



## Mécanismes

Les conditions variables de pression et de température à la surface de la terre font coexister l'eau sous les trois formes: gazeuse, liquide, et solide. Des réactions en phase aqueuse vont pouvoir donc intervenir dans les différentes formes que peut prendre l'eau liquide dans l'atmosphère, et en particulier dans la phase nuageuse. Les réactions chimiques dans l'atmosphère dépendront donc de la température à la fois pour leur cinétique propre, et pour la quantité d'eau disponible dans l'atmosphère sous forme nuageuse ou autre.

### Loi de Henry

L'équilibre d'une espèce A entre sa phase gazeuse et sa phase liquide est donné par la loi de Henry, avec:  $[A(l)] = H_A p_A$

où  $p_A$  est la pression partielle de A dans la phase gazeuse (atm) et  $[A(l)]$  est la concentration de A dans la phase liquide (mol l<sup>-1</sup> ou M). La constante de Henry  $H_A$  s'exprime donc mol l<sup>-1</sup>atm<sup>-1</sup> ou M atm<sup>-1</sup>. On voit que plus les gaz sont solubles, plus la constante de Henry est forte. Cette loi n'est vérifiée que pour les solutions diluées, ce qui est compatible avec les concentrations généralement observées dans l'eau nuageuse. Les valeurs de la constante de Henry intrinsèque, par opposition à la constante effective, ne rendent compte que de la solubilité physique d'un gaz, et ne tient pas compte, entre autre, du devenir du gaz dans la solution.

La constante de Henry dépend de la température en fonction de l'équation de Van't Hoff. Si on considère, sur un petit intervalle de température T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>, que la variation d'enthalpie  $\Delta H_A$  de la réaction ne varie pas, alors l'équation de Van't Hoff est donnée par:

$$H_A(T_2) = H_A(T_1) \exp\left(\frac{\Delta H_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right)$$

Comme on peut le constater à partir de l'équation, la constante de Henry augmente lorsque T diminue, reflétant ainsi une plus grande solubilité des gaz aux basses températures.

### Fraction dissoute

Pour comparer la solubilité des gaz, on s'intéresse à la fraction de chacun d'entre eux qui est sous forme gazeuse ou liquide dans l'environnement caractéristique d'un nuage moyen, et pour cela, on définit pour cela un facteur de distribution f. Ce facteur, sans dimension, varie de 0 pour des composés non solubles, à l'infini pour des composés très solubles. Les espèces ayant des constantes de Henry inférieures à 400 M atm<sup>-1</sup> ont moins de 1% de leur masse dissoute dans l'eau nuageuse. C'est le cas de l'ozone, du NO, du NO<sub>2</sub> et des hydrocarbures. A l'opposé, une fraction significative (plus de 10%) se trouve en phase liquide si la constante de Henry est supérieure à 5000 M atm<sup>-1</sup> (pour un contenu en eau du nuage > 1g m<sup>-3</sup>).

On classe généralement les espèces en trois catégories:

- |   |                             |
|---|-----------------------------|
| $-H_A < 1000 \text{ Matm}^{-1}$         | espèces peu solubles        |
| $-1000 < H_A < 10000 \text{ Matm}^{-1}$ | espèces modérément solubles |
| $-H_A > 10000 \text{ Matm}^{-1}$        | espèces très solubles       |