#### Annexe 1

# Description du modèle d'aérosol

# **1. REPRESENTATION DE LA DISTRIBUTION**

Pour représenter une population d'aérosols, deux grandes catégories de représentations sont classiquement utilisées. La <u>représentation modale</u> assimile les fonctions de distribution à des fonctions mathématiques (fonctions Log-normales, Gamma, etc. ...). Dans le cas présent, une représentation alternative, dite <u>sectionnelle</u>, a été adoptée. Cette méthode réalise l'approximation d'une distribution continue en taille par un nombre fini de sections (Warren, 1986). Supposant en première hypothèse la masse volumique  $\rho$  de l'aérosol constante, il est judicieux de représenter la taille de la particule par la variable x, définie comme le logarithme de sa masse. Avec q la nouvelle distribution massique continue et Q, la masse totale relative aux particules de taille inférieure à x, on écrit :

$$q(x) = \frac{dQ}{dx} = \frac{d(\rho v n(v))}{d(\log(\rho v))} = \rho \frac{d(v n(v))}{dv}$$
[1]

n(v) représente ici la densité de distribution en nombre de particules et v le volume d'une particule.

Cette définition permet de couvrir la large gamme de tailles à représenter. La concentration massique totale  $Q_l$  des particules de tailles comprises entre  $x_l$  et  $x_{l+1}$  s'écrit alors :

$$Q_l = \int_{x_l}^{x_l} q(x) dx$$
<sup>[2]</sup>

Dans le modèle sectionnel,  $q_l$  est supposé par définition constant dans l'intervalle  $x_{l-1}$  et  $x_l$ , d'où l'équation :

$$Q_{l} = q_{l}(x_{l} - x_{l+1})$$
[3]

La correspondance entre la représentation sectionnelle en masse  $(Q_l)$  et en nombre  $(N_l)$  s'exprime par la relation :

$$N_{l} = \int_{x_{l}}^{x_{l+1}} \frac{q(x)}{e^{x}} dx = Q_{l} \frac{e^{-x_{l}} - e^{-x_{l+1}}}{x_{l+1} - x_{l}}$$
[4]

Le modèle utilise actuellement 6 sections pour des diamètres de particules s'étalant selon une suite géométrique d'environ 10 nm jusqu'à 40  $\mu$ m. Les diamètres de coupure exacts sont précisés ci-dessous :



# 2. COMPOSITION DES PARTICULES

L'hypothèse de mélange interne est faite pour représenter les particules. Toutes les particules d'une même section ont à l'instant t la même composition. Dans le modèle, les particules sont constituées des espèces mentionnées dans le Tableau 1.

Désignation	Nom	Туре	
pPPM	Particules primaires anthropiques	Primaire	
pASOA	Secondaires organiques anthropiques	Secondaire	
pBSOA	Secondaires organiques biogéniques	Secondaire	
pH2SO4	Sulfates (sous toutes ses formes*)	Secondaire	
pHNO3	Nitrates (sous toutes ses formes*)	Secondaire	
pNH3	Ammonium (sous toutes ses formes*)	Primaire	
pWATER	Eau		

\* ions, molécules, précipités, etc. ..

Tableau 1 : Les espèces modèles

Les sulfates et les nitrates sont formés par oxydation du  $SO_2$  et des  $NO_x$ . Cette chimie complexe s'effectue en phase gazeuse mais aussi en phase condensée (particules ou eau nuageuse), elle sera commentée plus loin (§5.1).

Le module de particule s'insère dans un réseau complexe de modules traitant les équations de transport, de chimie et de thermodynamique. Certaines des espèces traitées peuvent se retrouver sous différentes formes et dans différents milieux (gaz, particules, eau, précipitations). C'est le cas des espèces NH<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub> et SO<sub>4</sub> (voir Tableau 2).

Nom de l'espèce	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub>
Forme particulaire	pHNO3	pH2SO4	pNH3
Forme gazeuse	HNO3	H2SO4	NH3
Forme aqueuse dans l'eau nuageuse	HNO3AQ	H2SO4AQ	NH3AQ
Forme déposée par dépôt sec et humide	HNO3DW	H2SO4DW	NH3DW

Tableau 2 : Tableau des espèces modèles pour NH<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub> et SO<sub>4</sub>

Dans ce modèle, les espèces primaires pPPM et pNH3 nécessitent un inventaire d'émission. L'ammonium découle de la fixation de l'ammoniaque gazeux dans les particules sous différentes formes (nitrate d'ammonium, sulfate d'ammonium, etc. ...).

Les espèces HNO3DW, H2SO4DW, NH3DW font l'objet d'un traitement numérique spécifique dans le modèle, leurs concentrations représentent le dépôt cumulé des espèces concernées.

# 3. COAGULATION

Le processus de coagulation correspond à l'agglomération des particules. Ce processus conserve la masse des particules, mais en diminue le nombre. Le taux de coagulation  $J_{i,j}$  (s<sup>-1</sup>) entre les particules de diamètres  $D_i$  et  $D_j$  s'écrit :

$$J_{ij} = K_{ij}N_iN_j$$
<sup>[5]</sup>

où  $K_{ij}$  (cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) représente le coefficient de coagulation des particules i et j, et  $N_i$  et  $N_j$  (cm<sup>-3</sup>) sont respectivement les concentrations en nombre des populations de particules i et j. Pour des particules atmosphériques, la coagulation est particulièrement efficace pour éliminer

les très petites particules (inférieures à  $0,1 \ \mu m$ ). Les particules entrent en collision par différents processus physico-chimiques liés :

- au mouvement Brownien
- à la turbulence
- aux gradients de vitesse dans l'air (en flux laminaire)
- à la sédimentation des plus grosses particules
- à la composition chimique des particules (forces de Van der Waals, forces ioniques etc. ...)

Les mouvements browniens sont prédominants dans le calcul de la coagulation pour les particules inférieures à 1  $\mu$ m. En général, les autres processus sont considérés comme négligeables. Pour les particules plus grosses, le processus de sédimentation des particules devient important surtout lorsque les particules impliquées ont des diamètres très différents. Qu'ils utilisent l'approche modale ou sectionnelle, la plupart des modèles simule correctement ce processus.

En notant  $Q_l^k$  la masse du composé k en section l, m, le nombre de section, l'équation sectionnelle de coagulation multiconstituant (Gelbard et Seinfeld, 1980) s'écrit :

$$\frac{dQ_{l}^{k}}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{l-1} \sum_{j=1}^{l-1} \left[ {}^{1a}\beta_{i,j,l}Q_{j}^{k}Q_{i} + {}^{1b}\beta_{i,j,l}Q_{i}^{k}Q_{j} \right] - \sum_{i=1}^{l-1} \left[ {}^{2a}\beta_{i,l}Q_{i}Q_{l}^{k} - {}^{2b}\beta_{i,l}Q_{l}Q_{l}^{k} \right] - \frac{1}{2} {}^{3}\beta_{l,l}Q_{l}Q_{l}^{k} - Q_{l}^{k} \sum_{i=l+1}^{m} {}^{4}\beta_{i,l}Q_{i}$$
[6]

Les coefficients sectionnels de coagulation  ${}^{1a}\beta$ ,  ${}^{1b}\beta$ ,  ${}^{2a}\beta$ ,  ${}^{2b}\beta$ ,  ${}^{3}\beta$  et  ${}^{4}\beta$ , dépendent du diamètre des particules. Ces coefficients sont directement issus du calcul des fréquences de collision des particules.

# 4. ABSORPTION OU CONDENSATION

#### 4.1 RAPPELS THEORIQUES

Les processus de fixation d'une espèce <u>sur</u> ou <u>dans</u> une particule s'écrivent tous de la même manière, qu'ils se nomment : absorption, adsorption ou condensation. Le flux d'espèce F se fixant sur une particule s'écrit :

$$F = \frac{1}{\tau} \left( G - G^{eq} \right)$$
<sup>[7]</sup>

où G représente la concentration de l'espèce en phase gazeuse,  $\tau$  un temps caractéristique dépendant des propriétés des particules et de l'espèce transférée, et  $G^{eq}$  la concentration à l'équilibre de cette même espèce. Généralement la mise à l'équilibre est relativement rapide pour des particules de taille inférieure à 1 µm, il est ainsi possible de faire l'hypothèse d'un équilibre instantané. Le temps  $\tau$  est d'autant plus grand que la surface offerte au transfert est importante. Au delà du µm, la cinétique de transfert doit être considérée.

Le problème le plus délicat réside dans le calcul de  $G^{eq}$ . Le calcul de l'équilibre nécessite de déterminer les coefficients d'activité des espèces en phase condensée. Ces coefficients sont calculables pour des mélanges d'espèces inorganiques (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>). Le code ISORROPIA (Nenes *et al.*, 1998) est utilisé. Pour les organiques secondaires (ASOA et BSOA dans le modèle), un coefficient de partition dépendant de la température est utilisé.

Pour l'eau, le calcul de ce flux est traité différemment. Alors que l'ordre de grandeur de la concentration d'eau en phase gazeuse est généralement proche de 1g/m<sup>3</sup>, elle dépasse très rarement 1 mg/m<sup>3</sup> en phase aérosol. Le flux d'eau transféré entre les deux phases peut être déterminé en différenciant l'équation ZSR (Stokes et Robinson, 1966, Zdanovskii, 1948) permettant de trouver la quantité d'eau dans les particules :

$$W = \sum_{i} \frac{C_i}{m_{i,0}}$$
<sup>[8]</sup>

où W est le contenu en eau liquide dans les aérosols,  $C_i$  la concentration de l'électrolyte i (nitrate, sulfate, ammonium, etc. ...) dans les particules et  $m_{i,0}$  la molalité de l'espèce i pure.

L'absorption d'une espèce dans une particule engendre un grossissement de celle-ci. Pour les espèces traces, ce grossissement est négligeable, pour des espèces semi-volatiles comme les organiques secondaires ou les nitrates ce grossissement reste faible. Néanmoins, pour des humidités tendant vers 100%, le grossissement des particules par fixation d'eau est important et peut multiplier la taille des particules par 10. Ces processus de forts grossissements sont difficiles à traiter par les modèles, car les équations à résoudre deviennent particulièrement raides. On se situe alors à la frontière entre le traitement des aérosols et celui des gouttelettes d'eau nuageuse.

#### 4.2 TRAITEMENT SECTIONNEL DE L'ABSORPTION

Pour une particule de masse  $m_p$  (rappelons que  $x = \log(m_p)$ ), le taux de croissance (en  $s^{-1}$ ) par absorption du constituant *k* dans cette particule s'écrit :

$$H_{ab}^{k}(x) = \frac{1}{m_{p}} \frac{dm_{p}}{dt}$$
[9]

En faisant intervenir l'indice de section, on peut écrire le taux de croissance par absorption pour une particule de la section j:

$$H_{ab}^{kj} = \frac{12\lambda c_k}{\rho_j D_j^2 \left(1 + \frac{8\lambda}{\alpha_k D_j}\right)} \left(G_k - G_{kj}^{eq}\right)$$
[10]

avec, dans le cas d'une espèce organique secondaire :

$$G_{kj}^{eq} = \frac{A_{kj}}{K_k \left(M_j\right)} \tag{11}$$

ANNEXE 1

 $\lambda$  est le libre parcours moyen, D le diamètre de la particule de section considérée et  $\rho$  sa masse volumique, c la vitesse moléculaire moyenne de l'espèce transférée,  $\alpha$  son facteur d'accommodation, G sa concentration en phase gazeuse,  $G^{eq}$  sa concentration à l'équilibre, M la concentration initiale de matière absorbante (organiques, eau, etc. ...) dans la particule et K, le coefficient de partition de l'espèce entre les deux phases. j et k représentent respectivement les indices de section et de l'espèce transférée.

Les relations précédentes s'appliquent à une particule unique. En représentation sectionnelle, on définit le taux d'absorption moyen  $\overline{H}_l^k$  de la section *l* pour l'espèce semi-volatile *k* :

$$\overline{H}_{l}^{k} = \frac{\int_{x_{l}}^{x_{l+1}} q(x) \cdot H_{ab}^{k}(x) \cdot dx}{\int_{x_{l}}^{x_{l+1}} q(x) \cdot dx}$$
[12]

Pour la section numérotée *l*, le transfert de masse dans cette section provient de deux sources différentes schématisées sur la Figure 1.



Figure 1 : Représentation schématique de l'absorption

Une partie de l'espèce semi-volatile s'absorbe dans les particules de la section l et accroît leur masse totale. De plus, les particules de la section précédente l-l vont elles aussi grossir et peuvent ainsi passer dans la section l (terme  $I_l$ ). Cependant, une partie des particules de la section l peut passer dans la section l+1, ce processus conduisant à une perte de masse (terme  $I_{l+l}$ ) dans la section l. Un raisonnement analogue peut être mené pour la désorption.

Le schéma de la Figure 1 décrit l'évolution de la masse totale des particules d'une section. On écrit la variation de concentration  $Q_l^i$  d'une espèce non volatile *i* dans la section *l*:

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial Q_l^i}{\partial t} \end{bmatrix}_{\forall i \in \mathbb{P}} = \sum_{k \in \mathbb{S}} \left( \overline{I}_l^{ik} - \overline{I}_{l+1}^{ik} \right)$$

$$\Pi : ensemble \ des \ espèces \ non \ volatile$$
[13]

 $\Sigma$ : ensemble des espèces semi-volatiles

Pour une espèce semi-volatile *n*, on écrit :

$$\left[\frac{\partial Q_l^n}{\partial t}\right]_{\forall n \in \Sigma} = \overline{H}_l^n Q_l + \sum_{k \in \Sigma} \left(\overline{I}_l^{nk} - \overline{I}_{l+1}^{nk}\right)$$
<sup>[14]</sup>

Pour le processus d'absorption, le terme  $I_{l+1}^{ik}$  traduit la contribution de l'espèce condensable k à l'évolution (intersectionnelle) du constituant *i* d'une classe à l'autre, selon le schéma de la Figure 1, soit respectivement :

- absorption :

$$I_{l+1}^{ik} = \frac{\overline{H}_{l}^{k} Q_{l}^{i}}{1 - e^{-(x_{l+2} - x_{l})/2}}$$
[15]

- désorption :

$$I_{l}^{ik} = \frac{\overline{H}_{l}^{k} Q_{l}^{i}}{1 - e^{(x_{l+1} - x_{l-1})/2}}$$
[16]

# 5. NUCLEATION - RAPPEL DU PROCESSUS

La nucléation d'espèces condensables est un phénomène mis en évidence dans de nombreuses situations. Kavouras *et al.* (1998) ont observé une grande quantité de petites particules au dessus de certaines forêts d'eucalyptus au Portugal. Ce même phénomène, clairement mis en évidence pour des forêt boréales en Finlande par Mäkelä *et al.* (1997), est attribué à la nucléation d'espèces secondaires d'origine biotique. Cependant, la modélisation de la formation de ces particules ultrafines (1-10 nm) n'est pas développée.

Seule, la nucléation de l'acide sulfurique est à ce jour correctement développée. D'après Kerminen et Wexler, (1994), ce processus requiert des conditions humides et froides, combinées à des concentrations d'acide sulfurique élevées. Une fois l'acide sulfurique formé, les molécules peuvent s'absorber sur les particules, ou bien former de petites particules par nucléation (voisines de 1 nm).

Les processus de nucléation et d'absorption d'acide sulfurique dans les particules sont en compétition. Généralement, en milieu très pollué, la quantité de matière en suspension est suffisante pour favoriser l'absorption de  $H_2SO_4$  dans les particules. Le processus de nucléation interviendra très ponctuellement dans la journée et sera à l'origine d'une forte augmentation du nombre de particules.

Dans le modèle, la paramétrisation de Kulmala *et al.* (1998) est utilisée. Elle permet de traiter la nucléation binaire du mélange H2SO4/H2O à partir du jeu d'équation suivant :

$$X_{al} = 1,2233 - \frac{0,0154RA}{RA + RH} + 0,00102\ln(N_{av}) - 0,0415\ln(N_{wv}) + 0,0016T$$
[17]

Où  $X_{al}$  est la fraction molaire de H2SO4 dans le cluster nucléé, *RH*, l'humidité relative, *RA*, l'acidité relative, *T*, la température (K),  $N_{av}$  et  $N_{wv}$ , respectivement les concentrations de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O en molécule/cm<sup>-3</sup>.

$$N_{ac} = \exp(-14,5125 + 0,1335T - 10,5462RH + 1958,4RH/T)$$
[18]

$$N_{sulf} = \ln(N_{av}/N_{ac})$$
<sup>[19]</sup>

$$\delta = 1 + \frac{T - 273,15}{273,15}$$
[20]

$$\Gamma = 25,1289N_{sulf} - 4890,8N_{sulf} / T - 1743,3 / T - 2,2479 \delta N_{sulf}$$

$$+ 7643,4X_{al} / T - 1,9712X_{al} \delta / RH$$
[21]

$$J = \exp(\Gamma)$$
 [22]

Le terme *J* déterminé par l'équation [22] représente le taux de particules nucléées ( $\# \text{ cm}^{-3}$ ). Cette quantité permet de calculer le flux massique d'acide sulfurique particulaire formé par nucléation :

$$\frac{dQ_1^{sulfate}}{dt} = \frac{X_{al}}{X_{al} + (1 - X_{al}) \cdot 18/98} \frac{\pi}{6} \Phi^3 \rho$$
[23]

 $\rho$  représente la masse volumique de la particule nucléée (1,5 g/cm<sup>3</sup>) et  $\Phi$  est un diamètre typique des particules nucléées (voisin de 2 nm).

#### 5.1 CHIMIE HETEROGENE

#### 5.1.1 Chimie du soufre

A l'origine, seule l'oxydation de  $SO_2$  en phase gazeuse était présente dans le code chimique CHIMERE. Le jeu de réactions en phase gazeuse est le suivant :

$$SO_2 + OH \rightarrow H_2SO_4$$
  
$$SO_2 + CH_3O_2 \rightarrow H_2SO_4 + HCHO$$

La chimie en phase aqueuse est primordiale, notamment pour simuler des périodes non estivales. Les réactions qui ont été ajoutées sont les suivantes :

$$SO_{3}^{2-} + O_{3}^{aq} \rightarrow H_{2}SO_{4}^{aq}$$

$$HSO_{3}^{-} + O_{3}^{aq} \rightarrow H_{2}SO_{4}^{aq}$$

$$SO_{2}^{aq} + H_{2}O_{2}^{aq} \rightarrow H_{2}SO_{4}^{aq}$$

Ces réactions ont lieu en phase aqueuse. Le dioxyde de soufre émis se dissout en partie dans les gouttelettes d'eau liquide. Une partie se dissocie en  $SO_3^{2^-}$  et  $HSO_3^-$ . Ces espèces réagissent avec l'ozone dissout. Le  $SO_2$  dissout réagit avec l'eau oxygénée en phase aqueuse.

Les variables intervenant dans le calcul des constantes cinétiques sont le contenu en eau liquide et la température. Le système est paramétré par le pH des gouttes d'eau et les différentes constantes des équilibres chimiques suivants :

$$SO_2^{g} / SO_2^{aq}$$
$$SO_2^{aq} / HSO_3^{-}$$
$$HSO_3^{-} / SO_3^{2-}$$

### 5.1.2 Chimie des nitrates

La formation de l'acide nitrique (phase gazeuse) existait déjà dans MELCHIOR, le schéma chimique de CHIMERE. Jacob (2000) fait un état des lieux sur la chimie hétérogène et conseille d'ajouter certaines réactions catalysées par les aérosols aqueux :

(1) 
$$N_2O_5 \rightarrow 2HNO_3$$
  
(2)  $NO_2 \rightarrow 0,5HONO + 0,5HNO_3$ 

La constante cinétique supposée du 1<sup>er</sup> ordre s'écrit pour ce type de réactions :

$$k = \sum_{l=1}^{m} \left( \frac{d_l}{2D_g} + \frac{4}{v\gamma} \right)^{-1} A_l$$
 [24]

où *d* est le diamètre de particule,  $D_g$  est le coefficient de diffusion de l'espèce, v sa vitesse moléculaire moyenne et  $\gamma$  le coefficient de capture, *l* représente le numéro de la section.

Généralement, la plus grande incertitude réside dans le coefficient  $\gamma$  qui peut varier sur plusieurs ordres de grandeurs. Pour la réaction (1) il est pris égal 10<sup>-4</sup>, pour la réaction (2) il est supposé égal à 10<sup>-1</sup> (toujours selon Jacob, 2000).

### 5.1.3 Formation des organiques secondaires

Les réactions chimiques en phase gazeuse sont relativement bien modélisées depuis une vingtaine d'année environ, le cycle de formation d'ozone étant globalement bien identifié. Concernant la formation des particules par réactions chimiques, des éléments de modélisation existent depuis la fin des années 80. Certains chercheurs (Grosjean et Seinfeld, 1989) ont calculé des rendements de formation de particules secondaires grâce à l'utilisation de chambres atmosphériques. L'oxydation de chacune des espèces susceptibles de donner des particules était étudiée séparément. Des réactions du type :

$$COV + Oxydant \xrightarrow{k}_{Y} A\acute{e}rosol$$

COV : Composé Organique Volatil

ont alors été introduites dans des modèles de chimie atmosphérique, à partir de rendements Y, et de constantes cinétiques k déterminés expérimentalement. Ces réactions ne représentent qu'un modèle simplifié des véritables processus chimiques et physico-chimiques aboutissant à la formation des particules.

Dans le modèle, la formation des secondaires organiques anthropiques (ASOA) et biogéniques (BSOA) est ainsi modélisée. Les rendements utilisés résultent d'une compilation de données issues de la littérature (Moucheron et Milford, 1996 ; Odum *et al.*, 1996 ; Odum *et al.*, 1997 ; Pankow *et al.*, 2001).

## 5.2 DEPOTS

## 5.2.1 Dépôt sec

Il regroupe l'ensemble des phénomènes aboutissant au dépôt de particules en l'absence de précipitations. De manière générale, on exprime habituellement le flux de dépôt comme étant proportionnel à la concentration Q des particules (à un niveau de référence dans l'atmosphère), par l'intermédiaire d'une vitesse de dépôt  $v_d$  et de la hauteur H de la couche:

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{v_d}{H}Q$$
[25]

L'avantage qu'il y a à introduire une vitesse de dépôt est de regrouper dans cette seule variable un ensemble de processus complexes. Généralement, le dépôt sec comporte trois étapes : transport turbulent à travers l'atmosphère vers la mince couche d'air laminaire sur la surface réceptrice ; transport Brownien à travers cette mince couche, enfin adhésion des particules à la surface. Ces trois étapes se modélisent par une résistance au transfert des particules de l'atmosphère vers la surface. Le calcul de la vitesse de dépôt  $v_d$  d'une particule s'écrit (Pandis et Seinfeld, 1998) :

$$v_{d} = \frac{1}{r_{a} + r_{b} + r_{a}r_{b}v_{s}} + v_{s}$$
[26]

 $r_a$  est la résistance aérodynamique,  $r_b$  est la résistance quasi laminaire et  $v_s$  est la vitesse de sédimentation déterminée par la loi de Stokes. Les résistances sont déterminées par des relations faisant intervenir le diamètre de la particule et des paramètres météorologiques.

## 5.2.2 Dépôt humide - gaz et particules

Le dépôt humide correspond à la captation par les hydrométéores d'espèces gazeuses et particulaires.

## 5.2.2.1 Dépôt humide des gaz

Le dépôt humide de  $HNO_3$  et  $NH_3$  a été modélisé. Le terme de dépôt n'est pas le plus adéquat, il s'agit de modéliser le transfert réversible de ces molécules entre phases gazeuse et aqueuse (précipitation et eau nuageuse ) et leur dépôt s'il y a précipitation. Le schéma Figure 2 montre ces différents processus dans une maille du domaine.



Figure 2 : Captation des gaz par l'eau liquide

- Captation par les gouttelettes d'eau nuageuse

Ce processus est réversible, il revient à calculer les constantes cinétiques  $k^+$  et  $k^-$  de l'équilibre thermodynamique pour un gaz *A* entre les phases gazeuse et aqueuse :

$$egin{array}{ccc} A^g & & \stackrel{k^+}{\longrightarrow} & A^{aq} \ A^g & \xleftarrow{k^-} & A^{aq} \end{array}$$

La constante  $k^+$  est calculée par l'équation :

$$k^{+} = \frac{6 \cdot w_l \rho_a}{\rho_e D} \left( \frac{D}{2D_g} + \frac{4}{v\alpha} \right)^{-1}$$
<sup>[27]</sup>

où  $w_l$  est le contenu en eau liquide (kg d'eau/kg d'air),  $\rho_a$  la masse volumique de l'air (kg/m<sup>3</sup>),  $\rho_e$  la masse volumique de l'eau, D le diamètre moyen des gouttelettes d'eau nuageuse (pris à 10<sup>-5</sup> m ici), v la vitesse moyenne moléculaire du gaz,  $D_g$  sa diffusion moléculaire, et  $\alpha$  son facteur d'accommodation sur les gouttelettes (proche de 0,1).

La constante  $k^{-}$  s'écrit :

$$k^{-} = \frac{6 \cdot 10^2}{RHT} \left( \frac{D}{2D_g} + \frac{4}{v\alpha} \right)^{-1}$$
[28]

avec *H*, la constante de Henry (M atm<sup>-1</sup> dépend de la température), *T*, la température (K) et *R* la constante des gaz parfaits (R=8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>).

#### - Captation par les gouttes de précipitation

Ce processus est supposé irréversible dans le modèle, on écrit  $\Lambda$  (h<sup>-1</sup>) le coefficient de lessivage par les pluies comme suit :

$$\Lambda = \frac{6 \cdot 10^{-3} \, p D_g}{U_r D^2} \left( 2 + 0.6 R e^{1/2} S c^{1/3} \right)$$
<sup>[29]</sup>

où *p* est le taux de précipitation (mm/h),  $D_g$  le coefficient de diffusion moléculaire (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>),  $U_t$  la vitesse des gouttes de pluie (prise à 10 m s<sup>-1</sup>) et *D* leur diamètre moyen (2 mm ici), *Re* et *Sc* sont respectivement les nombres de Reynolds et Schmidt des gouttes.

#### 5.2.2.2 Dépôt humide des particules

C'est le processus naturel par lequel des particules sont éliminées de l'atmosphère par les hydrométéores (nuages, pluie, neige). Deux types de processus sont envisagés :

- La captation par les précipitations

Son formalisme s'apparente à celui du processus de coagulation. Les particules d'aérosol sont incorporées dans les gouttes d'eau lors de leur chute. On en déduit le flux massique de dépôt (Tsyro, 2002):

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{ap}{U_t} E(d)Q$$
[30]

où *p* est le taux de précipitation (g cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>), *a* un coefficient empirique, E(d) un coefficient d'efficacité de collision entre les particules de diamètre *d* et les gouttes de précipitations de vitesse  $U_t$ , *Q* est la masse de particules. Ce processus est supposé irréversible.

#### - La captation par l'eau nuageuse

Ce processus correspond à une captation d'eau spontanée dans un nuage (à sursaturation) par les particules et aboutit à la formation de nouvelles gouttelettes d'eau nuageuse. L'activation des particules dépend de leur composition, les constituants hydrophiles facilitant ce processus. Le flux massique de dépôt s'écrit (Tsyro, 2002 ; Guelle *et al.*, 1998) :

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{\varepsilon P_r}{w_t H} Q$$
<sup>[31]</sup>

avec  $\varepsilon$  un facteur d'efficacité de captation (pris à 0,7 ici),  $P_r$  le taux de précipitation apparaissant dans la grille (g cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>),  $w_l$  le contenu en eau liquide (g cm<sup>-3</sup>), H la hauteur de la maille (cm).