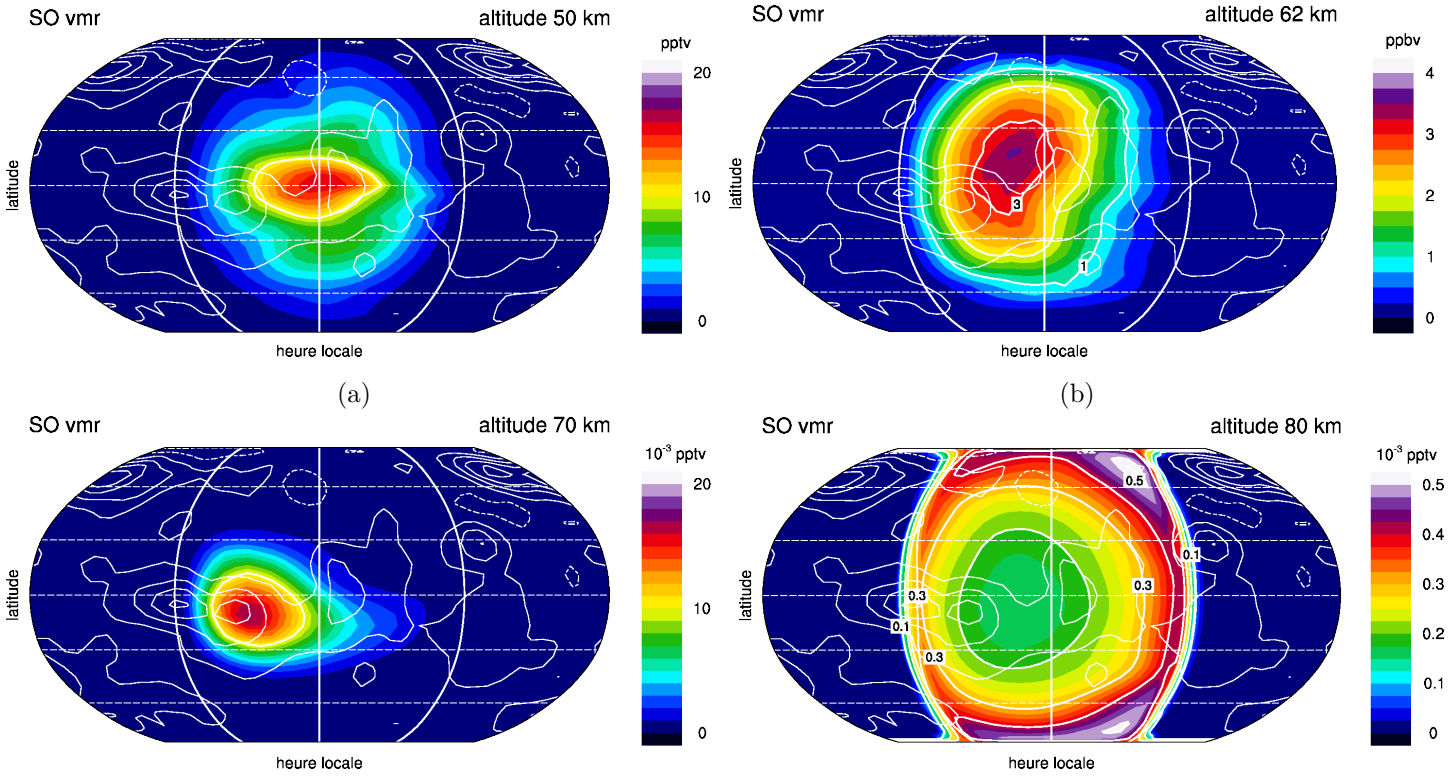
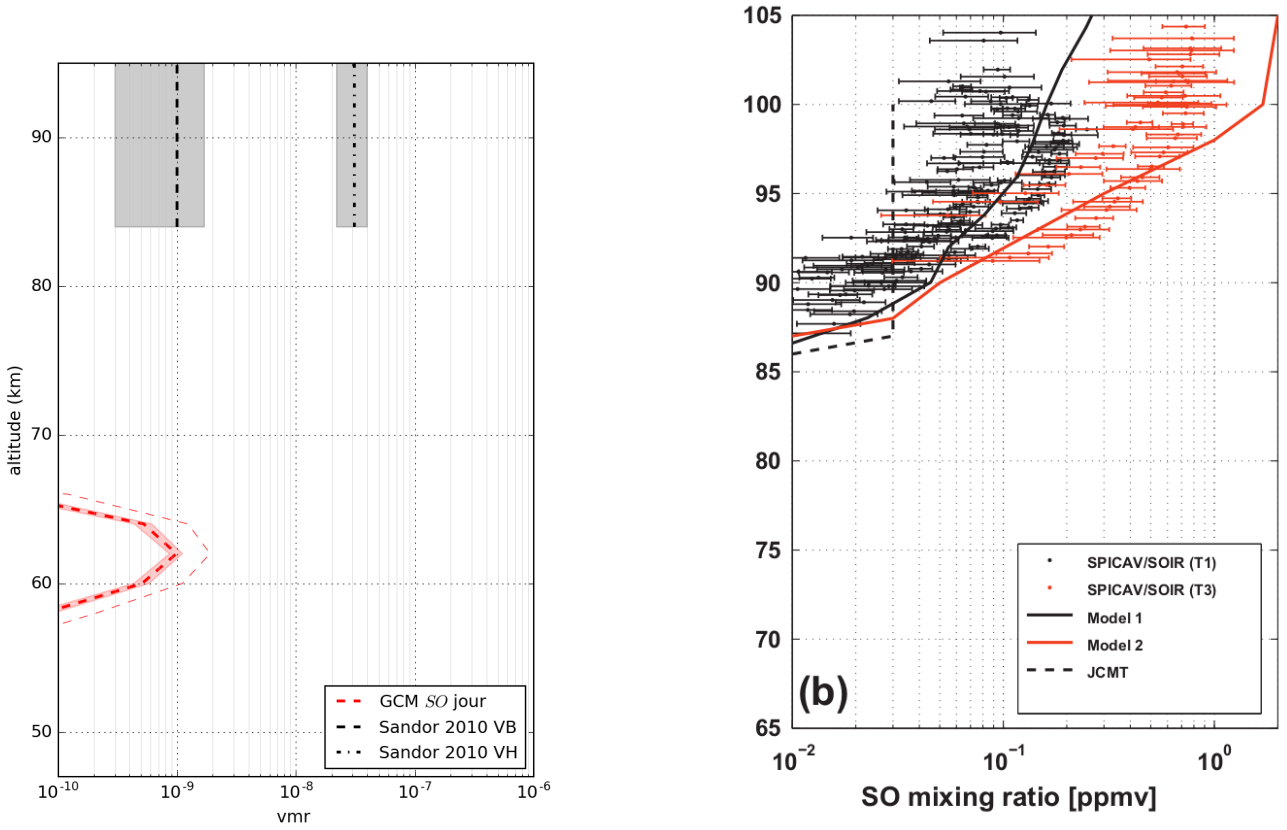



FIGURE 8.69 – Cartes de SO de 50 à 80 km. La simulation utilisée est initialisée à 10 ppmv de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde. Les cartes sont centrées sur le midi local.

#### 8.5.2.3 Comparaison avec les observations

La très faible quantité de $SO_2$ au-dessus des nuages dans le modèle se répercute sur SO, figure 8.70, qui a un rapport de mélange en-dessous du pptv.




(a) (b)

FIGURE 8.70 – Profils verticaux du rapport mélange de SO. (a) Moyenne globale du rapport de mélange de SO de jour pour une simulation où $SO_2$ a été initialisé à 10 ppmv dans l'atmosphère profonde, l'enveloppe colorée correspond à l'écart-type en latitude et les pointillés fins les valeurs min/max. (b) Observations de SO de Belyaev et al. (2012) à partir de l'instrument SOIR. (T1) et (T3) correspondent à deux profils de température différents pour l'analyse des données. Model 1 et Model 2 sont les résultats du modèle 1D de Zhang et al. (2012) et JCMT les observations de Sandor et al. (2010).

Les mesures de SO et $SO_2$ permettent d'établir le rapport $[SO_2]/[SO]$ et de tester l'équilibre photochimique établi par notre modèle entre ces deux espèces, liées par la photodissocitaion de $SO_2$ qui produit SO d'une part et les réactions de SO avec O et ClO qui reforment $SO_2$ d'autre part. La figure 8.71 compare le rapport $[SO_2]/[SO]$ calculé par notre modèle aux rapports déduits des mesures moyennées sur le disque du JCMT (Sandor et al., 2010). Le modèle simule un rapport $[SO_2]/[SO]$ de jour qui décroît d'une valeur proche de 6 à 75 km, à une valeur de 2.5 à 95 km. Ces valeurs sont compatibles avec la limite supérieure déduite des mesures JCMT, disponibles entre 85 et 95 km. Le rapport $[SO_2]/[SO]$ modélisé apparaît par ailleurs en très bon accord avec les mesures par occultation stellaire de SPICAV (Belyaev et al., 2012) en figure 8.72, qui montrent également un profil décroissant avec

l'altitude, avec des valeurs de $5 \pm 1$ à 87 km diminuant jusqu'à $2 \pm 1$ à 95 km. Ces résultats indiquent que l'équilibre de jour entre SO et $SO_2$ est bien représenté par notre modèle. De nuit, où SO n'est plus à l'équilibre avec $SO_2$ du fait de l'absence de photodissociation, les mesures du JCMT suggèrent que le rapport $[SO_2]/[SO]$ est surestimé dans notre modèle. Ce défaut devra être étudié ultérieurement.

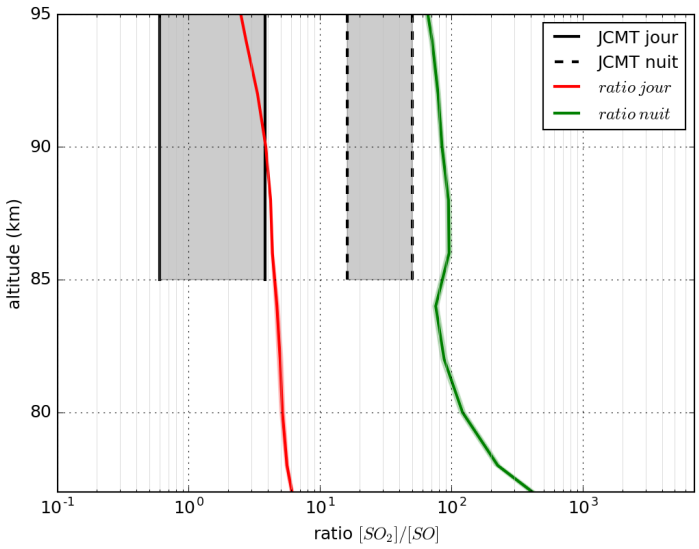



FIGURE 8.71 – Profils verticaux du rapport $[SO_2]/[SO]$ avec $SO_2$ initialisé dans l'atmosphère profonde à 10 ppmv. Les mesures du côté jour et nuit du rapport $[SO_2]/[SO]$ effectuées au JCMT par Sandor et al. (2010) sont reproduites pour comparaison.

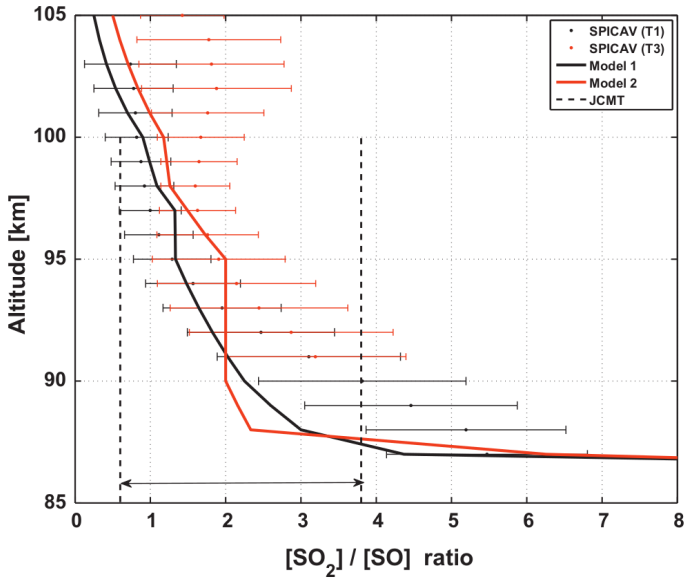



FIGURE 8.72 – Profils verticaux du du rapport $[SO_2]/[SO]$ mesuré avec SPICAV par Belyaev et al. (2012). (T1) et (T3) correspondent à deux profils de température différents pour l'analyse des données. Model 1 et Model 2 sont les résultats du modèle 1D de Zhang et al. (2012).

### 8.5.3 L'acide sulfurique $H_2SO_4$

#### 8.5.3.1 La chimie de $H_2SO_4$

La production de $H_2SO_4$ repose entièrement sur la réaction suivante :

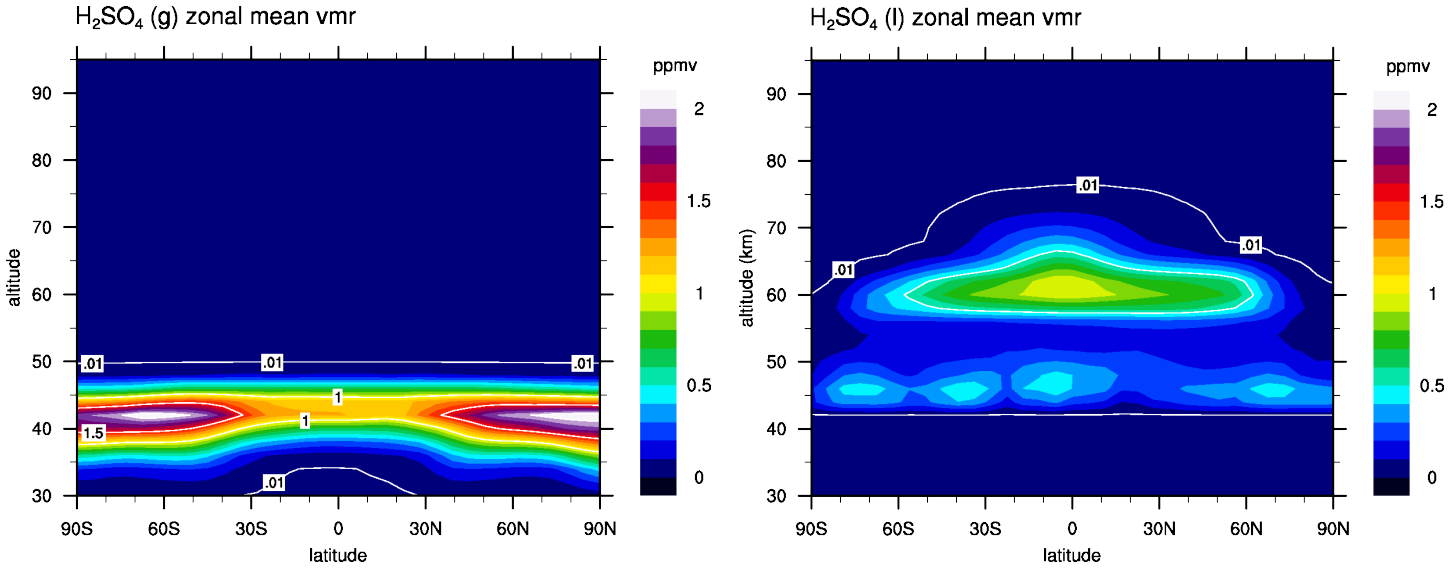
$$SO_3 + H_2O + H_2O \xrightarrow{k_{78}} H_2SO_4 + H_2O$$

La perte est majoritairement due dans le modèle à sa décomposition thermique sous les nuages :

$$H_2SO_4 + H_2O \xrightarrow{k_{97}} SO_3 + H_2O + H_2O$$

#### 8.5.3.2 Résultats

La figure 8.73 présente la moyenne zonale de $H_2SO_4$ calculée par le GCM pour sa partie gazeuse et condensée. On constate que la partie gazeuse $H_2SO_{4(g)}$ n'est présente en quantité significative que sous les nuages, avec un rapport de mélange de l'ordre de 1 à 2 ppmv. Dans les nuages, $H_2SO_4$ est intégralement transféré vers la phase liquide $H_2SO_{4(l)}$. Pourtant, la phase liquide montre un rapport de mélange inférieur au ppmv dans la majeure partie de la couche nuageuse, en dépit d'un taux de formation de $H_2SO_4$ largement supérieur à ce qu'il est sous les nuages. Ce paradoxe est le résultat de la sédimentation des gouttelettes qui précipite en permanence $H_2SO_{4(l)}$ jusqu'à ce qu'il s'évapore à plus basse altitude. Le maximum de $H_2SO_{4(g)}$ simulé par notre modèle sous les nuages n'est donc pas d'origine photochimique mais résulte de l'évaporation des aérosols binaires $H_2SO_4/H_2O$ précipités depuis les altitudes supérieures.




(a) (b)

FIGURE 8.73 – Moyennes zonales de la vapeur d'acide sulfurique $H_2SO_{4(g)}$ et de sa partie condensée $H_2SO_{4(l)}$ avec $SO_2$ initialisé à 10 ppmv dans l'atmosphère profonde.

#### 8.5.3.3 Comparaison avec les observations

$H_2SO_{4(g)}$ a été observé sous les nuages par Jenkins et al. (2002), depuis la Terre dans le domaine sub-millimétrique grâce au *Very Large Array*. Les mesures indiquent environ $6 \pm 2$ ppmv aux hautes latitudes et pas de détection significative aux basse latitudes. Notre modèle ne reproduit pas de si grands rapports de mélange mais reproduit très bien l'enrichissement en $H_2SO_{4(g)}$ avec la latitude qu'observent Jenkins et al. (2002).

$H_2SO_{4(g)}$ a été mesuré sous les nuages par radio-occultation à partir de l'instrument VeRa à bord de *Venus Express* (Oschlisniok et al., 2012). Ces observations indiquent un rapport de mélange de 1 à 2 ppmv entre $50 - 52$ km pour une gamme de latitude allant de l'équateur à 70°N. Notre modèle est en très bon accord avec ces mesures, qui situent cependant la couche de $H_2SO_{4(g)}$ à une altitude plus élevée que dans le GCM ($40 - 45$ km). Cette différence est attribuable à la température du GCM qui est en moyenne trop basse de 10 K dans cette région, ce qui se traduit par une base nuageuse située à 46 km au lieu de 50 km selon les observations.

Au-dessus des nuages, la tentative de détection de $H_2O_{4(g)}$ dans le domaine sub-millimétrique par Sandor et al. (2012) s'est révélée négative avec une limite supérieure du rapport de mélange de $H_2O_{4(g)}$ déduite à 3 ppbv. Notre rapport de mélange de $H_2O_{4(g)}$ modélisé au-dessus des nuages est inférieur au pptv et est donc compatible avec cette observation.

### 8.5.4 Le sulfure de carbonyle OCS

#### 8.5.4.1 La chimie de OCS

Nos simulations sont initialisées dans l'atmosphère profonde à 3 ppmv en OCS, or on retrouve des rapports de mélange en OCS inférieurs sur la figure 8.74. Il existe dont des cycles chimiques qui consomment OCS dans l'atmosphère profonde telle que nous la modélisons.

**Production de OCS**

La principale production de OCS s'effectue selon la réaction entre S et CO :

$$S + CO + M \xrightarrow{k_{85}} OCS + M$$

Cette réaction à trois corps est favorisée à pression élevée et ne joue un rôle important que dans l'atmosphère profonde.

**Perte de OCS**

La perte de OCS entre 40 et 60 km est principalement causée par sa photodissociation qui opère avec un temps caractéristique de 3 ans à 40 km :

$$OCS + h\nu \xrightarrow{J_{17}} OCS + M$$

L'atome de soufre S réagit ensuite avec CO pour reformer OCS, ou avec $O_2$ pour former SO. Dans ce dernier cas, qui domine au-dessus de 50 km, la photodissociation, dont le temps caractéristique est tombé à 11 jours, constitue une perte nette de OCS et une source de SO et $SO_2$. Cette source ne peut s'élever au-delà des 3 ppmv de OCS initialisés.

#### 8.5.4.2 Résultats

La figure 8.74 présente la moyenne zonale de OCS calculée par le GCM à partir d'un initialisation du rapport de mélange de OCS égale à 3 ppmv dans l'atmosphère profonde. La répartition verticale de OCS monte une décroissance rapide par photodissociation dès 40 km. À 47 km, OCS est égal à environ 0,3 ppmv, ce qui est en bon accord avec le rapport de mélange de 0,26 ppmv calculé à la même altitude par le modèle thermochimique de Krasnopolsky (2007). À l'intérieur des nuages, à 55 km, le rapport de mélange de OCS n'est déjà plus que d'une dizaine de ppbv. Du point de vue de la répartition en latitude, la circulation de Hadley produit en général des rapports de mélange de OCS légèrement plus élevés aux basses latitudes qu'aux pôles.

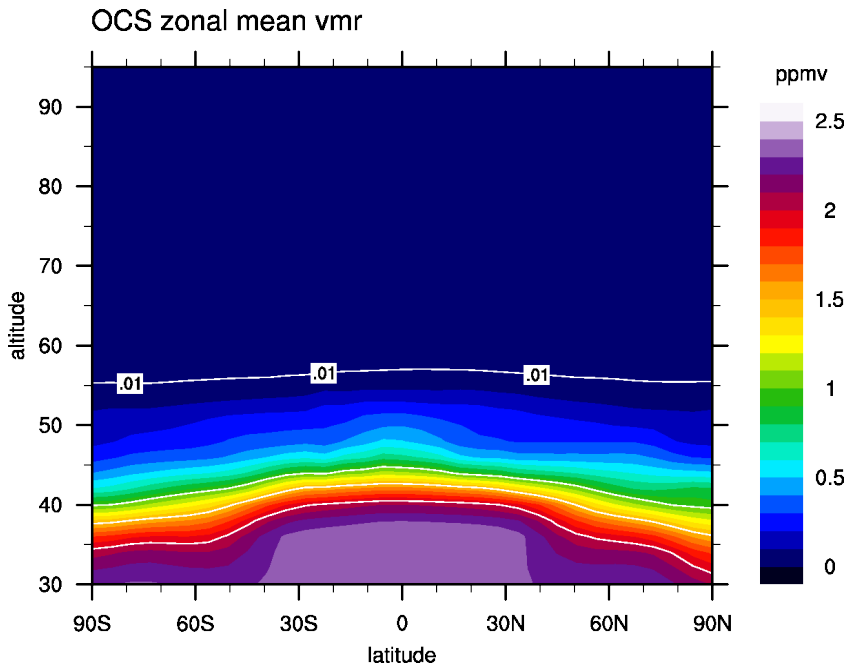



FIGURE 8.74 – Moyennes zonales de OCS avec $SO_2$ et CO initialisés à 10 ppmv et 25 ppmv respectivement dans l'atmosphère profonde.

#### 8.5.4.3 Comparaison avec les observations

**OCS dans l'atmosphère profonde**

Dans l'atmosphère profonde, les observations du côté nuit dans la fenêtre à 2,3 µm par le spectromètre haute résolution VIRTIS-H, à bord de la sonde *Venus Express*, ont permis à Marcq et al. (2008) de mesurer le rapport de mélange de OCS à 33 km, figure 8.75. Bien que l'incertitude soit

relativement élevée, les mesures de VIRTIS suggèrent une décroissance du rapport de mélange avec la latitude, l'équateur étant plus riche en OCS. Les rapports de mélange de OCS vont d'un minimum, situé à 60°S, de $2,5 \pm 1$ ppmv à un maximum de $4 \pm 1$ ppmv situé à 15°S. Notre modèle reproduit la décroissance générale à 32 km de OCS avec la latitude comme le montre la figure 8.76. Le modèle reproduit également une dynamique dominée par des ondes avec une longueur d'onde de 180° de longitude, vraisemblablement forcées par la topographie. La distribution de OCS est soumise à ce régime dynamique qui peut faire varier le rapport de mélange aux moyennes et hautes latitude selon la longitude. Si l'on se place par exemple à 60°N sur la figure 8.76(a), le rapport de mélange oscille entre 2,3 ppmv et 1,8 ppmv. Ce type de variation en latitude se retrouve dans les mesures de Marcq et al. (2008) figure 8.75 avec des minimums et maximums au moyennes et hautes latitudes. Nous n'observons pas de variations diurnes de OCS dans l'atmosphère profonde car sa photodissociation est faible et que son recyclage par la réaction à trois corps $CO + S + M \longrightarrow OCS + M$ est efficace. D'un point de vue quantitatif, nous sous-estimons légèrement le rapport de mélange de OCS comparé aux mesures de VIRTIS. OCS partage la même région spectrale que $SO_2$ et donc la photodissociation de OCS est sensible à la quantité de $SO_2$ comme le montre la figure 8.76. Marcq et al. (2008) suggèrent une anti-corrélation entre CO et OCS dans l'atmosphère profonde. Notre modèle reproduit cette anti-corrélation comme le montre la comparaison entre le rapport de mélange de CO à 36 km, figure 8.8, et celui de OCS à 32 km, figure 8.76.

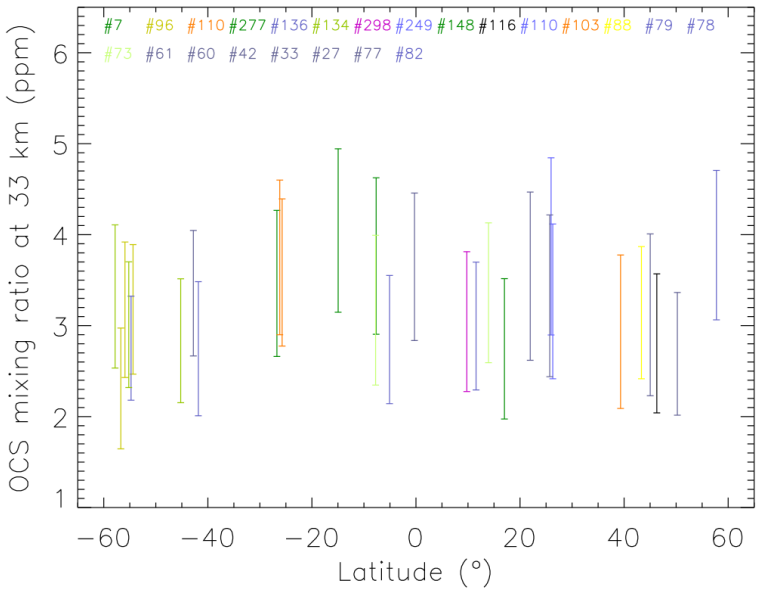
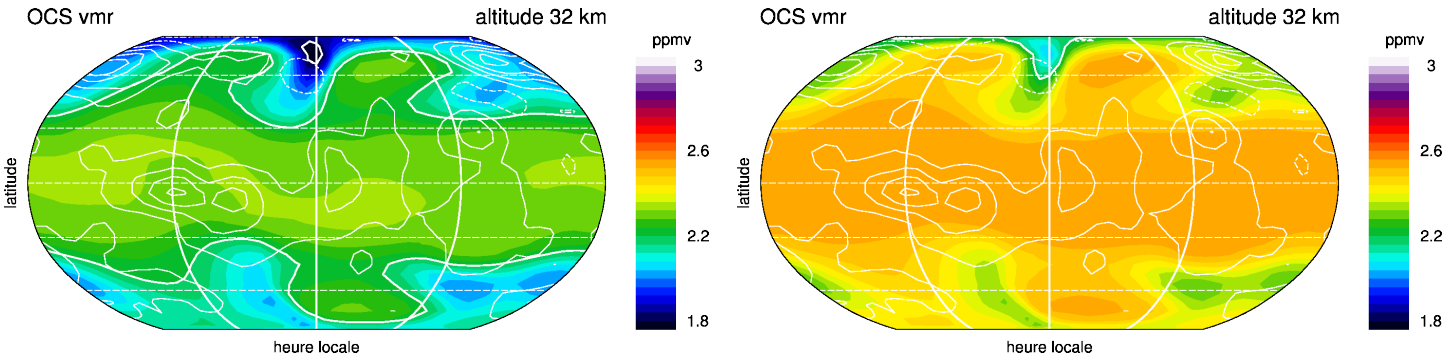



FIGURE 8.75 – Variation en latitude de l'abondance de OCS, mesures dans l'infrarouge de VIRTIS (Marcq et al., 2008). Les abondances trouvées correspondent à des altitudes sous la couche nuageuse vénusienne, aux alentours de 33 km du côté nuit.




(a) (b)

FIGURE 8.76 – Cartes à 32 km du rapport de mélange de OCS. (a) est issue de la simulation où $SO_2$ est initialisé à 10 ppmv dans l'atmosphère profonde et (b) à 15 ppmv. Les cartes sont centrées au midi local

#### OCS dans l'atmosphère photochimique

OCS a également été détecté au sommet des nuages par Krasnopolsky (2010c) à partir d'observations conduites depuis la Terre avec l'instrument CSHELL à l'IRTF. Ses mesures, représentatives d'une altitude autour de 65 km, indiquent un rapport de mélange variable compris entre 0, 3 et 9 ppbv. Notre modèle reproduit un rapport de mélange de OCS qui descend en-dessous du pptv à partir de 60 km environ, en-dessous des mesures de CSHELL à 65 km. Les occultations solaires conduites avec SOIR à bord de *Venus Express* ont quant à elles établi une limite supérieure à 1,6 ppbv pour le rapport de mélange de OCS entre 70 et 90 km (Vandaele et al., 2008). Notre rapport de mélange de OCS inférieur au pptv dès 60 km est en accord avec cette limite supérieure.

### 8.5.5 Conclusions sur la représentation des espèces soufrées de notre modèle

Nos résultats montrent que l'oxydation de $SO_2$ puis la production de $H_2SO_4$ ne peuvent expliquer à elles seules la décroissance d'un facteur mille du rapport de mélange de $SO_2$ observé en-dessous et au-dessus des nuages. Il doit donc exister une ou plusieurs espèces soufrées réservoirs capables de stocker la majeure partie des 90 ppmv de $SO_2$ observés dans l'atmosphère profonde. Cette espèce et les mécanismes photochimiques associés restent encore à découvrir.

Notre modèle, basé uniquement sur des nuages composés de gouttelettes de solution binaire $H_2SO_4/H_2O$, est capable de reproduire une forte décroissance de $SO_2$ dans la couche nuageuse. Cependant, pour être en accord avec les observations de $SO_2$ au-dessus des nuages, l'initialisation de son rapport de mélange dans l'atmosphère profonde doit être compris entre 10 et 15 ppmv. Le réglage de ce paramètre est compliqué car le rapport de $SO_2$ varie de plusieurs ordres de grandeur au-dessus des nuages entre ces deux initialisations. Des simulations ont été lancées avec 11, 12 et 13 ppmv.

Le rapport $[SO_2]/[SO]$ de jour est en bon accord avec les observations. Cela suggère que la chimie rapide de SO et $SO_2$ est bien comprise.

Le cas des injections sporadiques de $SO_2$ au sommet des nuages a pu être étudié à l'occasion d'instabilités numériques du GCM qui sont désormais identifiées et résolues. Elles montrent qu'une fois émis au-dessus des nuages, le panache de $SO_2$ est uniquement soumis au transport et ne montre pas de variations photochimiques à court terme. La durée de vie de ces structures est celle de la famille SOx qui est de l'ordre de deux mois environ au sommet des nuages.

$H_2SO_{4(g)}$ est en bon accord avec les observations sous les nuages et est issue de l'évaporation des gouttelettes, non de la photochimie.

OCS présente un bon accord quantitatif avec les observations. Notre modèle reproduit sa diminution aux pôles et l'anti-corrélation avec CO qui semble reproduire les mesures de VIRTIS sous les nuages.

# Quatrième partie

# Conclusions

Un premier objectif de cette thèse consistait à coupler un modèle photochimique à un modèle de circulation générale (GCM) de Vénus, afin de réaliser les premières simulations tridimensionnelles de la photochimie vénusienne. Cet objectif a été atteint et la photochimie est pleinement opérationnelle, intégrée au GCM du LMD. Ce nouveau modèle chimique bénéficie des dernières avancées en méthodes numériques de résolution de systèmes d'équations couplées et ses données de cinétique sont à l'état de l'art.

Le modèle développé ici est aussi le premier à décrire la photochimie de Vénus de façon continue du sol à 100 km d'altitude. Cette avancée importante par rapport aux modèles photochimiques actuels de Vénus nécessite en contrepartie une description précise des nuages et de leur impact sur la redistribution verticale des espèces chimiques condensables. Une partie importante de mon travail de thèse a donc consisté à développer un modèle original des nuages de Vénus qui soit à la fois physiquement réaliste et suffisamment rapide numériquement pour être exécuté dans le cadre tridimensionnel du GCM. Celui-ci est interactif avec la photochimie et prend en compte la nature multimodale des aérosols de Vénus. Il calcule explicitement leur densité, leur composition, et le flux de masse condensée lors de la sédimentation.

L'ensemble dynamique-rayonnement-photochimie-nuages modélisé dans cette thèse forme un système complexe aux multiples rétroactions qui s'est révélé difficile à mettre au point. En effet, j'ai dû me confronter à plusieurs problèmes fondamentaux de la photochimie vénusienne qui avaient été éludés jusqu'ici par les modèles plus simples utilisés dans la littérature. Si l'on ajoute à cela les longues durées de simulation qu'implique l'atmosphère dense de Vénus (plusieurs semaines de calcul sont parfois nécessaires pour atteindre un état d'équilibre), il est clair que les résultats obtenus à l'issue de cette thèse ne sont que les premiers à venir. Unique en son genre, le modèle développé est encore un modèle jeune et les résultats seront sans doute améliorés et raffinés dans le futur. Néanmoins, nous pouvons dès à présent tirer nombre d'enseignements de mon travail.

Concernant les nuages, notre modèle reproduit avec succès la structure en trois couches observée sur Vénus. La composition calculée des aérosols est en bon accord avec l'acidité observée, qui décroit depuis 95% de $H_2SO_4$ à la base des nuages jusqu'à 83% à leur sommet. En revanche, le modèle a un déficit important en grosses particules, dites de *mode 3* (3,65 µm de rayon). Nos expériences de sensibilité indiquent que les concentrations en aérosols de *mode 3* observées ne peuvent être reproduites si celles-ci sont entièrement composées d'une solution de $H_2SO_4/H_2O$ liquide. Ce résultat est robuste car il dépend peu de la quantité de $SO_2$ disponible dans l'atmosphère profonde mais bien de l'équilibre du transport vertical entre la sédimentation des gouttelettes et la dynamique calculée par le GCM. Une simulation incluant un *mode 3* constitué d'un noyau solide recouvert d'une fine couche de $H_2SO_4$ liquide améliore significativement les densités de particules calculées. Si la nature des aérosols du *mode 3* fait encore débat, ce résultat suggère qu'ils sont faiblement porteurs d'acide sulfurique liquide, voire même entièrement solides.

Nos simulations de CO montrent l'importance de la circulation méridienne de Hadley qui induit de fortes différences en latitude du profil de CO. CO est en effet systématiquement plus fort proche des pôles, et cette différence s'observe jusqu'à l'atmosphère profonde. Ce résultat explique très bien les mesures de CO de l'atmosphère profonde réalisées depuis la Terre ou par VIRTIS, qui montrent toutes une augmentation de CO avec la latitude. Au-dessus des nuages, le profil de CO modélisé est en bon accord général avec les observations. Notre modèle montre peu de variation diurne de CO jusqu'à 80 km d'altitude. Ce n'est qu'à partir de 90 km que nos simulations montrent un maximum de CO nocturne décalé vers 4h du matin, qui résulte de l'interaction entre le vent zonal et la circulation subsolaire-antisolaire.

L'oxygène moléculaire calculé par notre modèle est produit en quantités assez largement supérieures à la limite de 3 ppmv établie expérimentalement par Mills (1999). Ce problème est commun à tous les modèles chimiques de Vénus et n'a pas encore de solution établie. Dans notre modèle, la quantité de $O_2$ est très sensible à celle de $SO_2$ et varie de façon inverse à celle-ci. À grande échelle, la distribution de $O_2$ dans le GCM est largement influencée par la circulation de Hadley comme CO et $O_2$ est toujours maximal aux pôles.

Le chlore est une composante essentielle de la chimie vénusienne car il catalyse la reformation de $CO_2$ à partir de CO. Il est donc responsable de la stabilité de l'atmosphère vénusienne qui peut en effet maintenir un rapport de mélange de $CO_2$ de 0.965 en dépit d'une constante photodissociation. Dans notre modèle, le fait que CO se stabilise à une valeur proche de celle observée indique que l'équilibre entre CO et $CO_2$, catalysé par les espèces chlorées ClCO et $ClCO_3$, est bien reproduit. La seule espèce chlorée observée dans l'atmosphère de Vénus est HCl. La comparaison des mesures conduites depuis la Terre avec nos profils modélisés montre un bon accord. En revanche, les profils de HCl mesurés par SOIR à bord de *Venus Express* montrent une forte augmentation avec l'altitude qui défie la théorie photochimique sur laquelle est basée notre compréhension du chlore ans l'atmosphère photochimique de Vénus. Ces observations devront être analysées plus finement avant d'invoquer une source de HCl dans la haute atmosphère qui semble à ce jour peu probable et en contradiction avec les mesures depuis la Terre.

La distribution de vapeur d'eau dans le modèle est reproduite avec succès grâce à la « barrière de condensation » qui permet de bloquer plus de 90% de l'eau au sommet des nuages à 70 km. Les quelques ppmv de $H_2O$ qui sont autorisés à traverser la couche nuageuse sans condenser sont cependant très sensibles à la quantité de $SO_2$ disponible sous les nuages. Nous trouvons que pour reproduire de manière optimale les observations de $H_2O$, le rapport de mélange de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde doit se situer entre 10 et 15 ppmv.

Concernant l'acide sulfurique, nos résultats montrent que $H_2SO_4$ ne peut expliquer à lui seul la décroissance d'un facteur 1000 de la quantité de $SO_2$ observée entre l'atmosphère profonde et le sommet des nuages. Il doit donc exister une ou plusieurs espèces réservoir capable de stocker la majeure

partie des 90 ppmv de $SO_2$ observés dans l'atmosphère profonde. Cette espèce reste à découvrir mais ce résultat est à relier avec notre modèle de nuages qui suggère la présence de particules de composition « exotique », sur lesquelles le soufre pourrait condenser sous une forme autre que $H_2SO_4$.

A partir de nuages uniquement composés de gouttelettes binaires $H_2SO_4/H_2O$, nous avons montré qu'il était possible de reproduire une forte décroissance de $SO_2$ dans la couche nuageuse. Pour être en accord avec les observations au-dessus des nuages, nous avons déterminé que $SO_2$ devait être compris entre 10 et 15 ppmv dans l'atmosphère profonde. Ce résultat est cohérent avec ce qui a été obtenu pour $H_2O$. Il existe donc une gamme de valeurs du rapport de mélange de $SO_2$ dans l'atmosphère profonde pour laquelle les distributions de $SO_2$ et $H_2O$ modélisées peuvent concorder simultanément avec les mesures au-dessus des nuages. Ces valeurs sont cependant très inférieures aux 90 ppmv de $SO_2$ mesurés sous les nuages ce qui renforce le besoin d'une espèce réservoir capable de stocker la plus grande partie du soufre à partir de la base des nuages.

Le modèle que j'ai mis au point durant ma thèse constitue la première étape vers une description plus élaborée de Vénus grâce au GCM développé conjointement au LMD et au LATMOS. Ma thèse s'est déroulée en même temps que le développement d'un modèle de la thermosphère par Gabriella Gilli, post-doctorante au LMD, qui a utilisé les outils que j'ai mis en place au sein du GCM (Gilli et al., 2016). Le développement du GCM et l'utilisation des modèles que j'ai mis en place durant ma thèse se poursuivent à travers le développement actuel d'un module de microphysique complet par Sabrina Guilbon, doctorante au LATMOS.

Le développement du modèle chimique après ma thèse se poursuit en se concentrant sur quelques pistes. Nous souhaitons inclure la chimie de l'azote afin d'être cohérent avec les autres modèles chimiques 1D. L'extension en altitude du GCM (Gilli et al., 2016) nous permettra d'étudier les phénomènes de désexcitation observée au-dessus de 100 km sur Vénus (*airglow*) d'espèces comme $O_2$ et NO. Enfin, implémenter des processus de chimie hétérogène au modèle est la piste la plus favorable pour répondre aux questions de la source de $SO_2$ au-dessus de 85 km ou même de la nature de l'absorbant UV. Pour cela, la chimie des polysulfures ($S_3$ à $S_8$), capables de condenser sur les gouttelettes des nuages, et des chlorosulfates, qui constitueraient un réservoir potentiel de soufre, sont des hypothèses récentes que nous considérons inclure dans le modèle dans un futur proche.

# Cinquième partie

# Annexes

# Table des matières

**A Méthode de résolution d'équation de Ridders** **233**

**B Définition de $R_{p\star}$ selon le nombre de Knudsen** **235**

**References** **238**

# Annexe A

# Méthode de résolution d'équation de Ridders

N'ayant pas de solutions analytiques pour les équations de Kelvin (5.9) et de conservation de la masse (5.8), il est nécessaire de trouver les solutions de ces équations de manière algorithmique. On utilise alors une variante de la méthode de *"false position"* proposée par Ridders (1979). La méthode de *"false position"* est décrite par la figure A.1 et consiste en une méthode itérative pour trouver la solution de $f(x) = 0$ en évaluant deux fois la fonction $f(x)$, pour $x_1 \to f(x_1)$ et $x_2 \to f(x_2)$, afin de trouver $x_3 \to f(x_3)$ comme racine. Chaque nouvelle itération, mettant à jour $x_1$ et $x_2$, rapproche $f(x_3)$ de 0.

La nouveauté dans l'approche de Ridders (1979) est d'ajouter à l'évaluation de $f(x_1)$ et $f(x_2)$, celle du point médian $x_m = {}^{(x_1+x_2)}/_2$. On cherche alors la solution de l'équation résiduelle suivante (A.1) :

$$f(x_1) - 2\,f(x_m)\,\mathrm{e}^Q + f(x_2)\,\mathrm{e}^{Q^2} = 0 \tag{A.1}$$

Équation quadratique en $\mathrm{e}^Q$. $\mathrm{e}^Q$ étant un facteur dont l'objectif est de "redresser" f(x) afin de s'affranchir de sa courbure. On a l'expression de $\mathrm{e}^Q$ :

$$\mathrm{e}^Q = \frac{f(x_m) + \mathrm{sign}\,[f(x_2)]\sqrt{f(x_m)^2 - f(x_1)f(x_2)}}{f(x_2)} \tag{A.2}$$

On applique alors la méthode *"false position"* aux valeurs $f(x_1)$, $f(x_m)\,\mathrm{e}^Q$ et $f(x_2)\,\mathrm{e}^{Q^2}$. On obtient alors la solution pour $x_3$, point candidat à être la racine de $f(x)$ :

$$x_3 = x_m + (x_m - x_1)\cdot\frac{\mathrm{sign}\,[f(x_1) - f(x_2)]\,f(x_m)}{\sqrt{f(x_m)^2 - f(x_1)f(x_2)}} \tag{A.3}$$

Les avantages de la méthode de Ridders sont nombreux. La solution $x_3$ demeure inconditionnellement dans l'intervalle $[x_1, x_2]$. On ne dépasse pas alors les domaines de validité physique sous-jacents, comme

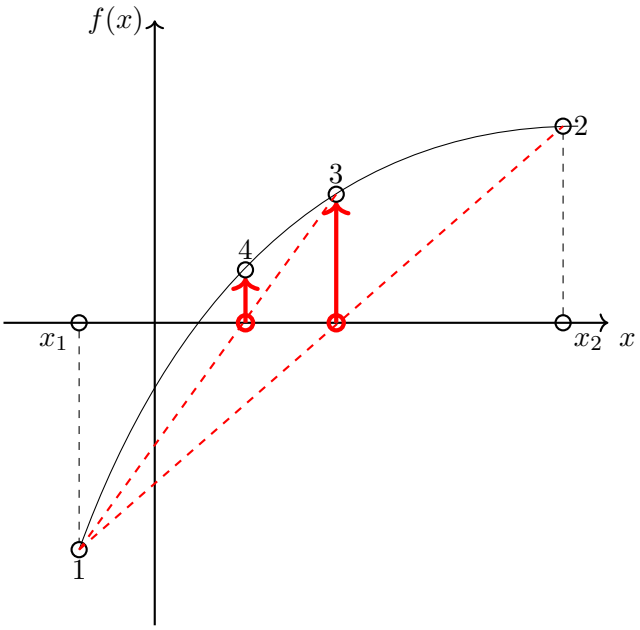



FIGURE A.1 – Schématisation de la méthode *"false position"*. Les points 1 et 2 délimitent l'intervalle où la fonction $f(x)$ a une seule et unique racine. la première interpolation entre ces deux points mènent au point 3. La méthode *"false position"* garde en mémoire le point précédent si celui-ci est de signe différent du point nouvellement interpolé. De fait, on garde en mémoire le point 1 et on interpole alors entre 1 et 3 et non entre 2 et 3. Ceci nous permet de rester dans l'intervalle $[x_1, x_2]$ et d'encadrer tout le temps la racine. la seconde interpolation nous mène au point 4. On réitère ce processus jusqu'à ce que le point interpolé soit aussi proche de 0 que désiré.

par exemple $w_{H_2SO_4} \in [0,\ 1]$, ce qui n'est pas le cas de la méthode de la sécante par exemple. D'un point de vue algorithmique, en s'affranchissant de la courbure de la courbe de $f(x)$ grâce aux facteurs $e^Q$ et ne cherchant pas à interpoler via un polynôme, la méthode de Ridders s'avère être robuste et rapide. La manière dont la méthode de Ridders a été codée est similaire à celle du chapitre la concernant dans Press et al. (2007). L'algorithme n'est pas compliqué et ne nécessite pas d'optimisation particulière. Des paramètres comme le nombre total de pas itératifs et la précision de la solution sont laissé à l'appréciation de l'utilisateur. Les valeurs de ces paramètres utilisées dans le modèle seront détaillées dans la chapitre 6.

# Annexe B

# Définition de $R_{p\star}$ selon le nombre de Knudsen

La méthode que j'ai développée nous permet de ne pas discrétiser les distributions log-normales. Cela diminue le temps de calcul et nous évite de possibles écueils concernant la sensibilité de la précision à la discrétisation. Pour calculer le flux de sédimentation $F_{sed}$, il est nécessaire de déterminer le point où l'on effectue le développement limité, c'est à dire $\mathrm{R}_{p\star}$.

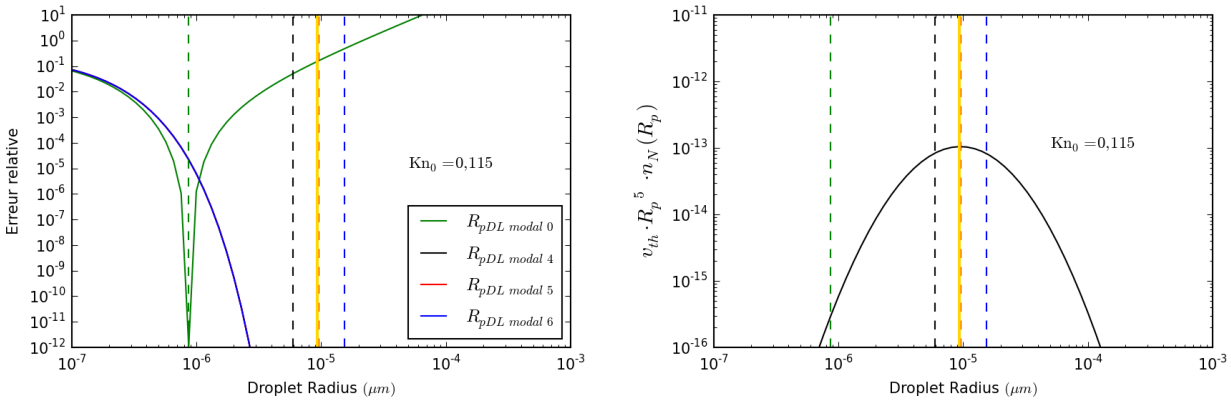
L'étude des cœfficients $A_i$ (voir chapitre 5 et l'équation (5.31)) nous montre que $A_1$ et $A_2 > A_3$ et $A_4$. Cela signifie que le flux de sédimentation est principalement dû aux rayons $R_p$ compris dans $R_{p\,modal\,4} \leq R_p \leq R_{p\,modal\,5}$ si l'on s'en réfère à l'équation (5.32). Les figures B.1 à B.4 nous montrent que le maximum de l'intégrande du flux de sédimentation varie bien entre $R_{p\,modal\,4}$ et $R_{p\,modal\,5}$. La vitesse de sédimentation varie également selon les conditions atmosphériques, représentées par le nombre de Knudsen Kn. Cette variation influe sur le maximum maximum de l'intégrande du flux de sédimentation comme le montrent les figures (b) des figures B.1 à B.4. Donc pour choisir $\mathrm{R}_{p\star}$ on définit une condition sur un nombre de Knudsen caractéristique $\mathrm{Kn}_0$ de notre distribution défini suivant :

$$\mathrm{Kn}_0 = \frac{\lambda}{R_{p\,modal\,0}} = \frac{\lambda}{\overline{\mathrm{R}}_{pg} \exp\left(-\ln^2 \sigma_g\right)} \tag{B.1}$$

Où $R_{p\,modal\,0}$ est le rayon modal, c'est à dire le rayon le plus fréquent pour la distribution considérée. Ce nombre de Knudsen conditionne le choix de $\mathrm{R}_{p\star}$ :

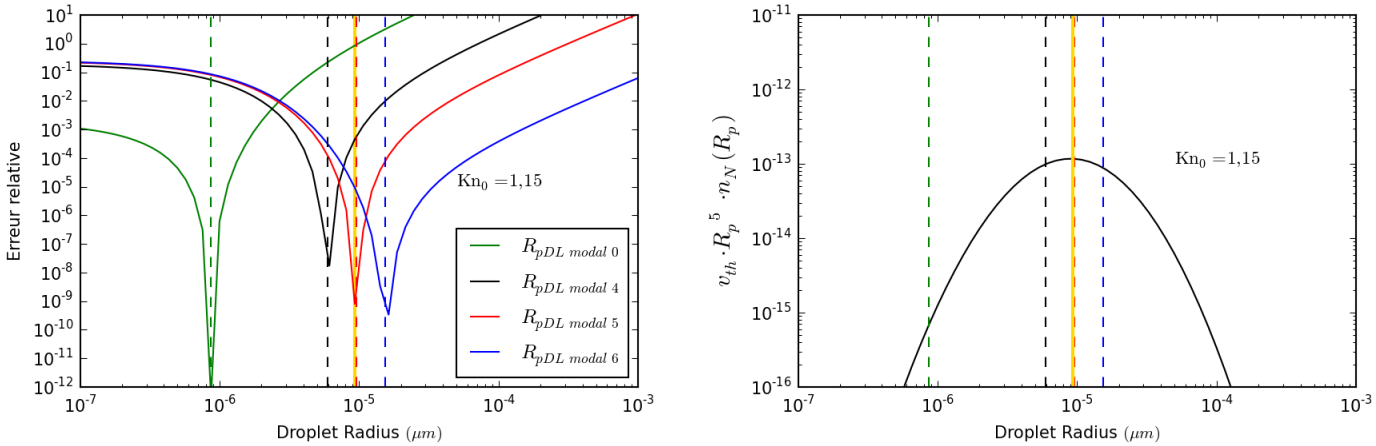
- si $\mathrm{Kn}_0 < 10 \rightarrow \mathrm{R}_{p\star} = R_{p\,modal\,5}$
- si $\mathrm{Kn}_0 > 10 \rightarrow \mathrm{R}_{p\star} = R_{p\,modal\,4}$

Ces conditions concernant $\mathrm{R}_{p\star}$ en fonction de la valeur de $\mathrm{Kn}_0$ se retrouvent dans les figures suivantes :



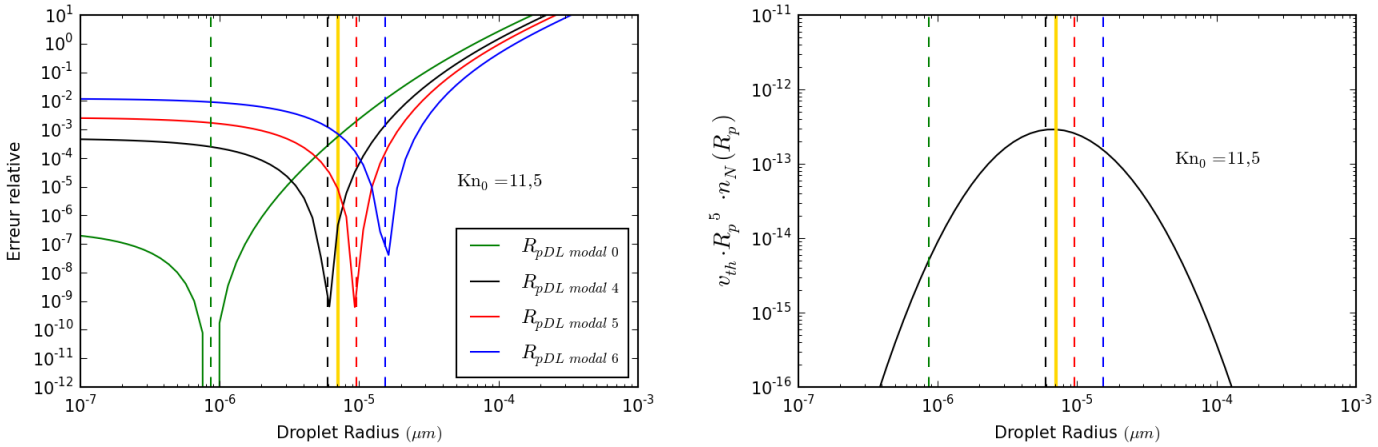

(a) (b)

FIGURE B.1 – Détermination de $R_{p\star}$ pour une distribution à Knudsen caractéristique de $0,115$. (a) représente l'erreur relative entre le calcul de l'intégrande théorique et celui issu du développement limité en $R_{p\,DL\,mode\,X}$. Les traits pleins sont l'erreur relative et les pointillés verticaux marquent la valeur du $R_{p\,DL\,mode\,X}$ choisie. (b) représente la valeur de l'intégrande selon le rayon. La ligne verticale pleine et dorée représente la valeur du rayon pour lequel l'intégrande est maximale.



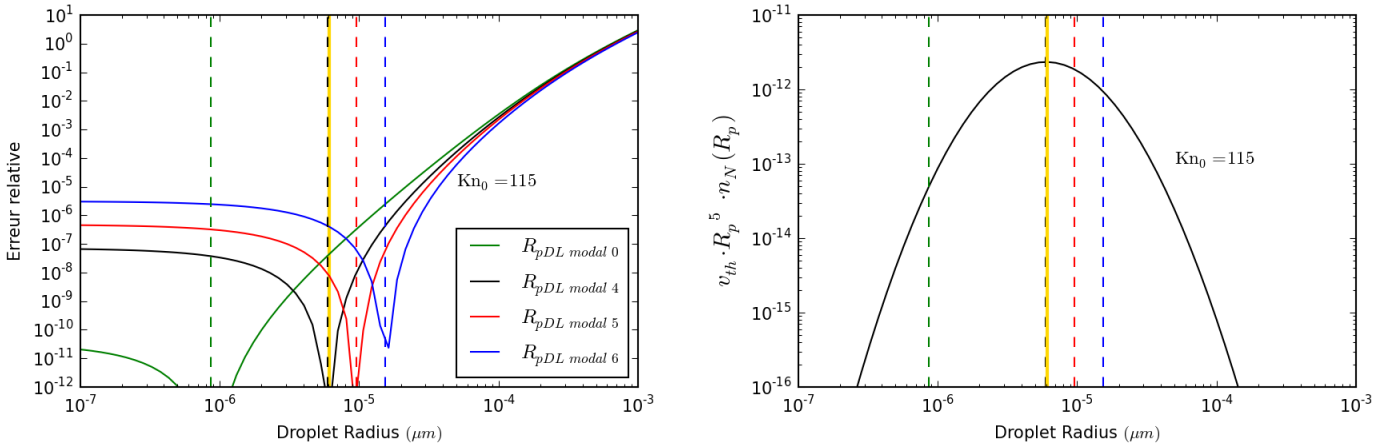

(a) (b)

FIGURE B.2 – Détermination de $R_{p\star}$ pour une distribution à Knudsen caractéristique de $1,15$. (a) représente l'erreur relative entre le calcul de l'intégrande théorique et celui issu du développement limité en $R_{p\,DL\,mode\,X}$. Les traits pleins sont l'erreur relative et les pointillés verticaux marquent la valeur du $R_{p\,DL\,mode\,X}$ choisie. (b) représente la valeur de l'intégrande selon le rayon. La ligne verticale pleine et dorée représente la valeur du rayon pour lequel l'intégrande est maximale.




(a) (b)

FIGURE B.3 – Détermination de $R_{p\star}$ pour une distribution à Knudsen caractéristique de $11,54$. (a) représente l'erreur relative entre le calcul de l'intégrande théorique et celui issu du développement limité en $R_{p\,DL\,mode\,X}$. Les traits pleins sont l'erreur relative et les pointillés verticaux marquent la valeur du $R_{p\,DL\,mode\,X}$ choisie. (b) représente la valeur de l'intégrande selon le rayon. La ligne verticale pleine et dorée représente la valeur du rayon pour lequel l'intégrande est maximale.




(a) (b)

FIGURE B.4 – Détermination de $R_{p\star}$ pour une distribution à Knudsen caractéristique de $115,4$. (a) représente l'erreur relative entre le calcul de l'intégrande théorique et celui issu du développement limité en $R_{p\,DL\,mode\,X}$. Les traits pleins sont l'erreur relative et les pointillés verticaux marquent la valeur du $R_{p\,DL\,mode\,X}$ choisie. (b) représente la valeur de l'intégrande selon le rayon. La ligne verticale pleine et dorée représente la valeur du rayon pour lequel l'intégrande est maximale.

# References

Adams W. S and Dunham T. Absorption bands in the infra-red spectrum of Venus. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 1932.

Arney G, Meadows V, Crisp D, Schmidt S. J, Bailey J, and Robinson T. Spatially resolved measurements of $H_2O$, HCl, CO, OCS, $SO_2$, cloud opacity, and acid concentration in the venus near-infrared spectral windows. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 2014.

Arrhenius S. *The destinies of the stars*. GP Putnam's Sons, 1918.

Atkinson R, Baulch D, Cox R, Crowley J, Hampson R, Hynes R, Jenkin M, Rossi M, and Troe J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : volume i-gas phase reactions of $O_x$, $HO_x$, $NO_x$ and $SO_x$ species. *Atmospheric chemistry and physics*, 2004.

Ayers G. P, Gillett R. W, and Gras J. L. On the vapor pressure of sulfuric acid. *Geophys. Res. Lett.*, 1980.

Barker E. S. Detection of $SO_2$ in the UV spectrum of venus. *Geophysical Research Letters*, 1979.

Barstow J, Tsang C, Wilson C, Irwin P, Taylor F, McGouldrick K, Drossart P, Piccioni G, and Tellmann S. Models of the global cloud structure on Venus derived from Venus Express observations. *Icarus*, 2012.

Barth C. A. Interpretation of the mariner 5 lyman alpha measurements. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 1968.

Baulch D, Cox R, Hampson Jr R, Kerr J. A, Troe J, and Watson R. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1980.

Baulch D, Bowman C, Cobos C, Cox R, Just T, Kerr J, Pilling M, Stocker D, Troe J, Tsang W, and others . Evaluated kinetic data for combustion modeling : supplement ii. *Journal of physical and chemical reference data*, 2005.

Belyaev D, Montmessin F, Bertaux J.-L, Mahieux A, Fedorova A. A, Korablev O. I, Marcq E, Yung Y. L, and Zhang X. Vertical profiling of $SO_2$ and SOabove Venus clouds by SPICAV/SOIR solar occultations. *Icarus*, 2012.

Berry E. X and Pranger M. R. Equations for calculating the terminal velocities of water drops. *J. Appl. Met.*, 1974.

Bertaux J.-L, Vandaele A.-C, Korablev O, Villard E, Fedorova A, Fussen D, Quémerais E, Belyaev D, Mahieux A, Montmessin F, and others . A warm layer in Venus cryosphere and high-altitude measurements of hf, hcl, $H_2O$ and hdo. *Nature*, 2007.

Bézard B and de Bergh C. Composition of the atmosphere of Venus below the clouds. *Journal of Geophysical Research : Planets)*, 2007.

Bézard B, de Bergh C, Fegley B, Maillard J.-P, Crisp D, Owen T, Pollack J. B, and Grinspoon D. The abundance of sulfur dioxide below the clouds of Venus. *Geophysical Research Letters*, 1993.

Bézard B, Tsang C. C. C, Carlson R. W, Piccioni G, Marcq E, and Drossart P. Water vapor abundance near the surface of venus fromVenus Expres/VIRTIS observations. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 2009.

Bjoraker G, Larson H, Mumma M, Timmermann R, and Montani J. Airborne observations of the gas composition of Venus above the cloud tops : Measurements of $H_2O$, HDO, HF, and the D/H and 18O/16O isotopic ratios. In *Bulletin of the American Astronomical Society*, 1992.

Bullock M. A and Grinspoon D. H. The recent evolution of climate on Venus. *Icarus*, 2001.

Burkholder J. B and McKeen S. UV absorption cross sections for $SO_3$. *Geophysical research letters*, 1997.

Campbell I and Gray C. Rate constants for O(3p) recombination and association with N(4s). *Chemical Physics Letters*, 1973.

Chan W, Cooper G, and Brion C. The electronic spectrum of carbon dioxide. discrete and continuum photoabsorption oscillator strengths (6-203 ev). *Chemical Physics*, 1993.

Chase S, Kaplan L, and Neugebauer G. The mariner 2 infrared radiometer experiment. *Journal of Geophysical Research*, 1963.

Cheng B.-M, Chew E. P, Liu C.-P, Bahou M, Lee Y.-P, Yung Y. L, and Gerstell M. F. Photoinduced fractionation of water isotopomers in the martian atmosphere. *Geophysical Research Letters*, 1999.

Christensen L. E, Okumura M, Sander S. P, Salawitch R. J, Toon G. C, Sen B, Blavier J.-F, and Jucks K. W. Kinetics of $HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$ : implications for stratospheric $H_2O_2$. *Geophysical Research Letters*, 2002.

Chung K, Calvert J. G, and Bottenheim J. W. The photochemistry of sulfur dioxide excited within its first allowed band (3130 å) and the "forbidden" band (3700–; 4000 å). *International Journal of Chemical Kinetics*, 1975.

Cimino J. The composition and vertical structure of the lower cloud deck on Venus. *Icarus*, 1982.

Clancy R. T, Sandor B. J, and Moriarty-Schieven G. Thermal structure and CO distribution for the venus mesosphere/lower thermosphere : 2001 - 2009 inferior conjunction sub-millimeter CO absorption line observations. *Icarus*, 2012.

Connes P, Connes J, Benedict W, and Kaplan L. Traces of hcl and hf in the atmosphere of Venus. *The Astrophysical Journal*, 1967.

Connes P, Connes J, Kaplan L, and Benedict W. Carbon monoxide in the Venus atmosphere. *The Astrophysical Journal*, 1968.

Conway R. R, McCoy R. P, Barth C. A, and Lane A. L. Iue detection of sulfur dioxide in the atmosphere of Venus. *Geophysical Research Letters*.

Cottini V, Ignatiev N, Piccioni G, Drossart P, Grassi D, and Markiewicz W. Water vapor near the cloud tops of venus from Venus Express/virtis dayside data. *Icarus*, 2012.

Cottini V, Ignatiev N, Piccioni G, and Drossart P. Water vapor near venus cloud tops from virtis-h/venus express observations 2006-2011. *Planetary and Space Science*, 2015.

Cotton D. V, Bailey J, Crisp D, and Meadows V. The distribution of carbon monoxide in the lower atmosphere of Venus. *Icarus*, 2012.

Cox R. A, Derwent R. G, Eggleton A. E, and Reid H. J. Kinetics of chlorine oxide radicals using modulated photolysis. part 2.—ClO and ClOO radical kinetics in the photolysis of $Cl_2$ + $O_2$ + $N_2$ mixtures. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 : Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1979.

Crisp D. Radiative forcing of the Venus mesosphere : I. solar fluxes and heating rates. *Icarus*, 1986.

Crisp D, Allen D, Grinspoon D, and Pollack J. The dark side of Venus : near-infrared images and spectra from the Anglo-Australian Observatory. *Science*, 1991.

Cunningham E. On the velocity of steady fall of spherical particles through fluid medium. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1910.

Davies C. N. Definitive equations for the fluid resistance of spheres. *Proceedings of the Physical Society*, 1945.

Drossart P and Montmessin F. The legacy of venus express : highlights from the first european planetary mission to Venus. *The Astronomy and Astrophysics Review*, 2015.

Drossart P, Bézard B, Encrenaz T, Lellouch E, Roos M, Taylor F, Collard A, Calcutt S, Pollack J, Grinspoon D, and others . Search for spatial variations of the $mathrmH_2O$ abundance in the lower atmosphere of Venus from NIMS-GALILEO. *Planetary and space science*, 1993.

Drossart P, Piccioni G, Adriani A, Angrilli F, Arnold G, Baines K, Bellucci G, Benkhoff J, BÃ©zard B, Bibring J.-P, Blanco A, Blecka M, Carlson R, Coradini A, Lellis A. D, Encrenaz T, Erard S, Fonti S, Formisano V, Fouchet T, Garcia R, Haus R, Helbert J, Ignatiev N, Irwin P, Langevin Y, Lebonnois S, Lopez-Valverde M, Luz D, Marinangeli L, Orofino V, Rodin A, Roos-Serote M, Saggin B, Sanchez-Lavega A, Stam D, Taylor F, Titov D, Visconti G, Zambelli M, Hueso R, Tsang C, Wilson C, and Afanasenko T. Scientific goals for the observation of Venus by virtis on esa/Venus express mission. *Planetary and Space Science*, 2007.

Encrenaz T, Lellouch E, Cernicharo J, Paubert G, Gulkis S, and Spilker T. The thermal profile and water abundance in the Venus mesosphere from h2o and hdo millimeter observations. *Icarus*, 1995.

Encrenaz T, Greathouse T, Roe H, Richter M, Lacy J, Bezard B, Fouchet T, and Widemann T. HDO and $SO_2$ thermal mapping on Venus : evidence for strong $SO_2$ variability. *Astronomy Astrophysics*, 2012.

Encrenaz T, Greathouse T, Richter M, DeWitt C, Lacy J, Widemann T, Bezard B, Fouchet T, Atreya S, and Sagawa H. Variability of SO2 and HDO at the cloudtop of Venus from high-resolution infrared spectroscopy. *European Planetary Science Congress 2015, held 27 September - 2 October, 2015 in Nantes, France, Online at http ://meetingorganizer.copernicus.org/EPSC2015, id.EPSC2015-113*, 2015.

Esposito L, Bertaux J, Krasnopolsky V, Moroz V, and Zasova L. Venus ii : Geology, geophysics, atmosphere, and solar wind environment. *Chemistry of lower atmosphere and clouds. University of Arizona Press, Tucson, AZ*, 1997.

Esposito L. W, Winick J. R, and Stewart A. I. Sulfur dioxide in the Venus atmosphere : Distribution and implications. *Geophysical Research Letters*, 1979.

Esposito L. W, Copley M, Eckert R, Gates L, Stewart A. I. F, and Worden H. Sulfur dioxide at the Venus cloud tops, 1978–1986. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 1988.

Eymet V, Fournier R, Dufresne J.-L, Lebonnois S, Hourdin F, and Bullock M. A. Net exchange parameterization of thermal infrared radiative transfer in Venus' atmosphere. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 2009.

Fedorova A, Korablev O, Vandaele A.-C, Bertaux J.-L, Belyaev D, Mahieux A, Neefs E, Wilquet W. V, Drummond R, Montmessin F, and Villard E. Hdo and H2O vertical distributions and isotopic ratio in the venus mesosphere by solar occultation at infrared spectrometer on board venus express. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 2008.

Fink U, Larson H. P, Kuiper G. P, and Poppen R. F. Water vapor in the atmosphere of Venus. *Icarus*, 1972.

Ford P. G and Pettengill G. H. Venus topography and kilometer-scale slopes. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 1992.

Gelman B, Zolotukhin V, Lamonov N, Levchuk B, Mukhin L, Nenarokov D, Khotnikov B, Rotin V, and Lipatov A. An analysis of the chemical composition of the atmosphere of Venus on an ams of the venera-12 using a gas chromatograph. *NASA STI/Recon Technical Report N*, 1979.

Gerard J.-C, Saglam A, Piccioni G, Drossart P, Montmessin F, and Bertaux J.-L. Atomic oxygen distribution in the venus mesosphere from observations of $O_2$ infrared airglow by virtis-venus express. *Icarus*, 2009.

Giauque W, Hornung E, Kunzler J, and Rubin T. The thermodynamic properties of aqueous sulfuric acid solutions and hydrates from 15 to 300K. *J. Am. Chern. SOC*, 1960.

Gierasch P, Goody R, Young R, Crisp D, Edwards C, Kahn R, Rider D, Del Genio A, Greeley R, Hou A, and others . The general circulation of the Venus atmosphere : An assessment. *Venus II*, 1997.

Gierasch P. J. Meridional circulation and the maintenance of the Venus atmospheric rotation. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 1975.

Gilli G, Lebonnois S, Gonzalez-Galindo F, Lopez-Valverde M. A, Stolzenbach A, Lefèvre F, Chaufray J. L, and Lott F. Thermal structure of the upper atmosphere of Venus simulated by a ground-to-thermosphere GCM. *In Preparation*, 2016.

Gmitro J and Vermeulen T. Vapor-liquid equilibria for aqueous sulfuric acid. *A.1.Ch.E. Journal*, 1964.

Goldstein R and Carpenter R. Rotation of Venus : Period estimated from radar measurements. *Science*, 1963.

Gurwell M. A, Muhleman D. O, Shah K. P, Berge G. L, Rudy D. J, and Grossman A. W. Observations of the co bulge on Venus and implications for mesospheric winds. *Icarus*, 1995.

Gurwell M. A, Melnick G. J, Tolls V, Bergin E. A, and Patten B. M. Swas observations of water vapor in the Venus mesosphere. *Icarus*, 2007.

Hermans C, Vandaele A, and Fally S. Fourier transform measurements of $SO_2$ absorption cross sections : : I. temperature dependence in the 24 000-29 000 $cm^{-1}$ (345-420 nm) region. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2009.

Herron J. T and Huie R. E. Rate constants at 298 k for the reactions SO + SO + M $\rightarrow$ $S_2O_2$+ m and SO+ $S_2O_2$ $\rightarrow$ $SO_2$ + $S_2O$. *Chemical Physics Letters*, 1980.

Hintze P. E, Kjaergaard H. G, Vaida V, , and Burkholder J. B. Vibrational and electronic spectroscopy of sulfuric acid vapor. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2003.

Hoffman J. H, Hodges R. R, Donahue T. M, and McElroy M. B. Composition of the Venus lower atmosphere from the pioneer Venus mass spectrometer. *Journal of Geophysical Research : Space Physics*, 1980.

Hoffmann W and Seeman F. W. Schwefelsäure-wasser gemischen im temperaturbereich von 15 bis 25 c. *Z. Physik. Chem. Neue Folge*, 1960.

Holland H. D. The oxygenation of the atmosphere and oceans. *Philosophical Transactions of the Royal Society B : Biological Sciences*, 2006.

Hourdin F, Le Van P, Forget F, and Talagrand O. Meteorological variability and the annual surface pressure cycle on mars. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 1993.

Hourdin F, Musat I, Bony S, Braconnot P, Codron F, Dufresne J.-L, Fairhead L, Filiberti M.-A, Friedlingstein P, Grandpeix J.-Y, Krinner G, LeVan P, Li Z.-X, and Lott F. *The LMDZ4 general circulation model : climate performance and sensitivity to parametrized physics with emphasis on tropical convection.* 2006.

Huggins W and Miller W. A. On the spectra of some of the fixed stars. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1864.

Ignatiev N, Moroz V, Zasova L, and Khatuntsev I. Venera 15 : Water vapour in the middle atmosphere of venus. *Advances in Space Research*, 1999.

Ikeda K, Yamamoto M, and Takahashi M. Superrotation of the Venus atmosphere simulated by an atmospheric general circulation model. *Proceedings of IUGG XXIV General Assembly*, 2007.

Imamura T and Hashimoto G. H2SO4 cycle in the venusian tropical atmosphere as constrained by a microphysical cloud model. *Advances in Space Research*, 2002.

Ingersoll A. P. Venus : Express dispatches. *Nature*, 2007.

Irwin P. G. J, de Kok R, Negrão A, Tsang C. C. C, Wilson C. F, Drossart P, Piccioni G, Grassi D, and Taylor F. W. Spatial variability of carbon monoxide in Venus' mesosphere from Venus Express/visible and infrared thermal imaging spectrometer measurements. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 2008.

Iwagami N, Ohtsuki S, Tokuda K, Ohira N, Kasaba Y, Imamura T, Sagawa H, Hashimoto G, Takeuchi S, Ueno M, and Okumura S. Hemispheric distributions of HCl above and below the venus clouds by ground-based 1.7 um spectroscopy. *Planetary and Space Science*, 2008.

Jacob A and Winkler C. Kinetics of the reactions of oxygen atoms and nitrogen atoms with sulphur trioxide. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 : Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1972.

James E, Toon O, and Schubert G. A numerical microphysical model of the condensational Venus cloud. *Icarus*, 1997.

Jenkins J and Steffes P. Results of 13cm absoptivity and $H_2SO_4$ abundance profile from the season 10 pioneer venus orbiter radio occultatio experiment. *Icarus*, 1991.

Jenkins J. M, Kolodner M. A, Butler B. J, Suleiman S. H, and Steffes P. G. Microwave remote sensing of the temperature and distribution of sulfur compounds in the lower atmosphere of Venus. *Icarus*, 2002.

Johnston H. L and Grilly E. R. Viscosities of carbon monoxide, helium, neon, and argon between 80K and 300K. coefficients of viscosity. *The Journal of Physical Chemistry*, 1942.

Jones J. On the determination of molecular fields. i. from the variation of the viscosity of a gas with temperature. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1924.

Joshi A. V and Wang H. Master equation modeling of wide range temperature and pressure dependence of CO + OH = products. *International journal of chemical kinetics*, 2006.

Khatuntsev I, Patsaeva M, Titov D, Ignatiev N, Turin A, Limaye S, Markiewicz W, Almeida M, Roatsch T, and Moissl R. Cloud level winds from the Venus Express monitoring camera imaging. *Icarus*, 2013.

Knollenberg R and Hunten D. The microphysics of the clouds of Venus : results of the pioneer venus particle size spectrometer experiment. *J. Geophys. Res.*, 1980.

Knollenberg R. G. A reexamination of the evidence for large, solid particles in the clouds of Venus. *Icarus*, 1984.

Knollenberg R. G and Hunten D. Clouds of Venus : A preliminary assessment of microstructure. *Science*, 1979.

Krasnopolsky V. A. A sensitive search for nitric oxide in the lower atmospheres of Venus and mars : Detection on Venus and upper limit for mars. *Icarus*, 2006.

Krasnopolsky V. A. Chemical kinetic model for the lower atmosphere of Venus. *Icarus*, 2007.

Krasnopolsky V. A. High-resolution spectroscopy of venus : detection of ocs, upper limit to H2S, and latitudinal variations of CO and HF in the upper cloud layer. *Icarus*, 2008.

Krasnopolsky V. A. Venus night airglow : ground-based detection of OH, observations of $O_2$ emissions, and photochemical model. *Icarus*, 2010a.

Krasnopolsky V. A. Spatially-resolved high-resolution spectroscopy of venus 1. variations of {$co_2$}, {$co$}, {$hf$}, and {$hcl$} at the cloud tops. *Icarus*, 2010b.

Krasnopolsky V. A. Spatially-resolved high-resolution spectroscopy of Venus 2. variations of HDO, OCS, and $SO_2$ at the cloud tops. *Icarus*, 2010c.

Krasnopolsky V. A. A photochemical model for the Venus atmosphere at 47-112km. *Icarus*, 2012.

Krasnopolsky V. A. Vertical profiles of $H_2O$, $H_2SO_4$, and sulfuric acid concentration at 45-75 km on venus. *Icarus*, 2015.

Krasnopolsky V. A and Parshev V. A. Chemical composition of the atmosphere of Venus. *Nature*, 1981.

Kulmala M and Laaksonen A. Binary nucleation of water-sulfuric system : Comparison of classical theories with different H2SO4 saturation vapor pressure. *J. Chem. Phys.*, 1990.

Lafferty W. J, Solodov A. M, Lugez C. L, and Fraser G. T. Rotational line strengths and self-pressure-broadening coefficients for the 1.27-$\mu$m, a 1 $\delta$ g–x 3 $\sigma$ g-, v= 0–0 band of $o_2$. *Applied optics*, 1998.

Lebonnois S, Hourdin F, Eymet V, Crespin A, Fournier R, and Forget F. Superrotation of Venus' atmosphere analyzed with a full general circulation model. *J. Geophys. Res.*, 2010.

Lefèvre F, Lebonnois S, Montmessin F, and Forget F. Three-dimensional modeling of ozone on mars. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 2004.

Lellouch E, Goldstein J. J, Rosenqvist J, Bougher S. W, and Paubert G. Global circulation, thermal structure, and carbon monoxide distribution in Venus' mesosphere in 1991. *Icarus*, 1994.

Limaye S. S. Venus atmospheric circulation : Known and unknown. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 2007.

Lodders K and Fegley B. *Chemistry of the solar system.* Royal Society of Chemistry, 2011.

Lomonosov M. The appearance of Venus on the sun, observed at the st. petersburg imperial academy of sciences on may 26, 1761. *Complete Works*, 11 :1950–1983, 1761.

Lovejoy E. R, Hanson D. R, and Huey L. G. Kinetics and products of the gas-phase reaction of $SO_3$ with water. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996.

Lu C.-W, Wu Y.-J, Lee Y.-P, Zhu R. S, and Lin M. C. Experimental and theoretical investigation of rate coefficients of the reaction $S(p3) + OCS$ in the temperature range of 298-985K. *The Journal of Chemical Physics*, 2006.

Madronich S and Flocke S. The role of solar radiation in atmospheric chemistry. In *Environmental photochemistry*, pages 1–26. Springer, 1999.

Mahieux A, Vandaele A, Robert S, Wilquet V, Drummond R, Chamberlain S, Belyaev D, and Bertaux J. Venus mesospheric sulfur dioxide measurement retrieved from SOIR on board venus express. *Planetary and Space Science*, 2015a.

Mahieux A, Wilquet V, Vandaele A, Robert S, Drummond R, Chamberlain S, Ribes A. G, and Bertaux J. Hydrogen halides measurements in the venus mesosphere retrieved from SOIR on board venus express. *Planetary and Space Science*, 2015b.

Marcq E and Lebonnois S. Simulations of the latitudinal variability of co-like and ocs-like passive tracers below the clouds of Venus using the laboratoire de météorologie dynamique gcm. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 2013.

Marcq E, Bézard B, Encrenaz T, and Birlan M. Latitudinal variations of co and ocs in the lower atmosphere of Venus from near-infrared nightside spectro-imaging. *Icarus*, 2005.

Marcq E, Bézard B, Drossart P, Piccioni G, Reess J. M, and Henry F. A latitudinal survey of CO, OCS, $H_2O$, and $SO_2$ in the lower atmosphere of venus : spectroscopic studies using VIRTIS-H. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 2008.

Marcq E, Belyaev D, Montmessin F, Fedorova A, Bertaux J.-L, Vandaele A. C, and Neefs E. An investigation of the $SO_2$ content of the venusian mesosphere using SPICAV-UV in nadir mode. *Icarus*, 2011.

Marcq E, Bertaux J.-L, Montmessin F, and Belyaev D. Variations of sulphur dioxide at the cloud top of Venus's dynamic atmosphere. *Nature Geosci*, 2013.

Marcq E, Lellouch E, Encrenaz T, Widemann T, Birlan M, and Bertaux J.-L. Search for horizontal and vertical variations of co in the day and night side lower mesosphere of Venus from cshell/irtf observations. *Planetary and Space Science*, 2015.

Matsuda Y and Matsuno T. Radiative-convective equilibrium of the venusian atmosphere. *Meteorological Society of Japan Journal*, 1978.

Mayer C, McCullough T, and Sloanaker R. Observations of Venus at 3.15-cm wave length. *The Astrophysical Journal*, 1958.

McElroy M. B and Donahue T. M. Stability of the martian atmosphere. *Science*, 1972.

McElroy M. B, Dak Sze N, and Ling Yung Y. Photochemistry of the Venus atmosphere. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 1973.

Mills F. P. *I. Observations and photochemical modeling of the Venus middle atmosphere ii. thermal infrared spectroscopy of Europa and Callisto*. PhD thesis, California Institute of Technology, 1998.

Mills F. P. A spectroscopic search for molecular oxygen in the Venus middle atmosphere. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 1999.

Mills F. P and Allen M. A review of selected issues concerning the chemistry in Venus middle atmosphere. *Planetary and Space Science*, 2007.

Mills F. P, Esposito L. W, and Yung Y. L. Atmospheric composition, chemistry, and clouds. *Exploring Venus as a Terrestrial Planet*, 2007.

Mills M. J, Toon O. B, Vaida V, Hintze P. E, Kjaergaard H. G, Schofield D. P, and Robinson T. W. Photolysis of sulfuric acid vapor by visible light as a source of the polar stratospheric cn layer. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, 2005.

Molina M. J and Rowland F. S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes : chlorine atom-catalysed destruction of ozone. *Nature*, 1974.

Montmessin F, Bertaux J.-L, Lefèvre F, Marcq E, Belyaev D, Gérard J.-C, Korablev O, Fedorova A, Sarago V, and Vandaele A. A layer of ozone detected in the nightside upper atmosphere of Venus. *Icarus*, 2011.

Morgan L. J and Davies C. E. The properties of mixed liquids i, sulfuric acid-water mixtures. *J. Am. Chem. Soc.*, 1916.

Moses J. I, Zolotov M. Y, and Fegley B. Photochemistry of a volcanically driven atmosphere on Io : sulfur and oxygen species from a pele-type eruption. *Icarus*, 2002.

Myhre C. E, Nielsen C. J, and Saastad O. W. Density and surface tension of aqueous $H_2SO_4$ at low temperature. *J. Chem. Eng. Data*, 1998.

Naidoo J, Goumri A, and Marshall P. A kinetic study of the reaction of atomic oxygen with $SO_2$. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005.

Nair H, Allen M, Anbar A. D, Yung Y. L, and Clancy R. A photochemical model of the martian atmosphere. *Icarus*, 1994.

National Research Council . *International critical tables of numerical Data Physics, Chemistry and Technoloy*, volume 1. McGraw-Hill, New-York, 1928.

Nicholas J. E, Amodio C. A, and Baker M. J. Kinetics and mechanism of the decomposition of $H_2S$, $CH_3SH$ and $(CH_3)_2S$ in a radio-frequency pulse discharge. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 : Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1979.

Nicovich J, Kreutter K, and Wine P. Kinetics and thermochemistry of *ClCO* formation from the $Cl^+$ *CO* association reaction. *The Journal of Chemical Physics*, 1990.

Ohta T. Mechanism of chlorine catalytic oxidation of co in the gas phase. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1983.

Oschlisniok J, Häusler B, Pätzold M, Tyler G, Bird M, Tellmann S, Remus S, and Andert T. Microwave absorptivity by sulfuric acid in the Venus atmosphere : First results from the Venus Express radio science experiment vera. *Icarus*, 2012.

Oyama V, Carle G, Woeller F, Pollack J, Reynolds R, and Craig R. Pioneer Venus gas chromatography of the lower atmosphere of Venus. *Journal of Geophysical Research : Space Physics*, 1980.

Parkinson C. D, Gao P, Esposito L, Yung Y, Bougher S, and Hirtzig M. Photochemical control of the distribution of venusian water. *Planetary and Space Science*, 2015.

Parkinson T. D and Hunten D. M. Spectroscopy and acronomy of $O_2$ on mars. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 1972.

Parkinson W, Rufus J, and Yoshino K. Absolute absorption cross section measurements of $CO_2$ in the wavelength region 163-200 nm and the temperature dependence. *Chemical Physics*, 2003.

Peralta J, Hueso R, and SÃ!'nchez-Lavega A. A reanalysis of venus winds at two cloud levels from galileo SSI images. *Icarus*, 2007.

Pernice H, Garcia P, Willner H, Francisco J. S, Mills F. P, Allen M, and Yung Y. L. Laboratory evidence for a key intermediate in the Venus atmosphere : Peroxychloroformyl radical. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2004.

Phillips L. F. Absolute absorption cross sections for so between 190 and 235 nm. *The Journal of Physical Chemistry*, 1981.

Pollack J. B, Dalton J, Grinspoon D, Wattson R. B, Freedman R, Crisp D, Allen D. A, Bezard B, DeBergh C, Giver L. P, Ma Q, and Tipping R. Near-infrared light from Venus' nightside : A spectroscopic analysis. *Icarus*, 1993.

Press W. H, Teukolsky S. A, Vetterling W. T, and Flannery B. P. *Numerical Recipes 3rd Edition : The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 3 edition, 2007.

Prinn R. G. Photochemistry of HCl and other minor constituents in the atmosphere of Venus. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 1971.

Ramaroson R. A. *Modelisation locale, a une et trois dimensions des processus photochimiques de l'atmosphere moyenne*. PhD thesis, 1989.

Reeves R. R, Harteck P, Thompson B. A, and Waldron R. W. Photochemical equilibrium studies of carbon dioxide and their significance for the Venus atmosphere. *The Journal of Physical Chemistry*, 1966.

Ridders C. A new algorithm for computing a single root of a real continuous function. *Circuits and Systems, IEEE Transactions on*, 1979.

Ross F. E. Photographs of Venus. *The Astrophysical Journal*, 1928.

Rossi L, Marcq E, Montmessin F, Fedorova A, Stam D, Bertaux J.-L, and Korablev O. Preliminary study of Venus cloud layers with polarimetric data from SPICAV/VEx. *Planetary and Space Science*, 2015.

Rossow W. B and Williams G. P. Large-scale motion in the Venus stratosphere. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 1979.

Sabinina L and Terpugow L. Die oberflächenspannung des systems schwefelsure-wasser. *Z. Phyzik. Chem. Abt.*, 1935.

Sánchez-Lavega A, Hueso R, Piccioni G, Drossart P, Peralta J, Pérez-Hoyos S, Wilson C. F, Taylor F. W, Baines K. H, Luz D, Erard S, and Lebonnois S. Variable winds on Venus mapped in three dimensions. *Geophysical Research Letters*, 2008.

Sander S. P, Friedl R, Golden D, Kurylo M, Moortgat G, Keller-Rudek H, Wine P, Ravishankara A, Kolb C, Molina M, and others . *Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies : evaluation number 14*. 2003.

Sander S. P, Friedl R, Golden D, Kurylo M, Moortgat G, Keller-Rudek H, Wine P, Ravishankara A, Kolb C, Molina M, and others . *Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies : evaluation number 15*. 2006.

Sander S. P, Abbatt J, Barker J. R, Burkholder J. B, Friedl R. R, Golden D. M, Huie R. E, Kolb C. E, Kurylo M. J, Moortgat G, Orkin V. L, and Wine P. H. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies, evaluation no. 17. 2011.

Sandor B. J and Clancy R. T. Water vapor variations in the Venus mesosphere from microwave spectra. *Icarus*, 2005.

Sandor B. J and Clancy R. T. Observations of HCl altitude dependence and temporal variation in the 70 - 100 km mesosphere of venus. *Icarus*, 2012.

Sandor B. J, Clancy R. T, Moriarty-Schieven G, and Mills F. P. Sulfur chemistry in the venus mesosphere from $SO_2$ and SO microwave spectra. *Icarus*, 2010.

Sandor B. J, Clancy R. T, and Moriarty-Schieven G. Upper limits for $H_2SO_4$ in the mesosphere of venus. *Icarus*, 2012.

Sandu A, Verwer J, Blom J, Spee E, Carmichael G, and Potra F. Benchmarking stiff ode solvers for atmospheric chemistry problems ii : Rosenbrock solvers. *Atmospheric Environment*, 1997.

Saunders R. S, Pettengill G. H, Arvidson R. E, Sjogren W. L, Johnson W. T. K, and Pieri L. The magellan Venus radar mapping mission. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 1990.

Schubert G. General circulation and the dynamical state of the Venus atmosphere. *Venus*, 1983.

Schürgers M and Welge K. Absorptionskoeffizient von $H_2O_2$ und $N_2H_4$ zwischen 1200 und 2000 å. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 1968.

Seiff A, Schofield J, Kliore A, Taylor F, Limaye S, Revercomb H, Sromovsky L, Kerzhanovich V, Moroz V, and Marov M. Models of the structure of the atmosphere of Venus from the surface to 100 kilometers altitude. *Advances in Space Research*, 1985.

Sill G. Sulfuric acid in the Venus clouds. *Communications of the Lunar and Planetary Laboratory*, 1972.

Singleton D and Cvetanović R. J. Evaluated chemical kinetic data for the reactions of atomic oxygen O (3P) with sulfur containing compounds. *Journal of physical and chemical reference data*, 1988.

Smrekar S. E, Stofan E. R, Mueller N, Treiman A, Elkins-Tanton L, Helbert J, Piccioni G, and Drossart P. Recent hotspot volcanism on Venus from VIRTIS emissivity data. *Science*, 2010.

St John C. E and Nicholson S. B. The absence of oxygen and water-vapor lines in the spectrum of Venus. *The Astrophysical Journal*, 1922.

Stark G, Yoshino K, Smith P, and Ito K. Photoabsorption cross section measurements of $CO_2$ between 106.1 and 118.7 nm at 295 and 195 K. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2007.

Thompson B. A, Harteck P, and Reeves R. R. Ultraviolet absorption coefficients of $CO_2$, CO, $O_2$, $H_2O$, $N_2O$, $NH_3$, NO, $SO_2$, and $CH_4$ between 1850 and 4000 a. *Journal of Geophysical Research*, 1963.

Toon O. B, Turco R. P, Hamill P, Kiang C. S, and Whitten R. C. A one-dimensional model describing aerosol formation and evolution in the stratosphere : Ii. sensitivity studies and comparison with observations. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 1979.

Toon O. B, Ragent B, Colburn D, Blamont J, and Cot C. Large, solid particles in the clouds of Venus : Do they exist ? *Icarus*, 1984.

Traub W and Carleton N. Observations of o2, h2o and hd in planetary atmospheres. In *Exploration of the planetary system*, pages 223–228. Springer, 1974.

Trauger J and Lunine J. Spectroscopy of molecular oxygen in the atmospheres of Venus and mars. *Icarus*, 1983.

Trolier M, Mauldin R. L, and Ravishankara A. R. Rate coefficient for the termolecular channel of the self-reaction of chlorine monoxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 1990.

Tsang C, Taylor F, Wilson C, Liddell S, Irwin P, Piccioni G, Drossart P, and Calcutt S. Variability of CO concentrations in the Venus troposphere from Venus Express/VIRTIS using a band ratio technique. *Icarus*, 2009.

Tsang C. C, Irwin P. G, Wilson C. F, Taylor F. W, Lee C, de Kok R, Drossart P, Piccioni G, Bezard B, and Calcutt S. Tropospheric carbon monoxide concentrations and variability on venus from Venus Express/VIRTIS-M observations. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 2008.

Tsang W and Hampson R. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. part i. methane and related compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1986.

Vandaele A, De Maziere M, Drummond R, Mahieux A, Neefs E, Wilquet V, Korablev O, Fedorova A, Belyaev D, Montmessin F, and others . Composition of the Venus mesosphere measured by solar occultation at infrared on board Venus Express. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 2008.

Vandaele A, Hermans C, and Fally S. Fourier transform measurements of $SO_2$ absorption cross sections : Ii. : Temperature dependence in the 29 000 - 44 000 $cm^{-1}$ (227 - 345 nm) region. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2009.

Vandaele A, Mahieux A, Robert S, Drummond R, Wilquet V, and Bertaux J. Carbon monoxide short term variability observed on Venus with SOIR/VEx. *Planetary and Space Science*, 2015.

Vandaele A. C, Mahieux A, Chamberlain S, Ristic B, Robert S, Thomas I. R, Trompet L, Wilquet V, and Bertaux J.-L. Carbon monoxide observed in venus atmosphere with SOIR/VEx. *Icarus*, 2016.

Vehkamäki H, Kulmala M, Napari I, Lehtinen K. E. J, Timmreck C, Noppel M, and Laaksonen A. An inmproved parametrization for acid-water nucleation rates for tropospheric and stratospheric conditions. *J. Geophys. Res.*, 2002.

Vehkamäki H, Kulmala M, Napari I, Lehtinen K. E. J, and Noppel M. Modelling binary homoheneous nucleation of water-sulfuric acid vapours : Parametrization for high temperature emissions. *Environ. Sci. Technol.*, 2003.

Verwer J and Simpson D. Explicit methods for stiff ODEs from atmospheric chemistry. *Applied Numerical Mathematics*, 1995.

Victor W and Stevens R. Exploration of Venus by radar precision range and velocity data can be obtained with a supersensitive radar receiving system. *Science*, 1961.

Vinogradov A. P, Surkov U. A, and Florensky C. P. The chemical composition of the Venus atmosphere based on the data of the interplanetary station venera 4. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 1968.

Wildt R. On the possible existence of formaldehyde in the atmosphere of Venus. *The Astrophysical Journal*, 1940.

Wilquet V, Fedorova A, Montmessin F, Drummond R, Mahieux A, Vandaele A, Villard E, Korablev O, and Bertaux J.-L. Preliminary characterization of the upper haze by SPICAV/SOIR solar occultation in UV to mid-IR onboard Venus Express. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 2009.

Wilson C. F, Guerlet S, Irwin P. G. J, Tsang C. C. C, Taylor F. W, Carlson R. W, Drossart P, and Piccioni G. Evidence for anomalous cloud particles at the poles of Venus. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 2008.

Winick J. R and Stewart A. I. F. Photochemistry of $SO_2$ in Venus' upper cloud layers. *Journal of Geophysical Research : Space Physics*, 1980.

Wright W. Photographs of Venus made by infra-red and by violet light. *Publications of the Astronomical Society of the Pacific*, 1927.

Wu C. R, Yang B, Chen F, Judge D, Caldwell J, and Trafton L. Measurements of high-, room-, and low-temperature photoabsorption cross sections of $SO_2$ in the 2080 to 2950 å region, with application to Io. *Icarus*, 2000.

Yoshino K, Esmond J, Parkinson W, Ito K, and Matsui T. Absorption cross section measurements of water vapor in the wavelength region 120 to 188 nm. *Chemical Physics*, 1996a.

Yoshino K, Esmond J, Sun Y, Parkinson W, Ito K, and Matsui T. Absorption cross section measurements of carbon dioxide in the wavelength region 118.7nm and 175.5 nm and the temperature dependence. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1996b.

Young A. Are the clouds of Venus sulfuric acid ? *Icarus*, 1973.

Young A. T. The clouds of Venus. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 1975.

Young L. High resolution spectra of Venus at a review. *Icarus*, 1972.

Yung Y. L and DeMore W. Photochemistry of the stratosphere of Venus : implications for atmospheric evolution. *Icarus*, 1982.

Yung Y. L and DeMore W. B. Photochemistry of planetary atmospheres. In *Photochemistry of planetary atmospheres/Yuk L. Yung, William B. DeMore. New York : Oxford University Press, 1999. QB603. A85 Y86 1999*, volume 1, 1999.

Zasova L, Moroz V, Linkin V, Khatuntsev I, and Maiorov B. Structure of the venusian atmosphere from surface up to 100 km. *Cosmic Research*, 2006.

Zeleznik F. J. Thermodynamics properties of the aqueous sulfuric acid system to 350k. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1991.

Zhang X, Liang M. C, Mills F. P, Belyaev D. A, and Yung Y. L. Sulfur chemistry in the middle atmosphere of Venus. *Icarus*, 2012.