



## Les aérosols atmosphériques et leurs influences sur le climat

*Frédéric Élie, juillet 2009*

Copyright France.com

**La reproduction des articles, images ou graphiques de ce site, pour usage collectif, y compris dans le cadre des études scolaires et supérieures, est INTERDITE. Seuls sont autorisés les extraits, pour exemple ou illustration, à la seule condition de mentionner clairement l'auteur et la référence de l'article.**

*« Si vous ne dites rien à votre brouillon, votre brouillon ne vous dira rien ! »  
Jacques Breuneval, mathématicien, professeur à l'université Aix-Marseille I, 1980*

Nous avons vu dans l'article « [Réchauffement climatique](#) » l'importance du rôle des aérosols atmosphériques sur le climat. Nous signalons, entre autres : leur influence sur le bilan radiatif de l'atmosphère (modification de l'albédo, capture du rayonnement infrarouge induisant un forçage positif ou négatif en termes d'effet de serre), leur influence sur la dynamique de l'humidité atmosphérique (durée de vie des nuages, formation de nuages...), mais aussi l'action au niveau de la création ou de l'amointrissement de la couche d'ozone stratosphérique ou troposphérique.

Les problèmes posés sont difficiles à modéliser, à commencer par le mécanisme fin de la formation des aérosols, et aussi, et surtout, parce que le comportement des aérosols vis-à-vis des excitations radiatives est difficile à quantifier pour des configurations réelles : hétérogénéité des constituants moléculaires, forme des aérosols, types d'interactions (diffusion, absorption, élargissement de raies spectrales...).

Cet article propose une présentation succincte sur :

- le processus de formation des aérosols atmosphériques,
- le comportement des aérosols face aux rayonnements électromagnétiques,
- les effets des aérosols sur le climat.

A noter aussi l'importance de bien connaître le processus de formation et de capture des aérosols dans la glace qui permet de reconstituer les climats des époques passées, et dont j'ai parlé dans l'article « [archives glaciaires](#) ».

### SOMMAIRE

1 – la formation des aérosols atmosphériques

1.1 – Définitions et classification

1.2 – La nucléation homogène

1.2.1 – Nucléation homogène homomoléculaire

1.2.2 – Nucléation homogène hétéromoléculaire

1.3 – La nucléation hétérogène

1.4 – Caractéristiques dynamiques des particules liées à leurs mouvements responsables de leurs interactions sous forme de condensation et de coagulation

2 – interactions aérosols-rayonnement

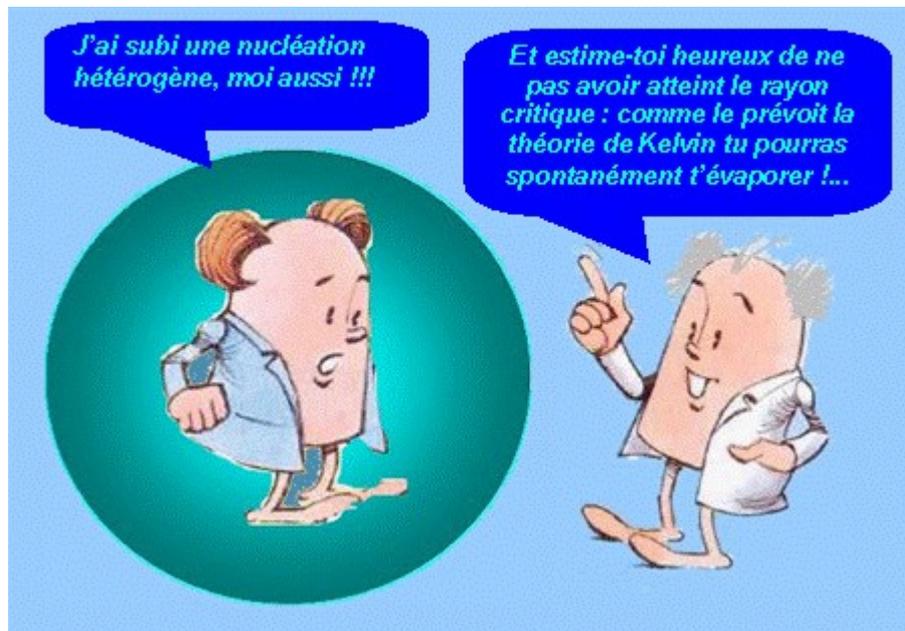
3 – effets des aérosols sur le climat

3.1 – Effets directs

3.2 – Effets indirects

Annexe : Loi de Stokes et temps de relaxation

Références



## 1 – La formation des aérosols atmosphériques

### 1.1 – Définitions et classification

Un aérosol atmosphérique est une suspension de particules solides ou liquides dans l'air atmosphérique, autres que les gouttelettes ou les cristaux qui constituent primordialement un nuage.

En fonction du mode de formation des particules, on distingue deux types d'aérosols atmosphériques : les aérosols atmosphériques primaires et les aérosols atmosphériques secondaires (on omettra par la suite l'adjectif « atmosphérique », aucune confusion ne pouvant être faite avec d'autres types d'aérosols comme par exemple les suspensions dans les gaz).

Par définition, un **aérosol primaire** est une suspension de particules solides ou liquides émises directement dans l'air atmosphérique depuis une source quelconque, située au sol, sur la surface de la mer ou dans l'atmosphère. Ils ne sont donc pas formés dans l'atmosphère à l'issue d'un processus physique et chimique. Exemples : poussières des roches, embruns, cendres provenant d'une éruption volcanique, émissions anthropiques (fumées d'usines, rejets divers de particules...).

Un **aérosol secondaire** est une suspension de particules solides ou liquides obtenue par une réaction physicochimique du gaz atmosphérique. Il s'agit plus précisément de la transformation d'une phase gazeuse en une phase condensée (liquide ou solide) accompagnée de l'apparition d'inclusions de noyaux de la phase condensée dans la phase gazeuse : ce processus s'appelle **nucléation** à partir d'un précurseur gazeux.

Il existe aussi une nucléation accompagnant la transformation d'une phase liquide en une phase solide (cristallisation), ou d'une phase liquide en une phase gazeuse (formation de bulles), le précurseur étant alors le liquide, mais le mécanisme de base de l'apparition des aérosols secondaires dans l'atmosphère est la nucléation avec précurseur gazeux.

On distingue deux types de nucléation :

- La **nucléation homogène** : lorsque le gaz atmosphérique est un mélange d'air et d'un autre gaz A, près de la saturation, et si les noyaux qui se forment (embryons) sont constitués uniquement des molécules du mélange vapeur, sans autre support étranger, alors il s'agit de nucléation homogène. La nucléation homogène est de deux sortes :
  - on la dit **homo-moléculaire** si elle met en jeu des molécules d'une même espèce chimique dans la phase vapeur ;
  - on la dit **hétéro-moléculaire** si plusieurs types de molécules sont mises en jeu.

- la **nucléation hétérogène** : elle s'effectue à partir d'un support étranger solide ou ionique.

Si lors de la nucléation la phase vapeur saturée, ou sur-saturée, est un mélange de molécules d'air et de molécules A indépendantes et séparées, on dit que l'embryon est un **monomère**. Dans le cas contraire, si les molécules de A sont regroupées par deux, trois ou plus, dans le mélange vapeur, on parle d'**embryon n-mère** (di-mère pour des molécules A groupées par deux, tri-mère pour celles groupées par trois, etc.).

Les particules résultant d'une nucléation, les noyaux, sont de petites tailles, de quelques nanomètres. Elles sont donc difficilement détectables et ont cependant un rôle important dans le bilan radiatif de l'atmosphère (elles interviennent dans les processus de diffusion ou d'absorption du rayonnement électromagnétique et thermique). Elles ne constituent pas encore les aérosols secondaires mais en sont la première étape de formation. En effet, les aérosols en suspension dans les nuages, et qui sont des noyaux de condensation responsables des précipitations (pluie, neige, grêle), sont l'aboutissement de plusieurs étapes d'évolution à partir de la nanoparticule formée par nucléation :

- La **condensation** : à la surface des particules le gaz environnant se condense et participe ainsi à la nucléation. Elle a pour effet d'augmenter la taille des particules.
- La **coagulation** : les particules qui résultent de la nucléation sont en mouvement au sein du mélange gazeux sous l'action de l'agitation thermique (mouvement brownien), de la turbulence du fluide, ou encore de forces extérieures. Au cours de ces mouvements les particules interagissent soit par chocs soit par adhésion d'une particule avec d'autres. L'adhésion des particules entre elles conduit à l'augmentation de leurs tailles. Avec la condensation, la coagulation a pour effet de modifier la taille des particules (diamètres plus grands), leur concentration dans le gaz atmosphérique, ainsi que leurs compositions chimiques.
- A ce stade, les particules, initialement de quelques nanomètres lors de la nucléation, ont atteint quelques centaines de nanomètres : elles sont devenues trop grosses pour continuer à coaguler (le rapport entre leurs tailles et celles des molécules de gaz et des petites particules est devenu trop important). Selon le type de particules initiales (leurs compositions chimiques, leur concentration, leurs volumes...) les particules finales ont des volumes limites, qui ne peuvent plus évoluer sous l'effet de la condensation ou de la coagulation. Ces volumes limites définissent diverses familles de particules (ou « modes ») :
  - les **particules d'accumulation** : leurs diamètres sont compris entre 150 et 800  $\mu\text{m}$
  - des particules beaucoup plus grosses (quelques microns) : provenant essentiellement des particules primaires (particules marines, particules des poussières désertiques, cendres...)

Avant qu'elles n'atteignent les diamètres limites, les particules formées par la nucléation possèdent des tailles intermédiaires en quelques minutes ou quelques heures qu'elles conservent de manière éphémère : c'est le mode de nucléation ou mode de **particule ultrafine** (taille inférieure à 15  $\mu\text{m}$ ).

Les particules d'accumulation et les particules ultrafines forment les **noyaux d'Aitken**

- Le **noyau de condensation** : une fois atteint le diamètre limite, les particules sont susceptibles de devenir des supports pour la condensation de la vapeur d'eau environnante, donnant ainsi des gouttelettes constitutives du nuage. Lorsque cette condensation a lieu, on dit que l'on a des noyaux de condensation.

La classification ci-dessus est résumée dans le tableau 1.

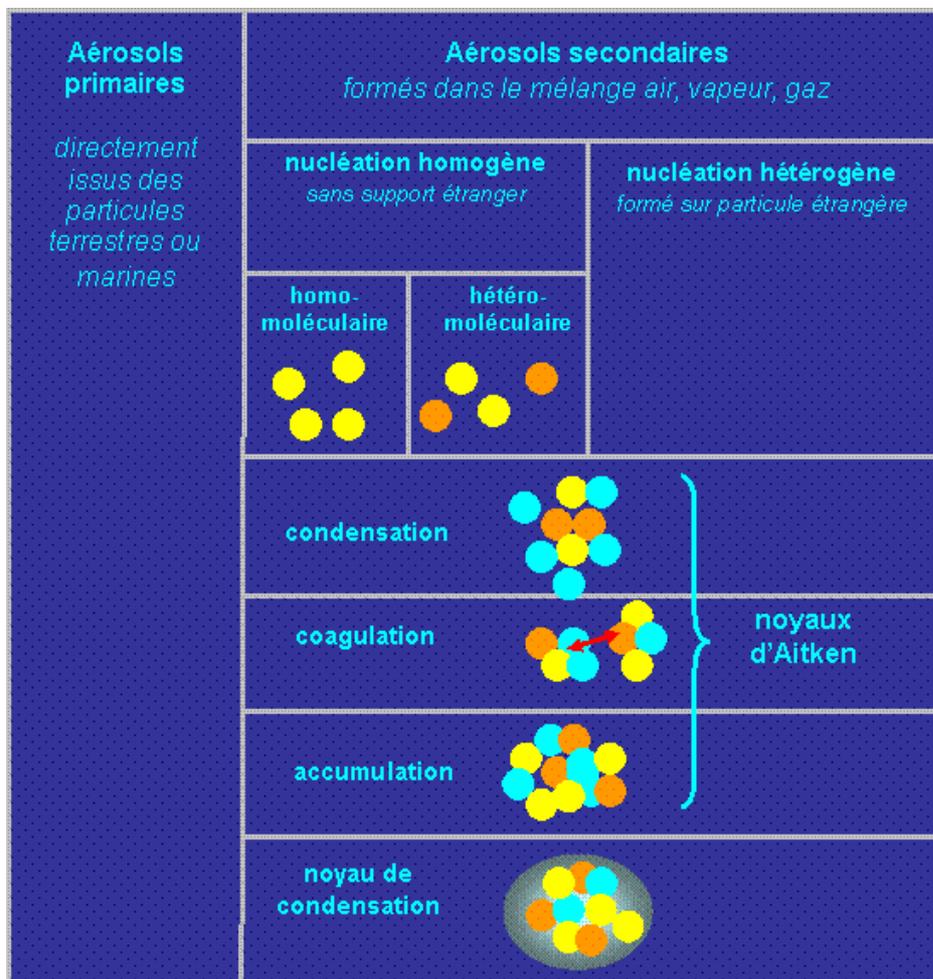


Tableau 1  
 Évolution des particules atmosphériques à partir de la nucléation avec les molécules d'air, les molécules d'eau (vapeur) ● et les molécules de gaz ● jusqu'à la formation des noyaux de condensation

Nous présentons alors par la suite dans ce chapitre 1 :

- la nucléation homogène, homo et hétéromoléculaire,
- la nucléation hétérogène
- les principales caractéristiques dynamiques des particules liées à leurs mouvements qui, comme on l'a vu, les conduisent à interagir sous forme de condensation et de coagulation
- la condensation
- la coagulation

## 1.2 – La nucléation homogène (cf. référence [1])

### 1.2.1 – Nucléation homogène homomoléculaire

Considérons un volume de gaz atmosphérique constitué d'un mélange de molécules d'air et d'une seule espèce de molécules A. Dans ce mélange, le gaz A est à une pression partielle  $P_A$ , et à la température T du mélange il lui correspond une pression de vapeur saturante  $P_{S,A}(T)$  (voir références [2] et [1]). On définit alors le **rapport de saturation** du gaz A dans le mélange :

$$S_A(T) = \frac{P_A}{P_{S,A}(T)} \quad (1)$$

A la saturation on a bien sûr  $S_A = 1$  : la phase vapeur de A est saturée en particules A à l'état liquide, ce qui signifie que si l'on ajoute dans le volume une quantité supplémentaire de composé A à l'état liquide, celle-ci ne se vaporisera pas et restera à l'état liquide. Il y a sursaturation si  $S_A > 1$  : dans ce cas les molécules de A ont tendance à s'associer pour former des amas (« **embryons** ») dont la cohésion interne est assurée par diverses forces intermoléculaires (interactions de Keesom, Debye, London, etc. voir référence [4]) parce que le volume disponible nécessaire à leur déplacement à l'état libre (état gazeux) est devenu insuffisant. En sursaturation, les embryons formés sont des n-mères (groupement de n molécules A), et les molécules encore à l'état gazeux sont généralement sous forme de monomères ( $n = 1$ ).

Si la pression partielle de A augmente encore (donc pour des rapports de saturation proches de un), les monomères vont s'associer aux embryons n-mères, et la taille de ceux-ci va par conséquent augmenter.

De ce qui précède, on voit donc qu'une condition nécessaire pour la formation de particules à partir de molécules d'un gaz A dans un mélange avec l'air est qu'il y ait sursaturation.

Pour autant, cette condition n'est pas suffisante. Pour continuer à grossir et à donner des particules de taille macroscopique en suspension dans le gaz (aérosols), les embryons doivent franchir une taille critique. Au-dessous de cette taille critique, les embryons auront tendance à s'évaporer spontanément et le processus de croissance s'arrêtera. A la taille critique, l'embryon est dit **embryon critique** : son taux d'évaporation est contrebalancé par son taux de croissance.

Nous allons déterminer l'embryon critique et les conditions de croissance des embryons, pour la nucléation homogène homomoléculaire, au moyen de la théorie de Kelvin.

Pour former une particule (embryon) à partir de k molécules identiques d'un gaz (cas homomoléculaire), il faut une énergie égale à l'enthalpie libre de formation  $\Delta G$ , ou fonction de Gibbs. Cette enthalpie de formation est égale à la différence de l'enthalpie libre de la particule formée G et de l'enthalpie libre des k molécules du gaz  $G_k$  :

$$\Delta G = G - G_k \quad (2)$$

On montre, par exemple en [2], que la formation des embryons est spontanée lorsque qu'elle s'accompagne d'une décroissance de l'enthalpie libre de formation. Ainsi, si  $\Delta G$  dépend de la taille r des embryons (comme on va le montrer), on doit donc s'attendre à ce que le processus de formation soit favorisé lorsqu'on a :

$$d \Delta G/dr < 0$$

et que donc il existe un rayon critique  $r^*$  d'embryon au-dessous duquel cette condition n'est pas satisfaite (auquel cas la particule ne se forme pas et elle s'évapore spontanément), et au-dessus duquel, au contraire, la formation de la particule est stable.

*Établissons alors la relation qui peut exister entre l'enthalpie libre de formation et le rayon de l'embryon.*

L'énergie de formation de la particule est la somme de l'énergie nécessaire pour la transition de phase vapeur-phase condensée et de l'énergie de formation de la surface de la particule.

Si les enthalpies libres de chacune des k molécules en phase condensée et en phase vapeur sont respectivement  $g_{COND,k}$  et  $g_{VAP,k}$ , alors l'énergie de transition est  $(v/V)(g_{COND,k} - g_{VAP,k})$ , où  $v = (4/3)\pi r^3$  est le volume de l'embryon formé et V le volume de chaque molécule à l'état gazeux.

Quant à l'énergie de formation de la surface, elle est directement liée à la tension superficielle, ou énergie de surface, A :  $4\pi r^2 A$ . L'énergie de surface A est la force, par unité de longueur, nécessaire pour assurer le contact des molécules gazeuses à la surface d'un liquide (ou d'une phase condensée), elle est mesurée en J/m<sup>2</sup> (ou en N/m) (voir référence [5]).

Nous avons donc :

$$\Delta G = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{V} (g_{COND,k} - g_{VAP,k}) + 4\pi r^2 A \quad (3)$$

Comme on le montre en [2], la différence des enthalpies libres de transition de phase est exprimée à partir de la pression du gaz, de sa pression de vapeur saturante, et de sa température par :

$$(g_{COND,k} - g_{VAP,k}) = -kT \ln \frac{P_k}{P_{S,k}} = -kT \ln S_k \quad (4)$$

où  $P_{S,k}$  est la pression de vapeur saturante des  $k$  molécules de gaz et  $S_k$  leur rapport de saturation définie en (1) ;  $k$  est la constante de Boltzmann. On obtient donc, à partir de (3), la relation entre l'enthalpie libre de formation de l'embryon et son rayon  $r$ , paramétrée par le rapport de saturation :

$$\Delta G = 4\pi r^2 A - \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{V} kT \ln S_k \quad (5)$$

Selon la valeur de  $S_k$  on obtient deux familles de courbes différentes (figure 1) :

- En sous-saturation ( $S_k < 1$ ),  $\Delta G$  est une fonction toujours croissante du rayon  $r$ . La formation de l'embryon n'est donc pas thermodynamiquement spontanée.
- En sur-saturation ( $S_k > 1$ ),  $\Delta G$  croît jusqu'à une valeur critique  $\Delta G^*$  atteinte pour un rayon critique  $r^*$  (dans cette zone où  $r < r^*$ , c'est l'enthalpie libre de formation de surface qui domine), puis diminue (dans cette zone où  $r > r^*$ , c'est l'enthalpie libre de transition de phase qui domine celle de la formation de surface, et la formation de l'embryon y est thermodynamiquement spontanée).

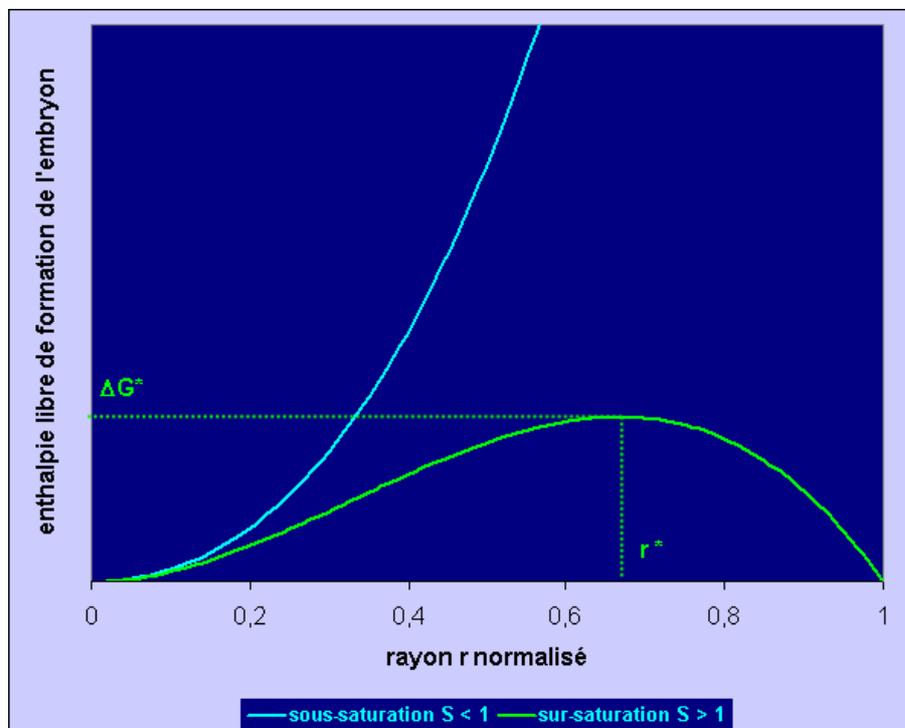


figure 1 – Enthalpie de formation des embryons de rayon  $r$  en nucléation homogène homomoléculaire en présence d'une vapeur sous-saturée ( $S_k < 1$ ) et sur-saturée ( $S_k > 1$ )

Le **rayon critique** est obtenu pour  $d\Delta G/dr = 0$ , ce qui donne :

$$r^* = \frac{2AV}{kT \ln S_k} \quad (6)$$

Il lui correspond une valeur de l'enthalpie libre de formation, dite **énergie de formation critique** :

$$\Delta G^* = \Delta G(r^*) = \frac{4}{3} \pi A r^{*2} \quad (7)$$

Les relations (6) et (7) sont les **équations de Kelvin**.

Comme au rayon critique la dérivée de  $\Delta G$  est nulle, cela signifie que l'on a affaire à une situation d'équilibre. Mais sa dérivée seconde au point critique est négative (elle vaut  $-8\pi A$ ) donc l'équilibre y est instable : l'ajout d'une molécule supplémentaire en provenance de la phase vapeur va entraîner une augmentation de la taille de l'embryon mais une diminution de l'énergie de formation, tandis que, à l'inverse, l'évaporation d'une molécule entraîne une diminution de la taille de l'embryon, qui devient inférieure à la taille critique  $r^*$ , et donc entraîne le basculement dans la zone où l'enthalpie de formation est croissante avec  $r$ , donc où la formation de la particule n'est plus thermodynamiquement spontanée (et donc l'embryon a tendance à se dissocier : il s'évapore spontanément). Lorsque l'embryon a une taille inférieure à la taille critique, l'embryon tend à s'évaporer spontanément, et dans le cas contraire il a tendance à grossir. Ces tendances sont fortement influencées par le rapport de saturation : pour une sursaturation importante ( $S_k$  grand),  $r^*$  et l'énergie de formation critique sont petits, donc dès les tailles d'embryon relativement petites la barrière d'énergie à franchir pour former la particule est basse.

La **vitesse de nucléation** est, par définition, le nombre d'embryons qui dépassent la taille critique par unité de temps : cette définition se justifie par le fait qu'aucun embryon ne se forme durablement tant que sa taille est sous-critique. On montre (réf. [1]) qu'elle vaut, pour une nucléation homogène homomoléculaire :

$$v_n = 4\pi r^{*2} c \beta_k \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (8)$$

où  $c = n_{\text{VAP}}/V_{\text{AIR}}$  est la concentration en volume d'air des molécules de gaz, c'est-à-dire le nombre de molécules du gaz  $n_{\text{VAP}}$  dans un volume d'air  $V_{\text{AIR}}$ , et  $\beta_k$  le nombre par unité de surface et par unité de temps de molécules de gaz qui atteignent la surface de l'aérosol par agitation thermique :

$$\beta_k = \frac{P_k}{\sqrt{2\pi m_k kT}} \quad (\text{en nombre/s/m}^2) \quad (9)$$

$m_k$  étant la masse du gaz constitué de  $k$  molécules. L'unité de  $v_n$  est en (nombre/s). L'application de (8) à des cas pratiques montre que la vitesse de nucléation est très faible dans le cas homogène et homomoléculaire, contrairement à ce que montrent les observations. L'hypothèse homomoléculaire semble alors peu réaliste en général.

Il faut donc affiner le modèle en considérant le cas d'une nucléation homogène hétéromoléculaire.

### 1.2.2 – Nucléation homogène hétéromoléculaire

Pour un gaz constitué d'un mélange de deux types de molécules A et B, la relation (5) se généralise en :

$$\Delta G = -n_A k T \ln \frac{P_A}{P_{S,A}} - n_B k T \ln \frac{P_B}{P_{S,B}} + 4\pi r^2 A \quad (10)$$

$P_A$  et  $P_B$  sont les pressions partielles des composés gazeux A et B,  $P_{S,A}$  et  $P_{S,B}$  sont les pressions de la vapeur saturante des composés A et B au-dessus de la surface de leurs phases condensées (liquide ou solide).  $S_A = P_A/P_{S,A}$  et  $S_B = P_B/P_{S,B}$  sont les rapports de saturation correspondants. Cependant, la sursaturation ou la sous-saturation du mélange n'est pas déterminée par  $S_A$  ou  $S_B$ , comme dans le cas homomoléculaire, mais par rapport à la pression de vapeur saturante du mélange A + B. Le paramètre pertinent est alors :

$$S = S_B^{X_B} S_A^{X_A} \quad (11)$$

où les fractions molaires des composants sont  $X_A = n_A/(n_A + n_B)$  et  $X_B = n_B/(n_A + n_B)$ , le nombre total de moles du mélange est  $n = n_A + n_B$ , on a donc  $X_A + X_B = 1$ . Le mélange est sous-saturé si  $S < 1$  et sursaturé si  $S > 1$ .

Vérifions-le, et établissons pour le cas sursaturé les conditions critiques  $r^*$  et  $\Delta G^*$ . Avec  $n_A = nX_A = n(1 - X_B)$  et  $n_B = nX_B$ , la relation (10) se réécrit immédiatement :

$$\Delta G = -nk T \ln(S_A^{1-X_B} S_B^{X_B}) + 4\pi r^2 A$$

Or, si  $V = 4/3.\pi r^3$  est le volume du mélange A+B dans l'embryon, et  $V_m$  le volume molaire du mélange, et désignant par  $\rho$  sa masse volumique, par  $M$  sa masse molaire et par  $m$  sa masse, nous avons :

$$n = m/M = \rho V / \rho V_m = V/V_m$$

Par ailleurs, nous avons :  $n = m/M = n_A + n_B = m_A/M_A + m_B/M_B = (m_A + m_B)/M$ , où  $m_A$ ,  $m_B$  sont les masses des composants A et B et  $M_A$  et  $M_B$  leurs masses molaires respectives. D'où :

$$M = \frac{m_A + m_B}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}} = \frac{n_A M_A + n_B M_B}{n_A + n_B}$$

On en tire donc la relation entre le nombre de moles  $n$  du mélange et son volume molaire  $V_m$  :

$$M = X_A M_A + X_B M_B = \rho V_m$$

$$n = \frac{\rho 4\pi^3/3}{X_A M_A + X_B M_B} = \frac{\rho 4\pi^3/3}{X_A \rho V_A + X_B \rho V_B} = \frac{\pi^3/3}{X_A V_A + X_B V_B} = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{V_m} \quad (12)$$

L'application de (12) à (10) donne alors :

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{V_m} k T \ln(S_A^{1-X_B} S_B^{X_B}) + 4\pi r^2 A \quad (13)$$

où l'on a donc :

$$V_m = (1 - X_B)V_A + X_B V_B \quad (14)$$

Nous obtenons donc des relations identiques à celles du cas homomoléculaire (5) à condition de remplacer S par son expression (11) et l'enthalpie libre par (13) compte tenu de (14). Les valeurs critiques, dans le cas sursaturé ( $S > 1$ ), sont donc de même forme que (6) et (7) :

$$r^* = \frac{2AV_m}{kT \ln S^*} \quad (14)$$

$$\Delta G^* = \frac{4}{3} \pi r^{*2} A \quad (15)$$

$$S^* = S_A^{1-X_B^*} S_B^{X_B^*} \quad (16)$$

Si le gaz A est majoritaire dans le mélange A+B, la vitesse de nucléation s'exprime de façon similaire à (8) :

$$v_n = 4\pi r^2 c_A \beta_B \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (17)$$

avec :

$$\beta_B = \frac{P_B}{\sqrt{2\pi m_B kT}} \quad (\text{en nombre/s/m}^2) \quad (18)$$

Comme exemple de nucléation homogène hétéromoléculaire, en particulier binaire, on peut citer le mélange eau + acide sulfurique, où la vapeur d'eau est le gaz A prépondérant, et B l'acide sulfurique à l'état vapeur. Cet exemple est important pour comprendre la formation des **pluies acides** : en présence de vapeur d'eau, l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  s'hydrate facilement sous plusieurs formes du type  $H_2SO_4(H_2O)_n$ , où  $n = 1, 2, 3, \dots$  ; il s'ensuit qu'en présence d'une atmosphère humide la nucléation est favorisée même par de faibles quantités d'acide sulfurique, et les embryons, devenus ensuite noyaux de condensation, sont à l'origine des précipitations, les pluies acides. Nous avons vu dans l'article « [réchauffement climatique](#) » quelles sont les sources de pollution par l'acide sulfurique dans l'atmosphère.

Les relations (14), (15), (16) montrent, de façon générale, que la vitesse de nucléation (17) croît rapidement avec le nombre d'espèces chimiques du mélange gazeux.

### 1.3 – La nucléation hétérogène

Nous venons de voir que la nucléation homogène se produit spontanément, pour un gaz sursaturé, dès que le rayon de la particule est surcritique, et qu'elle ne nécessite aucun support condensé préalable. Ce n'est pas le cas en nucléation hétérogène : celle-ci se produit au contact de particules solides préexistantes et des molécules de la phase vapeur.

Lorsque les molécules de la phase vapeur viennent se condenser sur la particule solide, il se forme à l'interface une goutte liquide (condensation). L'énergie de nucléation hétérogène doit alors prendre en compte les énergies de surface associées aux interfaces des trois phases en présence : liquide-vapeur  $A_{LV}$ , liquide-solide  $A_{LS}$  et solide-vapeur  $A_{SV}$ . Les surfaces des interfaces sont respectivement :  $\Sigma_{LV}$  (liquide-vapeur),  $\Sigma_{LS}$  (liquide-solide),  $\Sigma_{SV}$  (solide-vapeur) (figure 2).

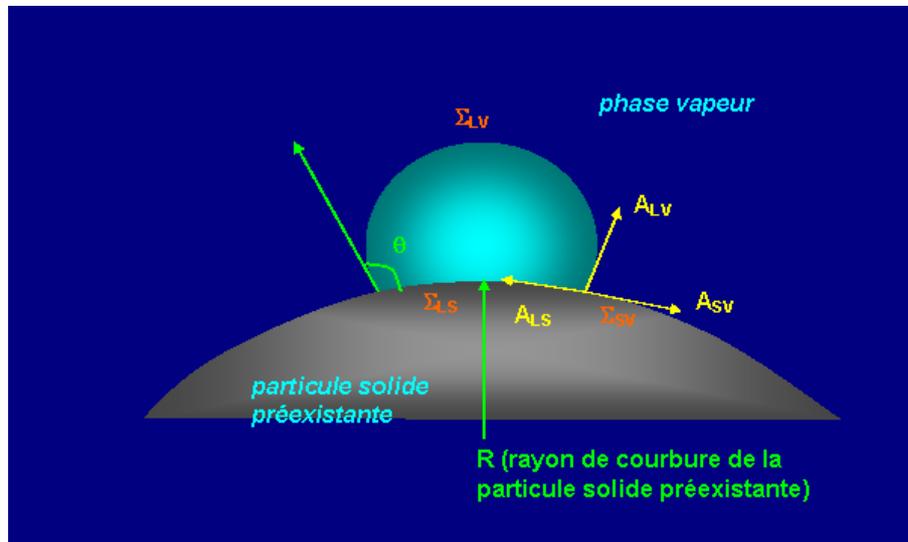


figure 2 – formation d'une goutte liquide sur une particule solide préexistante

La goutte liquide formée sur la particule solide est assimilée à une calotte sphérique de volume  $V(r, \theta)$ , de rayon de courbure  $r$  et d'angle de contact liquide-solide  $\theta$  (si la surface solide est hydrophobe, cet angle devient égal à  $\pi$ , et la goutte peut être considérée comme formée en suspension dans le gaz : on se retrouve alors dans le cas de la nucléation homogène). La surface  $\Sigma_{LV}$  est donc la surface de la calotte sphérique. Les énergies de surface au niveau des contacts entre les trois phases sont :

- liquide-vapeur :  $A_{LV}\Sigma_{LV}$
- liquide-solide :  $A_{LS}\Sigma_{LS}$
- solide-vapeur :  $-A_{SV}\Sigma_{LS}$  (elle s'oppose en effet à l'énergie d'interface liquide-solide sur une même surface  $\Sigma_{LS}$ )

Pour plus d'informations sur les phénomènes de surface, voir par exemple référence [6]. La relation (5) est alors remplacée par la suivante, pour l'enthalpie libre de nucléation :

$$\Delta G = -\frac{V(r, \theta)}{V} kT \ln S + A_{LV}\Sigma_{LV} + (A_{LS} - A_{SV})\Sigma_{LS} \quad (19)$$

Il est possible d'exprimer  $\Delta G$  en fonction du rayon de courbure  $r$  de la goutte, avec comme paramètres le rapport de saturation  $S$  du mélange gazeux et le rayon de courbure  $R$  du support solide.

Ce calcul est proposé en exercice.



Indication : les surfaces  $\Sigma_{LV}$ ,  $\Sigma_{LS}$  des interfaces et le volume  $V(r, \theta)$  peuvent s'exprimer à l'aide

de  $r$ , de  $\theta$  et de  $R$ , le support étant supposé sphérique, et l'on admettra alors que l'angle de mouillage  $\theta$  est faible (la condensation s'étale bien sur le support).

Dans le cas de la sursaturation, en annulant la dérivée de  $\Delta G$  par rapport à  $r$ , on obtient alors le rayon critique  $r^*$  au-delà duquel la nucléation est thermodynamiquement spontanée. A  $r^*$  correspond une énergie de formation critique  $\Delta G^*$  qui s'exprime simplement en fonction de  $r^*$ . En remplaçant  $S$  par sa définition ( $S = P/P_S$ ), on déduit que la pression nécessaire pour une nucléation thermodynamiquement spontanée obéit à l'**équation de Kelvin** :

$$P^* = P_S \exp\left(\frac{2AV}{kTR}\right) \quad (20)$$

l'énergie de surface  $A$  étant de l'ordre de  $A_{LS}$ . Cette équation montre que la pression de vapeur au-dessus d'une surface solide est élevée pour de petits rayons de courbure ( $R$  petit). A la limite de la surface plane ( $R$  infini), cette pression se réduit à la pression de vapeur saturante, comme il se doit.

**Remarque 1** : nous avons vu, dans l'article [7] l'importance de ce processus de Kelvin dans la densification des couches de glace. La pression de vapeur étant grande au-dessus des surfaces très courbes, comme les pointes de cristaux de glace dans les flocons de neige, la sursaturation de l'air à leur voisinage est grande, donc tout apport supplémentaire de vapeur d'eau provoque la condensation et l'eau liquide supplémentaire vient combler les parties creuses du flocon qui tend à devenir sphérique. D'où la densification des flocons et leur transformation progressive en névé puis en glace compacte.

**Remarque 2** : Il se forme en moyenne dans l'atmosphère, par nucléation homogène ou hétérogène, 10 000 particules/cm<sup>3</sup> avec des diamètres de 3 à 11 nm. Dans une atmosphère chargée en particules préexistantes, la nucléation hétérogène s'effectue préférentiellement à la nucléation homogène. Ce fait est encore aujourd'hui mal expliqué.

En termes de masse, une grande majorité (90%) des aérosols émis dans l'atmosphère chaque année sont d'origine naturelle. Ces émissions naturelles trouvent leur origine principale dans les émissions de particules primaires (mer, déserts, volcanisme, poussières minérales...). On serait alors tenté de conclure au faible impact des émissions d'origine humaine sur les aérosols et les nucléations dans l'atmosphère. En fait, il n'en est rien. Si, en effet, les émissions annuelles d'origine humaine représentent 10% de la masse des aérosols dans l'atmosphère, il s'avère, en revanche, qu'elles induisent des effets importants en termes de types de particules présentes dans l'atmosphère : les observations montrent que environ 80% des métaux lourds, de soufre et de composés organiques présents dans l'atmosphère sont liés aux activités humaines. On trouvera au tableau 4 du paragraphe 3.3.3.3 de l'article « [réchauffement climatique](#) » la répartition des familles d'aérosols selon leurs sources.

#### **1.4 - Caractéristiques dynamiques des particules liées à leurs mouvements responsables de leurs interactions sous forme de condensation et de coagulation**

Si la taille des particules préexistantes est déterminante pour la nucléation hétérogène à partir des molécules en phase vapeur qui les rencontrent, leurs mouvements dans l'atmosphère déterminent les conditions de ces rencontres. Autrement dit, la dynamique des particules dans l'atmosphère conditionne non seulement la façon dont les molécules de gaz rencontrent les particules, mais aussi la façon dont les particules se rencontrent entre elles, et donc le phénomène de coagulation.

Dans ce paragraphe sont donc présentés succinctement les mouvements des petites particules dans un fluide (en l'occurrence dans l'air atmosphérique) et les conditions de collision des particules.

Les particules préexistantes ont des dimensions qui restent comparables à celles des molécules de l'atmosphère. Par conséquent, par rapport à une particule, l'air ambiant ne peut pas être considéré comme un milieu homogène et continu, et donc la dynamique newtonienne

n'est pas applicable, c'est la mécanique statistique qui doit être employée. Mais cette modélisation est complexe et une première approche consiste à utiliser la théorie de Stokes pour le mouvement d'une particule dans un milieu fluide.

Les limites d'emploi de la théorie de Stokes sont fixées par les valeurs d'un nombre adimensionnel, le **nombre de Knudsen**  $Kn$ , qui évalue le rapport entre la dimension caractéristique du milieu fluide et celle de la particule. Plus exactement, le milieu fluide a pour dimension caractéristique le libre parcours moyen des molécules,  $L$ , et la dimension des particules est de l'ordre de leur diamètre  $D$ , on a donc :

$$Kn = \frac{2L}{D} \quad (21)$$

Le libre parcours moyen est la distance moyenne parcourue par une molécule de gaz entre deux collisions, elle augmente avec la température. Aux pression et température standards, on a  $L \approx 66$  nm.

Lorsque les dimensions des particules sont importantes devant le libre parcours moyen, donc pour  $Kn < 0,02$ , le milieu fluide peut être considéré comme presque continu par rapport aux particules qui, elles, sont discontinues. Dans ce cas la théorie de Stokes peut s'appliquer.

La théorie de Stokes pose que le mouvement des particules dans un fluide atteint une vitesse limite pour laquelle les forces de résistance dues à la viscosité (ou force de traînée  $T_v$ ) sont contrebalancées par le poids apparent de la particule  $P$  (le poids apparent est la différence entre le poids et la poussée d'Archimède). La traînée est donnée par la loi de Stokes (voir [annexe](#)) :

$$T_v = 3\pi\mu D u$$

où  $\mu$  est la viscosité dynamique du fluide, et  $u$  la vitesse de déplacement de la particule dans le fluide. L'égalité de  $T_v$  avec  $P$  donne la vitesse limite  $u_{LIM}$  :

$$u_{LIM} = \frac{1}{18} \frac{(\rho_s - \rho) g}{\mu} D^2 \quad (22)$$

$u_{LIM}$  est la **vitesse de sédimentation** dans une atmosphère supposée statique. Si elle intervenait seule, une particule de quelques dizaines de nanomètres prendrait plusieurs années pour parcourir une centaine de mètres ! Comme le montre (22), la vitesse de sédimentation est grande pour des grosses particules (elle croît comme le carré de leurs diamètres) et pour des particules beaucoup plus denses que le fluide, telle que des gouttes d'eau en suspension dans l'air ( $\rho_s \gg \rho$ ), aussi une particule de quelques micromètres, et a fortiori plusieurs centaines de micromètres, comme une goutte de pluie, ne subsiste pas longtemps en suspension dans l'air, et tombe. D'ailleurs pour les aérosols atmosphériques on a très souvent  $\rho_s \gg \rho$  (par exemple la densité de l'eau  $\rho_s$  est  $1000 \text{ kg/m}^3$  et celle  $\rho$  de l'air est  $1,3 \text{ kg/m}^3$ ), et la relation (22) prend la forme simplifiée suivante :

$$u_{LIM} \approx \frac{1}{18} \frac{\rho_s g}{\mu} D^2$$

Dans une atmosphère animée de mouvement, en revanche, le temps de subsistance des particules dans l'air est abrégé.

Nous avons dit que, en toute rigueur, la loi de Stokes (22) ne s'applique pas aux particules de très petits diamètres. Cependant la relation (22) peut être maintenue, avec le **facteur correctif de Cunningham C** :

$$C = 1 + \frac{L}{D} \left[ 2,34 + 1,05 \exp\left(-0,39 \frac{L}{D}\right) \right] \quad (23)$$

et donc :

$$u_{LIM} = \frac{C}{18} \frac{(\rho_s - \rho) g}{\mu} D^2 \quad (24)$$

L'emploi du facteur C est obligatoire pour des diamètres inférieurs à 100 nm.

La capacité d'une particule à se mouvoir dans un fluide est caractérisée par trois paramètres importants : sa mobilité dynamique B, son temps de relaxation  $\tau$  et sa distance d'arrêt  $D_A$  :

- La **mobilité dynamique** est le rapport de la vitesse caractéristique de la particule, en l'occurrence sa vitesse de sédimentation  $u_{LIM}$ , aux forces de résistance  $T_v$  qu'oppose le fluide :

$$B = \frac{u_{LIM}}{T_v} = \frac{C}{3\pi\mu D} \quad (25)$$

Les dimensions de B sont temps/masse (s/kg). Si B est faible la particule se meut difficilement dans le fluide. C'est le cas lorsque son diamètre est important et/ou lorsque le fluide est très visqueux.

- Le **temps de relaxation** est le temps de réaction de la particule à un changement de vitesse d'écoulement du fluide. Ce temps est d'autant plus long que la particule est massive (elle oppose une grande inertie). A l'inverse, une particule légère, de masse comparable à celle des molécules du fluide, réagira aussi rapidement que celles-ci à une variation de l'écoulement, et son temps de relaxation sera court. Le temps de relaxation est donc proportionnel à la masse de la particule et à sa mobilité dynamique :

$$\tau = m B = \frac{C}{18} \frac{\rho_s D^2}{\mu} \quad (26)$$

Les temps de relaxation sont très faibles : de  $10^{-9}$  s pour une particule de 50 nm, à  $10^{-5}$  s pour une particule plus grosse de 2  $\mu$ m.

Remarque : Les définitions (25) et (26) s'obtiennent automatiquement en résolvant l'équation du mouvement d'une particule dans un fluide résistant à faible nombre de Reynolds de la particule (voir [annexe](#)).

- La distance d'arrêt est la distance que parcourt la particule après la cessation de la force de traînée exercée par le fluide sur elle, c'est donc la distance parcourue au bout du temps de relaxation avec sa vitesse caractéristique U (attention : U n'est pas la vitesse de sédimentation !) :

$$D_A = U \tau \quad (27)$$

Lorsque des obstacles sont présents dans le fluide (par exemple d'autres particules), sous certaines conditions la particule en mouvement dans le fluide suit des lignes de courant qui contournent toujours l'obstacle, ou bien au contraire ne les suit pas et tombe sur l'obstacle. Ces conditions sont évaluées par un autre paramètre sans dimension : le **nombre de Stokes** Stk. Ce nombre est défini comme suit :

$$Stk = \frac{\text{distance d'arrêt}}{\text{dimension de l'obstacle}} = \frac{D_A}{L_{OBS}} \quad (28)$$

Cette définition est justifiée par le fait que la particule suit les lignes de courant du fluide si elle a une plus grande liberté de déplacement (donc sa distance d'arrêt) que la taille des obstacles

$L_{OBS}$ . Pour  $Stk \approx 1$ , la distance d'arrêt est de l'ordre de grandeur de la taille des obstacles, la particule n'a donc pas le temps d'être influencée par l'écoulement du fluide et elle tombe sur l'obstacle. Pour  $Stk \gg 1$  elle suit les lignes de courant et contourne les obstacles.

Le nombre de Stokes est un paramètre déterminant en technique de **séparation inertielle** : pour des particules de même masse volumique mais de tailles différentes, les plus petites seront récupérées sur des obstacles ensemencés dans le fluide, tandis que les plus grosses poursuivront leur course avec l'écoulement, et le tri pourra être effectué. Dans le problème des aérosols atmosphériques, le nombre de Stokes intervient dans les conditions qui font qu'une particule restera « piégée » par d'autres obstacles en suspension, ou bien continuera sa chute vers le sol avec sa vitesse de sédimentation ou celle de l'écoulement.

Si, dans tout ce qui précède, nous devons tenir compte du fait que les particules ne sont pas sphériques (cas des grosses particules ayant une faible teneur en eau), le diamètre  $D$  de la particule doit être remplacé par un diamètre équivalent, dit diamètre aérodynamique  $D^*$ . Celui-ci est obtenu en posant que le comportement de la particule non sphérique est le même que celui d'une particule sphérique de diamètre virtuel  $D$  relié à  $D^*$ , de densité égale à 1, par l'intermédiaire du facteur dynamique de forme  $X_F$  (mesuré expérimentalement) :

$$D^* = D \frac{\rho_S}{\rho X_F} \quad (29)$$

Exemple : une particule non sphérique de masse volumique  $2000 \text{ kg/m}^3$ , avec un diamètre aérodynamique  $D^*$  de  $1,4 \text{ }\mu\text{m}$  équivaut, pour son comportement aérodynamique, à une particule sphérique de même densité mais de diamètre  $D = 1 \text{ }\mu\text{m}$  (soit un facteur de forme  $X_F = 1,4$ ).

Nous avons vu que parmi les processus de formation des aérosols par nucléation hétérogène, la **coagulation** résulte de la collision et de l'adhésion des particules les unes aux autres. Il est évident que la coagulation a pour effet d'augmenter la taille des particules et, par conséquent, d'en diminuer leur nombre puisque la masse totale est conservée. Les facteurs conduisant à la collision et à la coagulation sont de trois types : agitation par la turbulence du fluide ambiant, déplacements sous l'action de forces extérieures, ou encore agitation thermique (mouvement brownien). Ce dernier est le plus courant et nous allons le décrire succinctement.

La coagulation par mouvement brownien repose principalement sur la diffusion des particules des zones de forte concentration vers les zones de faible concentration, ce transfert n'étant possible que si les particules sont animées d'un mouvement incessant d'origine thermique. Lorsque la concentration des particules  $n$  (en nombre de particules/ $\text{m}^3$ ) change sur une distance  $x$  un flux  $J$  d'écoulement des particules est induit. Ce flux représente le nombre de particules traversant une section de surface unité par seconde, donc est mesuré en (nombre/ $\text{m}^2/\text{s}$ ). La **loi de Fick** prévoit qu'il est directement proportionnel au gradient de concentration  $dn/dx$  :

$$J = -D_{DIFF} \frac{dn}{dx} \quad (30)$$

le signe « moins » indique que ce flux va des zones où  $n$  est élevée vers celles où  $n$  est plus faible. Le coefficient  $D_{DIFF}$  est appelé coefficient de diffusion (unité :  $\text{m}^2/\text{s}$ , comme la viscosité cinématique) et représente la capacité des particules à se mouvoir dans le milieu sous l'action du gradient de concentration.

A noter que la loi de diffusion de Fick est une approximation linéaire des phénomènes de transfert de matière: elle exprime le comportement au premier ordre des transferts de particules lors du développement des flux en fonction des concentrations : c'est le domaine de la thermodynamique linéaire. Autrement, les lois de diffusion sont non linéaires (thermodynamique non linéaire). Cette remarque s'applique également au transfert de chaleur dont l'approximation linéaire fait l'objet de la **loi de Fourier**. En thermodynamique des aérosols atmosphériques, la théorie linéaire est suffisante.

L'utilité de la mobilité des particules B introduite en (25) apparaît ici parce que l'on montre que le coefficient de diffusion est directement lié à elle :

$$D_{DIFF} = k T B = \frac{k T C}{3 \pi \mu D} \quad (31)$$

Les particules de petit diamètre diffusent plus facilement que les grandes et une température T élevée favorise la diffusion.

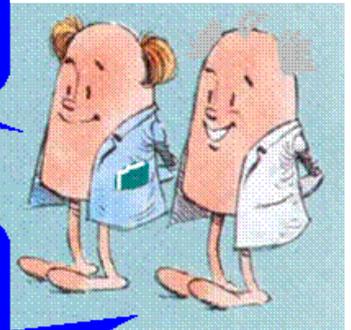
On dit qu'une population de particule est monodispersée dans le fluide ambiant si les particules ont mêmes caractéristiques en dimension et densité. Dans le cas contraire la population est polydispersée et la modélisation de leurs collisions est beaucoup plus difficile. On se restreint ici à la configuration monodispersée.

Deux particules identiques, de même diamètre 2D, en présence dans le fluide entreront en collision si leur distance est inférieure ou égale à leur diamètre. Le domaine de collision autour d'une particule est donc une sphère centrée sur elle et de diamètre 2D. Le nombre de particules traversant la surface de cette sphère par unité de temps, ou fréquence de collision f, est donc égal au produit du flux de diffusion J et de la surface de cette sphère ( $4\pi D^2$ ) :

$$f = 4\pi D^2 J \\ = -4\pi D^2 D_{DIFF} \frac{dn}{dx} \quad (32)$$

Il est gentil Fred de nous dispenser de la théorie de la diffusion d'une population polydispersée !

Ce n'est pas de la gentillesse : c'est parce qu'il ne la connaît pas ou qu'il n'est pas assez intelligent pour la comprendre...



On cherche à savoir ici comment évolue, et en l'occurrence décroît, la concentration n des particules par suite de leurs collisions : on cherche donc une loi  $n = n(t)$ .

Pour cela on adopte l'hypothèse que, à chaque collision, la particule incidente reste liée à la particule qu'elle rencontre, et la particule finale grossit. Il s'ensuit que le taux de variation de la population de particules  $dn/dt$  est égal est opposé à la fréquence de collision f :

$$\frac{dn}{dt} = -f \quad (33)$$

Mais le gradient de concentration pour une population monodispersée est directement proportionnel à la concentration :

$$\frac{dn}{dx} = -2 \frac{n}{D}$$

en le remplaçant dans la loi de Fick (30), puis en utilisant (32) et (33) on a donc le taux de variation de la population de particules due aux collisions avec une seule particule :

$$\left( \frac{dn}{dt} \right)_{\text{par particule}} = -8\pi D D_{DIFF} n$$

Pour l'ensemble des n particules (par unité de volume), le taux de variation de population est a priori n fois le taux par particule ci-dessus. Mais en raisonnant ainsi on a compté deux fois les collisions puisqu'une collision d'une particule A avec une particule B est la même que celle de B avec A. Il faut donc multiplier l'expression ci-dessus par n/2 et non pas n. Finalement le taux de variation de la population total est :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n}{2} \left( \frac{dn}{dt} \right)_{\text{par particule}} = -C_{COAG} n^2 \quad (34)$$

où le coefficient de coagulation est :

$$C_{COAG} = 4\pi D D_{DIFF} = \frac{4kTC}{3\mu} \quad (35)$$

$C_{COAG}$  dépend que de la température et du diamètre des particules (par l'intermédiaire du coefficient de Cunningham C), son unité est en  $m^3/s$  (taux de grossissement du volume des particules). L'équation (34) s'intègre immédiatement et donne la loi de décroissance de la population des particules par coagulation :

$$n(t) = \frac{n_0}{1 + n_0 C_{COAG} t} \quad (36)$$

Puisque le taux de variation de la population est proportionnel à son carré  $n^2$  (relation (34)), et puisque le coefficient C diminue en tendant vers un pour les gros diamètres (relation (23)) on voit que la population décroît (et la coagulation augmente) d'autant plus aisément que la population initiale est concentrée et que les particules sont de petits diamètres, en l'occurrence quelques dizaines de nm (voir figure 3). Une température élevée favorise aussi une augmentation du taux de variation de la population.

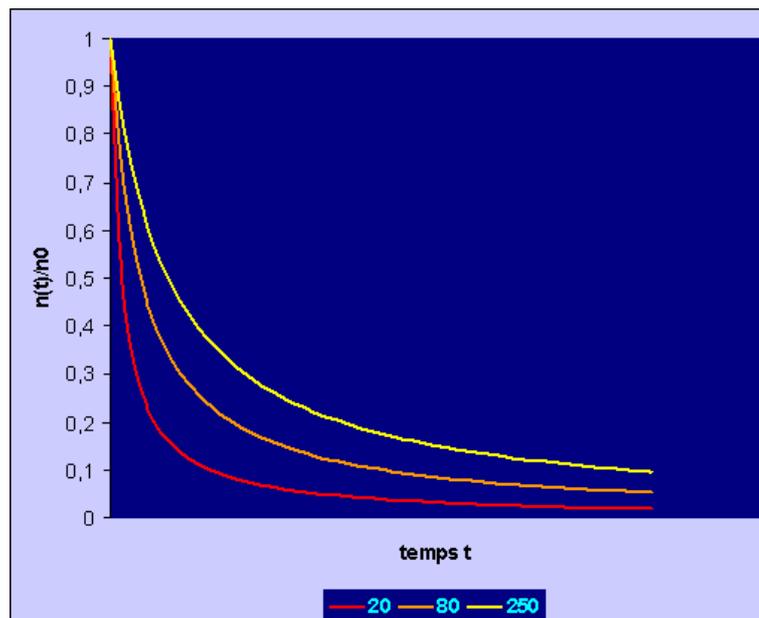


figure 3 – variation de la population des particules par coagulation, pour différents diamètres D (en nm)

S'agissant de l'évolution de la population causée par les processus de condensation, vus précédemment en nucléation hétérogène, une différence fondamentale existe avec le changement de population par processus de coagulation.

En effet, par la condensation des molécules du gaz atmosphérique sur les embryons c'est la population des molécules de gaz qui décroît et non celle des particules condensées. Un raisonnement analogue à celui de la coagulation appliqué à la population des molécules de gaz conduit à un taux de variation de sa population  $n_G$  par molécule de gaz égale à :

$$\frac{dn_G}{dt} = -2\pi D D_G n_G$$

où  $D$  est le diamètre des particules condensées, et  $D_G$  le coefficient de diffusion du gaz. L'obtention de la variation de  $n_G$  en tenant compte de la rencontre de toutes les molécules de gaz avec les particules est beaucoup plus complexe que dans le cas de la coagulation en population monodispersée. Une des raisons est que le nombre de molécules de gaz qui condensent sur une particule dépend de la pression de vapeur à la surface de la particule, de ce fait le processus de condensation est en population polydispersée. La condensation contribue à faire grossir les particules, comme on l'a déjà vu, mais n'entraîne pas la diminution de leur population, contrairement à la coagulation.

## 2 – Interaction aérosols-rayonnement

L'importance du rôle des aérosols sur le climat repose en partie sur les modifications des propriétés optiques et thermiques (radiatives) de l'atmosphère. L'interaction rayonnement-matière (diffusion, absorption) agit sur l'albédo et sur l'opacité aux rayons infrarouges dont le rôle sur l'effet de serre a été vu dans l'article « réchauffement climatique ».

Après un rappel sur les processus d'interaction rayonnement-matière au paragraphe, nous aborderons le cas de l'absorption et de la diffusion par les aérosols.

L'interaction rayonnement-matière regroupe tous les processus qui résultent de l'action d'une onde électromagnétique incidente (quantifiée par des photons) sur les atomes et les molécules, ou inversement du processus d'émission d'un rayonnement électromagnétique par les atomes et les molécules, sous l'action par exemple de l'agitation thermique.

L'action d'un rayonnement électromagnétique incident sur la matière est de deux types :

- La *diffusion* : l'onde électromagnétique est réfléchiée par la matière de manière sélective pour les longueurs d'onde. Dans le visible, la couleur correspond à la longueur d'onde du rayonnement diffusé. En général la diffusion du photon incident se produit lorsque son énergie est très supérieure aux différences d'énergies entre les niveaux électroniques, dans ce cas l'énergie interne de la molécule n'est pas modifiée. Il y a également diffusion lorsque le quantum d'énergie véhiculé par le photon incident provoque une transition de l'énergie des électrons vers un niveau excité pour une durée de vie limitée : dans ce cas les électrons redescendent vers leurs niveaux initiaux en émettant un photon de même énergie, donc de même fréquence, que le photon incident. Si le retour au niveau initial se fait en une seule fois, le rayonnement émis est cohérent (une seule fréquence est mise en jeu), si au contraire il s'effectue par une cascade de plusieurs transitions successives vers des niveaux intermédiaires, plusieurs fréquences sont émises et on a affaire à une diffusion incohérente. La diffusion est dite *simple* si le rayonnement incident est diffusé une seule fois par les molécules, et elle est dite *multiple* s'il est diffusé plusieurs fois. Comme la diffusion est liée à la distribution des niveaux d'énergie électroniques dans les molécules, donc de la géométrie de celles-ci, c'est un processus anisotrope : des directions sont privilégiées.

- L'*absorption* : l'onde électromagnétique est capturée par la matière de manière sélective pour les longueurs d'onde. Dans le visible, la couleur correspond cette fois aux longueurs d'onde du rayonnement qui n'ont pas été absorbées. L'absorption d'un photon incident a lieu lorsque les molécules entrent en collision avant que le photon n'ait eu le temps d'être diffusé, c'est-à-dire sur une durée inférieure à la durée de vie du niveau excité. L'énergie du rayonnement incident est transformée au cours des collisions en énergie cinétique des molécules et elle n'est plus disponible pour une émission radiative. Comme l'agitation moléculaire est statistiquement isotrope dans l'espace (pas de direction privilégiée), l'absorption est un processus lui aussi aléatoire et isotrope.

Pour les molécules d'un gaz, où les interactions mutuelles sont de très courte portée et ont lieu lors des collisions, il est possible de modéliser les processus de diffusion et d'absorption à l'échelle moléculaire. Dans les milieux denses en revanche (solide, liquide), tels que ceux que l'on rencontre dans les aérosols atmosphériques ou les cristaux de glace dans les nuages, les

interactions sont de longues portées et de natures différentes, aussi n'est-il pas possible de décrire la diffusion pour chaque molécule : le recours aux propriétés statistiques et macroscopiques est nécessaire (théorie de Rayleigh pour les particules de taille plus petite que la longueur d'onde, théorie de Mie pour les particules de taille plus grande que la longueur d'onde, etc.).

En général les deux processus, diffusion et absorption, ont lieu ensemble. Un objet apparaît bleu parce qu'il a absorbé les longueurs d'onde du rouge et du vert et diffusé la longueur d'onde du bleu.

*Principes de l'émission et de l'absorption du rayonnement* sous l'effet d'un rayonnement incident sur les molécules de matière :

- Les molécules qui constituent la matière sous ses différents états thermodynamiques (solide, liquide, gazeux) sont électriquement neutres au sens où les charges électriques positives et négatives sont équilibrées. En revanche, la distribution des charges électriques n'est pas uniforme mais forme très couramment des dipôles et des quadripôles électriques et magnétiques. On s'en rend compte dans l'expérience du jet d'eau dévié par une baguette électrisée (référence [9]). Selon la théorie quantique des champs, le rayonnement électromagnétique peut être décrit comme un ensemble d'oscillateurs quantiques associés à une fréquence fondamentale et ses multiples. Lorsque le rayonnement rencontre une molécule, ces oscillateurs ont pour effet de modifier la structure électrique de la molécule et d'induire en elle des transitions de niveaux quantiques d'énergie.

- Ces transitions affectent certaines composantes de l'énergie interne des molécules, celles qui reçoivent une description quantique. En effet, l'énergie interne des molécules peut être décomposée en diverses composantes : cinétique  $E_C$  (elle est associée au déplacement par translation des molécules, elle n'est pas de nature quantique donc le rayonnement est sans effet sur elle), électronique  $E_E$  (elle est associée aux transitions électroniques, elles nécessitent des énergies importantes de l'ordre de celles des énergies d'ionisation, qui correspondent aux domaines du visible et de l'ultraviolet), rotationnelle  $E_R$  (elle est associée aux rotations des molécules sur elles-mêmes, impliquant des énergies correspondant au domaine infrarouge), et vibrationnelle  $E_V$  (elle est associée aux vibrations des molécules autour d'une position moyenne d'équilibre suivant ses axes principaux, elle implique également des énergies du domaine infrarouge) :

$$E = E_C + E_E + E_R + E_V$$

Comme nous nous intéressons ici au rôle que les aérosols peuvent jouer sur le réchauffement climatique, principalement leurs actions sur l'effet de serre qui met en jeu le processus de piégeage du rayonnement infrarouge émis par la surface de la Terre, nous nous limiterons aux deux dernières interactions rayonnement-matière qui sont du domaine infrarouge : rotationnelle et vibrationnelle.

Une transition d'énergie quantique, quelle qu'en soit la nature, est toujours caractérisée par une fréquence  $\nu$  correspondant à la différence d'énergie entre le niveau d'énergie initial  $E_1$  et le niveau d'énergie final  $E_2$  :

$$E_{12} = h\nu = E_1 - E_2$$

où  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s est la constante de Planck. Les niveaux d'énergie rotationnelle d'une molécule rigide linéaire sont quantifiés de la forme :

$$E_R = h\nu(J)$$
$$\nu(J) = c B J(J+1)$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière,  $B$  une constante liée au moment d'inertie de la molécule, et  $J$  un nombre quantique à valeurs entières  $J = 0, 1, 2, \dots$ . Pour les molécules non linéaires quelconques, leurs énergies rotationnelles sont plus complexes.

Les niveaux d'énergie vibrationnelle sont quantifiés sous la forme :

$$E_v = h \nu$$

$$\nu = \sum_k \left( n_k + \frac{1}{2} \right) \nu_0$$

où  $n_k$  sont les nombres quantiques de vibration (entiers).

Les transitions permises sont celles qui modifient le moment dipolaire ou quadripolaire de la molécule : ce sont elles qui engendrent l'émission ou l'absorption suite à un rayonnement incident. On démontre que les transitions permises sont celles pour lesquelles les différences entre les nombres quantiques initiaux et les nombres quantiques finaux soient égales à :

$$n_{k1} - n_{k2} = \pm 1 \text{ pour une valeur de } k$$

$$J_1 - J_2 = 0 \text{ ou } \pm 1$$

ce sont les règles de sélection (simplifiées). Les transitions forment donc un spectre qui intègre les valeurs initiales et finales de  $n_k$ , soumises aux contraintes ci-dessus, et à l'intérieur de leur intervalle, les valeurs initiales et finales de  $J$  soumises aux contraintes ci-dessus.

• Les molécules réparties dans l'atmosphère possèdent des niveaux d'énergie qui ne sont pas tous équiprobables : les niveaux d'énergie  $E_n$  ont un poids statistique  $g_n$  et le nombre de molécules qui possèdent cette énergie dépend de la température  $T$  selon la statistique de Maxwell-Boltzmann. Ce nombre est proportionnel à la quantité :

$$Z_n = g_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)$$

où  $k$  est la constante de Boltzmann. Le nombre total de molécules est donc proportionnel à la fonction de partition  $Z$  :

$$Z = \sum_n Z_n = \sum_n g_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \quad (37)$$

La proportion de molécules dans un état d'énergie  $E_n$  est donc égale à

$$Z_n/Z = \exp(-E_n/kT)/Z(T)$$

$Z(T)$  étant donnée par (37). Or l'intensité d'une raie spectrale correspondant à l'énergie  $E$  est proportionnelle à la fraction de population concernée  $Z_n/Z$ . On montre alors que cette relation proportionnelle doit être corrigée de la géométrie de la molécule (linéaire ou non) et de l'émission induite. On obtient donc, pour la raie d'énergie vibrationnelle par exemple :

$$I(\nu, T) = I(T_0) \frac{Z_V(T_0)}{Z_V(T)} \left( \frac{T_0}{T} \right)^\alpha \exp\left[ -\frac{h\nu}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \frac{1 - \exp(-h\nu_0/kT)}{1 - \exp(-h\nu_0/kT_0)} \quad (38)$$

où  $T_0$  est une température de référence,  $\nu_0$  la fréquence centrale de la raie,  $Z_V$  la fonction de partition vibrationnelle, l'exposant  $\alpha$  dépend de la géométrie de la molécule.

En fait, les raies spectrales ne correspondent pas à une seule fréquence pure, mais présentent une certaine largeur autour de la fréquence centrale. Cet élargissement des raies spectrales a plusieurs origines :

► Élargissement dû à la nature quantique du rayonnement, donc causé par les inégalités de Heisenberg : selon ces inégalités l'énergie, donc la fréquence, présentent une dispersion de valeur au moins égale à une limite inversement proportionnelle à l'incertitude sur le temps de vie du rayonnement :

$$\Delta E = h \Delta \nu \geq \frac{\hbar}{2 \Delta t}$$

► Élargissement par **effet Doppler** : lorsqu'une molécule se déplace suivant la même direction que le rayonnement avec une vitesse  $u$ , la fréquence émise ou absorbée subit un décalage proportionnel à cette vitesse :

$$\frac{\Delta \nu}{\nu_0} = - \frac{u}{c}$$

La forme de la raie spectrale est donc décrite par :

$$g_{DOPPLER} = \frac{c}{\nu_0} \sqrt{\frac{\pi m c^2}{2 k T}} \exp \left[ - \frac{m c^2}{\nu_0^2 2 k T} (\nu - \nu_0)^2 \right] \quad (39)$$

où  $m$  est la masse de la molécule. La demi-largeur moyenne de la raie, c'est-à-dire à la moitié du maximum, vaut :

$$\Delta \nu = \nu_0 \sqrt{\frac{2 k T}{m c^2} \ln 2} \quad (40)$$

Exemple : pour l'oxygène O à la longueur d'onde de 557,7 nm ( $\nu_0 = 5,38 \cdot 10^{14}$  Hz) à la température  $T = 300$  K, on a  $\Delta \nu / \nu_0 = 1,69 \cdot 10^{-3}$ .

► **Élargissement collisionnel** : lorsque deux molécules s'approchent suffisamment l'une peut modifier la distribution des charges de l'autre par interaction dipôle-dipôle ou toute autre interaction moléculaire. Cette modification de la répartition des charges électriques a pour effet de modifier les niveaux d'énergie et donc la fréquence centrale  $\nu_0$ . On montre alors que l'élargissement de la raie a la forme de Lorentz :

$$g_{LORENTZ} = \frac{C^2}{\pi} \frac{\Delta \nu}{(\nu - \nu_0)^2 + C^2 (\Delta \nu)^2} \quad (41)$$

où ici  $\Delta \nu$  est la demi-largeur de la raie à la moitié du maximum. On montre que cette demi-largeur est directement reliée à la fréquence de collision des molécules, laquelle dépend de la pression et de la température du gaz, et qu'elle suit une loi de la forme :

$$\Delta \nu = (\Delta \nu)_0 \frac{P}{P_0} \left( \frac{T_0}{T} \right)^q$$

où l'exposant  $q$  dépend de la géométrie de la molécule et est compris entre 0,3 et 1.

► **Élargissement de Voigt** : l'élargissement collisionnel et l'élargissement Doppler ne sont pas corrélés, ils sont mutuellement indépendants ; il en résulte que lorsqu'ils ont lieu ensemble

autour d'une fréquence centrale  $\nu_0$ , ils engendrent un élargissement égal à leur convolution (raie de Voigt) :

$$g_{VOIGT}(\nu - \nu_0) = \int_0^{\infty} g_{DOPPLER}(\nu - \nu') g_{LORENTZ}(\nu' - \nu_0) d\nu' \quad (42)$$

Ces propriétés, intensité et élargissement des raies, interviennent directement dans la modélisation des coefficients d'absorption et de diffusion par les aérosols et leurs directions spatiales. On définit pour cela :

- La section efficace d'absorption pour une raie spectrale supposée isolée :

$$\sigma_{ABS}(\nu, T) = I(\nu, T) g(\nu - \nu_0) \quad (43)$$

où  $I(\nu, T)$  est l'intensité définie en (38) et  $g$  l'élargissement de la raie, quelle que soit son origine (Doppler, Lorentz, Voigt). L'intensité étant exprimée en cm/molécule et l'élargissement  $g$  en cm, la section efficace est en cm<sup>2</sup>/molécule. Elle représente, pour chaque molécule, la surface d'interception d'un rayonnement incident.

- Mais dans un gaz il y a évidemment plusieurs molécules avec une concentration volumique  $C$  (molécules/cm<sup>3</sup>). La section efficace pour l'ensemble des molécules du gaz par unité de volume est alors définie par le coefficient d'absorption moléculaire :

$$\sigma_{ABS\_MOL} = C \sigma_{ABS} \quad (44)$$

$\sigma_{ABS\_MOL}$  est exprimé en cm<sup>-1</sup> : il représente l'atténuation du rayonnement par unité de longueur du milieu traversé. L'intensité et l'élargissement, notamment de Lorentz, dépendent fortement de la température et de la pression du gaz, donc de l'altitude. On observe en effet, par exemple pour la vapeur d'eau atmosphérique une variation de  $\sigma_{ABS}$  avec l'altitude très prononcée : pour une longueur d'onde de 943,08 nm (proche infrarouge), on a  $\sigma_{ABS} = 2 \cdot 10^{-21}$  cm<sup>2</sup>/molécule à une altitude de 1000 m, et  $10 \cdot 10^{-21}$  cm<sup>2</sup>/molécule à 10 000 m (limite de la troposphère), les raies étant beaucoup plus fines à 10 000 m qu'à 1000 m.

- Soient  $\mathbf{u}$  et  $\mathbf{u}'$  les vecteurs unitaires des directions respectivement du photon incident et du photon diffusé. Ils sont déterminés par leurs angles zénithaux  $\theta$ ,  $\theta'$  et azimutaux  $\varphi$ ,  $\varphi'$  (figure 4). L'angle de diffusion  $\delta$  est l'angle entre ces deux directions et est tel que :

$$\delta = (\mathbf{u}, \mathbf{u}') \\ \cos \delta = \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta' \cos (\varphi' - \varphi)$$

On définit alors la fonction de phase de diffusion  $\Phi(\theta', \varphi')$  comme la densité de probabilité angulaire pour qu'un photon incident de la direction  $\mathbf{u}$  soit diffusé dans la direction  $\mathbf{u}'$ . La probabilité pour l'ensemble des directions ( $4\pi$  stéradians) étant égale à l'unité, on a la normalisation :

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi' \int_0^{\pi} \Phi(\theta', \varphi') \sin \theta' d\theta' = 1 \quad (45)$$

On montre, avec la théorie de Rayleigh, que pour des particules sphériques et/ou orientées aléatoirement dans l'espace (cas des aérosols atmosphériques à forte teneur en eau), que la fonction de phase est indépendante de la longueur d'onde et ne dépend que de l'angle de

diffusion et vaut approximativement :

$$\Phi(\delta) = \frac{3}{4}(1 + \cos^2 \delta) \quad (46)$$

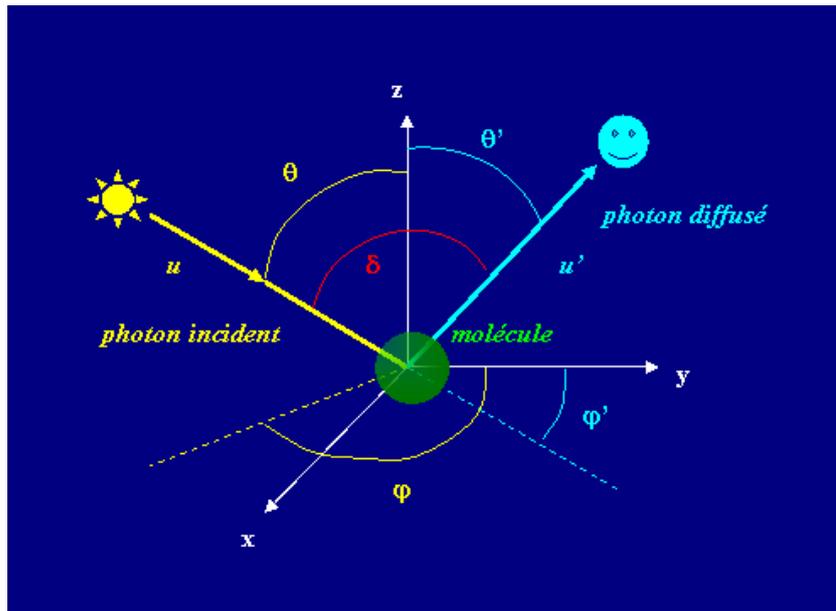


figure 4 – angle de diffusion

- Comme pour l'absorption, une section efficace de diffusion pour une molécule est définie de manière similaire à (43). On montre, toujours en théorie de Rayleigh, que pour une molécule d'air atmosphérique elle vaut :

$$\sigma_{DIFF}(\nu, T) = \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \right)^2 \frac{24 \pi^3}{C^2 \lambda^4} \quad (47)$$

où  $n$  est l'indice de réfraction de l'air,  $C$  la concentration volumique des molécules d'air (molécules/m<sup>3</sup>),  $\lambda = c/\nu$  la longueur d'onde du rayonnement incident. La relation (47) montre que la diffusion dépend fortement des conditions thermodynamiques (pression, température), par l'intermédiaire de  $n$  et de  $C$  et que les plus courtes longueurs d'onde sont diffusées plus facilement que les plus grandes. Ceci explique la couleur bleue du ciel lorsque le soleil est loin de l'horizon : dans le spectre de la lumière blanche en provenance du soleil, les couleurs de courte longueur d'onde (le bleu) sont plus diffusées que les couleurs de grande longueur d'onde (le rouge).

- Le facteur de diffusion est le rapport de la section efficace de diffusion  $\sigma_{DIFF}$  et de la section géométrique de la particule  $\Sigma$  (aire projetée de la particule, par exemple pour une particule sphérique de rayon  $r$  elle vaut  $\Sigma = \pi r^2$ ) :

$$a_{DIFF} = \frac{\sigma_{DIFF}}{\Sigma} \quad (48)$$

On définit de manière analogue le facteur d'absorption :

$$a_{ABS} = \frac{\sigma_{ABS}}{\Sigma} \quad (49)$$

- La proportion de photons d'un rayonnement incident qui ont été absorbés et diffusés par une molécule a disparu de ce rayonnement incident et celui-ci a donc subi une extinction qui leur est proportionnelle. Ceci justifie la définition du facteur d'extinction, ou extinction, en tant que

somme des facteurs de diffusion et d'absorption :

$$a_{EXT} = a_{DIFF} + a_{ABS} = \frac{\sigma_{DIFF} + \sigma_{ABS}}{\Sigma} \quad (50)$$

• L'**albédo** de simple diffusion est le rapport de la diffusion et de l'extinction :

$$\alpha = \frac{a_{DIFF}}{a_{EXT}} \quad (51)$$

Un albédo proche de un signifie que la majeure partie du rayonnement incident est diffusé par le milieu. L'albédo de la Terre (atmosphère et surface terrestres) est d'environ 0,30 soit une puissance de 102 W/m<sup>2</sup> renvoyée vers l'espace (sur un total de 341 W/m<sup>2</sup>). Si  $\alpha$  vient à décroître, à cause par exemple d'une présence plus importante de particules et de gaz qui absorbent le rayonnement solaire et le rayonnement réfléchi par la surface de la Terre, alors une part plus importante du rayonnement reste piégée dans l'atmosphère, augmentant ainsi l'effet de serre. L'albédo joue un rôle déterminant dans le forçage du bilan radiatif de la surface et de l'atmosphère terrestres comme on l'a montré dans l'article sur le réchauffement climatique. C'est pourquoi il est important de connaître l'impact des aérosols sur l'albédo terrestre.

• Si le nombre de particules (aérosols), par unité de volume de gaz, de rayon compris entre  $r$  et  $r + dr$  est  $N(r)dr$ , alors les coefficients de diffusion et d'absorption moyens pour l'ensemble des particules et toutes leurs tailles sont :

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{DIFF MOY} &= \int_0^{\infty} \pi r^2 a_{DIFF}(r) N(r) dr \\ \sigma_{ABS MOY} &= \int_0^{\infty} \pi r^2 a_{ABS}(r) N(r) dr \end{aligned} \right| \quad (52)$$

Autrement dit, les sections efficaces moyennes pour l'ensemble des particules sont obtenues par pondération des coefficients d'absorption ou de diffusion par la section géométrique ( $\pi r^2$ ) des particules et leurs distributions statistiques  $N(r)dr$ . De même, on définit la fonction de phase moyenne :

$$\Phi_{MOY}(\delta) = \frac{1}{\sigma_{DIFF MOY}} \int_0^{\infty} \pi r^2 a_{DIFF}(r) \Phi(r, \delta) N(r) dr \quad (53)$$

• Les efficacités à diffuser  $\epsilon_{DIFF}$  et à absorber  $\epsilon_{ABS}$  sont définies comme les coefficients de diffusion et d'absorption par unité de volume d'aérosols (donc le produit de la concentration volumique des aérosols  $C_{AEROSOLS}$  et des coefficients  $a_{DIFF}$  ou  $a_{ABS}$ ) :

$$\begin{aligned} \epsilon_{DIFF} &= C_{AEROSOLS} a_{DIFF} \\ \epsilon_{ABS} &= C_{AEROSOLS} a_{ABS} \end{aligned}$$

Les efficacités sont exprimées en m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>. Elles dépendent du paramètre de taille  $x = 2\pi r/\lambda$  (produit du rayon de la particule et du nombre d'onde du rayonnement) et sont paramétrées par la partie imaginaire de l'indice de réfraction  $n_i$  du milieu, qui caractérise l'absorption par le milieu. L'efficacité à absorber augmente donc lorsque la partie imaginaire  $n_i$  augmente, ce qui est cohérent puisque le milieu absorbe d'autant plus le rayonnement que son  $n_i$  est élevé. Inversement l'efficacité à diffuser décroît quand  $n_i$  augmente, et elle présente un pic centré sur

une valeur donnée du paramètre de taille d'autant plus prononcé que  $n_i$  est petit (faibles atténuations) (voir figure 5).

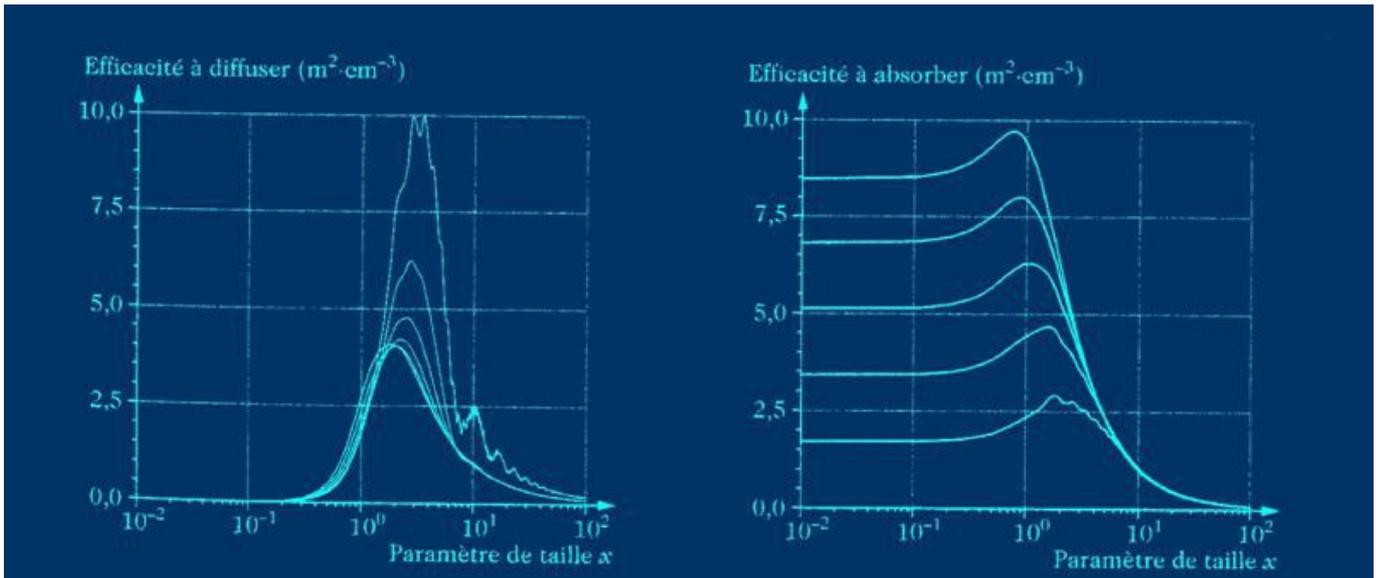


figure 5 – courbes de l'efficacité à diffuser (à gauche) et à absorber (à droite) en fonction du paramètre de taille pour différentes valeurs de la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe,  $n_i$ , pour une partie réelle  $n_r = 1,50$ . Les valeurs de  $n_i$  sont : 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 dans le sens croissant (de bas en haut) pour l'efficacité à absorber, et dans le sens décroissant (de haut en bas) pour l'efficacité à diffuser (références : [1])

### 3 – effets des aérosols sur le climat

Les aérosols modifient considérablement le bilan radiatif de l'atmosphère terrestre. L'impact des aérosols sur le climat est de deux types :

- direct : c'est-à-dire par modification de l'albédo planétaire sous l'action de la diffusion et de l'absorption du rayonnement,
- indirect : c'est-à-dire par modification des propriétés de la couverture nuageuse.

#### 3.1 – Effets directs

Les aérosols de petite taille (inférieure au micron) ont la faculté de rétrodiffuser le rayonnement solaire incident et donc de refroidir la colonne d'air atmosphérique située au-dessous d'eux. C'est le cas des aérosols formés à partir des sulfates dont l'origine est l'oxydation du dioxyde de soufre. A l'inverse, les aérosols plus gros, comme ceux formés à partir du carbone-suie issu de la combustion des hydrocarbures ou des feux de forêts, ont un fort pouvoir d'absorption et ont donc pour effet de capturer l'énergie au profit d'une augmentation de l'effet de serre.

Le flux du rayonnement dans un milieu absorbant décroît avec la distance parcourue dans celui-ci  $x$  selon la **loi de Beer-Lambert** :

$$\exp(-K_{EXT}x)$$

où  $K_{EXT}$  est le coefficient d'extinction du milieu. Si  $C_{AEROSOLS}$  est la concentration volumique des aérosols dans le milieu (en nombre/m<sup>3</sup>), et si  $\sigma_{EXT}$  est la section efficace d'extinction, le coefficient d'extinction est :

$$K_{EXT} = C_{AEROSOLS} \sigma_{EXT}$$

Mais d'après (48), (49), (50), on a :

$$\sigma_{EXT} = a_{EXT} \Sigma$$

et la section efficace d'extinction est la somme des sections efficaces de diffusion et d'absorption :

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{EXT}} &= \sigma_{\text{DIFF}} + \sigma_{\text{ABS}} \\ a_{\text{EXT}} &= a_{\text{DIFF}} + a_{\text{ABS}}\end{aligned}$$

dans l'hypothèse de particules géométriquement identiques (population monodispersée), donc de même  $\Sigma$ . On a donc pour des particules de rayon efficace  $r$  :

$$K_{\text{EXT}} = \pi r^2 a_{\text{EXT}} C_{\text{AEROSOLS}} \quad (54)$$

Une couche de gaz d'épaisseur  $h$  a donc par définition une épaisseur optique  $\tau = K_{\text{EXT}}h$ . L'épaisseur optique est l'un des paramètres les plus pertinents pour évaluer les effets directs des aérosols atmosphériques sur le climat : plus elle est grande, plus la couche d'aérosols est absorbante et contribue à piéger l'énergie radiative en provenance du Soleil et de la surface terrestre (rayonnement infrarouge).

Le paramètre associé pertinent est le facteur d'extinction  $a_{\text{EXT}}$ , ou de manière plus usuelle, le coefficient d'extinction massique : si  $N(r)dr$  est le nombre de particules dont le rayon est compris entre  $r$  et  $r+dr$  alors le coefficient d'extinction (54) s'écrit plus généralement :

$$K_{\text{EXT}} = \int_0^{r_{\text{MAX}}} 2\pi r^2 a_{\text{EXT}}(x) N(r) dr$$

où  $x$  est le facteur de taille  $x = 2\pi r/\lambda$ , et en utilisant la distribution en masse des particules de rayon compris entre  $r$  et  $r+dr$ ,  $N_M(r)$ , au lieu de  $N(r)$ , et compte tenu de ce que :

$$N_M(r) = \frac{4}{3}\rho\pi r^3 N(r)$$

l'expression précédente se réécrit :

$$K_{\text{EXT}} = \int_0^{r_{\text{MAX}}} \frac{3}{4\rho r} a_{\text{EXT}}(x) N_M(r) 2 dr$$

ce qui, en introduisant le coefficient d'extinction massique (en  $\text{m}^2/\text{kg}$ ):

$$E_{\text{EXT}} = \frac{3}{4\rho r} a_{\text{EXT}} \quad (55)$$

se réécrit :

$$K_{\text{EXT}} = \int_0^{r_{\text{MAX}}} E_{\text{EXT}}(r, \lambda) N_M(r) 2 dr \quad (56)$$

L'épaisseur optique globale d'une couche d'aérosols est donc :

$$\tau = E_{\text{EXT}} M \quad (57)$$

où  $M$  est le contenu en aérosols (masse d'aérosols par unité de surface de colonne atmosphérique, en  $\text{kg}/\text{m}^2$ ). Si donc l'on connaît le coefficient d'extinction massique et la teneur en aérosols d'une couche atmosphérique, qui peuvent être mesurés par des observations satellitales (comme POLDER, POLARization and Directionality or Earth Reflectances, 1996-1997, voir réf. [10]), on peut déduire la profondeur optique de ces couches par types d'aérosols

(tableau 2).

Type d'aérosols	flux (10 <sup>9</sup> kg/an)	coefficient d'extinction massique E <sub>EXT</sub> (m <sup>2</sup> /g)	épaisseur optique globale τ
aérosols naturels primaires			
aérosols minéraux (poussières)	2000	0,7	0,023
sels marins	3000	0,4	0,003
poussières volcaniques	33	2,0	0,001
débris d'origine biologique	56	2,0	0,002
aérosols naturels secondaires			
sulfates d'origine naturelle	90	5,1	0,014
sulfates d'origine volcanique	21		
matière organique issue des composés organiques volatils naturels	16	5,0	0,011
nitrate	4	2,0	0,001
aérosols d'origine des activités humaines (aérosols anthropiques)			
poussières industrielles	100	2,0	0,004
carbone-suie	12	10,0	0,003
sulfates d'origine dioxyde de soufre	120	5,1	0,019
carbone organique	82	5,0	0,017
nitrate d'origine NO <sub>x</sub>	14	2,0	0,002
matière organique issue des composés organiques volatils anthropiques	1	5,0	0,002
total	5549		0,102

Tableau 2 – coefficient d'extinction et épaisseur optique des principaux aérosols

Les calculs et les observations montrent que le coefficient d'extinction massique E<sub>EXT</sub> présente un maximum pour des diamètres d'aérosols d'environ 0,55 μm.

Ce maximum dépend de la nature de l'aérosol : nettement plus important pour le carbone-suie (E<sub>EXT</sub> = 10 m<sup>2</sup>/g), il n'est plus que de 4 m<sup>2</sup>/g pour le carbone organique, 3 pour les sulfates, 2,5 pour les poussières minérales, 2 pour l'eau. On désigne par β le paramètre de rétrodiffusion d'une couche d'aérosols : c'est la fraction du rayonnement solaire diffusé dans le sens opposé du rayon incident. Il dépend de la taille des particules et de l'angle zénithal du rayonnement incident. Il est de l'ordre de 0,5 pour les petites particules et décroît jusqu'à 0,1 pour les grosses particules. Lorsqu'un rayonnement incident rencontre un milieu absorbant d'épaisseur h et d'albédo α, il est absorbé avec un coefficient égal à exp(-τ) et la partie réfléchi est égale au produit de (1 - exp(-τ)) et de l'albédo : (1 - exp(-τ))α . La partie du rayonnement rétrodiffusé vers le haut (vers la source incidente) est égale à cette dernière quantité multipliée par le coefficient de rétrodiffusion de la couche, on a donc :

$$F_{\text{DIFFUSE HAUT}} = (1 - \exp(-\tau)) \alpha \beta$$

La fraction de flux diffusé vers le bas est :

$$F_{\text{DIFFUSE BAS}} = (1 - \exp(-\tau)) (1 - \beta) \alpha$$

La part de flux non réfléchi, de fraction (1-α), est absorbée dans la couche avec une proportion

$\exp(-\tau)$ , donc est :

$$F_{\text{ABSORBE}} = (1 - \alpha) \exp(-\tau)$$

Le flux transmis est donc : (flux réfléchi) + (flux absorbé) – (flux diffusé vers le haut), soit :

$$F_{\text{TRANSMIS}} = \alpha + F_{\text{ABSORBE}} - F_{\text{DIFFUSE HAUT}} = \exp(-\tau) + (1 - \exp(-\tau))(1 - \beta)\alpha \quad (58)$$

On peut alors évaluer l'impact des aérosols sur le forçage radiatif, celui-ci étant défini comme la perturbation apportée au bilan radiatif par les particules émises dans l'atmosphère (cette notion est développée dans l'article sur le [réchauffement climatique](#)), dès lors que sont connus le flux transmis, l'albédo de la couche située sous la couche d'aérosols,  $\alpha_0$ , la fraction de couverture nuageuse de la surface terrestre,  $A_N$ , l'épaisseur optique globale  $\tau$  et le coefficient de rétrodiffusion  $\beta$  de la couche d'aérosols. En effet, la fraction de flux transmis qui est réfléchi par la couche située au-dessous de la couche d'aérosols est égale à  $\alpha_0 F_{\text{TRANSMIS}}$ . Parmi ce flux, la fraction réfléchi par cette couche inférieure est  $\alpha_0 F_{\text{TRANSMIS}} \times F_{\text{TRANSMIS}}$ , tandis que la fraction de ce flux rétrodiffusée vers la couche inférieure est  $\alpha_0 F_{\text{TRANSMIS}} \times F_{\text{DIFFUSE HAUT}}$ . Comme le flux qui atteint la couche inférieure est de nouveau réfléchi, on a comme fraction du flux incident réfléchi vers l'espace par la couche inférieure, donc l'albédo total de la couche d'aérosols avec sa couche inférieure  $\alpha_A$  :

$$\alpha_A = F_{\text{DIFFUSE HAUT}} + \alpha_0 F_{\text{TRANSMIS}} F_{\text{DIFFUSE HAUT}} \times \alpha_0 F_{\text{TRANSMIS}}$$

Pour un nombre infini de réflexions successives entre la couche d'aérosols et la couche située sous elle, la relation précédente se généralise en :

$\alpha_A = F_{\text{DIFFUSE HAUT}} + \alpha_0 F_{\text{TRANSMIS}}^2 (1 + \alpha_0 F_{\text{DIFFUSE HAUT}} + \alpha_0^2 F_{\text{DIFFUSE HAUT}}^2 + \alpha_0^3 F_{\text{DIFFUSE HAUT}}^3 + \dots)$   
la série converge et donne l'albédo :

$$\alpha_A = F_{\text{DIFFUSE HAUT}} + \frac{\alpha_0 F_{\text{TRANSMIS}}^2}{1 - \alpha_0 F_{\text{DIFFUSE HAUT}}} \quad (59)$$

Le changement d'albédo  $\Delta\alpha = \alpha_A - \alpha_0$  induit par la couche d'aérosols et sa couche inférieure entraîne un forçage radiatif dont on a vu (article [réchauffement climatique](#)) qu'il vaut :

$$\Delta q = -\frac{S_0}{4} \Delta\alpha \quad (60)$$

où  $S_0$  est le flux d'énergie solaire qui atteint l'atmosphère terrestre (ou constante solaire, 1367 W/m<sup>2</sup>). Un forçage positif signifie une contribution positive à l'accroissement d'énergie thermique dans l'atmosphère. En déduisant dans ce forçage le rôle joué par la couverture nuageuse  $A_N$ , sur laquelle on admet en première approximation que les aérosols n'ont pas d'influence (ce qui n'est pas exact, en fait !), et en utilisant (59), on obtient pour le forçage radiatif des aérosols :

$$\Delta q = -\frac{S_0}{4} (1 - A_N) \left( F_{\text{DIFFUSE HAUT}} + \frac{\alpha_0 F_{\text{TRANSMIS}}^2}{1 - \alpha_0 F_{\text{DIFFUSE HAUT}}} - \alpha_0 \right) \quad (61)$$

*Remarques :*

- La fraction de couverture nuageuse vaut environ 0,6, ce qui signifie que, en permanence, 60% de la surface terrestre est recouverte de nuages.
- En l'absence d'aérosols on a  $\tau = 0$  donc  $F_{\text{DIFFUSE\_HAUT}} = 0$  et  $F_{\text{TRANSMIS}} = 1$ , ce qui fournit bien aucun forçage :  $\Delta q = 0$ .
- La durée de résidence des aérosols dans l'atmosphère est de quelques jours et les aérosols sont rapidement éliminés par sédimentation ou par les précipitations. Par conséquent l'impact des aérosols sur le climat est régional, c'est-à-dire limité à la zone où ils ont leurs sources. L'effet des aérosols sur le climat disparaît dès que leurs émissions sont arrêtées. Il n'en est pas de même pour les gaz à effet de serre dont l'impact perdure bien plus longtemps que la durée de leur émission.
- Avec des aérosols non absorbants, donc uniquement diffusants, comme les sulfates, on a un albédo de simple diffusion  $\alpha_0 = 1$ , d'où il suit que  $F_{\text{TRANSMIS}} + F_{\text{DIFFUSE\_HAUT}} = 1$ . Si de plus  $F_{\text{DIFFUSE\_HAUT}} \ll 1$ , (61) se simplifie en :

$$\Delta q \approx -\frac{S_0}{4}(1-A_N)\tau\beta(1-\alpha_0)^2 \quad (62)$$

pour les aérosols uniquement diffusants. Le forçage est alors toujours négatif (contribution au refroidissement atmosphérique) pour les aérosols diffusants. Pour les sulfates, pour lesquels on a  $\beta = 0,29$ ,  $\tau = 0,02$  (donc  $F_{\text{DIFFUSE\_HAUT}} \gg \beta\tau = 0,0058$ ) on obtient  $\Delta q = -0,39 \text{ W/m}^2$ , valeur conforme à celles données par les simulations numériques et les observations.

- Le cas des aérosols à base de carbone est plus compliqué : il faut distinguer le carbone-suie et le carbone organique, les deux intervenant dans la combustion des combustibles fossiles (hydrocarbures...) et de la biomasse (feux de forêts, combustion du bois...). Leurs effets sur le forçage sont différents : le forçage est positif pour le carbone-suie, comme pour les gaz à effet de serre, puisque les études montrent que depuis la période préindustrielle il est situé entre 0,1 et 0,4  $\text{W/m}^2$ , et il est négatif, comme les sulfates, pour le carbone organique (-0,2  $\text{W/m}^2$  environ). La distribution géographique du forçage radiatif des aérosols carbone particulaire n'est pas homogène : la plupart des régions sources sont dans l'hémisphère nord pour les combustibles fossiles et dans les régions tropicales pour la combustion de biomasse (Afrique, Amérique du Sud, Asie du Sud-Est).

- S'agissant des aérosols constitués par les poussières minérales (poussières désertiques, notamment, générées par la désertification et l'agriculture principalement), leur forçage radiatif est négatif dans le domaine du visible parce que la diffusion qu'ils créent est importante pour ces longueurs d'onde. En revanche, dans le domaine infrarouge, le forçage est positif parce que ces aérosols ont des propriétés d'absorption très élevées, et donc contribuent au réchauffement climatique comme l'effet de serre. Globalement donc, le forçage des aérosols de poussières minérales varie de -0,6  $\text{W/m}^2$  à +0,4  $\text{W/m}^2$ .

- Le modèle de forçage présenté plus haut (équation (61)) ne tient pas compte des effets de l'altitude sur les propriétés d'absorption et de diffusion des aérosols. L'humidité varie avec l'altitude et affecte directement ces propriétés. Son influence dépend de la nature des aérosols concernés. De façon générale, l'humidité relative de l'atmosphère décroît avec l'altitude : entre le niveau du sol et 3000 m, elle décroît en moyenne de 80% à 50%, puis reste à peu près stable jusqu'à 10 000 m. Au-delà elle décroît de nouveau. Or, pour les aérosols sulfates, une forte humidité induit une croissance géométrique des particules qui va entraîner une augmentation du coefficient de diffusion massique  $E_{\text{DIFF}}$ , dont la définition est analogue à (54) pour le coefficient d'extinction massique :

$$E_{\text{DIFF}} = \frac{3}{4\rho r} a_{\text{DIFF}}$$

Pour les sulfates  $E_{\text{DIFF}}$  augmente en moyenne de 70% entre le sol et 3000 m d'altitude : leur

contribution à un forçage négatif est donc plus importante encore à cette altitude. L'effet de l'humidité atmosphérique sur la diffusion par les sulfates disparaît à partir d'une altitude de 20 000 m.

Inversement, les aérosols carbonés ont un comportement différent vis-à-vis de l'altitude. Pour eux, le forçage positif augmente avec l'altitude car l'aérosol absorbe plus le rayonnement thermique infrarouge de la surface terrestre qu'il n'émet lui-même de rayonnement.

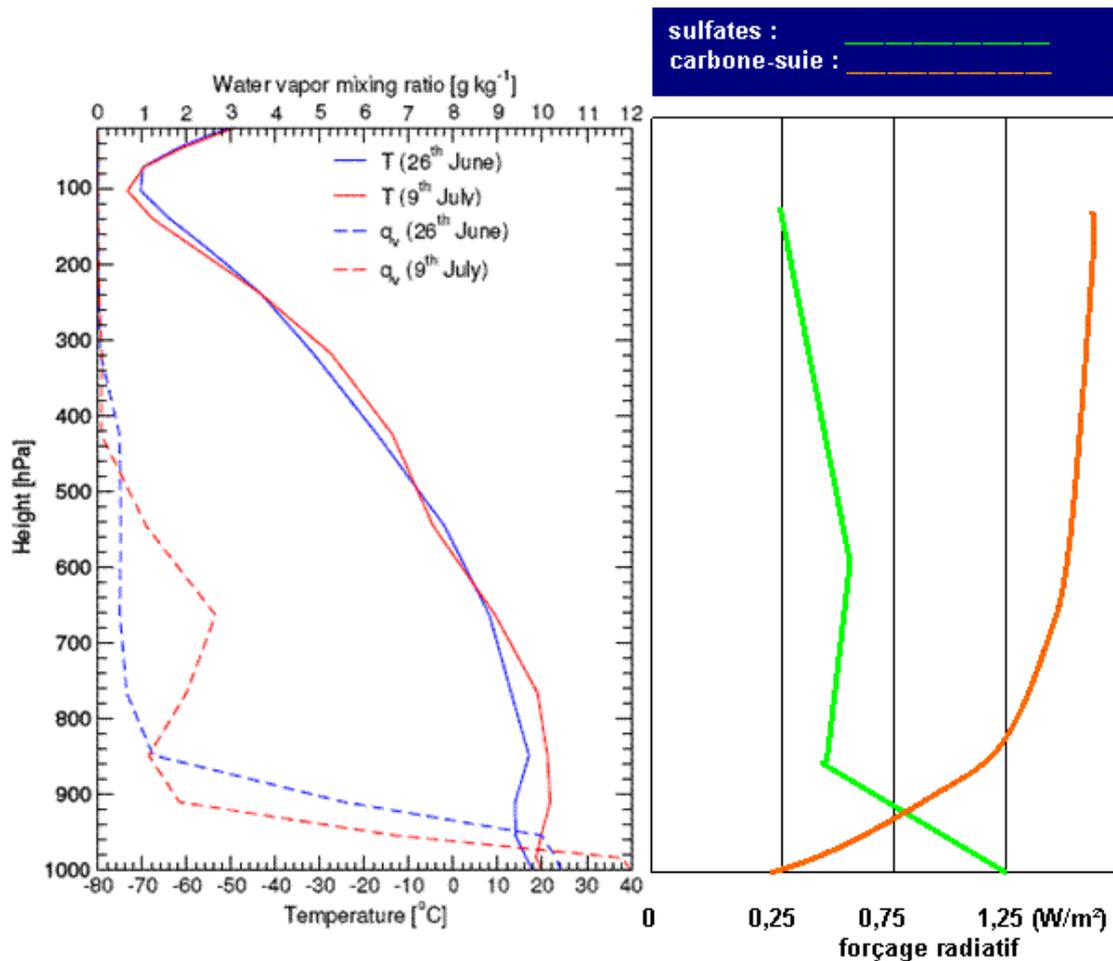


figure 6 – évolution du forçage radiatif avec l'altitude (donc avec l'humidité et la température atmosphériques) pour les aérosols sulfates et carbonés (d'après [1] et [10])

### 3.2 – Effets indirects

Les aérosols ont un effet indirect sur le climat par les modifications qu'ils apportent aux nuages et au cycle de l'eau. Ces modifications sont directement liées aux facteurs de formation des noyaux de condensation des gouttes d'eau dans les nuages qui impliquent les aérosols. Les modifications résultent de deux types d'effets :

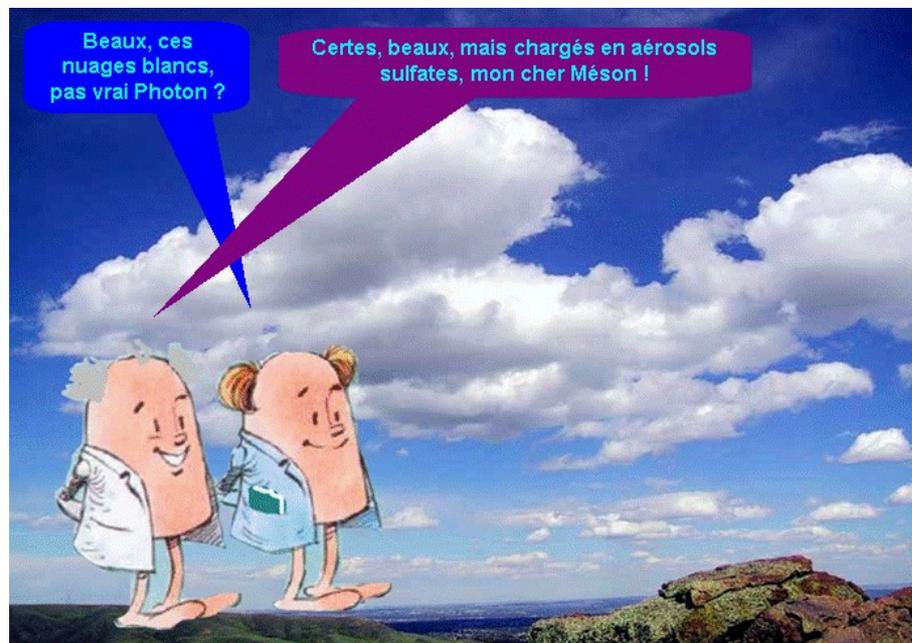
- Effets liés au rôle des aérosols en tant que noyaux de condensation dans les nuages. On a vu que la taille des aérosols joue un rôle déterminant pour cela et, de plus, elle contribue à modifier l'albédo des nuages. Notamment, une forte présence d'aérosols entraîne un accroissement du pouvoir diffusant des nuages : plus un nuage paraît blanc (parce qu'il diffuse une grande partie de la lumière solaire) plus il contient d'aérosols.
- Effets se traduisant par l'allongement de la durée de vie des nuages jusqu'aux précipitations. Cette durée de vie est d'autant plus longue que la taille des aérosols est petite. Pour le premier effet indirect (impact des aérosols sur les nuages), une corrélation entre la taille

des particules émises et le nombre de gouttelettes nuageuses a pu être établie, principalement pour les aérosols sulfates. On peut citer la « formule D » de Boucher et Lohmann (1995, réf. [11]) :

$$N_G = 10^{2,21 + 0,41 \log C(SO_4)} \quad (63)$$

où  $N_G$  est le nombre de gouttelettes nuageuses dans  $1 \text{ cm}^3$ ,  $C(SO_4)$  la concentration massique des sulfates (exprimée en  $\text{mg/m}^3$ ). La corrélation (63) est en bonne cohérence avec les observations POLDER [10]. Les nombreuses études (cf. [1] et [10]) montrent que le forçage radiatif dû aux premiers effets indirects pour les sulfates varie de  $-0,3$  à  $-1,8 \text{ W/m}^2$ . Si l'on tient compte des effets indirects des aérosols carbonés, les études montrent que le forçage global des premiers effets indirects varie de  $-2 \text{ W/m}^2$  à  $0 \text{ W/m}^2$ , avec une très grande dispersion géographique.

Quant au deuxième effet indirect, les études pour l'isoler sont très difficiles, tant il existe une rétroaction entre le cycle hydrologique, lié à la durée de vie des nuages avant précipitation, et la réponse du climat qui elle-même modifie ce cycle. Ce domaine est encore pleinement ouvert. Pour ce qui concerne l'impact de l'aviation sur la production des aérosols atmosphériques, ce sujet fait l'objet d'études encore ouvertes. Nous renvoyons, parmi les très nombreux ouvrages, aux synthèses de [1] et de [12].



## Annexe : Loi de Stokes et temps de relaxation

Introduisons le **nombre de Reynolds** de la particule : c'est le rapport des forces d'inertie de la particule et des forces de résistance visqueuse du fluide (voir référence [8]):

$$Re = \frac{U D}{\nu}$$

$U$  est la vitesse caractéristique de la particule, par exemple sa vitesse de sédimentation, et  $D$  son diamètre. Lorsque  $Re \ll 1$ , on montre que les équations de Navier-Stokes se réduisent à l'équation de Stokes :

$$\mu \nabla^2 \mathbf{u} = \text{grad } P \quad (A1)$$

où  $\mu = \rho \nu$  est la viscosité dynamique du fluide (en  $\text{kg/m/s}$ ),  $\nu$  est sa viscosité cinématique (en  $\text{m}^2/\text{s}$ ) et  $\rho$  la masse volumique du fluide.

Le nombre de Reynolds des particules est très petit lorsque l'une au moins des conditions

suivantes est satisfaite :

- vitesse de la particule  $U$  faible
- diamètre  $D$  de la particule faible
- viscosité cinématique du fluide grande

Pour les aérosols atmosphériques, les deux premiers cas sont rencontrés.

En situation normale, le fluide atmosphérique (l'air) est incompressible, on a donc :

$$\operatorname{div} \mathbf{u} = 0 \quad (\text{A2})$$

Combinée à l'équation de Stokes, cette équation (A2) conduit immédiatement à l'équation de Laplace pour la pression :

$$\nabla^2 P = 0 \quad (\text{A3})$$

Par définition, la vitesse de sédimentation des particules dans un fluide est atteinte lorsque le bilan des forces extérieures qui s'exercent sur elles est nul. Ces forces sont d'une part la force de pesanteur, et d'autre part leur poids apparent qui résulte de l'effet de la poussée d'Archimède exercée sur elles de la part du fluide environnant :

$$\text{force de traînée } \mathbf{T}_v = \text{poids apparent } \mathbf{P}_a$$

Explicitons ces grandeurs :

- Le poids apparent  $\mathbf{P}_a$  est la différence entre le poids de la particule et la poussée d'Archimède :

$$\mathbf{P}_a = \frac{4}{3} \pi \left( \frac{D}{2} \right)^3 (\rho_s - \rho) \mathbf{g}$$

où  $\rho_s$  est la masse volumique de la particule.

- La traînée  $\mathbf{T}_v$  est la force due à la contrainte visqueuse sur la surface de la particule en mouvement dans le fluide. On peut évaluer sa valeur en supposant que la particule descend verticalement, suivant un axe  $Ox$  orienté vers le bas, avec une vitesse  $\mathbf{u}$ . Compte tenu de l'incompressibilité du fluide, cette force est :

$$\mathbf{T}_v = \iint_{\Sigma} \mu \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial x} \cdot \mathbf{n} d\Sigma \approx \mu \frac{\mathbf{u}}{D} D^2 = \mu D \mathbf{u}$$

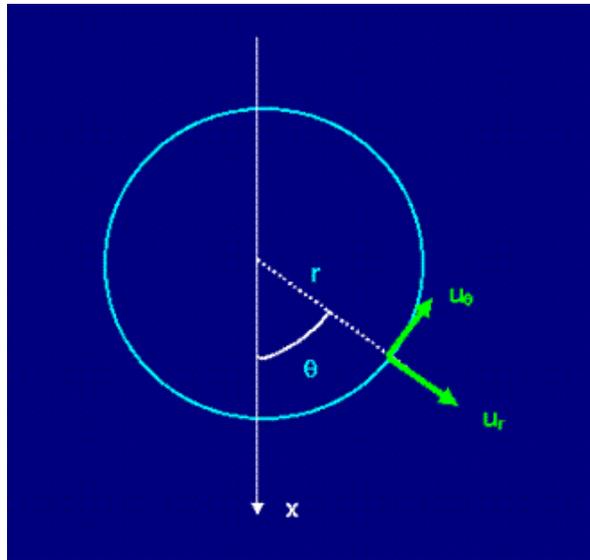
où  $\Sigma$  est la surface de la particule (supposée sphérique),  $\mathbf{n}$  le vecteur normal à la surface. L'égalité avec  $\mathbf{P}_a$  donne un ordre de grandeur de la vitesse de sédimentation :

$$u_{\text{LIM}} \approx \frac{\pi}{6} \frac{(\rho_s - \rho) g}{\mu} D^2$$

Cette expression approchée montre que la vitesse de sédimentation croît comme le carré du diamètre de la particule : les particules les plus grosses descendent donc plus vite que les plus petites.

On peut obtenir une expression rigoureuse de la vitesse de sédimentation. Pour cela on résout l'équation de Stokes (A1), compte tenu de l'équation de Laplace (A3), en coordonnées polaires puisque les particules sont supposées sphériques. Les coordonnées polaires ( $r, \theta$ ) sont repérées comme l'indique la figure ci-dessous.

Les conditions aux limites sont : vitesse du fluide nulle à l'infini :  $\mathbf{u} = 0$  pour  $r = \infty$ , et vitesse du fluide à la surface de la particule égale à  $U$  :  $\mathbf{u}(r = D/2, \theta = 0) = U$ .



Il s'ensuit que, dans le référentiel où la particule est en mouvement, nous avons comme composantes radiale et tangentielle de la vitesse, tous calculs faits (exercice !) :

$$\begin{aligned} u_r &= U \cos \theta \left( \frac{3D}{4r} - \frac{D^3}{16r^3} \right) \\ u_\theta &= U \sin \theta \left( \frac{3D}{8r} + \frac{D^3}{32r^3} \right) \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

auxquelles il correspond la fonction de courant  $\Psi$  (telle que  $\mathbf{u} = \mathbf{grad} \Psi$ , le fluide étant incompressible) :

$$\Psi = U \frac{D^2}{4} \sin^2 \theta \left( \frac{3D}{8r} - \frac{D^3}{32r^3} \right) \quad (\text{A5})$$

Des composantes de la vitesse, on peut ensuite déduire la traînée  $\mathbf{T}_v$ . On montre, en dynamique des fluides, qu'elle s'exprime en fonction du tenseur des contraintes  $\sigma_{ij}$  par :

$$T_i = \iint_{\Sigma} \sigma_{ij} n_j d\Sigma$$

autrement dit la traînée est la force exercée sur la surface de la particule par les contraintes du fluide ( $n_j$  sont les composantes du vecteur normal à la surface de la particule). Le tenseur des contraintes a une composante isotrope (la pression  $P$ ) et des composantes symétriques qui sont, pour un fluide newtonien :

$$\sigma_{ij} = -P \delta_{ij} + \tau_{ij}$$

avec

$$\tau_{ij} = 2\mu \varepsilon_{ij} + \zeta \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij}$$

et où  $\varepsilon_{ij}$  est le tenseur des taux de déformations en volume :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

Pour un fluide incompressible seul subsiste dans  $\tau_{ij}$  le terme en  $\mu$  (viscosité dynamique) et la traînée devient :

$$T_i = \iint_{\Sigma} \mu \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) n_j d\Sigma$$

En développant cette expression en coordonnées polaires, il vient :

$$T_r = \iint \mu \left( \frac{\partial u_r}{\partial x_j} n_j + \frac{\partial u_j}{\partial r} n_j \right) d\Sigma$$

$$T_\theta = \iint \mu \left( \frac{\partial u_\theta}{\partial x_j} n_j + \frac{1}{r} \frac{\partial u_j}{\partial \theta} n_j \right) d\Sigma$$

avec :

$$\frac{\partial u_r}{\partial x_j} n_j = \frac{\partial u_r}{\partial r} n_r + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} n_\theta$$

$$\frac{\partial u_j}{\partial r} n_j = \frac{\partial u_r}{\partial r} n_r + \frac{\partial u_\theta}{\partial r} n_\theta$$

$$\frac{\partial u_\theta}{\partial x_j} n_j = \frac{\partial u_\theta}{\partial r} n_r + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} n_\theta$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial u_j}{\partial \theta} n_j = \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} n_r + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} n_\theta$$

La traînée  $T_v$  se réduit à sa composante radiale  $T_r$  par symétrie sphérique, et l'on obtient, tous calculs faits la loi de Stokes :

$$T_v = T_r = 3\pi\mu Du \quad (A6)$$

L'égalité de (A6) avec le poids apparent  $P_a$  fournit l'expression exacte de la vitesse de sédimentation :

$$u_{LIM} = \frac{1}{18} \frac{(\rho_S - \rho)g}{\mu} D^2 \quad (A7)$$

Les définitions (25) et (26) (paramètre de mobilité  $B$  et temps de relaxation  $\tau$ ) s'obtiennent directement en résolvant l'équation du mouvement de la particule à faible nombre de Reynolds. En effet le principe fondamental de la dynamique s'écrit ici :

$$m \frac{d\mathbf{u}}{dt} = \mathbf{P}_a + \mathbf{T}_v$$

En projetant sur l'axe  $Ox$  orienté vers le bas, et en admettant que  $P_a$  est positif ( $\rho_S > \rho$ ), c'est-à-dire dirigée vers le bas et la traînée  $T_v$  dirigée dans le sens opposé, donc vers le haut, on a :

$$\rho_S \frac{4}{3} \pi \left( \frac{D}{2} \right)^3 \frac{du}{dt} = \frac{4}{3} \pi \left( \frac{D}{2} \right)^3 (\rho_S - \rho) g - 3\pi\mu Du$$

soit encore :

$$\rho_S \frac{D^2}{18\mu} \frac{dX}{dt} = -X$$

où l'on a fait le changement de variable :  $X = u - \frac{D^2}{18\mu}(\rho_S - \rho)g$

On reconnaît dans ces relations le temps de relaxation (26) et la vitesse de sédimentation (22) (avec  $C = 1$ ) :

$$\tau \frac{dX}{dt} = -X$$
$$X = u - u_{LIM}$$

Les solutions sont de la forme :

$$u - u_{LIM} = K \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

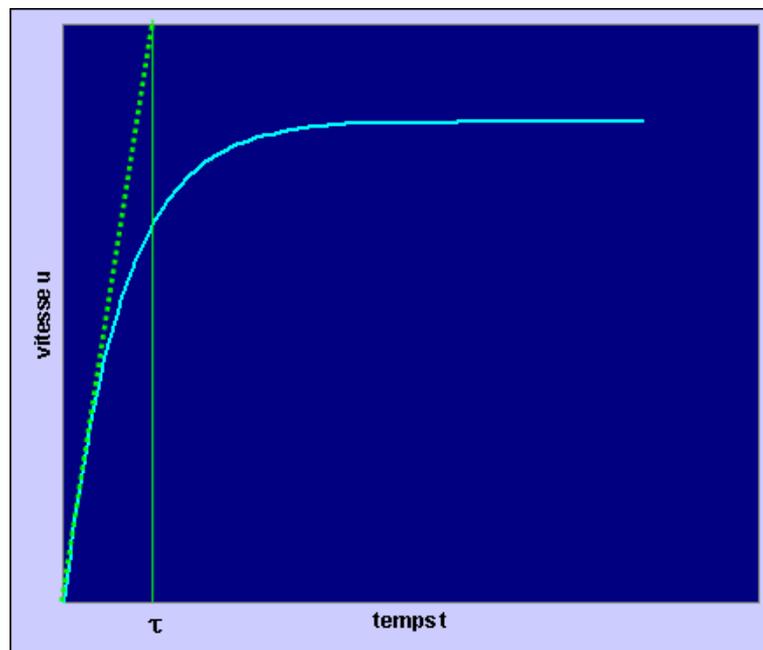
La constante d'intégration  $K$  est déterminée en posant qu'à l'instant initial  $t = 0$ , la particule est au repos, donc :

$$K = -u_{LIM}$$

Par ailleurs, on voit qu'au bout d'une durée arbitrairement grande ( $t \rightarrow \infty$ ), la particule atteint sa vitesse de sédimentation  $u = u_{LIM}$  comme il se doit. En définitive nous avons :

$$u = u_{LIM} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (A8)$$

En pratique, la vitesse de sédimentation est atteinte au bout d'une durée  $t$  qui est le temps de relaxation défini par (26) (voir figure ci-dessous).



*Loi de vitesse de chute d'une particule dans un fluide peu dense*

## Références

- [1] Robert Delmas, Gérard Mégie, Vincent-Henri Peuch : *Physique et chimie de l'atmosphère* – Belin, 2005
- [2] F. Élie : article [dissolution et solubilité](http://fred.elie.free.fr), septembre 2005, site fred.elie.free.fr
- [3] F. Élie : article [changement d'états de l'eau](http://fred.elie.free.fr), novembre 2005, site fred.elie.free.fr

- [4] F. Élie : article [liaison hydrogène et autres liaisons chimiques](#), août 2004, site fred.elie.free.fr
- [5] F. Élie : article [vidange d'un réservoir](#), février 2004, site fred.elie.free.fr
- [6] Pierre-Gilles De Gennes, Françoise Brochard-Wyart, David Quéré : *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Belin, 2002
- [7] F. Élie : article [la glace, mémoire des climats passés](#), juillet 2009, site fred.elie.free.fr
- [8] F. Élie : article [vase de Mariotte](#), février 2008, site fred.elie.free.fr
- [9] F. Élie : article [polarité de l'eau et structure quantique des molécules](#), avril 2004, site fred.elie.free.fr
- [10] Johannes Quaas : *L'effet indirect des aérosols : paramétrisation dans des modèles de grande échelle et évaluation avec des données satellitales* – Thèse de doctorat de l'École Polytechnique, 17 novembre 2003
- [11] O. Boucher, U. Lohmann : *The sulfate-CCN cloud albedo effect – a sensitivity study with two general circulation models* – Tellus, 47B, 281-300, 1995
- [12] Robert Kandel : *Le réchauffement climatique, le grand risque* – Presses Universitaires de France, coll. Que sais-je, Paris 2002