



THESE

présentée à
L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG
Discipline : Chimie-Physique

présentée par
Mélanie PETITJEAN

***INTERACTIONS DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS AVEC DES
SURFACES DE GLACE PURE OU DOPEE, REPRESENTATIVES DES
CONDITIONS ATMOSPHERIQUES RENCONTREES DANS LA MOYENNE
ET LA HAUTE TROPOSPHERE.
APPLICATION A LA CHIMIE DES NUAGES MIXTES ET DES CIRRUS.***

*Soutenue publiquement le 20 septembre 2010 devant la commission d'examen
présidée par M. Burgard, professeur de l'Université de Strasbourg :*

Rossi M. J.	<i>Docteur à l'Institut Paul Scherrer, Villigen</i>	<i>Rapporteur externe</i>
George C.	<i>Directeur de recherche au CNRS à Lyon 1</i>	<i>Rapporteur externe</i>
Burgard M.	<i>Professeur de l'Université de Strasbourg</i>	<i>Examineur de l'UDS</i>
Mirabel P.	<i>Professeur de l'Université de Strasbourg</i>	<i>Examineur</i>
Picaud S.	<i>Chargé de recherche au CNRS à Besançon</i>	<i>Examineur</i>
Le Calvé S.	<i>Chargé de recherche au CNRS à Strasbourg</i>	<i>Directeur de thèse</i>

REMERCIEMENTS

Avant de rentrer dans le vif du sujet, il m'est indispensable de remercier l'ensemble des personnes que j'ai pu côtoyer au cours de ces trois années de thèse et qui ont, de près ou de loin, contribué à l'aboutissement de ce projet.

Je remercie tout d'abord les membres du jury : Monsieur Michel Rossi et Monsieur Christian Georges d'avoir accepté de juger ce travail en qualité de rapporteurs. Monsieur Michel Burgard, Monsieur Philippe Mirabel et Monsieur Sylvain Picaud d'avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse. J'adresse de très sincères remerciements à Sylvain Picaud pour la collaboration fructueuse qu'il a été possible d'établir entre Besançon et Strasbourg. Je remercie aussi tout particulièrement Monsieur Philippe Mirabel pour ses conseils, son soutien et sa grande expérience dans le domaine de la chimie atmosphérique.

Cette thèse a été réalisée au sein du LPCA (Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère) sous la direction de Monsieur Stéphane Le Calvé. Je tiens à lui témoigner ma plus profonde reconnaissance pour son soutien, sa disponibilité et ses connaissances qu'il est toujours prêt à partager. De plus, je tiens vivement à le remercier pour l'autonomie qu'il m'a laissée et la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ces trois années de thèse. Il est extrêmement difficile d'exprimer en quelques lignes toute ma reconnaissance, pour ses compétences scientifiques, mais aussi ses incontestables qualités humaines qui me furent agréables de partager, dans les bons moments comme dans ceux difficiles. Les bons moments passés en congrès sont en particulier de très bons souvenirs. Plus généralement, je tiens à remercier toute l'équipe du LPCA, les permanents, Monsieur Maurice Millet et Monsieur Jean-Luc Ponche, ainsi que ceux qui n'ont fait que passer, rythmant ainsi la vie du laboratoire. Je pense tout d'abord à Wuyin, pour tous les moments associés à nos thèses. C'était un plaisir de partager ces trois années dans la même équipe et d'assister à tous ces risques pris pour aller prélever des échantillons à proximité de l'autoroute ou au bord d'une fenêtre du 3^{ième} étage ! A Estelle, pour le sport, les pique-niques et les discussions qui m'ont rendu la vie agréable au CGS. Merci à Caroline, Coline, Florence et Claude pour leur bonne humeur, les after-work et leur envie de toujours partager une bière ! J'ai une énorme pensée pour Anne-Laure, Stéphane, Olivia, Elodie qui ont tapissé la salle de pause de montages photos et ont ainsi rempli de bonne humeur mes premiers mois au LPCA. Je tiens à remercier également Maria Elena qui est venue passer 3 mois en France et a travaillé sans relâche sur le réacteur à écoulement. Partager ces moments ensemble a été très riche tant au point de vue professionnel qu'humain. Merci également à Coline et Ludmilla qui ont participé à ce travail avec entrain. Enfin merci à tous mes collègues du CGS, à Marie-Laure et tous ceux qui soutiennent très prochainement leur thèse, à Joëlle pour sa bonne humeur

et son soutien et plus généralement à tout le personnel du CGS et du LMSPC, le personnel d'entretien et administratif.

Ensuite je voudrais remercier tous mes collègues de la faculté et en particulier Madame Clarisse Huguenard. Je lui suis extrêmement reconnaissante pour son enthousiasme, sa disponibilité et sa passion de l'enseignement très communicative. Les trois années d'enseignement à ses côtés ont été une expérience très riche et c'est avec regrets que je ne ferai pas la rentrée en septembre !

Enfin je voudrais remercier toutes les personnes extérieures qui ont su rendre ma vie de thèse très agréable et qui l'ont enjolivée à travers de nombreuses soirées, week-end et vacances. Tout d'abord ma sœur, qui est toujours présente et prête à déployer une section de recherche après 2 appels manqués ! Merci d'être là et de me faire rire. Merci également à mes parents qui ont toujours été d'un grand réconfort et sans qui je n'aurai jamais pu faire ces longues études. Merci à Emilie, Claire et Mel, pour toutes ces années passées ensemble à rigoler et à profiter de la vie. Matthieu, pour son soutien et ses précieux conseils. Emeline qui est là depuis le début. Enfin je voudrais remercier Christiane et Philippe qui se sont toujours intéressés à mon travail, merci pour votre gentillesse.

Et puis à Antoine, à qui je dédis mon travail et plus encore.

SOMMAIRE

SOMMAIRE.....	I
TABLE DES FIGURES.....	VII
TABLE DES TABLEAUX.....	XVII
INTRODUCTION GENERALE.....	1
I. LA PROBLEMATIQUE ATMOSPHERIQUE, L'ETUDE DANS SON CONTEXTE.....	5
I.1 GENERALITES ET CONTEXTE.....	5
A. <i>Les différentes couches de l'atmosphère</i>	<i>5</i>
B. <i>Cirrus et nuages mixtes.....</i>	<i>8</i>
I.2 LA GLACE	11
A. <i>Dans l'atmosphère.....</i>	<i>11</i>
i. Structure de la glace.....	11
a. Les différentes structures cristallines.....	11
b. Structure de la glace hexagonale <i>I_h</i>	12
ii. La surface de la glace	14
a. Surface spécifique de la glace.....	14
b. Hétérogénéité de la surface de la glace	15
c. Groupements hydroxyles non compensés.....	16
d. Désordre à la surface de la glace.....	17
iii. Les cristaux de glace dans les nuages.....	19
a. Formation de la glace dans les nuages.....	19
b. Différentes formes de cristaux.....	21
B. <i>Dans la cryosphère.....</i>	<i>23</i>
I.3 LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS DANS L'ATMOSPHERE	25
A. <i>Définition.....</i>	<i>25</i>
B. <i>Devenir atmosphérique des COVs étudiés.....</i>	<i>27</i>
i. Durée de vie des COVs étudiés.....	30
ii. COVs aromatiques (non oxygénés).....	33
a. Toluène	33
b. Naphtalène	36
iii. COVs carbonylés	41
a. Formaldéhyde.....	41
b. Acétaldéhyde.....	45
c. Acroléine	51
d. Benzaldéhyde.....	55
e. Hydroxyacétone.....	57
f. Glycolaldéhyde	59
g. Acétate de méthyle	62
I.4 ENJEUX DE L'ETUDE	65
A. <i>Le cycle de l'ozone.....</i>	<i>65</i>
i. Dans la stratosphère	65

ii. Dans la troposphère	66
B. <i>Interaction des espèces gazeuses avec la glace</i>	69
C. <i>La présence d'acide nitrique dans l'atmosphère</i>	70
D. <i>Objectifs de la thèse</i>	72
I.5 BIBLIOGRAPHIE	73
II. THEORIE DE L'ADSORPTION D'UN GAZ SUR UNE SURFACE	85
II.1 DEFINITION DU PHENOMENE D'ADSORPTION	86
A. <i>Physisorption</i>	86
B. <i>Chimisorption</i>	88
C. <i>Surface spécifique</i>	89
II.2 CARACTERISTIQUES THERMODYNAMIQUES DES QUANTITES ADSORBEES	91
A. <i>Introduction</i>	91
B. <i>Energies mises en jeu</i>	91
i. Chaleur isostérique et différentielle.....	91
ii. Entropie.....	94
iii. Désorption.....	95
II.3 ISOTHERMES D'ADSORPTION	97
A. <i>Généralités</i>	97
B. <i>Isothermes de type I : Théorie de Langmuir</i>	99
i. Définition.....	99
ii. Expression de l'isotherme de Langmuir	99
iii. Aspects thermodynamiques de l'isotherme de Langmuir	101
a. Coefficient sans partition K	101
b. Règle de Trouton	103
C. <i>Isothermes de type II, III, IV : Théorie de B.E.T.</i>	104
i. Définition.....	104
ii. Expression de l'isotherme de B.E.T.....	104
iii. Aspects thermodynamiques de l'isotherme de B.E.T.	105
II.4 PARTICULARITES DE L'INTERACTION GAZ / LIQUIDE	107
A. <i>Introduction</i>	107
B. <i>Cas d'une surface solide / liquide</i>	107
II.5 BIBLIOGRAPHIE	109
III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	111
III.1 DISPOSITIF DE MESURE DE PRESSIONS DE VAPEUR	112
A. <i>Principe des mesures de pression de vapeur</i>	112
i. Description du dispositif expérimental	112
ii. Procédure expérimentale	114
a. Pompage préalable du système et purification des échantillons.....	114
b. Acquisition des données.....	114
B. <i>Principe des mesures de pression de vapeur</i>	115
i. Détermination du taux de fuite.....	115
ii. Détermination des pressions de vapeur saturante	117
iii. Exploitation des résultats	117
C. <i>Validation de la méthode</i>	118

III.2	LE REACTEUR A ECOULEMENT	121
A.	<i>Description du dispositif expérimental</i>	123
i.	Le réacteur	123
ii.	Propriétés de l'écoulement gazeux	123
iii.	Analyse en phase gazeuse	124
B.	<i>Le film de glace</i>	126
i.	Génération	126
ii.	Influence de l'état de surface	127
iii.	Glace dopée	130
a.	Détermination de la composition de la glace	130
b.	Vérification du diagramme de phase	131
c.	Règle des moments	135
C.	<i>Procédure expérimentale</i>	137
i.	Préparation des mélanges gazeux	137
ii.	Déroulement d'une expérience	138
D.	<i>Exploitation des résultats</i>	139
i.	Concentration du COV dans le réacteur	139
ii.	Nombre de molécules adsorbées sur la surface de glace exposée	140
III.3	REACTEUR	141
A.	<i>Description du dispositif</i>	141
i.	Le réacteur	141
ii.	Le robot	143
B.	<i>Génération du formaldéhyde gazeux</i>	144
C.	<i>Procédure expérimentale</i>	146
i.	Fabrication des échantillons de glace	146
ii.	Exposition au formaldéhyde	146
D.	<i>Analyse du formaldéhyde</i>	147
i.	Analyse de HCHO en phase gazeuse	147
a.	Généralités	147
b.	Prélèvement	148
c.	Extraction et analyse	148
d.	Quantification	149
ii.	Analyse de HCHO en phase condensée	150
a.	Généralités	150
b.	Analyse	151
c.	Quantification	153
III.4	BIBLIOGRAPHIE	155
IV.	RESULTATS EXPERIMENTAUX DES PRESSIONS DE VAPEUR ET DU REACTEUR A ECOULEMENT	159
IV.1	PRESSIONS DE VAPEUR SATURANTE	160
A.	<i>Mesures des pressions de vapeur de l'hydroxyacétone et l'hydroxyacétaldéhyde</i>	<i>160</i>
i.	Choix des composés	160
ii.	Résultats expérimentaux	161
iii.	Comparaison avec la littérature	164
B.	<i>Pressions de vapeur saturante des autres composés étudiés</i>	<i>165</i>
i.	Contexte	165
ii.	Résultat et discussion	165

C. Conclusions.....	167
---------------------	-----

IV.2 ETUDE DE L'INTERACTION DES COVs AVEC DES SURFACES DE GLACE PURE ET DOPEE VIA LA TECHNIQUE DU REACTEUR A ECOULEMENT.168

A. Adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace.....	169
i. Caractéristiques.....	169
a. Influence de la température et du dopage.....	169
b. Réversibilité de l'adsorption sur une surface de glace pure et dopée.....	171
ii. Adsorption sur la glace pure.....	174
a. Quantités adsorbées.....	174
b. Modèle de Langmuir.....	175
c. Modèle de Langmuir linéaire.....	179
d. Modèle de B.E.T.....	182
e. Récapitulatif des résultats.....	185
iii. Piégeage sur des surfaces de glace dopée avec de l'acide nitrique.....	187
a. Adsorption sur une surface solide.....	187
b. Adsorption sur une surface solide et liquide.....	191
1. Quantités adsorbées.....	191
2. Constantes de Henry.....	194
B. Adsorption de l'acroléine sur des surfaces de glace pure.....	196
i. Isothermes d'adsorption.....	196
a. Modèle de Langmuir.....	196
b. Modèle de Langmuir linéaire.....	199
C. Adsorption du benzaldéhyde sur des surfaces de glace pure.....	201
i. Partie expérimentale.....	202
a. Généralités.....	202
b. Isothermes d'adsorption.....	202
ii. Partie théorique.....	204
a. Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique : quelques détails techniques.....	205
b. Résultats des simulations.....	207
1. Isothermes.....	207
2. Caractérisation des systèmes et orientation des molécules adsorbées.....	209
3. Energies d'adsorption.....	212
D. Adsorption de l'hydroxyacétone sur des surfaces de glace.....	215
i. Partie expérimentale.....	216
a. Généralités.....	216
b. Isothermes d'adsorption.....	218
1. Adsorption sur la glace pure.....	218
2. Piégeage sur la glace dopée avec de l'acide nitrique.....	221
c. Constantes de Henry.....	222
ii. Partie théorique.....	223
a. Présentation du modèle.....	223
b. Résultats de la simulation.....	224
E. Adsorption de l'acétate de méthyle sur des surfaces de glace pure.....	229
i. Généralités.....	229
ii. Isothermes.....	229
F. Adsorption du toluène sur des surfaces de glace pure.....	232
i. Généralités.....	232
ii. Isothermes.....	233
G. Adsorption du naphtalène sur des surfaces de glace pure.....	235
i. Mise en place et calibration de la source de naphtalène.....	235
ii. Adsorption du naphtalène sur des surfaces de glace pure.....	240
a. Généralités.....	240

b. Isothermes.....	241
IV.3 BIBLIOGRAPHIE.....	244
V. LE FORMALDEHYDE.....	247
V.1 MESURE DU FORMALDEHYDE DANS DES ECHANTILLONS DE NEIGE ET DE PLUIE	248
A. Partie expérimentale	248
i. Optimisation de la méthode d'analyse <i>via</i> une dérivation avec la 2,4-DNPH.....	248
a. Optimisation de l'agent de dérivation.....	248
b. Préparation des échantillons dérivés.....	249
1. Quantité de l'agent de dérivation	249
2. Chauffage.....	250
3. Autres paramètres.....	250
4. Extraction sur phase solide.....	251
ii. Validation du protocole pour la technique d'analyse <i>via</i> la 2,4-DNPH.....	251
iii. Inter-comparaison des deux méthodes d'analyse.....	253
B. Collecte des échantillons de neige et de pluie.....	255
i. Site de prélèvement.....	255
ii. Mode de prélèvement.....	255
C. Résultats et discussion.....	256
i. Echantillons de pluie.....	256
ii. Echantillons de neige.....	258
iii. Conclusions de l'étude	260
V.2 ETUDE PRELIMINAIRE DE L'INTERACTION DU FORMALDEHYDE AVEC DES SURFACES DE GLACE PURE ET DOPEE VIA LE REACTEUR	261
A. Tests préliminaires	261
i. Congélation d'eau ultra pure Milli-Q sous flux d'air comprimé.....	261
ii. Congélation d'une solution de formaldéhyde.....	262
B. Exposition de surfaces de glace pure et dopée au formaldéhyde gazeux.....	264
i. Partie expérimentale.....	264
ii. Discussion	266
a. Diffusion en phase gazeuse	266
b. Quantités maximales de HCHO piégées à la surface de la glace solide	267
c. Valeurs limites inférieures des pseudo-constantes de Henry à 253 K.....	268
d. Détermination des temps caractéristiques de diffusion dans les différentes phases.....	269
1. En phase liquide (eau).....	269
2. En phase solide (glace).....	270
iii. Conclusion	270
V.3 BIBLIOGRAPHIE.....	272
VI. RECAPITULATIF DES RESULTATS ET DISCUSSIONS	275
VI.1 ADSORPTION DU BENZALDEHYDE : COMPARAISON DES APPROCHES EXPERIMENTALE ET THEORIQUE	276
A. Isothermes.....	276
B. Discussion	278
VI.2 L'INTERACTION DES COVs AVEC DES SURFACES DE GLACE PURE	281
A. Généralités.....	281
B. Résultats et discussions.....	284
i. COVs carbonylés.....	285
a. Les aldéhydes.....	285

1.	Acétaldéhyde.....	285
2.	Acroléine	286
b.	Cétones et esters.....	288
1.	Hydroxyacétone.....	288
2.	Acétate de méthyle	290
c.	Récapitulatif et conclusions	291
ii.	COVs aromatiques non oxygénés.....	294
a.	Toluène	295
b.	Naphtalène	297
VI.3	INTERACTION DES COVs : INFLUENCE DE L'ETAT DE SURFACE	300
A.	<i>Surfaces de glace dopées avec des solutions d'acide nitrique</i>	<i>300</i>
i.	Surface solide.....	300
ii.	Surface solide / liquide	301
a.	Acétaldéhyde.....	302
b.	Hydroxyacétone.....	305
B.	<i>Etat de surface : la couche quasi-liquide.....</i>	<i>307</i>
i.	Acétaldéhyde	308
ii.	Toluène	309
iii.	Naphtalène	310
iv.	Conclusion.....	310
VI.4	IMPLICATIONS ATMOSPHERIQUES.....	312
A.	<i>Les nuages de la haute atmosphère.....</i>	<i>312</i>
B.	<i>Les nuages convectifs.....</i>	<i>314</i>
i.	Répartition des polluants entre les phases gazeuse et liquide.....	314
ii.	Le devenir atmosphérique d'un polluant piégé dans une gouttelette d'eau surfondue.....	315
VI.5	BIBLIOGRAPHIE.....	319
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	323
	ANNEXES	327

TABLE DES FIGURES

CHAPITRE I

<i>figure I. 1 Evolution de la température dans l'atmosphère en fonction de l'altitude. Les changements de gradient de température marquent les frontières entre les différentes régions de l'atmosphère. Le logarithme de la pression en mbar ainsi que le libre parcours moyen d'une particule y sont également précisés. Cette version de la figure date de 2009 (Dr P. Biggs) et est issue du livre Atmospheric Chemistry de Holloway et Wayne paru en 2010 [Holloway et Wayne, 2010].</i>	6
<i>figure I. 2 Les différents types de nuage rencontrés dans la troposphère et d'intérêts particuliers pour notre étude.</i>	9
<i>figure I. 3 Photographie de cirrus.</i>	9
<i>figure I. 4 Photographie de cirrocumulus.</i>	9
<i>figure I. 5 Géométrie d'une molécule d'eau dans la phase gazeuse.</i>	11
<i>figure I. 6 Représentation schématique de la structure cristallographique de la glace. Seuls les atomes d'oxygène sont représentés, la couleur de chaque atome correspond au plan de l'empilement auquel il appartient (A=rouge, B=rose). Un hexagone (trait pointillé) est tracé pour aider à la visualisation de la structure mais est sans rapport avec les liaisons hydrogènes qui sont matérialisées par des lignes. Un tétraèdre dans lequel s'inscrit un atome d'oxygène est également représenté [Chevy, 2009].</i>	12
<i>figure I. 7 Géométrie de deux molécules d'eau dans la glace Ih. La liaison hydrogène est représentée en pointillé et les liaisons covalentes en traits pleins. L'atome oxygène est représenté en rouge et les atomes d'hydrogène en blanc.</i>	13
<i>figure I. 8 Les six arrangements possibles des atomes d'hydrogène sur les quatre liaisons autour de chaque oxygène de la glace Ih. L'atome oxygène est représenté en rouge et les atomes d'hydrogène en blanc. La liaison covalente est représentée en bleu foncé et la liaison hydrogène en bleu clair.</i>	13
<i>figure I. 9 Représentation des hétérogénéités de surface observables sur des surfaces de glace [Peybernès, 2003].</i>	15
<i>figure I. 10 Représentation des deux types de liaisons hydrogènes non saturées [Manca et Allouche, 2001].</i>	17
<i>figure I. 11 Simulation d'un film de glace constitué de 6 bicouches déposées sur 2 bicouches de glace fixes à 190 K (a), 235 K (b) et 270 K (c) [Girardet et Toubin, 2001]</i>	18
<i>figure I. 12 Evolution du profil de température lors de la congélation d'une gouttelette d'eau pure (ligne pointillée) et d'une solution aqueuse (ligne pleine).</i>	19
<i>figure I. 13 Résultat de la collision de gouttelettes d'eau surfondues avec un cristal de glace de type plaquette (a) et plaquette avec extension en étoile (b).</i>	21
<i>figure I. 14 Illustration de l'effet Bergeron: cristal de 400 µm de diamètre entouré de gouttelettes d'eau surfondues microscopiques. Le cristal se développe par dépôt de la vapeur d'eau des gouttelettes environnant le cristal [Pruppacher et Klett, 1997].</i>	22
<i>figure I. 15 Photos de quelques cristaux de glace rencontrés dans les cirrus : (a) plaquette, (b) colonne creuse, (c) cristaux formés à partir d'une gouttelette gelée polycristalline, (d) agrégat.</i>	22
<i>figure I. 16 Mécanismes de formation du formaldéhyde dans le manteau neigeux [Sumner et Shepson, 1999].</i>	24
<i>figure I. 17 Schéma d'oxydation des composés organiques volatils (COVs) (notés RH) au cours de la journée par le radical OH suivie de la formation d'un radical peroxy (RO₂) après l'addition de O₂ [Holloway et Wayne, 2010].</i>	29
<i>figure I. 18 Mécanisme d'oxydation du toluène initiée par le radical OH.</i>	35

figure I. 19	Chemins réactionnels possibles menant à la formation de la 1,2- naphthoquinone et la 1,4- naphthoquinone à partir de la réaction du naphthalène avec le radical OH.	40
figure I. 20	Chemins réactionnels possibles menant à la formation de la 1,4-naphthalenedione et la 1,4- naphthoquinone à partir de la réaction du naphthalène avec l’ozone.	41
figure I. 21	Contributions relatives des COVs à la production in situ de 2,56 ppb.h ⁻¹ de formaldéhyde dans la couche limite à partir de leur oxydation par le radical OH ([OH]=1×10 ⁷ molécules.cm ⁻³) [Lee et al., 1998a].	42
figure I. 22	Contribution des COVs précurseurs à la production global d’acétaldéhyde calculée par le modèle GEOS-Chem, soit avec une faible concentration de NO _x (0,1 ppb en gris), soit une forte concentration (1 ppb en noir) [Millet et al., 2010].	45
figure I. 23	Ratios de mélange de l’acétaldéhyde simulés, dans la moyenne et basse troposphère par Millet et al., en 2010 [Millet et al., 2010].	48
figure I. 24	Inventaire des principales sources et puits de l’acétaldéhyde ainsi que leur contribution en tonnes par an [Millet et al., 2010].	51
figure I. 25	Mécanisme d’oxydation du benzaldéhyde par le radical OH et devenir atmosphérique du radical péroxyde, C ₆ H ₅ C(O)O ₂ en présence de NO _x .	56
figure I. 26	Proposition de mécanismes d’oxydation de l’acétate de méthyle par le radical hydroxyle [Andersen et al., 2009].	64
figure I. 27	Cycle de formation de l’ozone troposphérique. Les COVs sont ici notés RH.	67
figure I. 28	Concentration des NO _x en fonction de celle des COVs en ppm. Les isoplèthes des ratios de mélange COVs / NO _x =15, 8 et 4 sont représentées et délimitent les zones de forte et faible concentration en ozone.	68

CHAPITRE II

figure II. 1	Illustration de la multitude de processus d’interaction des molécules de gaz avec un cristal de glace.	85
figure II. 2	Diagramme d’énergie potentielle d’interaction de deux molécules. La courbe en vert représente la contribution des forces de répulsion, la courbe bleue celle des forces d’interaction et la courbe rouge est la résultante des deux appelée énergie potentielle de Lennard-Jones (équation II. 5)...	87
figure II. 3	(a) Représentation de la physisorption d’un gaz à la surface d’un oxyde ferroélectrique, où il diffuse jusqu’à atteindre un site vacant O et ainsi se chimisorber. (b) Diagramme d’énergie potentielle de la chimisorption schématisée en (a) [Li et al., 2008].	89
figure II. 4	Schéma représentant la surface interne et externe d’un adsorbant constitué de micropores et mésopores.	90
figure II. 5	Représentation des couples adsorbant / adsorbat avant et après l’adsorption de θ na molécules de gaz.	91
figure II. 6	Représentation simplifiée de l’évolution du recouvrement θ de la chaleur différentielle physisorption de N ₂ sur du charbon actif autour de -200 °C avant graphitisation correspondant à une surface non uniforme (trait plein) et après graphitisation correspondant à une surface uniforme (pointillés).	94
figure II. 7	Représentation des énergies mises en jeu lors des phénomènes de (a) physisorption et (b) chimisorption d’une molécule X sur son site d’adsorption * ainsi que l’énergie nécessaire à la désorption X* X + *.	95
figure II. 8	Les cinq types d’isothermes d’adsorption de la classification B.D.D.T. et l’isotherme en escalier de type VI [Brunauer et al., 1940].	97

figure II. 9 Isothermes de Langmuir (équation II. 23) obtenues pour des valeurs de coefficients de partage (0,1, 1 et 10) dans le cas d'une adsorption associative (graphique de gauche) et dissociative (graphique de droite).	100
figure II. 10 Isothermes de B.E.T. (équation II. 35) obtenues pour des valeurs de la constante B.E.T.comprises entre 1 et 1000.	105

CHAPITRE III

figure III. 1 Dispositif expérimental statique utilisé pour la mesure des pressions de vapeur saturante. ____	113
figure III. 2 Évolution de la pression de vapeur au dessus de l'éthylène glycol à 326,1 K, en fonction du temps de l'expérience. Le tracé en ligne épaisse correspond aux valeurs expérimentales non corrigées collectées par l'ordinateur alors que le tracé en ligne fine correspond aux valeurs corrigées par le taux de fuite. Le taux de fuite est déterminé à partir de la pente de l'asymptote linéaire représentée en pointillés. La pression de vapeur saturante à 326,1 K est égale aux pressions corrigées obtenues en fin d'expérience (voir tracé - - - - -) et est aussi directement égale à l'ordonnée à l'origine de la droite asymptotique des points non corrigés utilisée pour la détermination du taux de fuite. _____	116
figure III. 3 Comparaison des pressions de vapeur saturante de l'éthylène glycol déterminées expérimentalement par cette étude (croix) et celles issues de la littérature (cercles) [Stull, 1947a] Les équations d'Antoine résultantes sont représentées en trait plein pour cette étude et en pointillés pour celle issue de la littérature. Les erreurs correspondent à $2\sigma + 5\%$ (voir texte). _____	120
figure III. 4 Schéma général du dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'interaction de gaz avec des surfaces de glace. _____	122
figure III. 5 Exemple d'étalonnages de l'acétaldéhyde réalisés le même jour à deux températures différentes : 203 et 213K. Les courbes d'étalonnage représentent l'intensité de l'ion CH_3CO^+ observée en spectrométrie de masse en fonction de la concentration en acétaldéhyde en phase gazeuse. _	126
figure III. 6 Différents clichés de glace pure d'épaisseur e en μm déterminée à partir de la connaissance de la géométrie du réacteur et de la masse d'eau liquide provenant de la liquéfaction de la glace [Peybernès, 2003]. _____	128
figure III. 7 Les valeurs du nombre de molécules adsorbées par cm^2 en fonction de la concentration en phase gazeuse permettent la comparaison de la capacité d'adsorption d'échantillons de glace pure d'épaisseurs différentes à 213K (A) et à 253K (B). _____	129
figure III. 8 Diagramme de phase du système binaire : acide nitrique/eau. Points historiques en dorés : carrés [Pickering, 1893], losanges [Kuster et Kremann, 1904], cercles et triangles [Potier et Potier, 1956]. Ronds verts [Ji et Petit, 1993]. Autres points [Beyer et Hansen, 2002]. Notre domaine d'étude est également représenté par un rectangle beige. _____	131
figure III. 9 Diagramme de phase du système binaire : acide nitrique/eau. La courbe avec les cercles rouges est le diagramme cinétique macroscopique obtenu avec un refroidissement de 10°C par minute. [Mahé, 1999] _____	132
figure III. 10 Nombre de molécules d'acétaldéhyde adsorbées par cm^2 en fonction de la concentration en phase gazeuse à 213K pour deux échantillons de glace dopée avec HNO_3 à 0,063 % massique, en fonction de leur mode de fabrication (glace directement refroidie à 203 K () et préalablement à 193 K () pendant 15 min). _____	133
figure III. 11 Les valeurs du nombre de molécules adsorbées par cm^2 en fonction de la concentration en phase gazeuse permettent la comparaison de la capacité d'adsorption à 213 K de glaces dopées avec une solution d'acide nitrique à 0,63 % (A) et 0,063 % (B) en fonction de leur mode de fabrication (glace préalablement refroidie pendant 15 min à 193K, 188 K et 203 K. _____	134
figure III. 12 Règle des moments pour un système biphasé. _____	135

<i>figure III. 13</i>	<i>Illustration du déroulement d'une expérience en trois étapes successives avec l'exemple Le cycle d'adsorption et de désorption est obtenu à partir d'un échantillon de glace dopée avec une solution d'acide nitrique à 0,63 % massique à 203 K. La concentration initiale d'acétaldéhyde en phase gazeuse est proche de 5×10^{12} molécules.cm⁻³ et la surface moyenne d'exposition avoisine 180 cm².</i>	138
<i>figure III. 14</i>	<i>Schéma général du réacteur statistique utilisé pour l'étude de l'interaction de la glace avec le formaldéhyde. Le dispositif utilisé pour la génération de formaldéhyde gazeux y est également détaillé.</i>	143
<i>figure III. 15</i>	<i>Photographie du robot utilisé pour fermer les piluliers.</i>	144
<i>figure III. 16</i>	<i>Stabilité de la source de laboratoire calibrée en température à 293 K en fonction du temps [Zheng, 2010]. Les barres d'erreurs, reportées pour des concentrations de formaldéhyde gazeux générées, correspondent à l'écart-type calculé à partir des 16 mesures expérimentales.</i>	145
<i>figure III. 17</i>	<i>Réaction de dérivation d'un composé carbonyle avec la 2,4-DNPH.</i>	148
<i>figure III. 18</i>	<i>Mécanisme de réaction de dérivation du formaldéhyde avec le Fluoral-P produisant l'espèce fluorescente : 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine (DDL).</i>	150
<i>figure III. 19</i>	<i>Schéma du dispositif d'analyse en écoulement du formaldéhyde liquide par réaction avec une solution de Fluoral-P catalysée à 80°C (rectangle bleu) suivi d'une détection par spectroscopie de fluorescence (rectangle vert). Pour toute information se référer au brevet déposé le 11 juin 2009 sous le n° 09/53868 [Le Calvé et al., 2009].</i>	152
<i>figure III. 20</i>	<i>Signaux de fluorescence en fonction du temps obtenus pour 4 solutions étalons de formaldéhyde de concentration comprise entre 2 et 135 µg.L⁻¹.</i>	154
<i>figure III. 21</i>	<i>Signaux de fluorescence corrigés en fonction de la concentration de formaldéhyde, comprise entre 2 et 135 µg.L⁻¹.</i>	154

CHAPITRE IV

<i>figure IV. 1</i>	<i>Tracé du logarithme des pressions de vapeur de l'hydroxyacétaldéhyde () et de l'hydroxyacétone () déterminées expérimentalement en fonction de 1000/T. Les lignes correspondent aux régressions linéaires obtenues avec les équations simplifiées d'Antoine. Les erreurs correspondent à 2σ +5% (voir chapitre III)</i>	162
<i>figure IV. 2</i>	<i>Evolution de la concentration d'acétaldéhyde en phase gazeuse en fonction du temps d'acquisition. Les cycles d'adsorption et de désorption sont obtenus à partir d'échantillons de glaces pures et dopées avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % et 0,63 % massique pour deux températures étudiées, 203 et 223 K. La concentration initiale d'acétaldéhyde en phase gazeuse est proche de 5×10^{12} molécules.cm⁻³ pour les six cycles et la surface moyenne d'exposition avoisine 180 cm².</i>	170
<i>figure IV. 3</i>	<i>Evolution du nombre de molécules d'acétaldéhyde désorbées par cm² en fonction du nombre de molécules adsorbées par cm² pour des cycles réalisés sur des échantillons de glace pure aux différentes températures étudiées (203-213-223-233-243-253 K) et dans une gamme de concentrations d'acétaldéhyde gazeux comprises entre $1,23 \times 10^{12}$ et $7,86 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³. La droite $N_{des} = N_{ads}$ (cas où le processus est totalement réversible) est représentée en trait gras. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.25).</i>	172
<i>figure IV. 4</i>	<i>Evolution du nombre de molécules d'acétaldéhyde désorbées par cm² en fonction du nombre de molécules adsorbées par cm² pour des cycles réalisés sur des échantillons de glace surfondue dopée aux différents dopages étudiés (0,063 ; 0,63 et 6,3 % massique de HNO₃) quelque soit la température étudiée (203-213-223-233-243-253 K) et dans une gamme de concentration d'acétaldéhyde gazeux comprise entre $1,4 \times 10^{12}$ et $4,8 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³. La droite $N_{des} = N_{ads}$</i>	

- (cas où le processus est totalement réversible) est représentée en trait gras. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.25). _____ 174
- figure IV. 5 Isothermes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur la glace pure aux six températures étudiées. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25). Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir sont représentées par les courbes en trait plein. _____ 175
- figure IV. 6 Isothermes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur la glace pure entre 233 et 253 K. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (Équation III.23 et 25) Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir sont représentées par les courbes en trait plein. Les courbes en pointillées correspondent aux régressions effectuées en utilisant le modèle de Langmuir en fixant la valeur de N_M à $1,27 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻². _____ 177
- figure IV. 7 Isothermes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur la glace pure aux six températures étudiées. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25). Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir linéaire sont représentées par les courbes en trait plein. _____ 180
- figure IV. 8 Analyse B.E.T. de l'isotherme d'adsorption à 223 K : évolution linéaire de la variable Y en fonction de la pression relative d'acétaldéhyde. Le trait en pointillés représente la frontière inférieure du domaine de validité de l'analyse B.E.T. (voir texte). La droite en trait plein correspond à la régression B.E.T. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures. (équation III.25 et IV.9) _____ 183
- figure IV. 9 Récapitulatif des enthalpies d'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace pure déterminées en kJ par mole en utilisant le modèle de Langmuir (noir), de Langmuir linéaire (gris clair) et de B.E.T. (gris foncé). Les valeurs sont données avec des erreurs de $2\sigma+5\%$ (voir texte). _____ 186
- figure IV. 10 Isothermes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace solide dopée avec une solution d'acide nitrique à 6,3% massique entre 203 et 223 K. Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir (à gauche, en échelle logarithmique) et Langmuir linéaire (à droite, en échelle linéaire) sont représentées par les courbes en trait plein. A titre de comparaison, les isothermes obtenues aux mêmes températures sur des surfaces de glace pure sont également représentées. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25). _____ 189
- figure IV. 11 Isothermes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces dopées surfondues avec une solution d'acide nitrique à 0,063% massique entre 203 et 243 K. Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir (à gauche, en échelle logarithmique) et Langmuir linéaire (à droite, en échelle linéaire) sont représentées par les courbes en trait plein. A titre de comparaison, les isothermes obtenues aux mêmes températures sur des surfaces de glace pure sont également représentées. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25). _____ 193
- figure IV. 12 Isothermes d'adsorption de l'acroléine obtenues aux cinq températures étudiées pour des échantillons de glace pure, représentées avec des barres d'erreur qui tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25). Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir sont représentées par les courbes en trait plein. _____ 196
- figure IV. 13 Isothermes d'adsorption de l'acroléine sur la glace pure entre 203 et 233 K. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25). Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir sont représentées par les courbes en trait plein. Les courbes en pointillées correspondent aux régressions en utilisant le modèle de Langmuir avec la valeur de N_M fixée égale à $1,72 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻². _____ 198

- figure IV. 14 Isothermes d'adsorption de l'acroléine sur la glace pure aux cinq températures étudiées. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25). Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir linéaire sont représentées par les courbes en trait plein. _____ 200
- figure IV. 15 Isothermes d'adsorption du benzaldéhyde sur la glace pure entre 233 et 253 K. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25). Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir linéaire sont représentées par les courbes en trait plein. _____ 203
- figure IV. 16 Nombre moyen de molécules de benzaldéhyde $\langle N \rangle$ résultant des simulations par la méthode GCMC en fonction de la valeur du potentiel chimique du benzaldéhyde appliquée lors des différentes simulations. Trois systèmes d'intérêt particulier ont été identifiés et seront détaillés plus loin. _____ 208
- figure IV. 17 Aperçus instantanés des molécules de benzaldéhyde adsorbées sur une surface de glace à 233 K représentés pour les trois systèmes à l'équilibre identifiés sur la figure IV. 16. Pour chaque système, les clichés sont présentés à la fois en vue de côté (première colonne) et en vue de dessus (deuxième colonne), et l'orientation des molécules adsorbées selon l'axe X y est également précisée (troisième colonne). _____ 210
- figure IV. 18 Distribution de l'énergie de liaison totale d'une molécule de benzaldéhyde adsorbée (U_b , représentée sur le graphique du bas) et ses contributions provenant de l'interaction avec les autres molécules de benzaldéhyde adsorbées (U_{bBA} , sur le graphique du milieu) et avec la surface de glace (U_{bice} , sur le graphique du haut). Pour chaque graphique, les énergies correspondantes à chacun des trois systèmes d'intérêts sont précisées : I (ligne pointillée-pointillée), II (ligne pointillée) et III (ligne continue). Dans le cas des systèmes II et III, la contribution de chaque orientation α (cercles pleins), β (cercles ouverts) et γ (astérisques) à l'énergie d'interaction benzaldéhyde/glace est précisée. _____ 213
- figure IV. 19 Evolution de la concentration d'hydroxyacétone en phase gazeuse en fonction du temps d'acquisition. Les cycles d'adsorption et de désorption sont obtenus à partir d'échantillons de glace pure (trait rouge) et dopée (trait noir) avec une solution d'acide nitrique à 0,063% massique entre 223 et 253 K. La concentration initiale d'hydroxyacétone en phase gazeuse est proche de 9×10^{11} molécules cm^{-3} pour les quatre cycles et la surface moyenne d'exposition avoisine 179 cm^2 . _____ 217
- figure IV. 20 Isothermes d'adsorption de l'hydroxyacétone obtenues aux cinq températures étudiées pour des échantillons de glace pure. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25). Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir sont représentées par les courbes en trait plein. _____ 218
- figure IV. 21 Isothermes d'adsorption de l'hydroxyacétone obtenues entre 233 et 253 K sur des surfaces de glace dopée surfondue avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % massique représentées en échelle logarithmique (A). Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir linéaire (B) sont également présentées. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25). _____ 221
- figure IV. 22 Distribution de l'énergie de liaison des molécules d'hydroxyacétone adsorbées à la surface de glace aux différents températures étudiées et pour un taux de recouvrement fini. _____ 226
- figure IV. 23 Profil de densité des molécules adsorbées d'hydroxyacétone (ligne continue) à 200, 220 et 240 K et pour un recouvrement fini. Le profil de densité des molécules d'eau à la surface et de l'ensemble du bloc de glace sont également représentés pour chaque température (ligne pointillée). _____ 226
- figure IV. 24 Aperçus instantanés des molécules d'hydroxyacétone adsorbées sur une surface de glace à 220 K pour un recouvrement fini, (a) vue du sommet et (b) vue de côté. Par soucis de clarté, seules les

- couches supérieures de la glace sont représentées. Les molécules d'eau sont représentées par des bâtonnets gris, les atomes des molécules d'hydroxyacétone sont représentés en noir, gris et blanc pour respectivement l'oxygène, le carbone et l'hydrogène. Par ailleurs, les atomes d'hydrogène des groupements CH_3 et CH_2 des molécules d'hydroxyacétone ne sont pas représentés. La figure (c) est une vue élargie du système pour illustrer les orientations des molécules adsorbées à la surface de la glace. _____ 227
- figure IV. 25 Evolution du nombre de molécules d'acétate de méthyle désorbées par cm^2 en fonction du nombre de molécules adsorbées par cm^2 pour des cycles réalisés sur des échantillons de glace pure entre 213 et 233 K. La droite $N_{\text{des}} = N_{\text{ads}}$ (cas où le processus est totalement réversible) est représentée en trait gras. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25). _____ 229
- figure IV. 26 Isothermes d'adsorption de l'acétate de méthyle obtenues aux trois températures étudiées pour des échantillons de glace pure, représentées avec des barres d'erreur qui tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (Équation III.23 et 25). Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir (A) et Langmuir linéaire (B) sont représentées par les courbes en trait plein. _____ 230
- figure IV. 27 Evolution du nombre de molécules du toluène désorbées par cm^2 en fonction du nombre de molécules adsorbées par cm^2 pour des cycles réalisés sur des échantillons de glace pure entre 203 et 233 K. La droite $N_{\text{des}} = N_{\text{ads}}$ (cas où le processus est totalement réversible) est représentée en trait gras. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25). _____ 232
- figure IV. 28 Isothermes d'adsorption du toluène obtenues sur le domaine de températures étudié pour des échantillons de glace pure, représentées avec des barres d'erreur qui tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (Équation III.23 et 25). Les régressions selon les modèles de Langmuir (A, échelle logarithmique) et de Langmuir linéaire (B, échelle linéaire) sont représentées par les courbes en trait plein. Sur le graphique B, un second graphique (B') représente les isothermes sur tout le domaine de concentrations de toluène étudié. _____ 233
- figure IV. 29 Droite d'étalonnage représentant l'aire du pic de fluorescence en fonction de la concentration de naphthalène contenue dans les solutions étalons dont les concentrations varient entre 0,02 et 16 mg.L^{-1} . _____ 237
- figure IV. 30 Evolution du nombre de molécules de naphthalène désorbées par cm^2 en fonction du nombre de molécules adsorbées par cm^2 pour des cycles réalisés sur des échantillons de glace pure à 243 K. La droite $N_{\text{des}} = N_{\text{ads}}$ (cas où le processus est totalement réversible) est représentée en trait gras. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25). _____ 241
- figure IV. 31 Evolution de la concentration de naphthalène en phase gazeuse en fonction du temps d'acquisition. Les cycles d'adsorption et de désorption sont obtenus à 243 K sur les parois en pyrex du réacteur (graphique de gauche) et partir d'échantillons de glace pure (graphique de droite). La concentration initiale de naphthalène en phase gazeuse est proche de $1,5 \times 10^{12}$ molécules cm^{-3} pour les deux cycles et la surface moyenne d'exposition avoisine 405 cm^2 . _____ 242
- figure IV. 32 Isothermes d'adsorption du naphthalène obtenues à 233(), 243() et 248 K () pour des échantillons de glace pure. L'isotherme d'adsorption du naphthalène à 243 K sur du pyrex est également représentée (). Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (Équation III.23 et 25). _____ 243

CHAPITRE V

<i>figure V. 1 Aire des pics (corrigés par le blanc) obtenus par HPLC / UV visible en fonction de la concentration de formaldéhyde exprimée en $\mu\text{g.L}^{-1}$. Les concentrations des échantillons sont comprises entre 12,7 et 942,9 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Par soucis de clarté, un agrandissement aux concentrations inférieures à 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ est également représenté.</i>	252
<i>figure V. 2 Evolution de la concentration en $\mu\text{g.L}^{-1}$ de formaldéhyde déterminée par les deux techniques d'analyse (« HPLC » () et « analyseur » ()) en fonction de la concentration théorique de formaldéhyde. La droite $[\text{HCHO}]_{\text{expérimentale}} = [\text{HCHO}]_{\text{théorique}}$ est également représentée.</i>	254
<i>figure V. 3 Carte d'Alsace</i>	255
<i>figure V. 4 Photographies d'un site de prélèvement dans les Vosges illustrant la technique de prélèvement utilisée pour la collecte des échantillons de neige.</i>	256
<i>figure V. 5 Test de répétabilité des deux techniques d'analyse avec un échantillon de pluie (prélevé le matin du 26/05/2009, LHyGeS, Strasbourg) analysé 5 fois avec chacune des deux techniques.</i>	257
<i>figure V. 6 Comparaison des concentrations de formaldéhyde déterminées par « HPLC » et par « l'analyseur » pour une série d'échantillons de pluie prélevés sur un même site (LHyGeS, Strasbourg) toutes les 12 h pendant 48 h.</i>	257
<i>figure V. 7 Comparaison des concentrations de formaldéhyde d'une série d'échantillons prélevés sur un même site (à 2 m du parking au Champ du feu, Vosges, hiver 2008-09) déterminées par « l'analyseur » et par « HPLC » avec ou sans étape de dérivation.</i>	259
<i>figure V. 8 Concentrations de formaldéhyde déterminées avec « l'analyseur » pour des séries d'échantillons prélevés sur le site du Champ du feu (Vosges, hiver 2008-09) à différents endroits et différentes profondeurs.</i>	259
<i>figure V. 9 Concentration de formaldéhyde des échantillons en fonction de volume d'eau ultra pure Milli-Q, congelés à 253 K dans le réacteur. La figure B est la représentation graphique de la concentration de formaldéhyde contenue dans les échantillons ouverts pendant la congélation en fonction de leur masse.</i>	262
<i>figure V. 10 Concentration de formaldéhyde d'échantillons d'eau ultra pure Milli-Q et de formaldéhyde (179 $\mu\text{g.L}^{-1}$), congelés à 253 K dans le réacteur sous flux d'air FID.</i>	263
<i>figure V. 11 Suivi de la concentration de formaldéhyde dans les échantillons de glace pure () et dopée () avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % massique maintenus à 253 K, en fonction de leur temps d'exposition à un flux de formaldéhyde gazeux précisé sur le graphique. Les courbes en trait plein correspondent aux régressions linéaires.</i>	265

CHAPITRE VI

<i>figure VI. 1 Comparaison des isothermes de l'adsorption du benzaldéhyde sur des surfaces de glace pure à 233 K, obtenues expérimentalement () et par simulation () à bas taux de recouvrement ($P/P^0 < 0,25$). Les barres d'erreurs des points de l'isotherme simulée sont toujours plus petites que les symboles. Un second graphique représente la même comparaison sur le tout domaine de pression relative (0 - 1).</i>	278
<i>figure VI. 2 Energies libres d'adsorption de tous les composés étudiés déterminées par le modèle de Langmuir linéaire.</i>	284
<i>figure VI. 3 Enthalpie d'adsorption de l'acétaldéhyde (modèle de Langmuir) sur des surfaces de glace pure déterminées expérimentalement entre 203 et 233 K () et les valeurs extrapolées à 120 et 180 K ().</i>	286
<i>figure VI. 4 Evolution de la concentration de deux aldéhydes : l'acétaldéhyde (en noir) et l'acroléine (en rouge), en phase gazeuse en fonction du temps d'acquisition. Les cycles d'adsorption et de désorption sont obtenus à partir d'échantillons de glace pure à 203 et 213 K. La concentration initiale</i>	

	<i>d'aldéhyde en phase gazeuse est proche de $5,5 \times 10^{12}$ molécules cm^{-3} pour les quatre cycles et la surface de glace moyenne exposée avoisine 180 cm^2.</i>	287
figure VI. 5	<i>Trois formes mésomères de l'acroléine.</i>	287
figure VI. 6	<i>Comparaison des isothermes d'adsorption de l'éthanol () [Kerbrat et al., 2007], l'acétone () [Journet et al., 2005] et l'hydroxyacétone () obtenues à 233 K pour des échantillons de glace pure. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (Équation III.23 et 25).</i>	290
figure VI. 7	<i>Moment dipolaire du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et de l'acétone [Lide, 2008].</i>	291
figure VI. 8	<i>Comparaison de l'isotherme d'adsorption à 233 K sur des surfaces de glace pure, de l'acétate de méthyle () avec celles obtenues dans des conditions expérimentales identiques, pour l'hydroxyacétone (), le benzaldéhyde (), l'acétone (), l'acroléine () et l'acétaldéhyde (). Par soucis de clarté un agrandissement aux concentrations inférieures à 1×10^{12} molécules.cm^{-3} est également présenté. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (Équation III.23 et 25).</i>	293
figure VI. 9	<i>Isothermes d'adsorption du toluène () (Ce travail), de l'acétone () [Journet et al., 2005] et du benzaldéhyde () [Petitjean et al., 2010] à 233 K pour des échantillons de glace pure, représentées avec des barres d'erreur qui tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (Équation III.23 et 25).</i>	296
figure VI. 10	<i>Isothermes d'adsorption du toluène () et du naphthalène () à 233 K pour des échantillons de glace pure, représentées avec des barres d'erreur qui tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (Équation III.23 et 25).</i>	297
figure VI. 11	<i>(A) Configuration la plus stable de deux molécules de naphthalène auto-associées en phase gazeuse. (B) Aperçu de l'adsorption du complexe de naphthalène sur une surface de la glace, obtenu par simulation [Ardura et al., 2009].</i>	299
figure VI. 12	<i>Isothermes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace pure et solide dopée avec une solution d'acide nitrique à 6,3% massique à 213 K. Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir sont représentées par les courbes en trait plein. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25).</i>	300
figure VI. 13	<i>Représentation du logarithme de la pseudo-constante de Henry H^* en fonction de $1000/T$. Nos valeurs expérimentales obtenues sur des films de glace surfondue avec un dopage en acide nitrique à 0,063 (), 0,63 () et 6,3 () % massique sont comparées à celles calculées par extrapolation à partir des valeurs de Snider et Dawson () obtenues en 1985 pour des surfaces d'eau pure liquide, respectivement à 0 et 25°C () [Snider et Dawson, 1985].</i>	303
figure VI. 14	<i>Comparaison des isothermes d'adsorption de l'acétone () et de l'hydroxyacétone () obtenues à 233 K pour des échantillons de glace pure. Les isothermes d'adsorption à 233 K sur des surfaces de glace dopée surfondue avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % massique pour l'hydroxyacétone () et à 6,3 % massique pour l'acétone () sont également représentées. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 & 25).</i>	305
figure VI. 15	<i>Représentation du logarithme de la pseudo-constante de Henry H^* de l'hydroxyacétone en fonction de $1000/T$. Nos valeurs expérimentales obtenues sur des films de glace surfondue avec un dopage en acide nitrique de 0,063 % () sont comparées à celle déterminée à 293 K par Klotz et al., en 1999 (). La régression linéaire des points obtenus expérimentalement à 233, 243 K et 293 K est représentée par un trait en pointillés.</i>	307
figure VI. 16	<i>Tracé de $\text{Ln}(K_{\text{lin}})$ en fonction de $1/T$ pour le benzaldéhyde, l'hydroxyacétone et l'acétate de méthyle. Les valeurs déterminées expérimentalement sont représentées avec les symboles pleins</i>	

et celles extrapolées à partir des valeurs expérimentales sont représentées avec les symboles vides. _____ 313

figure VI. 17 Illustration des expérimentations menées avec de l'éthanol sur des surfaces de glace dopée. La figure A représente le diagramme de phase H_2O / HNO_3 et les descentes et montées en températures effectuées. Le diagramme de droite est le suivi de la concentration en éthanol en fonction de la température de la surface de glace. La courbe noire est un pic d'adsorption obtenu pendant la montée en température schématisée par la flèche 1 sur la figure A. La glace toujours exposée au flux de polluant est refroidie à la température de 233 K (flèche 2) et la courbe rouge est un pic d'adsorption obtenu pendant la seconde montée en température schématisée par la flèche 3 _____ 316

TABLE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

tableau I. 1	Rayon et vitesse limite de chute des gouttelettes d'eau rencontrées dans l'atmosphère [Wallace et Hobbs, 2006]. La notation 1, 2, 3 correspond à des nuages dont le diamètre des gouttelettes augmente de 1 à 50 μm . A titre d'indication, les caractéristiques des gouttelettes d'eau, typiques d'un noyau de condensation, de la pluie et de la bruine sont également reportées.	9
tableau I. 2	Principales composantes de la cryosphère et pourcentage de la surface totale terrestre qu'ils recouvrent [Wallace et Hobbs, 1977].	23
tableau I. 3	Emissions des COVs non méthaniques dans l'air en France métropolitaine (unité Gg = kt de COVNM) [CITEPA, 2010].	27
tableau I. 4	Composés étudiés et leur constante de Henry à 298,15 K.	30
tableau I. 5	Durées de vie des COVs étudiés par rapport à leurs réactions avec le radical OH, NO ₃ et l'ozone. Leur durée de vie par rapport à la réaction de photolyse est également précisée. Ces durées de vie ont été calculées à partir des constantes de réaction (k_{OH} , k_{O_3} , k_{NO_3} , J) pour des concentrations en radicaux OH, NO ₃ et en ozone, respectivement égales à 2×10^6 , 7×10^{11} et 5×10^8 molécules.cm ⁻³ [Atkinson, 2000]. Les détails pour les constantes de photolyse sont donnés sous le tableau.	31
tableau I. 6	Principales applications industrielles du toluène commercial en Europe et leurs quantités émises [ECB, 2003].	34
tableau I. 7	Contribution relative en % des émissions totales de HAPs en Europe en 1990 et 2003 [Ravindra et al., 2008].	37
tableau I. 8	Contribution du naphthalène à la masse totale des HAPs provenant de leurs principales sources d'émissions [Khalili et al., 1995].	38
tableau I. 9	Ratio de mélange d'acétaldéhyde déterminé pour divers sites, dont la location et la période de mesure sont précisés.	47
tableau I. 10	Principales sources d'émission d'acroléine au Canada et leur quantités émises estimées quand cela est possible [Gomes et Meek, 2002]	53

CHAPITRE II

tableau II. 1	Classification des pores d'un adsorbat d'après l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) selon leurs tailles. Les volumes poreux et la surface spécifique de chaque type de pores sont également référencés [Dubinin, 1983].	90
tableau II. 2	Equations de Van't Hoff appliquées pour la détermination de l'enthalpie et de l'entropie d'adsorption à partir des valeurs de K, KLang C et KLin C déterminées par régression linéaire des isothermes d'adsorption.	102

CHAPITRE III

tableau III. 1	Valeurs expérimentales des pressions de vapeur saturante de l'éthylène glycol déterminées par cette étude entre 308 et 385 K et leur comparaison avec celles de la littérature [Stull, 1947b]. Les erreurs sont égales à $2\sigma + 5\%$ (voir texte). Pour chaque température, l'écart relatif ($\Delta P^\circ/P^\circ$) entre les deux valeurs y est également reporté.	119
tableau III. 2	Paramètres du spectromètre de masse utilisés pour l'analyse des principaux fragments ioniques des différents COV étudiés.	125

tableau III. 3 Pourcentage de liquide contenu dans une surface en surfusion et à l'équilibre thermodynamique en fonction de sa température et de son dopage en acide nitrique déterminé à partir de la règle des moments. Le pourcentage molaire et massique d'acide nitrique de la phase liquide pour chaque température est également précisé. _____ 136

CHAPITRE IV

tableau IV. 1 Pressions de vapeur de l'hydroxyacétaldéhyde et de l'hydroxyacétone déterminées expérimentalement. Le pourcentage de variation avec la valeur déterminée par calcul à partir de l'équation d'Antoine est précisé. Toutes les valeurs sont données avec des erreurs égales à $2\sigma+5\%$ (voir chapitre III). _____ 163

tableau IV. 2 Paramètres issus de la base de données du NIST utilisés pour le calcul des pressions de vapeur saturante à partir de l'estimation de Thomson (voir texte). _____ 166

tableau IV. 3 Pressions de vapeur saturante P^0 exprimées en Pascal, calculées à 298 K et entre 203 et 253 K à partir des paramètres d'Antoine calculés par l'approximation de Thomson, à l'exception du formaldéhyde (voir texte). _____ 166

tableau IV. 4 Enthalpie de condensation en kJ.mol^{-1} pour chaque composé étudié, dérivée de l'équation de Van't Hoff, en considérant ΔH_{cond} constante entre 203 et 253 K. Ces dernières valeurs sont données avec une erreur de $2\sigma+5\%$ (voir texte). _____ 167

tableau IV. 5 Conditions expérimentales utilisées dans le cadre de l'étude de l'adsorption de COVs sur des surfaces de glace _____ 168

tableau IV. 6 Capacité de la monocouche N_M et coefficient de partage $K_{\text{Lang C}}$ déterminés en appliquant le modèle de Langmuir aux isothermes d'adsorption de l'acétaldéhyde obtenues sur des surfaces de glace pure entre 203 et 253 K. Les erreurs correspondent à $2\sigma+5\%$ (voir texte). _____ 176

tableau IV. 7 Coefficients de partage $K_{\text{Lang C}}$ déterminés en appliquant le modèle de Langmuir aux isothermes d'adsorption de l'acétaldéhyde obtenues sur des surfaces de glace pure entre 233 et 253 K, en imposant la valeur de N_M à $1,27 \times 10^{14}$ molécules. cm^{-2} . Les erreurs correspondent à $2\sigma+5\%$ (voir texte). _____ 177

tableau IV. 8 Enthalpie et énergie libre d'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace pure calculées aux six températures étudiées en utilisant le modèle de Langmuir et la règle de Trouton ($\Delta S_{\text{ads}} = -87,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$). Les incertitudes données correspondent à $2\sigma + 5\%$ (voir texte). _____ 178

tableau IV. 9 Résultats des régressions linéaires des isothermes d'adsorption de la glace pure aux six températures étudiées. Les valeurs de $K_{\text{Lin C}}$ ainsi que le coefficient de régression linéaire y sont reportées pour chaque température. Les incertitudes données correspondent à $2\sigma + 5\%$ (voir texte). _____ 181

tableau IV. 10 Enthalpie et énergie libre d'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace pure calculées aux six températures étudiées en utilisant le modèle de Langmuir linéaire et la règle de Trouton ($\Delta S_{\text{ads}} = -87,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$). Les incertitudes données correspondent à $2\sigma + 5\%$ (voir texte). _____ 182

tableau IV. 11 Valeurs de la capacité monocouche N_M et de la constante B.E.T. de l'adsorption de l'acétaldéhyde sur des échantillons de glace pure entre 203 et 223 K déterminées par l'analyse B.E.T. des isothermes. Les erreurs correspondent à $2\sigma+5\%$ (voir texte). _____ 184

tableau IV. 12 Résultats des régressions linéaires des isothermes d'adsorption de la glace solide dopée aux trois températures (203, 213 et 223 K) et aux trois dopages (0,063, 0,63 et 6,3 % massique d'acide nitrique) étudiés. Les valeurs de $K_{\text{Lin C}}$, la limite supérieure du domaine de linéarité ainsi que les coefficients de régression y sont reportées. Les incertitudes données correspondent à $2\sigma + 5\%$ (voir texte). _____ 188

tableau IV. 13 Enthalpie et énergie libre d'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace dopée solide aux trois températures (203, 213 et 223 K) et dopages (0,063, 0,63 et 6,3 % massique d'acide

	nitrique) étudiés déterminées en utilisant le modèle de Langmuir linéaire et la règle de Trouton ($\Delta S_{ads} = -87,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$). Les incertitudes données correspondent à $2\sigma + 5\%$ (voir texte). _____	190
tableau IV. 14	Valeurs de $K_{Lin\ c}$ déterminées par régression linéaire des isothermes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace dopée surfondue aux cinq températures (203 - 243 K) et trois dopages (0,063, 0,63 et 6,3 % massique d'acide nitrique) étudiés, données avec des incertitudes de $2\sigma + 5\%$ (voir texte). _____	192
tableau IV. 15	Pseudo-constantes de Henry H^* , déterminées à chaque dopage et chaque température étudiés à partir du coefficient de partage corrigé, de l'épaisseur de la glace et du pourcentage de liquide contenu dans la surface. La pseudo-constante de Henry est donnée avec une erreur de $2\sigma+5\%$ (voir texte). _____	195
tableau IV. 16	Capacité de la monocouche N_M et coefficient de partage $K_{Lang\ c}$ déterminés Langmuir des isothermes d'adsorption de l'acroléine obtenues sur des surfaces de glace pure entre 203 et 243K. Les erreurs correspondent à $2\sigma + 5\%$ (voir texte). _____	197
tableau IV. 17	Coefficients de partage $K_{Lang\ c}$ déterminés en appliquant le modèle de Langmuir aux isothermes d'adsorption de l'acroléine obtenus sur des surfaces de glace pure entre 233 et 203 K, en fixant la valeur de N_M à $1,72 (\pm 0,03) \times 10^{14}$ molécules.cm ⁻² . L'enthalpie et énergie libre d'adsorption de l'acroléine, calculées pour chaque température étudiée, sont également reportées. Les erreurs correspondent à $2\sigma + 5\%$ (voir texte). _____	199
tableau IV. 18	Valeurs de $K_{Lin\ c}$ déterminées par régression linéaire des isothermes d'adsorption de l'acroléine sur des surfaces de glace pure aux cinq températures étudiées. Les enthalpies et énergies libres d'adsorption de l'acroléine sur des surfaces de glace pure sont calculées en utilisant le modèle de Langmuir linéaire et en fixant $\Delta S_{ads} = -64,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Toutes les valeurs du tableau sont données avec des erreurs des incertitudes de $2\sigma + 5\%$ (voir texte). _____	200
tableau IV. 19	Valeurs de $K_{Lin\ c}$ déterminées par régression linéaire des isothermes d'adsorption du benzaldéhyde sur des surfaces de glace pure aux trois températures étudiées. Les enthalpies et énergies libres d'adsorption du benzaldéhyde sur des surfaces de glace pure sont calculées en utilisant le modèle de Langmuir linéaire et en fixant $\Delta S_{ads} = -111,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Toutes les valeurs du tableau sont données avec des incertitudes de $2\sigma + 5\%$ (voir texte). _____	204
tableau IV. 20	Valeurs du potentiel chimique du benzaldéhyde appliquées lors des différentes simulations par la méthode GCMC ainsi que les valeurs résultantes du nombre moyen de molécules de benzaldéhyde $\langle N \rangle$ à la surface de la glace. _____	208
tableau IV. 21	Capacité de la monocouche N_M et coefficient de partage $K_{Lang\ c}$ déterminés en appliquant le modèle de Langmuir aux isothermes d'adsorption de l'hydroxyacétone obtenues sur des surfaces de glace pure entre 213 et 253 K. Les erreurs correspondent à $2\sigma+5\%$ (voir texte). _____	219
tableau IV. 22	Valeurs de $K_{Lin\ c}$ déterminées par régression linéaire des isothermes d'adsorption de l'hydroxyacétone sur des surfaces de glace pure aux trois températures sélectionnées à savoir 253, 243, 233 K. Les enthalpies et énergies libres d'adsorption de l'hydroxyacétone sur des surfaces de glace pure sont calculées en utilisant le modèle de Langmuir linéaire et en fixant, $\Delta S_{ads} = -100,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Toutes les valeurs du tableau sont données avec des erreurs des incertitudes de $2\sigma + 5\%$ (voir texte). _____	220
tableau IV. 23	Valeurs de $K_{Lin\ c}$ déterminées par régression linéaire des isothermes d'adsorption de l'hydroxyacétone sur des surfaces de glace dopée surfondue avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % massique, données avec des erreurs des incertitudes de $2\sigma + 5\%$ (voir texte). _____	222
tableau IV. 24	Pseudo-constantes de Henry H^* de l'hydroxyacétone déterminées à partir des résultats obtenus sur des glaces surfondues dopées avec des solutions d'acide nitrique à 0,063% massique entre 233 et 253 K. Le pourcentage de liquide contenu dans la surface est précisé. La pseudo-constante de Henry est donnée avec une erreur de $2\sigma+5\%$ (voir texte). _____	223

tableau IV. 25	Capacité de la monocouche N_M et coefficient de partage $K_{Lang, C}$ déterminés en appliquant le modèle de Langmuir aux isothermes d'adsorption de l'acétate de méthyle obtenues sur des surfaces de glace pure entre 213 et 233K. Les erreurs correspondent à $2\sigma + 5\%$ (voir texte).	231
tableau IV. 26	Valeurs de $K_{Lin, C}$ déterminées par régression linéaire des isothermes d'adsorption de l'acétate de méthyle sur des surfaces de glace pure aux cinq températures étudiées. Les enthalpies et énergies libres d'adsorption de l'acétate de méthyle sur des surfaces de glace pure sont calculées en utilisant le modèle de Langmuir linéaire et en fixant $\Delta S_{ads} = -108,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Toutes les valeurs du tableau sont données avec des erreurs des incertitudes de $2\sigma + 5\%$ (voir texte).	231
tableau IV. 27	Valeurs de $K_{Lin, C}$ déterminées par régression linéaire des isothermes d'adsorption du toluène sur des surfaces de glace pure aux quatre températures étudiées (203, 213, 223 et 233K). Les enthalpies et énergies libres d'adsorption du toluène sur des surfaces de glace pure sont calculées en utilisant le modèle de Langmuir linéaire et en fixant $\Delta S_{ads} = -117,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Toutes les valeurs du tableau sont données avec des incertitudes de $2\sigma + 5\%$ (voir texte).	234
tableau IV. 28	Résultats des extractions de 6 cartouches de XAD-2, réalisées sur deux jours, à des temps différents de l'expérience ($t = 1\text{h}, 2\text{h}, 3\text{h}$) (Pour des raisons pratiques, dans la notation du tableau, l'abréviation 'napht' pour naphthalène a été utilisée).	238
tableau IV. 29	Détermination de la concentration en mg.m^{-3} puis en ppmv de naphthalène dans la phase gazeuse calculés respectivement selon l'équation IV. 17 et l'équation IV. 18 qui permettent la détermination du coefficient de dilution selon l'équation IV. 17.	239

CHAPITRE V

tableau V. 1	Comparaison entre les concentrations théoriques de formaldéhyde et celles effectivement mesurées par HPLC / UV en suivant le protocole de dérivation décrit ci-dessus. Le pourcentage de variation entre la concentration théorique et celle déterminée expérimentalement y est également précisé pour chaque échantillon. La concentration déterminée expérimentalement est donnée avec une erreur de $2\sigma+5\%$, où σ est la déviation standard obtenue lors de la régression et 5 % l'erreur systématique.	253
tableau V. 2	Concentrations de formaldéhyde mesurées dans des échantillons de neige collectés à 2 m du parking sur le site du Champ du feu (Vosges, hiver 2008-09) par « l'analyseur » et « l'HPLC » avec ou sans phase d'extraction. Les concentrations de formaldéhyde déterminées par « HPLC » sont données avec leur pourcentage (en $\mu\text{g.L}^{-1}$) de variation par rapport à la valeur donnée par « l'analyseur ».	258

CHAPITRE VI

tableau VI. 1	Densité de surface des molécules de benzaldéhyde adsorbées Γ en μmol par m^2 en fonction de la pression de vapeur relative du benzaldéhyde correspondant aux différents systèmes simulés par la méthode de GCMC.	277
tableau VI. 2	Récapitulatif des paramètres thermodynamiques déterminés expérimentalement en réacteur à écoulement dans le cadre de l'étude de l'interaction des COVs avec des surfaces de glace pure.	282
tableau VI. 3	Récapitulatif des paramètres thermodynamiques déterminés par l'expérimentation et la simulation pour l'acétone, l'éthanol et l'hydroxyacétone.	289
tableau VI. 4	Récapitulatif des paramètres thermodynamiques déterminés expérimentalement en réacteur à écoulement dans le cadre de l'étude des interactions de l'acétaldéhyde et de l'acétone avec des surfaces de glace pure.	292
tableau VI. 5	Fraction $X_{cirrusA}$ (en pourcentage) des différents COVs étudiés piégée par les nuages de la haute troposphère.	313

tableau VI. 6 Fraction XaqA (en pourcentage) estimée des différents COVs étudiés piégée par les gouttelettes surfondues des nuages mixtes, pour des fractions massiques de HNO₃ égales à 0,063 et 0,63 %.

315

INTRODUCTION GENERALE

Les études sur la disparition saisonnière de la couche d'ozone aux pôles dans la stratosphère, ont focalisé l'attention de la communauté scientifique autour des réactions impliquant différentes espèces halogénées à l'interface gaz / glace et mis en évidence le rôle clé que jouent les particules de glace dans la physico-chimie de l'atmosphère. La Haute Troposphère (HT) est caractérisée par de basses températures, allant d'environ 188 à 233 K et par la présence de cirrus, des nuages constitués uniquement de glace et pouvant recouvrir jusqu'à 25% de la surface de la Terre [Heymsfield et Sabin, 1989]. A des altitudes moyennes, il y a coexistence de cristaux de glace et de gouttelettes d'eau surfondues dans les nuages mixtes.

L'interaction des gaz traces avec les nuages mixtes et les cirrus peut promouvoir des réactions hétérogènes et ainsi initier le transfert d'espèces chimiques gazeuses dans les phases condensées. Les hydrométéores semblent donc offrir un environnement favorable pour des transformations physiques et chimiques rapides, qui peuvent modifier à la fois les bilans des gaz traces dans l'atmosphère, ainsi que la composition des aérosols [Seinfeld et Pandis, 1998]. Dans ce travail, nous nous proposons, en déterminant les isothermes d'adsorption sur des glaces pures entre 253 et 203K, de fournir des informations quantitatives sur la distribution des espèces organiques entre les phases gazeuse et condensée, à des températures rencontrées à des altitudes moyennes et dans la HT.

Comme il a été montré par modélisation [Kärcher et Voigt, 2006; Krämer et al., 2006; Laaksonen et al., 1997], la présence de constituants traces tels que l'acide nitrique, peut modifier substantiellement la formation des gouttelettes d'eau en surfusion, à des températures supérieure à 233 K, en affectant à la fois leurs tailles et leurs concentrations en nombre. Ces modifications peuvent avoir des effets considérables sur le climat. Entre 5 et 13 km d'altitude, c'est à dire dans la troposphère moyenne et supérieure, les rapports de mélange de l'acide nitrique sont de l'ordre de 1 ppbv et peuvent atteindre 3 ppbv [Laaksonen et al., 1997]. C'est pourquoi, dans le but de mieux comprendre les processus de physico-chimie hétérogène de la haute troposphère, des surfaces de glace contenant de l'acide nitrique ont également été étudiées.

La présence de Composés organiques Volatils Oxygénés (COVO) tels que les alcools, aldéhydes, cétones et les acides carboxyliques, dans la HT est bien établie [Arnold *et al.*, 1997; Atkinson, 1994; Mari *et al.*, 2003; Millet *et al.*, 2010; Singh *et al.*, 2001; Singh *et al.*, 2000]. Mais, si l'effet des COVO sur la chimie de la troposphère supérieure est en principe assez bien compris, il est loin d'être quantifié de façon précise. Ces incertitudes pourraient être principalement dues à la présence de glace et / ou de liquide dans les nuages, qui tendraient à modifier les concentrations en phase gazeuse des COVO en raison de leur dissolution dans des gouttelettes en surfusion et de leur adsorption sur des surfaces de glace. En raison du rôle prépondérant des composés carbonylés dans la formation de photooxydants tels que l'ozone, étudier leur participation à des processus chimiques à la surface des gouttelettes peut être particulièrement pertinent [Abbatt, 2003]. C'est pourquoi, ce travail de thèse s'est focalisé en particulier sur l'étude des composés carbonylés. Néanmoins, d'autres molécules (hydrocarbures aromatiques) ont été étudiées afin de mieux comprendre les relations entre la structure de la molécule et sa capacité à s'adsorber.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous présenterons la problématique atmosphérique. En replaçant l'étude dans son contexte, nous nous intéresserons aux propriétés de la glace hexagonale *Ih* : sa structure cristalline, ses défauts, les propriétés de surface ainsi que sa formation dans les nuages. Puis, nous focaliserons sur les composés organiques volatils, en présentant les sources et les puits des composés étudiés lors de cette thèse. Enfin, ce chapitre se terminera par les enjeux de l'étude et en particulier en montrant l'effet potentiellement important des interactions gaz / glace sur les mécanismes de formation et de destruction de l'ozone troposphérique.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les différents mécanismes d'adsorption d'un gaz sur un solide, ainsi que les théories s'y rapportant. Nous décrirons également les différentes informations issues de la mesure d'isothermes d'adsorption qui nous permettent d'obtenir la capacité monocouche d'une surface ainsi que les énergies associées à l'adsorption.

Le troisième chapitre de ce mémoire sera consacré à la description de l'appareillage expérimental et des techniques de mesures.

Le chapitre quatre présentera les résultats expérimentaux obtenus en réacteur à écoulement pour les COVs étudiés (acétaldéhyde, acroléine, benzaldéhyde, hydroxyacétone, acétate de méthyle, toluène et naphthalène) et par simulation numérique (benzaldéhyde, hydroxyacétone). Le cinquième chapitre sera, quant à lui, dédié à la présentation des résultats expérimentaux concernant le formaldéhyde. Y seront présentés, à la fois les mesures de formaldéhyde dans des échantillons de neige et de pluie, ainsi que les résultats préliminaires sur son interaction avec des surfaces de glace.

Enfin, le chapitre six sera consacré à la discussion des résultats obtenus. Les quantités adsorbées et les énergies d'interaction de tous les COVs étudiés avec des surfaces de glace pure, seront passés en revue afin d'établir une relation entre la structure du COV et sa capacité à s'adsorber sur la glace. L'impact de la présence d'une phase liquide et de l'état de surface (désordre, couche quasi-liquide) seront discutés et nous conclurons ce chapitre en traitant des implications atmosphériques potentielles, par extrapolation à partir de nos résultats de laboratoire.

Bibliographie

- Abbatt, J. P. D. (2003), Interactions of Atmospheric Trace Gases with Ice Surfaces: Adsorption and Reaction, *Chem. Rev.*, 103, 4783.
- Arnold, F., V. Bürger, B. Droste-Fanke, F. Grimm, A. Krieger, J. Schneider, et T. Stilp (1997), Acetone in the upper troposphere and lower stratosphere: Impact on trace gases and aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, 24(23), 3017-3020.
- Atkinson, R. (1994), *Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds*, iii, 216 pp., American Chemical Society; American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, Washington; Woodbury.
- Heymsfield, A. J., et R. M. Sabin (1989), Cirrus crystal nucleation by homogeneous freezing of solution droplets, *J. Atmos. Sci.*, 46, 2252.
- Kärcher, B., et C. Voigt (2006), Formation of nitric acid/water ice particles in cirrus clouds, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L08806, doi:08810.01029/02006GL025927.
- Krämer, M., C. Schiller, H. Ziereis, J. Ovarlez, et H. Bunz (2006), Nitric acid partitioning in cirrus clouds: the role of aerosol particles and relative humidity, *Tellus Series B - Chemical and Physical Meteorology*, 58B, 141.
- Laaksonen, A., J. Hienola, M. Kulmala, et F. Arnold (1997), Supercooled cirrus cloud formation modified by nitric acid pollution of the upper troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 3009-3017.
- Mari, C., et al. (2003), Sources of upper tropospheric HOX over the South Pacific Convergence Zone: A case study, *J. Geophys. Res.*, 108-D2, 8229.

- Millet, D. B., *et al.* (2010), Global atmospheric budget of acetaldehyde: 3-D model analysis and constraints from in-situ and satellite observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 3405.
- Seinfeld, J. H., et S. N. Pandis (1998), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 1326 pp., Wiley, New York.
- Singh, H., Y. Chen, A. Staudt, D. Jacob, D. Blake, B. Heikes, et J. Snow (2001), Evidence from the Pacific troposphere for large global sources of oxygenated organic compounds, *Nature*, 410, 1078.
- Singh, H., *et al.* (2000), Distribution and fate of selected oxygenated organic species in the troposphere and lower stratosphere over the Atlantic., *J. Geophys. Res.*, 105(D3), 3 795.

I. LA PROBLEMATIQUE ATMOSPHERIQUE, L'ETUDE DANS SON CONTEXTE

I.1 GENERALITES ET CONTEXTE

L'atmosphère est un système en perpétuelle évolution composé de gaz et de particules en suspension, dont la réactivité et la concentration sont aussi vastes que le nombre de constituants qui la composent. La majeure partie des réactions qui se produisent dans l'atmosphère sont engendrées par le rayonnement solaire (réactions photochimiques). Si la chimie atmosphérique est pour l'essentiel une chimie oxydante radicalaire induite par l'action des radicaux hydroxyles ou des radicaux nitrates, en y regardant de plus près, la chimie atmosphérique est d'une complexité considérable. Les espèces gazeuses peuvent réagir entre elles comme avec d'autres agents physiques ou biologiques (cristaux de glace, suies, poussières, gouttelettes, débris météoriques, etc.).

A. LES DIFFERENTES COUCHES DE L'ATMOSPHERE

Dans l'atmosphère, les mécanismes et les rendements de ces réactions dépendent de la température. On distingue ainsi différentes régions de l'atmosphère, telles que la troposphère, la stratosphère et la mésosphère, dont la classification est basée sur le gradient de température observé dans chacune de ces régions. La figure I. 1 représente cette classification en précisant l'évolution de la température en fonction de l'altitude. Le logarithme de la pression en mbar et le libre parcours moyen d'une particule, c'est à dire la distance moyenne qu'elle peut parcourir avant collision, y sont également précisés.

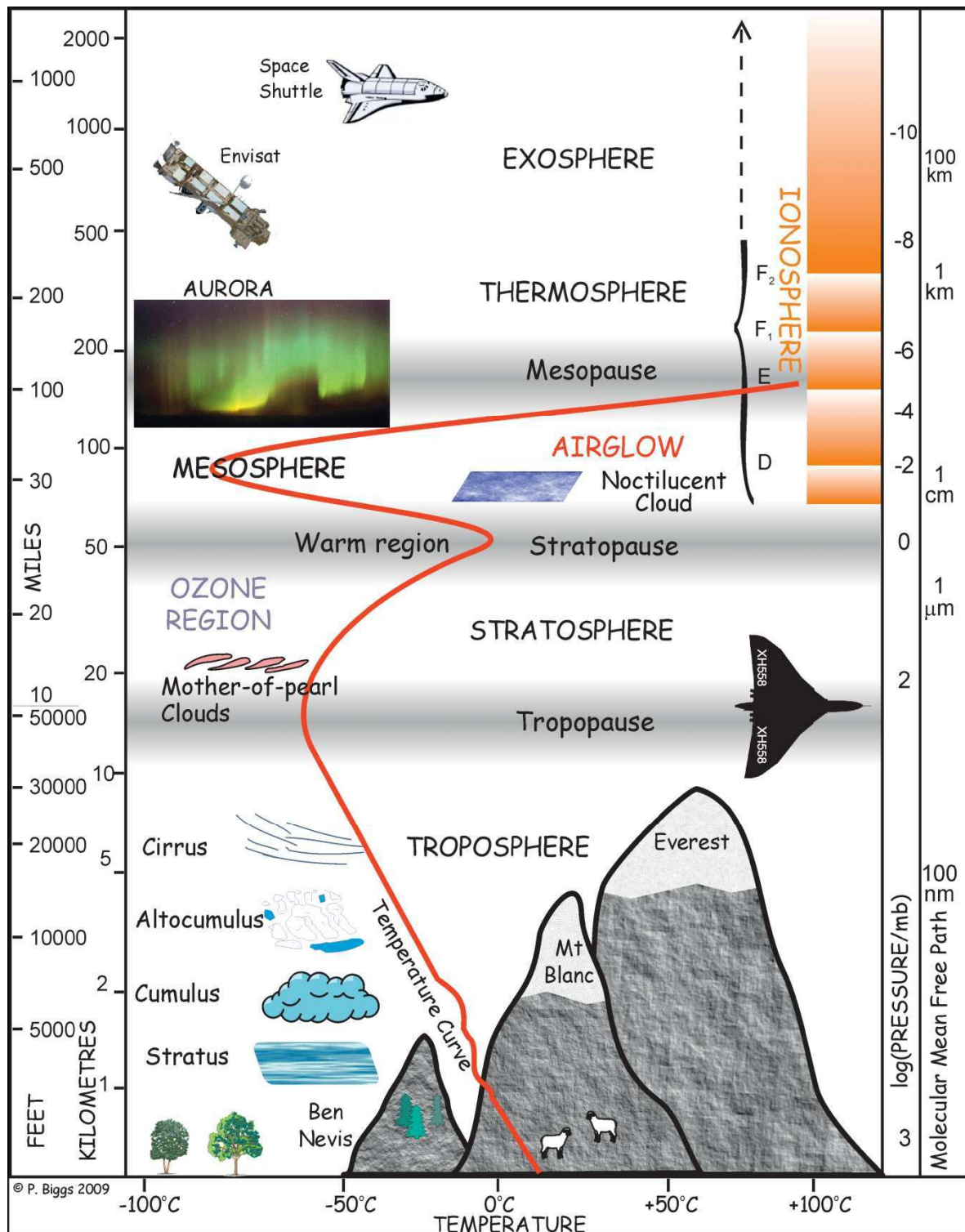


figure I. 1 Evolution de la température dans l'atmosphère en fonction de l'altitude. Les changements de gradient de température marquent les frontières entre les différentes régions de l'atmosphère. Le logarithme de la pression en mbar ainsi que le libre parcours moyen d'une particule y sont également précisés. Cette version de la figure date de 2009 (Dr P. Biggs) et est issue du livre Atmospheric Chemistry de Holloway et Wayne paru en 2010 [Holloway et Wayne, 2010].

Les changements du gradient de température marquent les frontières entre les différentes régions de l'atmosphère.

Dans la première couche de l'atmosphère, le gradient de température est négatif. La température y décroît d'environ 6 K tous les km. Typiquement, au sommet de l'Everest (à 8848 m) la température est de l'ordre de 230 – 243 K. Comme l'illustre la figure I. 1, l'épaisseur de cette couche est de 18 km (elle varie entre 7 et 18 km en fonction de la latitude et de la saison). Aux altitudes de la HT, la température moyenne est de -56 °C (217 K). Le gradient de température négatif est responsable des mouvements de convection et donc du mélange vertical important. Pour caractériser ces processus, cette région est appelée la troposphère du grec «*tropos*» qui signifie «tourner». Lorsque l'on continue à monter en altitude, le gradient de température s'inverse, les mouvements de convection et donc de transports verticaux diminuent. Cette région est la stratosphère (figure I. 1).

Les (deux) extrémités de la troposphère sont d'intérêts particuliers. D'une part, la partie la plus basse, appelée la couche limite est directement influencée par la surface terrestre. Son épaisseur varie entre 1500 et 2000 m et on la trouve souvent sous la dénomination de couche limite polluée (CLP), pour la caractériser en tant que siège des émissions polluantes anthropiques et biogéniques. Du fait de ce contact direct avec les sources et les puits des espèces, la couche limite est caractérisée par la présence de nombreuses espèces à des concentrations relativement 'élevées'. D'autre part, la haute troposphère (HT) est caractérisée par des températures faibles (variant entre 188 et 228 K) et une humidité relative très élevée. (supérieure à 70 %) [Balin, 2004].

Si la météorologie influence le devenir atmosphérique de toutes ces espèces, il est intéressant de noter que les réactions se produisant dans l'atmosphère peuvent également avoir un effet sur la température de l'atmosphère, il y a donc une rétroaction. La prise en compte de ces phénomènes vient augmenter la complexité du réacteur photochimique qu'est l'atmosphère, mais est indispensable à la bonne compréhension de la chimie atmosphérique.

B. CIRRUS ET NUAGES MIXTES

Dans la troposphère, la composition des nuages dépend de leur altitude et des mouvements de convection auxquels ils sont soumis (figure I. 2). Au voisinage de la couche limite, les nuages sont constitués majoritairement de gouttelettes d'eau. Avec des températures très faibles et une humidité relative élevée, les nuages de la haute troposphère appelés cirrus (figure I. 2 et figure I. 3) sont composés exclusivement de cristaux de glace [Lynch, 2002]. Aux basses températures de la HT et de la tropopause ils peuvent recouvrir jusqu'à 50 % de la surface du globe dans les régions équatoriales et 25 % aux latitudes moyennes [Solomon et al., 1997].

Les cirrus peuvent se former naturellement ou artificiellement. Dans son sillage, un avion rejette du CO₂, de la vapeur d'eau et divers effluents dont les plus importants sont les oxydes d'azote (NO_x) et le dioxyde de soufre (SO₂). La formation de cirrus artificiels a lieu suivant deux processus distincts. D'une part, la trainée de condensation qui croit en un temps de l'ordre de 1 s lors du passage d'un avion, peut donner naissance à un cirrus, si l'air est sursaturé par rapport à la glace. Dans le cas contraire, la trainée s'évapore en une dizaine de secondes. D'autre part, les gaz d'échappement des avions qui sont constitués de particules de suies naturellement hydrophobes peuvent être activés par nucléation hétérogène de l'acide sulfurique contenu dans les aérosols volatils liquides (principalement des complexes H₂SO₄ / H₂O). Une fois rendues hydrophiles, ces particules de suies sont des sites de condensation pour la vapeur d'eau.

A des altitudes moyennes, les mouvements de convection rapides sont à l'origine de la formation de nuages mixtes dans lesquels coexistent des gouttelettes d'eau surfondues et des cristaux de glace (figure I. 2 et figure I. 4). Le tableau I. 1 répertorie le diamètre de gouttelettes d'eau de taille croissante rencontrées dans trois types de nuage, ainsi que le nombre de molécules d'eau qui composent ses gouttelettes et la vitesse limite de chute [Wallace et Hobbs, 2006].

A titre d'indication, les caractéristiques des gouttelettes d'eau, typiques d'un noyau de condensation, de la pluie et de la bruine y sont également reportées.

tableau I. 1 Rayon et vitesse limite de chute des gouttelettes d'eau rencontrées dans l'atmosphère [Wallace et Hobbs, 2006]. La notation 1, 2, 3 correspond à des nuages dont le diamètre des gouttelettes augmente de 1 à 50 μm . A titre d'indication, les caractéristiques des gouttelettes d'eau, typiques d'un noyau de condensation, de la pluie et de la bruine sont également reportées.

	Rayon (μm)	Nombre de molécules d' H_2O par gouttelette	Vitesse limite de chute (m.s^{-1})
Noyau de condensation	0,1	10^8	10^{-6}
Nuage 1	1	10^{11}	10^{-4}
Nuage 2	10	10^{14}	10^{-2}
Nuage 3	50	10^{16}	0,27
Bruine	100	10^{17}	0,70
Pluie	1000	10^{18}	6,50

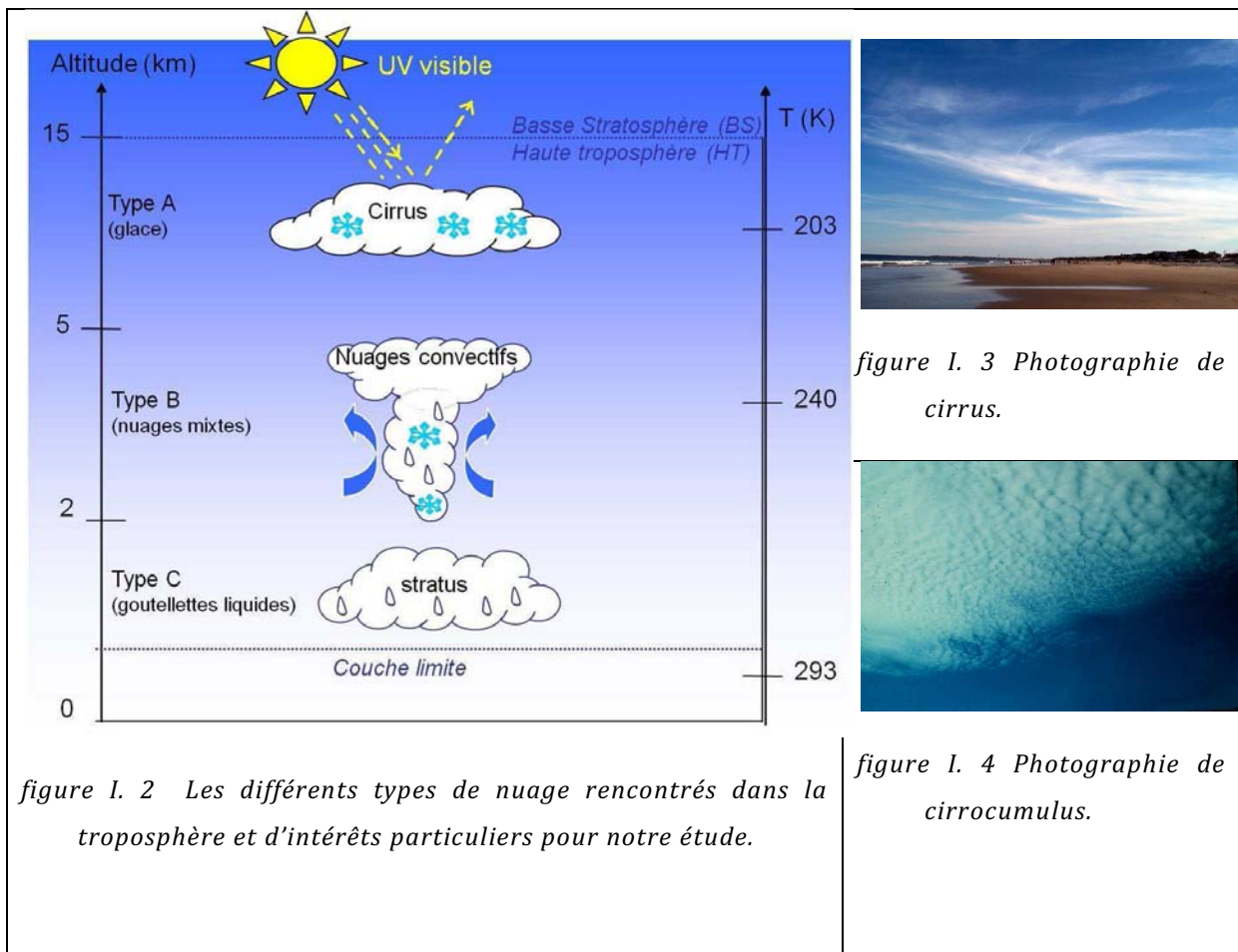


figure I. 2 Les différents types de nuage rencontrés dans la troposphère et d'intérêts particuliers pour notre étude.

figure I. 3 Photographie de cirrus.

figure I. 4 Photographie de cirrocumulus.

Une partie du rayonnement solaire incident (1368 W.m^{-2}) est réfléchi par la surface et l'atmosphère. Ce processus de réflectivité globale, est l'albédo (A). Pour la Terre, l'albédo étant de 0,31, la fraction de l'énergie incidente qui est absorbée est donc $(1-A) = 0,69$. En outre, une planète rayonne également de l'énergie thermique. La présence de cirrus à hautes altitudes peut entraîner un forçage radiatif positif et / ou négatif. En adsorbant le rayonnement infrarouge (IR) réémis par la Terre, ils contribuent à l'effet de serre et en réfléchissant le rayonnement ultra violet (UV) incident, ils augmentent l'albédo. Encore une fois le principe de rétroaction est mis en avant. Dans le cas des cirrus, un des deux processus antagonistes domine selon la couverture nuageuse, l'emplacement des nuages et les propriétés optiques des cirrus qui sont difficiles à caractériser. Dans la suite de ce chapitre, nous verrons plus en détail la multitude de formes, de tailles et d'irrégularités, des cristaux de glace rencontrés dans les nuages. Le changement d'un seul de ces paramètres peut changer la dispersion de la lumière du soleil et donc avoir des implications importantes pour le climat, sans compter la composition chimique à la surface de la glace, qui elle même peut modifier les propriétés optiques de ces cristaux.

I.2 LA GLACE

A. DANS L'ATMOSPHERE

i. Structure de la glace

a. Les différentes structures cristallines

La molécule d'eau est une des molécules les plus simples. Deux atomes d'hydrogène sont reliés à un atome d'oxygène par des liaisons covalentes de 0,96 Å. Sa géométrie non linéaire (angle = 104,5 °) et son moment dipolaire ($\mu = 1,85$ D) lui permettent de créer en phase condensée des liaisons hydrogènes avec quatre molécules voisines à une distance moyenne, selon un arrangement tétraédrique. Cette structure constitue le modèle de base de la glace.

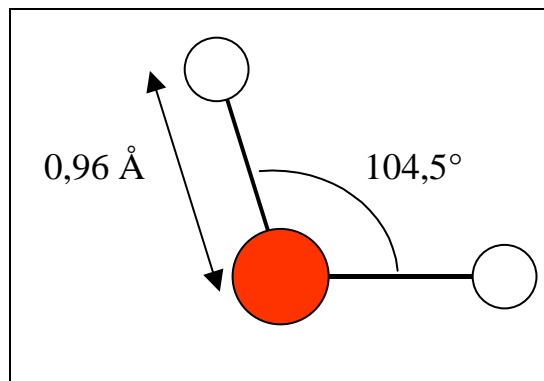


figure I. 5 Géométrie d'une molécule d'eau dans la phase gazeuse.

La glace a été observée dans différentes conditions de pression et de température sous treize variétés cristallines différentes. A pression atmosphérique, seules les formes cubique notée *Ic* et hexagonale *Ih* sont stables. Typiquement, dans les conditions de pression rencontrées à la surface de la Terre, la glace hexagonale *Ih* est formée à des températures supérieures à 150 K. Entre 130 et 150K la glace est sous la forme cubique *Ic* et en dessous de 130K, la glace a une structure amorphe. Ainsi la glace retrouvée au sein des nuages polaires stratosphériques (PSC), des cirrus et des nuages mixtes se présente sous la forme hexagonale *Ih*. Toutefois, dans une étude publiée en 2005, Murray et *al.*, ont montré que la formation de glace cubique *Ic* était prédominante lors

de la congélation de gouttelettes d'eau à des températures inférieures à 190 K, ce qui laisse penser que les nuages de la stratosphère et de la tropopause dans la région des tropiques peuvent contenir de la glace sous forme cubique [Murray *et al.*, 2005].

b. Structure de la glace hexagonale I_h

Comme l'illustre la figure I. 6, I_h est une structure hexagonale dans laquelle les molécules s'orientent selon des plans de bases, parallèles entre eux et perpendiculaires à l'axe de symétrie le plus élevé (l'axe c sur la figure I. 6). Chaque atome d'oxygène est situé au centre de gravité d'un tétraèdre régulier formé par les quatre atomes d'oxygène les plus proches.

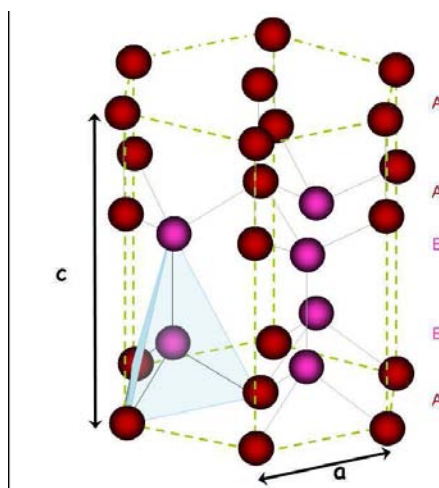


figure I. 6 Représentation schématique de la structure cristallographique de la glace. Seuls les atomes d'oxygène sont représentés, la couleur de chaque atome correspond au plan de l'empilement auquel il appartient (A=rouge, B=rose). Un hexagone (trait pointillé) est tracé pour aider à la visualisation de la structure mais est sans rapport avec les liaisons hydrogènes qui sont matérialisées par des lignes. Un tétraèdre dans lequel s'inscrit un atome d'oxygène est également représenté [Chevy, 2009].

Cet arrangement tétraédrique est le résultat des liaisons hydrogènes qui se forment lorsque deux molécules d'eau sont en contact. Cette liaison principalement électrostatique se forme entre un noyau d'hydrogène chargé positivement et le nuage électronique entourant le noyau d'oxygène. D'après une étude publiée en 1933 par Bernal et Fowler, un atome d'hydrogène est situé à 0,96 Å de l'atome d'oxygène avec

lequel il est lié par une liaison covalente et à 1,8 Å de l'atome d'oxygène avec lequel il forme une liaison hydrogène (figure I. 7). Les atomes d'oxygène sont quant à eux situés à 2,8 Å les uns des autres.

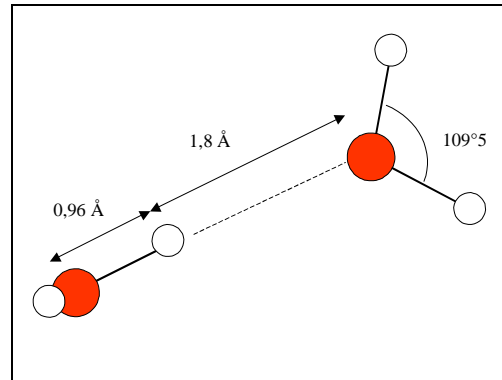


figure I. 7 Géométrie de deux molécules d'eau dans la glace Ih. La liaison hydrogène est représentée en pointillé et les liaisons covalentes en traits pleins. L'atome oxygène est représenté en rouge et les atomes d'hydrogène en blanc.

Ces règles connues sous le nom de règles de Bernal-Fowler ont été explicitées par Pauling (1935) et postulent qu'un atome d'oxygène doit être entouré de deux atomes d'hydrogène et qu'il ne peut y avoir qu'un seul atome d'hydrogène entre deux atomes d'oxygène [Bernal et Fowler, 1933].

D'après ces règles, les atomes d'hydrogène peuvent s'orienter de six façons différentes sur les quatre liaisons qu'ils forment autour de chaque oxygène. Les six arrangements sont représentés sur la figure I. 8.

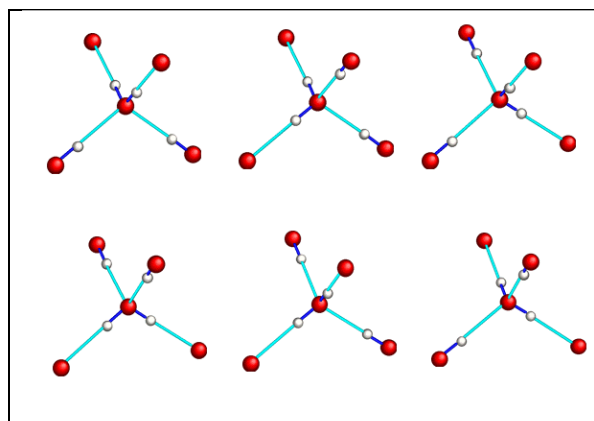


figure I. 8 Les six arrangements possibles des atomes d'hydrogène sur les quatre liaisons autour de chaque oxygène de la glace Ih. L'atome oxygène est représenté en rouge et les atomes d'hydrogène en blanc. La liaison covalente est représentée en bleu foncé et la liaison hydrogène en bleu clair.

Finalement, dans la structure hexagonale *Ih*, les atomes d'oxygène sont ordonnés suivant les nœuds du réseau qui peut être qualifié de quasi compact. En effet le rapport $c / a = 7,34 / 4,50 = 1,629$ ne varie pas avec la température et est proche de la valeur $2\sqrt{2/3}$ du réseau hexagonal compact [Kittel, 1979]. En ce qui concerne les molécules d'eau, elles sont liées par des liaisons hydrogènes moins fortes que les liaisons covalentes mais qui confèrent une grande stabilité à la structure cristalline [Petrenko et Whitworth, 1999].

ii. La surface de la glace

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que la glace hexagonale *Ih* s'organise autour d'une structure cristallographique très précise, formée par la répétition d'une maille élémentaire. Un défaut apparaît lorsque l'ordre cristallographique n'est pas respecté. Ainsi des défauts ponctuels, des dislocations, des sous-joints et des joints de grains modifient la structure de la glace. De fait, on peut s'attendre à ce que des hétérogénéités à la surface de la glace modifient les propriétés de l'adsorption. C'est pourquoi dans la suite de cette partie, nous nous intéresserons plus particulièrement à la surface de la glace.

a. Surface spécifique de la glace

La surface spécifique est définie comme la surface de glace accessible aux molécules gazeuses par unité de masse. Des cristaux de glace dendritiques peuvent se former par condensation rapide de la vapeur d'eau ($> 1,5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). Ce type de cristal présente de nombreuses ramifications, impliquant une surface spécifique de plusieurs ordres de grandeur plus élevée que la surface géométrique [Hobbs, 1974; Pruppacher et Klett, 1980]. Toutefois, il a été prouvé que l'augmentation de la surface spécifique est due à une structure à l'échelle nanométrique. D'un point de vue macroscopique, dans les conditions d'équilibre, la glace est un système dynamique, avec en permanence

l'évaporation et la recondensation simultanée de plusieurs centaines de monocouches d'eau par seconde [Chaix et al., 1998; Haynes et al., 1992]. A l'équilibre, dans les conditions atmosphériques à 180 K, 10^2 monocouches de glace s'évaporent et se recondensent par seconde alors qu'à 240 K cela atteint 10^4 monocouches [Haynes et al., 1992]. Donc, en considérant que les molécules d'eau à la surface de la glace ont une certaine mobilité, on peut penser que dans les conditions atmosphériques, la différence entre surface spécifique et surface géométrique est mince. Ainsi, d'après les travaux de thèse de Rey-Hanot, la surface spécifique de la glace issue de la condensation de la vapeur d'eau et de la solidification d'eau liquide est semblable à sa surface géométrique [Rey-Hanot, 1999].

b. Hétérogénéité de la surface de la glace

La microscopie électronique à balayage a permis en 1969 d'identifier pour la première fois des irrégularités à la surface d'une glace à la température de 220 K [Cross, 1969]. En 1970, Davy et Branton confirment ces résultats avec l'observation de monocristaux de glace à 163 K [Davy et Branton, 1970].

D'une manière générale, les rugosités géométriques présentes à la surface de la glace sont inférieures à $1 \mu\text{m}$ et peuvent être de natures différentes. La figure I. 9 est une représentation des différents types d'hétérogénéité de surface observables sur des cristaux de glace.

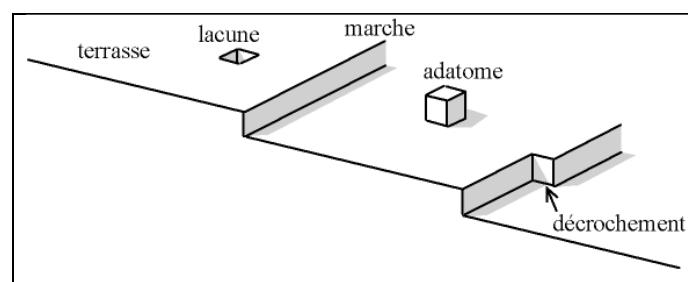


figure I. 9 Représentation des hétérogénéités de surface observables sur des surfaces de glace [Peybernès, 2003].

Tout d'abord, les aspérités observées en surface peuvent être une conséquence de la grande concentration des défauts ponctuels de la structure [Cross, 1969]. L'émergence à

la surface de la glace de défauts de structure, tels que des glissements d'un plan d'atomes par rapport à un autre (dislocations) ou des désorientations du réseau d'une fraction de degré (joints de grains) peuvent engendrer des *marches*. Par définition, une marche est observée entre deux surfaces planes correspondant à des plans atomiques denses appelés *terrasses*. Ces terrasses peuvent être formées par un grand nombre d'*adatomes* résultant par exemple de l'adsorption de molécules d'eau à la surface. L'absence d'un atome dans une terrasse est définie comme une *lacune*. En outre, les marches peuvent être brisées par des *décrochements*.

c. Groupements hydroxyles non compensés

La surface de la glace peut également être modifiée par la présence d'atomes d'hydrogène et d'oxygène dits *pendants* correspondants à des liaisons hydrogènes non saturées ou en défauts [Devlin et Buch, 1995; Manca et Allouche, 2001]. Ces groupements représentés sur la figure I. 10 sont la conséquence de l'arrangement tétraédrique des molécules d'eau dans la glace cristalline. La polarité de la surface est un paramètre clé de l'adsorption, de même que la nature des liaisons chimiques présentes à la surface. Dans le cas d'une surface composée de nombreux groupements hydroxyles non compensés, la polarité à la surface de la glace est très grande. Toutefois, des mesures spectroscopiques ont montré que ces groupements sont 6 fois plus fréquents dans une glace amorphe (130 K) que dans une glace cristalline, (chauffée préalablement à 173 K puis redescendue à 130 K) [Roberts, 1998; Schaff et Roberts, 1996; Wei et al., 2001]. Les surfaces de glace présentes dans l'atmosphère sont donc modérément polaires, en particulier aux plus hautes températures.

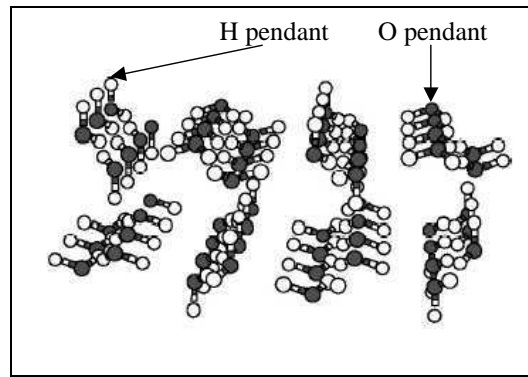


figure I. 10 Représentation des deux types de liaisons hydrogènes non saturées [Manca et Allouche, 2001].

d. Désordre à la surface de la glace

D'une manière générale, des propriétés particulières peuvent être observées à la surface d'une glace à la température proche de son point de fusion. De nombreuses mesures directes ou indirectes (utilisant différentes techniques) ont ainsi pu montrer que les molécules d'eau de la surface ont une amplitude de rotation proche de celle de l'eau liquide [Mizuno et Hanafusa, 1987], que les atomes d'oxygène ont une grande amplitude de vibration thermique [Golecki et Jaccard, 1977] et qu'une grande partie des protons des molécules d'eau sont orientés vers l'extérieur menant à une polarisation positive de la surface [Fletcher, 1968]. En outre, il a été montré qu'en surface, la glace a une densité proche de celle de l'eau liquide [Furukawa et al., 1987] et est composée de molécules polarisées et mobiles [Petrenko et Whitworth, 1999]. Ces observations tendent à postuler à l'existence d'une couche désordonnée, dont la structure exacte n'est pas encore très bien connue, mais qu'on peut qualifier de 'quasi-liquide' du fait de ses propriétés intermédiaires entre celles de l'eau liquide et de la glace [Petrenko et Whitworth, 1999]. Toutefois, il est à noter que si la plupart des expériences réalisées montrent l'existence de cette couche au-dessus de -30 °C (243 K), ses propriétés sont soit plus proches de celles de l'eau liquide, soit plus proches de celles de la glace, en fonction des techniques utilisées.

La figure I. 11 est issue de l'étude menée en 2001 par Girardet et Toubin. Cette simulation montre que l'état de surface de la glace est directement fonction de la température de la glace [Girardet et Toubin, 2001]. Plus la température de la surface de

glace est élevée et plus la couche superficielle est désordonnée. Ainsi, si à 190 K la glace est cristalline et rigide, à 270 K les six bicouches formant la glace étudiée en simulation sont totalement désordonnées et l'état de la première bicouche s'apparente à un état 'quasi-liquide'.

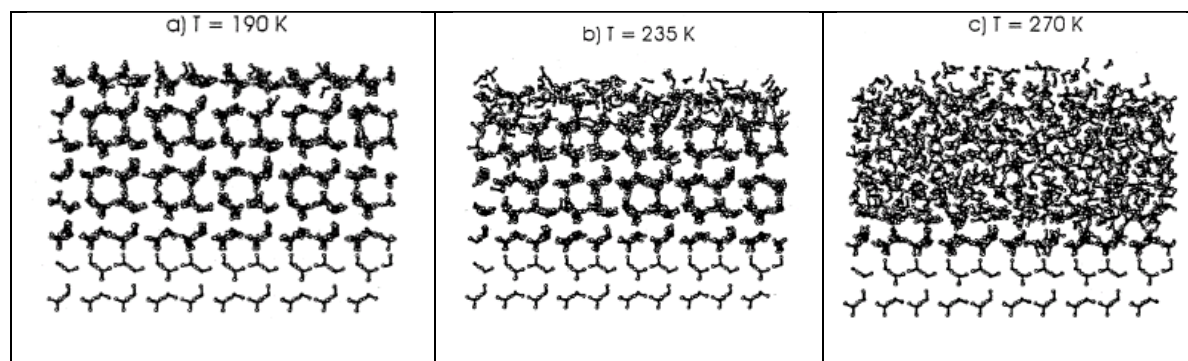


figure I. 11 Simulation d'un film de glace constitué de 6 bicouches déposées sur 2 bicouches de glace fixes à 190 K (a), 235 K (b) et 270 K (c) [Girardet et Toubin, 2001]

Par ailleurs, comme vu précédemment, des processus très rapides d'évaporation et de condensation de molécules d'eau à la surface de la glace viennent augmenter le désordre à la surface. En particulier, on peut se demander, si aux vues de la rapidité du processus, une molécule d'eau adsorbée à la surface a le temps de cristalliser avant de se désorber, en particulier pour des températures au dessus de 235 K.

A basse température ($T \leq 235$ K), les espèces gazeuses peuvent interagir avec une surface de glace principalement *via* l'établissement de liaisons hydrogènes avec les groupements hydroxyles non compensés de la surface. Mais à plus haute température ($T > 243$ K), dans des conditions atmosphériques où le désordre à la surface est de l'ordre de plusieurs monocouches d'épaisseur, les espèces organiques peuvent interagir avec la surface selon des processus qui s'assimilent d'avantage à une hydratation (par les molécules d'eau de la couche quasi liquide). Il a d'ailleurs déjà été observé que des hydrocarbures apolaires interagissent avec une surface de glace aux voisinages de -30 °C, de la même façon qu'avec une surface d'eau liquide [Orem et Adamson, 1969].

L'adsorption des espèces gazeuses est donc dépendante de l'hétérogénéité de surface à l'échelle microscopique et macroscopique, ainsi que du désordre moléculaire de surface qui modifie les propriétés d'adsorption. Cependant, en ce qui concerne la couche quasi-liquide, une grande incertitude règne sur ses propriétés et il est difficile de pouvoir déterminer s'il s'agit plus d'une couche désordonnée ou bien d'une couche liquide en

surface. La surface de la glace étant un système extrêmement dynamique, sa structure n'est pas aussi bien définie que celle de son volume.

iii. Les cristaux de glace dans les nuages

a. Formation de la glace dans les nuages

On distingue deux types de nucléation : la nucléation homogène et la nucléation hétérogène.

1) La *nucléation homogène* se produit en l'absence de toutes particules étrangères et nécessite une grande dépense d'énergie liée à la création d'une interface. Ce phénomène est responsable de la surfusion de l'eau pure jusqu'à des températures de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2) La *nucléation hétérogène* nécessite l'intervention de particules étrangères solides, solubles ou insolubles préexistantes. Ces particules jouent le rôle de noyaux de condensation pour catalyser le processus de nucléation. La présence d'un tel noyau abaisse l'énergie nécessaire à la formation de la nouvelle phase, rendant la transition plus facile. La nucléation hétérogène est celle la plus fréquemment observée dans l'atmosphère.

Tout processus de nucléation, homogène ou hétérogène, peut être décrit en cinq étapes distinctes. La figure I. 12 détaille ces cinq étapes à partir d'un exemple : l'évolution du profil de température lors de la congélation d'une gouttelette d'eau pure (ligne pointillée) et d'une solution aqueuse (ligne pleine).

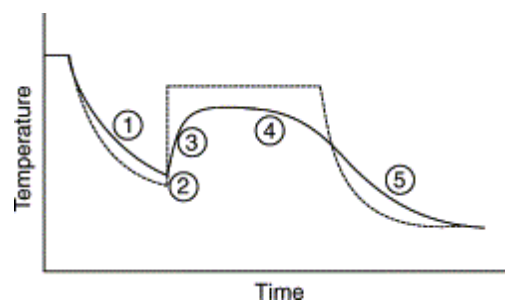


figure I. 12 Evolution du profil de température lors de la congélation d'une gouttelette d'eau pure (ligne pointillée) et d'une solution aqueuse (ligne pleine).

1) Rupture d'équilibre. L'équilibre thermodynamique est rompu du fait d'un changement dans les paramètres physiques. Ici il s'agit de la température mais ce paramètre peut être la pression. La goutte de liquide est refroidie de son état initial à une température inférieure au point de congélation.

(2) Nucléation. Des nucléi se forment de manière homogène (eau pure) à l'intérieur de la gouttelette ou de manière hétérogène autour d'ions, d'impuretés, de poussières ou encore au contact de surfaces et de défauts de structure tels que les dislocations.

(3) Recalescence. La température s'élève brusquement du fait de la croissance des cristaux de glace. Cette étape prend fin lorsque la surfusion est épuisée et que la goutte a atteint une température de congélation d'équilibre.

(4) Gel. La phase solide continue à croître. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que la goutte soit complètement gelée.

(5) Trempe. La température de la gouttelette congelée se réduit à une valeur d'équilibre proche de la température de l'air ambiant.

Dans l'atmosphère, la glace se forme selon deux processus : la condensation de la vapeur d'eau et la congélation d'eau liquide.

Ces changements de phase n'étant pas spontanés, ils se produisent par nucléation hétérogène autour de noyaux glaçogènes. Les noyaux glaçogènes dont certains sont des aérosols insolubles dans l'eau, possèdent des liaisons chimiques et / ou une structure cristallographique similaire à celle de la glace. Dans l'atmosphère, la condensation de vapeur d'eau autour de ces particules mène à la formation de glace monocristalline. Lorsque les températures sont faiblement négatives, typiquement jusqu'à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, la vapeur d'eau est en excès par rapport aux noyaux glaçogènes. Dans ces conditions, il y a formation de gouttelettes d'eau liquide dont le diamètre est compris entre 1 et $20\text{ }\mu\text{m}$ (tableau I. 1) [Mason, 1957]. Lorsqu'il y a coexistence d'eau liquide et condensée (glace), les gouttelettes surfondues peuvent alors geler lors de collisions avec des cristaux. Ce phénomène donne naissance à des cristaux dits « givrés ». Par ailleurs, un gradient de vapeur d'eau se crée entre la surface des gouttelettes d'eau liquide et la surface des cristaux de glace ($P_{\text{SAT}}(\text{gouttelettes}) > P_{\text{SAT}}(\text{cristaux})$). En accord avec l'effet Bergeron, le

gradient va entraîner l'évaporation des gouttelettes d'eau et leur recondensation autour de noyaux glaçogènes. Enfin, lorsque la température est suffisamment faible, typiquement en dessous de -20 °C , voir dans certaines conditions -40 °C , il y a rupture de surfusion des gouttelettes donnant ainsi naissance à de nouveaux noyaux glaçogènes.

b. Différentes formes de cristaux

D'après les parties précédentes, les cristaux de glace prennent naissance dans les nuages à partir de divers processus de formation et de croissance. Bien que les cristaux de glaces rencontrés dans l'atmosphère aient une structure hexagonale commune (*Ih*), ils se présentent sous une grande variété de formes qui est directement dépendante des conditions de température et d'humidité lors de leur formation et de leur croissance.

Dans les nuages mixtes, la présence simultanée de gouttelettes surfondues et de cristaux permet la formation de cristaux de glace par collision (figure I. 13). Ce phénomène est important dans les nuages soumis à des mouvements de convection forts où les conditions de température sont telles que la surfusion est encore possible (typiquement supérieure à -20 °C).

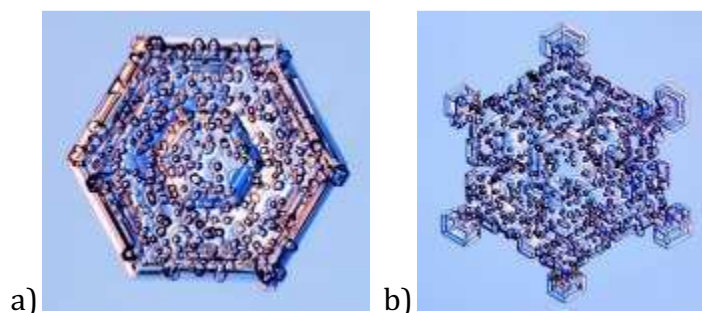


figure I. 13 Résultat de la collision de gouttelettes d'eau surfondues avec un cristal de glace de type plaquette (a) et plaquette avec extension en étoile (b).

La phase liquide est essentielle dans le développement des cristaux de glace. Un autre phénomène important dans les nuages mixtes est l'effet Bergeron déjà mentionné dans la partie précédente. Aux alentours de -15 °C , 48 % des cristaux observés dans des nuages sont des cristaux polycristallins formés par recondensation autour d'un cristal

de la vapeur d'eau des gouttelettes qui l'entourent [Auer, 1972]. La figure I. 14 illustre ce phénomène.

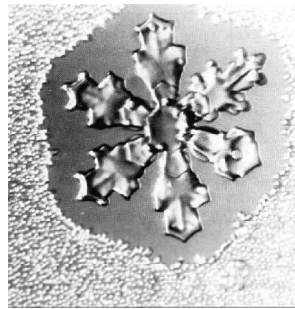


figure I. 14 Illustration de l'effet Bergeron: cristal de 400 μm de diamètre entouré de gouttelettes d'eau surfondue microscopiques. Le cristal se développe par déposition de la vapeur d'eau des gouttelettes environnant le cristal [Pruppacher et Klett, 1997].

Les cirrus sont essentiellement composés de cristaux de glace dont la forme et la taille varient de quelques microns à quelques centaines de microns en fonction de leur altitude dans le nuage. Ces 20 dernières années, des missions aéroportées aux Etats-Unis et en Europe telles que FIRE (First ISCCP (International Satellite Cloud Climatology Project) Regional Experiment, [Cox *et al.*, 1987]) et ICE (International Cirrus Experiment, [Raschke *et al.*, 1998]), ont montré que les cristaux présents à la base d'un nuage sont beaucoup plus gros et de formes plus complexes que ceux situés à son sommet. Au sommet du nuage, les conditions sont telles qu'un cristal peut croître totalement par condensation de vapeur d'eau autour d'un noyau glaçogène pour former un cristal monocristallin. En revanche, un cristal formé par tout autre processus est polycristallin et sa croissance s'effectue selon différentes directions autour de son noyau de condensation. A titre d'exemple, la figure I. 15 montre quelques photographies de cristaux de glace rencontrés dans des cirrus.

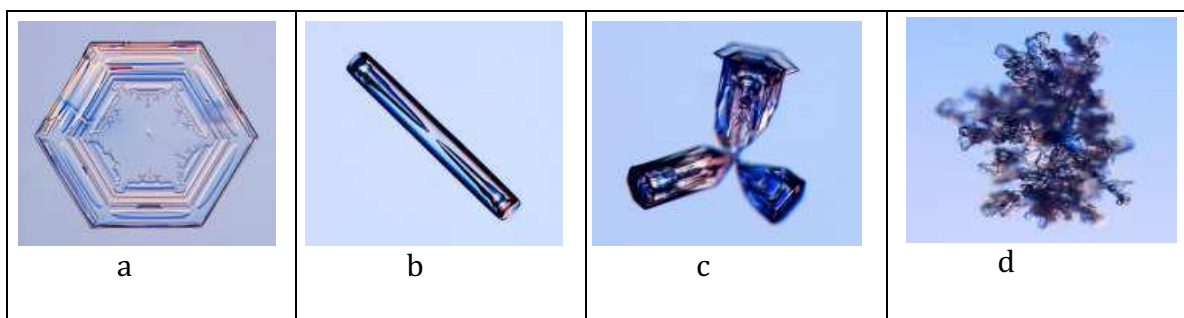


figure I. 15 Photos de quelques cristaux de glace rencontrés dans les cirrus : (a) plaquette, (b) colonne creuse, (c) cristaux formés à partir d'une gouttelette gelée polycristalline, (d) agrégat.

B. DANS LA CRYOSPHERE

La cryosphère regroupe toutes les surfaces de la planète où l'eau est sous forme solide (sauf hydrométéores), ce qui comprend la neige, la glace d'eau douce (rivières et lacs), les sols gelés et pergélisols, les calottes mineures (glaciers) et les calottes majeures (Groenland, Antarctique) ainsi que les icebergs et la glace de mer. Le tableau I. 2 recense les principales composantes de la cryosphère et le pourcentage de la surface totale terrestre recouverte. Ainsi, en fonction de la saison, la cryosphère peut recouvrir entre 17 et 25 % de la surface du globe [Wallace et Hobbs, 1977].

tableau I. 2 Principales composantes de la cryosphère et pourcentage de la surface totale terrestre qu'ils recouvrent [Wallace et Hobbs, 1977].

Composantes de la cryosphère	% de l'aire totale de la Terre
Recouvrement neigeux de saison	9
Pergélisol	5
Antarctique mer gelée (septembre)	4
Arctique mer gelée (mars)	3
Antarctique couche de glace	2,7
Groenland couche de glace	0,35
Glacier des Alpes	0,1

L'impact de la cryosphère est multiple. Tout d'abord de la même façon que les cirrus, elle participe à l'albédo. Ensuite, en augmentant la salinité quand la mer gèle, la cryosphère modifie la circulation globale des océans [Ryder, 2003]. D'un point de vue atmosphérique, il est prouvé que la neige et la glace qui recouvrent la mer sont des acteurs clés de la chimie de la couche limite, en particulier parce que des réactions photochimiques et hétérogènes peuvent s'y produire [Grannas et al., 2007; Kahan et Donaldson, 2008; Klan et al., 2003; Klanova et al., 2003; Ram et Anastasio, 2009]. Cette chimie est à la fois une source potentielle de molécules de brome, de composés organiques oxygénés de petite taille et d'oxydes d'azote (NO_x) [Dominé et Rey-Hanot, 2002] ainsi qu'un puits potentiel pour les polluants organiques [Wania et al., 1998].

La figure I. 16 tirée d'une étude de Sumner et Shepson en 1999, représente les mécanismes de formation du formaldéhyde dans le manteau neigeux [Sumner et Shepson, 1999]. Tout d'abord, des échanges rapides peuvent avoir lieu entre le

formaldéhyde de la phase gazeuse et celui présent dans le premier mètre d'épaisseur du manteau neigeux. Du fait des faibles températures observées, le manteau neigeux peut également piéger des composés semi-volatils. Le rayonnement solaire peut pénétrer facilement les 10 premiers centimètres de neige. De fait, le nitrate contenu dans la neige peut ainsi être photodissocié et initier une chimie radicalaire dans laquelle l'oxydation de la matière organique, mène à la formation de formaldéhyde. Le formaldéhyde peut également être photodissocié dans les espaces interstitiels du manteau neigeux, menant alors à la reformation de radicaux hydroxyles. Comme l'illustre la figure I. 16 (partie c), le formaldéhyde participe à des réactions dans le manteau neigeux qui facilitent la libération de brome moléculaire dans la basse troposphère, et participe ainsi à la première étape du mécanisme de destruction d'ozone en zone arctique.

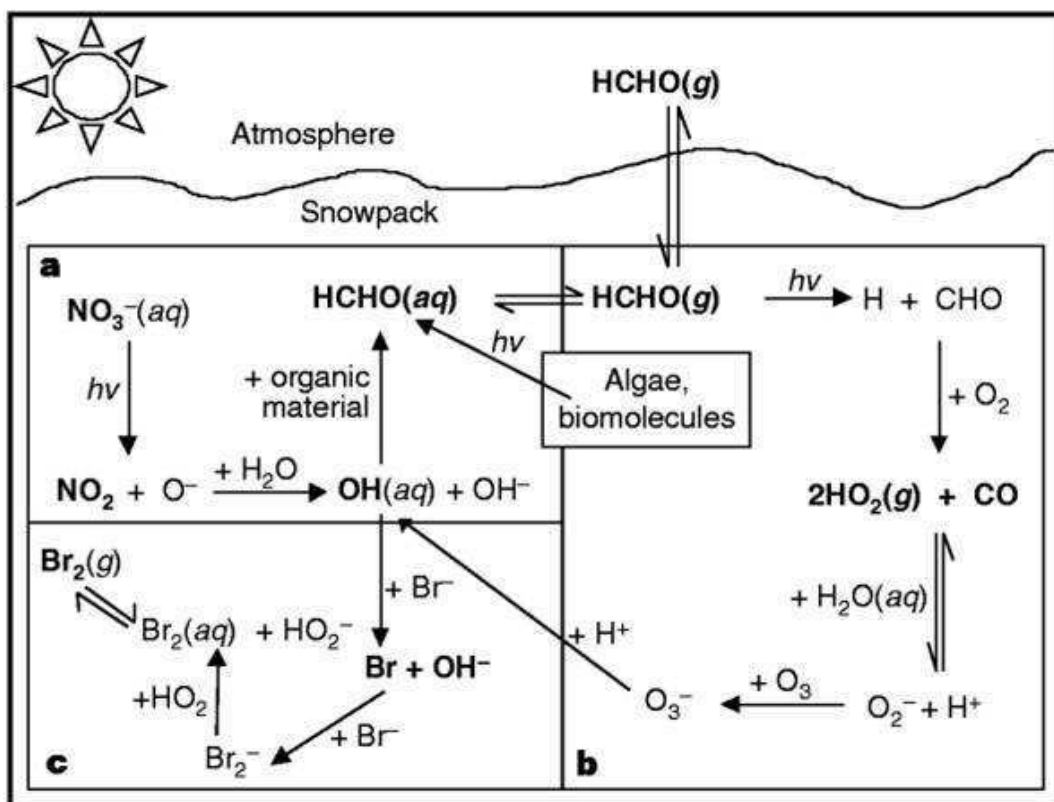


figure I. 16 Mécanismes de formation du formaldéhyde dans le manteau neigeux [Sumner et Shepson, 1999].

I.3 LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS DANS L'ATMOSPHERE

99 % de la masse totale de l'atmosphère terrestre (environ 5×10^{18} kg) est présente à des altitudes inférieures à 30 km, dont 50 % à des altitudes inférieures à 5,5 km. A ces altitudes, les libres parcours moyens des molécules sont de l'ordre de 100 nm (figure I. 1). Les molécules rentrent donc facilement en collision et les réactions chimiques peuvent être très rapides.

L'atmosphère est principalement composée des trois gaz majeurs : l'azote, l'oxygène et l'argon respectivement en proportion : 78, 21 et 0,9% (pour une atmosphère sèche). Les autres gaz qui la composent et parmi eux les Composés Organiques Volatils (COVs), sont appelés gaz traces du fait de leur présence en plus faibles proportions.

A. DEFINITION

Les COVs sont des composés constitués de l'élément carbone et de l'hydrogène, dans lesquels l'hydrogène peut être partiellement ou totalement remplacé par de l'oxygène, des halogènes, du soufre ou de l'azote, à l'exception des oxydes de carbones et des carbonates. Leur pression de vapeur de 10 Pa ou plus à la température de 293,15 K, leur permet de se propager plus ou moins loin de leurs sources d'émission. Une fois émis dans l'atmosphère, ils peuvent y demeurer pendant un temps suffisamment long pour participer à des réactions photochimiques.

La littérature fait état de milliers de composés organiques présents sous forme gazeuse dans l'atmosphère. Le méthane (CH_4) est un des gaz les plus abondants, avec à l'heure actuelle, une concentration de près de 1,8 ppm dans l'atmosphère. Des carottages de glace ont montré que 800 ans avant la révolution industrielle, sa concentration était de 0,7 ppm. Les zones humides, les termites et les océans sont responsables de l'émission de 200 millions de tonnes de CH_4 par an, mais près de deux tiers des émissions sont issues des activités humaines telles que l'agriculture et l'utilisation de combustibles fossiles. L'augmentation du méthane à la surface de la Terre est donc imputable à l'homme moderne industrialisé [Holloway et Wayne, 2010]. On peut quasiment étendre

cette dernière observation à l'augmentation des ratios de mélange (ppb, ppm) de tous les autres composés organiques volatils.

Selon la littérature, 20 millions de tonnes de COVs non méthaniques sont émis à l'échelle globale, par an, par des sources anthropiques contre 1150 million par des sources biogéniques [Guenther *et al.*, 1995; Lamb *et al.*, 1993]. Et, d'une manière générale, la principale source biogénique des COVs est liée à l'activité des plantes, avec en particulier les émissions des terpènes [Guenther *et al.*, 1995; Karl *et al.*, 2004; Millet *et al.*, 2010]. La plupart des composés ainsi générés ont une durée de vie relativement courte, avec une persistance dans l'atmosphère de quelques heures à quelques jours. Mais si dans certaines régions du globe, les sources biogéniques des COVs sont responsables d'environ 90 % des rejets non méthaniques, les sources anthropiques sont majoritaires dans les régions industrialisées.

A titre d'exemple, le tableau I. 3 répertorie les émissions des COVs non méthaniques (COVNM) dans l'air en France métropolitaine, d'après le rapport d'inventaire national d'avril 2010 [CITEPA, 2010]. Ainsi le résidentiel / tertiaire et l'industrie manufacturière, avec respectivement 32 % et 31 % des émissions totales, sont les principales sources anthropiques d'émission de COVs non méthaniques. Les autres sources liées aux émissions maritimes et aériennes, ainsi qu'aux émissions biogéniques représentent 1 177 kt, dont 81,1 % sont issus des terpènes [CITEPA, 2010].

tableau I. 3 Emissions des COVs non méthaniques dans l'air en France métropolitaine (unité Gg = kt de COVNM) [CITEPA, 2010].

familles de composés	Source CITEPA / format SECTEN - avril 2010						speciation COVNM-d.xls	
	Transforma- tion d'énergie	Industrie manufac- turière	Résidentiel / tertiaire	Agriculture / sylviculture	Transport routier	Autres transports (*)	TOTAL	Hors total (**)
Alcanes et cycloalcanes	44,33	103,26	67,63	14,58	60,31	12,10	302,20	8,2
Alcènes	2,35	8,91	74,55	9,45	24,81	7,10	127,16	2,8
Alcyne	0,10	1,25	20,30	1,42	4,64	1,83	29,53	0,2
Autres insaturés	0,00	0,17	0,37	0,00	0,00	0,00	0,54	0,0
Aromatiques	1,49	73,88	59,60	9,01	37,97	13,26	195,23	2,8
Phénols et crésols	0,00	0,11	0,02	0,00	6,02	0,31	6,47	0,0
Styrènes et dérivés	0,00	5,42	4,10	0,08	0,66	0,24	10,50	0,0
Aldéhydes	0,56	3,50	12,10	2,81	19,65	2,51	41,12	0,7
Cétones	0,23	12,92	7,27	0,01	1,13	0,16	21,73	5,7
Acides carboxyliques	0,00	0,27	0,01	0,00	0,00	0,00	0,28	0,0
Composés halogénés	0,00	7,92	2,49	0,00	0,00	0,00	10,41	0,0
Esters	0,00	5,14	1,09	0,00	0,00	0,00	6,23	0,0
Acrylonitrile	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0
Alcools	0,00	70,97	64,04	0,00	0,00	0,00	135,02	5,1
Ethers	0,00	0,73	0,56	0,00	0,00	0,00	1,30	0,0
Dérivés du glycol	0,00	15,06	5,26	0,00	0,00	0,00	20,33	0,0
Phtalates	0,00	4,63	0,71	0,00	0,00	0,00	5,34	0,0
Terpènes	0,00	2,18	0,69	60,11	0,00	0,00	62,99	949,3
Diènes	0,01	0,05	0,00	24,28	0,61	0,37	25,31	147,3
Composés non identifiés	1,14	12,18	16,81	36,07	3,90	0,21	70,30	54,9
TOTAL	50,2	328,5	337,6	157,8	159,7	38,1	1 072,0	1 177,0
% / émissions totales (a)	4,7	30,6	31,5	14,7	14,9	3,6	100,0	

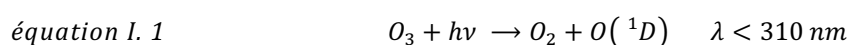
(*) selon définitions de la CEE - NU - les émissions répertoriées hors total ne sont pas incluses, à savoir les émissions maritimes internationales, les émissions de la phase croisière (≥ 1000 m) des trafics aériens domestique et international, ainsi que les émissions des (**)

(**) hors total incluant les sources biotiques et non anthropiques
(a) on entend par "émissions totales", les émissions pour lesquelles une spéciation a été déterminée (98,7% du total des COVNM en France en 2008)

B. DEVENIR ATMOSPHERIQUE DES COVs ETUDIES

D'un point de vue réactionnel, une fois émis dans l'atmosphère, les COVs peuvent être photolysés ou réagir en phase gazeuse avec les différents oxydants atmosphériques, tels que les radicaux OH, NO₃ ou encore l'ozone dans le cas des COVs insaturés.

La principale source de radicaux OH dans l'atmosphère provient de la photolyse de l'ozone initiée par le rayonnement solaire.



L'atome d'oxygène dans l'état excité O(¹D) réagit avec la vapeur d'eau pour former deux radicaux hydroxyle OH selon l'équation I. 2.



Des radicaux OH sont également produits dans la troposphère, en milieu pollué, par photolyse de l'acide nitreux.



Et la réaction des radicaux HO₂ avec NO mène à la reformation de radicaux OH (recyclage).

Plus généralement dans des conditions telles que : T = 298 K, [O₃] = 50 ppb, [HO₂] = 4 × 10⁻³ ppb, [NO] = 40 ppb, [HONO] = 1 ppb, on peut estimer la production de radicaux OH comme suit [Seinfeld et Pandis, 1998]:



La concentration typique de radicaux OH dans la CLP est de l'ordre de 2 × 10⁶ molécules.cm⁻³ [Atkinson, 2000].

Ainsi, la plupart des réactions d'oxydation initiées par OH ont lieu pendant la journée. NO₃ étant dissocié par les rayonnements solaires pendant la journée, il peut seulement initier des réactions pendant la nuit. Toutefois, l'ozonolyse des COVs insaturés peut être significative pour certains d'entre eux.

Finalement, comme nous le verrons dans la suite de ce manuscrit, le plus souvent, la réaction avec les radicaux hydroxyles est la voie d'élimination la plus rapide des COVs dans l'atmosphère, même si la photolyse peut jouer un rôle important comme dans le cas des aldéhydes. Les rapports de branchement entre ces deux réactions peuvent d'ailleurs varier en fonction de l'altitude comme cela a déjà été mis en évidence pour l'acétone. Les calculs du temps de vie de ce composé montrent que la principale voie d'élimination dans la HT est la photolyse, tandis qu'à des altitudes proches de la surface, c'est l'oxydation initiée par le radical OH qui est la réaction majoritaire [Gierczak et al., 1998].

A titre d'illustration, la figure I. 17 schématise l'oxydation des composés organiques volatils (notés RH) par le radical OH suivie de la formation d'un radical peroxy (RO_2) après l'addition d' O_2 .

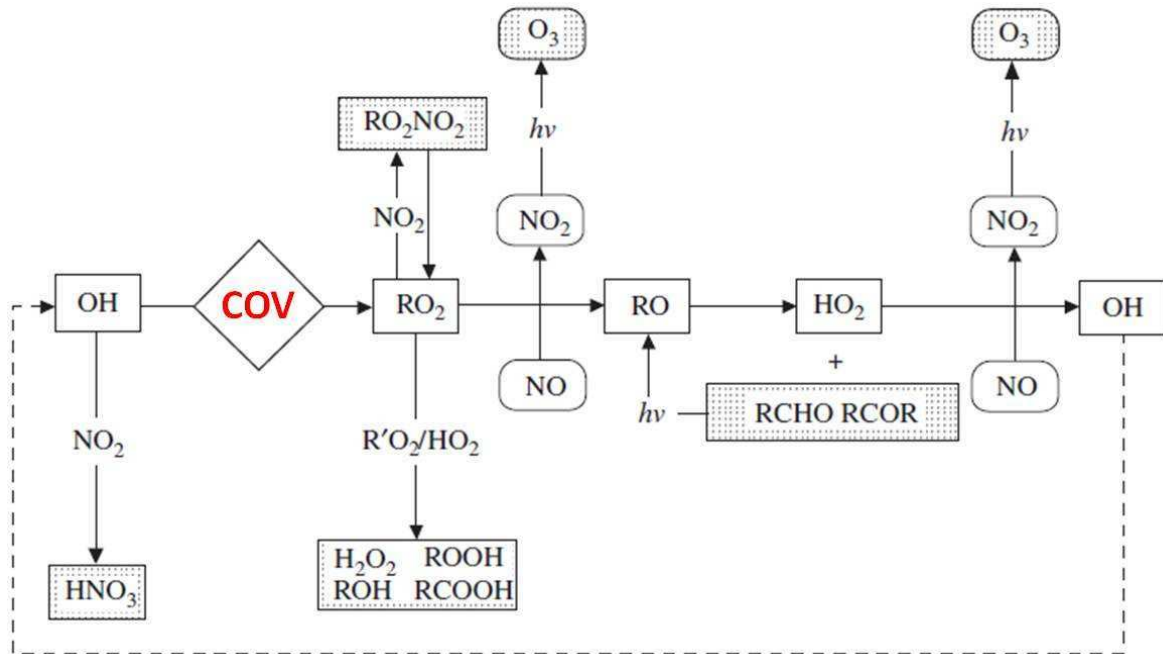


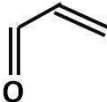

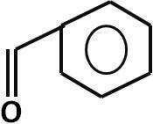
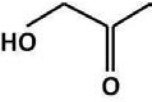
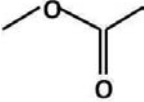
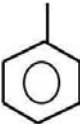



figure I. 17 Schéma d'oxydation des composés organiques volatils (COVs) (notés RH) au cours de la journée par le radical OH suivie de la formation d'un radical peroxy (RO_2) après l'addition de O_2 [Holloway et Wayne, 2010].

i. Durée de vie des COVs étudiés

Les COVs étudiés dans le cadre de cette thèse sont regroupés dans le tableau I. 4. Leur constante de Henry à 298,15 K, y sont également reportées.

tableau I. 4 Composés étudiés et leur constante de Henry à 298,15 K.

Nom	Formule	$H_{298,15\text{ K}} (\text{M.atm}^{-1})$
Formaldéhyde		$3,2 \times 10^3$ [Staudinger et Roberts, 1996]
Acétaldéhyde		$1,4 \times 10^1$ [Staudinger et Roberts, 1996]
Acroléine		7,4 [Snider et Dawson, 1985]
Glycolaldéhyde		$4,1 \times 10^4$ [Betterton et Hoffmann, 1988]
Benzaldéhyde		$3,9 \times 10^1$ [Staudinger et Roberts, 1996]
Hydroxyacétone		2×10^4 [Klotz et al., 1999]
Acétate de méthyle		8,7 [Buttery et al., 1969]
Toluène		$1,6 \times 10^{-1}$ [Allen et al., 1998]
Naphtalène		2 [Meylan et Howard, 1991]

Le tableau I. 5 regroupe quant à lui les durées de vie en phase gazeuse des COVs étudiés par rapport à leurs réactions avec le radical OH, NO₃ et l'ozone. Leur durée de vie par rapport à la réaction de photolyse y est également précisée. Ces durées de vie ont été calculées à partir des constantes de réaction (k_{OH} , k_{O_3} , k_{NO_3} , J) pour des concentrations en radicaux OH, NO₃ et en ozone, respectivement égales à 2×10^6 , 7×10^{11} et 5×10^8 molécules.cm⁻³ [Atkinson, 2000].

Ces durées de vie seront commentées dans les paragraphes suivants dédiés à chacun des COVs étudiés.

tableau I. 5 Durées de vie des COVs étudiés par rapport à leurs réactions avec le radical OH, NO₃ et l'ozone. Leur durée de vie par rapport à la réaction de photolyse est également précisée. Ces durées de vie ont été calculées à partir des constantes de réaction (k_{OH} , k_{O_3} , k_{NO_3} , J) pour des concentrations en radicaux OH, NO₃ et en ozone, respectivement égales à 2×10^6 , 7×10^{11} et 5×10^8 molécules.cm⁻³ [Atkinson, 2000]. Les détails pour les constantes de photolyse sont donnés sous le tableau.

COV	Durée de vie vis-à-vis des puits suivants			
	OH ⁽¹⁾	O ₃ ⁽²⁾	NO ₃ ⁽³⁾	Photolyse ⁽⁴⁾
Formaldéhyde	1,2 jours (a)	> 4,5 ans (b)	80 jours (a)	4 heures (c)
Acétaldéhyde	9 heures (a)	> 4,5 ans (b)	17 jours (a)	6 jours (c)
Acroléine	7 heures (d)	64 jours (h)	21 jours (e)	6 jours (d)
Benzaldéhyde	11 heures (a)	n.d.	18 jours (a) 9 jours (e)	19 heures (i) 1 heure (j)
Hydroxyacétone	2 jours (e)	n.d.	n.d.	8 jours (e)
Glycolaldéhyde	12 heures (f)	n.d.	n.d.	1 jour (f)
Acétate de méthyle	18 jours (g)	n.d.	n.d.	négligeable
Toluène	1,9 jours (a)	> 4,5 ans (a)	1,9 ans (a)	négligeable
Naphtalène	6 heures (k)	83 jours (k)	> 4,5 ans (k)	négligeable

(¹) $\tau_{OH}=1/k_{OH} \times [OH]$, (²) $\tau_{O_3}=1/k_{O_3} \times [O_3]$, (³) $\tau_{NO_3}=1/k_{NO_3} \times [NO_3]$, (⁴) $\tau_{photolyse}=1/J$, (a) [IUPAC], (b) [NIST], (c) [Atkinson, 2000] (soleil vertical), (d) [Magneron et al., 2002] (30° nord, au niveau du sol, juillet, ciel sans nuage), (e) [Orlando et al., 1999b], (f) [Magneron et al., 2005a] (juin, Espagne, niveau du sol), (g) [Andersen et al., 2009], (h) [Grosjean et al., 1993], (i) [Zhu et Cronin, 2000] (40° nord, au niveau du sol, juillet, ciel sans nuage), (j) [Thiault et al., 2004] (40° nord, au niveau du sol, juillet, ciel sans nuage), (k) [Atkinson et Arey, 1994], n.d. : non déterminé.

A ces puits s'ajoutent, les dépôts secs et humides à la surface de la terre.

En effet, après émission, les espèces chimiques sont transportées dans la couche limite où elles réagissent et / ou sont adsorbées à la surface de la Terre. Le dépôt sec est de fait, le dépôt par gravité des composés gazeux, des aérosols et / ou des particules. En s'adsorbant sur des surfaces variées comme le sol, l'eau ou les plantes, les composés pénètrent ainsi les écosystèmes aquatiques et terrestres [Feigenbrugel, 2005]. On estime le dépôt sec en calculant la vitesse de déposition au sol (V_d en cm.s^{-1}) selon l'équation suivante :

équation I. 7
$$V_d = 100 \times \frac{X}{86400}$$

où X est la quantité de matière qui se dépose par jour par unité de surface ($\text{ng.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$) rapportée à la concentration du composé dans l'air ambiant (ng.m^{-3}) et 86400 correspond à la conversion des jours en seconde.

Généralement, les particules avec un diamètre supérieur à 20 μm sont susceptibles de se déposer et une vitesse standard de dépôt égale à 0,15 cm.s^{-1} a été définie pour les particules de moins de 10 μm . Toutefois, la vitesse de déposition dépendant de nombreux paramètres comme la taille des particules, les propriétés chimiques des composés, etc, elle est difficile à déterminer et peu de données sont donc disponibles dans la littérature [Wesely et Hicks, 2000].

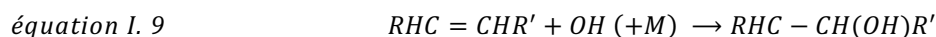
Le dépôt humide résulte quant à lui du processus d'élimination des basses couches de l'atmosphère par les précipitations qui se chargent en polluants avant d'atteindre le sol (lessivage) ou de l'incorporation des polluants à l'intérieur des gouttelettes d'eau et / ou des cristaux de glace présents dans les nuages. Les mesures de terrains ont montré que la quasi-totalité des composés organiques détectés dans l'atmosphère, sont présents dans les eaux de pluie [Satsumabayashi et al., 2001]. Mais leurs distributions sont tout à fait différentes de celles en phase gazeuse ou particulaire, en raison de la différence de solubilité dans l'eau qui existe entre les COVs (se référer aux valeurs de constantes de Henry à 298,15 K du tableau I. 4).

Aussi, la durée de vie résultante d'un polluant dans l'atmosphère dépend de tous les processus physiques et chimiques auxquels il participe dans la troposphère. Certains

tendent à réduire rapidement les concentrations des COVs dans l'atmosphère (photolyse, oxydation...), tandis que d'autres, comme le piégeage dans un cristal de glace, permettent à l'inverse de transporter l'espèce loin de ses sources d'émissions.

ii. COVs aromatiques (non oxygénés)

L'oxydation des hydrocarbures initiée par le radical OH conduit soit à l'arrachement d'un atome d'hydrogène (équation I. 8), soit à l'addition du radical sur une liaison insaturée (équation I. 9). Dans le cas des composés aromatiques, la voie majoritaire est l'addition du radical hydroxyle sur le cycle aromatique, même si l'arrachement d'un atome d'hydrogène de la chaîne alkyle substituée au noyau aromatique peut constituer une alternative minoritaire.



a. Toluène

SOURCES

Le toluène est émis dans l'atmosphère par des processus biogéniques comme les feux de forêt ou les éruptions volcaniques, mais sa principale source d'émission est anthropique avec l'automobile [Brocco *et al.*, 1997]. Principal constituant des essences sans plomb, le trafic routier représente 65 % des émissions anthropiques [Seinfeld *et Pandis*, 1998]. Les 16,7 millions de tonnes de toluène produits chaque année dans l'Union Européenne se répartissent entre 14 millions de tonnes sous forme de mélange incorporé à l'essence et 2,7 millions sous forme de toluène commercial [ECB, 2003]. Le tableau I. 6 répertorie les principales applications industrielles du toluène commercial en Europe et leurs quantités émises [ECB, 2003].

tableau I. 6 Principales applications industrielles du toluène commercial en Europe et leurs quantités émises [ECB, 2003].

Catégorie d'industrie	Utilisation	Quantité (kT.an ⁻¹)
Industrie chimique	Intermédiaire réactionnel	1945
	Solvant	200
	Agent d'extraction	150
Industrie pétrochimique	Solvant	161
Industrie des polymères	Régulateur de polymérisation	113
Industrie agrochimique	Intermédiaire réactionnel	8
Biens de consommation	Solvant	8
Industrie électronique	Solvant	0,2
Industrie du textile	Gommage des tissus	0,1
Peinture	Solvant	90
Impression	Solvant	15
TOTAL		2748

PUITS

Comme déjà mentionné, le devenir atmosphérique d'un polluant dépend des phénomènes physiques et chimiques auxquels il participe. Le toluène avec une faible constante de Henry ($1,6 \times 10^{-1} \text{ M.atm}^{-1}$, tableau I. 4) et peu de dépôt sec est majoritairement dégradé dans l'atmosphère par des réactions photochimiques en phase gazeuse. D'après le tableau I. 5, une fois émis dans l'atmosphère, la durée de vie du toluène vis-à-vis de sa réaction avec OH est estimée à 1,9 jours.

Comme l'illustre, la figure I. 18 dans la troposphère, les deux voies réactionnelles sont soit par arrachement d'un atome d'hydrogène du groupement méthyle (figure I. 18 (a)), soit par addition du radical OH sur le cycle benzénique (figure I. 18 (b)).

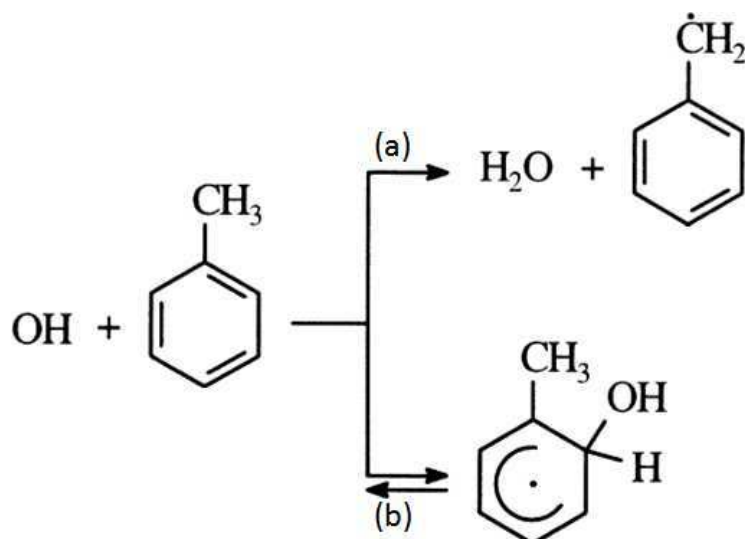
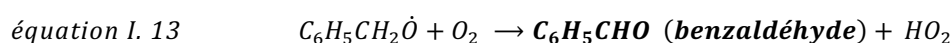
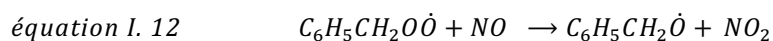
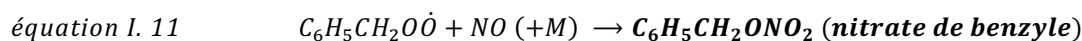
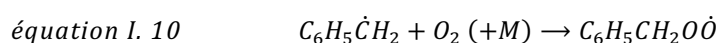


figure I. 18 Mécanisme d'oxydation du toluène initiée par le radical OH.

Le radical formé par la voie (a) réagit avec l'oxygène de l'air puis en présence de NO mène à la formation de nitrate de benzyle avec un rendement d'environ 10 - 12 % à température ambiante et à pression atmosphérique (équation I. 11), ainsi que de benzaldéhyde (équation I. 13) [Atkinson et Aschmann, 1994].



Toutefois, c'est l'addition d'un radical OH sur le cycle benzénique (figure I. 18 (b)), qui est le chemin réactionnel majoritaire (90 %). Le composé formé peut alors se décomposer sous l'effet de la température (en 0,2 - 0,3 s à 298 K) [Atkinson et Aschmann, 1994], réagir avec NO et NO₂ (réaction d'importance mineure) [Atkinson et Aschmann, 1994] ou avec O₂ et mener à la formation de *o*-crésol, *m*- et *p*- crésol [Atkinson, 1994; Seinfeld et Pandis, 1998].

Dans une étude publiée en 2000, Prévot *et al.*, ont mesuré les concentrations de COVs le matin et l'après midi à 1000 et 3000 m d'altitude dans le massif des Alpes [Prévot *et al.*, 2000]. Les concentrations de toluène mesurées à 3000 m sont plus élevées que celles à 1000 m d'altitude d'au moins deux ordres de grandeur. Avec un temps de demi-vie relativement court ($\tau_{OH} = 1,9$ jourS, voir tableau I. 5), les concentrations en toluène

détectées aux hautes altitudes ne peuvent être expliquées que par les processus de transport [Karl et al., 2001; Li et al., 2005; Prévot et al., 2000].

b. Naphtalène

SOURCES

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) ont été une des premières familles de polluants atmosphériques à être classifiés comme cancérigènes.

Produits par la combustion incomplète de matériaux organiques, les combustions naturelles (feux de forêt, éruptions volcaniques) sont minoritaires et ce sont les émissions anthropiques qui participent le plus aux émissions des HAPs dans l'atmosphère. Le tableau I. 7 répertorie les contributions relatives des différentes sources de HAPs en Europe. Ainsi, les concentrations rencontrées en atmosphère urbaine et rurale sont assez distinctes et sont influencées en grande partie par le trafic routier et les émissions domestiques.

tableau I. 7 Contribution relative en % des émissions totales de HAPs en Europe en 1990 et 2003
[Ravindra et al., 2008].

SOURCES	Contribution relative en % des émissions totales de HAPs en Europe	
	1990	2003
Secteur résidentiel	3,2	30,8
Usines	2,1	/
Solvants et autres produits	/	17,9
Autres procédés industriels	1,6	12,3
Production de métaux	9,3	9,3
Sidérurgie	8,6	/
Voitures de tourisme	/	4,0
Véhicules lourds	/	2,8
Véhicules légers	/	1,7
Métaux non ferreux	2,3	3,1
Combustion agricole	1,4	2,2
incinérateur	30,1	1,9
Autres déchets	9,9	/
Production de chaleur /électricité publique	25,1	/
Autres sources	6,4	15
TOTAL	2,4 ktonnes.an ⁻¹	1,3 ktonnes.an ⁻¹

Le naphthalène est le plus simple des HAPs puisqu'il contient uniquement deux noyaux aromatiques et il est également le plus abondant des HAPs détecté en atmosphère urbaine polluée [Arey et al., 1989; Atkinson et al., 1988]. Des concentrations de l'ordre de 1 µg.m⁻³ ont été détectées en atmosphère polluée au Brésil et à Los Angeles, ce qui est en moyenne trois ordres de grandeur plus élevé que la concentration totale des autres HAPs réunis [Arey et al., 1989; Moreira Dos Santos et al.]. En outre, il est présent à la fois

dans l'air extérieur et intérieur [Arey et al., 1987; Atkinson et al., 1988] et est un irritant pour les yeux, la peau et les voies respiratoires.

Le tableau I. 8 répertorie la contribution du naphthalène à la masse totale des HAPs provenant de leurs principales sources d'émissions [Khalili et al., 1995]

tableau I. 8 Contribution du naphthalène à la masse totale des HAPs provenant de leurs principales sources d'émissions [Khalili et al., 1995].

SOURCES	% du naphthalène à la masse totale de HAPs émise par cette source
Tunnels autoroutiers	76,2
Moteurs diesel	8,7
Moteurs à essence	55,6
Cuisson	89,8
Combustion du bois	11

Du fait de sa pression de vapeur élevée à température ambiante (~ 10 Pa à 298,15 K) le naphthalène est essentiellement présent dans la phase gazeuse (92,2 %) [Ruzicka et al., 2005].

Sa principale source d'émission correspond à la volatilisation à partir de produits contenant du naphthalène. Elle peut représenter jusqu'à la moitié des émissions. A cette source viennent s'ajouter les sources précédemment évoquées telles que le raffinage du pétrole, la combustion incomplète des matières organiques telles que le charbon, l'huile, le bois et les moteurs à essence et diesel [Seinfeld et Pandis, 1998]. La littérature fait état de concentrations en naphthalène plus élevées lors de l'hiver [Ravindra et al., 2001; Ravindra et al., 2008]. Ces plus fortes concentrations peuvent être dues à la dispersion verticale qui est moins importante pendant l'hiver, ainsi qu'à des réactions moins intenses dans la couche limite et une plus grande adsorption des particules à basse température [Subramanyam et al., 1994]. A cela, s'ajoute également, des émissions plus importantes issues du chauffage domestique et le fonctionnement intensif des centrales électriques en hiver [Lee et al., 2005].

PUITS

Le dépôt sec des HAPs est dépendant de la taille des particules [Baek et al., 1991]. Ainsi, le naphthalène (le plus simple des HAPs) est peu sujet à cette voie d'élimination et avec un flux vertical de dépôt sec estimé à $4,33 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ par jour [Poor et al., 2004], il peut être dispersé dans le monde entier et ainsi s'accumuler aux pôles [Van Jaarsveld et al., 1997; Wania et Mackay, 1996]. Par ailleurs, malgré une constante de Henry relativement faible ($H \sim 2 \text{ M}\cdot\text{atm}^{-1}$, tableau I. 4), il est le HAP qui a le plus d'affinité pour l'eau. Avec une solubilité de $31,7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, il a d'ailleurs été détecté dans des prélèvements d'eau de pluie [Manoli et Samara, 1999] et sa présence dans la neige en milieu urbain et dans les régions éloignées est bien établie [Boom et Marsalek, 1988; Cincinelli et al., 2005; Franz et Eisenreich, 2000; Hautala et al., 1995; Herbert et al., 2006; Reinosdotter et al., 2006].

Toutefois dans la troposphère, la réaction avec le radical OH est la principale voie d'élimination du naphthalène ($\tau_{\text{OH}} = 6$ heures, tableau I. 5). En présence de NO_x , les produits formés ont des pressions de vapeur plus faibles, favorisant ainsi la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS). Dans une étude publiée en 2009, Lee et Lane ont d'ailleurs identifié 23 composés issus de la réaction en phase gazeuse du naphthalène avec OH, dont des naphthoquinones (NQ) qui ont des effets néfastes avérés sur la santé [Lee et Lane, 2009]. La 1,2-NQ et la 1,4-NQ dont les voies de synthèse sont précisées sur la figure I. 19, sont les deux quinones les plus abondantes, dans les phases gazeuse et particulaire émises par les véhicules automobiles [Li et al., 2000; Nel, 2005].

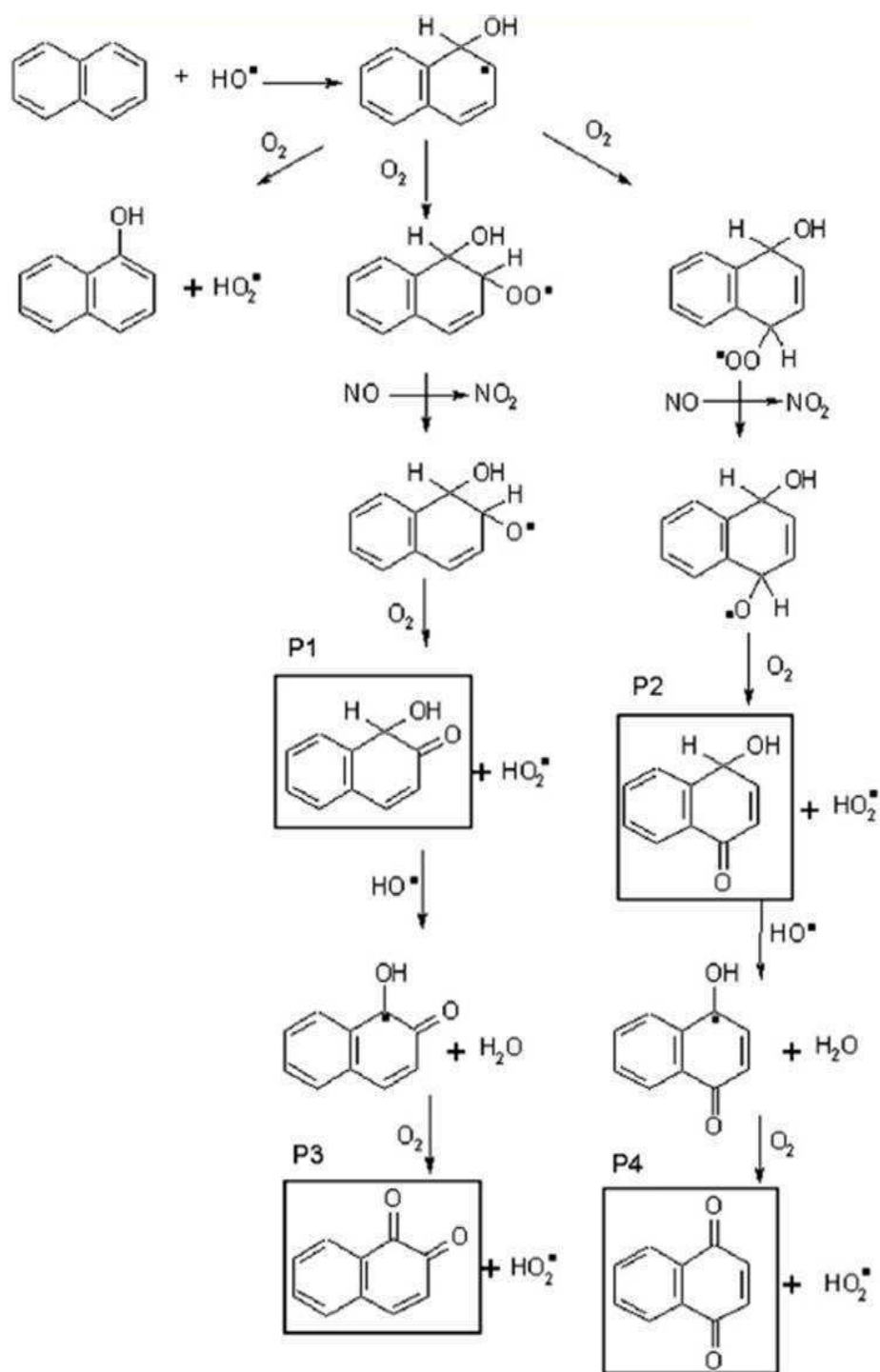


figure I. 19 Chemins réactionnels possibles menant à la formation de la 1,2- naphthoquinone et la 1,4- naphthoquinone à partir de la réaction du naphthalène avec le radical OH.

D'après le tableau I. 5, la réaction avec l'ozone est une voie relativement mineure d'élimination du naphthalène dans l'atmosphère ($\tau_{O_3} = 83$ jours). Comme l'illustre la figure I. 20, les espèces formées sont alors la 1,4-naphthalenedione et également la 1,4-naphthoquinone.

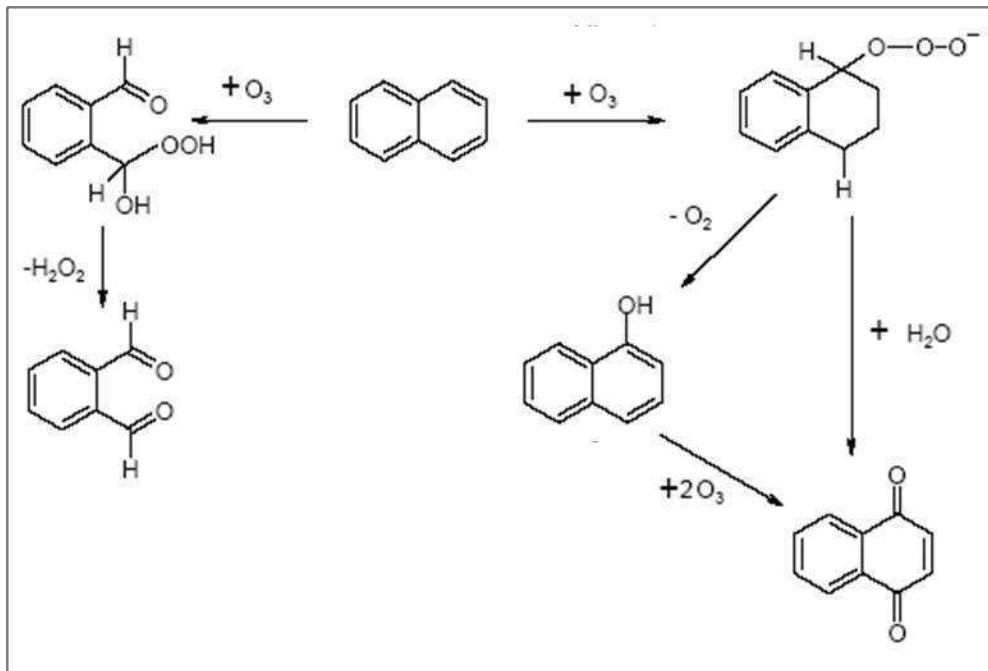


figure I. 20 Chemins réactionnels possibles menant à la formation de la 1,4-naphthalenedione et la 1,4- naphthoquinone à partir de la réaction du naphthalène avec l'ozone.

iii. COVs carbonylés

Comme illustré dans la partie précédente, les composés carbonylés (aldéhydes, cétones) sont des produits intermédiaires stables des réactions d'oxydation de nombreux COVs.

a. Formaldéhyde

Le formaldéhyde est le plus simple et le plus abondant des composés carbonylés présents dans la troposphère. C'est un polluant primaire issu de sources biogéniques telles que la combustion de la biomasse (feux de forêt), de la végétation, des bactéries, des algues, ou du plancton [Nuccio et al., 1995].

Ses sources anthropiques sont la combustion de carburants, les utilisations industrielles, les émissions des matériaux de construction et des produits de consommation comme la cigarette. Ainsi au Canada, les installations industrielles ont émis en 1997, 1424 tonnes de formaldéhyde suivi du tabagisme et l'incinération des déchets municipaux et

biomédicaux qui avec respectivement 84 et 10 tonnes par an, sont des sources importantes de formaldéhyde [Canada, 2001].

Comme vu précédemment, le formaldéhyde est également un polluant secondaire issu de la photo-oxydation d'autres COVs présents dans l'atmosphère comme le toluène. La figure I. 21 représente les contributions relatives des différents COVs à la production du formaldéhyde dans la couche limite [Lee et al., 1998a].

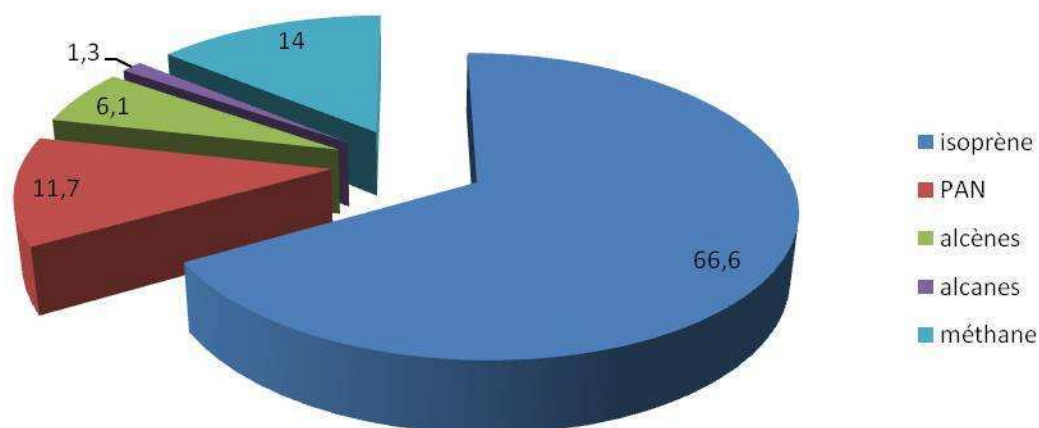


figure I. 21 Contributions relatives des COVs à la production in situ de 2,56 ppb.h⁻¹ de formaldéhyde dans la couche limite à partir de leur oxydation par le radical OH ([OH]=1×10⁷ molécules.cm⁻³) [Lee et al., 1998a].

D'après la figure I. 21, l'oxydation de l'isoprène par le radical OH contribue à la formation des 2 / 3 du formaldéhyde secondaire. Du fait de la diversité et de l'abondance des précurseurs (terpènes, alcènes, alcanes, composés organiques chlorés, alcools, etc.), les sources secondaires peuvent être largement majoritaires en milieu urbain. A titre d'exemple, des études ont montrées que lors d'épisodes photochimiques de pollution, la formation *in situ* de formaldéhyde contribuait jusqu'à 90 % du formaldéhyde total, présent dans l'atmosphère [Grosjean, 1982; Lowe et Schmidt, 1983]. Ainsi, la concentration moyenne du formaldéhyde dans la couche limite avoisine 0,5 ppb en atmosphère semi-urbaine et rurale [Finlayson-Pitts et Pitts, 1986] et varie entre 1 et 36 ppb en milieu urbain [Garcia et al., 2005].

La haute troposphère est une région d'intérêt particulier pour le formaldéhyde. Tout d'abord parce que la principale source secondaire est l'oxydation du méthane, qui avec une production de 1000 Tg.an^{-1} , assure une concentration résiduelle de formaldéhyde dans les régions éloignées des sources de pollution d'environ 50 ppt [Singh et al., 2000]. La contribution du méthane aux émissions *in situ* du formaldéhyde atteint 77 % et parmi les autres sources secondaires importantes du formaldéhyde dans la HT, on peut citer CH_3OOH et le méthanol, qui avec une contribution respectivement de 13 et 6 % participent à la formation de HCHO dans l'atmosphère [Stickler et al., 2006]. Ensuite, en déterminant le taux de production et d'élimination respectivement égaux à 92 et 208 ppt par jour, Jaeglé et al. ont mis en évidence en 2000, des ratios de mélange non expliqués laissant supposer une production possible de formaldéhyde par des processus hétérogènes à la surface de la glace et des aérosols [Jaeglé et al., 2000].

PUITS

La forte solubilité du formaldéhyde, ($H > 10^3 \text{ M.atm}^{-1}$, se référer au tableau I. 4), tend à laisser penser que ce composé est susceptible d'être éliminé efficacement de l'atmosphère par dépôt humide et des études ont montré une baisse significative de la concentration de formaldéhyde dans l'atmosphère lors d'épisodes de pluie [Zhou et al., 2009]. Toutefois, bien que la présence du formaldéhyde dans les eaux de pluie soit avérée [Economou et Mihalopoulos, 2002; Kieber et al., 1999], il y a seulement entre 2 et 4 % du formaldéhyde produit dans l'atmosphère par l'oxydation du méthane, qui sont éliminés par dépôt humide [Zafiriou et al., 1980]. Des échantillons collectés entre mai 2003 et mai 2004 à Izmir, en Turquie ont permis la détermination d'un flux vertical de dépôt sec estimé à $17 (\pm 12) \mu\text{g.m}^{-2}$ par jour, et d'un dépôt humide de $86 \mu\text{g.m}^{-2}$. Comme attendu, les dépôts totaux (secs + humides) sont donc dominés par les dépôts humides (~83 %) [Seyfioglu et al., 2006], mais les principaux puits troposphériques du formaldéhyde sont la réaction avec le radical OH ($\tau_{\text{OH}} = 1,2$ jours, tableau I. 5) et la photolyse ($\tau_{\text{hv}} = 4$ heures, tableau I. 5).

Le formaldéhyde se photodissocie respectivement selon l'équation I. 14 et l'équation I. 15.



Les contributions de ces puits sur le budget du formaldéhyde dans la HT sont respectivement de 41 % (équation I. 14) et 26 % (équation I. 15) [Stickler *et al.*, 2006].

Les espèces formées (H et $\dot{H}CO$), en présence de NO_x , mènent à la formation de radicaux HO_2 via l'équation I. 16 et l'équation I. 17 et donc à des radicaux OH (équation I. 18).



La dégradation du formaldéhyde participe donc à l'augmentation de la capacité oxydante de l'atmosphère. En 2000, Jaeglé *et al.* estiment d'ailleurs que jusqu'à 30 % des radicaux HO_x formés dans la HT sont issus de la photolyse de HCHO [Jaeglé *et al.*, 2000].

La durée de vie atmosphérique du formaldéhyde est également régie par sa réaction avec le radical OH ($\tau_{OH} = 1,2$ jours, tableau I. 5). Pour le formaldéhyde, les produits formés selon cette voie d'oxydation sont les mêmes que ceux provenant de sa photolyse, en particulier le radical $\dot{H}CO$ source de radicaux HO_x .



Les réactions avec le radical OH et la photolyse sont majoritaires pendant la journée, tandis que pendant la nuit, le formaldéhyde peut réagir avec le radical NO_3 ($\tau_{NO_3} = 80$ jours, tableau I. 5) et ainsi être à la fois une source d'acide nitrique et de radicaux HO_x :



b. AcétaldéhydeSOURCES

La source principale de l'acétaldéhyde dans l'atmosphère est la dégradation photochimique des COVs tels que les alcanes ($C > 1$) et les alcènes ($C > 2$) [Atkinson *et al.*, 2006].

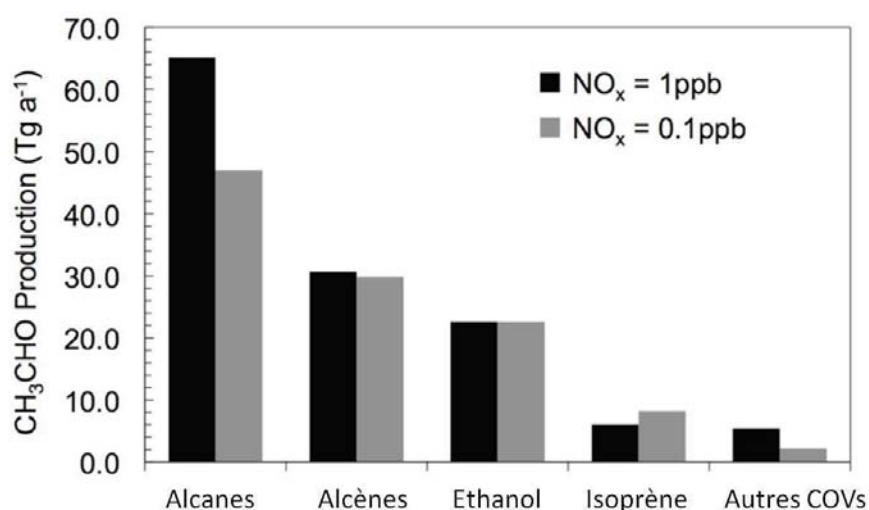


figure I. 22 Contribution des COVs précurseurs à la production globale d'acétaldéhyde calculée par le modèle GEOS-Chem, soit avec une faible concentration de NO_x (0,1 ppb en gris), soit une forte concentration (1 ppb en noir) [Millet *et al.*, 2010].

Comme l'illustre la figure I. 22 tirée d'une étude de Millet *et al.*, en 2010, l'acétaldéhyde avec plus de 20 tonnes par an et un rendement molaire de 95 % est un produit de l'oxydation de l'éthanol [Millet *et al.*, 2010]. Ces dernières années ont connu l'utilisation croissante des biocarburants afin de remédier à l'appauvrissement en ressources pétrolières et diminuer l'effet de serre (les plantes adsorbant du CO₂ pendant leur croissance). Toutefois, les études récentes tendent à montrer que l'impact sur la santé, du fait de la mauvaise qualité de l'air, serait supérieur aux bénéfices sur le climat [Hill *et al.*, 2006; Hill *et al.*, 2009; Jacobson, 2007]. Par exemple dans une étude publiée en 2007, Jacobson *et al.* estiment que l'utilisation de l'éthanol E85 (85 % d'éthanol, 15 % d'essence) augmenterait de 100 % (par rapport à l'utilisation du gasoil) les hospitalisations, l'asthme et la mortalité liés à la mauvaise qualité de l'air [Jacobson, 2007]. Cette même étude, estime que le passage de tout le parc automobile des Etats-Unis à l'E85 augmenterait de 0,14 tonne par an les émissions d'acétaldéhyde et de 2,1

tonnes par an les émissions d'éthanol. Ainsi, la quantité de précurseurs d'acétaldéhyde dans l'air augmenterait de près de 80 %.

L'acétaldéhyde est également issu de sources primaires anthropiques et biogéniques, dominées par les sources biogéniques comme la fermentation des plantes. Les sources anthropiques de l'acétaldéhyde sont nombreuses. Dans le secteur industriel, on peut citer les usines de pâtes à papier, des fabriques de pneus ou de caoutchouc et les raffineries de pétrole. De l'acétaldéhyde est également émis par la combustion des carburants, du bois, du plastique [Canada, 1999]. Il est en particulier l'aldéhyde majoritaire de la phase gazeuse de l'atmosphère de Los Angeles [Grosjean, 1982; Kawamura *et al.*, 2000]. Une autre source importante de l'acétaldéhyde dans l'atmosphère est la photodégradation de la matière organique présente dans l'eau [Zhou *et Mopper*, 1997], dont les émissions sont estimées entre 57 et 125 tonnes par an [Millet *et al.*, 2010; Singh *et al.*, 2004].

A titre d'illustration, le tableau I. 9 regroupe les ratios de mélange d'acétaldéhyde en ppbv mesurés dans différentes études et la figure I. 23 les ratios de mélange de l'acétaldéhyde dans la moyenne et basse troposphère, estimés par Millet *et al.*, en 2010 [Millet *et al.*, 2010].

tableau I. 9 Ratio de mélange d'acétaldéhyde déterminé pour divers sites, dont la location et la période de mesure sont précisés.

Site	Ratio de mélange (ppbv)	location	période
Pluie (foret) ^(a)	< 1	Amazonie (Brésil)	saison humide (1999)
Pluie (foret) ^(a)	5	Amazonie (Brésil)	saison sèche (1999)
Pluie (foret tropicale) ^(b)	0,26 - 0,44	Costa Rica	04 / 2003
foret tropicale ^(c)	0,85	Venezuela	01 - 02 / 2000
Site forestier éloigné ^(d)	1,0 ± 0,7	Nouveau Mexique (USA)	été 1997
Foret de feuillus ^(e)	0,4	Michigan (USA)	09 - 11 / 2001
Foret de feuillus ^(e)	0,4	Michigan (USA)	04 - 07 / 2002
Milieu rural ^(d)	1,4 ± 0,9	Socorro (USA)	été 1997
Milieu rural ^(f)	0,3 - 1,2	Allemagne et Canada	/
Milieu rural et semi urbain ^(g)	0,2 - 5,0	Europe et Amérique du Nord	/
Milieu semi urbain ^(f)	0,7 ± 0,4	Danemark	02 / 1994
Milieu semi urbain ^(h)	1,56 - 3,29	Catalogne (Espagne)	12/2003 - 10/2004
Milieu urbain ⁽ⁱ⁾	2,19 - 24,95	Athènes (Grèce)	étés 1994 - 1996
Milieu urbain ⁽ⁱ⁾	10 ± 4	Rome (Italie)	hiver 1995 - 1997
Milieu urbain ⁽ⁱ⁾	4 ± 2	Rome (Italie)	02 / 1994
Milieu urbain ^(f)	1,0 ± 0,7	Copenhague (Danemark)	02 - 07 / 1998
Milieu urbain ^(k)	5,4 ± 2,8	Sao Paulo (Brésil)	05 - 12 / 1997
Milieu urbain ^(k)	1,5 ± 0,8	Osaka (Japon)	/
Milieu urbain ^(d)	3,8 - 37,1	Endroits divers	/
Milieu urbain ^(f)	0 - 35	Endroits divers	/
0 - 12 km d'altitude ^(l)	0,061 - 0,2	Pacifique	02 - 04/2001
Divers ^(k)	0,77 - 17,3	Endroits divers	

(a) [Kesselmeier et al., 2002], (b) [Karl et al., 2004], (c) [Sanhueza et al., 2001], (d) [Villanueva-Fierro et al., 2004], (e) [Karl et al., 2003], (f) [Granby et al., 1997], (g) [Christensen et al., 2000], (h) [Filella et Penuelas, 2006], (i) [Bakeas et al., 2003], (j) [Possanzini et al., 2002], (k) [Nguyen et al., 2001], (l) [Singh et al., 2004],

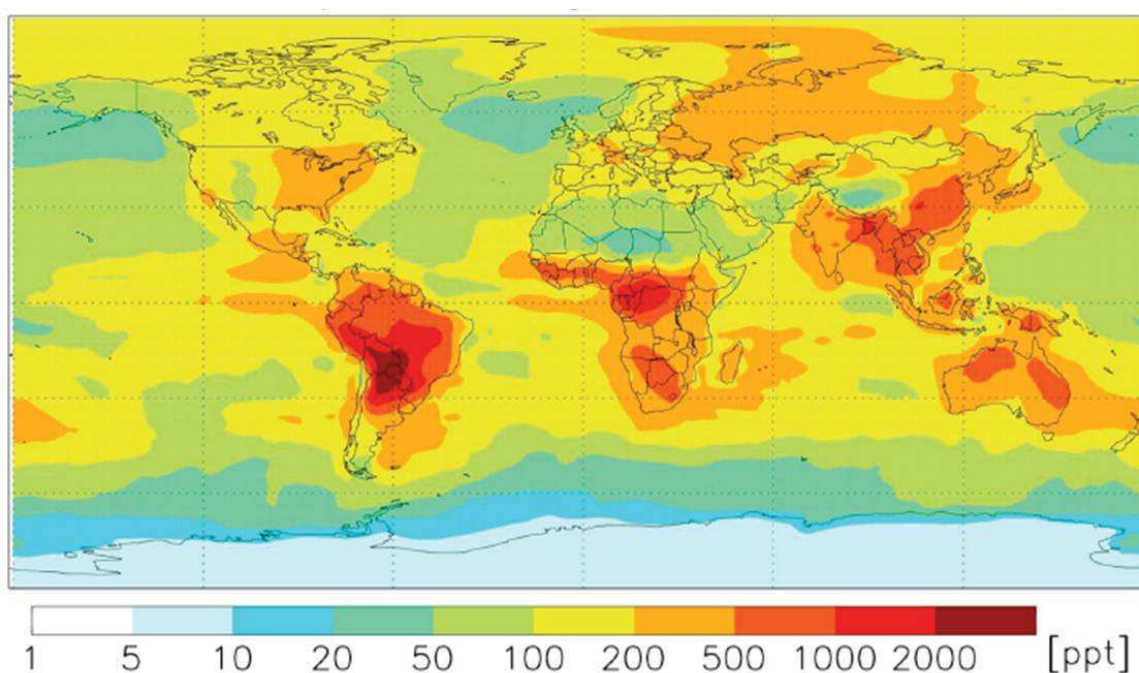
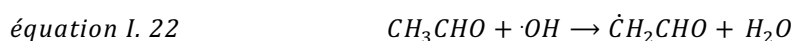


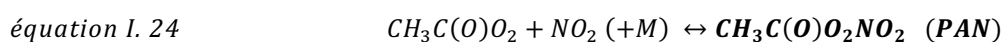
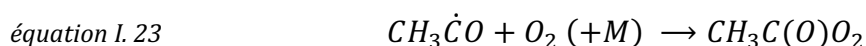
figure I. 23 Ratios de mélange de l'acétaldéhyde simulés, dans la moyenne et basse troposphère par Millet et al., en 2010 [Millet et al., 2010].

PUITS

Le principal puits atmosphérique de l'acétaldéhyde est sa réaction avec le radical OH qui réduit son temps de vie dans l'atmosphère à moins d'une journée ($\tau_{OH} = 9$ heures d'après le tableau I. 5).



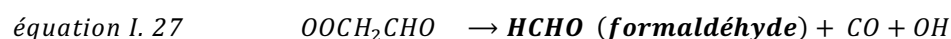
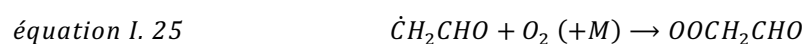
La voie réactionnelle décrite par l'équation I. 21, représente près de 95 % de la réaction globale à température ambiante [IUPAC] et mène à un radical $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{O}$ qui évolue dans l'atmosphère en une espèce réservoir de NO_x , le nitrate de peroxyacétyle (PAN) selon les équations suivantes :



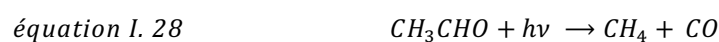
PAN

Le PAN est une espèce d'intérêt atmosphérique important. N'adsorbant pas au dessus de 290 nm, ce n'est que pour des altitudes supérieures à 7 km que la photolyse est majoritaire [Talukdar *et al.*, 1995]. C'est un composé relativement inerte, car il est assez peu soluble dans l'eau et sa constante de réaction avec le radical OH est relativement faible ($< 3 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [Talukdar *et al.*, 1995]. De fait, la principale voie d'élimination du PAN dans l'atmosphère est par décomposition thermique suivant l'équation I. 24. Elle conduit ainsi à la formation du radical peroxy et de NO₂, faisant du PAN un composé réservoir de NO_x. Cette décomposition thermique est fortement dépendante de la température. La durée de vie du PAN est estimée à 30 min à 298 K et atteint 8 heures à 273 K [Seinfeld *et Pandis*, 1998]. Ainsi, aux températures de la haute troposphère, la durée de vie du PAN peut atteindre plusieurs mois ce qui lui permet d'être transporté sur de très longues distances et de fait, libérer des oxydes d'azote loin de leurs sources d'émission. Etant donné que les oxydes d'azote sont impliqués dans l'oxydation des COVs et la production d'ozone, l'impact du PAN sur la chimie de la haute troposphère peut être potentiellement important [Seinfeld *et Pandis*, 1998].

Le radical $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{CHO}$ (équation I. 22), bien que minoritaire, évolue quant à lui dans l'atmosphère principalement par réaction avec l'oxygène, menant ainsi à la formation de glyoxal et de formaldéhyde [Zhu *et Johnston*, 1995].

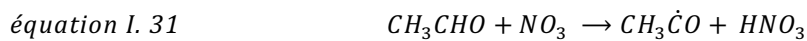


Avec un temps de vie estimée à 6 jours (tableau I. 5), la photodissociation de l'acétaldéhyde est également une voie d'élimination à prendre en compte. Différents chemins réactionnels sont possibles :



La voie réactionnelle qui mène au radical $CH_3\dot{C}O$ (équation I. 30) est minoritaire. Comme vu précédemment avec le formaldéhyde, $H\dot{C}O$ mènent en présence de NO_x à la formation de radicaux HO_2 à travers l'équation I. 16 et donc à des radicaux OH (équation I. 18). La photodissociation de l'acétaldéhyde participe donc à l'augmentation de la capacité oxydante de l'atmosphère.

L'oxydation de l'acétaldéhyde initiée par le radical NO_3 ($\tau_{NO_3} = 17$ jours, tableau I. 5) est un processus minoritaire, il mène à la formation d'acide nitrique et au radical $CH_3\dot{C}O$ qui évolue en PAN dans l'atmosphère (équation I. 23 et équation I. 24).



L'acétaldéhyde a également été détecté dans des prélèvements d'eau de pluie, or d'après les constantes de Henry du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde répertoriées dans le tableau I. 4, le dépôt humide de formaldéhyde devrait être près de 230 fois ($H_{HCHO} / H_{CH_3CHO} \sim 3200 / 14$) plus favorable que celui de l'acétaldéhyde. Toutefois, des mesures réalisées sur des échantillons de pluie recueillis à Los Angeles entre 1981 et 1984 montrent que l'enrichissement du formaldéhyde dans l'eau de pluie n'est que de 11 fois supérieur à celui de l'acétaldéhyde [Kawamura *et al.*, 2001]. Cet écart peut signifier que, dans les gouttes de pluie, le formaldéhyde est oxydé plus rapidement que l'acétaldéhyde. Par ailleurs il n'y a pas de données sur le dépôt sec de l'acétaldéhyde [Zhang *et al.*, 2002].

L'acétaldéhyde joue donc un rôle important dans l'atmosphère car il est une source de PAN, de radicaux HO_x et on le verra dans la suite de ce chapitre, d'ozone [Singh *et al.*, 1995]. D'après l'étude de Millet *et al.*, en 2010 [Millet *et al.*, 2010], le temps de vie de l'acétaldéhyde dans l'atmosphère est de 0,9 jours selon la réaction avec le radical OH, 8 jours selon sa réaction de photolyse et selon les voies d'élimination par dépôt sec et humide respectivement de 60 et 600 jours. Pour résumer la figure I. 24 tirée de l'étude de Millet *et al.*, en 2010 [Millet *et al.*, 2010] établit l'inventaire des principales sources et puits de l'acétaldéhyde ainsi que leur contribution en tonnes par an.

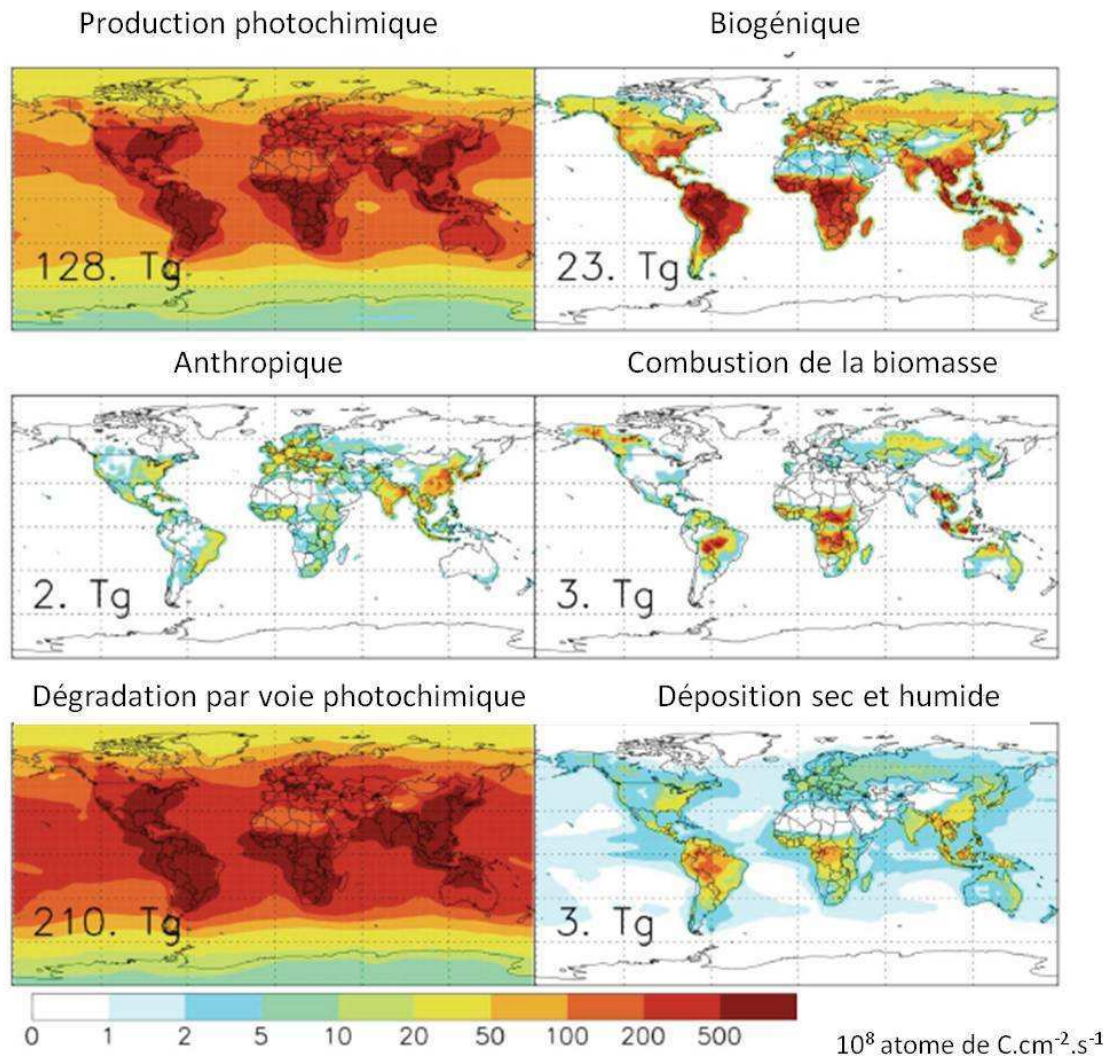


figure I. 24 Inventaire des principales sources et puits de l'acétaldéhyde ainsi que leur contribution en tonnes par an [Millet et al., 2010].

c. Acroléine

L'acroléine est un polluant atmosphérique volatil, d'origine anthropique et biogénique. Ses sources biogéniques dont les bilans sont mal connus, sont les processus de fermentation et de maturation, la combustion incomplète des matières organiques [Lipari et al., 1984], l'oxydation photochimique d'hydrocarbures [Ghilarducci et Tjeerdema, 1995] et les feux de forêt.

La principale source anthropique est le domaine d'activité impliquant les combustions de matières organiques comme les incinérateurs, les fours, cheminées, centrales électriques, la combustion des matières plastiques et la cuisson des aliments. L'acroléine est une substance toxique pulmonaire qui exacerbe l'asthme chez les enfants et contribue à la formation du cancer du poumon résultant de l'exposition à la fumée de cigarette [Biswal *et al.*, 2003; Stevens et Maier, 2008]. Il est utilisé dans la fabrication de l'acide acrylique, de pyridines, d'amidon modifié, de biocides, etc. La fabrication industrielle d'acroléine aux Etats-Unis est estimée à 35 000 tonnes par an et en Europe jusqu'à 60 000 tonnes. Peu de données sont disponibles pour le trafic aérien, maritime et ferroviaire, mais sachant qu'au Canada, les moteurs diesel et essence avec des émissions estimées entre 209 et 2730 tonnes.an⁻¹ sont la source principale de combustion, on peut s'attendre à une contribution non négligeable des transports autres que routiers.

L'acroléine est également formé *in situ* dans l'atmosphère par l'oxydation initiée par le radical OH et / ou l'ozone des 1,3-diènes [Grosjean, 1990]. Des concentrations d'acroléine de l'ordre de 9 ppb ont été relevées dans plusieurs grandes villes [Registry, 1989] et l'acroléine représente d'ailleurs jusqu'à 8 % des aldéhydes issus des véhicules et des foyers résidentiels et 13 % du total des aldéhydes dans l'atmosphère [Ghilarducci et Tjeerdema, 1995].

Au Canada, les émissions anthropiques d'acroléines sont estimées égales à 218 tonnes [Gomes et Meek, 2002]. Plus généralement, le tableau I. 10 identifie et estime quand cela est possible les principales sources d'acroléine au Canada [Gomes et Meek, 2002].

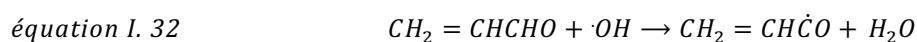
tableau I. 10 Principales sources d'émission d'acroléine au Canada et leur quantités émises estimées quand cela est possible [Gomes et Meek, 2002]

SOURCES	Emissions (kg.an ⁻¹)
Biogéniques : fermentation, feux de forêts	n.d.
Transport routier	209 000 – 2 730 000
Transports autres que routiers	n.d.
Panneaux de grandes particules orientés	3 208 – 25 664
Industries de pâte à papier	3 747 – 18 735
Incinération des déchets	2 435
Centrales électriques	467 – 17 504
Autres sources de combustion	n.d.
Polluant secondaire d'autres COVs	n.d.

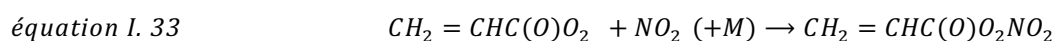
n.d. : non déterminé

PUITS

Une fois émis dans l'atmosphère, cet α , β -carbonyle insaturé, est principalement dégradé dans l'atmosphère par réaction avec le radical hydroxyle. Son temps de vie avoisine 7 heures (tableau I. 5) et deux mécanismes réactionnels sont possibles, d'une part l'arrachement d'un atome H de la liaison -CHO qui est la voie préférentielle (équation I. 32), d'autre part l'addition de OH sur la double liaison [Atkinson, 1989].

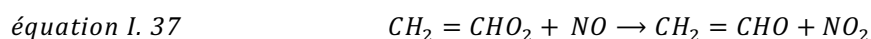
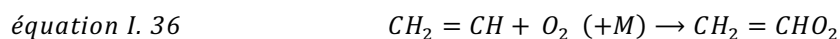


Le radical $\text{CH}_2 = \text{CH}\dot{\text{C}}\text{O}$ formé (équation I. 32) après réaction avec l'oxygène de l'air peut réagir soit avec NO_2 (équation I. 33), soit avec NO (équation I. 34) en fonction du ratio de mélange de ces deux composés azotés [Magneron et al., 2002].



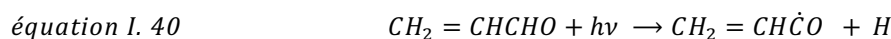
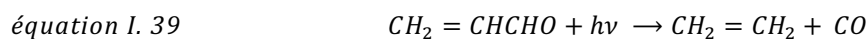
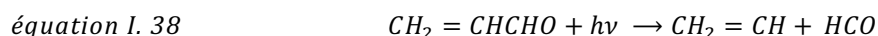
Si $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$ est un composé stable (de type PAN insaturé), $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{O})\text{O}$ peut quant à lui participer à une suite de réactions en chaîne aboutissant au radical

$CH_2 = \dot{C}HO$. Comme vu précédemment avec l'acétaldéhyde (équation I. 25, équation I. 26, équation I. 27), ce radical mène à la formation de glyoxal $((CHO)_2)$ et de formaldéhyde (HCHO).



Il est à noter que le mécanisme réactionnel minoritaire (addition d'un radical sur la double liaison [Atkinson, 1989]), non détaillé ici mène à la formation de glycolaldéhyde, glyoxal, formaldéhyde et HOCHCHO.

Avec un temps de vie de l'ordre de 6 jours (tableau I. 5), la photolyse de l'acroléine est un processus relativement minoritaire.



Les produits formés par l'équation I. 39 sont stables, tandis que les autres produits formés peuvent réagir avec l'oxygène de l'air puis des composés azotés, comme vu précédemment.

Enfin, l'acroléine se dégrade dans l'atmosphère en formant des espèces α -dicarboxylées telles que le méthylglyoxal et le glyoxal et des radicaux HO_x qui participent à l'augmentation de la capacité oxydante de l'atmosphère. Par ailleurs, l'acroléine mène également à la formation de composés de type PAN insaturé (équation I. 33) mais qui ne sont pas des espèces réservoirs de NO_x , du fait de leur forte réactivité vis-à-vis des radicaux OH en raison de la présence de la double liaison [Magneron et al., 2002]. L'acroléine a déjà été détectée dans les eaux de pluie et est donc capable d'être lessivée dans l'atmosphère [Grosjean et Wright, 1983]. Toutefois, les résultats obtenus

sur la distribution de l'acroléine dans l'environnement montrent que le transfert entre les phases gazeuse, particulaire et aqueuse est assez faible [Gomes et Meek, 2002].

En conclusion, du fait de sa forte réactivité et de son temps de vie inférieur à 1 jour ($\tau_{OH} = 7$ heures, tableau I. 5), l'acroléine ne peut pas être transportée sur de longues distances.

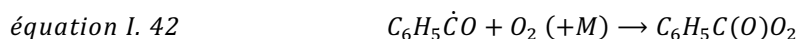
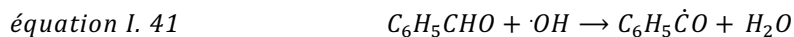
d. Benzaldéhyde

SOURCES

Le benzaldéhyde est le principal composé aromatique carbonyle de la troposphère [Atkinson, 1994]. Il est présent dans certains fruits et est utilisé lors de la fumigation des sols et la fabrication de produits odoriférants (parfumerie) ou encore aromatisants (alimentation) [Ineris, 2005]. Présent dans les gaz d'échappement, il contribue à la formation d'aérosols secondaires en milieu urbain [Odum et al., 1997]. Produit *in situ* dans l'atmosphère par oxydation de différents COVs tels que le toluène, il a été identifié dans l'air pollué de nombreux endroits à travers le monde.

PUITS

Comme les autres aldéhydes mentionnés ci-avant, le benzaldéhyde est principalement oxydé dans l'atmosphère par réaction avec le radical hydroxyle. Sa durée de vie est alors inférieure à 1 jour ($\tau_{OH} = 11$ heures, tableau I. 5).



Comme tout radical péroxyle, $C_6H_5C(O)O_2$ peut réagir avec les NO_x en atmosphère polluée. La durée de vie de ce radical varie entre 0,2 et 4 s et mène à la formation d'un nouveau radical ($C_6H_5\dot{C}$) et de nitrate de péroxybenzoyle (figure I. 25).

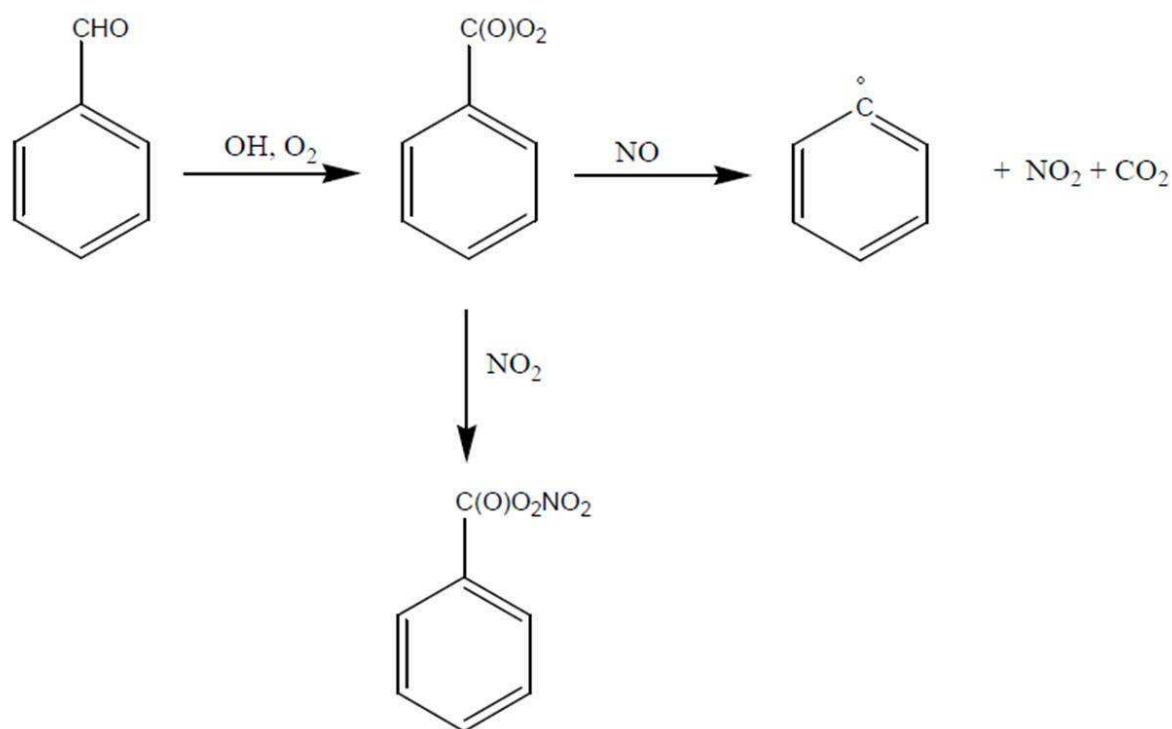


figure I. 25 Mécanisme d'oxydation du benzaldéhyde par le radical OH et devenir atmosphérique du radical peroxy, $C_6H_5C(O)O_2$ en présence de NO_x .

Le peroxyde de nitrate formé est un gaz lacrymogène [Heuss et Glasson, 1968] déjà détecté dans les smogs photochimiques [Atkinson, 1984] et a un temps de demi-vie de 1 h à 298 K, 2 jours à 273 K et 16 jours à 263 K.

Le benzaldéhyde peut également être photodissocié dans l'atmosphère. La littérature fait état de durée de vie relative à la photolyse variant entre 1 et 19 heures (tableau I. 5) selon les auteurs [Thiault et al., 2004; Zhu et Cronin, 2000]. Les mécanismes réactionnels de la photolyse présentés ci-dessous [Zhu et Cronin, 2000] mènent à la formation de radicaux HO_x :



Ainsi comme déjà évoqué, le radical $\dot{H}CO$ mènent en présence de NO_x à la formation de radicaux HO_x via l'équation I. 16 et l'équation I. 18. La photodissociation du benzaldéhyde participe donc à l'augmentation de la capacité oxydante de l'atmosphère.

Il est à noter que le benzaldéhyde peut être oxydé par NO_3 la nuit (τ_{NO_3} = entre 9 et 18 jours selon les auteurs, tableau I. 5), selon l'arrachement d'un atome d'hydrogène et mène ainsi aux mêmes produits d'oxydation que dans le cas de l'oxydation par le radical OH (se référer à l'équation I. 41). Ce processus reste toutefois une voie minoritaire.

Outre les réactions chimiques auxquelles il participe et qui réduisent son temps de vie à moins d'une journée (τ_{OH} = 11 heures, tableau I. 5), la présence de benzaldéhyde dans des échantillons de pluie, de neige et de brouillard est avérée [Grosjean et Wright, 1983] mais peu de données sont disponibles. Il n'y a pas de données sur le dépôt sec de ce composé [Zhang et al., 2002].

e. Hydroxyacétone

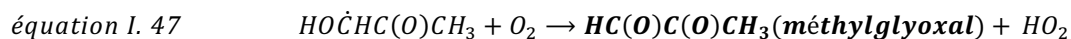
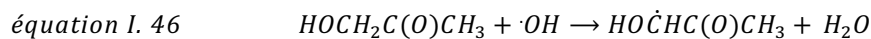
SOURCES

L'oxydation de l'isoprène initiée par le radical OH, mène à la formation de produits secondaires tels que l'hydroxyacétone [Butkovskaya et al., 2006b; Carter et Atkinson, 1996; Orlando et al., 1999a]. L'hydroxyacétone est donc un polluant primaire [Dibble, 2004] et secondaire [Paulot et al., 2009b], et avec un rendement de 42 % [Karl et al., 2009], la principale source dans l'atmosphère de l'hydroxyacétone est la formation *in situ*, lors de l'oxydation de la méthacroléine [Carter et Atkinson, 1996]. La littérature fait également état d'autres sources telles que l'oxydation du propylène et de l'acétone [Karl et al., 2009], ainsi que les feux de la biomasse [Yokelson et al., 2007]. Du fait de la complexité des mécanismes de formation auxquels il participe, l'établissement de budgets globaux des sources de l'hydroxyacétone est difficile.

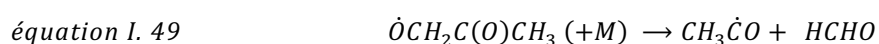
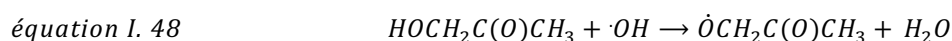
PUITS

Comme la plupart des composés carbonylés, l'hydroxyacétone est principalement oxydé par le radical OH (τ_{OH} = 2 jours, tableau I. 5) et / ou se photodissocie (τ_{hv} = 8 jours, tableau I. 5).

L'oxydation de l'hydroxyacétone initiée par le radical OH conduit principalement à la formation de méthylglyoxal ($HC(O)C(O)CH_3$) [Jenkin *et al.*, 1993; Meller *et al.*, 1991], selon les équations :

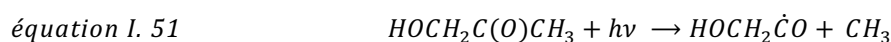
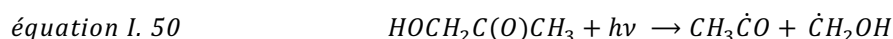


On peut également noter que le second mécanisme réactionnel qui consiste en l'arrachement de l'atome d'hydrogène de la fonction alcool est possible.

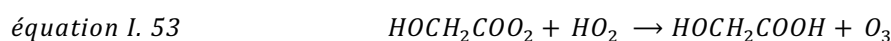


Ce second mécanisme réactionnel est largement minoritaire (2-3 %) mais mène à la formation du radical $CH_3\dot{C}O$ qui évolue dans l'atmosphère pour former du PAN (se référer aux mécanismes décrits pour l'acétaldéhyde avec l'équation I. 23 et l'équation I. 24).

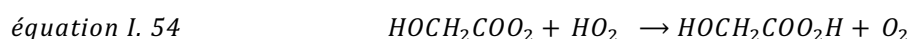
La photolyse quant à elle ($\tau_{hv} = 8$ jours, tableau I. 5), mène préférentiellement à la rupture d'une liaison C-C, comme cela est le cas pour l'acétone et d'autres composés carbonylés [Atkinson *et al.*, 1997].



Si le radical $CH_3\dot{C}O$ évolue dans l'atmosphère pour former du PAN, le radical $HOCH_2\dot{C}O$ (équation I. 51) quant à lui, conduit en présence d' O_2 à la formation d'acides glycolique ($HOCH_2COOH$, équation I. 52) et peroxyglycolique ($HOCH_2COO_2H$, équation I. 54) [Niki *et al.*, 1987].



ou



En ce qui concerne les voies d'élimination par dépôt sec et humide, comme pour les autres composés de l'étude, très peu de données sont disponibles pour les dépôts secs. Toutefois, dans une étude publiée en 2009, Karl *et al.* évoquent un temps de vie de 22 heures par rapport à son mécanisme de déposition par voie sèche. Par ailleurs, avec une constante de Henry de $2 \times 10^4 \text{ M.atm}^{-1}$ (voir tableau I. 4), l'hydroxyacétone semble être particulièrement sensible au lessivage de l'atmosphère. La présence dans la neige et les pluies est bien établie et l'observation de la diminution de concentration d'hydroxyacétone au cours d'un épisode pluvieux, indique que l'hydroxyacétone peut être efficacement lessivé dans l'atmosphère [Matsunaga *et al.*, 2007].

Ainsi avec un temps de résidence dans l'atmosphère estimé à 2 jours sous le seul effet de l'oxydation par le radical OH et une action efficace des pluies lessivantes, on peut penser que son temps de vie dans l'atmosphère est limité, mais que son transport dans des hydrométéores sur de longues distances est envisageable. Au regard de sa solubilité, on peut également penser que l'hydroxyacétone est un composé présent dans les noyaux de condensation des nuages.

f. Glycolaldéhyde

SOURCES

L'hydroxyacétaldéhyde, habituellement appelé glycolaldéhyde, est un polluant atmosphérique volatil, d'origine anthropique et biogénique.

Les études en laboratoire ont montré que le glycolaldéhyde est un produit de l'oxydation de nombreux COVs tels que l'éthylène, l'isoprène, le 2-méthyl-3-buten-2-ol (MBO) et la méthylvinylcétone (MVK) [Butkovskaya *et al.*, 2006a; Ferronato *et al.*, 1998; Niki *et al.*, 1987; Orlando *et al.*, 1998]. En particulier, l'isoprène et le MBO participent respectivement à 24 et 28 % du rendement global [Moortgat, 2000] et le rendement de la réaction de formation du glycolaldéhyde à partir de l'isoprène est d'environ 0,2 à 298 K [Paulson *et Seinfeld*, 1992] et augmente à près de 0,7 aux basses températures de la HT [Orlando *et al.*, 1998].

Ses sources biogéniques dont les bilans sont mal connus, sont les processus de fermentation et de maturation, la combustion incomplète des matières organiques

[Lipari *et al.*, 1984], l'oxydation photochimique d'hydrocarbures [Ghilarducci *et Tjeerdema*, 1995] et les feux de forêt. En particulier, en 1997, Yokelson *et al.* ont corrélé la concentration du glycolaldéhyde à celle du formaldéhyde (facteur 0,25), suggérant ainsi que le glycolaldéhyde puisse être un constituant important des volutes de fumées des feux de la biomasse [Yokelson *et al.*, 1997].

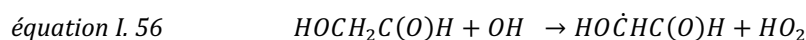
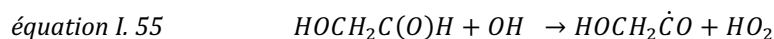
La principale source anthropique correspond au domaine d'activité incluant les combustions de matières organiques comme les incinérateurs, les fours, cheminées, centrales électriques, la combustion des matières plastiques et la cuisson des aliments.

La concentration moyenne de glycolaldéhyde dans l'atmosphère est de 1 ppbv et des concentrations jusqu'à 3 ppbv ont été mesurées à 2 km d'altitude au dessus d'une région forestière des Etats-Unis [Lee *et al.*, 1998b].

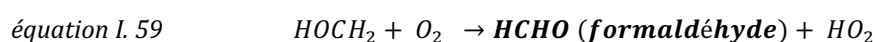
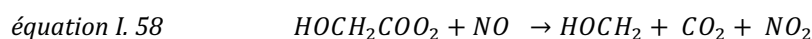
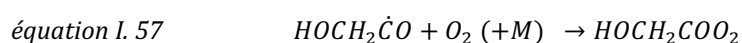
PUITS

Peu de données sur l'élimination du glycolaldéhyde dans l'atmosphère sont disponibles dans la littérature.

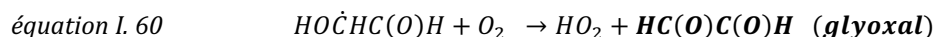
Niki *et al.*, ont été les premiers à mesurer les constantes de vitesse des réactions du glycolaldéhyde avec le radical OH [Niki *et al.*, 1987] et d'après une étude publiée en 2005 par Magneron *et al.*, la durée de vie dans l'atmosphère du glycolaldéhyde est de 12 heures selon sa réaction d'oxydation, initiée par le radical OH (tableau I. 5) [Magneron *et al.*, 2005b], décrite par les réactions ci-dessous :



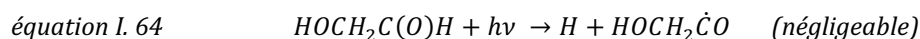
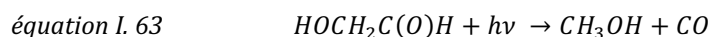
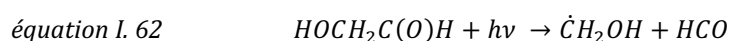
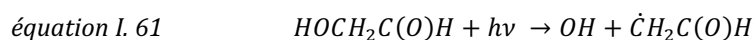
Le mécanisme décrit par l'équation I. 55, qui correspond à l'arrachement d'un atome H de la fonction aldéhyde, est la voie préférentielle avec un rendement de près de 80 %. Le radical formé évolue dans l'atmosphère sous forme de formaldéhyde suivant les réactions suivantes.



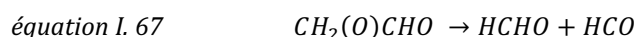
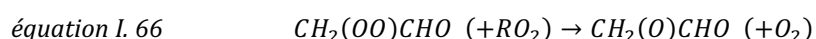
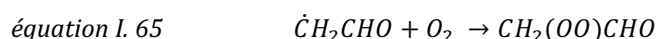
La voie réactionnelle décrite par l'équation I. 56 a un rendement d'environ 20 %, et le radical $HO\dot{C}HC(O)H$ mène après réaction avec l'oxygène de l'air à du glyoxal.



D'après le tableau I. 5, le temps de vie dans l'atmosphère du glycolaldéhyde par rapport à sa réaction de photolyse est d'une journée. Selon les études de Bacher *et al.* et Magneron *et al.*, [Bacher *et al.*, 2001; Magneron *et al.*, 2005a], les quatre voies possibles de photolyse sont listées ci dessous :



La voie principale de photolyse est celle explicitée par l'équation I. 62. Le méthanol (équation I. 63) est formé avec un rendement d'environ 10 % et la production de radicaux OH dont le mécanisme est donné par l'équation I. 61 et également après réaction de $\dot{C}H_2OH$ dans l'atmosphère, a également été observée. Comme la réaction I. 62 est majoritaire, la photolyse du glycolaldéhyde peut être une source de formaldéhyde par réaction du radical $\dot{C}H_2OH$ avec O_2 ou encore par réaction de $\dot{C}H_2CHO$ (produit par la réaction I-61) comme suit :



D'après la littérature, ce sont la photolyse ($\tau_{hv} = 1$ jour, tableau I. 5) et la réaction avec le radical OH ($\tau_{OH} = 12$ heures, tableau I. 5) qui sont les puits troposphériques les plus significatifs du glycolaldéhyde en phase gazeuse.

Toutefois, avec une constante de Henry de $4,1 \times 10^4$ M.atm⁻¹ (voir tableau I. 4), l'hydroxyacétaldéhyde a été détecté dans des échantillons de neige et de pluie et l'observation de la diminution de sa concentration lors d'un épisode pluvieux, indique un lessivage efficace dans l'atmosphère [Matsunaga *et al.*, 2007].

Ainsi avec un temps de résidence dans l'atmosphère estimée à 12 heures par rapport à sa réaction avec OH (tableau I. 5) et une action efficace des pluies lessivantes, tout comme l'hydroxyacétone ou le formaldéhyde, son temps de vie dans l'atmosphère est limité, mais son transport dans des hydrométéores sur de longues distances est envisageable.

Considérant que le glycolaldéhyde est un des principaux produits de l'oxydation de l'isoprène et que sa photolyse mène à la formation de méthanol, de formaldéhyde, de monoxyde de carbone et de radicaux OH, son impact sur la chimie atmosphérique est potentiellement très important. En particulier le glycolaldéhyde est formé *in situ* par photo-oxydation de l'isoprène (avec un rendement d'environ 24%) et peut être ensuite efficacement photodissocié sous forme de méthanol (avec un rendement estimé à 10% [Magneron *et al.*, 2005b]). Ainsi, en tenant compte des bilans mondiaux qui estiment les sources d'isoprène et de méthanol à respectivement 500 et 200 Tg, on peut considérer que la dégradation de l'isoprène dans l'atmosphère participerait à 2,4 % des émissions totales, et serait de fait une source importante de méthanol dans l'atmosphère. De grandes incertitudes existent sur les estimations mondiales des sources de ces deux COVs du fait de ces réactions. En outre, le méthanol avec une longue durée de vie dans la basse troposphère, peut être transporté dans la HT.

g. Acétate de méthyle

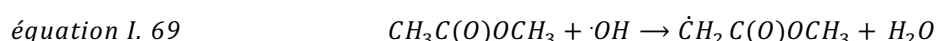
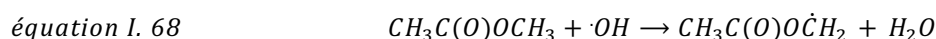
SOURCES

Les esters sont des composés organiques volatils largement utilisés dans l'industrie comme solvants et au cours de la fabrication de parfums et arômes alimentaires. Avec des pressions de vapeurs saturantes élevées (28,8 kPa à 298 K pour l'acétate de méthyle), ils sont largement émis dans l'atmosphère par volatilisation lors de leurs utilisations. Ils sont également émis à partir de sources naturelles (par exemple la végétation) et sont formés *in situ* dans l'atmosphère sous forme de produits d'oxydation des éthers utilisés comme additifs dans les carburants automobiles.

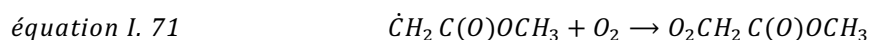
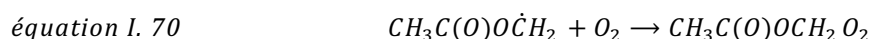
PUITS

Malgré leur importance, les mécanismes auxquels les esters sont soumis une fois dans l'atmosphère sont mal connus. La photolyse de l'acétate de méthyle étant quantitative pour des longueurs d'onde inférieures à 240 nm [Calvert et Pitts, 1966], ce processus n'est pas important dans la troposphère.

La principale voie d'élimination dans l'atmosphère est donc la réaction avec les radicaux hydroxyles ($\tau_{OH} = 18$ jours, tableau I. 5) selon les deux chemins réactionnels suivants :



Les radicaux formés réagissent ensuite avec l'oxygène (équation I. 70 et équation I. 71) pour former des radicaux peroxydes qui réagissent avec d'autres radicaux peroxydes, NO₂ ou HO₂ [Wallington et al., 1994]. En atmosphère polluée, ils réagissent principalement avec NO pour former presque exclusivement le radical CH₃C(O)OCH₂O .



Plus généralement, la figure I. 26 tirée d'une étude d'Andersen *et al.*, en 2009 représente une proposition des produits formés lors de l'oxydation de l'acétate de méthyle initiée par le radical OH.

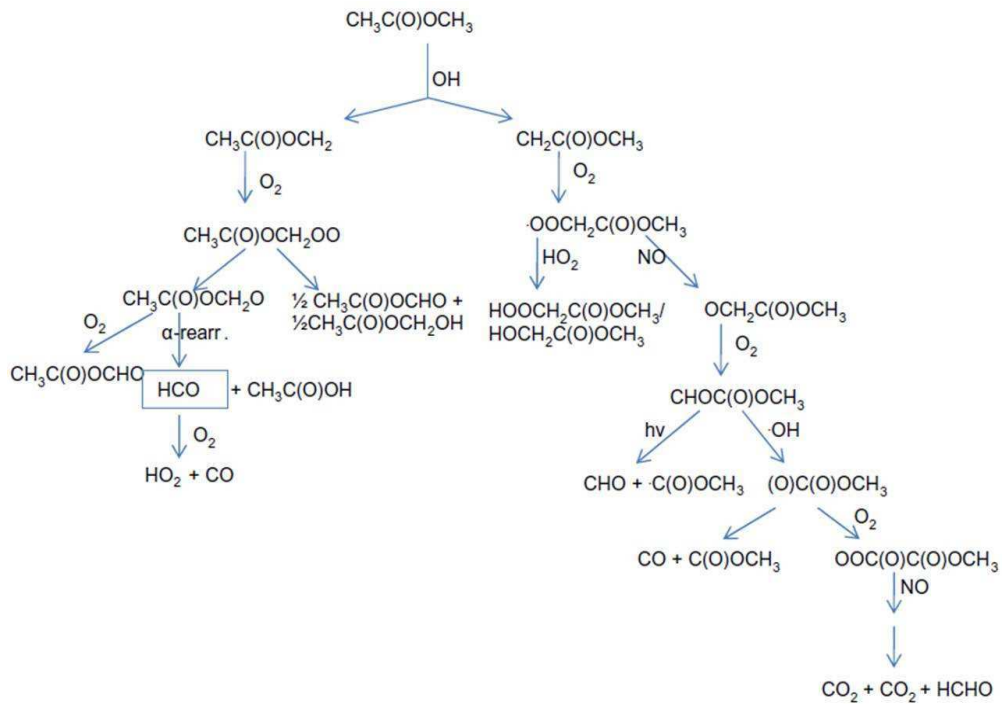


figure 1. 26 Proposition de mécanismes d'oxydation de l'acétate de méthyle par le radical hydroxyle [Andersen et al., 2009].

L'acétate de méthyle est donc un composé d'intérêt atmosphérique car il mène à la formation de radicaux HO_x et participe ainsi à l'augmentation de la capacité oxydante de l'atmosphère.

I.4 ENJEUX DE L'ETUDE

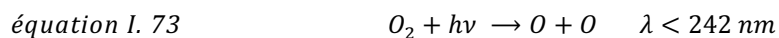
A. LE CYCLE DE L'OZONE

L'ozone est un gaz particulièrement important de l'atmosphère en raison de sa grande réactivité chimique (oxydant atmosphérique), de son rôle de précurseur de radicaux OH, de sa contribution à l'effet de serre et de son rôle protecteur par rapport aux radiations solaires. Sa formation résulte de la recombinaison rapide (quelques fractions de seconde) d'un atome d'oxygène avec une molécule d'oxygène en présence d'un troisième corps (M) qui stabilise les produits de la réaction.

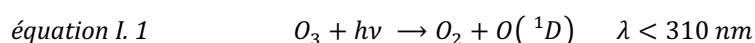


i. Dans la stratosphère

Sa répartition dans l'atmosphère est d'un intérêt particulier, car contrairement à la plupart des gaz mineurs dont la concentration la plus élevée est près du sol, environ 90 % de l'ozone de l'atmosphère se trouve dans une couche de la stratosphère. La stratosphère est caractérisée par des rayonnements ultraviolets de courte longueur d'onde ($\lambda < 242 \text{ nm}$) qui peuvent photolyser O_2 et ainsi mener à la formation d'ozone selon l'équation I. 73.



Comme vu précédemment, aux longueurs d'onde de la stratosphère, l'ozone formé adsorbe à son tour le rayonnement UV, pour redonner de l'oxygène moléculaire et un atome d'oxygène dans un état excité.



Il peut également réagir avec un atome d'oxygène pour reformer deux molécules d' O_2 .

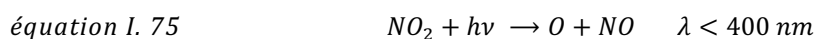


L'équilibre photo stationnaire qui s'établit entre la formation et la destruction de l'ozone à partir des seuls composés oxygénés est appelé « cycle de Chapman ». La concentration maximale d'ozone se produit pour des altitudes avoisinant 20 – 25 km, connue sous le nom de 'couche d'ozone', où les ratios de mélange peuvent atteindre 10×10^{-6} . Par ailleurs, du fait que l'oxygène moléculaire et l'ozone de la stratosphère adsorbent le rayonnement UV inférieur à 290 nm, seules les longueurs d'ondes supérieures ou égales à 290 nm pénètrent la troposphère [Seckmeyer et McKenzie, 1992].

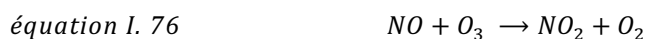
ii. Dans la troposphère

De l'ozone stratosphérique peut être transporté jusqu'à la troposphère et la plupart des modèles estiment cet échange supérieur à $400 \times 10^9 \text{ kg.an}^{-1}$ [Holloway et Wayne, 2010]. Les 10 % de l'ozone terrestre total se trouvant dans la troposphère, contribuent à l'augmentation de l'effet de serre [Lacis et al., 1990] et atteignent une valeur maximale de $10^{12} \text{ molécule.cm}^{-3}$ à 8 km d'altitude pour un rapport de mélange d'environ 150 ppbv.

Aux altitudes de la troposphère, les longueurs d'onde disponibles ne permettent plus la photodissociation d' O_2 et seule la photolyse de NO_2 conduit à la formation d'un atome d'oxygène.



Mais le monoxyde d'azote ainsi formé réagit rapidement avec O_3 pour reformer NO_2 .



Un état stationnaire s'établit alors entre NO_2 , NO et O_3 et il y a production nette d'ozone uniquement lorsque NO est converti en NO_2 sans perte d'ozone. Ainsi, l'ozone troposphérique est issue de réactions de photo-oxydation d'un grand nombre de précurseurs tels que les COVs comme l'illustre la figure I. 27.

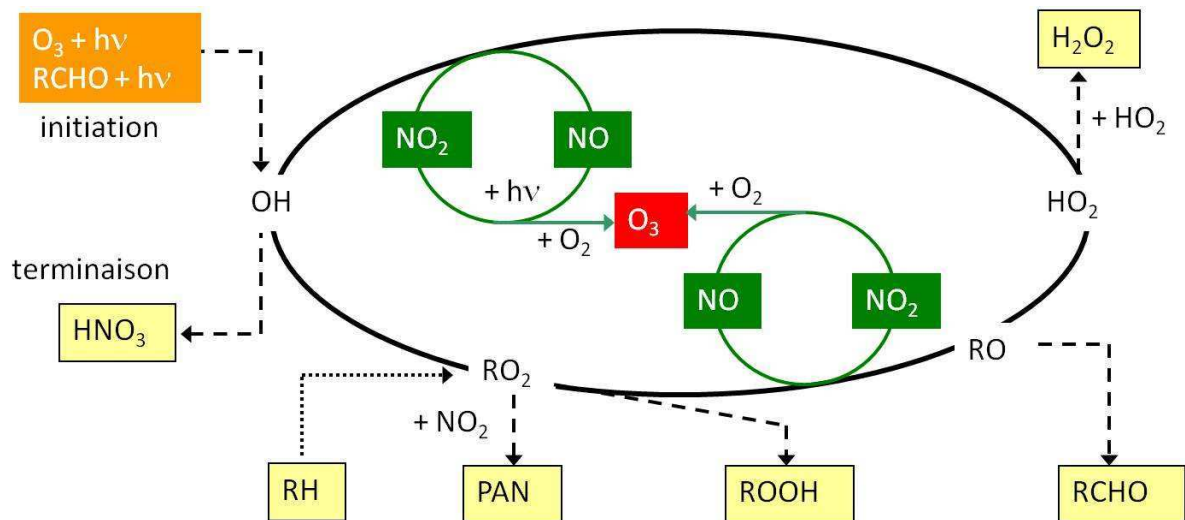


figure I. 27 Cycle de formation de l'ozone troposphérique. Les COVs sont ici notés RH.

Ainsi, en atmosphère polluée (concentrations de NO_x supérieures à 10-20 ppt) il y a production nette d'ozone quand NO est converti en NO_2 par l'intervention des radicaux peroxy (RO_2) et hydroperoxy (HO_2). Ces radicaux sont issus de l'oxydation par le radical hydroxyle du monoxyde de carbone CO, du méthane CH_4 ou des hydrocarbures non méthaniques. Pour des concentrations en NO_x inférieures à 10-20 ppt, il y a destruction d'ozone.

La production d'ozone est donc régie par les rapports de concentration de ses précurseurs. D'après le diagramme isoplèthe représenté sur la figure I. 28, on peut distinguer 3 systèmes d'intérêts particuliers :

$[\text{COV}]/[\text{NO}_x] > 15$: Les concentrations en NO_x sont faibles. La production d'ozone augmente linéairement avec la concentration en NO_x . Les variations de concentration en COVs perturbent peu le système (typique du milieu rural).

$[\text{COV}]/[\text{NO}_x] < 4$: Les concentrations en NO_x sont élevées. La destruction d'ozone est liée à l'augmentation de la concentration en NO_x (typique du milieu urbain) et en particulier à la réaction décrite par l'équation I. 76.

$15 < [\text{COV}]/[\text{NO}_x] < 4$: Entre ces deux valeurs se situe le régime standard où la production d'ozone dépend à la fois des concentrations de NO_x et de COVs. Lorsque l'un des précurseurs diminue, la concentration en ozone diminue.

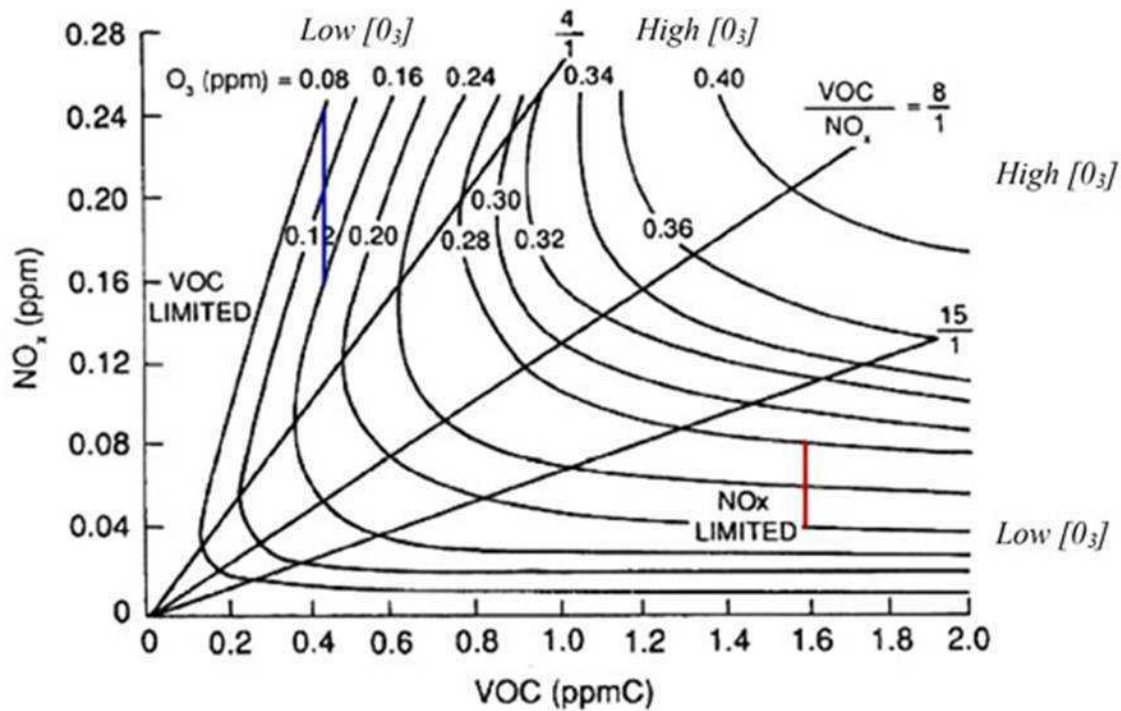


figure I. 28 Concentration des NO_x en fonction de celle des COVs en ppm. Les isoplèthes des ratios de mélange COVs / NO_x=15, 8 et 4 sont représentées et délimitent les zones de forte et faible concentration en ozone.

Ainsi, la dégradation des COVs entraîne une augmentation des radicaux HO_x et RO₂ qui perturbent le cycle des NO_x et donc la production d'ozone. La chimie des COVs a donc un impact atmosphérique potentiellement important.

A titre d'exemple, en 1989, Carter et Atkinson ont proposé une approche pour évaluer le potentiel de formation d'ozone d'un COV dans la troposphère [Carter et Atkinson, 1989]. En définissant la réactivité incrémentale exprimée en µg d'O₃ produit par µg de COV émis, lors d'un épisode de pollution donné, 1 molécule de HCHO mène à la formation d'environ 10 molécules d'O₃ et le potentiel de formation d'ozone de l'acétaldéhyde est le double [Sawerysyn, 2008].

B. INTERACTION DES ESPECES GAZEUSES AVEC LA GLACE

Les études gaz-glace n'ont réellement pris leur essor qu'il y a une dizaine d'années, motivées en grande partie par les récentes découvertes de la photochimie du manteau neigeux et notamment la photolyse de l'ion nitrate [Honrath *et al.*, 1999] ainsi que la production de composés organiques comme le formaldéhyde, HCHO [Sumner *et Shepson*, 1999]. En outre, l'incapacité des modèles numériques à reproduire les observations effectuées dans la haute troposphère suggèrent encore aujourd'hui l'existence de phénomènes inconnus (adsorption suivie par exemple de réactions hétérogènes ou photochimiques) à la surface des cristaux des cirrus [Clarmann *et al.*, 2007; Dufour *et al.*, 2009].

D'après des mesures de terrain, les profils verticaux de la concentration d'ozone font état d'épisodes de disparition [Davies *et al.*, 1998; Kley *et al.*, 1996; Wang *et al.*, 1993]. Les fortes baisses de concentration en ozone observées peuvent être imputées à des mécanismes de destruction chimique en présence de cristaux de glace des cirrus [Jacob, 2000; Lawrence *et Crutzen*, 1998; Roumeau *et al.*, 2000].

En effet, la glace joue un rôle dominant dans la détermination de la composition chimique de l'atmosphère. D'une part, l'adsorption sur la glace peut être un puits pour certaines espèces chimiques atmosphériques. D'autre part, la découverte du *trou de la couche d'ozone* dans la stratosphère polaire est l'exemple le plus célèbre mettant en évidence que la surface de la glace peut être le siège de réactions qui peuvent transformer des espèces non réactives, dites réservoirs, en espèces actives (effet catalytique). En outre, il a été montré que l'interaction des espèces en phase gazeuse avec les cirrus peut à la fois promouvoir une chimie hétérogène et également piéger les espèces semi volatiles [Borrmann *et al.*, 1996; Lawrence *et Crutzen*, 1998].

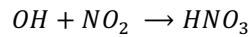
Les observations de ces dernières années ont montré la présence de composés organiques oxygénés dans la troposphère, y compris sa partie supérieure [Arnold *et al.*, 1997; Singh *et al.*, 2000]. Du fait du rôle clé de ces composés dans la chimie de la haute troposphère et de la forte présence de cirrus dans cette région de l'atmosphère, l'interaction des alcools, aldéhydes, acides et cétones avec des surfaces de glace a suscité récemment un grand intérêt de la part de la communauté scientifique [Dominé *et Rey-*

Hanot, 2002; Hudson et al., 2002a; Hudson et al., 2002b; Journet et al., 2005; Kerbrat et al., 2007; Peybernès et al., 2004; Picaud et al., 2005; Schaff, 1998; Sokolov et Abbatt, 2002; Winkler et al., 2002].

D'un point de vue atmosphérique, il est donc important de savoir à la fois dans quelle mesure un polluant gazeux s'adsorbe à la surface de la glace ainsi que les paramètres thermodynamiques régissant ce processus (enthalpie d'adsorption ΔH_{ads} et capacité de la monocouche N_M , qui seront définis dans le chapitre suivant). Le couplage de l'expérimentation et de la modélisation permet d'obtenir des informations complémentaires. En couplant ces résultats aux mesures de terrains, une réflexion sur le devenir des espèces d'intérêt atmosphérique peut avoir lieu. La détermination des isothermes d'adsorption donne des informations fondamentales qui peuvent être intégrées dans les modèles atmosphériques et ainsi relier les données expérimentales aux conditions atmosphériques.

C. LA PRESENCE D'ACIDE NITRIQUE DANS L'ATMOSPHERE

La chimie de la haute troposphère est caractérisée par ses teneurs en NO_x émis par les avions ou provenant de la CLP par des mouvements de convection rapide. A cela viennent s'ajouter les sources secondaires, que sont les réservoirs de NO_x (composés stables dans l'atmosphère) comme l'acide nitrique (HNO_3) [*Neuman et al., 2001*], l'hydroperoxyde de nitrate (HO_2NO_2) ou encore le nitrate de peroxyacétyle PAN ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$). La principale source d'acide nitrique dans l'atmosphère provient de l'utilisation des combustibles fossiles [*Seinfeld et Pandis, 1998*]. Ce polluant très soluble (avec une constante de Henry estimée à $2,5 \times 10^5 \text{ M.atm}^{-1}$ [*Sander, 1999*]) forme avec l'eau et l'acide sulfurique, des solutions ternaires qui peuvent donner lieu à des pluies acides [*Jacob, 1996; Singh et al., 2001*]. Les concentrations d'acide nitrique dans la troposphère, varient entre 0,1 et 2 ppb à des altitudes comprises entre 5 et 13 km. Dans la haute troposphère, HNO_3 peut être produit par l'oxydation du dioxyde d'azote émis par le trafic aérien par le radical OH selon l'équation I. 77 [*Laaksonen et al., 1997*].

équation I. 77

Les mesures de terrains ont confirmé la présence d'acide nitrique dans les cirrus [Meilinger et al., 1999; Weinheimer et al., 1998]. Dans les cirrus artificiels, la concentration en acide nitrique avoisine 460 pptv contre 40 pptv dans le reste de la haute troposphère [Arnold et al., 1992]. D'une manière générale, en HT les concentrations en NO_x et en acide nitrique sont sous estimées par les modèles photochimiques d'un facteur 5 à 10. Une des raisons invoquées est une possible chimie hétérogène impliquant la glace contenue dans les cirrus. Cette hypothèse est confortée par des mesures de terrains qui ont montré qu'environ 20 % de l'acide nitrique de la haute troposphère se trouve en phase solide [Weinheimer et al., 1998]. Des mesures expérimentales ont mis en évidence que dans les conditions de température de la HT, l'adsorption de l'acide nitrique à la surface de la glace est dissociative et irréversible [Zondlo et al., 1997]. On peut logiquement penser que l'adsorption à la surface des particules de glace ou la dissolution possible dans les aérosols et les nuages mixtes modifient les profils de concentration de l'acide nitrique dans l'atmosphère [Krämer et al., 2006; Lawrence et Crutzen, 1998]. Des travaux de modélisation ont montré que le piégeage d'HNO₃ sur des particules de glace de cirrus diminue localement les concentrations de NO_x impliquant d'importantes réductions des taux de production nette d'ozone [Meier et Hendricks, 2002]. La compréhension de la redistribution verticale d'HNO₃ dans les cirrus est donc un paramètre clé dans l'évaluation de la contribution des cirrus au forçage radiatif et de fait au changement climatique. En outre, les modèles suggèrent que la présence d'un polluant comme l'acide nitrique, en modifiant la taille et la concentration des gouttelettes d'eau surfondue, facilite la formation de 'cirrus surfondus' [Kärcher et Voigt, 2006; Krämer et al., 2006]. En effet, dans les conditions typiques de la HT (faibles températures et fortes pressions partielles de HNO₃), la présence d'acide nitrique en forte concentration peut transformer la glace solide en solutions surfondues [Hanson et Mauersberger, 1988; Zondlo et al., 1997].

D. OBJECTIFS DE LA THESE

Le but de cette thèse est de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques impliqués dans la chimie de l'ozone en haute troposphère. Il s'agit notamment de caractériser les processus hétérogènes qui se produisent lors de l'adsorption de COVs à la surface de la glace, par la détermination des isothermes d'adsorption. La quantification du nombre de molécules pouvant être adsorbé à la surface de la glace permettent de conclure à la possibilité pour les cirrus d'être des puits significatifs pour les COVs dans l'atmosphère. Tous les paramètres thermodynamiques déterminés expérimentalement sont des données importantes qui peuvent ensuite être intégrées dans les modèles atmosphériques de chimie-transport.

Un des objectifs de l'étude est également de comparer les comportements de différents COVs (aldéhydes, cétone, dicarbonylés, aromatiques) vis-à-vis d'une surface solide de glace, de façon à pouvoir discuter l'influence des groupements fonctionnels sur les processus d'adsorption. Par ailleurs, l'acide nitrique étant une espèce réservoir de NO_x directement impliquée dans la production photochimique d'ozone troposphérique et entrant dans la composition des cirrus, des surfaces de glace contenant de l'acide nitrique (dopée) ont également été étudiées. En travaillant sur des gammes de températures de 203 à 253 K et avec des surfaces contenant de l'acide nitrique, l'objectif est d'étudier l'influence de l'état de surface sur les processus d'adsorption et en particulier l'influence d'une phase liquide à la surface. De fait, l'application de cette étude peut être faite pour les nuages mixtes.

Enfin, le couplage à des simulations numériques permet d'obtenir des informations au niveau moléculaire sur la structure tridimensionnelle de la couche d'adsorption. De plus, la comparaison des résultats issus de l'expérience à ceux obtenus par les calculs permet *a posteriori* de valider les deux approches.

I.5 BIBLIOGRAPHIE.

- Allen, J. M., W. X. Balcavage, B. R. Ramachandran, et A. L. Shrout (1998), Determination of Henry's law constant by equilibrium partitioning in a closed system using a new in situ optical absorbance method, *Env. Toxicol. Chem.*, 17(7), 1216-1221.
- Andersen, V. F., E. J. K. Nilsson, S. Jørgensen, O. J. Nielsen, et M. S. Johnson (2009), Methyl acetate reaction with OH and Cl: Reaction rates and products for a biodiesel analogue, *Chemical Physics Letters*, 472, 23.
- Arey, J., B. Zielinska, R. Atkinson, et A. M. Winer (1987), Polycyclic aromatic hydrocarbon and nitroarene concentrations in ambient air during a wintertime high-NOx episode in the Los Angeles basin, *Atmospheric Environment*, 21, 1437.
- Arey, J., R. Atkinson, B. Zielinska, et P. A. McElroy (1989), Diurnal concentrations of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons and nitroarenes during a photochemical air pollution episode in Glendora, California, *Environmental Science and Technology*, 23, 321.
- Arnold, F., J. Scheid, T. Stilp, H. Schlager, et M. E. Reinhardt (1992), Measurements of jet aircraft emissions at cruise altitude I: The odd nitrogen gases NO, NO₂, HNO₂ and HNO₃, *Geophys. Res. Lett.*, 19, 24.
- Arnold, F., V. Bürger, B. Droste-Fanke, F. Grimm, A. Krieger, J. Schneider, et T. Stilp (1997), Acetone in the upper troposphere and lower stratosphere: Impact on trace gases and aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, 24(23), 3017-3020.
- Atkinson, R. (1984), Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13, 315.
- Atkinson, R. (1989), *Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds*, iii, 246 pp., American Chemical Society ; American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, [Washington, DC] New York, N.Y.
- Atkinson, R. (1994), *Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds*, iii, 216 pp., American Chemical Society; American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, Washington; Woodbury.
- Atkinson, R. (2000), Atmospheric Chemistry of VOCs and NO_x, *Atmos. Environ.*, 34, 2063-2101.
- Atkinson, R., et J. Arey (1994), Atmospheric Chemistry of Gas-phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Formation of Atmospheric Mutagens, *Environmental Health Perspectives*, 102, 117.
- Atkinson, R., et S. M. Aschmann (1994), Products of the gas-phase reactions of aromatic hydrocarbons: effect of NO₂ concentration, *International Journal of Chemical Kinetics*, 26, 929.
- Atkinson, R., J. Arey, A. M. Winer, et B. Zielinska (1988), A survey of ambient concentrations of selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at various locations in California, *Rep.*, California Air Resources Board, Sacramento, CA.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, J. A. Kerr, M. J. Rossi, et J. Troe (1997), Evaluated kinetic, photochemical, and heterogeneous data for atmospheric chemistry. Supplement V. IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 26, 521.
- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, et J. Troe (2006), Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Volume II – gas phase reactions of organic species, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3625.

- Auer, A. H. (1972), Inferences about nucleation from ice crystal observations, *J. Atm. Sci.*, 29, 311.
- Bacher, C., G. S. Tyndall, et J. J. Orlando (2001), The Atmospheric Chemistry of Glycolaldehyde, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 39, 171.
- Baek, S., M. Goldstone, P. Kirk, J. Lester, R. Perry, et (1991), Phase distribution and particle size dependency of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere, *Chemosphere*, 22, 503.
- Bakeas, E. B., D. I. Argyris, et P. A. Siskos (2003), Carbonyl compounds in the urban environment of Athens, Greece, *Chemosphere*, 52, 805.
- Balin, I. (2004), Measurement and analysis of aerosols, cirrus-contrails, water vapor and temperature in the upper troposphere with the jungfraujoch lidar system, École polytechnique fédérale de Lausanne.
- Bernal, J. D., et R. H. Fowler (1933), A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions, *J. Chem. Phys.*, 1, 515.
- Betterton, E. A., et M. R. Hoffmann (1988), Henry's Law constants of some environmentally important aldehydes, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1415-1418.
- Biswal, S., T. Maxwell, T. Rangasamy, et J. P. Kehrer (2003), Modulation of benzo[a]pyrene-induced p53 DNA activity by acrolein, *Carcinogenesis*, 24, 1401.
- Boom, A., et Marsalek (1988), Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an urban snowpack, *J. Sci. Total Environ.*, 74, 133.
- Borrmann, S., S. Solomon, J. E. Dye, et B. P. Luo (1996), The potential of cirrus clouds for heterogeneous chlorine activation, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 2133.
- Brocco, D., R. Fratarcangeli, L. Lepore, M. Petricca, et I. Ventrone (1997), Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome, *Atmospheric Environment*, 31, 557.
- Butkovskaya, N. Pouvesle, N. Kukui, et G. Le Bras (2006a), Mechanism of the OH Initiated Oxidation of glycolaldehyde over the Temperature Range 233-296 K, *J. Phys. Chem. A*, 110, 13492.
- Butkovskaya, N. I., N. Pouvesle, A. Kukui, Y. Mu, et G. Le Bras (2006b), Mechanism of the OH-initiated oxidation of hydroxyacetone over the temperature range 236-298K, *J. Phys. Chem. A*(110), 6833.
- Buttery, R. G., J. L. Ling, et D. G. Guadagni (1969), Volatilities of aldehydes, ketones, and esters in dilute water solutions, *J. Agric. Food Chem.*, 17, 385-389.
- Calvert, J., et J. N. J. Pitts (1966), *Photochemistry*, Wiley, New York.
- Canada, E. (2001), *Formaldéhyde Rep.*, Ottawa, Ont.
- Canada, S. (1999), *Acétaldéhyde*, edited.
- Carter, W. F. L., et R. Atkinson (1989), Computer modeling study of incremental hydrocarbon reactivity, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 864.
- Carter, W. P. L., et R. I. Atkinson (1996), Development and Evaluation of a Detailed Mechanism for the Atmospheric Reactions of Isoprene and NO_x, *J. Chem. Kinet.*, 28, 497.
- Chaix, L., H. van den Bergh, et M. J. Rossi (1998), Real-time kinetic measurements of the condensation and evaporation of D₂O molecules on ice at 140K < T < 220K, *Journal of Physical Chemistry*, 102(50), 10300-10309.
- Chevy, J. (2009), Viscoplasticité et Hétérogénéités de déformation du monocristal de glace: expériences et simulations, Institut polytechnique, Grenoble.
- Christensen, C. S., H. Skov, T. Nielsen, et C. Lohse (2000), Temporal variation of carbonyl compound concentrations at a semi-rural site in Denmark, *Atmospheric Environment*, 34 287.

- Cincinelli, A., A. M. Stortini, L. Checchini, T. Martellini, M. Del Bubba, et L. Lepri (2005), Enrichment of organic pollutants in the sea surface microlayer (SML) at Terra Nova Bay, Antarctica: influence of SML on superficial snow composition, *J. Environ. Monit.*, 7, 1305.
- CITEPA (2010), Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France_séries sectorielles et analyses étendues *Rep.*
- Clarmann, T. v., et al. (2007), MIPAS measurements of upper tropospheric C₂H₆ and O₃ during the southern hemispheric biomass burning season in 2003, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5861.
- Cox, S. K., D. S. McDougal, D. A. Randall, et R. A. Schiffer (1987), FIRE - the first ISCCP regional experiment, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 68, 114.
- Cross, J. D. (1969), Scanning Electron Microscopy of Evaporating Ice, *Science*, 164, 174.
- Davies, W. E., G. Vaughan, et F. M. O'Connor (1998), Observation of near zero ozone concentrations in the upper troposphere at mid latitudes, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 1173.
- Davy, J. G., et D. Branton (1970), Subliming Ice Surfaces: Freeze-Etch Electron Microscopy, *Science*, 168, 1216.
- Devlin, J. P., et V. Buch (1995), Surface of ice as viewed from combined spectroscopic and computer modeling studies, *J. Phys. Chem.*, 99, 16534.
- Dibble, T. S. (2004), Prompt chemistry of alkenoxy radical products of the double H-atom transfer of alkoxy radicals from isoprene, *J. Phys. Chem. A.*, 108, 2208.
- Dominé, F., et L. Rey-Hanot (2002), Adsorption isotherms of acetone on ice between 193 and 213 K, *Geophys. Res. Lett.*, 29, 1873.
- Dufour, G., S. Szopa, M. P. Barkley, C. D. Boone, A. Perrin, P. I. Palmer, et P. F. Bernath (2009), Global upper-tropospheric formaldehyde: seasonal cycles observed by the ACE-FTS satellite instrument, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3893.
- ECB (2003), European Union Risk assessment Report *Rep.*
- Economou, C., et N. Mihalopoulos (2002), Formaldehyde in the rainwater in the eastern Mediterranean : occurrence, deposition and contribution to organic carbon budget, *Atmos. Environ.*, 36, 1337.
- Feigenbrugel, V. (2005), Devenir atmosphérique des pesticides: Distribution entre les différentes phases de l'atmosphère et oxydation photochimique, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Ferronato, C., J. J. Orlando, et G. S. Tyndall (1998), Rate and mechanism of the reactions of OH and Cl with 2-methyl-3-buten-2-ol, *J. Geophys. Res.*, 103, 25579.
- Filella, I., et J. Penuelas (2006), Daily, weekly, and seasonal time courses of VOC concentrations in a semi-urban area near Barcelona, *Atmospheric Environment*, 40.
- Finlayson-Pitts, B. J., et J. N. Pitts (1986), *Atmospheric chemistry*, Wiley, New York.
- Fletcher, N. H. (1968), Surface structure of water and ice II. A revised model, *Philosoph. Mag.*, 18, 1287.
- Franz, T. P., et S. J. Eisenreich (2000), Accumulation of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in the snowpack of Minnesota and Lake Superior, *J. Great Lakes Res.*, 26, 220.
- Furukawa, Y., M. Yamamoto, et T. Kuroda (1987), Ellipsometric study of the transition layer on the surface of an ice crystal, *J. of Cryst. Growth*, 82, 665.
- Garcia, A. R., R. Volkamer, L. T. Molina, M. J. Molina, J. Samuelson, J. Malqvist, B. Galle, S. C. Herndon, et C. E. Kolb (2005), Separation of emitted and photochemical formaldehyde in Mexico City using a statistical analysis and a new pair of gas-tracers, *Atmospheric Chemical Physics Discussions*, 5, 11583.

- Ghilarducci, D. P., et R. S. Tjeerdema (1995), Fate and effects of acrolein, *Rev Environ Contam Toxicol*, 144, 95.
- Gierczak, T., J. B. Burkholder, S. Bauerle, et A. R. Ravishankara (1998), Photochemistry of Acetone Under Tropospheric Conditions, *Chem. Phys.*, 231(2-3), 229-244.
- Girardet, C., et C. Toubin (2001), Molecular atmospheric pollutant adsorption on ice: a theoretical survey, *Surf. Sci. Rep.*, 44, 159-238.
- Golecki, I., et C. Jaccard (1977), The surface of ice near 0°C studied by 100 keV proton channeling, *Phys. Lett., A*, 63, 374.
- Gomes, R., et M. E. Meek (2002), *Acrolein Rep.*, World Health Organization, Genève.
- Granby, K., C. S. Christensen, et C. Lohse (1997), Urban and semirural observations of carboxylic acids and carbonyls, *Atmospheric Environment* 31, 1403.
- Grannas, A. M., A. R. Bausch, et K. M. Mahanna (2007), Enhanced aqueous photochemical reaction rates after freezing, *J. Phys. Chem. A*, 111, 11043.
- Grosjean, D. (1982), Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air, *Environmental Sciences and Technology*, 16, 254.
- Grosjean, D., et B. Wright (1983), Carbonyls in urban fog, ice fog, cloudwater and rainwater, *Atmospheric Environment*, 17, 2093.
- Grosjean, D., E. Grosjean, et E. L. Williams (1993), Rate constants for the gas-phase reactions of ozone with unsaturated alcohols, esters, and carbonyls, *International Journal of Chemical Kinetics*, 25, 783.
- Grosjean, D. J. (1990), Atmospheric chemistry of toxic contaminants. 1. Reaction rates and atmospheric persistence, *Air Waste Manag. Assoc.*, 40, 1664.
- Guenther, A., et al. (1995), A global-model of natural volatile organic-compound emissions, *Geophysical research letters*, 100, 8873.
- Hanson, D., et K. Mauersberger (1988), Laboratory studies of the nitric acid trihydrate: Implications for the south polar stratosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 15, 855.
- Hautala, E. L., R. Reikila, J. Tarhanen, et J. Ruuskanen (1995), Deposition of motor vehicle emissions and winter maintenance along roadside assessed by snow analyses, *J. Environ. Pollut.*, 87, 45.
- Haynes, D. R., N. J. Tro, et S. M. George (1992), Condensation and evaporation of H₂O on ice surfaces, *J. Phys. Chem.*, 96, 8502.
- Herbert, B. M. J., S. Villa, et C. Halsall (2006), Chemical interactions with snow: understanding the behavior and fate of semi-volatile organic compounds in snow, *Ecotoxicol Environ Saf.*, 63, 3.
- Heuss, J. N., et W. A. Glasson (1968), Hydrocarbon Reactivity and Eye Irritation, *Environ. Sci. Technol.*, 12, 1109.
- Hill, J., E. Nelson, D. Tilman, S. Polasky, et D. Tiffany (2006), Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 103, 11206.
- Hill, J., S. Polasky, E. Nelson, D. Tilman, H. Huo, L. Ludwig, J. Neumann, H. C. Zheng, et D. Bonta (2009), Climate change and health costs of air emissions from biofuels and gasoline, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 106, 2077.
- Hobbs, P. V. (1974), *Ice Physics*, Clarendon Press, Oxford.
- Holloway, A. M., et R. P. Wayne (2010), *Atmospheric Chemistry*, RSC publishing.
- Honrath, R. E., M. C. Peterson, S. Guo, J. E. Dibb, P. B. Shepson, et B. Campbell (1999), Evidence of NO_x production within or upon ice particles in the Greenland snowpack, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 695.

- Hudson, P. K., M. A. Zondlo, et M. A. Tolbert (2002a), The Interaction of Methanol, Acetone, and Acetaldehyde with Ice and Nitric Acid-Doped Ice: Implications for Cirrus Clouds, *J. Phys. Chem. A*, 106(12), 2882.
- Hudson, P. K., J. E. Shilling, M. A. Tolbert, et O. B. Toon (2002b), Uptake of Nitric Acid on Ice at Tropospheric Temperatures: Implications for Cirrus Clouds, *J. Phys. Chem. A*, 106(42), 9874.
- Ineris (2005), Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques *Rep.*, Paris.
- IUPAC, edited.
- Jacob, D. J. (1996), Origin of ozone and NO_x in the tropical troposphere: A photochemical analysis of aircraft observations over the South Atlantic Basin, *J. Geophys. Res.*, 101, 24235-24350.
- Jacob, D. J. (2000), Heterogeneous Chemistry and Tropospheric Ozone, *Atmos. Environ.*, in press.
- Jacobson, M. Z. (2007), Effects of ethanol (E85) versus gasoline vehicles on cancer and mortality in the United States, *Environ Sci Technol.*, 11, 4150.
- Jaeglé, L., D. J. Jacob, W. H. Brune, I. Faloon, D. Tan, B. G. Heikes, et Y. Kondo (2000), Photochemistry of HO_x in the upper troposphere at northern midlatitudes, *J. Geophys. Res.*, 105, 3877.
- Jenkin, M. E., R. A. Cox, M. Emrich, et G. K. Moortgat (1993), Mechanisms of the Cl-atom-initiated oxidation of acetone and hydroxyacetone in air, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89, 2983.
- Journet, E., S. Le Calvé, et P. Mirabel (2005), Adsorption study of acetone on acid doped-ice surfaces between 203 and 233 K, *J. Phys. Chem. B*, 109, 14112-14117.
- Kahan, T. F., et D. Donaldson (2008), Heterogeneous ozonation kinetics of phenanthrene at the air-ice interface, *J. Environ. Res. Lett.*, 3, 045006.
- Kärcher, B., et C. Voigt (2006), Formation of nitric acid/water ice particles in cirrus clouds, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L08806, doi:08810.01029/02006GL025927.
- Karl, T., A. Guenther, C. Spirig, A. Hansel, et R. Fall (2003), Seasonal variation of biogenic VOC emissions above a mixed hardwood forest in northern Michigan, *Geophysical Research Letters*, 30, 2186.
- Karl, T., A. Guenther, A. Turnipseed, G. S. Tyndall, P. Artaxo, et S. Martin (2009), Rapid formation of isoprene photo-oxidation products observed in Amazonia, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 7753.
- Karl, T., M. Potosnak, A. Guenther, D. Clark, J. Walker, J. D. Herrick, et C. Geron (2004), Exchange processes of volatile organic compounds above a tropical rain forest: implications for modeling tropospheric chemistry above dense vegetation, *Journal of Geophysical Research*, 109 D18306.
- Karl, T., P. J. Crutzen, M. Mandl, M. Staudinger, A. Guenther, A. Jordan, R. Fall, et W. Lindlinger (2001), Variability lifetime relationship of VOCs observed at the Sonnblick Observatory 1999-estimation of HO densities, *Atmospheric Environment*, 35, 5287.
- Kawamura, K., S. Steinberg, et I. R. Kaplan (2000), Homologous series of C₁-C₁₀ monocarboxylic acids and C₁-C₆ carbonyls in Los Angeles air and motor vehicle exhausts, *Atmospheric Environmental Health Perspectives*, 34, 4175.
- Kawamura, K., S. Steinberg, L. Ng, et I. R. Kaplan (2001), Wet deposition of low molecular weight mono- and di-carboxylic acids, aldehydes and inorganic species in Los Angeles, *Atmospheric Environment*, 35, 3917.

- Kerbrat, M., S. Le Calvé, et P. Mirabel (2007), Uptake measurements of ethanol on ice surfaces and on supercooled aqueous solutions doped with nitric acid between 213 and 243 K, *J. Phys. Chem. A*, 111, 925-931.
- Kesselmeier, J., et al. (2002), Concentrations and species composition of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) as observed during the wet and dry season in Rondonia (Amazonia), *Journal of Geophysical Research*, 107, 8053.
- Khalili, N. R., P. A. Scheff, et T. M. Holsen (1995), PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions, *Atmospheric Environment* 29, 533.
- Kieber, R. J., M. F. Rhines, G. Willey, et J. D. Brooks (1999), Rainwater formaldehyde : concentration, deposition and photochemical formation, *Atmos. Environ.*, 33, 3659.
- Kittel, C. (1979), *Introduction à la physique de l'état solide*, Dunod Université, Paris.
- Klan, P., J. Klanova, I. Holoubek, et P. Cupr (2003), Photochemical activity of organic compounds in ice induced by sunlight irradiation: The Svalbard project, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 46.
- Klanova, J., P. Klan, J. Nosek, et I. Holoubek (2003), Environmental ice photochemistry: monochlorophenols, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 1568.
- Kley, D., P. J. Crutzen, H. G. J. Smit, H. Vomel, S. J. Oltmans, H. Grassl, et V. Ramanathan (1996), Observations of Near-Zero Ozone Concentrations over the Convective Pacific - Effects on Air Chemistry, *SCIENCE*, 274(5285), 230-233.
- Klotz, P. J., E. S. C. Kwok, X. Zhou, J. H. Lee, et Y.-N. Lee (1999), A measurement technique for hydroxyacetone., in: Combined U.S./German Ozone/Fine Particle Science and Environmental Chamber Workshop, Mission Inn, Riverside, CA, Oct. 4-6 Rep.
- Krämer, M., C. Schiller, H. Ziereis, J. Ovarlez, et H. Bunz (2006), Nitric acid partitioning in cirrus clouds: the role of aerosol particles and relative humidity, *Tellus Series B - Chemical and Physical Meteorology*, 58B, 141.
- Laaksonen, A., J. Hienola, M. Kulmala, et F. Arnold (1997), Supercooled cirrus cloud formation modified by nitric acid pollution of the upper troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 3009-3017.
- Lacis, A. A., D. J. Wuebbles, et J. A. Logan (1990), Radiative Forcing of Climate by Changes in the Vertical Distribution of Ozone, *J. Geophys. Res.*, 95, 9971.
- Lamb, B., D. Gay, H. Westberg, et T. Pierce (1993), A biogenic hydrocarbons emission inventory for the, U.S.A. using a simple forest canopy model, *Atmospheric Environment*, 27A, 1673.
- Lawrence, M. G., et P. J. Crutzen (1998), The Impact of Cloud Particle Gravitational Settling on Soluble Trace Gas Distributions, *Tellus series B, chemical and physical meteorology*, 50(3), 263-289.
- Lee, J. Y., et D. A. Lane (2009), Unique products from the reaction of naphthalene with the hydroxyl radical, *Atmospheric Environment*, 43, 4886.
- Lee, R. G. M., P. Coleman, J. L. Jones, K. C. Jones, et R. Lohmann (2005), Emission factors and importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM10 from the domestic burning of coal and wood in the UK, *Environmental Science and Technology*, 39, 1436.
- Lee, Y. N., X. Zhou, L. I. Kleinman, L. J. Nunnermacker, S. R. Springston, P. H. Daum, L. Newman, et W. G. Keigley (1998a), Atmospheric chemistry and distribution of formaldehyde and several multioxygenated carbonyl compounds during the 1995 Nashville/Middle Tennessee Ozone Study, *J. Geophys. Res.*, 103, 22449.

- Lee, Y. N., *et al.* (1998b), Atmospheric chemistry and distribution of formaldehyde and several multioxygenated carbonyl compounds during the 1995 Nashville/Middle Tennessee Ozone Study, *J. Geophys. Res.*, 103, 22449.
- Li, N., M. I. Venkatesan, A. Miguel, R. Kaplan, C. Gujuluva, J. Alam, et A. Nel (2000), Induction of heme oxygenase-1 expression in macrophages by diesel exhaust particle chemicals and quinones via the antioxidant-responsive element, *Journal of Immunology* 165, 3393.
- Li, Y., M. Campana, S. Reimann, D. Schaub, K. Stemmler, J. Staehlin, et T. Peter (2005), Hydrocarbon concentrations at the alpine mountain site Jungfraujoch and Arosa, *Atmospheric Environment*, 39, 1113.
- Lipari, F., J. M. Dasch, et W. F. Scruggs (1984), Aldehyde emissions from woodburning fireplaces, *Environ Sci Technol*, 18, 326.
- Lowe, D. C., et U. Schmidt (1983), Formaldehyde measurements in the nonurban atmosphere, *Journal of Geophysical Research*, 7, 825.
- Lynch, D. K. (2002), *Cirrus History and Definition*, in *Cirrus*, Lynch, D.K.; Sassen, K.; Starr, D. O'C.; Stephens, G. , Oxford University Press.
- Magneron, I., R. Thévenet, A. Mellouki, G. Le Bras, G. K. Moortgat, et K. Wirtz (2002), A Study of the Photolysis and OH-initiated Oxidation of Acrolein and trans-Crotonaldehyde, *J. Phys. Chem. A*, 106, 2526.
- Magneron, I., A. Mellouki, G. Le Bras, G. K. Moortgat, A. Horowitz, et K. Wirtz (2005a), Photolysis and OH-Initiated Oxidation of Glycolaldehyde under Atmospheric Conditions, *J. Phys. Chem. A* 109, 4552.
- Magneron, I., A. Mellouki, G. Le Bras, G. K. Moortgat, A. Horowitz, et K. Wirtz (2005b), Photolysis and OH-Initiated Oxidation of Glycolaldehyde under Atmospheric Conditions, *J. Phys. Chem. A*, 109, 4552.
- Manca, C., et A. Allouche (2001), Quantum study of the adsorption of small molecules on ice: the infrared frequency of the surface hydroxyl group and the vibrational Stark effect, *J.Chem.Phys.* , 114, 4226.
- Manoli, E., et C. Samara (1999), Occurrence and mass balance of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Thessaloniki sewage treatment plant, *Journal of Environmental Quality*, 28, 176.
- Mason, B. J. (1957), *The physics of clouds.*, Clarendon Press, Oxford.
- Matsunaga, S. N., A. Guenther, Y. Izawa, C. Wiedinmyer, J. Greenberg, et K. Kawamura (2007), Importance of wet precipitation as a removal and transport process for atmospheric water soluble carbonyls, *Atmospheric Environment*, 41, 790.
- Meier, A., et J. Hendricks (2002), Model studies on the sensitivity of upper tropospheric chemistry to heterogeneous uptake of HNO₃ on cirrus ice particles, *J. Geophys. Res.*, 107, 4696.
- Meilinger, S. K., *et al.* (1999), HNO₃ partitioning in cirrus clouds, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 2207.
- Meller, R., W. Raber, J. N. Crowley, M. E. Jenkin, et G. K. Moortgat (1991), The UV-visible absorption spectrum of methylglyoxal, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 62, 163.
- Meylan, W. M., et P. H. Howard (1991), Bond contribution method for estimating Henry's law constants, *Environ. Toxicol. Chem.*, 10, 1283.
- Millet, D. B., *et al.* (2010), Global atmospheric budget of acetaldehyde: 3-D model analysis and constraints from in-situ and satellite observations, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 3405.

- Mizuno, Y., et N. Hanafusa (1987), Studies of surface properties of ice using nuclear magnetic resonance, *J. de physique*, 48, 511.
- Moortgat, G. K. (2000), Evaluation of Radical Sources in Atmospheric Chemistry through Chamber and Laboratory Studies (RADICAL)Rep., Mainz, Germany.
- Moreira Dos Santos, C. Y., D. De Almeida Azevedo, et F. R. De Aquino Neto Atmospheric distribution of organic compounds from urban areas near a coal-fired power station, *Atmospheric Environment* 38, 1247.
- Murray, B. J., D. A. Knopf, et A. K. Bertram (2005), The formation of cubic ice under conditions relevant to Earth's atmosphere, *Nature*, 434, 202.
- Nel, A. (2005), Air pollution-related illness: effects of particles, *Science*, 308, 804.
- Neuman, J. A., et al. (2001), *In situ* measurements of HNO₃, NO_y, NO, and O₃ in the lower stratosphere and upper troposphere, *Atmos. Environ.*, 35, 5789.
- Nguyen, H. T. H., N. Takenaka, H. Bandow, Y. Maeda, S. T. deOliveira, M. M. F. Botelho, et T. M. Tavares (2001), Atmospheric alcohols and aldehydes concentrations measured in Osaka, Japan and in Sao Paulo, Brazil, *Atmospheric Environment* 35, 3075.
- Niki, H., P. D. Maker, C. M. Savage, et M. D. Hurley (1987), Fourier transform infrared study of the kinetics and mechanisms for the chlorine-atom- and hydroxyl-radical-initiated oxidation of glycolaldehyde, *J. Phys. Chem.*, 91, 2174.
- NIST, edited.
- Nuccio, J., P. J. Seaton, et R. J. Kieber (1995), Biological production of formaldehyde in the marine environment *Limnol. Oceanogr*, 40, 521.
- Odum, J. R., T. P. W. Jungkamp, R. J. Griffin, R. C. Flagan, et J. H. Seinfeld (1997), The Atmospheric Aerosol-Forming Potential of Whole Gasoline Vapor, *Science*, 276, 96.
- Orem, M. W., et A. W. Adamson (1969), Physical adsorption of vapor on ice : II. n-alkanes *J. Colloid Interface Sci.*, 31, 278.
- Orlando, J. J., G. S. Tyndall, et S. E. Paulson (1999a), Mechanism of the OH-initiated oxidation of methacrolein, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 2191.
- Orlando, J. J., G. S. Tyndall, J. M. Fracheboud, E. G. Estupian, S. Haberkorn, et A. Zimmer (1999b), The rate and mechanism of the gas-phase oxidation of hydroxyacetone, *Atmospheric Environment*, 33, 1621.
- Orlando, J. J., G. S. Tyndall, M. Bilde, C. Ferronato, T. J. Wallington, L. Vereecken, et J. Peeters (1998), Laboratory and Theoretical Study of the Oxy Radicals in the OH- and Cl-Initiated Oxidation of Ethene, *J. Phys. Chem. A*, 102, 8116.
- Paulot, F., J. D. Crouse, H. G. Kjaergaard, J. H. Kroll, J. H. Seinfeld, et P. O. Wennberg (2009b), Isoprene photooxidation: new insights into the production of acids and organic nitrates, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1479.
- Paulson, S. E., et J. H. Seinfeld (1992), Development and evaluation of a photooxidation mechanism for isoprene, *J. Geophys. Res.*, 97, 20703.
- Petrenko, V. F., et R. W. Whitworth (1999), *Physics of Ice*, Oxford University press, Oxford.
- Peybernès, N. (2003), Etude de l'adsorption de composés organiques volatils oxygénés sur des surfaces de glace entre 193 et 223 K. Application à la chimie des nuages de la Haute Troposphère., Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Peybernès, N., C. Marchand, S. Le Calvé, et P. Mirabel (2004), Adsorption studies of acetone and biacetyl on ice surfaces between 193 and 223 K, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 1277.
- Picaud, S., P. N. N. Hoang, N. Peybernès, S. Le Calvé, et P. Mirabel (2005), Adsorption of acetic acid on ice. Experiments and molecular dynamics simulations, *J. Chem. Phys.*, 122, 194707-194701.

- Poor, N., R. Tremblay, H. Kay, V. Bhethanabotla, E. Swartz, M. Luther, et S. Campbell (2004), Atmospheric concentrations and dry deposition rates of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for Tampa Bay, Florida, USA, *Atmospheric Environment* 38, 6005.
- Possanzini, M., V. Di Palo, et A. Cecinato (2002), Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air, *Atmospheric Environment*, 36, 3195.
- Prévot, A. S. H., J. Dommen, et M. Baumle (2000), Influence of road traffic on volatile organic compound concentrations in and above a deep Alpine valley, *Atmospheric Environment*, 34, 4719.
- Pruppacher, H., et J. D. Klett (1997), *Microphysics of clouds and precipitation*, 2nd edition ed., 954 pp., Academic Publishers.
- Pruppacher, H. R., et J. D. Klett (1980), *Microphysics of Clouds and Precipitation*, Reidel, D., Dordrecht.
- Ram, K., et C. Anastasio (2009), Photochemistry of phenanthrene, pyrene, and fluoranthene in ice and snow, *Atmos. Environ.*, 43, 2252.
- Raschke, E., P. Flamant, Y. Fouquart, P. Hignett, H. Isaka, P. R. Jonas, H. Sundquist, et P. Wendling (1998), Cloud-Radiation Studies During the European Cloud and Radiation Experiment (EUCREX) *Surveys in Geophysics*, 19, 89.
- Ravindra, K., A. K. Mittal, et R. Van Grieken (2001), Health risk assessment of urban suspended particulate matter with special reference to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review., *Environmental Health Perspectives*, 16, 169.
- Ravindra, K., R. Sokhia, et R. Van Grieken (2008), Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation, *Atmospheric Environment* 42 2895.
- Registry, A. f. T. S. a. D. (1989), Toxicological Profile for Acrolein *Rep.*, Atlanta, GA.
- Reinosdotter, K., M. Viklander, et P. A. Malmqvist (2006), Polycyclic aromatic hydrocarbons and metals in snow along a highway, *Water Sci. Technol.* , 54, 195.
- Rey-Hanot (1999), Adsorption des gaz traces sur la glace. Application à la chimie des nuages et du manteau neigeux., Université Joseph Fourier, Grenoble.
- Roberts, J. T. (1998), Chemistry at the Surfaces of Ice and Sulfuric Acid: Toward an Understanding of Adsorption at Molecular Solids, *Acc. Chem. Res*, 31, 415.
- Roumeau, S., P. Bremaud, E. Riviere, S. Baldy, et J. L. Baray (2000), Tropical cirrus clouds : a possible sink for ozone, *Geophysical research letters*, 27, 2233.
- Ruzicka, K., M. Fulem, et V. Ruzicka (2005), Recommended Vapor Pressure of Solid Naphthalene, *J. Chem. Eng. Data*, 50, 1956.
- Ryder, P. (2003), Sixième session du Comité COI-OMM-PNUE pour le Système mondial d'observation de l'océan (GOOS) *Rep.*, Paris.
- Sander, R. (1999), Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry (Version 3), edited.
- Sanhueza, E., R. Holzinger, L. Donoso, M. Santana, E. Fernandez, et J. Romero (2001), Volatile organic compounds in the atmosphere of La Gran Sabana. I: concentrations and atmospheric chemistry, *Interciencia*, 26, 597.
- Satsumabayashi, H., H. Nishizawa, Y. Yokouchi, et H. Ueda (2001), Pinonaldehyde and some other organics in rain and snow in central Japan, *Chemosphere*, 45, 887.
- Sawerysyn, J. P. (2008), Chimie multiphasique du formaldéhyde dans la troposphère, *Air Pur*, 74.

- Schaff, J. E., et J. T. Roberts (1996), Toward an Understanding of the Surface Chemical Properties of Ice: Differences between the Amorphous and Crystalline Surfaces, *J. Phys. Chem.*, 100, 14151.
- Schaff, J. E., Roberts, J.T. (1998), The Adsorption of Acetone on Thin Films of Amorphous and Crystalline Ice, *Langmuir*, 14, 1478.
- Seckmeyer, G., et R. L. McKenzie (1992), Increased ultraviolet radiation in New Zealand (453S) relative to Germany (483N), *Nature*, 359, 135.
- Seinfeld, J. H., et S. N. Pandis (1998), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 1326 pp., Wiley, New York.
- Seyfioglu, R., M. Odabasi, et E. Cetin (2006), Wet and dry deposition of formaldehyde in Izmir, Turkey, *Science of The Total Environment*, 366, 809.
- Singh, H., Y. Chen, A. Staudt, D. Jacob, D. Blake, B. Heikes, et J. Snow (2001), Evidence from the Pacific troposphere for large global sources of oxygenated organic compounds, *Nature*, 410, 1078.
- Singh, H., et al. (2000), Distribution and fate of selected oxygenated organic species in the troposphere and lower stratosphere over the Atlantic., *J. Geophys. Res.*, 105(D3), 3 795.
- Singh, H. B., M. Kanakidou, P. J. Crutzen, et D. J. Jacob (1995), High-Concentrations and Photochemical Fate of Oxygenated Hydrocarbons in the Global Troposphere, *NATURE*, 378(6552), 50-54.
- Singh, H. B., et al. (2004), Analysis of the atmospheric distribution, sources and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P, *J. Geophys. Res.*, 109.
- Snider, J. R., et G. A. Dawson (1985), Tropospheric light alcohols, carbonyls and acetonitrile: concentrations in the southwestern United States and Henry's law data, *J. Geophys. Res.*, 90-D2, 3797.
- Sokolov, O., et J. P. D. Abbatt (2002), Adsorption to Ice of n-alcohols (Ethanol to 1-Hexanol), Acetic Acid, and Hexanal, *J. Phys. Chem. A*, 106, 775.
- Solomon, S., S. Borrmann, R. R. Garcia, R. Portmann, L. Thomason, L. R. Poole, D. Wnker, et M. M. P. (1997), Heterogeneous chlorine chemistry in the tropopause region, *J. Geophys. Res.*, 102, 21411.
- Staudinger, J., et P. J. Roberts (1996), A critical review of Henry's law constants for environmental applications., *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 26, 205-297.
- Stevens, J. F., et C. S. Maier (2008), Acrolein: Sources, metabolism, and biomolecular interactions relevant to human health and disease, *Mol. Nutr. Food Res.*, 52, 7.
- Stickler, A., H. Fischer, J. Williams, M. de Reus, R. Sander, M. G. Lawrence, J. N. Crowley, et J. Leieveld (2006), Influence of summertime deep convection on formaldehyde in the middle and upper troposphere over Europe, *J. Geophys. Res.*, 111, D14308.
- Subramanyam, V., K. T. Valsaraj, L. J. Thibodeaux, et D. D. Reible (1994), Gas-to-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban atmosphere, *Atmospheric Environmental Health Perspectives*, 28, 3083.
- Sumner, A. L., et P. B. Shepson (1999), Snowpack production of formaldehyde and its effect on the Arctic troposphere, *Nature*, 398, 230.
- Talukdar, R. K., J. B. Burkholder, A. M. Schmoltner, J. M. Roberts, R. W. Roberts, et A. R. Ravishankara (1995), Investigation of the loss processes for peroxyacetyl nitrate in the atmosphere: UV photolysis and reaction with OH, *Journal of geophysical research*, 100, 14163.

- Thiault, G., A. Mellouki, G. Le Bras, A. Chakir, N. Sokolowski-Gomez, et D. Daumont (2004), UV-absorption cross sections of benzaldehyde, ortho-, meta-, and para-tolualdehyde, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162, 273.
- Van Jaarsveld, J. A., W. A. J. Van Pul, et F. A. De Leeuw (1997), Modelling transport and deposition of persistent organic pollutants in the European region, *Atmospheric Environment*, 31, 1011.
- Villanueva-Fierro, I., C. J. Popp, et R. S. Martin (2004), Biogenic emissions and ambient concentrations of hydrocarbons, carbonyl compounds and organic acids from ponderosa pine and cottonwood trees at rural and forested sites in Central New Mexico, *Atmospheric Environment*, 38, 249.
- Wallace, J. M., et P. V. Hobbs (1977), *Atmospheric Science: An Introductory Survey*, Academic Press.
- Wallace, J. M., et P. V. Hobbs (2006), *Atmospheric Science*, Academic Press, London.
- Wallington, T. J., W. F. Schneider, D. R. Worsnop, O. J. Nielsen, J. Sehested, W. J. Debruyne, et J. A. Shorter (1994), The Environmental-Impact of CFC Replacements - Hfcs and Hcfc, *Environmental science & technology*, 28(7), A320-A326.
- Wang, W. C., Y. C. Zhuang, et R. D. Bojkov (1993), Climate implications of observed changes in ozone vertical distributions at middle and high latitudes of the northern hemisphere, *Geophys. Res. Lett.*, 20, 1567.
- Wania, F., et D. Mackay (1996), Tracking the distribution of persistent organic pollutants, *Environmental Science and Technology*, 30, 390.
- Wania, F., J. T. Hoff, C. Q. Jia, et D. Mackay (1998), The effects of snow and ice on the environmental behaviour of hydrophobic organic chemicals, *Environ. Pollut.* 102, 25.
- Wei, X., P. B. Miranda, et Y. R. Shen (2001), Surface Vibrational Spectroscopic Study of Surface Melting of Ice, *Phys. Rev. Lett.*, 86, 1554.
- Weinheimer, A. J., T. L. Campos, J. G. Walega, F. E. Grahek, B. A. Ridley, D. Baumgardner, C. H. Twohy, B. Gandrud, et E. J. Jensen (1998), Uptake of NO_y on wave-cloud ice particles, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 1725.
- Wesely, M. L., et B. B. Hicks (2000), A review of the current status of knowledge on dry deposition, *Atmospheric Environment*, 34, 2261.
- Winkler, A. K., N. S. Holmes, et J. N. Crowley (2002), Interaction of methanol, acetone and formaldehyde with ice surfaces between 198 and 223 K, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 5270.
- Yokelson, R. J., R. Susott, D. E. Ward, J. Reardon, et D. W. T. Griffith (1997), Emissions from smoldering combustion of biomass measured by open-path Fourier transform infrared spectroscopy, *J. Geophys. Res.*, 102.
- Yokelson, R. J., T. Karl, P. Artaxo, D. R. Blake, T. J. Christian, D. W. T. Griffith, A. Guenther, et W. M. Hao (2007), The Tropical Forest and Fire Emissions Experiment: overview and airborne fire emission factor measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5175.
- Zafiriou, O. C., J. Alford, M. Herrera, E. T. Peltzer, R. B. Gagosian, et S. C. Liu (1980), Formaldehyde in remote marine air and rain : Flux measurements and estimates, *Geophys. Res. Lett.*, 7, 341.
- Zhang, L., M. D. Moran, P. A. Makar, J. R. Brook, et S. Gong (2002), Modelling gaseous dry deposition in AURAMS: a unified regional air-quality modelling system, *Atmospheric Environment* 36, 537.

- Zhou, X., G. Huang, K. Civerolo, et J. Schwab (**2009**), Measurement of Atmospheric Hydroxyacetone, Glycolaldehyde, and Formaldehyde, *Environ. Sci. Technol.*, *43*, 2753.
- Zhou, X. L., et K. Mopper (**1997**), Photochemical production of lowmolecular-weight carbonyl compounds in seawater and surface microlayer and their air-sea exchange, *Mar. Chem.*, *56*, 201.
- Zhu, L., et G. Johnston (**1995**), Kinetics and Products of the Reaction of the Vinyloxy Radical with O_2 , *J. Phys. Chem.*, *99*, 15114.
- Zhu, L., et T. J. Cronin (**2000**), Photodissociation of benzaldehyde in the 280–308 nm region, *Chemical Physics Letters* *317*, 227.
- Zondlo, M. A., S. Barone, et M. A. Tolbert (**1997**), Uptake of HNO_3 on ice under upper tropospheric conditions, *Geophys. Res. Lett.*, *24*, 1391-1394.

II. THEORIE DE L'ADSORPTION D'UN GAZ SUR UNE SURFACE

Lorsqu'une molécule entre en contact avec une surface, elle peut interagir avec elle selon un phénomène d'adsorption. Dans le cas d'une diffusion ultérieure dans le solide, on parle d'absorption. En l'absence de diffusion en phase solide, si des liaisons chimiques, par exemple covalentes, se forment entre la molécule et la surface, le processus correspond à de la chimisorption. Si au contraire, la structure électronique de la molécule est peu perturbée par la présence de la surface, il s'agit alors de physisorption.

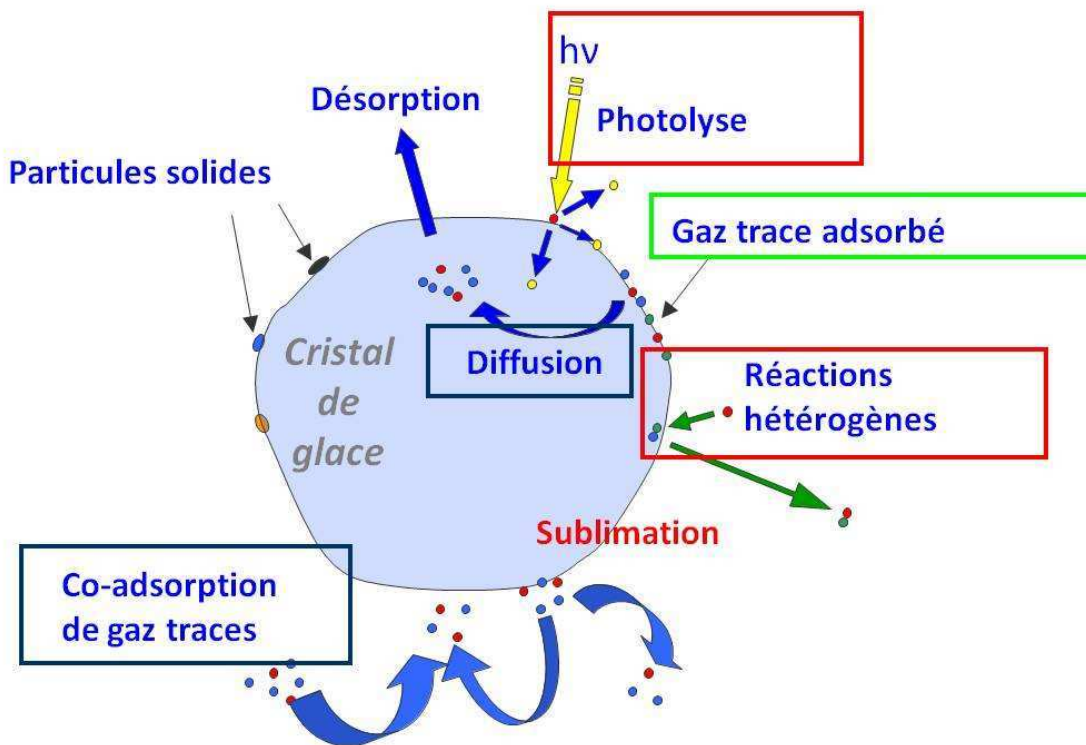


figure II. 1 Illustration de la multitude de processus d'interaction des molécules de gaz avec un cristal de glace.

Plus généralement, la figure II. 1 représente la multitude de processus couplés les uns aux autres qui peuvent se produire à la surface d'un cristal de glace. Après l'étape initiale d'adsorption, des réactions photochimiques ainsi que des réactions hétérogènes peuvent avoir lieu. Dans ce chapitre et dans toute la suite de notre étude, nous nous intéresserons à l'adsorption d'un gaz sur une surface solide et / ou liquide ainsi qu'à la désorption qui s'opère lorsque la molécule adsorbée repasse en phase gazeuse.

II.1 DEFINITION DU PHENOMENE D'ADSORPTION

L'adsorption qui désigne la condensation d'un gaz sur une surface est le résultat des forces qui se créent entre l'*adsorbant* (surface) et l'*adsorbat* (molécules gazeuses). L'adsorption est caractérisée par le taux de recouvrement de surface ϑ et la capacité de la monocouche constituée de N_M molécules d'adsorbat disposées côte à côte sur la surface. En considérant que la surface a une affinité uniforme pour l'adsorbat, ϑ est défini comme le ratio entre le nombre de molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant N_{ads} et le nombre total de molécules pouvant être adsorbées dans une monocouche N_M (voir équation II. 1).

équation II. 1

$$\vartheta = \frac{N_{ads}}{N_M} = \frac{\text{Nombre de molécules adsorbées}}{\text{capacité de la monocouche}}$$

A. PHYSISORPTION

Lors d'un processus de physisorption, les forces générées sont des forces de Van Der Waals similaires à celles qui sont impliquées lors d'une liquéfaction. Ces forces sont la combinaison d'interactions répulsives et attractives. Lorsque deux molécules se rapprochent l'une de l'autre, chacun des atomes d'une molécule attire les atomes de l'autre. L'expression de cette attraction permanente a été explicitée par London en première approximation sous la forme d'une énergie potentielle [London, 1930].

équation II. 2

$$E_{London} = -\frac{3}{2} \frac{h v_1 v_2}{v_1 + v_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi \epsilon_0)^2 r^6}$$

avec r la distance entre le centre des deux atomes considérés,

α_i la polarisabilité de l'atome i ,

v_i la fréquence d'oscillation des électrons de l'atome i ,

h la constante de Planck,

ϵ_0 la constante diélectrique du vide.

Cette énergie potentielle est celle de plus grande importance. Les autres énergies potentielles E_{Debye} et E_{Keesom} sont issues respectivement de la polarisation mutuelle et de l'interaction directe des deux molécules [Scacchi *et al.*, 1996].

équation II. 3
$$E_{Debye} = -\frac{\alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

Avec μ_1 et μ_2 les moments dipolaires des molécules 1 et 2

équation II. 4
$$E_{Keesom} = -\frac{3}{2k_B T} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

Avec k_B la constante de Boltzmann

Ainsi deux molécules ont tendance à se rapprocher par suite des diverses interactions moléculaires définies précédemment (équation II. 2, équation II. 3 et équation II. 4). Lorsqu'elles rentrent en contact, le recouvrement des orbitales électroniques engendre une répulsion. Comme l'illustre la figure II. 2, l'énergie potentielle résultante de toutes ces interactions (courbe rouge) a été suggérée de façon intuitive par Lennard-Jones comme la somme d'un terme d'attraction variant en $1/r^6$ (courbe bleue) et d'un terme de répulsion variant en $1/r^{12}$ (courbe verte) [Lennard-Jones, 1937].

équation II. 5
$$E_{Lennard-Jones} = -\frac{a}{r^6} + \frac{b}{r^{12}}$$

Avec a et b positifs

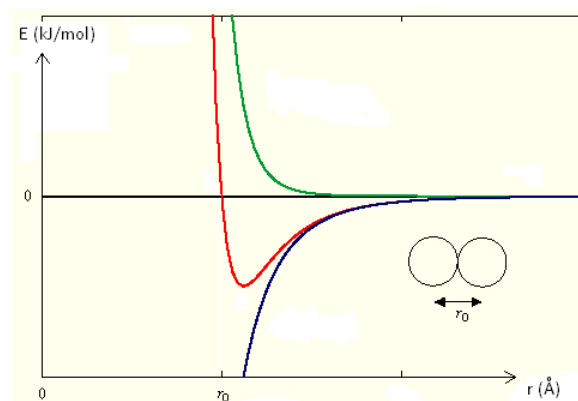


figure II. 2 Diagramme d'énergie potentielle d'interaction de deux molécules. La courbe en vert représente la contribution des forces de répulsion, la courbe bleue celle des forces d'interaction et la courbe rouge est la résultante des deux appelée énergie potentielle de Lennard-Jones (équation II. 5)

En conséquence, à grandes distances une molécule va spontanément se rapprocher de la surface et se stabiliser à une distance correspondant au minimum d'énergie potentielle (ici r_0) appelé communément puits de potentiel. L'amplitude de ce puits représente en valeur absolue l'énergie d'adsorption. L'énergie libérée lors de la physisorption d'un gaz est du même ordre de grandeur que l'enthalpie de vaporisation (inférieur à 100 kJ.mol^{-1}). La répartition des charges électroniques du gaz adsorbé est peu modifiée, et le gaz adsorbé a des propriétés à peu près identiques à celles des molécules libres. Cette énergie n'étant pas suffisante pour casser les liaisons de l'adsorbat, la molécule est déformée mais garde son identité. La physisorption habituellement réversible, peut se faire de façon mono ou plurimoléculaire et son temps d'équilibration est directement fonction des processus de transport de l'adsorbat vers l'adsorbant. Du fait des faibles énergies d'interaction mises en jeu, l'état physisorbé est un état transitoire. La molécule a alors suffisamment d'énergie pour remonter le puits de potentiel en 10^{-3} s lors d'un état relativement stable et 10^{-10} s pour un état peu stable. Pour des couples adsorbat / adsorbant de type gaz / solide, l'adsorption physique croît avec l'augmentation de la pression partielle du composé gazeux et la diminution de la température. Par ailleurs, dans des conditions de pressions et de températures appropriées, les molécules de la phase gazeuse peuvent être adsorbées en plus de celles déjà en contact direct avec la surface *via* une adsorption multicouche ou un remplissage des micropores.

B. CHIMISORPTION

Le terme chimisorption est utilisé lors d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de l'adsorbat. La molécule adhère à la surface en créant des liaisons chimiques, en général de type covalentes. Contrairement à la physisorption, dans le cas de chimisorption, la sélectivité spatiale est non négligeable. On définit alors des sites d'adsorption tels que :



D'une façon générale, comme l'illustre la figure II. 3 avec l'exemple de l'adsorption d'un gaz sur un oxyde ferroélectrique, on admet que la chimisorption est précédée par une étape de physisorption suivie du franchissement de la barrière de potentiel E_a [Li et al., 2008].

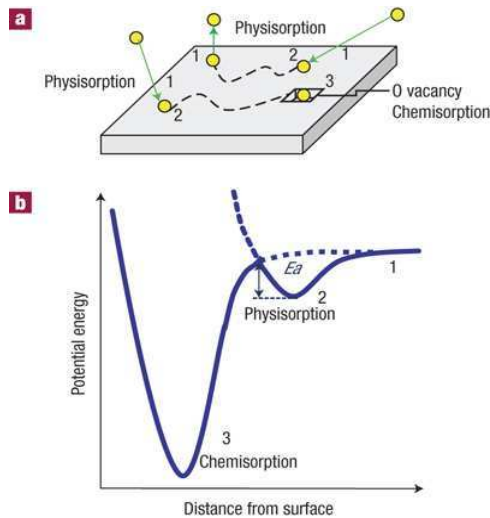


figure II. 3 (a) Représentation de la physisorption d'un gaz à la surface d'un oxyde ferroélectrique, où il diffuse jusqu'à atteindre un site vacant O et ainsi se chimisorber. (b) Diagramme d'énergie potentielle de la chimisorption schématisée en (a) [Li et al., 2008].

Le puits de potentiel dans lequel se trouve la molécule chimisorbée possède une amplitude significativement plus grande que celle d'une molécule physisorbée. Le processus de chimisorption est de fait souvent irréversible ou encore difficilement réversible. L'enthalpie associée à la chimisorption est de l'ordre de plusieurs centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En outre, la distance à la surface d'équilibre d'une molécule chimisorbée est inférieure à celle d'une molécule physisorbée, impliquant des interactions à plus courtes distances dans la cas de la chimisorption .

C. SURFACE SPECIFIQUE

Par définition, la surface spécifique est la surface totale accessible à l'adsorbat par unité de masse d'adsorbant ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Elle tient compte de la surface externe et interne de

l'adsorbant. Comme l'illustre la figure II. 4, la surface interne est constituée des parois internes des micropores, tandis que les autres surfaces formées par les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon constituent la surface externe [Adamson, 1990].

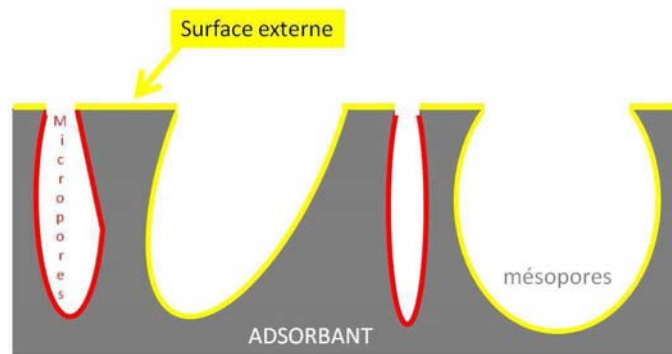


figure II. 4 Schéma représentant la surface interne et externe d'un adsorbant constitué de micropores et mésopores.

L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) classe les pores selon trois catégories basées sur leurs tailles, dont le volume poreux et la surface spécifique sont donnés dans le tableau II. 1.

tableau II. 1 Classification des pores d'un adsorbant d'après l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) selon leurs tailles. Les volumes poreux et la surface spécifique de chaque type de pores sont également référencés [Dubinin, 1983].

	Rayon (nm)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Micropores	$r < 2$	0,2 - 0,6	400 - 900
Mésopores	$2 < r < 50$	0,02 - 0,1	20 - 70
Macropores	$r > 50$	0,2 - 0,8	0,5 - 2

Les phénomènes d'adsorption sont fortement influencés par les types de pores qui constituent l'adsorbant. Par exemple, la capacité d'adsorption d'un charbon actif est due à ses micropores qui représentent presque la totalité de la surface et du volume disponibles à l'adsorption. Par ailleurs, dans le cas d'un micropore, les deux parois internes sont proches créant ainsi une double interaction pour une molécule adsorbée. L'adsorption sur les parois des micropores est donc un processus nettement plus énergétique que celui se produisant sur la surface externe. D'autre part, une adsorption multicouche est impossible dans les micropores, seuls les mésopores et les macropores permettent un remplissage sur plusieurs couches [Scacchi et al., 1996].

II.2 CARACTERISTIQUES THERMODYNAMIQUES DES QUANTITES ADSORBEES

A. INTRODUCTION

L'adsorption est régie par la vitesse des collisions des molécules gazeuses avec la surface. La vitesse d'adsorption est donc étroitement reliée à la théorie cinétique des gaz et plus particulièrement à l'énergie cinétique des molécules et donc à leur température. Comme vu précédemment, les énergies mises en jeu lors de l'adsorption sont des forces attractives. L'adsorption est donc un processus exothermique, quantifié par la chaleur dégagée. Les changements de l'état d'équilibre thermodynamique dans les processus d'adsorption sont généralement attribués aux changements thermodynamiques qui s'opèrent dans la phase de l'adsorbant. Toutefois, il est bon de garder à l'esprit que les perturbations qui interviennent dans l'adsorbat ont également une contribution sur les grandeurs thermodynamiques qui régissent l'adsorption.

B. ENERGIES MISES EN JEU

i. Chaleur isostérique et différentielle

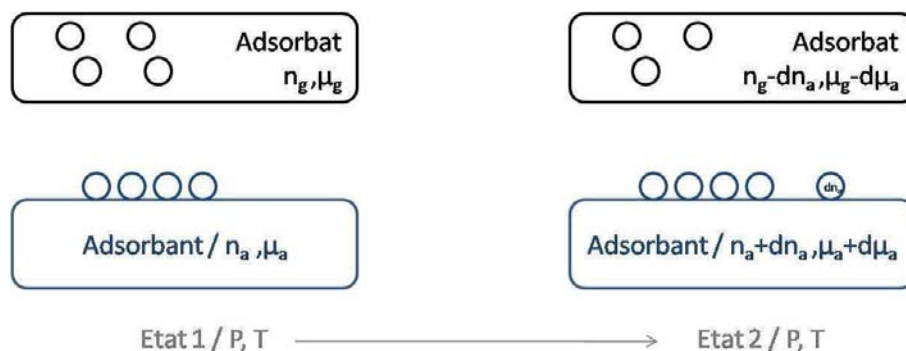


figure II. 5 Représentation des couples adsorbant / adsorbat avant et après l'adsorption de ∂n_a molécules de gaz.

En considérant l'adsorption d'une petite quantité ∂n_a de molécules sur une surface déjà recouverte de n_a molécules schématisée par la figure II. 5, l'équilibre du couple adsorbat / adsorbant se traduit par l'égalité des potentiels chimiques différentiels des deux phases.

équation II. 6
$$d\dot{\mu}_a = d\mu_g$$

En explicitant les potentiels chimiques en phase gazeuse et en solution (voir par exemple les relations de Pérez et Romulus) et en incluant la relation de Gibbs-Duhem, l'équation II. 6 devient [Pérez et Romulus, 1993] :

équation II. 7
$$-\dot{s}_a dT + \dot{v}_a dP + \left(\frac{\partial \dot{\mu}_a}{\partial n_a}\right)_{T,P} dn_a = -s_g dT + v_g dP$$

où \dot{s}_a et s_g sont respectivement l'entropie molaire différentielle des molécules adsorbées et du gaz, \dot{v}_a et v_g les volumes molaires différentiels.

A ce stade, plusieurs remarques peuvent être faites. Tout d'abord, ∂n_a qui caractérise le recouvrement n'intervient pas dans l'expression du potentiel chimique du gaz. Ainsi, le recouvrement modifie uniquement les propriétés de l'adsorbant. Ensuite, du fait de la petite quantité ∂n_a de molécules adsorbées, le volume molaire de la phase adsorbée peut être négligé devant celui de la phase gazeuse considérée comme un gaz parfait. Enfin, dans ces conditions d'équilibre, l'enthalpie molaire différentielle libre définie par la relation $\Delta\dot{\mu} = \dot{\Delta}h - T\Delta\dot{s}$ est nulle. Ainsi, à taux de recouvrement constant, la transformation est dite isostérique. L'équation II. 7 peut s'écrire sous la forme :

équation II. 8
$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{n_a} = \frac{s_g - \dot{s}_a}{v_g - \dot{v}_a} \approx \frac{-\Delta_{adsorbtion} s}{v_g}$$

soit,

équation II. 9
$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{n_a} = \frac{\Delta_{adsorbtion} \mu - \Delta_{adsorbtion} h}{v_g \times T} = -\frac{P}{R \times T^2} \times \Delta_{adsorbtion} h$$

Finalement, l'adsorption d'une petite quantité ∂n_a de molécules sur une surface déjà recouverte de n_a molécules, produit une chaleur isostérique Q_{st} définie par :

équation II. 10
$$\left(\frac{d \ln(P)}{d(1/T)}\right)_{n_a} = \frac{\Delta_{adsorbtion} h}{R} = -\frac{Q_{st}}{R}$$

Cette équation est similaire à celle de Clapeyron où les paramètres thermodynamiques s'expriment en fonction des valeurs des pressions de vapeur saturante $P = P^0$ selon l'équation II. 11 :

$$\text{équation II. 11} \quad \left(\frac{d \ln(P^0)}{d(1/T)} \right)_{n_a} = -\frac{L}{R}$$

Avec L la chaleur latente de liquéfaction du gaz à la température T .

En soustrayant l'équation II. 11 à l'équation II. 10, on obtient :

$$\text{équation II. 12} \quad \left(\frac{d \ln(P/P^0)}{d(1/T)} \right)_{n_a} = -\frac{Q_{st}-L}{R}$$

$(Q_{st} - L)$ est la chaleur isostérique nette d'adsorption. Elle est déterminée à partir de la pente des isostères $[\ln(P / P^0)$ en fonction de $1 / T]$ et est reliée par la relation d'Huckel à la chaleur différentielle Q_{diff} selon l'équation II. 13.

$$\text{équation II. 13} \quad Q_{st} = Q_{diff} + RT = -\Delta_{adsorption}H$$

$$\text{Avec, équation II. 14} \quad Q_{diff} = u_g - \dot{u}_a = -\Delta \dot{u}_a$$

Où u_g et \dot{u}_a sont respectivement l'énergie molaire interne différentielle du gaz et des molécules adsorbées.

Ainsi RT représente le travail effectué par les molécules de gaz lors de leur adsorption.

La figure II. 6 est une représentation simplifiée de l'évolution de la chaleur différentielle dans le cas de la physisorption de N_2 sur du charbon actif autour de -200 °C en fonction du recouvrement ϑ . La courbe représentée en trait plein correspond à la physisorption sur une surface non uniforme (avant graphitisation) et celle en pointillés à de la physisorption sur une surface uniforme (après graphitisation).

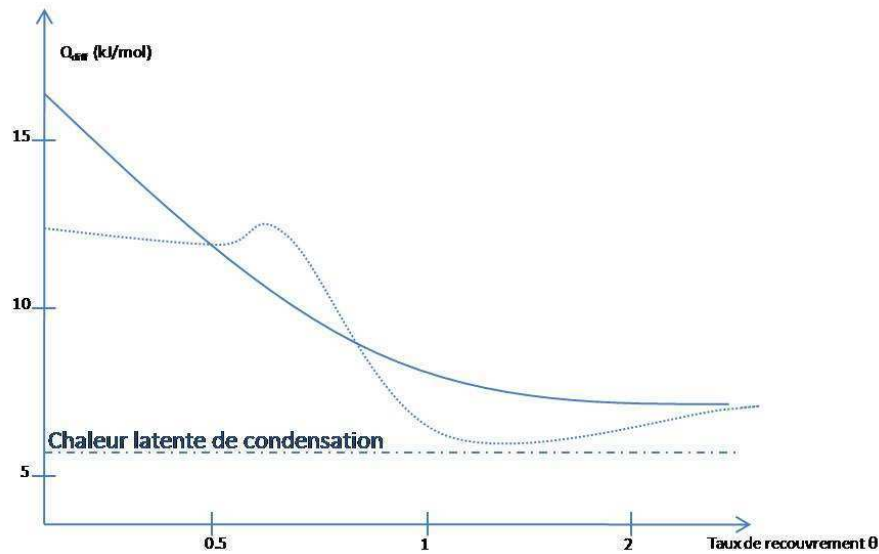


figure II. 6 Représentation simplifiée de l'évolution du recouvrement ϑ de la chaleur différentielle physisorption de N_2 sur du charbon actif autour de $-200\text{ }^\circ\text{C}$ avant graphitisation correspondant à une surface non uniforme (trait plein) et après graphitisation correspondant à une surface uniforme (pointillés).

La chaleur d'adsorption tend vers la valeur de la chaleur latente de condensation. Une fois la surface recouverte ($\vartheta > 1$), le système se comporte comme si un film de liquide recouvrait la surface. Ainsi, dans le cas d'une surface uniforme, la surface se remplit avec une chaleur isostérique quasi constante avant de tendre vers la chaleur latente de liquéfaction de l'adsorbat quand P tend vers P_0 et que le processus à la surface s'apparente d'avantage à de la condensation. En revanche, dans le cas d'une surface non uniforme, la chaleur isostérique décroît lorsque ϑ augmente. Les défauts de structure et les pores de l'adsorbant impliquent que les sites les plus énergétiques sont occupés en premier.

ii. Entropie

A partir de l'égalité des potentiels chimiques et de leur expression en fonction des valeurs à l'état standard, l'entropie molaire différentielle d'adsorption peut être calculée selon l'équation II. 15 :

équation II. 15
$$\dot{s}_a = s_g^0 - \frac{Q_{st}}{T} - R \ln \left(\frac{P}{P^0} \right)$$

Ainsi \dot{s}_a peut être calculée à partir de la valeur de la chaleur isostérique pour un recouvrement de surface donné. Par définition, l'entropie molaire est la somme des entropies de translation, vibration et rotation. Lorsqu'une molécule est « piégée » à la surface, son degré de liberté diminue. Et plus le recouvrement est grand et plus la perte d'entropie du système est grande. Sa valeur donne des indications sur l'évolution de la nature de la phase adsorbée.

iii. Désorption

Lors du phénomène d'adsorption d'un système d'interaction gaz / solide, la substance adsorbée ne pénètre pas dans le réseau cristallin du solide. Elle reste à la surface mais peut pénétrer dans les interstices créés par les pores et les défauts de surface du solide. C'est l'énergie du réseau cristallin du solide qui permet aux molécules sorbées de se détacher et de retourner en phase gazeuse. La molécule adsorbée doit posséder une énergie cinétique suffisante pour sortir du puits de potentiel dans lequel elle vibre. Cette vitesse de désorption et / ou de destruction du film est étroitement liée à la pression du gaz et la température du solide. En effet, la désorption est catalysée en diminuant la pression partielle du gaz ou en augmentant la température.

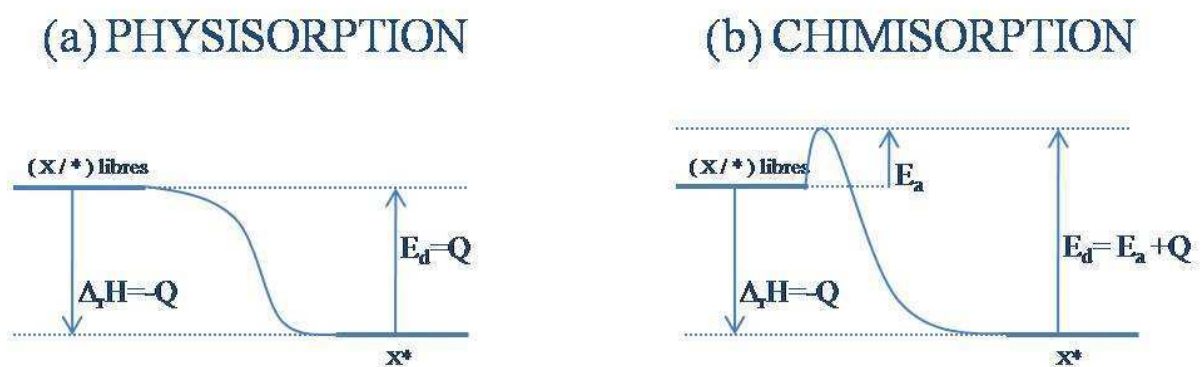


figure II. 7 Représentation des énergies mises en jeu lors des phénomènes de (a) physisorption et (b) chimisorption d'une molécule X sur son site d'adsorption * ainsi que l'énergie nécessaire à la désorption $X^* \rightarrow X + *$.

La figure II. 7 représente le diagramme enthalpique des processus de physisorption et de chimisorption d'une molécule X sur un site *. Par définition, la constante de vitesse d'un processus de désorption spontanée est du premier ordre et peut être exprimée par la relation d'Arrhenius suivante [Seinfeld et Pandis, 1998]:

$$\text{équation II. 16} \quad v_{\text{désorption}} = k'_{\text{désorption}} \times [X^*] = A'_{\text{désorption}} \times e^{-\frac{Q}{RT}} \times [X^*]$$

avec $[X^*] = \vartheta \times N_M$, où $[X^*]$ est la concentration en espèces adsorbées en $(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2})$.

$$\text{soit en posant, } k_d = A'_{\text{désorption}} \times e^{-\frac{Q}{RT}} \times N_M \quad (\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}).$$

$$\text{équation II. 17} \quad v_{\text{désorption}} = k_d \times \vartheta \quad (\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$$

Une molécule adsorbée doit donc au minimum posséder une énergie correspondante à la chaleur d'adsorption pour sortir du puits de potentiel dans lequel elle vibre. Dans le cas d'une physisorption, Q étant assez faible, la désorption est un phénomène spontané. En revanche, l'existence d'une barrière de potentiel dans le cas de la chimisorption, implique que les énergies mises en jeu pour la désorption sont beaucoup plus importantes. Pour se désorber, le complexe X^* doit posséder une énergie comparable à $Q + E_a$ et transférable en énergie cinétique (équation II. 18). Par ailleurs dans le cas d'une chimisorption dissociative, les deux fragments doivent se trouver sur des sites adjacents pour espérer se désorber. La désorption d'espèces chimisorbées est donc un processus bien plus complexe que pour des molécules physisorbées.

$$\text{équation II. 18} \quad v_{\text{désorption}} = A_{\text{désorption}} \times e^{-\frac{Q+E_a}{RT}} \times [X^*] \quad (\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$$

II.3 ISOTHERMES D'ADSORPTION

A. GENERALITES

De manière générale, une isotherme se définit comme la représentation à température constante du nombre de molécules adsorbées par unité de surface (N_{ads}) ou du taux de recouvrement (ϑ) en fonction de la pression relative (P / P^0) (équation II. 19) ou de la concentration de l'adsorbat en phase gazeuse (équation II. 20).

$$\text{équation II. 19} \quad N_{ads} = f\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad \vartheta = \frac{N_{ads}}{N_M} = f\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

$$\text{équation II. 20} \quad N_{ads} = f(C) \quad \vartheta = \frac{N_{ads}}{N_M} = f(C)$$

Les isothermes sont caractéristiques de la nature de l'adsorbat, de l'adsorbant et des interactions mises en jeu. Ainsi, la littérature a recensé de nombreux types d'isothermes [Findenegg, 1984]. Les premiers à avoir proposé une classification des isothermes sont Brunauer, Deming, Deming et Teller (B.D.D.T.) [Brunauer et al., 1940]. Ils ont ainsi classé les isothermes selon cinq types numérotés de I à V en fonction de la taille des pores de l'adsorbant (voir tableau II. 1). Par la suite, un type VI a été ajouté. La figure II. 8 représente les six différents types d'isothermes ainsi répertoriés.

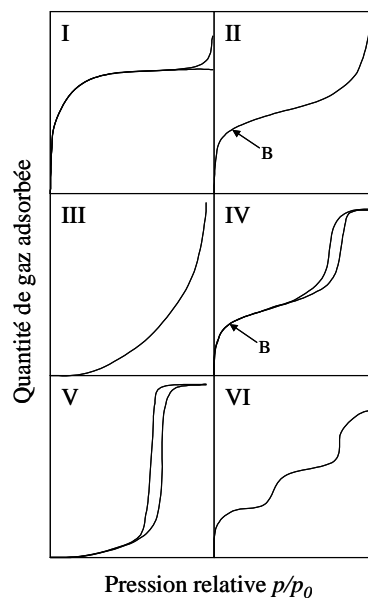


figure II. 8 Les cinq types d'isothermes d'adsorption de la classification B.D.D.T. et l'isotherme en escalier de type VI [Brunauer et al., 1940].

L'isotherme d'adsorption de **type I** correspond à des phénomènes d'adsorption sur des solides microporeux. Le type I est caractérisé par une forme hyperbolique approchant asymptotiquement une valeur limite constante qui est la capacité de la monocouche (N_M). L'adsorption peut se poursuivre aux fortes pressions relatives par de la chimisorption. L'isotherme de Langmuir que nous développerons dans le paragraphe II.3.B est de type I.

Les isothermes d'adsorption de **type II** et **III** sont caractéristiques des phénomènes de physisorption qui ont lieu sur des solides non poreux. Pour chaque type l'asymptote en $P / P^o = 1$ est représentative d'une adsorption en une couche multimoléculaire d'épaisseur infinie. Le type II présente un point d'inflexion contrairement au type III. Cette différence est la résultante de l'interaction plus ou moins forte qui se crée entre l'adsorbant et l'adsorbat. Pour le type III le nombre de molécules de gaz adsorbées augmente de façon lente et progressive aux basses pressions ce qui correspond à de faibles interactions entre la surface et la première couche d'adsorbat. Pour ce type d'isotherme, la chaleur d'adsorption est inférieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat. En revanche, pour le type II, on observe un épaulement marqué par le point B, qui correspond au remplissage complet de la première couche. L'adsorption se poursuit ensuite sous la forme d'une couche multimoléculaire d'épaisseur infinie.

Les isothermes d'adsorption de type **IV** et **V** sont caractéristiques des solides mésoporeux. Elles présentent les mêmes caractéristiques que les types II et III, mais la présence de mésopores engendre des phénomènes de condensations capillaires à l'intérieur des pores de l'adsorbant. Ainsi, en $P / P^o = 1$, la quantité adsorbée de gaz atteint une valeur finie, correspondant au remplissage complet de toutes les capillarités. Ce mode de remplissage des pores est responsable de la boucle d'hystérésis des isothermes.

Enfin, l'isotherme de type **VI** est caractérisée par son allure en forme d'escalier où chaque « marche » correspond à la formation d'une couche monomoléculaire complète. Ce type d'isotherme est représentatif d'adsorptions monomoléculaires successives se terminant par la formation d'une couche multimoléculaire d'épaisseur infinie. Pour présenter ce type d'isotherme, l'adsorbat doit être extrêmement pur, avoir une surface homogène et des étendues de plages cristallines supérieures au μm^2 .

B. ISOTHERMES DE TYPE I : THEORIE DE LANGMUIR

i. Définition

En 1918, Langmuir propose un modèle simple, qui repose sur une vision cinétique de l'adsorption des molécules de gaz sur une surface. Selon ce modèle, les molécules adsorbées ne s'accumulent pas à la surface et sont en équilibre constant avec les molécules désorbées [*Langmuir*, 1918]. Son modèle est le plus simple et considère les hypothèses simplificatrices suivantes :

- 1- La surface d'adsorption est parfaitement homogène. Les sites d'adsorption à la surface sont identiques d'un point de vue énergétique, il n'y a pas de spécificité spatiale.
- 2- L'adsorption est monomoléculaire (N_M), chaque site fixe une seule molécule.
- 3- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Les interactions énergétiques entre une molécule de gaz déjà adsorbée et une molécule de gaz libre sont de type élastique.

ii. Expression de l'isotherme de Langmuir

La figure II. 9 représente différentes isothermes de type Langmuir obtenues pour des valeurs de coefficients de partage (0,1 , 1 et 10), dans le cas d'une adsorption associative (graphique de gauche) et dissociative (graphique de droite).

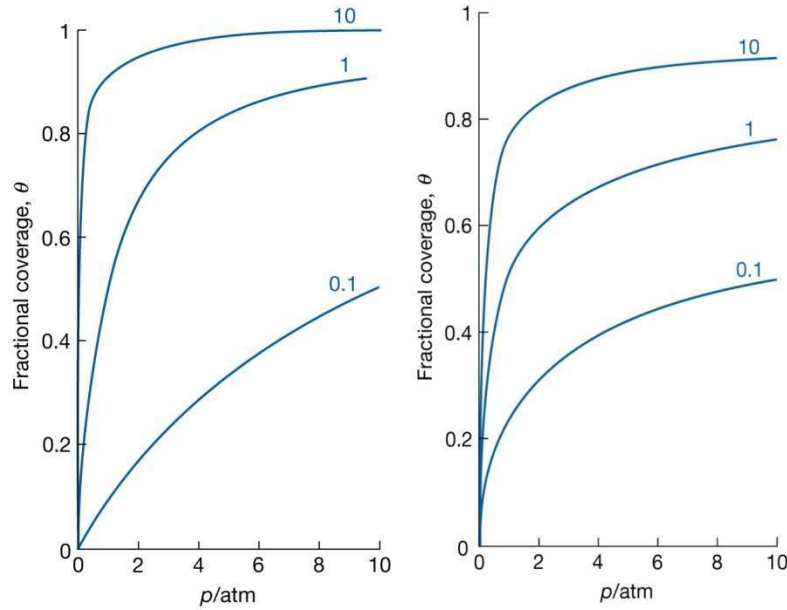


figure II. 9 Isothermes de Langmuir (équation II. 23) obtenues pour des valeurs de coefficients de partage (0,1, 1 et 10) dans le cas d'une adsorption associative (graphique de gauche) et dissociative (graphique de droite).

Si l'on considère une surface avec N sites d'adsorption et un taux de recouvrement ϑ , pour une température et une concentration en adsorbat donnée, à l'équilibre, l'adsorption et la désorption sont en équilibre dynamique. Il y a en permanence $N(\vartheta)$ sites occupés et $N(1-\vartheta)$ libres. D'après l'équation II. 17, l'égalité des vitesses superficielles des processus d'adsorption et de désorption s'exprime selon :

équation II. 21
$$v_{adsorption} = v_{désorption}$$

équation II. 22
$$k_{adsorption} \times (1 - \vartheta) \times [X]_g = k_{désorption} \times \vartheta$$

soit,

équation II. 23
$$\vartheta = \frac{K_{Lang C} \times [X]_g}{1 + K_{Lang C} \times [X]_g}$$

avec $K_{Lang C} = \frac{k_{adsorption}}{k_{désorption}}$

La combinaison de l'équation II. 1 et l'équation II. 23 mène à l'expression :

équation II. 24
$$N_{ads} = \frac{N_M \times K_{Lang C} \times [X]_g}{1 + K_{Lang C} \times [X]_g}$$

Le coefficient de partage $K_{Lang C}$ et la capacité de la monocouche N_M sont deux paramètres libres. Ils peuvent être dérivés à partir des mesures du nombre de molécules

adsorbées par unité de surface en fonction de la concentration du gaz ($N_{ads} = f([X]_g)$). Par ailleurs, à basse pression, $K_{Lang C} \times [X]_g$ est négligeable devant 1. Le nombre de molécules adsorbées par cm^2 augmente alors linéairement avec la concentration du gaz selon l'expression :

$$\text{équation II. 25} \quad N_{ads} = (N_M \times K_{Lang C}) \times [X]_g = K_{Lin C} \times [X]_g$$

Dans ces conditions, les deux paramètres $K_{Lang C}$ et N_M ne sont plus libres. La partie linéaire des isothermes d'adsorption permet la détermination de $K_{Lin C}$.

iii. Aspects thermodynamiques de l'isotherme de Langmuir

a. Coefficient sans partition K

D'un point de vue thermodynamique, l'équilibre qui s'établit entre la phase gazeuse et la surface peut être décrit par un coefficient de partition sans dimension K tel que :

$$\text{équation II. 26} \quad \frac{[X]_g}{[X]_s} \times \frac{A}{V} = e^{\frac{\Delta G_{ads}}{R \times T}} \equiv K$$

où A / V est le rapport entre la surface et le volume d'un gaz idéal adsorbé, égal à $1,7 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$. Il définit l'état standard pour la phase adsorbée, qui correspond à une surface molaire de $3,74 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ [Kemball, 1946]. R est la constante des gaz parfait, égale à $8,314 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

ΔG_{ads} est l'énergie libre d'adsorption en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et est traditionnellement liée à l'enthalpie et l'entropie d'adsorption selon l'équation de Gibbs (équation II. 27):

$$\text{équation II. 27} \quad \Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads} = -RT \ln K$$

K et $K_{Lang C}$ qui s'expriment respectivement en cm et en $\text{molécules} \cdot \text{cm}^{-2}$, sont reliés par l'équation II. 28:

$$\text{équation II. 28} \quad K = N_M \times \frac{A}{V} \times K_{Lang C}$$

Dans la partie linéaire de l'isotherme de Langmuir, $K_{Lin C}$ est reliée à K suivant la relation :

équation II. 29
$$K = K_{Lin C} \times \frac{A}{V}$$

L'équation II. 27 peut être écrite sous les deux formes suivantes selon que l'on considère l'isotherme sur tout le domaine de concentration (équation II. 30) ou seulement sur la partie linéaire (équation II. 31):

équation II. 30
$$\Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} + RT\ln(N_M \times \frac{A}{V}) = -RT\ln K_{Lang C}$$

équation II. 31
$$\Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} + RT\ln(\frac{A}{V}) = -RT\ln K_{Lin C}$$

En se plaçant dans un domaine de température suffisamment restreint pour pouvoir considérer l'enthalpie d'adsorption constante, les énergies mises en jeu dans le phénomène d'adsorption peuvent être dérivées des équations de Gibbs définies plus haut. Les différentes équations appliquées ainsi que les résultats de leur régression linéaire sont répertoriés dans le tableau II. 2.

tableau II. 2 Equations de Van't Hoff appliquées pour la détermination de l'enthalpie et de l'entropie d'adsorption à partir des valeurs de K , $K_{Lang C}$ et $K_{Lin C}$ déterminées par régression linéaire des isothermes d'adsorption.

Equation de Van't Hoff	Pente	Ordonnée à l'origine
$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = -\frac{\Delta H_{ads}}{RT^2}$	$-\frac{\Delta H_{ads}}{R}$	$\frac{\Delta S_{ads}}{R}$
$\frac{\partial \ln K_{Lang C}}{\partial T} = -\frac{\Delta H_{ads}}{RT^2}$		$\frac{\Delta S_{ads}}{R} - \ln(N_M \times \frac{A}{V})$
$\frac{\partial \ln K_{Lin C}}{\partial T} = -\frac{\Delta H_{ads}}{RT^2}$		$\frac{\Delta S_{ads}}{R} - \ln(\frac{A}{V})$

Par ailleurs, la surface étant uniforme, la chaleur isostérique ne dépend pas du taux de recouvrement. Ainsi, la chaleur d'adsorption $Q = \Delta H_{ads}$ vérifie l'équation II. 32.

équation II. 32
$$\left(\frac{d \ln(P)}{dT}\right)_{n_a} = \frac{Q_{st}}{RT^2} = \frac{Q}{RT^2}$$

b. Règle de Trouton

En 1884, Trouton propose une relation empirique selon laquelle, l'entropie de vaporisation qui est le rapport de la chaleur de vaporisation, exprimée en joules par mole, divisée par la température d'ébullition exprimée en Kelvin, est approximativement égale à $85 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$ [Atkins, 1998]. Cette règle peut être expliquée par le fait que lorsqu'un composé passe d'une forme liquide à une forme gazeuse, le volume occupé par le gaz largement dispersé varie peu avec la nature du composé. C'est pourquoi, l'entropie de vaporisation caractéristique de l'augmentation du désordre varie peu. En appliquant ces mêmes observations aux phénomènes d'adsorption, dans un domaine de température suffisamment restreint, on peut considérer l'entropie d'adsorption constante et pouvant être déterminée selon l'équation II. 33.

équation II. 33
$$-\Delta S_{ads} = \Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{eb}}$$

A partir des entropies d'adsorption ainsi calculées, l'enthalpie d'adsorption peut être déterminée pour chaque température suivant l'équation II. 30 ou l'équation II. 31.

A ce stade, plusieurs observations peuvent être mentionnées. Tout d'abord, le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse simplificatrice que les interactions entre les molécules adsorbées sont nulles. Nous verrons dans la suite de notre étude que cette hypothèse est sûrement trop restrictive. En effet, on peut penser que lorsque le taux de recouvrement augmente, l'enthalpie d'adsorption diminue du fait des interactions de répulsion entre les molécules adsorbées. D'autre part, avec la présence d'interactions attractives à fort taux de recouvrement, la formation d'îlots et de couches multimoléculaires peut être envisagée. Toutefois, le fait que le modèle de Langmuir décrive assez bien l'adsorption de beaucoup de composés à la surface de la glace [Hudson et al., 2002a; Kerbrat et al., 2007; Petitjean et al., 2009; Peybernès et al., 2004; Peybernès et al., 2004; Zondlo et al., 1997] peut être la résultante de la grande mobilité des molécules d'eau à la surface de la glace évoquée dans le chapitre I. En effet, la condensation et l'évaporation permanente de molécules d'eau à la surface de la glace permettent l'obtention de sites équivalents, ce qui correspond à une autre hypothèse du modèle de Langmuir.

C. ISOTHERMES DE TYPE II, III, IV : THEORIE DE B.E.T.

i. Définition

La théorie proposée en 1938 par Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T.) est une extension du modèle de Langmuir dans laquelle chaque molécule adsorbée devient un site d'adsorption pour les molécules suivantes, conduisant à une adsorption en couches multimoléculaires à la surface de l'adsorbant [*Brunauer et al.*, 1938]. L'hypothèse fondamentale de ce modèle est que l'adsorption sur des sites déjà occupés libère une chaleur égale à la chaleur normale de liquéfaction et que la désorption de ces sites nécessite une chaleur identique à celle de l'évaporation.

ii. Expression de l'isotherme de B.E.T.

L'équation de B.E.T. est déterminée par traitement mathématique à partir de l'équilibre qui s'établit entre les vitesses d'adsorption et de désorption, en introduisant la constante B.E.T. notée C telle que :

équation II. 34
$$C = e^{\left(\frac{-\Delta H_{ads} - \Delta H_{vap}}{RT}\right)}$$

L'expression sous la forme linéarisée de l'isotherme de B.E.T. est :

équation II. 35
$$\vartheta = \frac{C \times \left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \times \left(1 + (C-1) \times \frac{P}{P_0}\right)}$$

iii. Aspects thermodynamiques de l'isotherme de B.E.T.

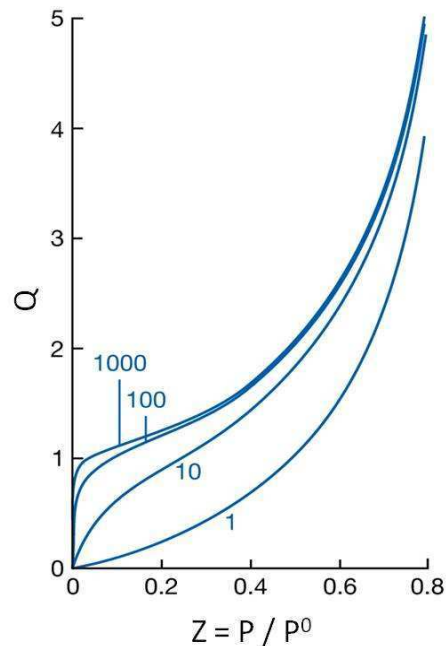


figure II. 10 Isothermes de B.E.T. (équation II. 35) obtenues pour des valeurs de la constante B.E.T.comprises entre 1 et 1000.

La figure II. 10 représente des isothermes de type B.E.T. (équation II. 35) tracées pour des valeurs de la constante B.E.T. comprises entre 1 et 1000. La courbure de l'isotherme est directement dépendante de la valeur de cette constante. Plus la constante est élevée, plus l'inflexion est forte et $|\Delta H_{\text{ads}}| \gg |\Delta H_{\text{vap}}|$ (équation II. 34). Dans ces conditions, la formation de la première monocouche se fait rapidement et les couches supérieures ne se remplissent qu'une fois la première monocouche remplie. La condensation est alors négligeable et l'isotherme s'apparente à une isotherme de type I (Langmuir). Inversement, lorsque la constante C est inférieure à 1, l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat est faible. Pour ces valeurs faibles de C , les isothermes sont de type III ou V.

La constante B.E.T. permet donc de donner des informations sur le remplissage des couches et caractérise l'affinité de la surface avec le gaz.

En outre, comme l'illustre l'équation II. 36, la constante B.E.T. permet d'accéder directement à la chaleur nette d'adsorption.

équation II. 36
$$\Delta Q = \Delta H_{ads} - \Delta H_{vap} = RT \ln C$$

Sa valeur est déterminée par régression linéaire de la courbe $Y=f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ issue de l'équation II. 35 :

équation II. 37
$$Y = \frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{N_{ads} \times \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{N_M \times C} + \frac{C-1}{N_M \times C} \times \frac{P}{P_0}$$

En se plaçant dans un domaine de pression relative tel que le tracé $Y=f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ soit linéaire, les valeurs de la constante B.E.T. ainsi que de la capacité de la monocouche peuvent être déterminées à partir de la valeur de la pente A et de l'ordonnée à l'origine B.

équation II. 38
$$N_M = \frac{1}{A+B} \quad \text{et} \quad C = \frac{1}{N_M \times B} = \frac{A+B}{B}$$

Dans l'hypothèse que l'aire occupée par une molécule d'adsorbat a_0 est connue, la valeur de la quantité d'adsorbat nécessaire à la constitution d'une monocouche de solide permet d'accéder à l'aire du solide selon l'équation II. 39.

équation II. 39
$$A = N_M \times a_0$$

Il est intéressant de noter que l'aire d'une molécule peut être estimée en considérant par exemple des molécules sphériques d'un arrangement hexagonal. Généralement, cette technique est utilisée pour la détermination de la surface spécifique d'une poudre à partir de la quantité d'azote adsorbée.

Par ailleurs, de même que pour le modèle de Langmuir, le modèle de B.E.T. repose sur l'hypothèse simplificatrice que les interactions latérales entre molécules adsorbées sont nulles. A haut taux de recouvrement, l'enthalpie d'adsorption est surestimée. D'autres part, il paraît évident que l'énergie d'adsorption des couches est décroissante à mesure que la couche est éloignée de la surface. Cela implique que l'adsorption en multicouche ne peut se faire à l'infini mais plutôt en un nombre fini de muticouches. D'une manière générale, le modèle B.E.T. a tendance à surestimer l'adsorption aux hautes pressions et à la sous-estimer aux faibles. Malgré tout, du fait de sa simplicité et de ses bons accords expérimentaux, ce modèle reste le plus utilisé avec celui de Langmuir.

II.4 PARTICULARITES DE L'INTERACTION GAZ / LIQUIDE

A. INTRODUCTION

Dans le cas d'un couple adsorbant / adsorbat, où l'adsorbant est un liquide et l'adsorbat un gaz, l'équilibre entre la phase gazeuse et la surface peut être exprimée selon :

équation II. 40
$$X_g \Leftrightarrow X_{aq}$$

La constante qui traduit cet équilibre est la constante de Henry définie par

équation II. 41
$$H_X = \frac{[X]_{aq}}{P_X} \quad (\text{en mol. L}^{-1}. \text{atm}^{-1})$$

Avec P_X la pression partielle de X dans la phase gazeuse, exprimé en atmosphère.

$[X]_{aq}$, la concentration aqueuse en mol.L⁻¹ du composé X piégé dans la solution en équilibre avec le gaz à la pression P_X .

La constante de Henry augmente quand la température diminue. La loi de Henry s'applique uniquement pour les solutions diluées. En outre, d'après l'équation II. 41, la concentration aqueuse du composé X « piégé » dans la solution ne dépend pas de la quantité de liquide disponible ou de la taille des gouttelettes.

B. CAS D'UNE SURFACE SOLIDE / LIQUIDE

Le facteur de distribution (f_x) de la molécule X entre l'adsorbant et l'adsorbat est défini comme le rapport entre la concentration de X dans la phase aqueuse et celle dans la phase gazeuse. Chaque concentration étant exprimée dans la même unité pour que f_x soit sans dimension.

équation II. 42
$$f_x = \frac{[X]_{aq}}{[X]_g}$$

Dans notre étude, si l'on considère D_{cirrus} , la densité de surface de glace dans la haute troposphère, en combinant l'équation II. 41 avec l'équation II. 42, on obtient :

équation II. 43
$$f_X = D_{cirrus} \times K_{Lin C}$$

avec D_{cirrus} la densité de surface de glace exprimée en $\text{cm}^2 \text{cm}^{-3}$.

$K_{Lin C}$ le coefficient de répartition entre les deux phases en cm.

Ainsi en combinant l'équation II. 42 et l'équation II. 43, les fractions du composé X dans les phases aqueuse et gazeuse sont :

équation II. 44
$$X_g^A = \frac{1}{1+f_X} \quad \text{et} \quad X_{aq}^A = \frac{f_X}{1+f_X}$$

soit,

équation II. 45
$$X_g^A = \frac{1}{1+D_{cirrus} \times K_{Lin C}} \quad \text{et} \quad X_{aq}^A = \frac{D_{cirrus} \times K_{Lin C}}{1+D_{cirrus} \times K_{Lin C}}$$

II.5 BIBLIOGRAPHIE.

- Adamson, A. (1990), *Physical chemistry of surfaces*, 784 pp.
- Atkins, P. W. (1998), *Eléments de chimie physique*, De Boeck Université.
- Brunauer, S., P. H. Emmet, et E. Teller (1938), Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309.
- Brunauer, S., L. S. Deming, W. S. Deming, et E. Teller (1940), On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1723.
- Dubinin, M. M. (1983), Microporosity and adsorptional characteristics of charcoal adsorbents, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, 32, 487.
- Findenegg, G. H. (1984), Fundamentals of Adsorption, *Engineering Foundation*, 207.
- Hudson, P. K., M. A. Zondlo, et M. A. Tolbert (2002a), The Interaction of Methanol, Acetone, and Acetaldehyde with Ice and Nitric Acid-Doped Ice: Implications for Cirrus Clouds, *J. Phys. Chem. A*, 106(12), 2882.
- Kemball, C. (1946), The adsorption of vapours on mercury.2. The entropy and heat of adsorption of non-polar substances, *Proceedings of the Royal Society of London Series a- Mathematical and Physical Sciences*, 187, 73-87.
- Kerbrat, M., S. Le Calvé, et P. Mirabel (2007), Uptake measurements of ethanol on ice surfaces and on supercooled aqueous solutions doped with nitric acid between 213 and 243 K, *J. Phys. Chem. A*, 111, 925-931.
- Langmuir, I. (1918), *J. Amer. Chem. Soc.*, 40, 1361.
- Lennard-Jones, J. E. (1937), *Physica (Heindoven)*, 4, 941.
- Li, D., M. H. Zhao, J. Garra, A. M. Kolpak, A. M. Rappe, D. A. Bonnell, et J. M. Vohs (2008), Direct *in situ* determination of the polarization dependence of physisorption on ferroelectric surfaces, *Nature Materials*, 7.
- London, F. (1930), *Physik*, 63, 245.
- Pérez, J. P., et A. M. Romulus (1993), *Thermodynamique fondements et applications avec exercices et problèmes résolu*, Masson, Paris.
- Petitjean, M., P. Mirabel, et S. Le Calvé (2009), Uptake measurements of acetaldehyde on solid ice surfaces and on solid/liquid supercooled mixtures doped with HNO₃ in the temperature range 203-253 K, *J Phys Chem A*, 113(17), 5091.
- Peybernès, N., S. Le Calvé, et P. Mirabel (2004), Experimental and theoretical adsorption study of ethanol on ice surfaces, *J. Chem. Phys. B*, 108, 17425.
- Peybernès, N., C. Marchand, S. Le Calvé, et P. Mirabel (2004), Adsorption studies of acetone and biacetyl on ice surfaces between 193 and 223 K, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 1277.
- Scacchi, G., M. Bouchy, J. F. Foucaut, et O. Zahraa (1996), *Cinétique et catalyse*, Paris.
- Seinfeld, J. H., et S. N. Pandis (1998), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 1326 pp., Wiley, New York.
- Zondlo, M. A., S. Barone, et M. A. Tolbert (1997), Uptake of HNO₃ on ice under upper tropospheric conditions, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 1391-1394.

III. **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

Dans le cadre de cette étude, plusieurs techniques complémentaires ont été utilisées pour fournir des informations quantitatives sur la distribution des espèces organiques entre les phases gazeuse et condensée, à des températures rencontrées à des altitudes moyennes et dans la HT.

Tout d'abord, un dispositif pour la détermination des pressions de vapeur a été optimisé et validé, dans le but de mesurer ultérieurement les pressions de vapeurs de l'hydroxyacétone et l'hydroxyacétaldéhyde, deux composés à fort intérêt atmosphérique.

Puis, les interactions des espèces gazeuses d'intérêt atmosphérique avec la glace ont été étudiées à l'aide d'un réacteur à écoulement couplé à un spectromètre de masse, unique en France [Kerbrat *et al.*, 2007; Petitjean *et al.*, 2009; Peybernès, 2003].

Ensuite, un réacteur d'environ 8,5 L a été utilisé pour l'étude de l'interaction du formaldéhyde avec des surfaces de glace. Les concentrations de formaldéhyde sont mesurées en phase gazeuse par dérivation avec la DNPH suivie de l'analyse par HPLC / UV. En phase condensée, le formaldéhyde est alors analysé par une technique brevetée au laboratoire combinant la dérivation "on line" avec le fluoral-P et l'analyse par spectroscopie de fluorescence [Le Calvé *et al.*, 2009]. Les mesures de formaldéhyde dans des échantillons de neige ont été effectuées au moyen des deux mêmes méthodes.

Ces techniques utilisées sont présentées en détail dans ce chapitre.

III.1 DISPOSITIF DE MESURE DE PRESSIONS DE VAPEUR

La connaissance précise de la pression de vapeur à l'équilibre d'un composé est importante pour prévoir sa répartition entre les phases gazeuse et particulaire de l'atmosphère [Junge et Suffet, 1977]. En outre, la pression de vapeur saturante P° peut également être utilisée pour estimer la constante de Henry, qui traduit l'équilibre d'un composé entre les phases liquide et gazeuse. La répartition entre les trois phases de l'atmosphère est une propriété physique clé pour comprendre et prédire le comportement d'un composé dans l'atmosphère [Rice et al., 1997; Staudinger et Roberts, 1996; Suntio et al., 1988].

équation III.1 $A_{gazeux} \leftrightarrow A_{particulaire}$

équation III.2 $A_{gazeux} \leftrightarrow A_{aqueuse}$

Un dispositif expérimental basé sur une technique statique [Iannone, 2006] a été mis en place et validé au cours de cette étude, par la mesure des pressions de vapeur de l'éthylène glycol entre 308 et 385 K. Ce dispositif correspond à une évolution de celui précédemment utilisé par le laboratoire pour la détermination des pressions de vapeur des acides pinique et pinonique [Martin, 2001].

A. PRINCIPE DES MESURES DE PRESSION DE VAPEUR

i. Description du dispositif expérimental

La méthode statique consiste à mesurer la pression d'équilibre au-dessus de l'échantillon (liquide ou solide), à une température fixe, en utilisant des manomètres capacitifs. La tension mesurée en sortie par les jauges est directement proportionnelle à la pression totale du système indépendamment des espèces en présence. Cette méthode déjà utilisée pour la détermination de diverses solutions d'acides a été décrite dans la thèse d'Emmanuel Martin et Valérie Feigenbrugel [Feigenbrugel, 2005; Hanson et Mauersberger, 1988; Martin, 2001; Massucci et al., 1996; Miller, 1983].

La figure III. 1 représente le dispositif expérimental statique utilisé pour la détermination des pressions de vapeur saturante dans le cadre de notre étude.

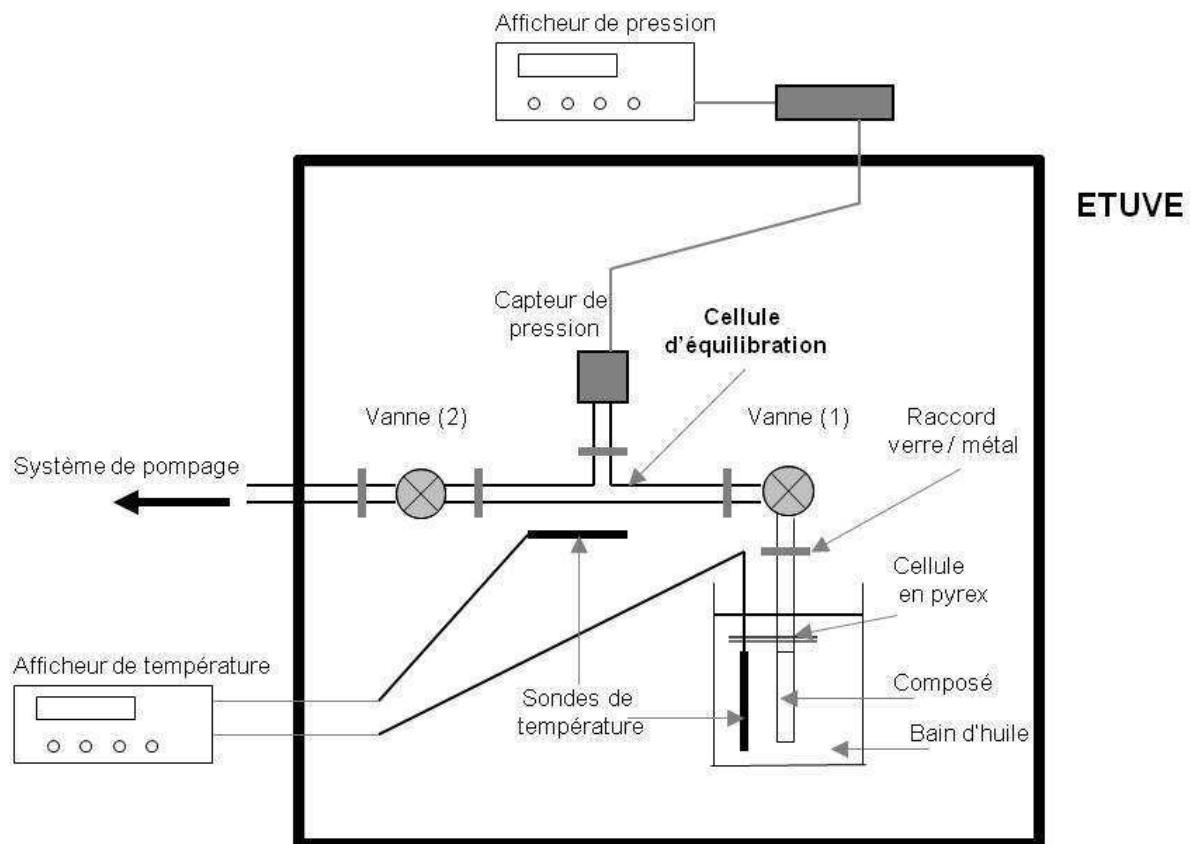


figure III. 1 Dispositif expérimental statique utilisé pour la mesure des pressions de vapeur saturante.

Le composé étudié est placé dans un porte échantillon en pyrex lui-même immergé dans un bain d'huile. Le bain d'huile sert à éviter les fluctuations de température de l'échantillon au cours de l'étude et lui assure ainsi une certaine inertie thermique. La cellule en pyrex est surmontée d'un raccord verre / métal (fourni par Caburn-MDC), résistant à un vide poussé et aux hautes températures (de l'ordre de 300 °C). Une vanne (également fournie par Caburn-MDC) placée au dessus du raccord permet d'isoler l'échantillon du reste du montage. Les pressions d'équilibre sont mesurées à l'aide de deux baromètres capacitifs fournis par Edwards High Vacuum, de type 622 préalablement calibrés au zéro de pression (et à la pression atmosphérique dans le cas 0 - 1000 Torr). La tension de sortie (comprise entre 0 et 10 V) est convertie en pression à l'aide d'un coffret numérique de jauges actives ADD (BOC Edwards) avec des incertitudes de mesure de $\pm(0,15 + 0,1 \times \text{la valeur de la pleine échelle})$ Pa. Une seconde vanne placée en aval permet d'isoler la chambre de mesure du système de pompage. Les

tubes et raccords du montage sont en acier inoxydable. Les joints en Viton et les vannes à membranes fournis par Caburn-MDC assurent respectivement une étanchéité supérieure à 10^{-9} mbar.l.s⁻¹ et 10^{-6} mbar.l.s⁻¹ jusqu'à des températures de 150 °C. Enfin, tout le dispositif expérimental à l'exception du système de pompage est placé dans une étuve thermostatée. Deux thermocouples plongés respectivement dans l'enceinte et le bain d'huile sont reliés à un afficheur (Allcat Instruments®). Leur précision est de $\pm 0,25$ % de la valeur affichée en °C. Une calibration a été effectuée par le fournisseur quelques mois avant leur utilisation et une vérification a été faite au laboratoire par immersion dans un bain d'eau glacée à 0 °C. La température de l'étuve est régulée de façon à être toujours supérieure de 5 °C à celle de l'échantillon. Cette précaution sert à éviter les points froids dans le système et ainsi tous risques de condensation.

ii. Procédure expérimentale

a. Pompage préalable du système et purification des échantillons

Avant chaque mesure le système est soumis à un fort pompage par le biais d'une pompe primaire (Edwards High Vacuum, type RV8) couplée à une pompe turbomoléculaire (Edwards High Vacuum, type EXC120). Le vide poussé qui est de l'ordre de 10^{-5} mbar, permet de dégazer le système et de minimiser la présence d'impuretés adsorbées aux parois. Par ailleurs, le système de pompage permet de purifier l'échantillon par des cycles de congélation. L'échantillon est placé pendant quinze minutes dans des bains de mélange azote liquide / éthanol à différentes proportions, sous pompage. Après solidification, lorsque l'échantillon revient à température ambiante, le pompage permet d'éliminer les impuretés les plus volatiles et ainsi assure que les mesures de pressions de vapeur sont caractéristiques des composés purs.

b. Acquisition des données

Au début de l'expérience, les vannes en amont et en aval de la chambre de mesure sont ouvertes jusqu'à l'établissement d'un vide très stable dans la cellule d'équilibre.

L'acquisition des mesures de pression de la jauge placée dans la chambre de mesure débute. Les pressions sont enregistrées toutes les 0,4 s par un ordinateur avec le logiciel Hyper Terminal qui communique avec le capteur de pression *via* un câble RS-232. Lorsque la vanne (2) est fermée (voir figure III. 1), la pression dans la chambre de mesure augmente à mesure que l'équilibre s'établit entre l'échantillon et sa phase gazeuse. L'acquisition se termine lorsque l'échantillon est en équilibre avec sa vapeur. Le temps nécessaire est déterminé graphiquement lorsque la pression enregistrée par l'ordinateur augmente linéairement avec le temps. Ce point sera discuté dans la partie suivante.

B. PRINCIPE DES MESURES DE PRESSION DE VAPEUR

i. Détermination du taux de fuite

La figure III. 2 est la représentation graphique des données typiques obtenues pour une température donnée, ici à 326,1 K. Comme l'illustre la courbe représentée en trait épais, la pression collectée dans la chambre de mesure augmente rapidement au début de l'expérience. Après environ 15 min, l'augmentation de la pression avec le temps se stabilise. Ce comportement indique que l'équilibre s'établit entre la phase gazeuse et liquide (ou solide dans le cas d'un échantillon solide). Néanmoins, lorsque cet équilibre est atteint, la pression continue à augmenter lentement. La pression de la chambre de mesure augmente alors linéairement avec le temps en raison de la présence d'une fuite. Cette fuite est spécifique aux équipements utilisés dans notre système (joints en Viton). Le taux de fuite noté k_{fuite} est déterminé à partir de la pente de l'asymptote linéaire (représentée en pointillés sur la figure III. 2) selon l'équation III.3.

équation III.3
$$P = k_{fuite} \times t + y_0$$

Où P est la pression collectée dans la chambre de mesure en mbar ;

k_{fuite} est la vitesse de fuite exprimée en mbar.s⁻¹ ;

t est le temps de l'expérience exprimé en secondes,

y_0 est l'ordonnée à l'origine. C'est également la valeur de la pression de vapeur saturante en mbar du composé à la température T de l'expérience.

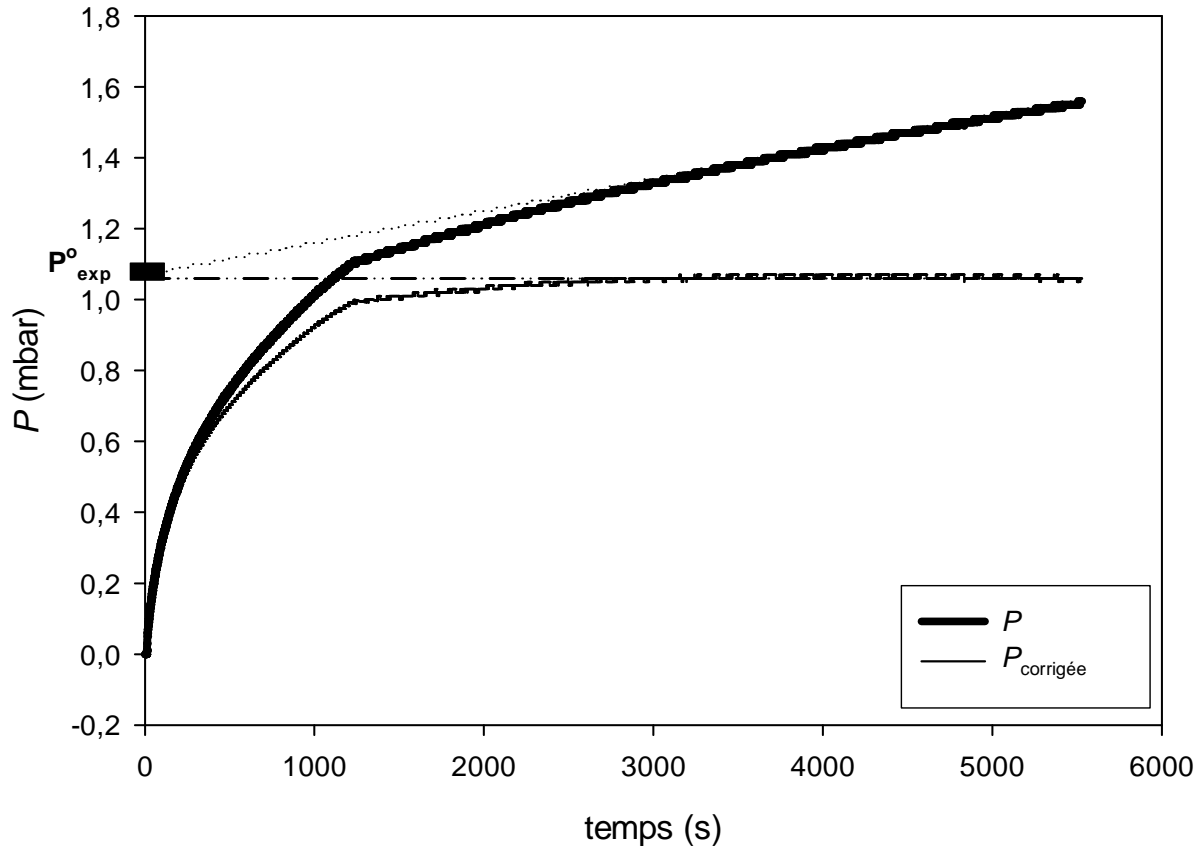


figure III. 2 Évolution de la pression de vapeur au dessus de l'éthylène glycol à 326,1 K, en fonction du temps de l'expérience. Le tracé en ligne épaisse correspond aux valeurs expérimentales non corrigées collectées par l'ordinateur alors que le tracé en ligne fine correspond aux valeurs corrigées par le taux de fuite. Le taux de fuite est déterminé à partir de la pente de l'asymptote linéaire représentée en pointillés. La pression de vapeur saturante à 326,1 K est égale aux pressions corrigées obtenues en fin d'expérience (voir tracé - - - - -) et est aussi directement égale à l'ordonnée à l'origine de la droite asymptotique des points non corrigés utilisée pour la détermination du taux de fuite.

ii. Détermination des pressions de vapeur saturante

Les pressions P collectées par l'ordinateur, sont corrigées du taux de fuite selon l'équation III.4.

$$\text{équation III.4} \quad P_{\text{corrigée}} = P - k_{\text{fuite}} \times t$$

La pression de vapeur saturante à la température de l'étude (ici 326,1 K) est alors égale aux pressions corrigées obtenues en fin d'expérience (voir tracé -----). On peut noter qu'elle est aussi directement égale à l'ordonnée à l'origine de la droite asymptotique des points non corrigés utilisée pour la détermination du taux de fuite.

iii. Exploitation des résultats

Des expériences similaires sont répétées pour différentes températures du domaine de l'étude. Les mesures de pression de vapeur sont déterminées avec une erreur égale à $2\sigma + 5\%$, où σ est l'écart type obtenu à partir de la moyenne des pressions corrigées obtenues en fin d'expérience et 5 % correspond à l'erreur systématique, déterminée sur la base de la différence entre les valeurs de pression de vapeur de l'éthylène glycol déterminées par notre système expérimentale et celles de la littérature (voir tableau III.1).

Sur le domaine de température de l'étude, le tracé du logarithme des pressions de vapeur saturante en fonction de l'inverse de la température permet la détermination de l'équation d'Antoine relative au composé de l'étude comme suit :

$$\text{équation III.5} \quad \log_{10}(P^0) = A - \frac{B}{T+C}$$

où, P^0 est la pression de vapeur saturante en Pa ;

A, B et C sont les constantes d'Antoine,

T est la température exprimée en K.

Il est à noter que dans le cas d'un comportement linéaire du tracé de $\log_{10}(P^0)$ en fonction de $1/T$, l'équation III.5 peut être simplifiée sous la forme :

$$\text{équation III.6} \quad \log_{10}(P^0) = A - \frac{B}{T}$$

C. VALIDATION DE LA METHODE

Une série de mesures avec l'éthylène glycol a été réalisée entre 308 et 385 K pour valider le dispositif expérimental. Le tableau III. 1 rassemble les valeurs expérimentales des pressions de vapeur saturante de l'éthylène glycol (P_{exp}^0) et celles calculées à partir de l'équation d'Antoine issue des valeurs disponibles dans la littérature ($P_{littérature}^0$) [Stull, 1947b] selon l'équation III.7.

$$\text{équation III.7} \quad \log_{10}(P_{littérature}^0) = 12,22 \pm (0,69) - \frac{3325 \pm (193)}{T}$$

Les erreurs sur les valeurs de P_{exp}^0 sont comprises entre 5 et 7 %. Les valeurs de $P_{littérature}^0$ sont données avec des erreurs égales à $2\sigma + 5\%$, où σ est la déviation standard de la régression linéaire de la courbe $\log_{10}(P_{littérature}^0)$ en fonction de $1/T$ et 5 % l'erreur systématique. Pour chaque température, l'écart relatif défini par l'équation III.8 y est également reporté.

$$\text{équation III.8} \quad \frac{\Delta P^0}{P^0} \% = \left(\frac{P_{exp}^0 - P_{littérature}^0}{P_{exp}^0} \right) \times 100\%$$

tableau III. 1 Valeurs expérimentales des pressions de vapeur saturante de l'éthylène glycol déterminées par cette étude entre 308 et 385 K et leur comparaison avec celles de la littérature [Stull, 1947b]. Les erreurs sont égales à $2\sigma + 5\%$ (voir texte). Pour chaque température, l'écart relatif ($\Delta P^\circ/P^\circ$) entre les deux valeurs y est également reporté.

T (K)	P°_{littérature} (mbar)	P°_{exp} (mbar)	$\Delta P^\circ/P^\circ$ (%)
307,7 ($\pm 0,1$)	0,26 ($\pm 0,01$)	0,28 ($\pm 0,01$)	0,81
312,6 ($\pm 0,1$)	0,39 ($\pm 0,02$)	0,41 ($\pm 0,02$)	1,30
316,5 ($\pm 0,1$)	0,53 ($\pm 0,03$)	0,55 ($\pm 0,03$)	2,52
318,8 ($\pm 0,1$)	0,63 ($\pm 0,03$)	0,61 ($\pm 0,03$)	5,12
322,1 ($\pm 0,1$)	0,81 ($\pm 0,04$)	0,77 ($\pm 0,04$)	5,38
326,1 ($\pm 0,1$)	1,07 ($\pm 0,06$)	1,07 ($\pm 0,05$)	0
328,2 ($\pm 0,1$)	1,25 ($\pm 0,06$)	1,24 ($\pm 0,06$)	0,74
334,5 ($\pm 0,2$)	1,95 ($\pm 0,10$)	1,96 ($\pm 0,13$)	2,11
335,2 ($\pm 0,2$)	2,04 ($\pm 0,10$)	2,01 ($\pm 0,14$)	0,11
340,2 ($\pm 0,2$)	2,86 ($\pm 0,14$)	2,78 ($\pm 0,19$)	0,37
347,9 ($\pm 0,2$)	4,70 ($\pm 0,23$)	4,54 ($\pm 0,32$)	0,03
359,2 ($\pm 0,2$)	9,36 ($\pm 0,47$)	9,00 ($\pm 0,58$)	1,32
367,9 ($\pm 0,2$)	15,65 ($\pm 0,78$)	14,83 ($\pm 0,92$)	1,98
373,4 ($\pm 0,2$)	21,17 ($\pm 1,05$)	19,50 ($\pm 1,31$)	1,02
384,5 ($\pm 0,2$)	38,28 ($\pm 1,89$)	34,67 ($\pm 2,36$)	1,29

Comme l'illustre la figure III. 3, le tracé de $\log_{10}(P^0)$ en fonction de $1/T$ montre un comportement linéaire sur tout le domaine de l'étude, ce qui permet de déterminer l'équation d'Antoine simplifiée suivante :

$$\text{équation III.9} \quad \log_{10}(P_{exp}^0) = 12,02 \pm (0,72) - \frac{3257 \pm (204)}{T}$$

La déviation relative absolue (DRA) définie par l'équation III.10 est inférieure à 2% ce qui valide l'équation d'Antoine déterminée par nos expériences.

$$\text{équation III.10} \quad DRA = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n \left[\frac{|P_{exp}^0 - P_{calc}^0|}{P_{exp}^0} \right]_i$$

où, n est le nombre de points expérimentaux déterminés,

P_{calc}^0 la pression de vapeur calculée par l'équation III.8.

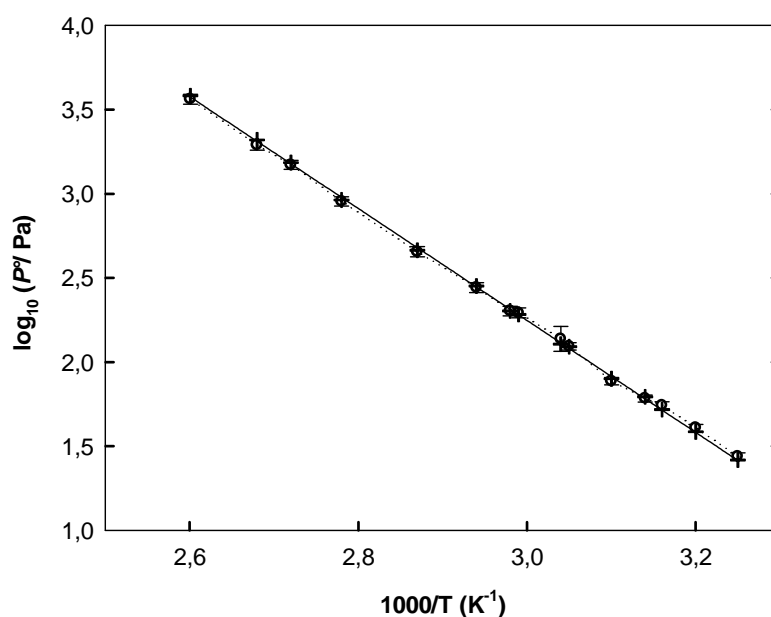


figure III. 3 Comparaison des pressions de vapeur saturante de l'éthylène glycol déterminées expérimentalement par cette étude (croix) et celles issues de la littérature (cercles) [Stull, 1947a] Les équations d'Antoine résultantes sont représentées en trait plein pour cette étude et en pointillés pour celle issue de la littérature. Les erreurs correspondent à $2\sigma + 5\%$ (voir texte).

Au regard du très bon accord entre nos valeurs expérimentales et celles de la littérature (équation III.7 et équation III.9), il apparaît que notre dispositif est adapté pour les mesures de pressions de vapeur saturante. Par ailleurs, l'enthalpie de vaporisation peut se calculer d'après l'équation de Van't Hoff (issue de la relation de Clausius-Clapeyron) :

$$\text{équation III.11} \quad \frac{d(\ln P^0)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R}$$

$\ln(P^0)$ varie linéairement en fonction de $1/T$ pour un domaine de température où l'enthalpie de vaporisation est constante. L'enthalpie de vaporisation de $62,4 \pm (4,0)$ kJ.mol⁻¹ déterminée par notre étude est en bon accord avec les valeurs de $65,6 \pm (0,3)$, $67,6$ et $61,9$ kJ.mol⁻¹ rapportées dans la littérature [Gardner et Hussain, 1972; Knauth et Sabbah, 1990; Pedley et al., 1986].

III.2 LE REACTEUR A ECOULEMENT

Cette partie vise à décrire la technique expérimentale du réacteur à écoulement utilisée pour l'étude des interactions de gaz avec des surfaces de glace et schématisée sur la figure III. 4. Cette méthode a été mise au point et décrite en détail dans la thèse de Nathalie Peybernès [Peybernès, 2003]. En conséquence, la technique du réacteur à écoulement sera décrite brièvement ici. A l'inverse, une des parties de ce travail a consisté à étudier l'interaction avec des surfaces de glace dopée avec de l'acide nitrique. La fabrication du film de glace et la détermination de sa composition ont fait l'objet de nombreux tests et sont présentés en détail dans cette partie.

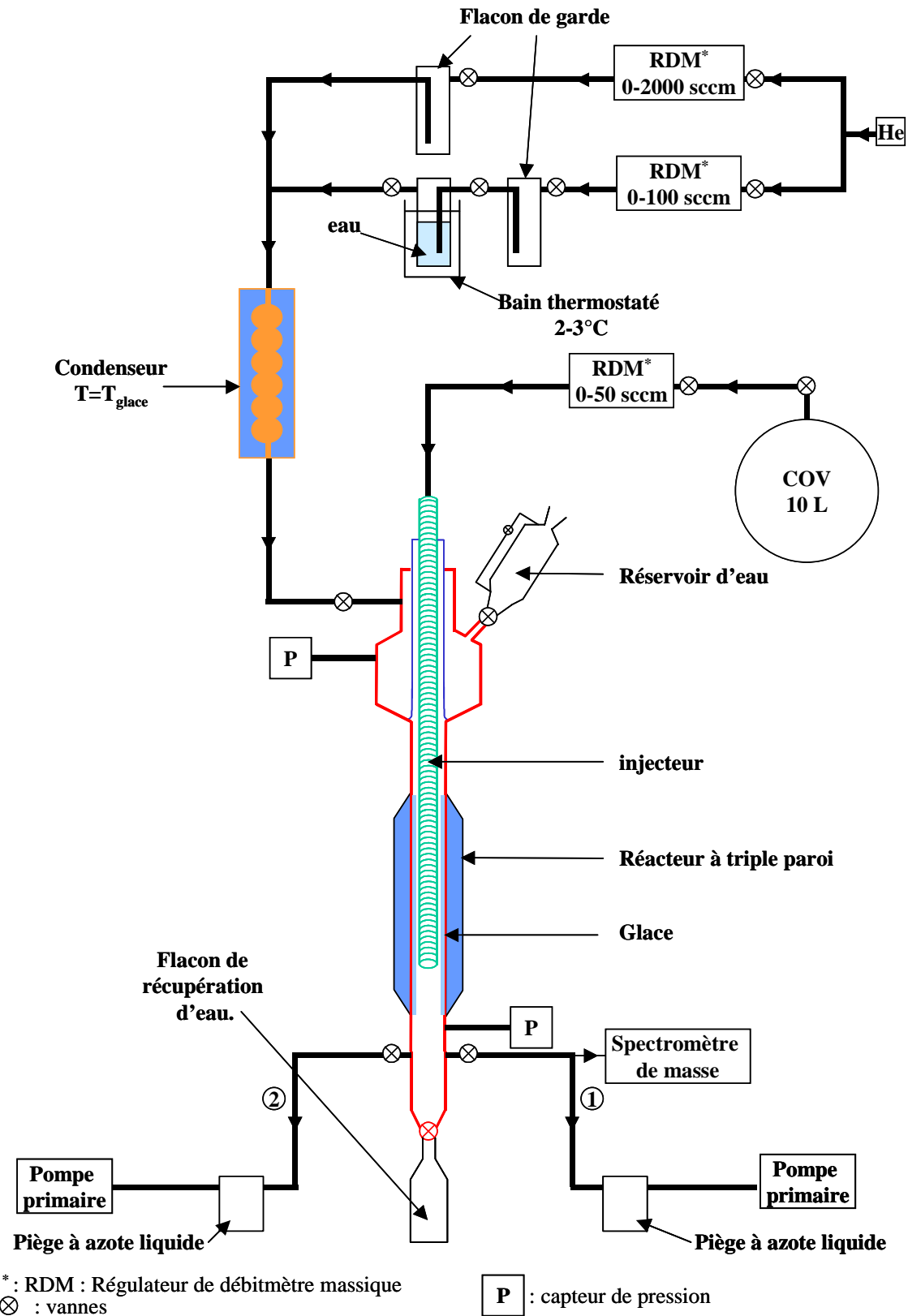


figure III. 4 Schéma général du dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'interaction de gaz avec des surfaces de glace.

A. DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

i. Le réacteur

Le réacteur à écoulement est composé d'un tube en pyrex cylindrique de diamètre externe 30 mm et de longueur 400 mm (pièce représentée en rouge sur le schéma) qui est placé dans une double enveloppe (représentée en bleu). Un cryostat (Huber, Unistat® 385) fait circuler un fluide cryogénique (éthanol pur à 99,9 %) dans l'enveloppe interne, tandis que dans l'enveloppe externe, un vide primaire est maintenu afin d'assurer l'isolation thermique avec l'extérieur. La température de régulation est contrôlée *via* une sonde Pt 100 plongée dans le liquide cryogénique en sortie de la double paroi et reliée au cryostat. La glace est générée sur la partie interne du tube et la triple paroi permet d'opérer à des températures jusqu'à 193 K.

Un injecteur coulissant et chauffant (en vert sur le schéma) permet l'introduction d'un composé gazeux à l'état de trace, à une hauteur déterminée. Sa concentration est parfaitement connue, ainsi que la surface de glace exposée. Un gaz vecteur circule en permanence dans le réacteur. Injecté en amont du tube, il se mélange au composé gazeux au niveau de l'extrémité basse de l'injecteur.

Enfin, le réacteur est couplé à un spectromètre de masse qui permet de suivre la concentration en phase gazeuse du composé en temps réel avec une résolution temporelle typiquement de l'ordre de 30 à 100 ms, une énergie d'ionisation de 60 eV et un courant d'émission de 1000 μA .

ii. Propriétés de l'écoulement gazeux

Le composé gazeux et le gaz vecteur sont introduits dans le réacteur *via* des régulateurs de débitmètres massiques (Millipore® série 2900) et sont entraînés par une pompe primaire Edwards® High Vacuum de type E2M28. Le dispositif est tel que la pression totale dans le réacteur varie typiquement entre 2 et 5 mbar. La pression est mesurée à l'aide de deux manomètres capacitifs (Edwards® 622, 0-100 mbar et Keller® PAA-41, 0-100 mbar) placés au sommet et au bas du réacteur afin de vérifier l'absence de tout

gradient de pression dans le dispositif. Les expériences doivent être réalisées à pression relativement basse (entre 2 et 5 mbar) afin d'augmenter la vitesse de diffusion en phase gazeuse et donc assurer une homogénéité radiale et axiale des concentrations dans le réacteur. Pour cela, les vannes utilisées (Schott et Rotaflo) sont des vannes en pyrex dont l'étanchéité est assurée par du téflon et des vannes à membranes fournies par Edwards® jusqu'à des vides de l'ordre de 10^{-4} ou 10^{-7} mbar. Dans les conditions expérimentales de notre étude, le temps de mélange est inférieur à 2 ms, ce qui correspond à une distance de mélange de 4 mm, négligeable devant la distance d'interaction.

iii. Analyse en phase gazeuse

Une partie du mélange gazeux en sortie du réacteur prélevée par pompage différentiel à un débit entre 0,5 et 1 mL.min⁻¹ est analysée par un spectromètre de masse quadripolaire. Le spectromètre de masse utilisé est un QMA 200 Thermostar, Balzers. Après une étape d'ionisation des molécules de gaz par impact électronique, un filtre de masse quadripolaire sépare les ions parents ou fils formés en fonction de leur rapport masse / charge (m / z) grâce à des champs électriques. Le courant ionique incident est ensuite transformé en un courant électronique amplifié par un channeltron (Channel Electron Multiplier).

L'ion suivi ainsi que le rapport masse/charge utilisé pour chaque composé étudié sont répertoriés dans le tableau III. 2.

tableau III. 2 Paramètres du spectromètre de masse utilisés pour l'analyse des principaux fragments ioniques des différents COV étudiés.

Composé	Ion suivi	Rapport (m/z)
Acétaldéhyde	Ion fils : CH ₃ C ⁺ (O)	43
Benzaldéhyde	Ion fils majoritaire : C ₆ H ₅ ⁺	77
	Ion fils : CH ₃ C ⁺ (O)	43
Acroléine	Ion parent majoritaire : CH ₂ =CHC ⁺ (O)H	56
Hydroxyacétone	Ion fils : CH ₃ C ⁺ (O)	43
Acétate de méthyle	Ion fils : CH ₃ C ⁺ (O)	43
Toluène	Ion fils majoritaire : C ₇ H ₇ ⁺	91
Naphtalène	Ion parent majoritaire : C ₁₀ H ₈ ⁺	128

A l'intensité du signal moyen I_{moyen} obtenue lors de l'introduction d'une concentration stable de polluant connue et notée C dans le réacteur, on retranche l'intensité du signal obtenue en l'absence de composé I_0 . On obtient alors l'intensité réelle $I_{réel}$ définie ci-dessous :

équation III.12
$$I_{réel} = I_{moyen} - I_0$$

Le signal fourni par le spectromètre de masse est ensuite converti en concentration (molécules.cm⁻³). Pour cela, on utilise le facteur d'étalonnage (FE). Il est obtenu en faisant le rapport entre $I_{réel}$ et la concentration dans le réacteur (équation III.13). Le détail du calcul de la concentration dans le réacteur sera détaillé dans la partie D de ce chapitre.

équation III.13
$$FE = \frac{I_{réel}}{C}$$

Le facteur d'étalonnage est défini à chaque série d'expériences réalisée le même jour et est dépendant de la température. A titre d'exemple, la figure III. 5 représente les courbes d'étalonnage obtenues à 203 et 213 K pour l'acétaldéhyde.

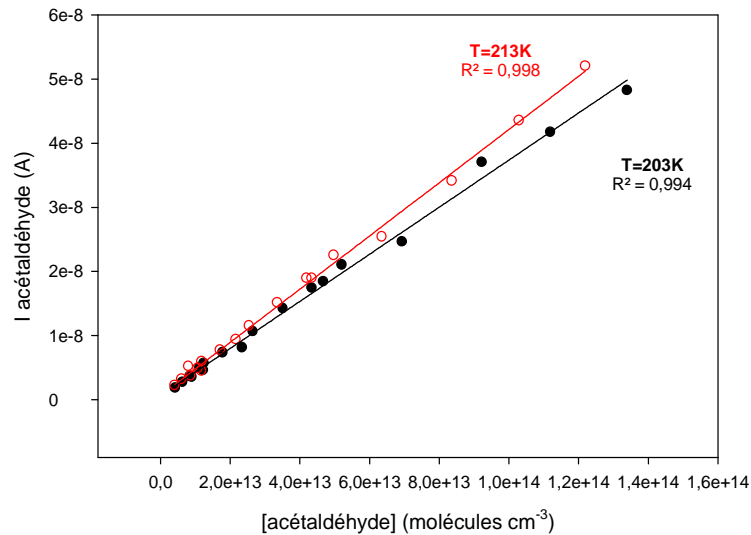


figure III. 5 Exemple d'étalonnages de l'acétaldéhyde réalisés le même jour à deux températures différentes : 203 et 213K. Les courbes d'étalonnage représentent l'intensité de l'ion CH_3CO^+ observée en spectrométrie de masse en fonction de la concentration en acétaldéhyde en phase gazeuse.

B. LE FILM DE GLACE

i. Génération

Le film de glace est généré par congélation rapide sur la paroi interne du tube en pyrex d'eau déminéralisée Milli-Q ou d'une solution faiblement concentrée en acide nitrique (0,063, 0,63 ou encore 6,3 % massique). Afin d'obtenir un film fin et uniforme, la paroi du réacteur doit être dépourvue de toute impureté. Pour cela, le réacteur est traité préalablement avec une solution aqueuse d'acide fluorhydrique à 5 % puis rincé avec plusieurs volumes d'eau Milli-Q. La paroi du réacteur est refroidie à 273 K pendant 10 min. La consigne du cryostat est ensuite mise à 253 K et de l'eau déminéralisée Milli-Q ou la solution acide est versée. Du fait de la géométrie du réservoir d'eau, la solution liquide s'écoule de façon homogène le long de la paroi interne du réacteur. Lorsque la température des parois internes préalablement mouillées diminue, le liquide cristallise pour former un film fin et homogène. Aux vues des températures de génération du film

de glace (253 K), des phénomènes de surfusion prennent place dans le réacteur. Une fois le film de glace formé, le pompage est rétabli dans le réacteur et un flux d'hélium saturé en eau est introduit, pour éviter toute sublimation de la glace au cours de l'expérience. Les principales caractéristiques des films obtenus sont décrites en détail dans les sous parties suivantes.

ii. Influence de l'état de surface

L'état de surface de la glace dépend de la température du film formé ainsi que de ses défauts de surface. C'est un paramètre aléatoire entraînant des erreurs systématiques. Au cours de cette étude, trois phénomènes de surface ont pu être observés.

Le premier est la **sublimation**. Ce phénomène apparaît préférentiellement à des endroits où il y a discontinuité dans l'organisation de la structure cristalline de la glace. La sublimation de la glace laisse à terme apparaître le pyrex du réacteur. Ce phénomène est d'autant plus important que la température de la glace est élevée et s'accroît à mesure de l'avancée de l'expérience.

Le second phénomène observé est l'**homogénéisation** de la surface par migration des molécules de surface. Ce phénomène minimise l'importance de l'homogénéité initiale de la glace.

Le troisième phénomène observé est l'apparition de **craquelures** à la surface de la glace. Ce phénomène s'accroît quand la température de la glace diminue et que son épaisseur augmente. La formation de craquelures augmente la surface spécifique de la glace et donc sa capacité à adsorber des polluants gazeux.

La glace formée pour chaque expérience est photographiée et son épaisseur moyenne est estimée à partir de la surface géométrique du réacteur et de la masse de l'eau liquide provenant de la liquéfaction de la glace en fin d'expérience. Au cours de nos expériences, des craquelures ont été observées pour chaque échantillon de glace pure à des températures inférieures ou égales à 223 K. En outre, elles sont plus épaisses et plus profondes à mesure que la température du réacteur diminue. Les craquelures

dépendent également de l'épaisseur de la glace. D'après nos observations, les glaces les plus craquelées sont celles les plus épaisses. Cette observation est illustrée avec des clichés issus de la thèse de Nathalie Peybernès (figure III. 6).

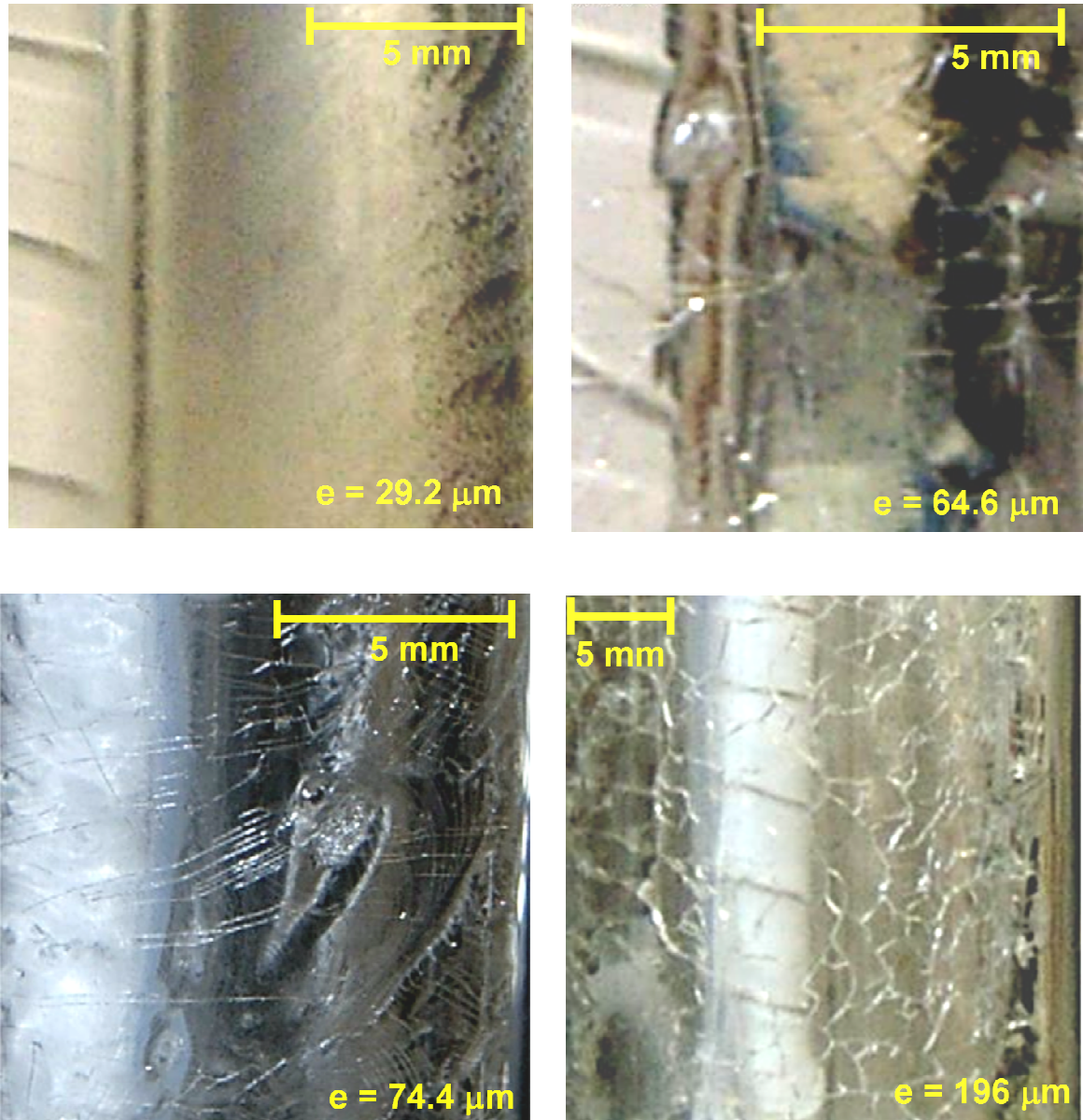


figure III. 6 Différents clichés de glace pure d'épaisseur e en μm déterminée à partir de la connaissance de la géométrie du réacteur et de la masse d'eau liquide provenant de la liquéfaction de la glace [Peybernès, 2003].

Ainsi, pour une surface de glace pure, le facteur déterminant régissant la qualité de la surface de glace est son épaisseur. Dans le cas de l'étude de l'acétaldéhyde, plusieurs cycles d'adsorption / désorption ont été réalisés à la même température avec le même ballon de mélange sur des échantillons de glace d'épaisseurs différentes. La figure III. 7

présente les résultats obtenus à 213 K et 253 K pour des échantillons de glace d'épaisseurs comprises entre 93 et 165 μm et exposés à un flux d'acétaldéhyde gazeux dont les concentrations sont comprises entre 4×10^{12} et $4,6 \times 10^{14}$ molécules. cm^{-3} .

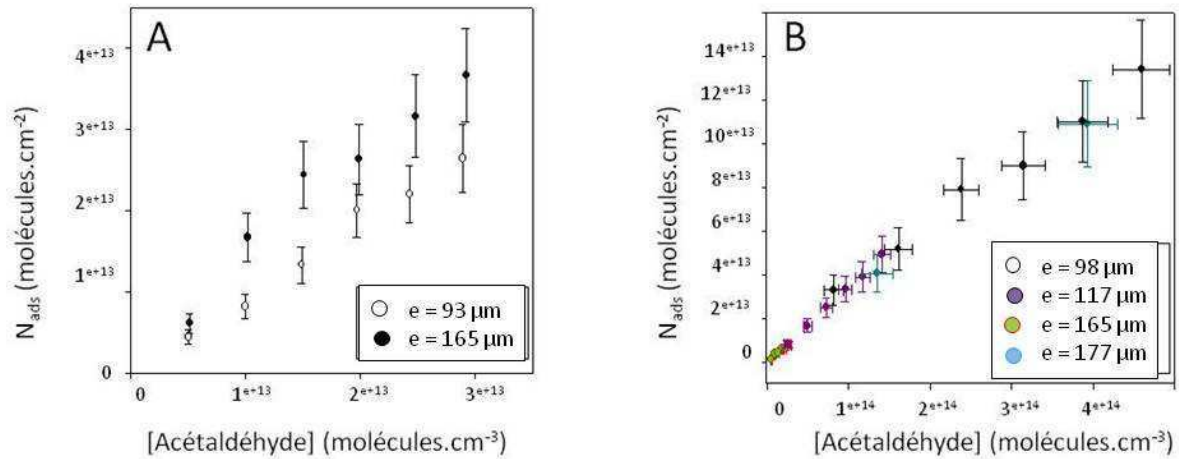


figure III. 7 Les valeurs du nombre de molécules adsorbées par cm^2 en fonction de la concentration en phase gazeuse permettent la comparaison de la capacité d'adsorption d'échantillons de glace pure d'épaisseurs différentes à 213K (A) et à 253K (B).

Comme le montre la figure III. 7 A, le nombre de molécules d'acétaldéhyde adsorbées augmente avec l'épaisseur de la glace, suggérant une surface spécifique plus importante pour les échantillons de glace les plus épais ($e = 165 \mu\text{m}$). Dans nos expériences, aucune craquelure n'a été observée au dessus de 233 K. A ces températures, les molécules présentes à la surface de la glace sont en effet plus mobiles. Le phénomène d'homogénéisation de la surface étant prépondérant, les isothermes sont moins dépendantes de la qualité de la glace (contrairement aux températures inférieures à 233 K). Le très bon accord entre les points des différentes isothermes à 253 K obtenues avec des échantillons de glace d'épaisseurs différentes confirme la moindre dépendance des isothermes vis-à-vis de la qualité de la glace pour des températures supérieures ou égales à 233 K (figure III. 7 B).

Ces résultats confirment les observations du chapitre II selon lesquelles les phénomènes d'adsorption sont fortement influencés par la surface spécifique de l'adsorbant. D'après les travaux de thèse de Rey-Hanot, la surface spécifique de la glace issue de la

condensation de la vapeur d'eau et de la solidification d'eau liquide est semblable à sa surface géométrique [Rey-Hanot, 1999]. Dans la suite de ce travail, nous ferons donc l'hypothèse que la surface de glace exposée au mélange gazeux est égale à la surface interne du réacteur. En outre, dans la suite des expériences et pour tous les autres composés, les films de glace seront tous réalisés de la même façon avec une épaisseur voisine de 100 μm .

iii. Glace dopée

a. Détermination de la composition de la glace

L'introduction d'acide nitrique modifie la composition du film de glace formé. Le système est binaire, et en fonction de la concentration en acide nitrique et de la température, la surface est soit intégralement solide, soit un mélange contenant un solide et un liquide. Notre domaine d'étude s'étend pour des températures de 203 à 253K et des solutions contenant entre 0,063 et 6,3% massique d'acide nitrique. A ce jour, le système binaire $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}$ a été très largement étudié, du fait de son impact sur la chimie des nuages polaires stratosphériques [Anderson et al., 1991; Beyer et Hansen, 2002; Molina et al., 1993; Solomon, 1990; Tolbert et Toon, 2001]. Ces études menées jusqu'à des teneurs en HNO_3 bien plus élevées que les nôtres, ont mis en évidence l'existence de 4 hydrates : NAT (acide trihydraté), NAD (acide dihydraté), NAM (acide monohydraté), TNAH ($4\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Dans les conditions expérimentales de notre étude, la phase solide formée est un mélange de glace pure et de β -NAT.

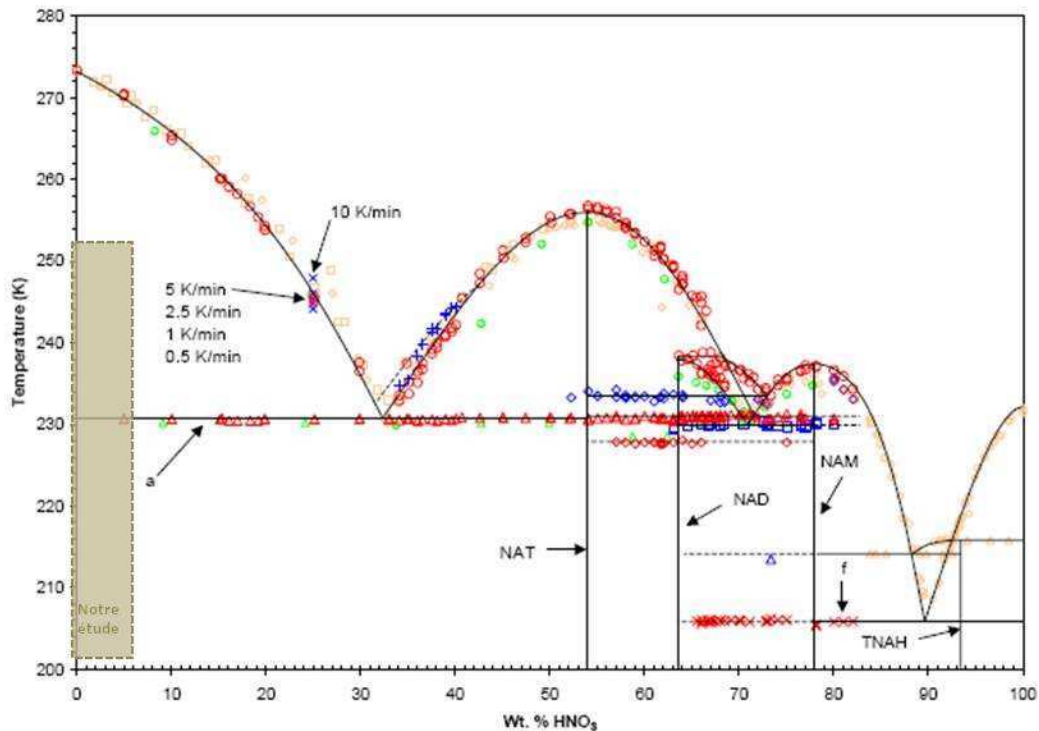


figure III. 8 Diagramme de phase du système binaire : acide nitrique/eau. Points historiques en dorés : carrés [Pickering, 1893], losanges [Kuster et Kremann, 1904], cercles et triangles [Potier et Potier, 1956]. Ronds verts [Ji et Petit, 1993]. Autres points [Beyer et Hansen, 2002]. Notre domaine d'étude est également représenté par un rectangle beige.

b. Vérification du diagramme de phase

Etant donné les phénomènes de surfusion (voir III.2.B.i), le diagramme de phase pris en compte a été celui déterminé par Mahé dans le cadre de ses travaux de thèse en 1999 [Mahé, 1999], et plus particulièrement le diagramme cinétique macroscopique obtenu en refroidissant les échantillons de 10 °C par minute et qui est représenté par les cercles rouges sur la figure III. 9. Ce diagramme a été déterminé à partir de solutions binaires HNO₃ / H₂O préparées par dilution de solutions commerciales, comme cela est le cas pour nos expériences.

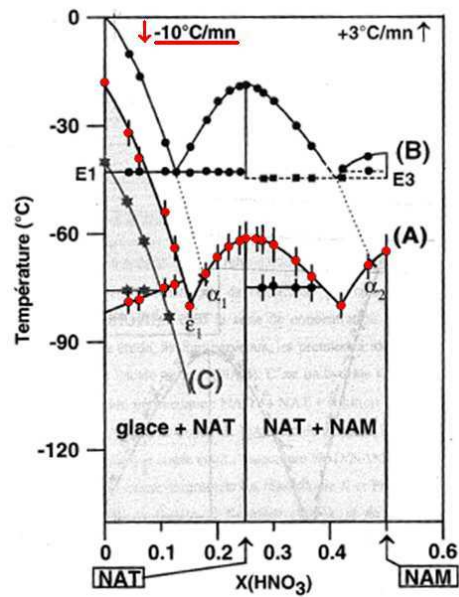


figure III. 9 Diagramme de phase du système binaire : acide nitrique/eau. La courbe avec les cercles rouges est le diagramme cinétique macroscopique obtenu avec un refroidissement de 10°C par minute. [Mahé, 1999]

Pour vérifier la bonne correspondance entre le diagramme en surfusion et les phénomènes qui prennent place dans le réacteur, il faut vérifier la position de la droite du solidus et du liquidus.

Une première façon de suivre les transitions de phase consiste à observer la glace. Le changement de phase [liquide / (solide-liquide)] est observable au moment de la fabrication de la glace. En règle générale, pour une glace dopée, il s'opère vers 253 K , ce qui correspond à une surfusion de l'ordre de 20°C en accord avec le diagramme en surfusion de Mahé. Lors du changement de phase [(solide-liquide)/solide], un « blanchissement » de la glace est observable. Lors de l'abaissement de la température, la glace initialement transparente se trouble jusqu'à prendre une couleur légèrement blanche. D'après nos observations, la surfusion semble donc persister pour des températures inférieures à 203 K comme cela est le cas pour le diagramme déterminé par Mahé. Pour confirmer le positionnement de la courbe du solidus à des températures inférieures à 203 K , plusieurs tests ont été réalisés.

Le premier a consisté à comparer les capacités d'adsorption à 203 K d'échantillons de glace dopée avec une solution d'acide nitrique à $0,063\%$ massique, fabriqués dans des conditions différentes. Un film de glace est préparé vers 253 K , puis la température est abaissée à 203 K . Un second échantillon, également préparé à 253 K , est quant à lui

refroidi jusqu'à 193 K puis réchauffé jusqu'à 203 K. Une fois à 203 K, chacune des surfaces est exposée avec le même mélange de polluant contenant de l'acétaldéhyde. La figure III. 10, représente en fonction de la concentration, le nombre de molécules adsorbées sur une glace refroidie directement à 203 K (cercles pleins) et une refroidie préalablement à 193 K (cercles vides).

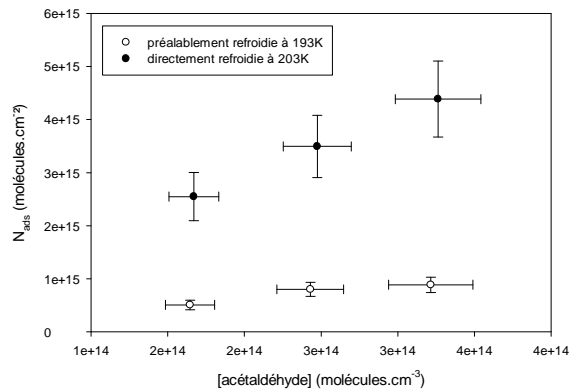


figure III. 10 Nombre de molécules d'acétaldéhyde adsorbées par cm^2 en fonction de la concentration en phase gazeuse à 213K pour deux échantillons de glace dopée avec HNO_3 à 0,063 % massique, en fonction de leur mode de fabrication (glace directement refroidie à 203 K (●) et préalablement à 193 K (○) pendant 15 min).

Comme l'illustre la figure III. 10, il y a un facteur 5 entre le nombre de molécules adsorbées sur une surface de glace refroidie directement à 203 K et celle refroidie préalablement à 193 K. Ceci peut être expliqué par la persistance jusqu'à 203 K d'une phase liquide dans laquelle l'acétaldéhyde se dissout, augmentant alors le nombre de molécules piégées par la surface. La proportion de liquide diminue lorsque la température diminue, ce qui explique que la quantité d'acétaldéhyde piégée sur la glace abaissée à 193 K soit plus faible. Nos résultats tendent donc à montrer qu'à 203 K, le domaine exclusivement solide n'est pas atteint et ainsi confirment le diagramme de phase obtenu par Mahé.

Par ailleurs, d'après ce même diagramme de phase, la droite du solidus est oblique (voir figure III. 9). Pour vérifier ces résultats, plusieurs expériences ont été réalisées avec des glaces contenant des quantités d' HNO_3 différentes, refroidies préalablement à 203, 193 et 188 K. La figure III. 11 représente le nombre de molécules piégées par unité de surface à 213 K obtenu pour des glaces dopées avec des solutions d'acide nitrique de (A) 0,63 % et (B) 0,063 % massique en HNO_3 en fonction de leur mode de fabrication.

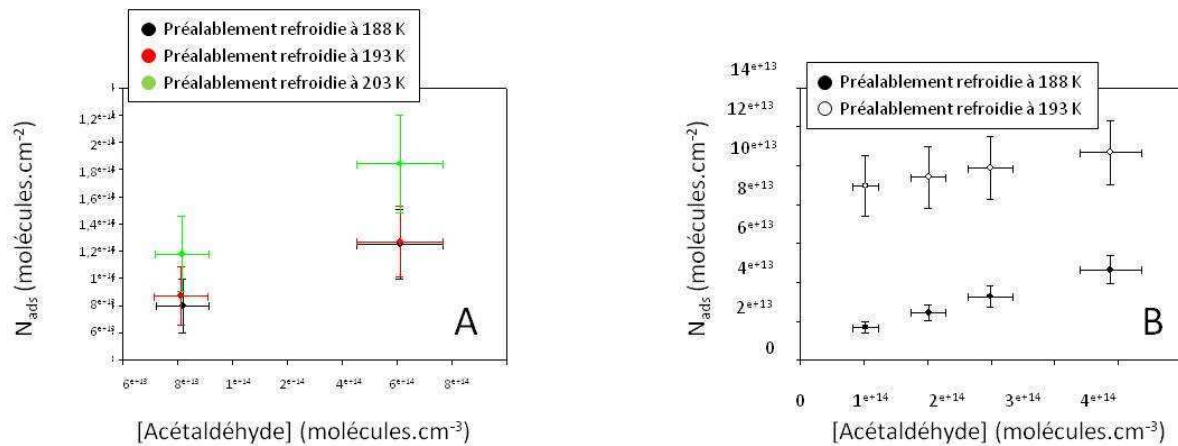


figure III. 11 Les valeurs du nombre de molécules adsorbées par cm² en fonction de la concentration en phase gazeuse permettent la comparaison de la capacité d'adsorption à 213 K de glaces dopées avec une solution d'acide nitrique à 0,63 % (A) et 0,063 % (B) en fonction de leur mode de fabrication (glace préalablement refroidie pendant 15 min à 193K, 188 K et 203 K.

D'après ces résultats, pour un film de glace dopé avec une solution d'acide nitrique à 0,63 % massique, à 193 K la ligne du solidus est franchie (figure III. 11 A) contrairement à une surface dopée avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % massique (figure III. 11 B). Nos résultats confirment que la ligne de solidus est oblique indiquant que plus la fraction massique en acide nitrique est faible et plus la température de transition de phase entre solide-liquide et le solide est basse.

Dans le reste de nos expériences nous tiendrons donc compte du diagramme de phase cinétique macroscopique déterminé par Mahé [Mahé, 1999]. C'est pourquoi, pour se placer dans le domaine thermodynamique, les surfaces de glace devront être refroidies préalablement à 188 K pendant plus d'une heure.

A partir des diagrammes de phase (en équilibre thermodynamique et en surfusion), la composition de la surface peut être déterminée en utilisant la règle des moments décrite ci-après.

c. Règle des moments

Dans un domaine biphasé, il est nécessaire de connaître, pour une température et un dopage donnés, la proportion de chacune des phases en présence dans le mélange. D'après la figure III. 12, à la température T , le mélange de composition X (point N) est constitué des phases F_1 (liquide) et F_2 (solide) telles que :

- Si m_1 est la masse de la phase F_1 (composition massique X_1 en M)
- Et m_2 est la masse de la phase F_2 (composition massique X_2 en P)
- m masse du mélange de départ ($m = m_1 + m_2$)

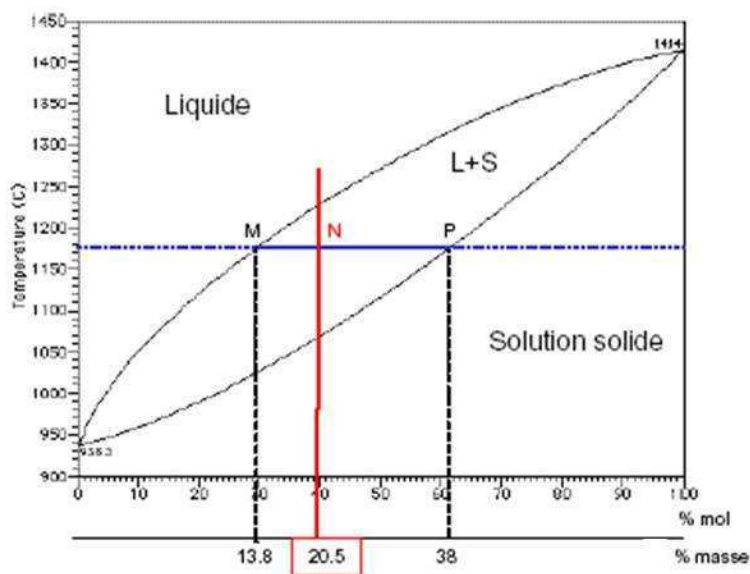


figure III. 12 Règle des moments pour un système biphasé.

équation III.14
$$m_1 \frac{X_1}{100} + m_2 \frac{X_2}{100} = m \frac{X}{100}$$

équation III.15
$$m_1 X_1 + m_2 X_2 = m X = (m_1 + m_2) \times X$$

équation III.16
$$m_1 |X - X_1| = m_2 |X - X_2|$$

soit,

équation III.17
$$m_1 \times \overline{NM} = m_2 \times \overline{NP}$$

Ainsi pour chaque température et chaque dopage du domaine d'étude, on peut déterminer le pourcentage de liquide que contient la surface de glace ainsi que sa concentration de HNO_3 dans la phase liquide. Tous les résultats sont reportés dans le tableau III.3.

tableau III. 3 Pourcentage de liquide contenu dans une surface en surfusion et à l'équilibre thermodynamique en fonction de sa température et de son dopage en acide nitrique déterminé à partir de la règle des moments. Le pourcentage molaire et massique d'acide nitrique de la phase liquide pour chaque température est également précisé.

DOMAINE		SURFUSION			THERMODYNAMIQUE		
T	dopage	% liquide	% molaire	% massique	% liquide	% molaire	% massique
K	% massique		HNO ₃	HNO ₃		HNO ₃	HNO ₃
203	6,3	15,25			Domaine solide		
	0,63	1,34	0,14	36			
	0,063	0,13					
213	6,3	18,75					
	0,63	1,60	0,12	32			
	0,063	0,16					
223	6,3	24,32					
	0,63	2,00	0,09	26			
	0,063	0,20					
233	6,3	36,00			19,27		
	0,63	2,72	0,07	21	1,64	0,11	31
	0,063	0,27			0,16		
243	6,3	90,00			23,60		
	0,63	4,97	0,05	16	1,95	0,10	27
	0,063	0,48			0,19		
253		Domaine « quasi » liquide			34,62		
					2,64	0,07	22
					0,26		

C. PROCEDURE EXPERIMENTALEi. Préparation des mélanges gazeux

Les mélanges gazeux sont réalisés à l'aide d'une rampe de mélange, équipée de deux capteurs de pression capacitifs (Keller 0-100 mbar et 0-3 bar) et connectée d'une part à une pompe primaire protégée par un piège à azote liquide en verre et d'autre part à une arrivée d'hélium (pureté > 99,9995 %). Cette rampe est tout d'abord utilisée pour purifier les échantillons par cycles de congélation. Ensuite, par l'intermédiaire de ses quatre connections qui permettent de relier soit des ampoules contenant des échantillons purs, soit des ballons en pyrex, des mélanges gazeux sont réalisés par dilutions successives avec de l'hélium. Dans le cas d'une première dilution entre l'ampoule contenant l'échantillon (COV) et un ballon noté 1, le coefficient de dilution α_1 est donné par :

équation III.18
$$\alpha_1 = \frac{P_{COV1}}{P_{Tot1}}$$

où P_{COV1} est la pression de vapeur de l'échantillon introduite dans le ballon 1,

P_{Tot1} est la pression totale du ballon le plus souvent légèrement supérieure à la pression atmosphérique afin d'éviter toute entrée d'air.

Après homogénéisation du premier mélange (1 heure au minimum), la seconde dilution peut avoir lieu. La méthode est identique : une partie du mélange contenu dans le ballon de mélange α_1 est dilué avec de l'hélium jusqu'à une pression $P_{Tot2} \geq P_{atm}$. Après homogénéisation du mélange, le ballon peut être utilisé et son coefficient de dilution est donné par :

équation III.19
$$\alpha_2 = \alpha_1 \times \frac{P_{COV2}}{P_{Tot2}}$$

Ce mode de génération a été utilisé pour tous les composés de l'étude hormis pour le naphthalène et le formaldéhyde, pour lesquels la fabrication de mélange gazeux est difficile à mettre en œuvre du fait respectivement de leur faible pression de vapeur saturante et de leur instabilité en phase gazeuse. Le détail de leur mode de génération sera précisé dans la suite de ce chapitre.

ii. Déroulement d'une expérience

La figure III. 13 présente les trois étapes successives qui ont lieu lors de l'acquisition d'un cycle d'adsorption / désorption. Cet exemple est illustré par l'exposition d'une surface de glace dopée avec une solution d'acide nitrique à 0,63 % massique à 233 K, à un flux d'acétaldéhyde de concentration avoisinant 5×10^{12} molécules.cm⁻³.

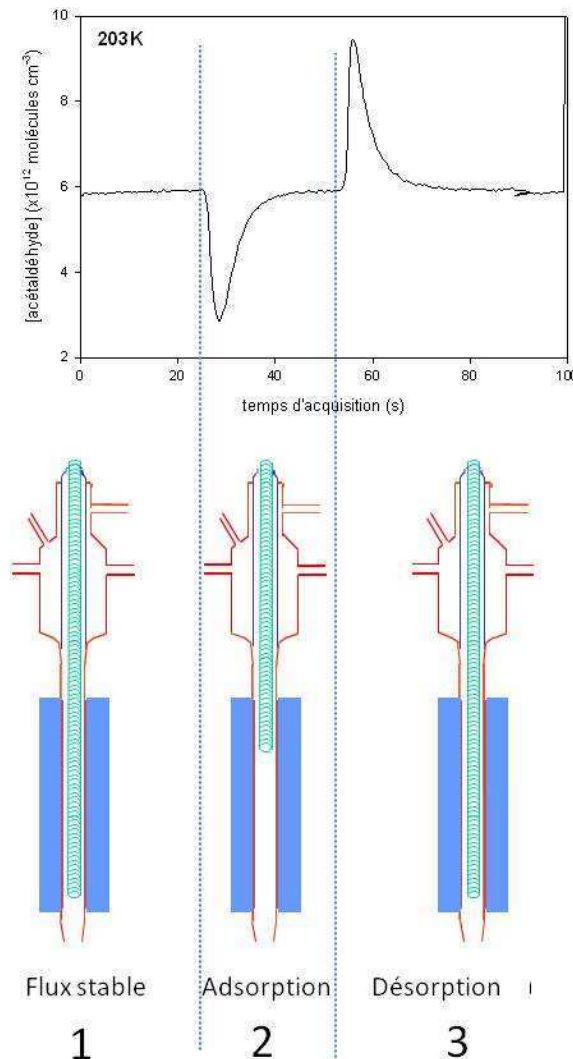


figure III. 13 Illustration du déroulement d'une expérience en trois étapes successives avec l'exemple Le cycle d'adsorption et de désorption est obtenu à partir d'un échantillon de glace dopée avec une solution d'acide nitrique à 0,63 % massique à 203 K. La concentration initiale d'acétaldéhyde en phase gazeuse est proche de 5×10^{12} molécules.cm⁻³ et la surface moyenne d'exposition avoisine 180 cm².

Dans un premier temps (1), une concentration de polluant connue est introduite dans le réacteur *via* l'injecteur se trouvant en position basse (représenté en vert sur le schéma). Lorsque le signal du spectromètre de masse est suffisamment stable, l'injecteur est

rapidement relevé à une hauteur déterminée (2). Une surface de glace connue est alors exposée au flux de COV. L'adsorption du composé entraîne une chute brutale du signal. Lorsque l'équilibre dynamique est atteint, la concentration en phase gazeuse revient à son niveau initial. L'injecteur est alors redescendu à sa position de départ (3). Le COV se désorbe de la surface de la glace entraînant une brusque augmentation du signal avant son retour à son niveau initial.

D. EXPLOITATION DES RESULTATS

i. Concentration du COV dans le réacteur

En considérant la présence d'un composé i dans le réacteur qui obéit à la loi des gaz parfaits, sa concentration est calculée comme suit :

$$\text{équation III.20} \quad C_i = \frac{P_i}{RT} = \frac{\alpha Q_i P}{QRT} \quad (\text{mol. cm}^{-3})$$

Avec α le coefficient de dilution du mélange He /COV

P_i et Q_i la pression partielle et le débit volumique du composé i exprimés respectivement en Torr et en mL.min⁻¹;

P la pression du réacteur en Torr,

T la température du réacteur en K,

Q le débit total des flux du réacteur en mL.min⁻¹.

soit,

$$\text{équation III.21} \quad C_i = 9,68 \times 10^{18} \times \alpha \frac{Q_i P_i}{QT} \quad (\text{molécules. cm}^{-3})$$

Le calcul d'incertitude sur la concentration en phase gazeuse dans le réacteur est donné par l'équation III.22 suivante :

$$\text{équation III.22} \quad \Delta C = C \left(\frac{\Delta \alpha}{\alpha} + \frac{\Delta Q_i}{Q_i} + \frac{\Delta Q}{Q} + \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta T}{T} \right)$$

soit, en tenant compte des incertitudes de mesures des différents appareils détaillés dans la thèse de Peybernès en 2003 [Peybernès, 2003] :

$$\text{équation III.23} \quad \Delta C = C \left(0,01 + \frac{0,2}{Q_i} + \frac{4,3}{Q} + 0,0015 + \frac{0,3}{T} \right)$$

Dans ces conditions, l'erreur sur la concentration en phase gazeuse est inférieure à 15 % dans tous les cas.

ii. Nombre de molécules adsorbées sur la surface de glace exposée

La quantité de molécules adsorbées par unité de surface de glace notée N_{ads} et également appelée surface de recouvrement, est déterminée par l'équation III.24 :

$$\text{équation III.24} \quad N_{ads} = \frac{A_{ads} \times Q}{S_{glace}} \quad (\text{molécules} \cdot \text{cm}^{-2})$$

où A_{ads} est l'aire intégrée du pic d'adsorption en molécules.s.cm⁻³;

S_{glace} est la surface géométrique de la glace exposée en cm²,

Q est le débit total en cm³.s⁻¹.

L'incertitude sur le nombre de molécules adsorbées est définie par l'équation suivante :

$$\text{équation III.25} \quad \Delta N_{ads} = N_{ads} \left(\frac{\Delta Q}{Q} + \frac{\Delta l_{int}}{l_{int}} + \frac{\Delta C}{C} + 2\% \right)$$

où Δl_{int} est l'erreur commise sur la longueur d'interaction l_{int} de la surface de glace avec le COV. Elle est estimée à 0,4 cm.

L'erreur relative sur N_{ads} est proportionnelle à l'incertitude commise sur la concentration de COV en phase gazeuse à laquelle on ajoute 2%, correspondant à l'erreur systématique due à l'intégration des pics. Cette dernière incertitude a été estimée après des tests de reproductibilité.

III.3 REACTEUR

Un réacteur d'environ 8,5 L a été utilisé spécifiquement pour l'étude de l'interaction du formaldéhyde avec des surfaces de glace. Ce réacteur est équipé de 12 piluliers et d'un robot qui permet de contrôler leur fermeture après des temps d'exposition déterminés, à un flux gazeux de formaldéhyde. Les concentrations de formaldéhyde sont mesurées en phase gazeuse, par dérivation avec la DNPH suivie de l'analyse par HPLC / UV et en phase condensée, par une technique brevetée au laboratoire combinant la dérivation "on line" avec le fluoral-P et l'analyse par spectroscopie de fluorescence (Le Calvé et al., 2009). Les détails de ces techniques expérimentales sont discutés dans la suite de ce chapitre.

Par ailleurs, les mesures des concentrations de formaldéhyde dans des échantillons naturels de neige et de pluie ont été effectuées au moyen des deux mêmes méthodes.

A. DESCRIPTION DU DISPOSITIF

i. Le réacteur

Le réacteur d'une capacité de 8,5 L schématisé sur la figure III. 14 (27 cm de haut, 20 cm de diamètre) est équipé de deux doubles parois dans lesquelles circule un fluide cryogénique (éthanol pur à 99,9 %). Les deux doubles parois permettent la génération d'une glace sur la partie inférieure (représentée en vert) et de réguler la température au dessus de la glace (double enveloppe représentée en rouge) à une température différente de celle de la surface. Dans nos expériences, les surfaces de glace sont générées dans des piluliers en inox (de 1,2 cm de hauteur et 1 cm de diamètre) et les deux doubles parois sont régulées à la même température. La température est contrôlée par un cryostat (Huber®, Unistat 385) et mesurée dans le réacteur par un thermocouple relié à un afficheur (Allcat Instruments®). Le thermocouple a une précision de $\pm 0,25$ % de la valeur affichée en °C. Une calibration a été effectuée par le fournisseur quelques mois avant son utilisation et une vérification a été faite au laboratoire en plongeant le

thermocouple dans un bain d'eau glacée à 0 °C. Les expériences sont réalisées en écoulement à la pression atmosphérique. La pression dans le réacteur est mesurée tout au long des expériences à l'aide d'un baromètre capacitif (Keller, 0 - 3 bar).

Les tubes et raccords du montage sont en acier inoxydable, alors que les joints sont en Viton. Un disque en quartz soudé sur une bride à vide ferme le haut du réacteur dont l'étanchéité est assurée par un disque en cuivre et 24 vis. Le disque en quartz a été intégré dans l'optique de l'irradiation future des échantillons du réacteur avec une source lumineuse.

Un gaz vecteur (air FID) circule en permanence dans le réacteur. Injecté en amont du réacteur par un débitmètre (Bronkhorst, 0-5 L.min⁻¹), il se mélange au flux de formaldéhyde gazeux dont la génération est détaillée dans la partie III.3.B. La sortie située en bas du réacteur permet d'évacuer le mélange gazeux.

Enfin, un flux d'1 L.min⁻¹ est pompé en permanence du réacteur *via* la sortie située en bas du réacteur (figure III. 14), pour l'analyse en phase gazeuse. Ce dispositif est présenté en détail en III.3.D.

Tous les travaux portant sur l'étude du formaldéhyde ont été menés en collaboration avec une doctorante de l'équipe Zheng Wuyin. Les détails relatifs à la mise au point du dispositif de génération du formaldéhyde gazeux, ainsi qu'à l'analyse de la phase gazeuse et liquide sont donnés dans sa thèse de doctorat [Zheng, 2010].

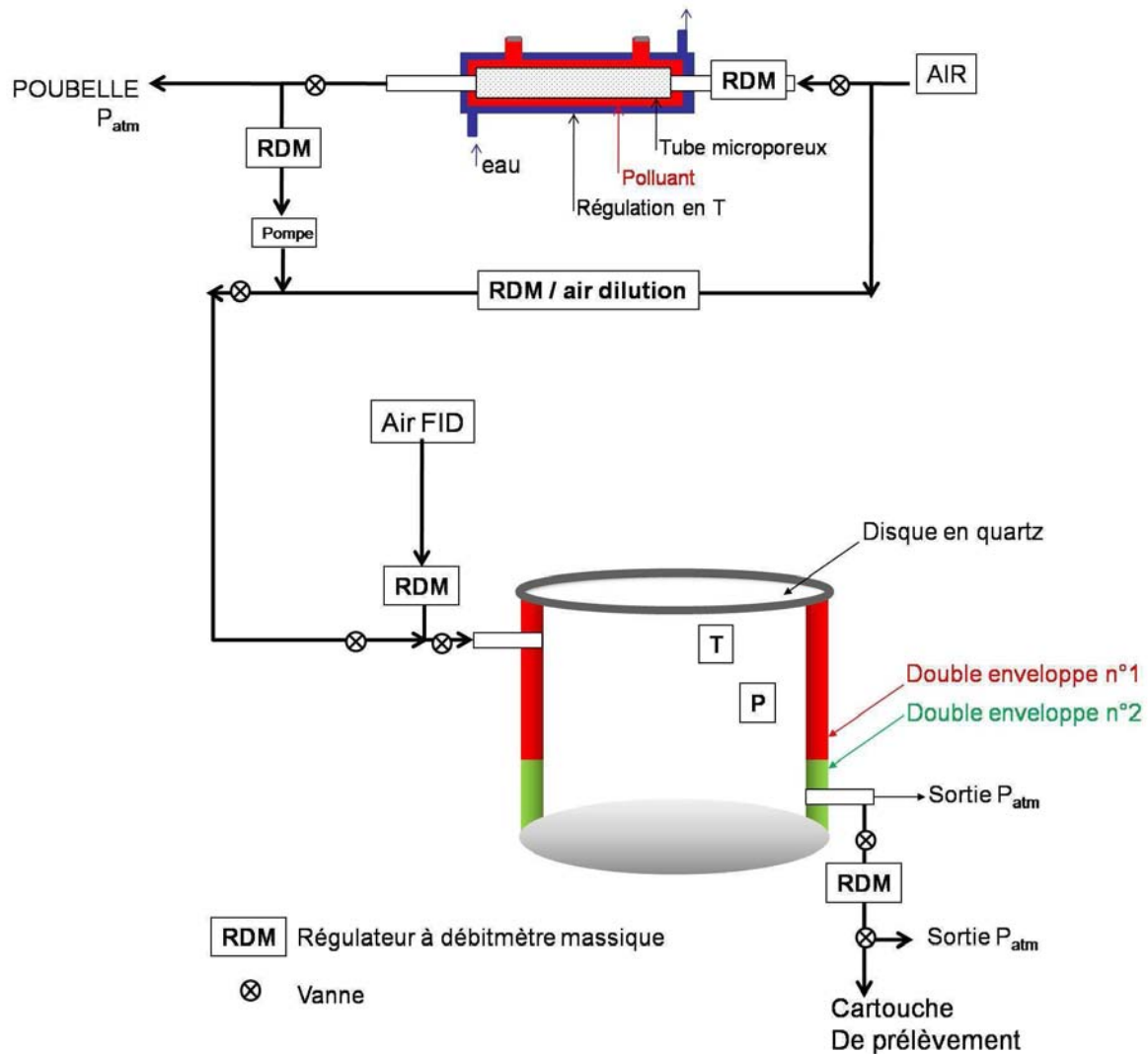


figure III. 14 Schéma général du réacteur statistique utilisé pour l'étude de l'interaction de la glace avec le formaldéhyde. Le dispositif utilisé pour la génération de formaldéhyde gazeux y est également détaillé.

ii. Le robot

12 piluliers en inox présentant l'avantage d'être des bons conducteurs thermiques, sont disposés sur le plateau d'un robot placé à l'intérieur du réacteur. La figure III. 15 est une photographie du robot. Equipé d'un bras «distributeur» de capuchon en téflon, il est automatisé. Un boîtier de commande, placé à l'extérieur du réacteur, permet à la fois de faire tourner le plateau et d'activer le bras «distributeur» pour fermer les piluliers. Le boîtier de commande est équipé d'un afficheur de position qui indique le numéro du

pilulier qui se situe en dessous du bras. Grâce à ce dispositif, les piluliers peuvent être fermés après des temps d'exposition déterminés à un flux gazeux constant de formaldéhyde, sans ouvrir le réacteur. Par ailleurs, des blancs effectués à 253 K ont vérifié l'absence d'adsorption sur l'inox des piluliers.

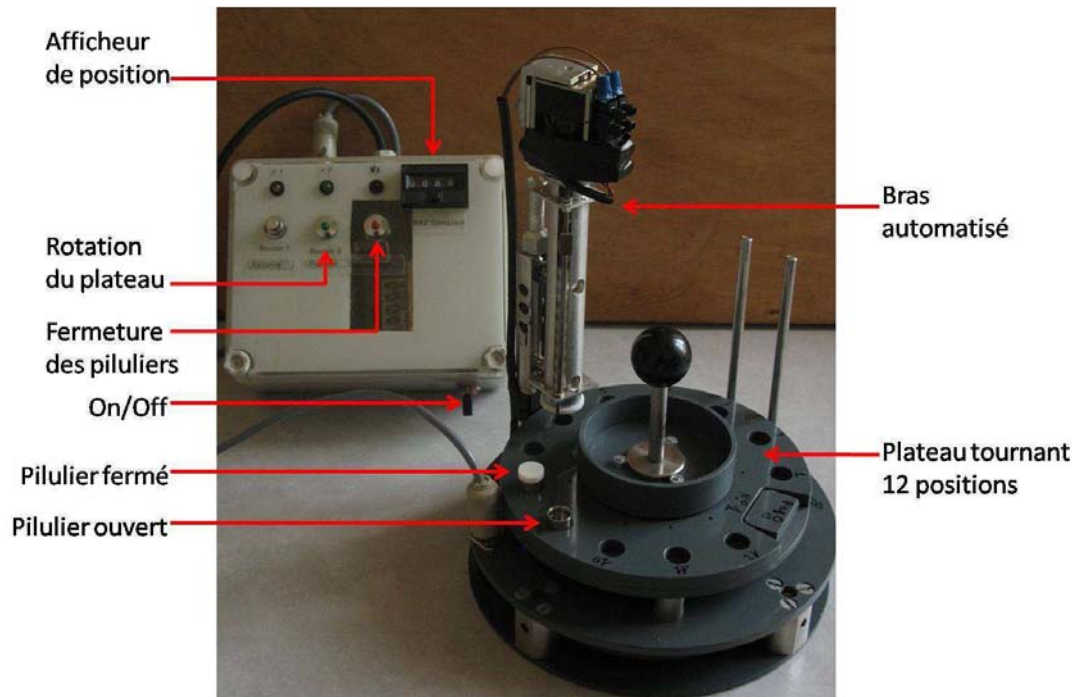


figure III. 15 Photographie du robot utilisé pour fermer les piluliers.

B. GENERATION DU FORMALDEHYDE GAZEUX

Un dispositif de génération de formaldéhyde gazeux a été développé par deux doctorants de l'équipe, Wuyin Zheng et Pierre Edouard Kastner dans le cadre de leur thèse au LPCA [Zheng, 2010]. Comme l'illustre la figure III. 14, une solution commerciale à 37 % de formaldéhyde est placée autour d'un tube à perméation (tube microporeux, Sumitomo® de 8 mm de diamètre externe). La double enveloppe du tube en pyrex (représentée en bleu sur le schéma) permet de réguler la température du tube à perméation afin de s'affranchir de toutes perturbations de l'équilibre gaz-liquide. L'eau circulant dans cette double paroi est régulée en température par un cryostat Huber

(ministat 125) équipé d'une sonde interne de température. Pour les besoins de notre étude, la température est fixée à 5°C de façon à minimiser la présence de vapeur d'eau dans le flux gazeux généré. Un régulateur de débitmètre massique (Millipore® série 2900) assure l'arrivée d'un débit ($400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) d'air comprimé à travers le tube microporeux. En sortie du tube à perméation, le flux est dilué avec un débit d'air comprimé ($5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) par un ensemble constitué d'un régulateur massique de débit (Brooks®, $0\text{-}20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) et d'un boîtier de commande (Brooks®, 0151). Une partie du flux généré est ensuite injecté dans le réacteur par un système couplant un régulateur massique de débit (Bronkhorst®, $0\text{-}100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) et une micro pompe (KNF®) tandis que l'excès est évacué à pression atmosphérique. A ce stade de l'étude, on peut noter que d'après les travaux de thèse de Wuyin Zheng [Zheng, 2010], la source de formaldéhyde réglée à 20°C est stable pendant des heures avec en particulier, une Déviation Standard Relative observée inférieure à 4 %. La figure III. 16 présente les concentrations de HCHO mesurées *via* l'analyseur breveté [Le Calvé *et al.*, 2010] au cours du temps, du mélange gazeux généré par le tube à perméation à 20°C [Zheng, 2010]. Il est à noter que dans notre cas, les concentrations de formaldéhyde générées en sortie du tube à perméation sont sensiblement plus élevées que celles mesurées sur la figure III. 16.

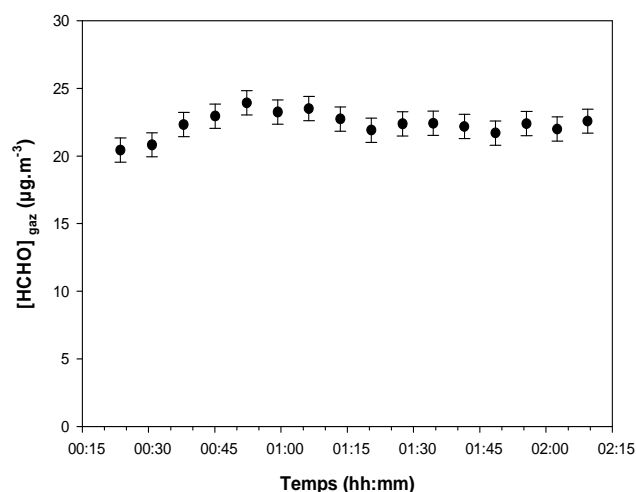


figure III. 16 Stabilité de la source de laboratoire calibrée en température à 293 K en fonction du temps [Zheng, 2010]. Les barres d'erreurs, reportées pour des concentrations de formaldéhyde gazeux générées, correspondent à l'écart-type calculé à partir des 16 mesures expérimentales.

Notons que, cette technique de génération a également été utilisée pour l'étude de l'adsorption du naphthalène sur la glace pure au moyen du réacteur à écoulement.

C. PROCEDURE EXPERIMENTALE

i. Fabrication des échantillons de glace

Avant chaque expérience, le réacteur est balayée par l'intermédiaire d'un débitmètre Bronkhorst, 0-5 L.min⁻¹) d'un flux d'air FID à un débit de 3 L.min⁻¹. Dans le même temps, la consigne du thermostat est programmée à la température désirée. Les piluliers sont remplis d'un volume précis d'eau pure déminéralisée Milli-Q ou d'une solution fraîche d'acide nitrique à l'aide de propipettes de précision. Une fois les douze piluliers remplis et la température du réacteur stable, les piluliers sont placés fermés à l'intérieur du réacteur dans les positions prédéfinies du plateau (voir figure III. 15). Après un temps d'équilibration variant de 30 min à plusieurs heures en fonction de la température de l'étude, les piluliers sont ouverts.

ii. Exposition au formaldéhyde

D'après le volume du réacteur de 8,5 L et le débit du gaz vecteur de 3L. min⁻¹, le temps de renouvellement du réacteur est de l'ordre de 3 min. Dans ces conditions, 10 minutes après l'ouverture des échantillons, le chronomètre est déclenché et le flux de formaldéhyde est introduit dans le réacteur. Dans les conditions de notre étude, 20 mL.min⁻¹ de formaldéhyde gazeux sont ainsi injectés dans le réacteur où ils sont dilués au flux d'air FID de 3 L.min⁻¹. Dans toutes les expériences réalisées, 2 à 4 piluliers sont fermés après un même temps d'exposition pour contrôler la reproductibilité des résultats. Des piluliers fermés pendant toute la durée de l'expérience sont également utilisés comme témoins.

D. ANALYSE DU FORMALDEHYDE

i. Analyse de HCHO en phase gazeuse

La concentration de formaldéhyde en phase gazeuse, générée par le tube à perméation et présente dans le réacteur au cours des expériences, a été mesurée par une technique conventionnelle avec des cartouches de DNPH, utilisée en routine dans notre laboratoire et détaillée ci-dessous. Toutefois, on peut préciser que la technique d'analyse brevetée [Le Calvé *et al.*, 2009]) a été utilisée ponctuellement pour vérifier la stabilité de la source de formaldéhyde dans le réacteur.

a. Généralités

La détection des composés carbonylés en phase gazeuse est le plus souvent effectuée en deux temps : le prélèvement puis l'analyse [Vairavamurthy *et al.*, 1992]. Les aldéhydes de faible poids moléculaire peuvent être analysés par différentes techniques : la spectrophotométrie, la chromatographie gazeuse et la chromatographie liquide [de Andrade *et al.*, 1996; Kieber *et Mopper*, 1990; Marchand *et al.*, 2006; National Laboratories of Foods and Drugs, 1988; Tomkins *et al.*, 1989; Weinberg *et al.*, 1993]. Parmi ces techniques, la chromatographie est adaptée à la détection des aldéhydes de faibles poids moléculaires dans l'eau, du fait de sa bonne sensibilité. Par ailleurs, la dérivation avec la 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH) couplée à la chromatographie en phase liquide est une méthode très répandue qui a fait l'objet de nombreuses études [Fung *et Grosjean*, 1981; Fung *et Wright*, 1990; Tuss *et al.*, 1982]. Cette molécule caractérisée par la présence d'une fonction hydrazine et de deux groupements nitro, réagit avec les aldéhydes et les cétones par addition nucléophile en milieu acide pour donner un précipité d'hydrazone correspondante. Le mécanisme réactionnel est représenté sur la figure III. 17. Parmi les divers supports possibles pour le prélèvement (pièges refroidis à basse température, bulleurs contenant une solution de DNPH ...), nous utiliserons dans le cadre de cette étude des cartouches commerciales de DNPH (Supelco, 3 mL / 350 mg) en prélèvement actif.

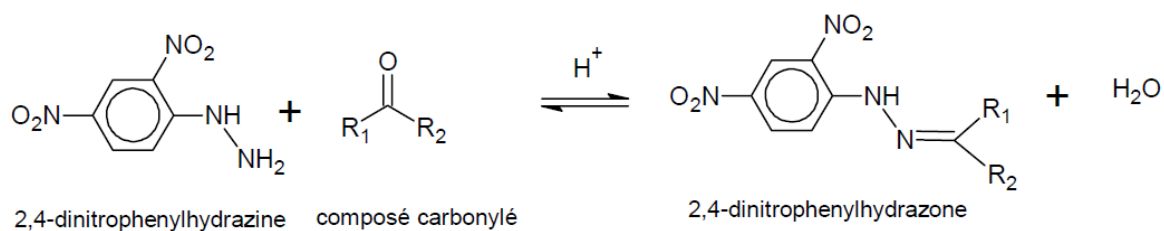


figure III. 17 Réaction de dérivation d'un composé carbonylé avec la 2,4-DNPH.

b. Prélèvement

Un ensemble constitué d'un régulateur massique de débit (Brooks, 0-5 L.min⁻¹) et d'une micro pompe (KNF) est utilisé pour pomper en permanence, à un débit d'1L.min⁻¹, l'air du réacteur. Le pompage est constant afin de perturber le moins possible l'équilibre du réacteur. Une vanne trois voies permet de diriger le flux soit vers la cartouche de prélèvement, soit vers l'évacuation. Le prélèvement sur cartouche dure entre vingt minutes et deux heures en fonction de la concentration de formaldéhyde gazeux supposée présente dans le réacteur. Des prélèvements sont également effectués à différents moments de l'expérience. Tout d'abord en début d'expérience, lors du refroidissement des piluliers sous flux d'air FID, afin de déterminer la concentration résiduelle de formaldéhyde (supposée nulle). Ensuite, tout au long des expériences, plusieurs prélèvements sont effectués afin de s'assurer de la stabilité de la concentration de formaldéhyde gazeux générée dans le réacteur. En règle générale, trois cartouches sont prélevées durant l'exposition des échantillons de glace.

c. Extraction et analyse

Les cartouches sont extraites et analysées par HPLC / UV visible dans les 48 heures suivant leur extraction.

Extraction

Les cartouches sont éluées une première fois avec 20 mL puis une seconde fois avec 10 mL d'acétonitrile. Les deux éluations successives servent à s'assurer que tout l'hydrazone contenu dans la cartouche est bien élué. Par ailleurs, chaque volume d'éluion est pesé avec une balance électronique d'une précision de $\Delta m = 0,2$ mg.

Analyse

Les solutions de dérivés extraites sont analysées par HPLC couplée à une détection UV (Thermo). 20 μL sont injectés *via* un passeur d'échantillons automatique dans une colonne chromatographique en phase inverse C18 (Supelco Supelcosil, 25,0 cm de longueur, 4,6 mm de diamètre interne) et détectés à une longueur d'onde de 360 nm [Marchand *et al.*, 2006; Muller, 1997; Zhou *et Mopper*, 1990]. Les hydrazones de formaldéhyde sont élués par une phase mobile en proportion 60-40, d'acétonitrile-eau milli-Q, pompée isocraquement à un débit de $1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Dans ces conditions, le temps de rétention associés à l'hydrazone de formaldéhyde est égal à 3,4 min.

d. Quantification

L'hydrazone de formaldéhyde est synthétisé au laboratoire par la méthode décrite par Levart et Veber en 2001 [Levart *et Veber*, 2001]. Selon cette méthode, une solution saturée de 2,4-DNPH réagit avec une solution en excès molaire de formaldéhyde. Le précipité obtenu est lavé avec de l'HCl 5N puis de l'eau milli-Q et séché à température ambiante. Après plusieurs recristallisation dans de l'éthanol, des solutions étalons sont préparées par dilution du composé dans de l'acétonitrile. Une gamme composée de 4 étalons est injectée en HPLC avant chaque passage d'échantillons (calibration externe). Les courbes d'étalonnage obtenues en traçant les aires des pics d'HPLC en fonction de la concentration des solutions étalons ont toutes montrées un comportement linéaire sur toute la gamme de concentration : 2 - 25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ d'hydrazone avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99. Avec un volume d'air prélevé de 200 L et en considérant

un rapport signal/bruit d'environ 5, la limite de détection en phase gazeuse a été estimée à $0,12 \mu\text{g m}^{-3}$.

Les concentrations de formaldéhyde en phase gazeuse sont alors déterminées respectivement par l'équation III.26 (exprimées en $\mu\text{g.m}^{-3}$) et l'équation III.27 (exprimées en molécules.cm^{-3}).

$$\text{équation III.26} \quad [\text{HCHO}] (\mu\text{g.m}^{-3}) = 1 \times 10^3 \times \frac{[\text{hydrazone HCHO}] \times V_{\text{extraction}} \times M_{\text{HCHO}}}{M_{\text{hydrazone HCHO}} \times Q_{\text{prélèvement}} \times t_{\text{prélèvement}}}$$

$$\text{équation III.27} \quad [\text{HCHO}] (\text{molécules.cm}^{-3}) = [\text{HCHO}] (\mu\text{g.m}^{-3}) \times \frac{1^{-12} \times 6,022 \times 10^{23}}{M_{\text{HCHO}}}$$

où $V_{\text{extraction}}$ est le volume d'acétonitrile utilisé pour extraire la cartouche en L ;

M_{HCHO} et $M_{\text{hydrazone HCHO}}$ sont les masses molaires du formaldéhyde et de l'hydrazone de formaldéhyde respectivement égales à 30,03 et 210,13 g.mol^{-1} ,

$Q_{\text{prélèvement}}$ est le débit du prélèvement d'air en $\text{m}^3.\text{min}^{-1}$,

$t_{\text{prélèvement}}$ est la durée de prélèvement en min.

ii. Analyse de HCHO en phase condensée

a. Généralités

La détection du formaldéhyde en phase liquide par spectroscopie de fluorescence est une méthode récente dans laquelle le Fluoral-P est utilisé comme agent de dérivation sélectif selon la réaction :

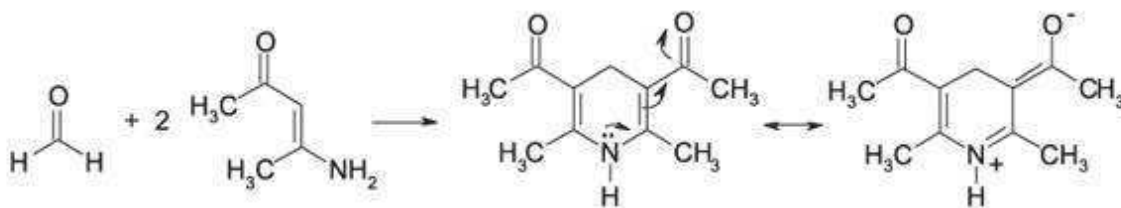


figure III. 18 Mécanisme de réaction de dérivation du formaldéhyde avec le Fluoral-P produisant l'espèce fluorescente : 3,5-diacetyl-1,4-dihydrolutidine (DDL).

Cette méthode d'analyse offre une bonne sensibilité et spécificité [*de Andrade et al.*, 1996; *de Oliveira et al.*, 2007; *Pinheiro et al.*, 2004]. Les conditions de pH, de température et de concentration en Fluoral-P ont été optimisées par Wuyin Zheng dans le cadre de sa thèse [*Zheng*, 2010]. Le fluoral-P est synthétisé au laboratoire par réaction de l'acide acétique (0,3 mL, Prolabo, pureté 100 %), avec de la 2,4-pentadione (0,2 mL, Fluka, pureté 100 %) et de l'acétate d'ammonium (15,4 g, Riedel-de Haen, pureté 98 %). Afin d'améliorer la qualité de la solution de Fuoral-P et donc la limite de détection du formaldéhyde, la 2,4-pentadione est préalablement distillée avant utilisation [*Pinheiro et al.*, 2004]. La solution de Fuoral-P peut être conservée jusqu'à 2 mois au réfrigérateur à l'abri de la lumière.

b. Analyse

A la fin de l'expérience, les piluliers fermés sont placés à température ambiante. Une fois liquide, le volume contenu dans chaque pilulier est prélevé et pesé avec une balance électronique de précision $\Delta m = 0,02$ mg. Après dilution dans de l'eau Milli-Q déminéralisée, les échantillons sont dérivatisés "on line" avec le fluoral-P puis analysés par spectroscopie de fluorescence [*Le Calvé et al.*, 2010] comme le représente la figure III. 19.

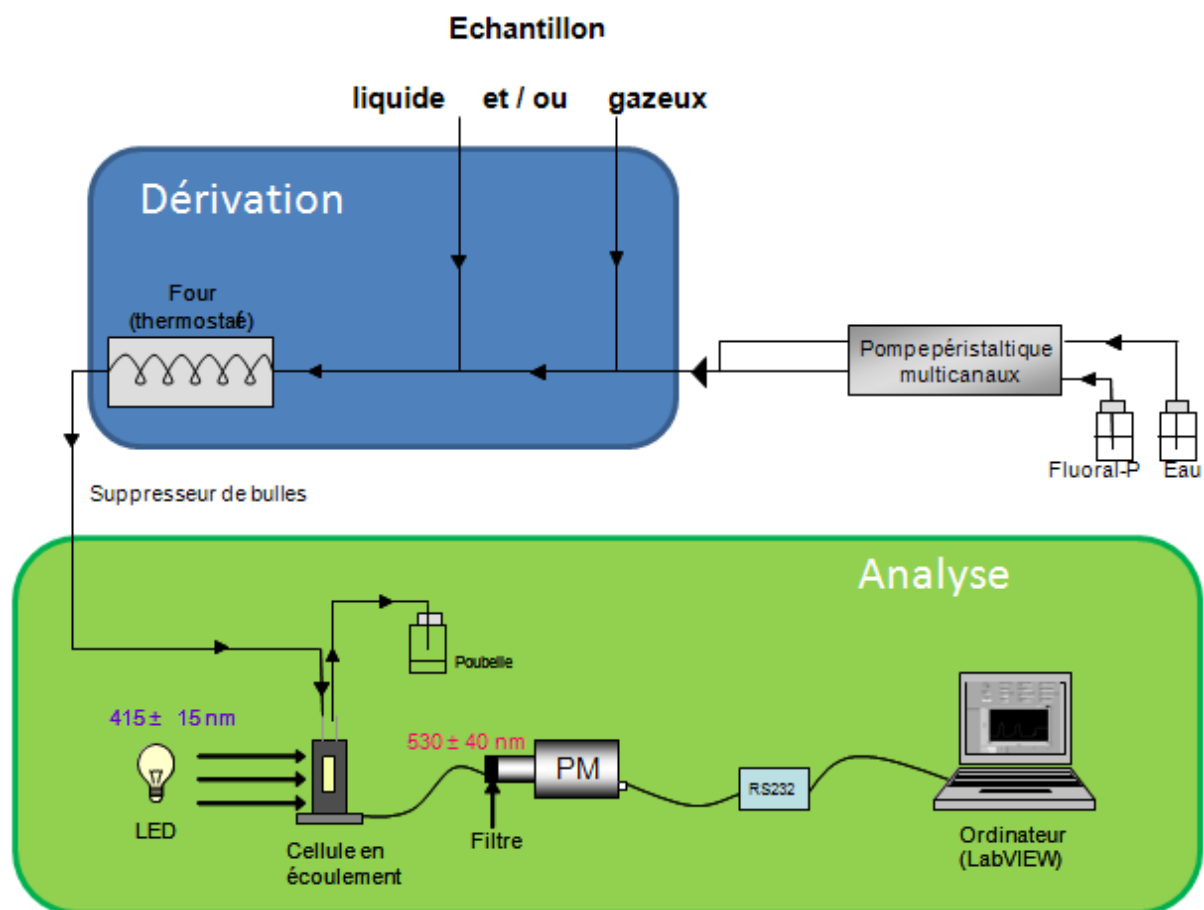


figure III. 19 Schéma du dispositif d'analyse en écoulement du formaldéhyde liquide par réaction avec une solution de Fluoral-P catalysée à 80°C (rectangle bleu) suivi d'une détection par spectroscopie de fluorescence (rectangle vert). Pour toute information se référer au brevet déposé le 11 juin 2009 sous le n° 09/53868 [Le Calvé et al., 2009].

Un des grands avantages de cette technique d'analyse est la dérivation "on line" suivie de l'analyse du formaldéhyde qui se fait en trois minutes, sans préparation préalable de l'échantillon. Ce dispositif offre également la possibilité d'analyser alternativement une solution standard de formaldéhyde pour calibration, l'eau pour un blanc et une solution de formaldéhyde de concentration inconnue. Les différentes solutions sont pompées par une pompe péristaltique (réglo digital, @Ismatec) équipée de deux voies et s'écoulent dans des tubes capillaires de 0,75 mm de diamètre interne. La réaction entre le formaldéhyde et le fluoral-P se produit dans le capillaire de 3,20 m de long, placé dans le four réglé à la température de 80°C. Après son passage à travers un supprimeur de bulles, le mélange est analysé par spectroscopie de fluorescence. La cellule de fluorescence utilisée a une capacité de 100 μL . Une LED (@Prizmatix) émettant à $415 \pm 15 \text{ nm}$ excite l'espèce fluorescente formée (DDL, voir figure III. 18) qui réémet une

lumière recueillie perpendiculairement au rayon incident par un photomultiplicateur (H7468, ®Hamamatsu) devant lequel est placé un filtre centré sur $530 \pm 40\text{nm}$. Le transfert de la lumière est assuré par des fibres optiques de $1500 \mu\text{m}$ (®Idil), ce qui évite tout dérèglement (alignement des faisceaux). Le photomultiplicateur est piloté par un logiciel graphique LabVIEW qui assure également l'enregistrement du signal. Les conditions d'obtention du signal sont les suivantes : temps d'intégration : $400000 \mu\text{s}$, temps mort : $300000 \mu\text{s}$, nombre de séquence de lecture : 600.

c. Quantification

A l'intensité du signal obtenu pour une solution aqueuse de formaldéhyde (voir figure III. 20), on soustrait l'intensité du signal obtenue lors du passage d'une solution d'eau déminéralisée Milli-Q (blanc représenté par une double flèche sur la figure III. 20). Le signal ainsi obtenu est le signal corrigé ($S_{\text{corrigé}}$) en u.a. Il est ensuite converti en concentration ($\mu\text{g.L}^{-1}$). Pour cela, on utilise le facteur d'étalonnage (FE) obtenu en faisant le rapport entre $S_{\text{corrigé}}$ et la concentration de formaldéhyde de l'échantillon.

équation III.28
$$FE = \frac{S_{\text{corrigé}}}{C}$$

FE est déterminé chaque jour par le passage d'une gamme de 4 solutions aqueuses de concentration de formaldéhyde connue (étalons). La figure III. 21, représente le signal corrigé obtenu en fonction de la concentration des échantillons de formaldéhyde en $\mu\text{g.L}^{-1}$, ce qui permet la détermination du facteur d'étalonnage

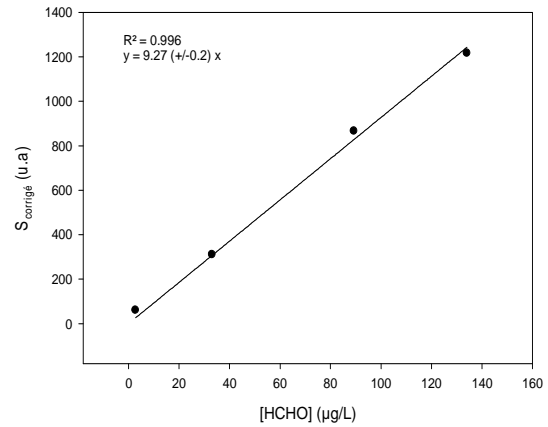
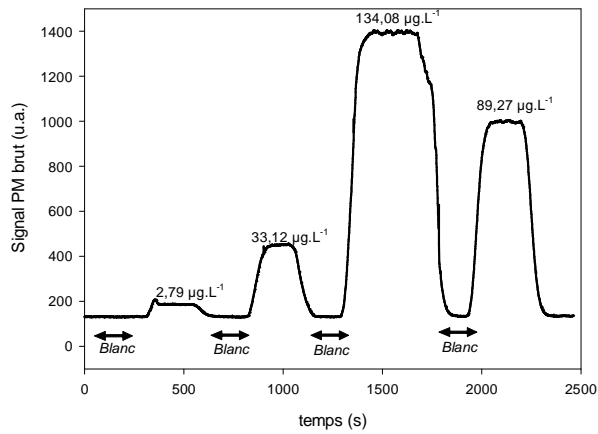


figure III. 20 Signaux de fluorescence en fonction du temps obtenus pour 4 solutions étalons de formaldéhyde de concentration comprise entre 2 et 135 µg.L⁻¹.

figure III. 21 Signaux de fluorescence corrigés en fonction de la concentration de formaldéhyde, comprise entre 2 et 135 µg.L⁻¹.

Dans ces conditions, la limite de quantification en phase aqueuse est de 10 ng.L⁻¹ pour un rapport signal sur bruit de 10.

III.4 BIBLIOGRAPHIE.

- Anderson, J. G., D. W. Toohey, et W. H. Brune (1991), Free Radicals Within the Antarctic Vortex: The Role of CFCs in Antarctic Ozone Loss *Science*, 251, 39.
- Beyer, K. D., et A. R. Hansen (2002), Phase Diagram of the Nitric Acid/Water System: Implications for Polar Stratospheric Clouds, *J. Phys. Chem. A*, 106, 10275.
- de Andrade, J. B., M. S. Bispo, M. V. Reboucas, M. L. S. M. Carvalho, et H. L. C. Pinheiro (1996), Spectrofluorimetric determination of formaldehyde in liquid samples, *American Laboratory*, 28, 56.
- de Oliveira, F. S., E. T. Sousa, et J. B. de Andrade (2007), A sensitive flow analysis system for the fluorimetric determination of low levels of formaldehyde in alcoholic beverages, *Talanta*, 73, 561.
- Feigenbrugel, V. (2005), Devenir atmosphérique des pesticides: Distribution entre les différentes phases de l'atmosphère et oxydation photochimique, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Fung, K., et D. Grosjean (1981), Determination of nanogram amounts of carbonyls as 2,4-dinitrophenylhydrazones by high performance liquid chromatography, *Anal. Chem.*, 53, 168.
- Fung, K., et B. Wright (1990), Measurement of formaldehyde and acetaldehyde using 2,4-dinitrophenylhydrazine-impregnated cartridges during the carbonaceous species methods comparison study, *Aerosol Sci. Technol.*, 12, 44.
- Gardner, P. J., et K. S. Hussain (1972), The standard enthalpies of formation of some aliphatic diols, *J. Chem. Thermodyn.*, 4, 819.
- Hanson, D., et K. Mauersberger (1988), Vapor pressures of HNO₃/H₂O solutions at low temperatures, *Journal of Chemical Physics*, 92, 6167.
- Iannone, M. (2006), Vapor Pressure Measurements in a Closed System, *J. Chem. Educ.*, 83, 97.
- Ji, K., et J. C. Petit (1993), Identification par microcalorimétrie d'un nouvel hydrate pouvant jouer un rôle dans la chimie hétérogène stratosphérique, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 316, 1743.
- Junge, C. E., et I. H. Suffet (1977), *Basic considerations about traces constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. In Fate of pollutants in Air and Water Environments*, New York.
- Kerbrat, M., S. Le Calvé, et P. Mirabel (2007), Uptake measurements of ethanol on ice surfaces and on supercooled aqueous solutions doped with nitric acid between 213 and 243 K, *J. Phys. Chem. A*, 111, 925-931.
- Kieber, R. J., et K. Mopper (1990), Determination of picomolar concentration carbonyl compounds in natural water, including seawater, by liquid chromatography, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1477.
- Knauth, P., et R. Sabbah (1990), Energetics of intra- and intermolecular bonds in w-alkanediols (II) Thermochemical study of 1,2-ethanediol, 1,3- propanediol, 1,4-butanediol, and 1,5-pentanediol at 298.15 K, *Struct. Chem*, 1, 43.
- Kuster, F. W., et R. Kremann (1904), *Zeit. Anorg. Chem.*, 41(1).
- Le Calvé, S., W. Zheng, J.-L. Ponche et P. Bernhardt, Dispositif et procédé de détermination de la concentration d'un composé dans une phase aqueuse ou gazeuse, brevet français déposé le 11 juin 2009 sous le n° 09/53868, extension internationale déposé le 8 juin 2010 sous le n° PCT/FR2010/051134
- Levart, A., et M. Veber (2001), Determination of aldehydes and ketones in air samples using cryotrapping sampling, *Chemosphere*, 44, 701.

- Mahé, F. (1999), Etude des diagrammes de phases du système $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$: composition et mécanismes de formation des aérosols stratosphériques, Université d'Orléans, Orléans.
- Marchand, C., B. Bulliot, S. Le Calvé, et P. Mirabel (2006), Aldehyde Measurements in indoor environment in Strasbourg (France), *Atmos. Environ.*, 40, 1336.
- Martin, E. (2001), Etude et modélisation de la formation et de la croissance des aérosols organiques secondaires d'origine biogène, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Massucci, M., S. L. Clegg, et P. Brimblecombe (1996), Equilibrium vapor pressure of H_2O at low temperature, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 41, 765.
- Miller, E. (1983), Vapor-liquid equilibria of water-hydrogen chloride solutions below 0°C , *Journal of Chemical and Engineering Data*, 28, 363.
- Molina, M. J., R. Zhang, P. J. Wooldridge, J. R. McMahon, J. E. Kim, H. Y. Chang, et K. D. Beyer (1993), Physical chemistry of the $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ system : implications for polar stratospheric clouds, *Science*, 261(5127), 1418-1423.
- Muller, K. (1997), Determination of aldehydes and ketones in the atmosphere – a comparative long time study at an urban and a rural site in Eastern Germany, *Chemosphere*, 35, 2093.
- National Laboratories of Foods and Drugs, D. o. H., Executive Yuan (1988), Method of test for formaldehyde in food. Analytical Methods for Foods (I)Rep., 143 pp.
- Pedley, J. B., R. D. Naylor, et S. P. Kirby (1986), *Thermochemical Data of Organic Compounds*, New York.
- Petitjean, M., P. Mirabel, et S. Le Calvé (2009), Uptake measurements of acetaldehyde on solid ice surfaces and on solid/liquid supercooled mixtures doped with HNO_3 in the temperature range 203-253 K, *J Phys Chem A*, 113(17), 5091.
- Peybernès, N. (2003), Etude de l'adsorption de composés organiques volatils oxygénés sur des surfaces de glace entre 193 et 223 K. Application à la chimie des nuages de la Haute Troposphère., Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Pickering, S. U. (1893), Isolation of Two Predicted Hydrates of Nitric Acid, *J. Chem. Soc.*, 63, 436.
- Pinheiro, H. L. C., M. V. de Andrade, P. A. de Paula Pereira, et J. B. de Andrade (2004), Spectrofluorimetric determination of formaldehyde in air after collection onto silica cartridges coated with Fluoral P, *Microchemical Journal*, 78, 15.
- Potier, J., et A. Potier (1956), *C. R. Acad. Sci. Paris*, 242, 1474.
- Rey-Hanot (1999), Adsorption des gaz traces sur la glace. Application à la chimie des nuages et du manteau neigeux., Université Joseph Fourier, Grenoble.
- Rice, C. P., S. M. Chernyak, et L. L. McConnell (1997), Henry's Law Constants for pesticides measured as a function of temperature and salinity, *J. Agric. Food Chem.*, 45, 2291.
- Solomon, S. (1990), Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion, *Nature*, 347, 6291-6298.
- Staudinger, J., et P. J. Roberts (1996), A critical review of Henry's law constants for environmental applications., *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 26, 205-297.
- Stull, D. R. (1947b), Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 517.
- Suntio, L. R., W. Y. Shiu, D. Mackay, J. N. Seiber, et D. Glotfeldy (1988), Critical review of Henry's law constants for pesticides, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 103, 1.
- Tolbert, M. A., et O. B. Toon (2001), Solving the PSC Mystery, *Science*, 292, 61.
- Tomkins, B. A., J. M. McMahon, et W. M. Caldwell (1989), Liquid chromatographic of total formaldehyde in drinking water, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 72, 835.

- Tuss, H., V. Neitzert, W. Seiler, et R. Neeb (**1982**), Method for determination of formaldehyde in air over the pptv-range by HPLC after extraction as 2,4-dinitrophenylhydrazone: *Fres. Z., Anal. Chem.*, *312*, 613.
- Vairavamurthy, A., J. M. Roberts, et L. Newman (**1992**), Methods for determination of low molecular weight carbonyl compounds in the atmosphere: a review, *Atmos. Environ.*, *26A*, 1965.
- Weinberg, H. S., W. H. Glaze, S. W. Krasner, et M. J. Scimanti (**1993**), Formation and removal of aldehydes in plants that use ozonation, *Journal of American Water Works Association*, *85*, 72.
- Zheng, W. (**2010**), Développement d'un analyseur rapide et transportable du formaldéhyde dans l'air, Université de Strasbourg.
- Zhou, X., et K. Mopper (**1990**), Apparent partition coefficients of 15 carbonyl compounds between air and seawater and between air and freshwater; Implications for air-sea exchange, *Environ. Sci. Technol.*, *24*, 1864.

IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX DES PRESSIONS DE VAPEUR ET DU REACTEUR A ECOULEMENT

Ce chapitre rassemble l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de cette thèse. Les résultats seront discutés plus largement dans le chapitre VI. Le chapitre IV débute avec la présentation des résultats des mesures de pression de vapeur saturante de l'hydroxyacétone et de l'hydroxyacétaldéhyde. Ensuite sont présentés les résultats relatifs à l'interaction d'espèces gazeuses d'intérêt atmosphérique (acétaldéhyde, benzaldéhyde, acroléine, hydroxyacétone, acétate de méthyle, toluène et naphthalène) avec la glace, obtenus en réacteur à écoulement. Dans le cas du benzaldéhyde et de l'hydroxyacétone, notre étude expérimentale a été complétée par une approche théorique, menée en collaboration avec deux équipes (UTINAM, Besançon ; Université de Budapest, Hongrie) visant à modéliser par dynamique moléculaire le processus d'adsorption de ces composés organiques sur la glace.

IV.1 PRESSIONS DE VAPEUR SATURANTE.

La connaissance de la pression de vapeur saturante des polluants atmosphériques est fondamentale. Plus la pression de vapeur saturante d'un composé organique est élevée, plus le composé est volatil. Inversement, un composé organique avec une pression de vapeur saturante faible peut potentiellement s'adsorber sur les particules existantes ou encore former de nouveaux aérosols organiques secondaires par nucléation. Or, les aérosols jouent un rôle important dans la chimie atmosphérique. Ils affectent notre santé, la visibilité de l'air et ont une influence sur le climat à cause de leurs rôles dans le forçage radiatif. Ils peuvent à la fois réfléchir le rayonnement solaire incident et adsorber le rayonnement infrarouge réémis par la Terre. Ces changements en termes de bilan radiatif ont un impact sur le climat.

A. MESURES DES PRESSIONS DE VAPEUR DE L'HYDROXYACETONE ET L'HYDROXYACÉTALDEHYDE

Ce travail expérimental a été publié dans 'Journal of Chemical and Engineering Data' en 2009 [*Petitjean et al.*, 2010b], l'article étant présenté en annexe .

i. Choix des composés

Jusqu'à présent, l'hydroxyacétaldéhyde et l'hydroxyacétone n'ont pas été considérés comme des constituants importants des aérosols car il est supposé que les pressions de vapeur saturante de ces composés sont relativement élevées. Toutefois, des observations de terrain récentes montrent qu'ils sont d'importants constituants des aérosols atmosphériques. Par exemple, dans une étude menée en 2005, *Matsunaga et al.* fournit la preuve que l'hydroxyacétone, l'hydroxyacétaldéhyde et le méthylglyoxal contribuent de manière significative aux aérosols issus de l'agriculture biologique, à hauteur de 10 à 120 Tg par an [*Matsunaga et al.*, 2005]. La pression de vapeur saturante de l'hydroxyacétaldéhyde a été estimée en chambre de simulation atmosphérique, à 5,3

kPa à 298 K par Angove *et al.*, en 2006 [Angove *et al.*, 2006], tandis que Butler *et al.*, en 2001 l'estime à 4 Pa à température ambiante [Butler *et al.*, 2001]. Il est à noter que ces deux valeurs estimées diffèrent de plus de trois ordres de grandeur. La situation est encore pire pour l'estimation de la pression de vapeur de l'hydroxyacétone pour laquelle, à notre connaissance, seule une limite supérieure estimée existe à savoir : $P^{\circ} < 0,5$ kPa à température ambiante [Mohacek-Grošev, 2005].

Les résultats présentés dans cette partie correspondent aux mesures de pression de vapeur obtenues pour l'hydroxyacétaldéhyde et l'hydroxyacétone par la méthode décrite dans le chapitre III.1. Pour les besoins de l'étude, le dimère d'hydroxyacétaldéhyde (solide) a été acheté auprès du fournisseur Aldrich avec une pureté supérieure à 99 %. Avant utilisation, ce dimère est chauffé aux alentours de 80 – 90 °C pendant plus de deux heures pour former un liquide qui demeure limpide même jusqu'à des températures de 293 K et qui correspond au monomère d'hydroxyacétaldéhyde [Tuazon et Atkinson, 1989]. L'hydroxyacétone quant à elle, a été achetée chez Alfa Aesar avec une pureté supérieure à 95 %. Le degré de pureté de ce composé a nécessité de nombreux cycles de distillation sous vide afin d'éliminer toutes traces d'impuretés contenues dans l'échantillon, et en particulier les impuretés les plus volatiles.

ii. Résultats expérimentaux

Les pressions de vapeur de l'hydroxyacétaldéhyde et l'hydroxyacétone ont été mesurées respectivement dans les gammes de température 296 - 356 et 273 - 304 K. Les pressions de vapeur de l'hydroxyacétaldéhyde et l'hydroxyacétone déterminées expérimentalement sont représentées sur la figure IV. 1. Les équations d'Antoine déterminées pour les domaines de température étudiés sont :

$$\text{équation IV. 1} \quad \log_{10}(P_{\text{hydroxyacétaldéhyde}}^{\circ} / \text{Pa}) = (12,97 \pm 1,70) - \frac{3668 \pm 1101}{(T/K) + (0,45 \pm 48)}$$

$$\text{équation IV. 2} \quad \log_{10}(P_{\text{hydroxyacétone}}^{\circ} / \text{Pa}) = (10,12 \pm 2,88) - \frac{2193 \pm 1657}{(T/K) - (0,46 \pm 10)}$$

De la même façon que pour l'éthylène glycol, aux vues du comportement linéaire du tracé de $\log_{10}(P^0)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ sur tout le domaine étudié (voir figure IV. 1), les équations d'Antoine peuvent être simplifiées à deux paramètres suivant les équations :

$$\text{équation IV. 3} \quad \log_{10}(P_{\text{hydroxyacétaldéhyde}}^0 / \text{Pa}) = (12,96 \pm 0,82) - \frac{3657 \pm 238}{(T/K)}$$

$$\text{équation IV. 4} \quad \log_{10}(P_{\text{hydroxyacétone}}^0 / \text{Pa}) = (10,13 \pm 0,06) - \frac{2201 \pm 153}{(T/K)}$$

Toutes les valeurs ainsi que le pourcentage de variation avec la valeur déterminée par calcul à partir de l'équation d'Antoine sont reportées dans le tableau IV. 1.

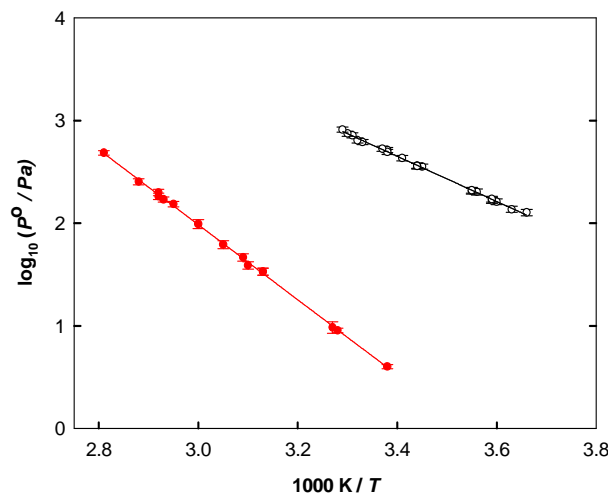


figure IV. 1 Tracé du logarithme des pressions de vapeur de l'hydroxyacétaldéhyde (●) et de l'hydroxyacétone (○) déterminées expérimentalement en fonction de $1000/T$. Les lignes correspondent aux régressions linéaires obtenues avec les équations simplifiées d'Antoine. Les erreurs correspondent à $2\sigma + 5\%$ (voir chapitre III)

tableau IV. 1 Pressions de vapeur de l'hydroxyacétaldéhyde et de l'hydroxyacétone déterminées expérimentalement. Le pourcentage de variation avec la valeur déterminée par calcul à partir de l'équation d'Antoine est précisé. Toutes les valeurs sont données avec des erreurs égales à $2\sigma+5\%$ (voir chapitre III).

Hydroxyacétaldéhyde			Hydroxyacétone		
T / K	P° / Pa	100×ΔP°/P°	T / K	P° / Pa	100×ΔP°/P°
295,85	3,7 (±0,2)	0,44	273,22	127 (±9)	3,26
305,10	9,0 (±0,5)	5,24	275,48	136 (±9)	4,73
305,51	9,6 (±1,2)	2,26	277,78	162 (±11)	2,59
319,50	33 (±3)	2,72	278,55	167 (±11)	4,44
319,84	33 (±3)	0,00	278,55	172 (±11)	1,55
322,38	37 (±3)	6,37	280,90	201 (±42)	0,48
323,64	46 (±3)	2,06	281,69	205 (±13)	3,52
327,73	62 (±5)	1,38	281,69	210 (±13)	1,47
333,04	98 (±10)	4,01	289,86	356 (±21)	1,74
339,32	154 (±9)	2,14	290,70	360 (±21)	2,25
340,91	170 (±10)	0,74	290,70	363 (±21)	1,23
341,95	182 (±12)	0,15	290,70	360 (±21)	2,25
342,82	198 (±15)	2,57	293,26	431 (±25)	0,84
346,83	253 (±18)	1,33	295,86	516 (±30)	3,83
355,98	486 (±26)	2,00	295,86	495 (±29)	0,10
			296,74	531 (±31)	1,90
			300,30	642 (±36)	4,05
			301,20	717 (±40)	2,03
			302,11	717 (±40)	2,03
			303,03	746 (±42)	1,06
			303,95	817 (±46)	4,96

La déviation $\Delta P^0 / P^0$ est calculée comme suit :

$$\text{équation IV. 5} \quad \frac{\Delta P^0}{P^0} = P^0 - \frac{P_{\text{Antoine}}^0}{P^0}$$

avec P^0 la pression de vapeur saturante à la température T déterminée expérimentalement en Pascal, P_{Antoine}^0 la pression de vapeur saturante déterminée à partir de l'équation d'Antoine simplifiée (voir l'équation IV. 3 et l'équation IV. 4 pour respectivement l'hydroxyacétaldéhyde et l'hydroxyacétone).

Les valeurs des déviations standards déterminées selon l'équation III.8. sont respectivement de 2,0 % et 2,5 % pour l'hydroxyacétone et l'hydroxyacétaldéhyde, ce qui valide l'utilisation de l'équation simplifiée d'Antoine pour simuler les valeurs expérimentales. Ces équations permettent alors le calcul de la pression de vapeur des

deux composés à 293 K, soit respectivement $P^{\circ} = (3,0 \pm 0,2)$ Pa et $P^{\circ} = (415 \pm 20)$ Pa pour l'hydroxyacétaldéhyde et l'hydroxyacétone.

Les enthalpies de vaporisation des deux composés, dérivées de nos mesures expérimentales à partir de l'équation de Clausius-Clapeyron (voir équation III.11), sont égales à : ΔH_{vap} (hydroxyacétaldéhyde) = 70 (± 5) kJ.mol⁻¹ et ΔH_{vap} (hydroxyacétone) = 42 (± 3) kJ.mol⁻¹.

équation III.11

$$\frac{d(\ln P^{\circ})}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R}$$

iii. Comparaison avec la littérature

Comme indiqué dans l'introduction, les données de la littérature concernant les pressions de vapeur de l'hydroxyacétaldéhyde et l'hydroxyacétone sont plutôt limitées. L'estimation de la pression de vapeur à la température ambiante à environ 4 Pa à température ambiante dans une étude publiée par Butler *et al.* (2001), est en bon accord avec notre détermination de 3 (± 1) Pa à 293 K. En revanche, la valeur estimée par Angove *et al.* (2006) de 5300 Pa à 298 K, est trois ordres de grandeur plus élevée que la notre : 4,9 ($\pm 0,3$) Pa à 298 K. En outre en 2005, Magneron *et al.*, dans le cadre de mesures de sections d'absorption UV, ont utilisé des pressions partielles égales à 66 Pa à 298 K et à 2100 Pa à 333 K [Magneron *et al.*, 2005b]. Si la valeur obtenue à 333 K est cohérente avec la valeur de la pression de vapeur de 980 Pa (Ce travail), leur valeur à 298 K est environ 20 fois plus élevée que la notre. Ces différences pourraient être dues à la présence d'impuretés volatiles dans l'échantillon d'hydroxyacétaldéhyde utilisé dans le cadre de leur étude. Selon nos conditions expérimentales, après l'obtention de monomères d'hydroxyacétaldéhyde par fusion, de nombreux cycles de congélation et de pompage sont effectués afin d'éliminer toutes traces d'impuretés contenues dans l'échantillon, et en particulier les impuretés les plus volatiles. Dans cette même étude [Magneron *et al.*, 2005a], la pression de vapeur de l'hydroxyacétone a été estimée à moins de 500 Pa à température ambiante. Cette limite supérieure est conforme à notre détermination de 415 (± 20) Pa à 293 K.

B. PRESSIONS DE VAPEUR SATURANTE DES AUTRES COMPOSES ETUDIES**i. Contexte**

L'acétaldéhyde, le benzaldéhyde, l'acroléine, l'acétate de méthyle, le toluène et le naphthalène ont été étudiés en réacteur à écoulement afin de déterminer leurs interactions avec des surfaces de glace pures et / ou dopées à l'acide nitrique, entre 203 et 253 K. Le formaldéhyde a également été étudié en réacteur statique. La connaissance de leurs pressions de vapeur saturante est un paramètre essentiel dans le cadre des expériences réalisées avec le réacteur à écoulement. D'une part pour la fabrication des mélanges gazeux (ballons) et d'autre part afin d'éviter tout problème de condensation. Si la pression de vapeur saturante est trop faible à pression ambiante, alors le polluant présent dans le mélange gazeux va se condenser sur les parois du ballon. De la même façon, au cours de l'exposition de la surface de glace au flux de polluant, il est crucial de connaître la pression relative du composé et de se placer dans des conditions telles que $P/P^{\circ} < 1$ pour éviter toute condensation ou solidification du gaz. En outre, comme nous l'avons vu précédemment, l'enthalpie de vaporisation des composés peut être déduite de l'équation de Van't Hoff (équation III.11) et considérant que $\Delta H_{\text{vap}} = -\Delta H_{\text{cond}}$, l'enthalpie de condensation du composé étudié peut également être déduite de la dépendance en température de la pression de vapeur saturante.

ii. Résultat et discussion

Les pressions de vapeur saturante de chaque composé à 298 K ont été calculées selon l'équation d'Antoine (équation III.5).

Equation III.5
$$\log_{10}(P^0) = A - \frac{B}{T+C}$$

Dans le domaine de températures 203 - 253 K, à l'exception du formaldéhyde [Spence et Wild, 1935], les paramètres d'Antoine ne sont pas disponibles dans la littérature. Ainsi, l'estimation de Thomson a été utilisée pour les calculer selon les relations suivantes [Reid et Sherwood, 1966]:

équation IV. 6
$$C = 18 - 0,19 \times T_{eb}$$

$$\text{équation IV. 7} \quad B = 0,95 \times \frac{(T_{eb}+C)^2 \times \Delta H_{vap}(T_{eb})}{2,303 \times R \times T_{eb}^2}$$

$$\text{équation IV. 8} \quad A = \frac{B}{T_{eb}+C}$$

Le tableau IV. 2 regroupe les paramètres utilisés pour chaque composé [NIST].

tableau IV. 2 Paramètres issus de la base de données du NIST utilisés pour le calcul des pressions de vapeur saturante à partir de l'estimation de Thomson (voir texte).

	T_{eb} (K)	A	B	C	ΔH_{vap}(T_{eb}) (kJ.mol⁻¹)
Formaldéhyde	254,05	4,28	959,43	-29,76	n.d.
Acétaldéhyde	293,90 (±0,80)	3,78	967,91	-37,84	25,70
Benzaldéhyde	452,00 (±7,00)	4,69	1802,37	-67,88	50,30
Acroléine	330,00 (±30,00)	2,50	712,60	-44,70	19,22
Acétate de méthyle	330,00 (±0,80)	4,22	1205,25	-44,70	32,50
Toluène	383,80 (±0,20)	4,10	1347,97	-54,92	37,00
Naphtalène	490,00 (±5,00)	4,10	1702,73	-75,10	47,87

n.d. : non déterminée sur le site du NIST.

Les pressions de vapeur ainsi calculées à 298 K et entre 203 et 253 K sont répertoriées dans le tableau IV. 3.

tableau IV. 3 Pressions de vapeur saturante P⁰ exprimées en Pascal, calculées à 298 K et entre 203 et 253 K à partir des paramètres d'Antoine calculés par l'approximation de Thomson, à l'exception du formaldéhyde (voir texte).

T (K)	203	213	223	233	243	253	298
	P⁰ (Pa)						P⁰ (Pa)
Formaldéhyde	1,11×10 ⁺⁴	2,07×10 ⁺⁴	3,64×10 ⁺⁴	6,06×10 ⁺⁴	9,64×10 ⁺⁴	5,07×10 ⁺⁵	1,11×10 ⁺⁵
Acétaldéhyde	8,29×10 ⁺²	1,79×10 ⁺³	3,56×10 ⁺³	6,60×10 ⁺³	1,15×10 ⁺⁴	1,91×10 ⁺⁴	1,20×10 ⁺⁵
Benzaldéhyde	2,25×10 ⁻⁴	1,87×10 ⁻³	1,18×10 ⁻²	5,96×10 ⁻²	2,51×10 ⁻¹	9,01×10 ⁻¹	1,71×10 ⁺²
Acroléine	9,89×10 ⁺²	1,83×10 ⁺³	3,16×10 ⁺³	5,16×10 ⁺³	8,00×10 ⁺³	1,19×10 ⁺⁴	3,64×10 ⁺⁴
Acétate de méthyle	4,07×10 ⁺¹	1,15×10 ⁻²	2,91×10 ⁺²	6,65×10 ⁺²	1,40×10 ⁺³	2,74×10 ⁺³	2,86×10 ⁺⁴
Toluène	9,87×10 ⁻¹	3,72×10 ⁰	1,20×10 ⁺¹	3,37×10 ⁺¹	8,52×10 ⁺¹	1,96×10 ⁺²	3,76×10 ⁺³
Naphtalène	6,16×10 ⁻⁵	5,69×10 ⁻⁴	3,89×10 ⁻³	2,09×10 ⁻²	9,15×10 ⁻²	3,40×10 ⁻¹	3,41×10 ⁺¹

Quant à l'enthalpie de vaporisation, elle peut en étant considérée comme constante sur le domaine 203 – 253 K être dérivée de l'équation de Van't Hoff (équation III 11).

$$\text{équation III.11} \quad \frac{d(\ln P^0)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} = \frac{\Delta H_{cond}}{R}$$

Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV. 4, où l'enthalpie de condensation dérivée de l'équation de Van't Hoff est donnée avec une erreur de $2\sigma+5\%$, où σ est la déviation standard de la régression linéaire et 5% l'erreur systématique.

tableau IV. 4 Enthalpie de condensation en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour chaque composé étudié, dérivée de l'équation de Van't Hoff, en considérant ΔH_{cond} constante entre 203 et 253 K. Ces dernières valeurs sont données avec une erreur de $2\sigma+5\%$ (voir texte).

Composé	$-\Delta H_{cond}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Formaldéhyde	24,5 ($\pm 1,5$)
Acétaldéhyde	26,8 ($\pm 1,4$)
Benzaldéhyde	70,8 ($\pm 3,8$)
Acroléine	21,2 ($\pm 1,0$)
Acétate de méthyle	35,9 ($\pm 1,9$)
Toluène	45,2 ($\pm 2,4$)
Naphtalène	73,5 ($\pm 4,0$)

C. CONCLUSIONS

Finalement, les données déterminées dans le cadre de cette étude sont à notre connaissance les premières mesures directes, en fonction de la température, de la pression de vapeur de l'hydroxyacétaldéhyde et de l'hydroxyacétone. Ce sont des données particulièrement utiles dans l'optique d'expériences de laboratoire. Pour notre étude, les pressions de vapeur saturante très faibles de l'hydroxyacétaldéhyde (3 ($\pm 0,2$) Pa à 293 K), ne peuvent pas nous permettre de réaliser des mélanges gazeux dont le mode de fabrication a été détaillé dans le chapitre III. D'autre part, dans le cas de l'étude de composés avec de faibles pressions de vapeur saturante tels que le benzaldéhyde et le naphtalène, l'injecteur a du être légèrement chauffé pour éviter tout problème de condensation et les températures les plus faibles n'ont pas pu être étudiées.

IV.2 ETUDE DE L'INTERACTION DES COVs AVEC DES SURFACES DE GLACE PURE ET DOPEE VIA LA TECHNIQUE DU REACTEUR A ECOULEMENT.

Pour chaque composé, un cycle d'adsorption et de désorption décrit dans le chapitre III est reproduit plusieurs fois afin de faire varier les conditions expérimentales telles que la température de la glace, la concentration en phase gazeuse, la pression totale dans le réacteur, la surface de glace exposée, etc. En outre, chaque isotherme est réalisée à partir de différentes glaces pures et différents ballons de mélange pour s'assurer de la reproductibilité des résultats. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau IV. 5 pour chaque composé étudié.

tableau IV. 5 Conditions expérimentales utilisées dans le cadre de l'étude de l'adsorption de COVs sur des surfaces de glace

Composé	T (K)	Coefficient de Dilution	[COV] _{réacteur} (molécules.cm ⁻³) (± % d'erreur)	Glace exposée (cm ²)	N _{ads} (molécules.cm ⁻²) (± % d'erreur)
ACETALDEHYDE Glace pure / dopée	203-253	0,02-6,1%	$5,7 \times 10^{11}$ - $8,25 \times 10^{14}$ (±6-16%)	130-220	$1,1 \times 10^{12}$ - $5,83 \times 10^{15}$ (±15-22%)
ACROLEINE	203-243	0,25-0,4 %	$2,17 \times 10^{12}$ - $5,2 \times 10^{13}$ (±8-12%)	134-327	$2,15 \times 10^{12}$ - $9,85 \times 10^{13}$ (±15-20%)
BENZALDEHYDE	233-253	0,06-0,12 %	$1,56 \times 10^{12}$ - $1,87 \times 10^{13}$ (±8-16%)	140-270	$1,31 \times 10^{12}$ - $7,56 \times 10^{13}$ (±15-27%)
HYDROXYACETONE Glace pure / dopée	213-253	0,01-0,43 %	$2,33 \times 10^{11}$ - $5,26 \times 10^{13}$ (±8-13%)	160-260	$2,46 \times 10^{12}$ - $8,83 \times 10^{15}$ (±15-20%)
ACETATE DE METHYLE	213-233	0,06-0,47%	$1,29 \times 10^{11}$ - $6,00 \times 10^{13}$ (±8-18%)	193-344	$7,10 \times 10^{10}$ - $8,82 \times 10^{13}$ (±14-25%)
TOLUENE	203-233	0,1-0,83 %	$8,34 \times 10^{11}$ - $1,00 \times 10^{14}$ (±8-18%)	133-350	$4,23 \times 10^{11}$ - $4,33 \times 10^{13}$ (±15-26%)
NAPHTALENE *	233-248	0,01%	$4,0 \times 10^{11}$ - $3,52 \times 10^{12}$ (±7-11%)	154-406	$9,38 \times 10^{10}$ - $1,98 \times 10^{13}$ (±13-20%)

* Concentrations en phase gazeuse obtenues à l'aide d'un tube à perméation.

A. ADSORPTION DE L'ACÉTALDEHYDE SUR DES SURFACES DE GLACE

L'étude de l'interaction de l'acétaldéhyde a été menée dans les conditions expérimentales données par le tableau IV. 5 sur des surfaces de glace pure et de glace dopées avec des solutions d'acide nitrique du fait de sa présence dans l'atmosphère et en particulier dans la haute troposphère (se référer au chapitre I). Les pourcentages massiques d' HNO_3 utilisés pour doper les surfaces de glace sont de 0,063 (10^{-2}N) ; 0,63 (0,1N) et 6,3 (1N). Ces travaux ont fait l'objet d'une publication parue dans la revue Journal of Physical Chemistry A en 2009 [*Petitjean et al.*, 2009] et qui est en annexe.

i. Caractéristiques

a. Influence de la température et du dopage

La température et le dopage ont un effet sur la hauteur et la largeur des pics. En effet, comme l'illustre la figure IV. 2, la hauteur du pic d'adsorption augmente lorsque la température diminue et que le dopage augmente. A titre d'exemple, pour une surface moyenne de 180 cm^2 exposée à un flux gazeux de concentration d'acétaldéhyde proche de $5 \times 10^{12} \text{ molécules.cm}^{-3}$, la chute de concentration observée pour une glace pure est de 28 % à 203 K (A) et 15 % à 223 K (B). Pour une glace dopée avec une solution d'acide nitrique à 0,63 % massique, la chute de concentration dans les mêmes conditions est de 60 et 30 % respectivement à 203 (C) et 223 K (D).

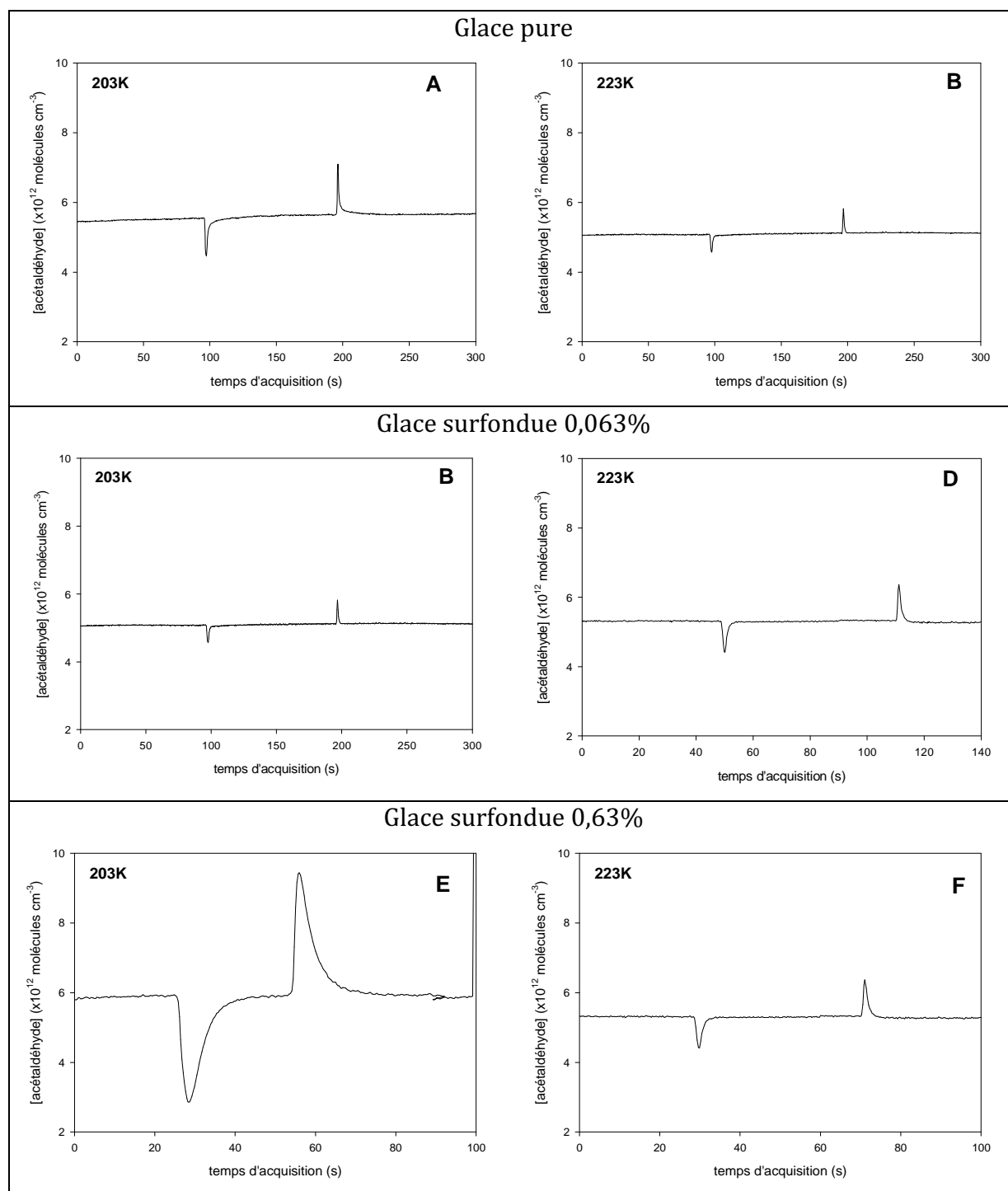


figure IV. 2 Evolution de la concentration d'acétaldéhyde en phase gazeuse en fonction du temps d'acquisition. Les cycles d'adsorption et de désorption sont obtenus à partir d'échantillons de glaces pures et dopées avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % et 0,63 % massique pour deux températures étudiées, 203 et 223 K. La concentration initiale d'acétaldéhyde en phase gazeuse est proche de 5×10^{12} molécules. cm^{-3} pour les six cycles et la surface moyenne d'exposition avoisine 180 cm^2 .

Ces résultats mettent en évidence que 1) l'adsorption est d'autant plus importante que la température est faible ; 2) les quantités piégées sur une glace dopée sont plus importantes que celles adsorbées sur une glace pure et augmentent avec la quantité d'acide nitrique présente. Ces observations seront explicitées par la suite. Par ailleurs, pour chaque cycle, quelque soit le dopage et la température, l'amplitude du pic d'adsorption est toujours plus grande que celle du pic de désorption. Ainsi lors de l'adsorption sur une glace pure à 203 K (A), l'amplitude atteint 28 % alors que lors de la désorption elle atteint 20 %. Pour une glace dopée à 0,63 % massique à 223 K (F), les amplitudes des pics d'adsorption et de désorption obtenus dans les mêmes conditions sont respectivement de 30 et 24 %. Si le processus est totalement réversible, ces résultats tendent à montrer que l'adsorption est un processus plus rapide que la désorption. Dans le prochain paragraphe, il s'agit de vérifier si le processus est réversible ou non.

b. Réversibilité de l'adsorption sur une surface de glace pure et dopée

La figure IV. 3 A représente le nombre de molécules d'acétaldéhyde désorbées par cm^2 de glace en fonction du nombre de molécules adsorbées par cm^2 pour des cycles réalisés sur des échantillons de glace pure aux différentes températures étudiées (203-213-223-233-243-253 K) et dans une gamme de concentration d'acétaldéhyde gazeux comprise entre $1,23 \times 10^{12}$ et $7,86 \times 10^{14}$ molécules. cm^{-3} . Le graphique de droite (B) est un agrandissement aux faibles taux de recouvrement ($< 1 \times 10^{13}$ molécules. cm^{-2}).

GLACE PURE

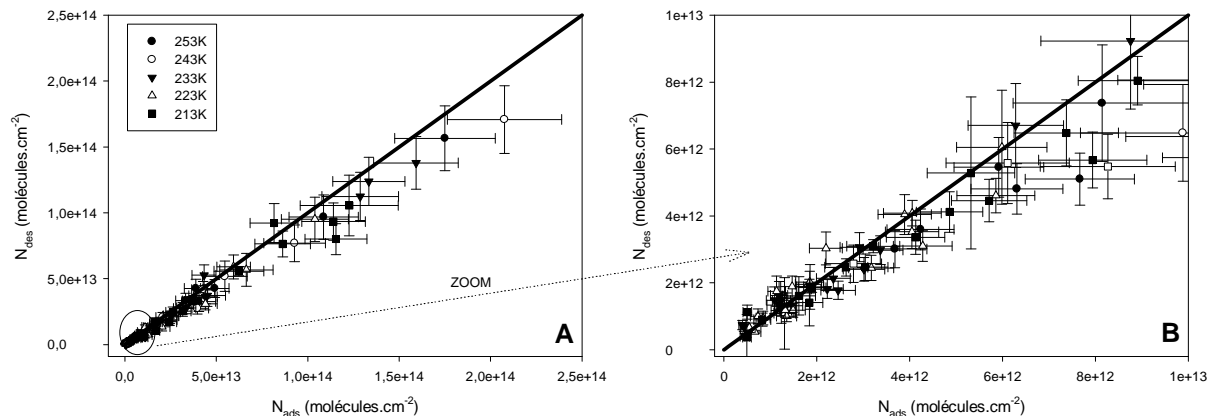


figure IV. 3 Evolution du nombre de molécules d'acétaldéhyde désorbées par cm^2 en fonction du nombre de molécules adsorbées par cm^2 pour des cycles réalisés sur des échantillons de glace pure aux différentes températures étudiées (203-213-223-233-243-253 K) et dans une gamme de concentrations d'acétaldéhyde gazeux comprises entre $1,23 \times 10^{12}$ et $7,86 \times 10^{14}$ molécules. cm^{-3} . La droite $N_{des} = N_{ads}$ (cas où le processus est totalement réversible) est représentée en trait gras. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.25).

La droite $N_{des} = N_{ads}$ correspondant au cas d'une adsorption totalement réversible, est représentée en trait gras. D'après la figure IV. 3, il n'y a pas d'influence de la température sur la réversibilité de l'adsorption. Pour des concentrations d'acétaldéhyde gazeux inférieures à 4×10^{12} molécules. cm^{-3} le recouvrement de nos points expérimentaux avec la droite $N_{des} = N_{ads}$ est correct. Aux plus fortes concentrations, N_{des} semble légèrement inférieur à N_{ads} et cette déviation s'accroît lorsque la concentration augmente. Plusieurs explications peuvent néanmoins être données pour comprendre ce phénomène. Tout d'abord, on a pu observer qu'à forte concentration, les temps d'adsorption et de désorption sont plus grands. D'après la figure IV. 2., le temps de désorption est toujours légèrement plus long que celui de l'adsorption, de ce fait le temps considéré pour l'enregistrement du cycle n'est donc peut être pas suffisant aux fortes concentrations pour que toutes les molécules se désorbent. Etant donné que des « blancs » (passage d'hélium) sont réalisés toutes les deux mesures, on peut penser que la désorption se poursuit après la fin de l'enregistrement du cycle et est totale. Les erreurs peuvent également être induites lors du traitement des résultats. Les intégrations et le tracé de la ligne de base sont en effet effectués manuellement. C'est pourquoi, au regard du bon accord observé aux faibles concentrations entre les

quantités adsorbées et désorbées et en considérant les barres d'erreurs, l'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace pure entre 203 et 253 K est considérée ici comme un processus réversible pour des concentrations d'acétaldéhyde gazeux comprises entre $1,23 \times 10^{12}$ et $7,86 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³.

Le comportement réversible de l'adsorption a également été observé pour d'autres molécules comme l'acétone, l'éthanol et l'acide acétique [Journet *et al.*, 2005; Kerbrat *et al.*, 2007; Peybernès *et al.*, 2004a; Peybernès *et al.*, 2004b]. En considérant que la température n'influence pas la réversibilité, la figure IV. 4 présente l'évolution du nombre de molécules d'acétaldéhyde désorbées par cm² en fonction du nombre de molécules adsorbées par cm² pour des cycles réalisés sur des échantillons de glace dopée surfondue aux différents dopages étudiés (0,063 ; 0,63 et 6,3 % massique de HNO₃). De la même façon que pour la glace pure, le graphique de droite est un agrandissement aux faibles taux de recouvrement. La figure IV. 4 met en évidence que les quantités désorbées sont sensiblement égales aux quantités piégées. Pour une gamme de concentration d'acétaldéhyde gazeux comprise entre $1,4 \times 10^{12}$ et $4,8 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³, l'adsorption sur des surfaces biphasées (glace solide / solution d'acide nitrique) est donc un phénomène totalement réversible entre 203 et 253 K.

GLACE DOPEE SURFONDUE

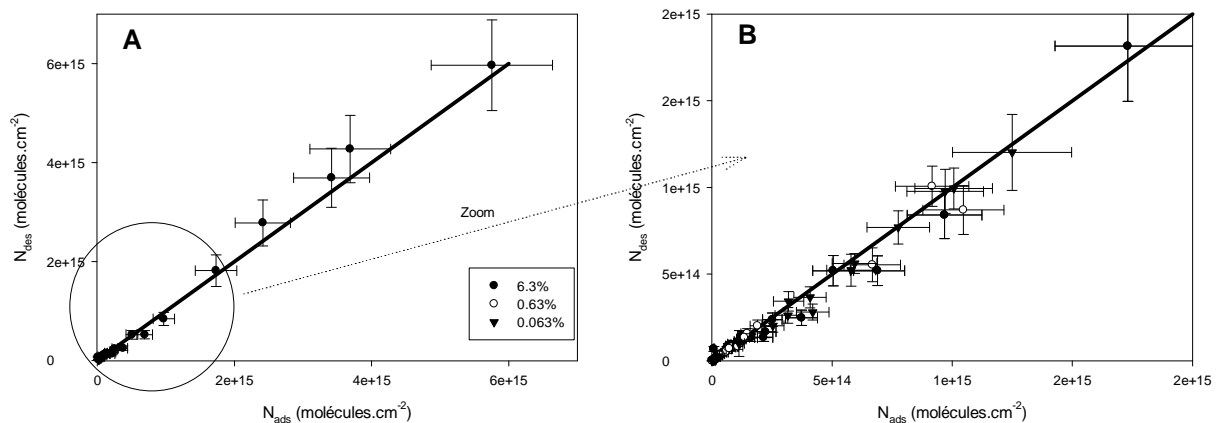


figure IV. 4 Evolution du nombre de molécules d'acétaldéhyde désorbées par cm^2 en fonction du nombre de molécules adsorbées par cm^2 pour des cycles réalisés sur des échantillons de glace surfondue dopée aux différents dopages étudiés (0,063 ; 0,63 et 6,3 % massique de HNO_3) quelque soit la température étudiée (203-213-223-233-243-253 K) et dans une gamme de concentration d'acétaldéhyde gazeux comprise entre $1,4 \times 10^{12}$ et $4,8 \times 10^{14}$ molécules. cm^{-3} . La droite $N_{des} = N_{ads}$ (cas où le processus est totalement réversible) est représentée en trait gras. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.25).

ii. Adsorption sur la glace pure

a. Quantités adsorbées

Les isothermes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace pure sont obtenues entre 203 et 253 K pour des concentrations d'acétaldéhyde comprises entre $1,23 \times 10^{12}$ et $7,86 \times 10^{14}$ molécules. cm^{-3} . Le nombre de molécules adsorbé par cm^2 en fonction de la concentration d'acétaldéhyde en phase gazeuse exprimée en molécules par cm^3 est présenté pour chaque température sur la figure IV. 5.

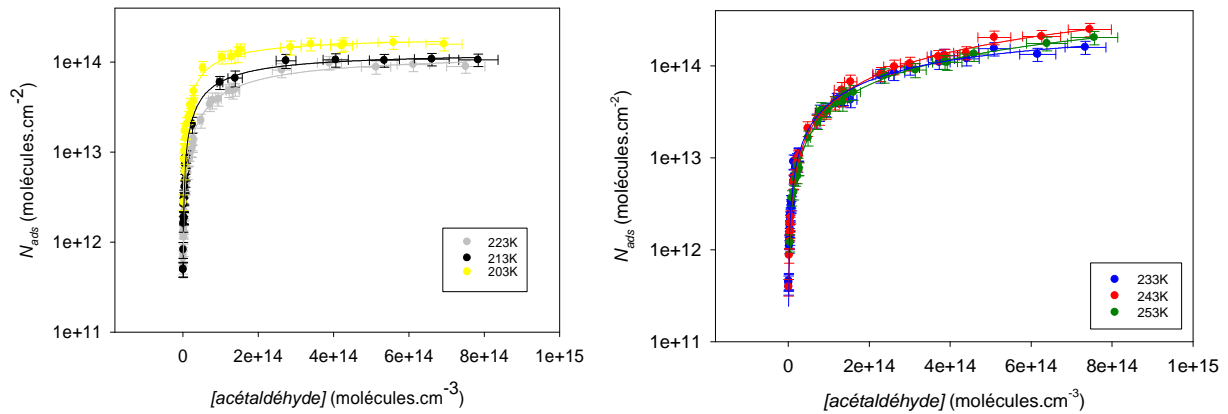


figure IV. 5 Isothermes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur la glace pure aux six températures étudiées. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25). Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir sont représentées par les courbes en trait plein.

b. Modèle de Langmuir

Au regard de l'allure des isothermes d'adsorption obtenues entre 203 et 253 K et représentées sur la figure IV. 5, chaque isotherme de ce domaine de températures peut être analysée en utilisant le modèle de Langmuir détaillé dans le chapitre II.

équation II.24
$$N_{ads} = \frac{N_M \times K_{Lang C} \times [acétaldéhyde]_g}{1 + K_{Lang C} \times [acétaldéhyde]_g}$$

L'application de ce modèle permet la détermination du coefficient de partage $K_{Lang C}$ et de la capacité de la monocouche N_M qui sont dans ces conditions deux paramètres libres. Les régressions obtenues sont présentées sur la figure IV. 5 en trait plein et les résultats de ce modèle sont répertoriés dans le tableau IV. 6.

tableau IV. 6 Capacité de la monocouche N_M et coefficient de partage $K_{Lang C}$ déterminés en appliquant le modèle de Langmuir aux isothermes d'adsorption de l'acétaldéhyde obtenues sur des surfaces de glace pure entre 203 et 253 K. Les erreurs correspondent à $2\sigma+5\%$ (voir texte).

T (K)	R²	N_M (x 10¹⁴ molécules.cm⁻²)	K_{Lang C} (x 10⁻¹⁴ cm³.molécule⁻¹)
253	0,99	10,04 (±4,34)	0,033 (±0,013)
243	0,99	24,07 (±28,70)	0,015 (±0,017)
233	0,99	3,39 (±1,39)	0,13 (±0,04)
223	0,99	1,26 (±0,38)	0,50 (±0,10)
213	0,99	1,29 (±0,54)	0,87 (±0,22)
203	0,99	1,90 (±0,65)	1,20 (±0,26)

Les incertitudes données dans le tableau IV. 6 sont égales à $\pm (2\sigma + 5\%)$ où σ est la déviation standard obtenue lors de la régression et 5 % l'erreur systématique. Les coefficients de régression tous égaux à 0,99, indiquent que le modèle de Langmuir décrit de manière satisfaisante les isothermes sur la gamme de température 203 – 253 K.

Plusieurs observations peuvent être faites. Tout d'abord, d'après la figure IV. 5, dans la gamme de température 233 - 253 K, on peut observer que le nombre de molécules adsorbées par cm^2 est quasiment indépendant de la température. L'indépendance de N_{ads} par rapport à la température reflète le peu d'affinité de l'acétaldéhyde vis-à-vis de la glace à ces températures. Ensuite, d'après le tableau IV. 6, à 203 K, où les taux de recouvrement deviennent plus élevés, la capacité monocouche de l'acétaldéhyde calculée est légèrement supérieure ($N_M = 1,90 (\pm 0,65) \times 10^{14}$ molécules. cm^{-2}) à celles déterminées pour 213 et 223 K. Ceci provient des craquelures déjà évoquées dans le chapitre I, qui augmentent la surface spécifique de la glace aux températures les plus froides (ici 203 K) et donc le nombre de molécules pouvant être adsorbé par cm^2 . A 213 et 223 K, où les craquelures sont bien moins accentuées, les valeurs de N_M sont semblables, ce qui nous permet d'en déduire une valeur moyenne égale à $N_M = 1,27 (\pm 0,02) \times 10^{14}$ molécules. cm^{-2} . En revanche pour des températures supérieures à 223 K, la capacité monocouche de l'acétaldéhyde calculée est nettement supérieure à 2×10^{14} molécules. cm^{-2} et $N_M (243 \text{ K}) > N_M (253 \text{ K}) > N_M (233 \text{ K})$. Ces résultats montrent de fait

les limites du modèle de Langmuir. Les isothermes à ces températures sont donc retraitées en utilisant le modèle de Langmuir en imposant la valeur de N_M à $1,27 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻². Les nouvelles régressions obtenues sont représentées sur la figure IV. 6.

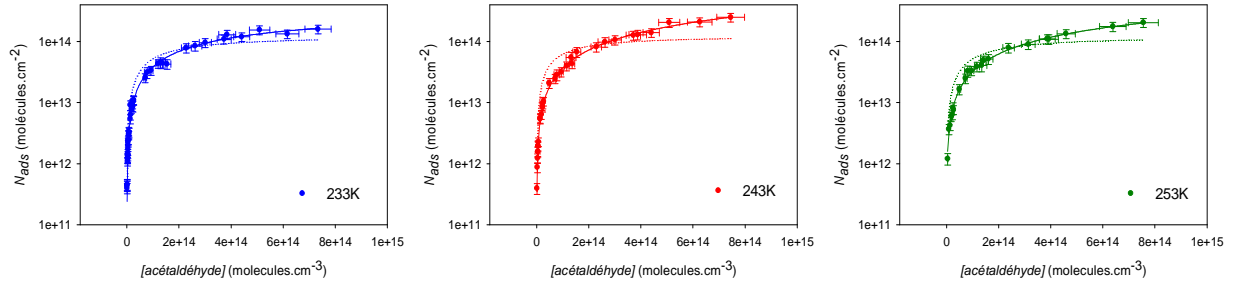


figure IV. 6 Isothermes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur la glace pure entre 233 et 253 K. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (Équation III.23 et 25) Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir sont représentées par les courbes en trait plein. Les courbes en pointillées correspondent aux régressions effectuées en utilisant le modèle de Langmuir en fixant la valeur de N_M à $1,27 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻².

Les coefficients de partage $K_{Lang C}$ déterminés par ces nouvelles régressions entre 233 et 253 K sont répertoriés dans le tableau IV. 7.

tableau IV. 7 Coefficients de partage $K_{Lang C}$ déterminés en appliquant le modèle de Langmuir aux isothermes d'adsorption de l'acétaldéhyde obtenues sur des surfaces de glace pure entre 233 et 253 K, en imposant la valeur de N_M à $1,27 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻². Les erreurs correspondent à $2\sigma+5\%$ (voir texte).

T (K)	R ²	N _M (x 10 ¹⁴ molécules.cm ⁻²)	K _{Lang C} (x 10 ⁻¹⁴ cm ³ .molécule ⁻¹)
253	0,73	1,27 (±0,02)	0,70 (±0,91)
243	0,83		0,97 (±1,37)
233	0,94		0,70 (±0,46)

Dans le chapitre II, nous avons introduit la règle de Trouton selon laquelle dans un domaine de températures suffisamment restreint l'entropie d'adsorption peut être considérée comme constante et déterminée selon l'équation II.33.

équation II. 33
$$-\Delta S_{ads} = \Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{eb}}$$

En tenant compte de l'étude de Hudson *et al.* publiée en 2002, l'entropie d'adsorption de l'acétaldéhyde est fixée à $-87,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ [Hudson *et al.*, 2002a]. A partir des valeurs de la capacité de la monocouche et du coefficient de partage obtenues à chaque température, les énergies mises en jeu lors de l'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace pure peuvent être calculées à chaque température (voir équation II.27 et 30).

équation II 27
$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} = -RT \times \ln K$$

équation II 30
$$\Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} + RT \ln(N_M \times \frac{A}{V}) = -RT \times \ln K_{Lang C}$$

Les valeurs de l'enthalpie et de l'énergie libre d'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace pure ainsi calculées aux six températures étudiées sont répertoriées dans le tableau IV. 8.

tableau IV. 8 Enthalpie et énergie libre d'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace pure calculées aux six températures étudiées en utilisant le modèle de Langmuir et la règle de Trouton ($\Delta S_{ads} = -87,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$). Les incertitudes données correspondent à $2\sigma + 5\%$ (voir texte).

T (K)	$-\Delta H_{ads}$ (kJ.mol⁻¹)	$-\Delta G_{ads}$ (kJ.mol⁻¹)	$-\Delta S_{ads}$ (J.K⁻¹.mol⁻¹)
253	56,9 ($\pm 5,2$)	34,8 ($\pm 3,3$)	87,3
243	55,3 ($\pm 5,2$)	34,0 ($\pm 3,4$)	
233	52,4 ($\pm 3,7$)	32,0 ($\pm 2,4$)	
223	49,5 ($\pm 2,8$)	30,0 ($\pm 1,9$)	
213	48,3 ($\pm 2,9$)	29,7 ($\pm 1,9$)	
203	47,2 ($\pm 2,7$)	29,5 ($\pm 1,9$)	

L'enthalpie d'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace pure est alors dépendante de la température et comprise entre $-56,9 (\pm 5,2) \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 253 K et $-47,2 (\pm 2,75) \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 203 K. De la même façon, l'énergie libre d'adsorption varie entre $-34,8 (\pm 3,3) \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 253 K et $-29,5 (\pm 1,9) \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 203 K

c. Modèle de Langmuir linéaire

Pour les trois températures les plus basses, à savoir 203, 213 et 223 K, les coefficients de partage ($K_{Lang\ C}$) et les valeurs de la capacité de la monocouche (N_M) déterminés en utilisant le modèle de Langmuir sont cohérents (voir tableau IV. 6). Le modèle de Langmuir est donc adapté à l'exploitation de ces isothermes. En revanche, pour les températures supérieures à 223 K, malgré des coefficients de régression de 0,99 (tableau IV. 6), l'incohérence des valeurs de $K_{Lang\ C}$ et N_M déterminées, ainsi que l'allure des isothermes, tendent à faire penser que le modèle de Langmuir n'est pas adapté. D'après ces observations pour ces températures, le modèle de Langmuir linéaire qui a été détaillé dans le chapitre II (équation II.25) semble le plus pertinent.

$$\text{équation II.25} \quad N_{ads} = (N_M \times K_{Lang\ C}) \times [acétaldéhyde]_g = K_{Lin\ C} \times [acétaldéhyde]_g$$

Ce modèle peut être appliqué à toutes les températures étudiées. En effet, si les isothermes obtenues au dessus de 233 K sont linéaires sur tout le domaine de concentration étudié, celles déterminées aux températures inférieures (≤ 223 K) présentent une première partie linéaire puis une courbure avant d'atteindre un palier. Pour ces températures, la zone de linéarité où $K_{Lang\ C} \times [acétaldéhyde]_{gazeux} \ll 1$, est observée pour des concentrations inférieures à 8×10^{13} molécule.cm⁻³. Les limites des zones de linéarité pour chacune des températures ainsi que le résultat des régressions linéaires sont représentées sur la figure IV. 7 et rassemblés dans le tableau IV. 9.

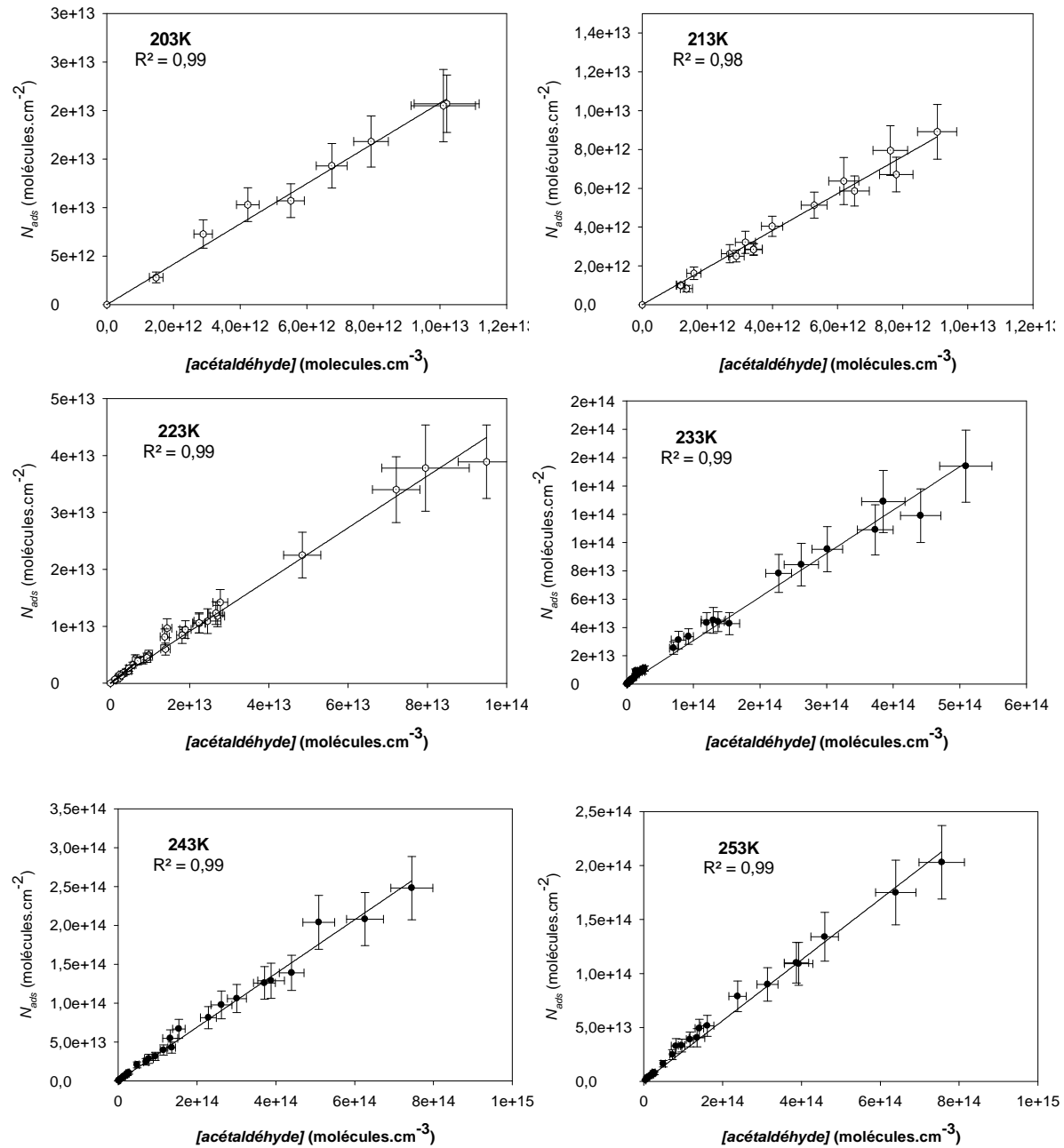


figure IV. 7 Isothermes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur la glace pure aux six températures étudiées. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25). Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir linéaire sont représentées par les courbes en trait plein.

tableau IV. 9 Résultats des régressions linéaires des isothermes d'adsorption de la glace pure aux six températures étudiées. Les valeurs de $K_{Lin\ c}$ ainsi que le coefficient de régression linéaire y sont reportées pour chaque température. Les incertitudes données correspondent à $2\sigma + 5\%$ (voir texte).

T (K)	$K_{Lin\ c}$ (cm)	Domaine de linéarité (molécules.cm⁻³)	R²
253	0,27 (±0,02)	< 7,6×10 ¹⁴	0,99
243	0,34(±0,03)	< 7,5×10 ¹⁴	0,99
233	0,30(±0,02)	< 5,1×10 ¹⁴	0,99
223	0,47(±0,04)	< 8,0×10 ¹³	0,99
213	0,98(±0,12)	< 10,0×10 ¹²	0,99
203	2,01(±0,26)	< 1,0×10 ¹³	0,99

$K_{Lin\ c}$ est donné avec une erreur de $2\sigma + 5\%$, où σ est la déviation standard de la régression linéaire et 5% l'erreur systématique.

En tenant compte de la règle de Trouton ($\Delta S_{ads} = -87,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), les valeurs de $K_{Lin\ c}$ à chaque température permettent la détermination de l'enthalpie et de l'énergie libre d'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace pure aux six températures étudiées (voir équation II.27 et 31). Les valeurs ainsi calculées sont répertoriées dans le tableau IV. 10.

équation II.31
$$\Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} + RT\ln\left(\frac{A}{V}\right) = -RT\ln K_{Lin\ c}$$

tableau IV. 10 *Enthalpie et énergie libre d'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace pure calculées aux six températures étudiées en utilisant le modèle de Langmuir linéaire et la règle de Trouton ($\Delta S_{ads} = -87,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$). Les incertitudes données correspondent à $2\sigma + 5\%$ (voir texte).*

T (K)	$-\Delta H_{ads}$ (kJ.mol⁻¹)	$-\Delta G_{ads}$ (kJ.mol⁻¹)	$-\Delta S_{ads}$ (J.K⁻¹.mol⁻¹)
253	54,4 ($\pm 3,1$)	32,3 ($\pm 1,8$)	87,3
243	52,7 ($\pm 3,0$)	31,5 ($\pm 1,7$)	
233	50,3 ($\pm 2,9$)	29,9 ($\pm 1,6$)	
223	48,9 ($\pm 2,8$)	29,5 ($\pm 1,6$)	
213	48,1 ($\pm 2,9$)	29,5 ($\pm 1,7$)	
203	47,0 ($\pm 2,8$)	29,3 ($\pm 1,7$)	

L'enthalpie d'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace pure est alors dépendante de la température et varie entre $-54,4 (\pm 3,1) \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 253 K et $-47,0 (\pm 2,8) \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 203 K. De la même façon, l'énergie libre d'adsorption varie entre $-32,3 (\pm 1,8) \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 253 K et $-29,3 (\pm 1,7) \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 203 K.

d. Modèle de B.E.T.

Comme détaillé dans le chapitre II, une analyse en utilisant le modèle de B.E.T. des isothermes permet la détermination de la capacité de la monocouche (N_M) et de la constante de B.E.T. qui aboutit au calcul de l'enthalpie d'adsorption (équation II.36).

équation II.37
$$Y = \frac{(P/P_0)}{N_{ads} \times (1 - P/P_0)} = \frac{1}{N_M \times C} + \frac{C-1}{N_M \times C} \times P/P_0$$

équation II.38
$$N_M = \frac{1}{A+B} \quad \text{et} \quad C = \frac{1}{N_M \times B} = \frac{A+B}{B}$$

équation II.36
$$\Delta Q = \Delta H_{ads} - \Delta H_{vap} = RT \ln C$$

L'incertitude sur le modèle de B.E.T. est telle que :

$$\text{équation IV. 9} \quad \Delta Y = Y \times \left(\frac{\Delta N}{N} + \frac{\Delta P/P^0}{P/P^0} \right)$$

où l'incertitude $\Delta P/P^0$ ne dépend que de l'incertitude sur P .

Les variables issues d'une analyse B.E.T. sont représentatives si le domaine étudié correspond à une gamme de pressions relatives pour lesquelles il y a dépendance linéaire de Y en fonction de P/P^0 . A titre d'exemple, la figure IV. 8 présente le tracé à 213 K de Y en fonction de P/P^0 . A des pressions de vapeur relatives inférieures à 1×10^{-4} , la fonction n'est plus linéaire, ce qui constitue la limite inférieure du domaine de validité de l'analyse B.E.T. Cette valeur n'ayant été atteinte que pour des températures inférieures à 223 K, seules les isothermes à 203, 213 et 223 K ont pu être analysées en utilisant ce modèle. La limite supérieure du domaine de validité du modèle B.E.T. n'est quant à elle jamais atteinte dans les conditions expérimentales de ce travail.

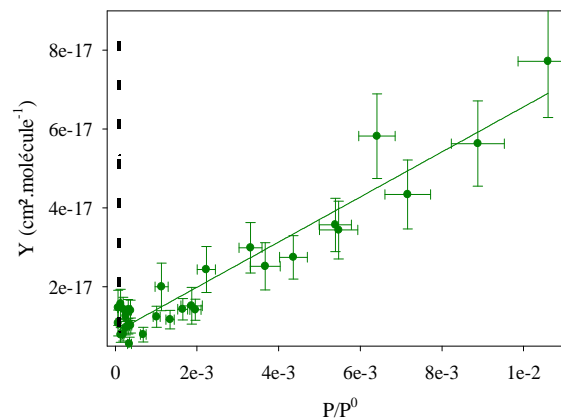


figure IV. 8 Analyse B.E.T. de l'isotherme d'adsorption à 223 K : évolution linéaire de la variable Y en fonction de la pression relative d'acétaldéhyde. Le trait en pointillés représente la frontière inférieure du domaine de validité de l'analyse B.E.T. (voir texte). La droite en trait plein correspond à la régression B.E.T. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures. (équation III.25 et IV.9)

Les résultats de l'analyse de B.E.T. sont rassemblés dans le tableau IV. 11 où les valeurs de N_M et C sont données avec des erreurs égales à $2\sigma + 5\%$, avec σ la déviation standard de la régression linéaire et 5% l'erreur systématique. Les chaleurs d'adsorption sont calculées à partir des constantes C de B.E.T. suivant l'équation II.36.

tableau IV. 11 Valeurs de la capacité monocouche N_M et de la constante B.E.T. de l'adsorption de l'acétaldéhyde sur des échantillons de glace pure entre 203 et 223 K déterminées par l'analyse B.E.T. des isothermes. Les erreurs correspondent à $2\sigma+5\%$ (voir texte).

T (K)	R²	N_M ($\times 10^{14}$ molécules.cm⁻²)	C ($\times 10^2$)	-ΔH_{ads} (kJ.mol⁻¹)
203	1	1,49 ($\pm 0,38$)	6,75 ($\pm 1,00$)	41,3 ($\pm 6,1$)
213	1	1,25 ($\pm 0,34$)	8,47 ($\pm 1,01$)	42,2 ($\pm 5,0$)
223	1	1,17 ($\pm 0,27$)	19,64 ($\pm 1,65$)	44,3 ($\pm 3,7$)

Les coefficients de régression indiquent que le modèle de B.E.T. décrit de manière très satisfaisante les isothermes obtenues entre 203 et 223 K. Pour 213 et 223 K, les valeurs de la capacité monocouche de l'acétaldéhyde déterminées en utilisant le modèle de B.E.T. sont en bon accord. Cela nous permet de déduire une valeur moyenne : $N_M = 1,21 (\pm 0,05) \times 10^{14}$ molécules.cm⁻², donnée avec une erreur qui correspond à l'écart type de la moyenne. A 203 K, où les taux de recouvrement deviennent plus élevés, comme cela a déjà été vu avec le modèle de Langmuir, la capacité monocouche de l'acétaldéhyde calculée est légèrement supérieure ($N_M = 1,49 (\pm 0,38) \times 10^{14}$ molécules.cm⁻²) à celles déterminées pour 213 et 223 K, en raison des craquelures présentes à la surface de la glace.

Les résultats obtenus en utilisant le modèle de B.E.T. indiquent que l'enthalpie d'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace pure est dépendante de la température et comprise entre -44,3 ($\pm 3,7$) kJ.mol⁻¹ à 253 K et -41,3 ($\pm 6,1$) kJ.mol⁻¹ à 203 K.

e. Récapitulatif des résultats

Les paramètres thermodynamiques régissant l'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace pure ont pu être déterminés à partir de l'exploitation des isothermes obtenues entre 203 et 253 K avec les trois modèles suivants :

- 1) Modèle de Langmuir
- 2) Modèle de Langmuir linéaire
- 3) Modèle B.E.T.

Capacité de la monocouche

L'utilisation du modèle de Langmuir et de B.E.T. permet la détermination d'une capacité de la monocouche de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace pure égale à $N_M = 1,27 (\pm 0,02) \times 10^{14}$ molécules.cm⁻² en utilisant le modèle de Langmuir et $N_M = 1,21 (\pm 0,06) \times 10^{14}$ molécules.cm⁻² en utilisant le modèle de B.E.T. Ces deux valeurs sont en bon accord, ce qui permet de calculer une valeur moyenne de la capacité d'adsorption de la monocouche de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace pure égale à $N_M = 1,24 (\pm 0,04) \times 10^{14}$ molécules.cm⁻², donné avec une erreur qui correspond à l'écart type de la moyenne.

Enthalpie, entropie et enthalpie libre d'adsorption

Pour l'exploitation de nos résultats, l'entropie d'adsorption de l'acétaldéhyde est fixée d'après la règle de Trouton à -87,3 J.mol⁻¹.K⁻¹ en accord avec l'étude d'Hudson *et al.* publiée en 2002 [Hudson *et al.*, 2002a]. Les enthalpies d'adsorption déterminées par les trois modèles sont comparées sur la figure IV. 9.

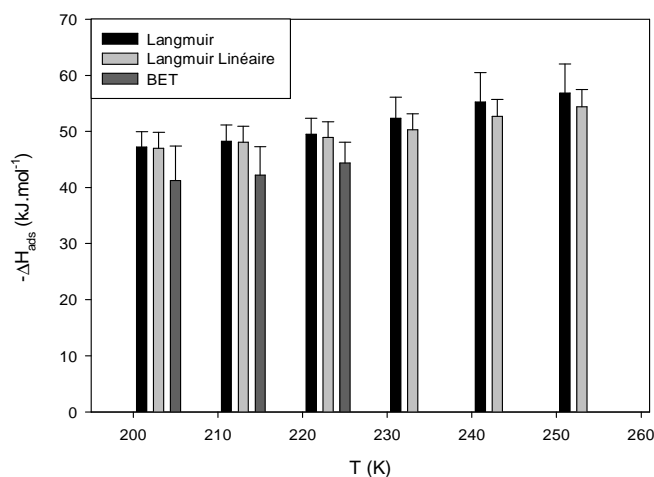


figure IV. 9 Récapitulatif des enthalpies d'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace pure déterminées en kJ par mole en utilisant le modèle de Langmuir (noir), de Langmuir linéaire (gris clair) et de B.E.T. (gris foncé). Les valeurs sont données avec des erreurs de $2\sigma+5\%$ (voir texte).

En valeurs absolues, les enthalpies d'adsorption ainsi calculées sont toutes supérieures aux enthalpies de condensation calculées dans la partie I de ce chapitre et répertoriées dans le tableau IV. 4. Ainsi pour chaque température étudiée, $|\Delta H_{ads}| \geq |\Delta H_{vap}|$ ce qui est thermodynamiquement cohérent. En outre, l'enthalpie et l'énergie libre d'adsorption diminuent quand la température augmente. Toute évolution spontanée se produisant avec création d'entropie donc diminution d'enthalpie libre $\Delta G_{ads} < 0$, l'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace pure est donc un phénomène spontané d'autant plus important que la température de la glace est basse.

Toutefois, les valeurs d'enthalpie variant peu entre 253 et 203 K, l'adsorption de l'acétaldéhyde sur des échantillons de glace pure est donc faiblement influencée par la température et une valeur moyenne peut être définie sur la gamme de température étudiée de chaque modèle. Ainsi entre 203 et 253 K, la valeur moyenne de l'enthalpie d'adsorption est de $-51,6 (\pm 3,9)$ et $-50,2 (\pm 2,8)$ kJ.mol⁻¹ selon respectivement les modèles de Langmuir et Langmuir linéaire. Le modèle de B.E.T. donne quant à lui une valeur moyenne de $-42,6 (\pm 1,6)$ kJ.mol⁻¹ entre 203 et 223 K.

iii. Piégeage sur des surfaces de glace dopée avec de l'acide nitrique

a. Adsorption sur une surface solide

L'interaction de l'acétaldéhyde avec une surface de glace solide a été étudiée à trois températures, à savoir 203, 213 et 223 K et ceci pour 3 dopages différents d'acide nitrique (0,063 ; 0,63 et 6,3 % massique). Afin de s'assurer de la composition uniquement solide de la surface, tous les films de glace ont été refroidis préalablement à une température de -85 °C pendant plus de 1h30.

Chaque isotherme présente les mêmes caractéristiques que celles obtenues pour l'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace pure à des températures supérieures à 223 K. C'est pourquoi, dans la suite de notre étude de l'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces solide dopées, le modèle le plus adapté pour traiter les isothermes est le modèle de Langmuir linéaire. Pour chacune des températures, les limites des zones de linéarité ainsi que le résultat des régressions linéaires sont rassemblés dans le tableau IV. 12. A titre d'exemple, la figure IV. 10 présente les isothermes d'adsorption de l'acétaldéhyde obtenues aux trois températures étudiées sur des surfaces dopées avec une solution d'acide nitrique à 6,3 % massique ainsi que leur régression en utilisant le modèle de Langmuir (graphiques de gauche) et le modèle de Langmuir linéaire (graphiques de droite). A titre de comparaison, les isothermes obtenues aux mêmes températures sur des surfaces de glace pure sont également représentées.

tableau IV. 12 Résultats des régressions linéaires des isothermes d'adsorption de la glace solide dopée aux trois températures (203, 213 et 223 K) et aux trois dopages (0,063 , 0,63 et 6,3 % massique d'acide nitrique) étudiés. Les valeurs de $K_{Lin C}$, la limite supérieure du domaine de linéarité ainsi que les coefficients de régression y sont reportées. Les incertitudes données correspondent à $2\sigma + 5\%$ (voir texte).

T (K)	$K_{Lin C}$ (cm)	Domaine de linéarité (molécules.cm ⁻³)	R ²
<u>Glacé solide dopée avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % massique</u>			
223	0,41 (±0,03)	$\leq 4,00 \times 10^{13}$	0,99
213	0,52 (±0,05)	$\leq 2,53 \times 10^{13}$	0,99
203	0,74 (±0,10)	$\leq 2,59 \times 10^{13}$	0,97
<u>Glacé solide dopée avec une solution d'acide nitrique à 0,63 % massique</u>			
223	0,43 (±0,04)	$\leq 2,17 \times 10^{13}$	0,99
213	0,62 (±0,09)	$\leq 1,23 \times 10^{13}$	0,94
203	0,68 (±0,08)	$\leq 3,90 \times 10^{14}$	0,94
<u>Glacé solide dopée avec une solution d'acide nitrique à 6,3 % massique</u>			
223	0,36 (±0,04)	$\leq 3,71 \times 10^{14}$	0,98
213	0,52 (±0,06)	$\leq 1,60 \times 10^{14}$	0,98
203	0,81 (±0,08)	$\leq 5,26 \times 10^{14}$	0,99

Modèle de Langmuir

Modèle de Langmuir Linéaire

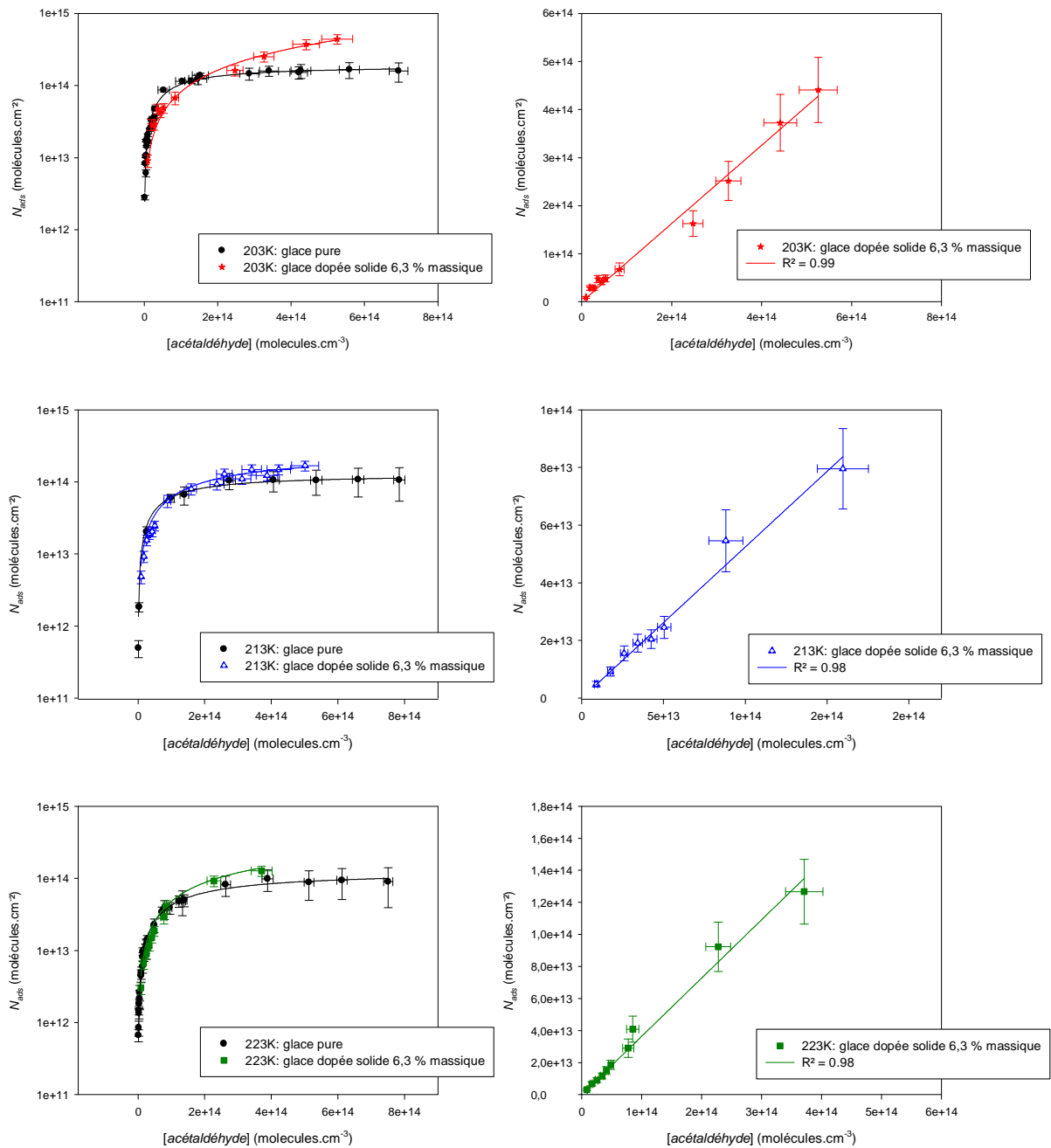


figure IV. 10 Isothermes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace solide dopée avec une solution d'acide nitrique à 6,3% massique entre 203 et 223 K. Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir (à gauche, en échelle logarithmique) et Langmuir linéaire (à droite, en échelle linéaire) sont représentées par les courbes en trait plein. A titre de comparaison, les isothermes obtenues aux mêmes températures sur des surfaces de glace pure sont également représentées. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25).

En tenant compte de la règle de Trouton ($\Delta S_{ads} = -87,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), les valeurs de K_{Lin} à chaque température, permettent la détermination de l'enthalpie et l'énergie libre d'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace dopée solide aux trois températures (203, 213 et 223 K) et aux trois dopages (0,063, 0,63 et 6,3 % massique d'acide nitrique) étudiés (voir équation II.25 et 27). Les valeurs ainsi calculées sont répertoriées dans le tableau IV. 13.

tableau IV. 13 Enthalpie et énergie libre d'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace dopée solide aux trois températures (203, 213 et 223 K) et dopages (0,063, 0,63 et 6,3 % massique d'acide nitrique) étudiés déterminées en utilisant le modèle de Langmuir linéaire et la règle de Trouton ($\Delta S_{ads} = -87,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$). Les incertitudes données correspondent à $2\sigma + 5\%$ (voir texte).

T (K)	$-\Delta H_{ads}$ (kJ.mol ⁻¹)	$-\Delta G_{ads}$ (kJ.mol ⁻¹)	$-\Delta S_{ads}$ (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
<u>Glace solide dopée avec une solution d'acide nitrique à 0.063 % massique</u>			
223	48,7 (±2,8)	29,2 (±1,6)	87,3
213	46,9 (±2,7)	28,3 (±1,6)	
203	45,3 (±2,8)	27,6 (±1,6)	
<u>Glace solide dopée avec une solution d'acide nitrique à 0.63 % massique</u>			
223	48,8 (±2,9)	29,3 (±1,6)	87,3
213	47,2 (±2,9)	28,6 (±1,6)	
203	45,2 (±2,7)	27,4 (±1,7)	
<u>Glace solide dopée avec une solution d'acide nitrique à 6.3 % massique</u>			
223	48,5 (±2,9)	29,0 (±1,6)	87,3
213	46,9 (±2,8)	28,3 (±1,7)	
203	45,5 (±2,7)	27,8 (±1,6)	

Pour chaque dopage étudié, l'enthalpie d'adsorption augmente quand la température diminue. En revanche, il n'y a pas de variation nette avec le dopage de la surface. Quelques soient le dopage, les enthalpies sont comprises entre $-48,8 (\pm 2,9) \text{ kJ.mol}^{-1}$ (à 223 K) et $-45,2 (\pm 2,7) \text{ kJ.mol}^{-1}$ (à 203 K). De la même façon, l'énergie libre d'adsorption déterminée pour chaque température est faiblement influencée par le dopage et $-29,3 (\pm 1,6) \text{ kJ.mol}^{-1}$ (à 223 K) $\leq \Delta G_{ads} \leq -27,4 (\pm 1,7) \text{ kJ.mol}^{-1}$ (à 203 K).

b. Adsorption sur une surface solide et liquide

1. Quantités adsorbées

Comme détaillé dans le chapitre III, en travaillant dans le domaine en surfusion du diagramme de phase H₂O / HNO₃, on peut générer des surfaces contenant des solutions d'acide nitrique jusqu'à des températures de 203 K (se référer à la figure III.9). Comme pour l'étude des surfaces solides dopées, l'incohérence des valeurs de $K_{Lang C}$ et N_M déterminées en utilisant le modèle de Langmuir et l'allure des isothermes suggèrent l'utilisation du modèle de Langmuir linéaire. Par ailleurs, à l'exception des surfaces de glace surfondue dopée avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % massique à une température inférieure à 223 K, quelques soient le dopage et la température étudiés, les isothermes ont toutes montré un comportement linéaire sur tout le domaine de concentration étudié. Les résultats des régressions linéaires sont rassemblés dans le tableau IV. 14. A titre d'exemple, la figure IV. 11 présente les isothermes d'adsorption de l'acétaldéhyde obtenues aux cinq températures étudiées sur des surfaces dopées surfondues avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % massique ainsi que leur régression en utilisant le modèle de Langmuir (graphiques de gauche) et le modèle de Langmuir linéaire (graphiques de droite). Le domaine de linéarité pour les températures inférieures à 223 K s'étend jusqu'à des concentrations inférieures à 9×10^{12} molécules.cm⁻³. A titre de comparaison, les isothermes obtenues aux mêmes températures sur des surfaces de glace pure sont également représentées.

tableau IV. 14 Valeurs de $K_{Lin\ c}$ déterminées par régression linéaire des isothermes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace dopée surfondue aux cinq températures (203 - 243 K) et trois dopages (0,063, 0,63 et 6,3 % massique d'acide nitrique) étudiés, données avec des incertitudes de $2\sigma + 5\%$ (voir texte).

T (K)	$K_{Lin\ c}$ (cm)	R^2
<u>Glacé dopée surfondue avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % massique</u>		
243	0,49 ($\pm 0,07$)	0,95
233	0,62 ($\pm 0,08$)	0,96
223	1,20 ($\pm 0,10$)	0,99
213	3,18 ($\pm 0,31$)	0,97
203	5,93 ($\pm 1,13$)	0,82
<u>Glacé dopée surfondue avec une solution d'acide nitrique à 0,63 % massique</u>		
243	0,65 ($\pm 0,06$)	0,98
233	1,14 ($\pm 0,09$)	0,99
223	1,06 ($\pm 0,03$)	0,98
213	8,37 ($\pm 0,79$)	0,99
<u>Glacé dopée surfondue avec une solution d'acide nitrique à 6,3 % massique</u>		
213	10,87 ($\pm 1,69$)	0,90
203	49,6 ($\pm 6,49$)	0,98

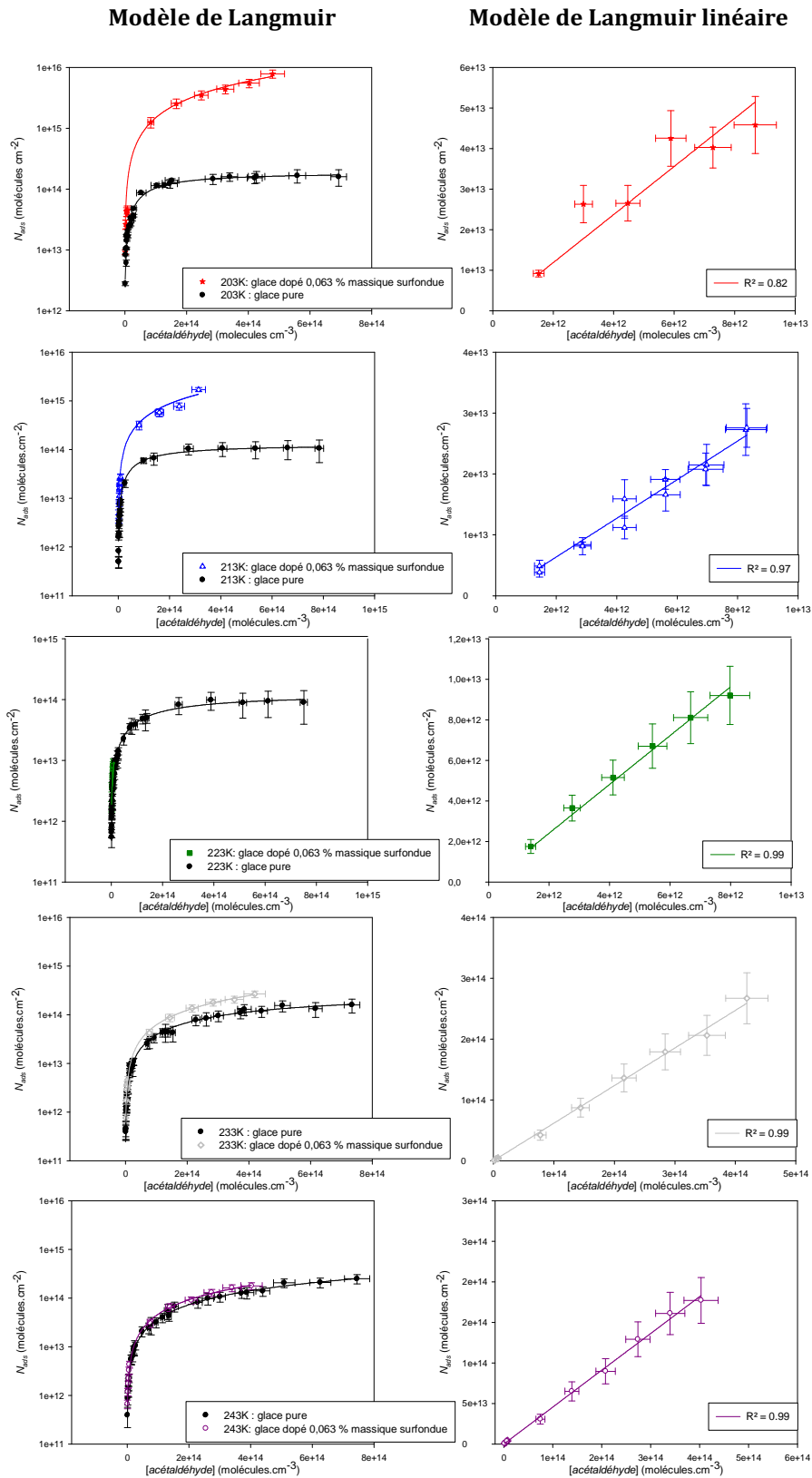


figure IV. 11 Isothermes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces dopées surfondues avec une solution d'acide nitrique à 0,063% massique entre 203 et 243 K. Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir (à gauche, en échelle logarithmique) et Langmuir linéaire (à droite, en échelle linéaire) sont représentées par les courbes en trait plein. A titre de comparaison, les isothermes obtenues aux mêmes températures sur des surfaces de glace pure sont également représentées. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25).

2. Constantes de Henry

En accord avec le fait que le nombre de molécules 'piégées' à la surface de la glace augmente linéairement avec la concentration d'acétaldéhyde de la phase gazeuse (figure IV. 11), une pseudo-constante de Henry notée H^* peut être déterminée dans le cas de surfaces mixtes contenant une phase liquide. Comme vu dans le chapitre II, la constante de Henry traduit l'équilibre qui s'établit entre l'acétaldéhyde gazeux et l'acétaldéhyde dissous dans la phase liquide de la surface.

$$\text{équation II.41} \quad H_X = \frac{[X]_{aq}}{P_X} \quad (\text{où } H \text{ est en mol. L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$$

Ainsi en combinant l'équation II. 41 et l'équation II. 25, on peut définir dans le cadre de notre étude, une pseudo-constante de Henry comme étant fonction du coefficient de partage $K_{Lin C}$, de l'épaisseur de la glace en μm , du pourcentage de liquide contenu dans la surface et de la température (équation IV. 10).

$$\text{équation IV. 10} \quad H^* (\text{mol. L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}) = \frac{1,013 \times 10^6 \times K_{Lin C \text{ corrigé}}}{\text{épaisseur de la glace } (\mu\text{m}) \times \% \text{ de liquide} \times 8,314 \times T}$$

L'incertitude sur H^* est définie comme suit :

$$\text{équation IV. 11} \quad \frac{\Delta H^*}{H^*} = \frac{\Delta K_{Lin C \text{ corrigé}}}{K_{Lin C \text{ corrigé}}} + \frac{\Delta \text{épaisseur de la glace } (\mu\text{m})}{\text{épaisseur de la glace } (\mu\text{m})} + \frac{\Delta \% \text{ de liquide}}{\% \text{ de liquide}} + \frac{\Delta T}{T}$$

où l'erreur sur l'épaisseur de la glace et le pourcentage de liquide est estimée à 5 %.

Toutefois, les surfaces étudiées étant composées à la fois de solide et de liquide, le coefficient de partage est corrigé par celui déterminé dans les mêmes conditions de température et de dopage sur des surfaces solides en tenant compte de la proportion de solide de la surface, comme l'explique l'équation IV. 12 entre 203 et 223 K.

$$\text{équation IV. 12} \quad K_{Lin C \text{ corrigé}} = K_{Lin C} (\text{glace surfondue}) - K_{Lin C} (\text{glace solide}) \times \frac{x}{100}$$

où x est le pourcentage de solide présent dans le mélange binaire solide/liquide. Il est donnée par le diagramme de phase du système eau / acide nitrique détaillé dans le chapitre III (% solide = 100 - % liquide, se référer au tableau IV. 15).

Pour les températures supérieures à 233 K, quelque soit le diagramme de phase utilisé (en équilibre thermodynamique ou en surfusion) les surfaces sont toujours composées de solide et de liquide. Le coefficient de partage pour une glace dopée solide à ces

températures est donc indisponible. D'après nos résultats sur l'acétaldéhyde et des études antérieures [Kerbrat *et al.*, 2007; Petitjean *et al.*, 2009; Peybernès *et al.*, 2004b], l'adsorption sur des surfaces solides dopées avec de l'acide nitrique est un processus comparable à celui se produisant sur des surfaces de glace pure. C'est pourquoi, pour la détermination de la pseudo-constante de Henry à des températures supérieures à 233 K, le coefficient de partage est corrigé par celui déterminé dans les mêmes conditions de température sur des surfaces de glace pure. Soit, pour $T \geq 223$ K :

$$\text{équation IV. 13} \quad K_{Lin C \text{ corrigé}} = K_{Lin C}(\text{glace surfondue}) - K_{Lin C}(\text{glace pure}) \times \frac{x}{100}$$

Les pseudos-constantes de Henry ainsi déterminées pour chaque température et chaque dopage étudiés sont répertoriées dans le tableau IV. 15.

tableau IV. 15 Pseudo-constantes de Henry H^* , déterminées à chaque dopage et chaque température étudiés à partir du coefficient de partage corrigé, de l'épaisseur de la glace et du pourcentage de liquide contenu dans la surface. La pseudo-constante de Henry est donnée avec une erreur de $2\sigma+5\%$ (voir texte).

T (K)	% liquide	H* (mol.L ⁻¹ .atm ⁻¹)
<u>Glace dopée surfondue avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % massique</u>		
243	0,48 (±0,02)	163 (±41)
233	0,27 (±0,01)	620 (±140)
223	0,20 (±0,01)	2170 (±400)
213	0,16 (±0,01)	9500 (±1770)
203	0,13 (±0,01)	24000 (±7000)
<u>Glace dopée surfondue avec une solution d'acide nitrique à 0,63 % massique</u>		
243	4,97 (±0,25)	33 (±7)
233	2,72 (±0,14)	164 (±30)
223	2,00 (±0,10)	145 (±36)
213	1,60 (±0,08)	2770 (±550)
<u>Glace dopée surfondue avec une solution d'acide nitrique à 6,3 % massique</u>		
223	18,8 (±0,94)	319 (±82)
213	15,3 (±0,76)	1930 (±450)

B. ADSORPTION DE L'ACROLEINE SUR DES SURFACES DE GLACE PUREi. Isothermes d'adsorptiona. Modèle de Langmuir

Les isothermes d'adsorption de l'acroléine obtenues sur des échantillons de glace pure entre 203 et 243 K sur tout le domaine de concentration étudié sont représentées sur la figure IV. 12, ainsi que les régressions correspondantes en utilisant le modèle de Langmuir. Il est à noter que tout comme l'acétaldéhyde, l'adsorption de l'acroléine sur des surfaces de glace pure a montré un caractère totalement réversible dans les conditions étudiées détaillées dans le tableau IV. 5, entre 203 et 243 K et pour des concentrations d'acroléine gazeux comprises entre $2,17 \times 10^{12}$ et $5,2 \times 10^{12}$ molécules.cm⁻³.

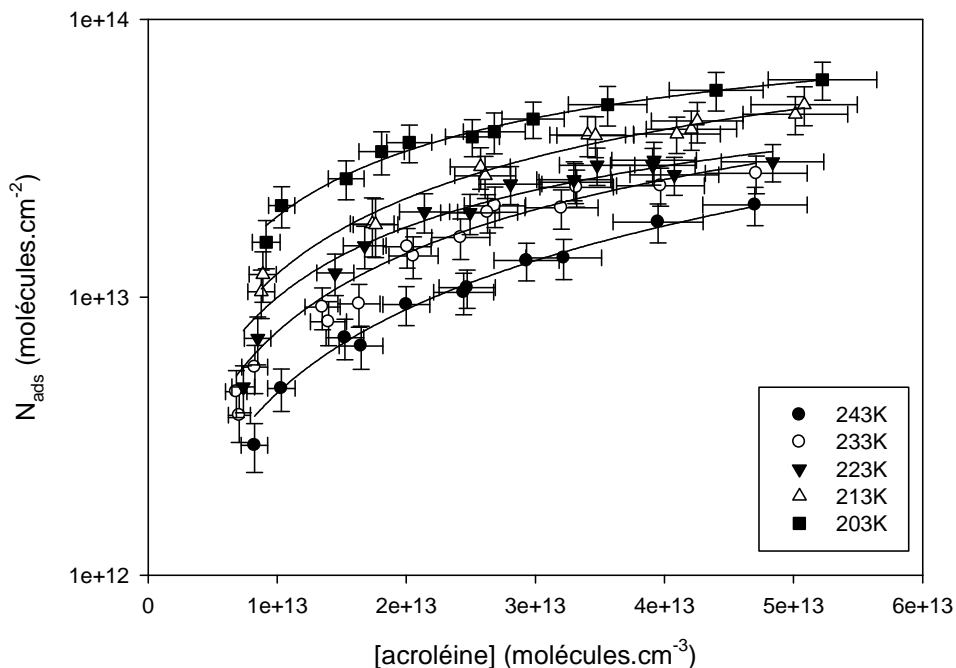


figure IV. 12 Isothermes d'adsorption de l'acroléine obtenues aux cinq températures étudiées pour des échantillons de glace pure, représentées avec des barres d'erreur qui tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25). Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir sont représentées par les courbes en trait plein.

D'après l'allure des isothermes d'adsorption obtenues sur le domaine de températures étudié, chaque isotherme a pu être analysée en utilisant le modèle de Langmuir (équation II.24). Les résultats des régressions sont répertoriés dans le tableau IV. 16.

tableau IV. 16 Capacité de la monocouche N_M et coefficient de partage $K_{Lang\ c}$ déterminés Langmuir des isothermes d'adsorption de l'acroléine obtenues sur des surfaces de glace pure entre 203 et 243K. Les erreurs correspondent à $2\sigma + 5\%$ (voir texte).

T (K)	R²	N_M (× 10¹⁴ molécules.cm⁻²)	K_{Lang c} (× 10¹⁴ molécules.cm⁻²)
243	0,99	n.d.	n.d.
233	0,95	1,69 (±1,18)	0,46 (±0,72)
223	0,95	1,72 (±1,09)	0,65 (±0,31)
213	0,98	1,73 (±1,45)	0,75 (±0,51)
203	0,97	1,20 (±0,48)	1,93 (±0,58)

n.d. : non déterminé car les valeurs déterminées par les régressions sont soit négatives, soit obtenues avec une déviation standard 100 fois plus élevée que la valeur déterminée.

Les incertitudes données dans le tableau IV. 16 sont égales à $\pm(2\sigma + 5\%)$ où σ est la déviation standard obtenue lors de la régression et 5 % l'erreur systématique.

La bonne concordance des valeurs de la capacité de la monocouche N_M déterminées entre 233 et 213 K permet de définir une valeur moyenne de la monocouche de $1,72 (\pm 0,03) \times 10^{14}$ molécules.cm⁻² où l'erreur donnée est l'écart type de la moyenne. L'ensemble des isothermes obtenues entre 233 et 203 K est donc retraité en utilisant le modèle de Langmuir en fixant la valeur de N_M à $1,72 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻². Les nouvelles régressions obtenues sont représentées sur la figure IV. 13 en pointillés. Il est à noter qu'à 233 et 213 K, les deux courbes sont confondues.

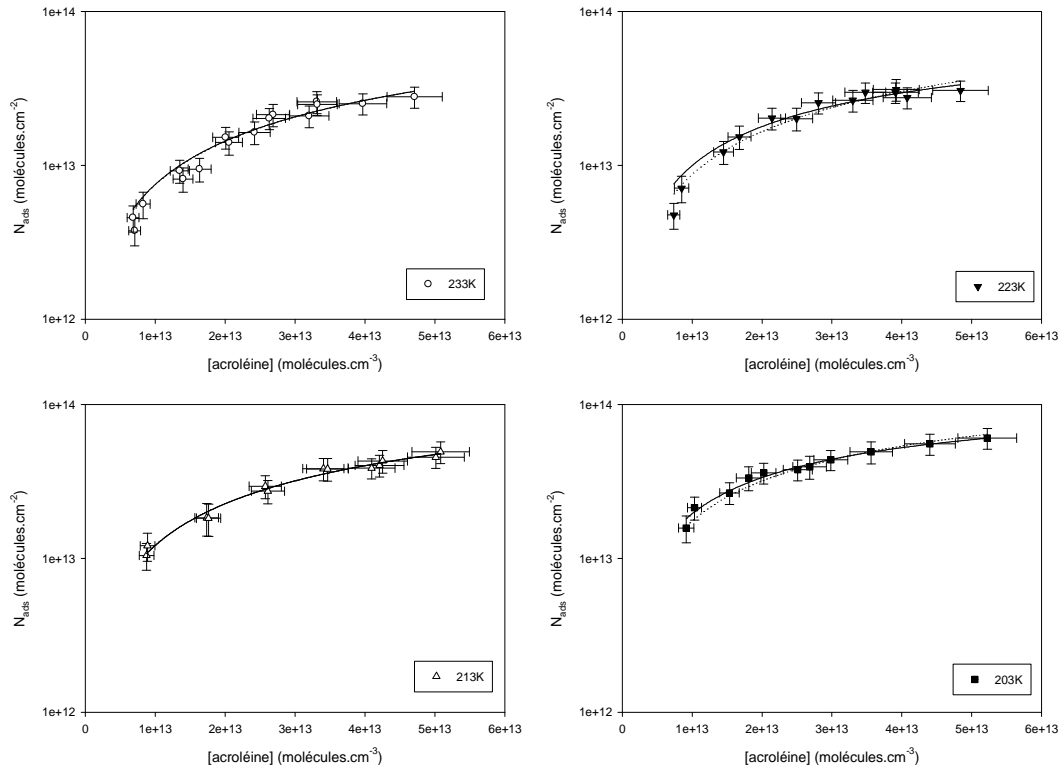


figure IV. 13 Isothermes d'adsorption de l'acroléine sur la glace pure entre 203 et 233 K. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25). Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir sont représentées par les courbes en trait plein. Les courbes en pointillées correspondent aux régressions en utilisant le modèle de Langmuir avec la valeur de N_M fixée égale à $1,72 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻².

Si l'entropie d'adsorption de l'acroléine est considérée comme constante sur le domaine de températures 203 – 233 K, elle peut être calculée à partir des valeurs de ΔH_{vap} et T_{eb} référencées dans les tableaux IV.2 et 4, selon l'équation ci-dessous :

$$\text{équation.II.33} \quad -\Delta S_{ads} = \Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{eb}} = \frac{21240}{330} = -64,4 \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$$

D'après les résultats des nouvelles régressions (figure IV. 13) et la valeur de l'entropie d'adsorption déterminée ($\Delta S_{ads} = -64,4$ J.K⁻¹.mol⁻¹), l'enthalpie et l'énergie libre d'adsorption de l'acroléine peuvent être calculées à chaque température étudiée (équation II.27 et 30). Tous les résultats sont répertoriés dans le tableau IV. 17.

tableau IV. 17 Coefficients de partage $K_{Lang C}$ déterminés en appliquant le modèle de Langmuir aux isothermes d'adsorption de l'acroléine obtenus sur des surfaces de glace pure entre 233 et 203 K, en fixant la valeur de N_M à $1,72 (\pm 0,03) \times 10^{14}$ molécules.cm⁻². L'enthalpie et énergie libre d'adsorption de l'acroléine, calculées pour chaque température étudiée, sont également reportées. Les erreurs correspondent à $2\sigma + 5\%$ (voir texte).

T (K)	R ²	N _M (× 10 ¹⁴ molécules.cm ⁻²)	K _{Lang C} (× 10 ¹⁴ molécules.cm ⁻²)	-ΔH _{ads} (kJ.mol ⁻¹)	-ΔG _{ads} (kJ.mol ⁻¹)	-ΔS _{ads} (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
233	0,95	1,72 (±0,03)	0,45 (±0,72)	46,8 (±11,7)	31,8 (±4,7)	64,4
223	0,94		0,53 (±0,87)	45,1 (±11,4)	30,7 (±4,6)	
213	0,98		0,76 (±0,52)	43,7 (±8,5)	30,0 (±2,8)	
203	0,97		1,14 (±0,63)	42,3 (±7,9)	29,2 (±2,5)	

Les incertitudes données dans le tableau IV. 17 sont égales à $\pm (2\sigma + 5\%)$ où σ est la déviation standard obtenue lors de la régression et 5 % l'erreur systématique.

L'enthalpie d'adsorption de l'acroléine sur des surfaces de glace pure est alors dépendante de la température et comprise entre -46,8 (±11,7) kJ.mol⁻¹ à 233 K et -42,3 (±7,9) kJ.mol⁻¹ à 203 K. De la même façon, l'énergie libre d'adsorption varie entre -31,8 (±4,7) kJ.mol⁻¹ à 233 K et -29,2 (±2,5) kJ.mol⁻¹ à 203 K.

b. Modèle de Langmuir linéaire

Le modèle de Langmuir a pu être appliqué aux isothermes obtenues entre 203 et 233 K pour déterminer les paramètres thermodynamiques régissant l'adsorption de l'acroléine sur des surfaces de glace pure. Toutefois, ce modèle ne pouvant être utilisé pour les données obtenues à 243 K, chaque isotherme du domaine de température étudié est retraitée en utilisant le modèle de Langmuir linéaire (figure IV. 14). Lorsque le domaine étudié s'étend au delà du domaine de linéarité, la limite supérieure des concentrations pour lesquelles le modèle de Langmuir peut être appliqué est précisée dans le tableau IV. 18.

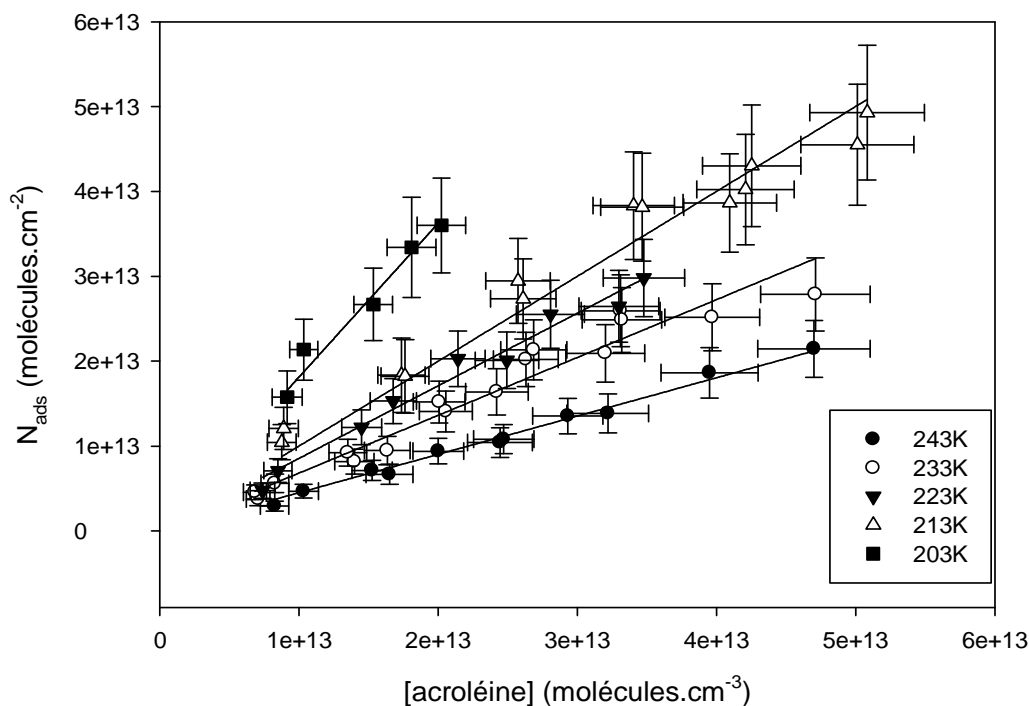


figure IV. 14 Isothermes d'adsorption de l'acroléine sur la glace pure aux cinq températures étudiées. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25). Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir linéaire sont représentées par les courbes en trait plein.

tableau IV. 18 Valeurs de $K_{Lin C}$ déterminées par régression linéaire des isothermes d'adsorption de l'acroléine sur des surfaces de glace pure aux cinq températures étudiées. Les enthalpies et énergies libres d'adsorption de l'acroléine sur des surfaces de glace pure sont calculées en utilisant le modèle de Langmuir linéaire et en fixant $\Delta S_{ads} = -64,4 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Toutes les valeurs du tableau sont données avec des erreurs des incertitudes de $2\sigma + 5\%$ (voir texte).

T (K)	$K_{Lin C}$ (cm)	Domaine de linéarité ($\times \text{molécules.cm}^{-3}$)	R^2	$-\Delta H_{ads}$ (kJ.mol ⁻¹)	$-\Delta G_{ads}$ (kJ.mol ⁻¹)
243	0,45 ($\pm 0,04$)	$< 4,7 \times 10^{13} *$	0,99	47,7 ($\pm 7,5$)	32,0 ($\pm 1,7$)
233	0,68 ($\pm 0,07$)	$< 4,7 \times 10^{13} *$	0,95	46,5 ($\pm 7,4$)	31,5 ($\pm 1,8$)
223	0,86 ($\pm 0,08$)	$< 3,5 \times 10^{13}$	0,98	44,9 ($\pm 7,1$)	30,6 ($\pm 1,7$)
213	1,00 ($\pm 0,10$)	$< 5,1 \times 10^{13} *$	0,95	43,2 ($\pm 6,8$)	29,5 ($\pm 1,6$)
203	1,81 ($\pm 0,18$)	$< 2 \times 10^{13}$	0,98	42,2 ($\pm 6,7$)	29,1 ($\pm 1,3$)

* : ces domaines correspondent à l'ensemble de la gamme étudiée.

Les incertitudes données dans le tableau IV. 18 sont égales à $\pm (2\sigma + 5\%)$ où σ est la déviation standard obtenue lors de la régression et 5 % l'erreur systématique.

L'enthalpie d'adsorption de l'acroléine sur des surfaces de glace pure varie donc entre $-47,7 (\pm 7,5) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 243 K et $-42,2 (\pm 6,7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 203 K. L'énergie libre d'adsorption quant à elle, varie peu sur la gamme de température de notre étude ($-\Delta G_{ads}$ (moyen) = $30,5 (\pm 1,1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ où l'erreur donnée correspond à l'écart type de la moyenne).

C. ADSORPTION DU BENZALDEHYDE SUR DES SURFACES DE GLACE PURE

En dépit de l'intérêt croissant pour l'étude de l'adsorption des COVs à la surface de la glace en raison de leur pertinence atmosphérique, à notre connaissance, aucune étude n'a jusqu'ici porté sur l'adsorption des COVs aromatiques oxygénés sur des surfaces de glace. Or, on peut penser que la présence d'un groupement phényle modifie le comportement de la molécule adsorbée. Le benzaldéhyde est le composé aromatique carbonyle principal de la troposphère [Atkinson, 1994]. L'objectif de la présente étude est d'examiner son interaction avec des surfaces de glace à des températures rencontrées dans la haute et la moyenne troposphère. Il est à noter que le benzaldéhyde peut être considéré comme un modèle simple d'aldéhydes aromatiques. Notre approche associe des expérimentations en réacteur à écoulement (détermination des isothermes d'adsorption entre 233 et 253 K) et une approche théorique, par simulations de Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique, de l'adsorption à 233 K sur une surface de glace de structure *Ih* dite *proton disordered* [Buch et al., 1998]. Les travaux de simulation numérique ont été menés en collaboration avec S. Picaud (Institut UTINAM—UMR CNRS 6213, Faculté des Sciences, Université de Franche-Comté), P. Jedlovszky (Laboratory of Interfaces and Nanosized Systems, Institute of Chemistry, Eötvös Loránd University, HAS Research Group of Technical Analytical Chemistry), et G. Hantal (UTINAM, Besançon ; Laboratory of Interfaces and Nanosized Systems, Institute of Chemistry, Eötvös Loránd University). Cette démarche permet d'obtenir des informations complémentaires détaillées et pertinentes sur le système étudié. À notre connaissance, ce travail est le

premier portant sur l'adsorption du benzaldéhyde sur des surfaces de glace pour des températures représentatives de la moyenne et haute troposphère. De la même façon, ce travail est le premier mené conjointement entre expérimentateurs et simulateurs portant sur l'étude de l'adsorption d'une espèce aromatique sur la glace. Cette collaboration a fait l'objet d'une publication dans *Langmuir* en 2010 [Petitjean et al., 2010c].

i. Partie expérimentale

a. Généralités

L'étude expérimentale de l'interaction du benzaldéhyde (Acros Organics, pureté $\geq 98\%$) sur des surfaces de glace pure a été menée entre 233 et 253 K en chauffant légèrement l'injecteur pour éviter toute condensation du benzaldéhyde gazeux. Ce domaine de température est relativement restreint du fait de la relative faible pression de vapeur de ce composé (entre $5,96 \times 10^{-2}$ et $9,01 \times 10^{-1}$ Pa, sur la gamme de température 233 – 253 K, selon nos calculs regroupés dans le tableau IV. 3). De la même façon que pour l'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace pure, l'adsorption du benzaldéhyde a été trouvée totalement réversible sur le domaine de températures et de concentrations de notre étude.

b. Isothermes d'adsorption

Quelle que soit la température étudiée, les isothermes ont toutes montrées un comportement linéaire sur tout le domaine de concentration étudié. Le modèle de Langmuir linéaire est donc le modèle le plus adapté pour traiter les isothermes obtenues expérimentalement sur la gamme de température 233 – 253 K. Par ailleurs, d'après les valeurs de l'enthalpie de vaporisation et la température d'ébullition égales respectivement à $50,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et 452 K [NIST], l'entropie d'adsorption du benzaldéhyde

est considérée comme constante et égale à $-111,3$ $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ d'après l'équation II.33.

$$\text{équation II.33} \quad -\Delta S_{ads} = \Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{eb}} = \frac{50300}{452} = -111,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Les isothermes obtenues expérimentalement dans notre étude sont présentées sur la figure IV. 15, ainsi que les régressions linéaires correspondant au modèle de Langmuir linéaire. Pour chaque température, le résultat des régressions linéaires ainsi que les enthalpies et énergies libres d'adsorption du benzaldéhyde sur des surfaces de glace pure calculées sont répertoriées dans le tableau IV. 19.

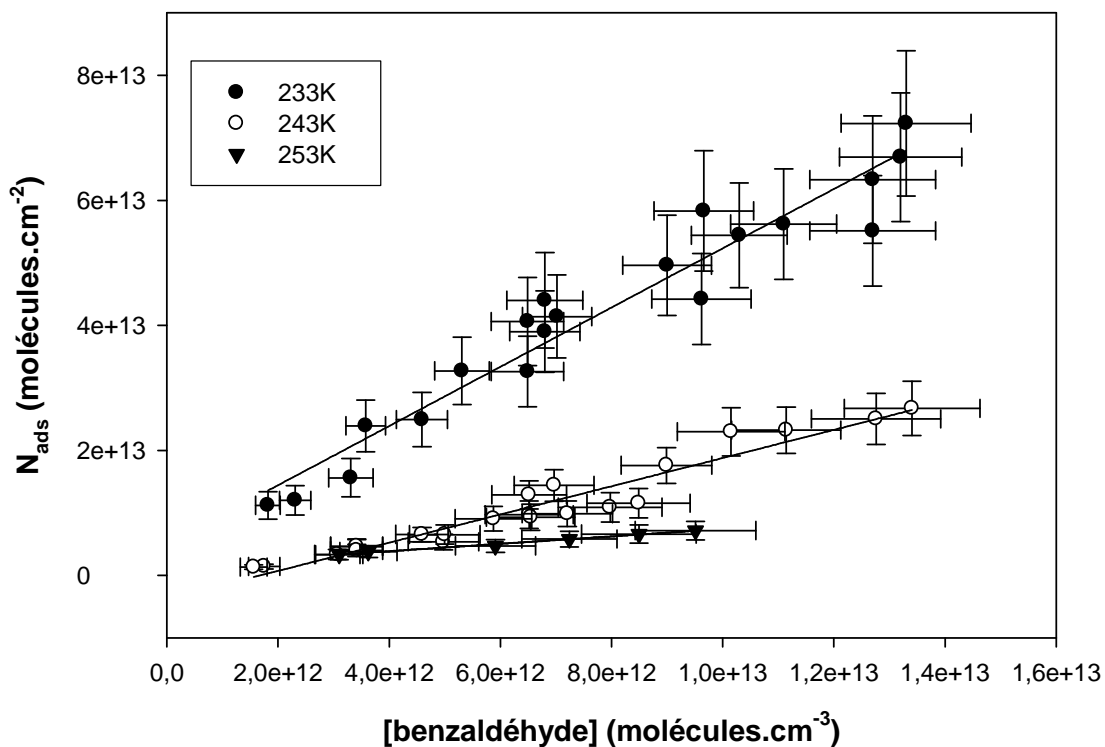


figure IV. 15 Isothermes d'adsorption du benzaldéhyde sur la glace pure entre 233 et 253 K. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25). Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir linéaire sont représentées par les courbes en trait plein.

tableau IV. 19 Valeurs de $K_{Lin c}$ déterminées par régression linéaire des isothermes d'adsorption du benzaldéhyde sur des surfaces de glace pure aux trois températures étudiées. Les enthalpies et énergies libres d'adsorption du benzaldéhyde sur des surfaces de glace pure sont calculées en utilisant le modèle de Langmuir linéaire et en fixant $\Delta S_{ads} = -111,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Toutes les valeurs du tableau sont données avec des incertitudes de $2\sigma + 5\%$ (voir texte).

T (K)	$K_{Lin c}$ (cm)	R^2	$-\Delta H_{ads}$ (kJ.mol⁻¹)	$-\Delta G_{ads}$ (kJ.mol⁻¹)
253	0,80 ($\pm 0,11$)	0,86	62,7 ($\pm 10,0$)	34,5 ($\pm 2,0$)
243	1,79 ($\pm 0,24$)	0,88	61,8 ($\pm 9,9$)	34,8 ($\pm 2,0$)
233	5,26 ($\pm 0,52$)	0,93	61,4 ($\pm 9,7$)	35,5 ($\pm 2,0$)

L'enthalpie d'adsorption du benzaldéhyde sur des surfaces de glace pure varie donc entre $-62,7 (\pm 10,0) \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 253 K et $-61,4 (\pm 9,7) \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 233 K et l'énergie libre entre $-34,5 (\pm 2,0) \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 253 K et $-35,5 (\pm 2,0) \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 233 K.

ii. Partie théorique

Les études expérimentales, lorsqu'elles sont complétées par des simulations numériques, permettent d'obtenir des informations au niveau moléculaire sur la structure tridimensionnelle de la couche d'adsorption. De plus, la comparaison des résultats issus de l'expérience à ceux obtenus par les calculs permet de valider les deux approches. Parmi les différentes techniques de simulation numériques, la méthode de Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique (GCMC) permet la modélisation d'une isotherme d'adsorption par la détermination de la concentration à la surface du COV étudié en fonction de son potentiel chimique [Adams, 1975; Allen et Tildesley, 1987]. La méthode GCMC a été appliquée avec succès à un ensemble de processus d'adsorption différents, tels que l'adsorption des COVs sur la glace [Hantal et al., 2007; 2008; Jedlovsky et al., 2008], ainsi que celle de l'eau à la surface de diverses matières carbonées [Moulin et al., 2007; Moulin et al., 2008], l'adsorption sur des structures organiques covalentes [Garberoglio, 2007], de la silice [Puibasset et Pellenq, 2003; 2005],

des monocouches auto-assemblées [Szöri *et al.*, 2010] et différents oxydes métalliques [Croteau *et al.*, 2008; 2009; Daub *et al.*, 2006].

a. Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique : quelques détails techniques

La dimension de la boîte de simulation selon les axes X, Y et Z est de $100 \times 35,926 \times 38,891 \text{ \AA}^3$, où X est l'axe perpendiculaire à la surface de la glace. Elle est caractérisée par la présence de 18 couches moléculaires d'eau, contenant 160 molécules chacune. Les molécules d'eau sont décrites par le modèle à cinq sites TIP5P (five-site transferable interaction potential) [Mahoney *et Jorgensen*, 2000], dont le point de fusion est connu pour être assez proche de celui mesuré expérimentalement pour la glace dans les conditions normales de pression [Vega *et al.*, 2005]. Le benzaldéhyde est décrit par le champ de force usuel OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations), modifié pour introduire la distribution de charge calculée par Canneaux *et al.* [Canneaux *et al.*, 2006; Jorgensen *et al.*, 1996]. L'énergie d'interaction de deux molécules a été calculée comme la somme de leurs interactions de site (Lennard-Jones) et de charge (Coulomb). L'énergie potentielle d'interaction d'une molécule étant dominée par les interactions avec les molécules voisines les plus proches, les interactions à longues distances sont négligées. Habituellement, seules les interactions avec les molécules situées à l'intérieure d'une sphère de rayon défini selon l'équation IV. 14 sont prises en compte.

équation IV. 14
$$r_{tronc} = \frac{1}{2} \min[X, Y, Z]$$

où X, Y et Z sont les dimensions de la boîte de simulation (respectivement, la longueur, la largeur et la hauteur)

Dans le cadre de cette étude, toutes les interactions ont été tronquées à zéro au-delà de la distance moléculaire de $12,5 \text{ \AA}$. L'énergie potentielle totale du système est alors calculée comme la somme des énergies d'interaction de toutes les paires de molécules pouvant réagir à l'intérieur de la sphère d'interaction. En théorie, le système doit être quasi infini pour que la taille de la boîte de simulation n'influe pas sur les propriétés calculées et éviter les effets de bord. La boîte de simulation est donc dupliquée de manière à obtenir un réseau quasi infini de cellules identiques. Une particule donnée de

la cellule primitive sera donc en interaction avec les particules de cette même cellule mais aussi avec les particules contenues dans les cellules images [Allen et Tildesley, 1987].

Les simulations numériques sont réalisées à l'aide du programme MMC de déplacement et d'insertion / suppression du benzaldéhyde [Mezei]. Le déplacement d'une molécule choisie au hasard est réalisé de manière aléatoire de façon à ce que son déplacement n'excède pas plus de 0,25 Å et que sa rotation autour d'un axe choisi au hasard n'excède pas 15°. Les molécules d'eau et de benzaldéhyde sont sélectionnées pour de tels mouvements avec des probabilités égales. D'après les mesures d'insertion / suppression effectuées à partir de l'algorithme de Mezei, le rayon minimal d'une cavité vide pouvant être occupée est de 2,9 Å [Mezei, 1980; 1989]. Les cavités appropriées sont recherchées dans une grille de $100 \times 100 \times 100 \text{ \AA}^3$, qui est régénérée tous les millions de pas de Monte Carlo. Les tentatives d'insertion de particules et de suppression sont réalisées alternativement.

La phase d'équilibration, à l'issue de laquelle le système a perdu la mémoire des conditions initiales, dure jusqu'à ce que tous les paramètres de contrôle se stabilisent autour d'une valeur moyenne. Dans le cadre de cette étude, les systèmes ont été équilibrés après 100 à 500 millions de pas de simulation de Monte Carlo. Le nombre de molécules de benzaldéhyde dans le système est ensuite déterminé en faisant la moyenne de 300 à 400 millions de configurations d'équilibre ainsi déterminées. Enfin, au potentiel chimique sélectionné, les valeurs de 2000 exemples de configurations, séparés les uns des autres par 100 000 étapes de simulation de Monte Carlo chacune, ont été enregistrées pour des analyses détaillées. Dans ces analyses, les deux surfaces de glace présentes dans la boîte de base ont été traitées séparément, par conséquent, tous les résultats sont la moyenne de plus de 2000 exemples de configurations et des deux surfaces de glace par système.

b. Résultats des simulations

1. Isothermes

La pression relative du benzaldéhyde et son potentiel chimique sont liés selon l'équation IV. 15.

équation IV. 15

$$\frac{P}{P^0} = \frac{\exp(\beta\mu)}{\exp(\beta\mu_0)}$$

où $\beta = 1/k_B T$, avec k_B la constante de Boltzmann,

μ_0 est la valeur du potentiel chimique correspondant à la condensation du benzaldéhyde égale à 61,075 kJ.mol⁻¹ d'après les simulations.

Ainsi, l'isotherme d'adsorption du benzaldéhyde sur des surfaces de glace pure est obtenue en faisant varier le potentiel chimique μ du benzaldéhyde, dans notre cas entre 70,31 et 60,66 kJ.mol⁻¹. Le nombre moyen de molécules de benzaldéhyde $\langle N \rangle$ déterminé par les multiples simulations est alors reporté en fonction du potentiel chimique appliqué lors des simulations. Dans le cadre de cette étude, 29 simulations de Monte Carlo ont été réalisées dans l'ensemble grand canonique (μ, V, T) pour modéliser l'adsorption du benzaldéhyde sur des surfaces de glace à 233 K. Les valeurs du potentiel chimique du benzaldéhyde appliquées lors des différentes simulations ainsi que les valeurs résultantes du nombre moyen de molécules de benzaldéhyde $\langle N \rangle$ sont reportées dans le tableau IV. 20. L'isotherme ainsi déterminée est représentée sur la figure IV. 16. D'après l'allure de l'isotherme obtenue, 3 systèmes (I, II et III) d'intérêt particulier sont observés et repérés sur la figure IV. 16 par des flèches.

tableau IV. 20 Valeurs du potentiel chimique du benzaldéhyde appliquées lors des différentes simulations par la méthode GCMC ainsi que les valeurs résultantes du nombre moyen de molécules de benzaldéhyde $\langle N \rangle$ à la surface de la glace.

μ (kJ.mol ⁻¹)	-60,66	-61,05	-61,10	-61,15	-61,24	-61,34	-61,44 ^a	-61,53
$\langle N \rangle$	280,0	280,0	114,7	114,3	113,0	112,4	111,7	112,4
μ (kJ.mol ⁻¹)	-61,63	-61,73	-61,82	-61,92	-62,01	-62,21 ^b	-62,59	-62,98
$\langle N \rangle$	112,9	113,7	112,1	110,1	111,2	59,67	45,13	32,63
μ (kJ.mol ⁻¹)	-63,36	-63,75 ^c	-64,14	-64,52	-64,91	-65,29	-65,68	-66,07
$\langle N \rangle$	29,31	21,86	18,77	13,09	12,15	7,61	7,35	7,47
μ (kJ.mol ⁻¹)	-66,45	-67,42	-68,38	-69,35	-70,31			
$\langle N \rangle$	5,18	3,66	2,66	1,98	0,99			

^asystème I ^bsystème II ^csystème III

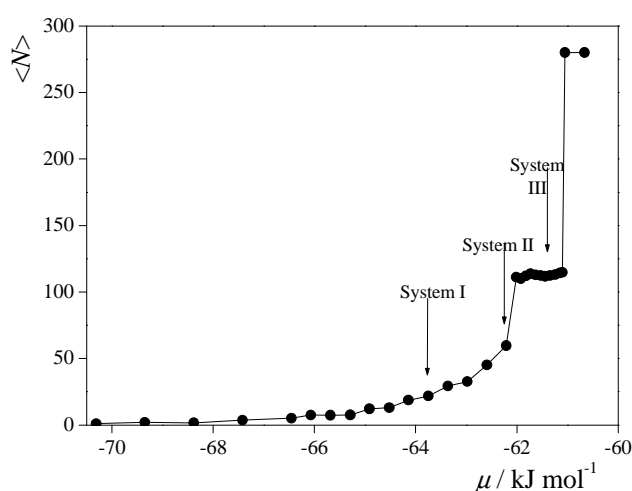


figure IV. 16 Nombre moyen de molécules de benzaldéhyde $\langle N \rangle$ résultant des simulations par la méthode GCMC en fonction de la valeur du potentiel chimique du benzaldéhyde appliquée lors des différentes simulations. Trois systèmes d'intérêt particulier ont été identifiés et seront détaillés plus loin.

Comme cela est représenté sur la figure IV. 16, l'isotherme d'adsorption augmente exponentiellement aux faibles valeurs de potentiel chimique (faible P/P_0) jusqu'à la valeur de μ égale à -62 kJ.mol⁻¹. Ce comportement est caractéristique de l'adsorption de molécules de benzaldéhyde à la surface de la glace indépendamment de la présence ou l'absence d'autres molécules de benzaldéhyde déjà adsorbées. Pour une gamme de potentiel chimique comprise entre $-62,0$ et $-61,1$ kJ.mol⁻¹, l'isotherme présente un plateau de saturation, où la densité de surface des molécules de benzaldéhyde est

d'environ $6,7 \mu\text{mol.m}^{-2}$. Ce plateau correspond à la présence d'une couche d'adsorption particulièrement stable. Enfin, la condensation du benzaldéhyde est obtenue à partir d'une valeur de μ comprise entre $-61,1$ et $-61,05 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

2. Caractérisation des systèmes et orientation des molécules adsorbées

Un aperçu instantané des molécules de benzaldéhyde adsorbées à la surface de la glace ainsi que les orientations privilégiées (α , β , γ) sont représentés sur la figure IV. 17 pour les trois systèmes à l'équilibre. Pour chaque système les clichés sont présentés à la fois en vue de côté (première colonne) et en vue de dessus (deuxième colonne).

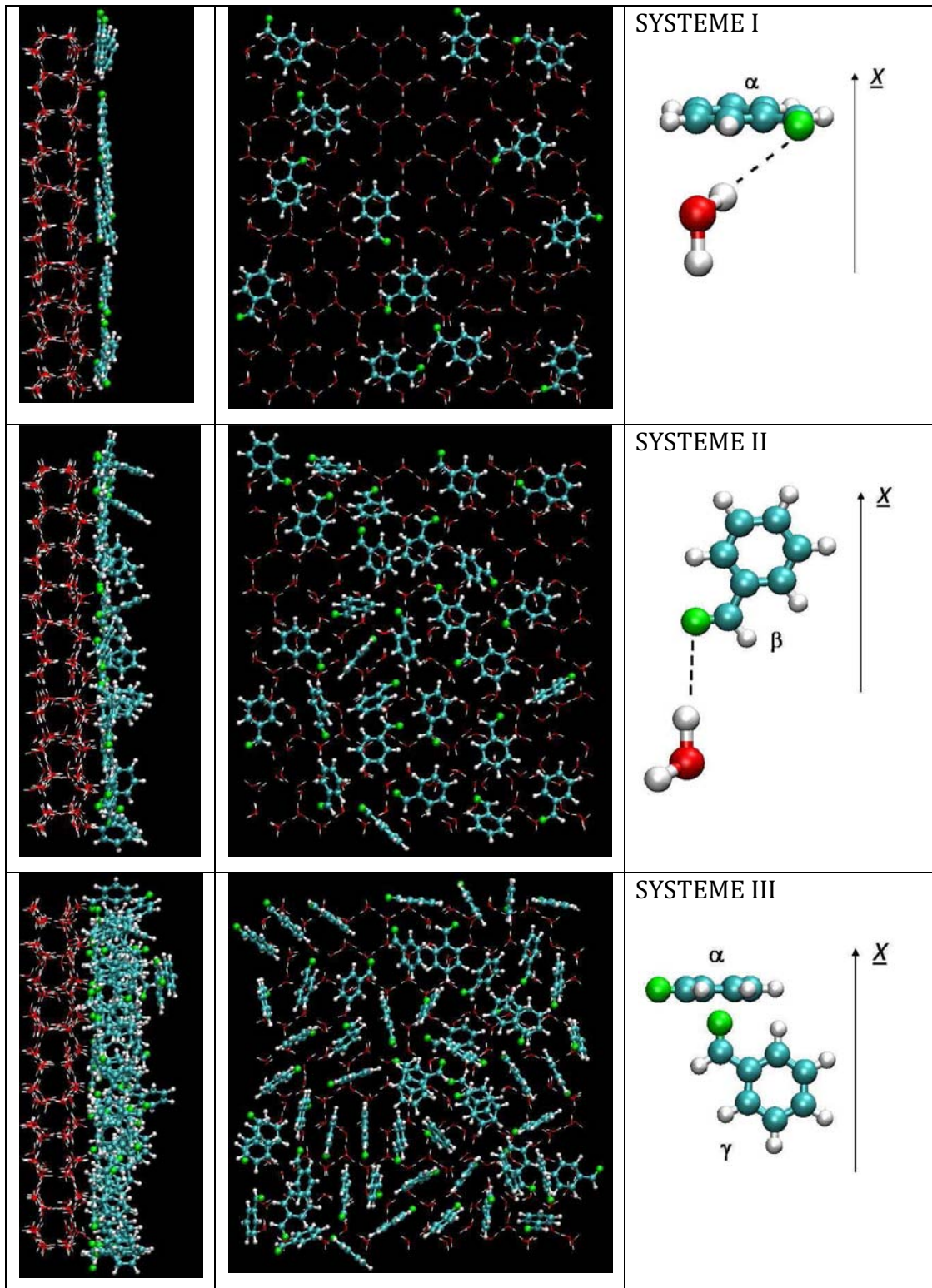


figure IV. 17 Aperçus instantanés des molécules de benzaldéhyde adsorbées sur une surface de glace à 233 K représentés pour les trois systèmes à l'équilibre identifiés sur la figure IV. 16. Pour chaque système, les clichés sont présentés à la fois en vue de côté (première colonne) et en vue de dessus (deuxième colonne), et l'orientation des molécules adsorbées selon l'axe X y est également précisée (troisième colonne).

Tout d'abord, le **système I**, situé dans la partie en augmentation exponentielle de l'isotherme, correspond à la valeur du potentiel chimique de $-63,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (voir la *figure IV. 16*). Pour cette valeur de potentiel chimique, la première couche moléculaire de benzaldéhyde adsorbée à la surface est loin d'être saturée. D'après les profils de densité réalisés par le travail de modélisation [*Petitjean et al.*, 2010c], les molécules de benzaldéhyde dans ce système sont parallèles à la surface de la glace et la double liaison C=O pointe légèrement vers la surface de la glace selon un angle de $5-10^\circ$ (orientation α comme le montre la *figure IV. 17*). Les interactions entre les molécules de benzaldéhyde ainsi orientées et la surface sont alors maximales. Dans cette configuration, l'angle formé par la double liaison C=O avec la surface est compatible avec la formation d'une liaison hydrogène avec un OH de la surface de glace. De plus, le cycle aromatique est alors quasi-parallèle à la surface ce qui permet un maximum d'interactions de dispersion entre le benzaldéhyde et la glace. Par ailleurs, on notera qu'une telle configuration semble favorable à l'optimisation d'une interaction de type dipôle-dipôle entre le benzaldéhyde et la molécule d'eau la plus proche, située juste en-dessous.

Le **système II**, caractérisé par un potentiel chimique égal à $-62,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (voir *figure IV. 16*), se situe à proximité du plateau de saturation. Toujours d'après le profil de densité, les molécules adsorbées semblent se fixer à la surface selon deux orientations différentes : parallèlement (orientation α déjà observée pour le système I) et avec un angle proche de 90° . Comme l'illustre la *figure IV. 17*, la quantité croissante de molécules de benzaldéhyde adsorbées tend à favoriser une orientation perpendiculaire à la surface selon laquelle la double liaison C=O est orientée vers la surface de glace (orientation β). Pour les molécules dont le cycle est dans un plan perpendiculaire à la surface, la double liaison C=O fait un angle de $15-20^\circ$ avec le plan principal de la molécule de benzaldéhyde. Et ce nouvel alignement est stabilisé par la formation d'une liaison hydrogène entre la double liaison C=O et une molécule d'eau de la surface.

Le système III est situé quant à lui sur le plateau de saturation à un potentiel de $-61,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et est caractérisé par une couche d'adsorption des molécules de benzaldéhyde particulièrement stable. Comme le montre la *figure IV. 17*, l'orientation dominante des molécules de la couche très stable est perpendiculaire à la surface (conformément à l'idée qu'avec ce type d'orientation le nombre de molécules adsorbées à la surface de la glace est maximal). Dans cette orientation, la double liaison C=O n'est plus orientée vers

la surface de glace mais à l'opposé (orientation γ). En plus de la couche moléculaire déjà saturée (qui contient donc des molécules en orientation γ , mais aussi encore des molécules en orientation α et β), on peut observer les traces d'une seconde couche moléculaire également présente. Dans ces conditions, les électrons délocalisés π du cycle benzénique des molécules de la seconde couche moléculaire peuvent interagir avec les atomes O de forte électronégativité des molécules de benzaldéhyde formant la couche moléculaire saturée selon l'orientation γ . Ce type d'interaction stabilise l'orientation α des molécules de benzaldéhyde présentes dans la seconde couche moléculaire.

3. Energies d'adsorption

Dans le cadre de l'étude théorique, l'énergie d'adsorption est déterminée à partir du calcul de l'énergie d'interaction d'une molécule de benzaldéhyde adsorbée avec le reste du système (U_b) dont les contributions sont l'énergie d'interaction d'une molécule de benzaldéhyde adsorbée avec les autres molécules adsorbées (U_b^{BA}) et avec la surface de glace (U_b^{ice}). La distribution de l'énergie de liaison U_b et de ses contributions est présentée sur la figure IV. 18 pour chacun des trois systèmes dont on réalise ici l'étude détaillée. De plus, dans le cas du système III pour chacune des contributions, les énergies mises en jeu lors des différentes orientations α , β et γ y sont également précisées.

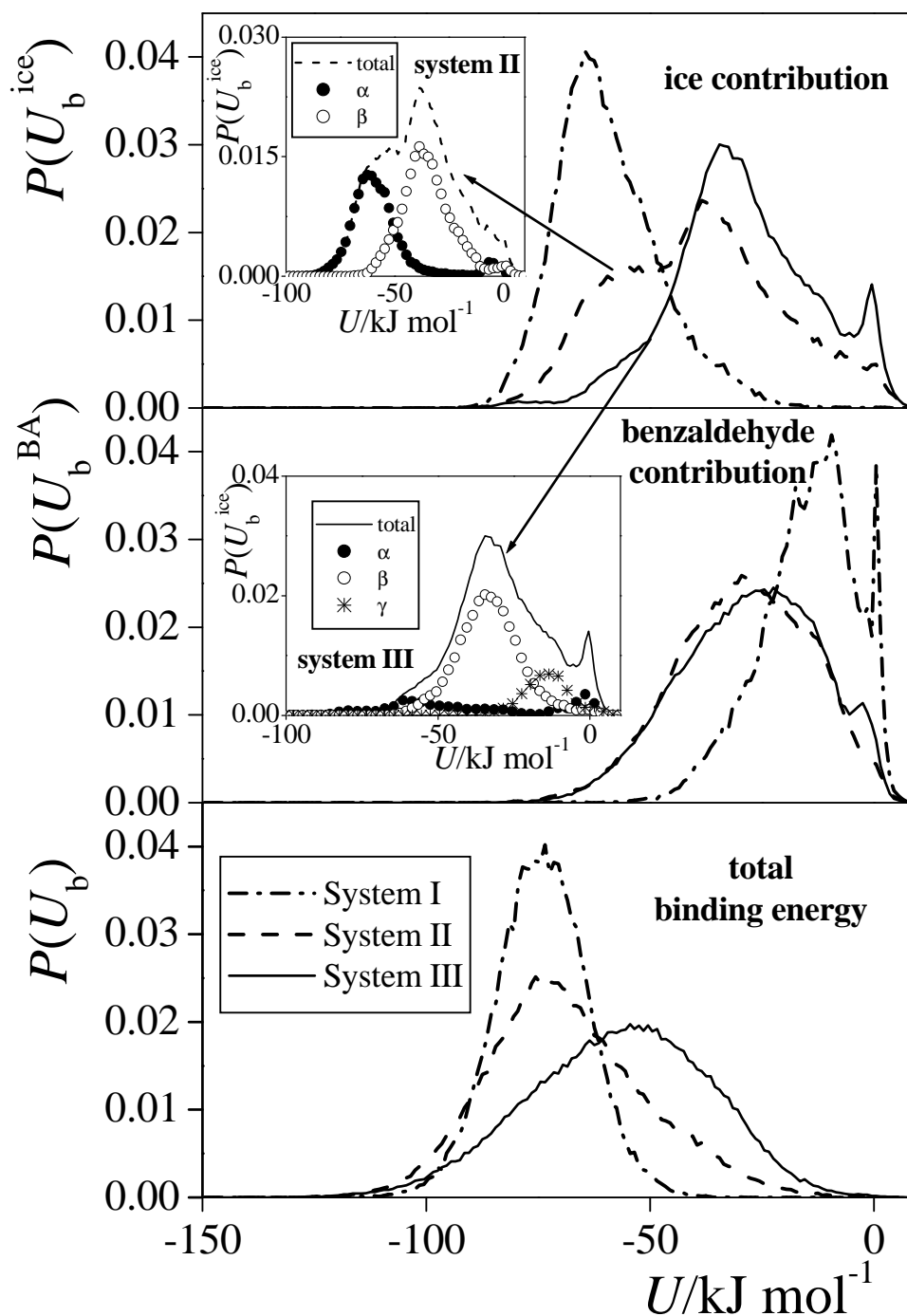


figure IV. 18 Distribution de l'énergie de liaison totale d'une molécule de benzaldéhyde adsorbée (U_b représentée sur le graphique du bas) et ses contributions provenant de l'interaction avec les autres molécules de benzaldéhyde adsorbées (U_b^{BA} , sur le graphique du milieu) et avec la surface de glace (U_b^{ice} , sur le graphique du haut). Pour chaque graphique, les énergies correspondantes à chacun des trois systèmes d'intérêts sont précisées : I (ligne pointillée-pointillé), II (ligne pointillée) et III (ligne continue). Dans le cas des systèmes II et III, la contribution de chaque orientation α (cercles pleins), β (cercles ouverts) et γ (astérisques) à l'énergie d'interaction benzaldéhyde/glace est précisée.

Pour le **système I**, la distribution de l'énergie d'interaction benzaldéhyde/glace est unimodale, avec un pic à environ -64 kJ.mol^{-1} confirmant l'orientation unique (parallèle) des molécules adsorbées par rapport à la surface de glace aux faibles taux de recouvrement.

Dans le **système II**, la distribution de l'énergie d'interaction benzaldéhyde/glace est bimodale avec deux maxima à -58 kJ.mol^{-1} et -38 kJ.mol^{-1} . Encore une fois, cette distribution est en accord avec les deux orientations que prennent préférentiellement les molécules de benzaldéhyde. Une molécule de benzaldéhyde adsorbée sur une surface de glace selon l'orientation α ou β peut créer des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau de la surface. La différence d'amplitude des pics d'environ 20 kJ.mol^{-1} est donc une estimation de la force de l'interaction qui se produit dans le cas d'une orientation α , lors du transfert des électrons π du cycle benzénique vers l'atome d'oxygène très électronégatif de l'eau.

Enfin, dans le **système III**, la distribution de l'énergie d'interaction benzaldéhyde/glace montre un léger épaulement vers -58 kJ.mol^{-1} , un pic principal à -34 kJ.mol^{-1} qui présente également un épaulement vers -14 kJ.mol^{-1} , et un petit pic proche de zéro. Comme pour le système II, l'épaulement de plus basse énergie est caractéristique des molécules en interaction avec la surface selon une orientation α . Le pic principal correspond aux molécules adsorbées à la surface de la glace suivant une orientation β . Le léger épaulement aux énergies les plus hautes peut être attribué à des molécules d'orientation γ présentes dans le système et qui ne peuvent pas former des liaisons hydrogène avec la surface de la glace. Le pic au voisinage de zéro est caractéristique des molécules de la deuxième couche moléculaire, qui ne sont pas en contact avec la surface de glace et qui ont une orientation α comme cela est représenté dans le cadre du graphique du milieu de la figure IV. 18.

Pour ce qui est de la répartition de l'énergie d'interaction entre les molécules de benzaldéhyde adsorbées, le système I présente un pic vers zéro causé par la présence de quelques molécules de benzaldéhyde totalement isolées des autres sur la surface et un autre vers -10 kJ.mol^{-1} qui indique la tendance qu'ont les molécules adsorbées de benzaldéhyde à former des auto-agrégats latéraux. A des taux de recouvrement de surface plus élevés, la distribution devient unimodale. L'énergie de -28 kJ.mol^{-1} est celle

de l'interaction $\pi - \pi$ des cycles benzéniques voisins ainsi que celle de l'interaction dipôle-dipôle des fonctions 'aldéhydes' voisines.

L'énergie d'interaction totale d'une molécule de benzaldéhyde adsorbée avec le reste du système (U_b) montre un seul pic autour de -75 kJ.mol^{-1} à la fois dans le système I et II, à savoir une énergie qui est nettement plus faible que le pic caractéristique du système III (-50 kJ.mol^{-1}). Ces résultats montrent qu'aux forts taux de recouvrement de surface, la couche d'adsorption correspondant au plateau de l'isotherme d'adsorption est particulièrement stable.

D. ADSORPTION DE L'HYDROXYACETONE SUR DES SURFACES DE GLACE

Le but de la présente étude est de quantifier l'interaction de l'hydroxyacétone (Alfa Aesar, pureté $\geq 95 \%$) avec des surfaces de glace pure et dopée, à des températures rencontrées à des altitudes moyennes et dans la HT. Comme pour le benzaldéhyde, notre approche associe des expérimentations en réacteur à écoulement (détermination des isothermes d'adsorption entre 213 et 253 K) et une approche théorique menée par dynamique moléculaire classique dans l'ensemble canonique. Les travaux de simulation numérique ont été menée en collaboration avec S. Picaud (Institut UTINAM—UMR CNRS 6213, Faculté des Sciences, Université de Franche-Comté), P. Jedlovszky et M. Darvas (Laboratory of Interfaces and Nanosized Systems, Institute of Chemistry, Eötvös Loránd University, HAS Research Group of Technical Analytical Chemistry). Les résultats de cette simulation sont d'un intérêt particulier car l'hydroxyacétone, produit *in situ* dans l'atmosphère par oxydation de nombreux COVs, peut être considéré comme un modèle simple de COV oxygénés polyfonctionnels. À notre connaissance, ce travail est le premier concernant l'adsorption de l'hydroxyacétone sur les surfaces de glace pour des températures rencontrées à des altitudes moyennes et dans la HT. C'est également la première étude menée conjointement d'un point de vue expérimental et théorique sur l'adsorption d'une espèce polyfonctionnelle sur la glace. Une publication sur cette

collaboration a été soumise le 2 août, dans une édition spéciale dédiée à la chimie atmosphérique dans le journal 'Chem. Phys. Chem' en 2010 [*Petitjean et al., 2010a*].

i. Partie expérimentale

a. Généralités

Les conditions expérimentales de l'interaction de l'hydroxyacétone avec des surfaces de glace pure sont regroupées dans le tableau IV. 5. Quelque soit la température de l'expérience menée, l'injecteur a été soumis à un chauffage léger pour éviter toute condensation de l'hydroxyacétone gazeux le long de l'injecteur. De la même façon que pour les composés précédemment étudiés, l'interaction de l'hydroxyacétone a été trouvée totalement réversible sur les domaines de température et de concentration étudiés et cela pour des échantillons de glace pure ou de glace dopée. En outre, la figure IV. 19 représente l'évolution de la concentration d'hydroxyacétone en phase gazeuse en fonction du temps d'acquisition pour quatre cycles d'adsorption et de désorption obtenus à partir d'échantillons de glace pure (trait rouge) et dopée (trait noir) avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % massique entre 223 et 253 K. Pour les quatre cycles, la concentration initiale d'hydroxyacétone en phase gazeuse étant proche de 9×10^{11} molécules.cm⁻³ et la surface moyenne d'exposition avoisinant 179 cm², la comparaison directe des cycles est possible.

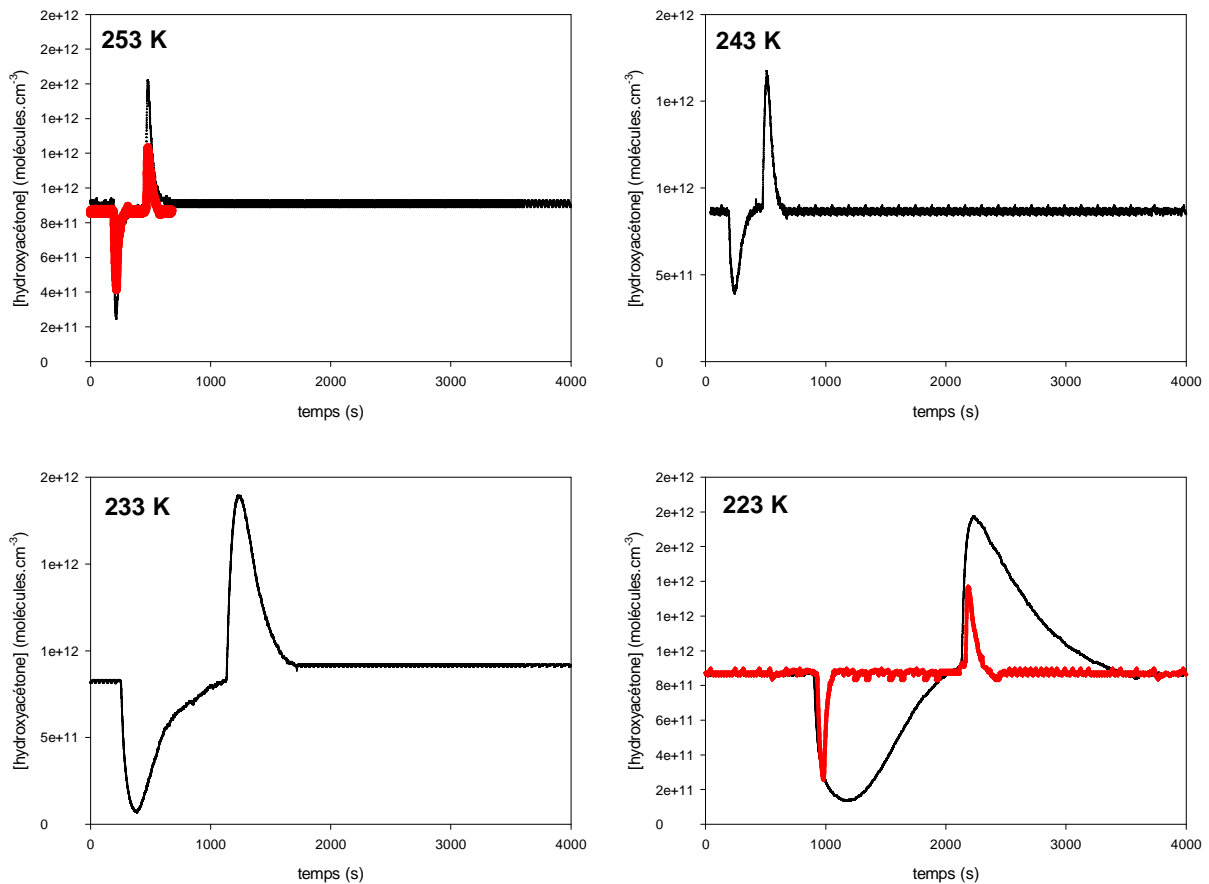


figure IV. 19 Evolution de la concentration d'hydroxyacétone en phase gazeuse en fonction du temps d'acquisition. Les cycles d'adsorption et de désorption sont obtenus à partir d'échantillons de glace pure (trait rouge) et dopée (trait noir) avec une solution d'acide nitrique à 0,063% massique entre 223 et 253 K. La concentration initiale d'hydroxyacétone en phase gazeuse est proche de 9×10^{11} molécules cm^{-3} pour les quatre cycles et la surface moyenne d'exposition avoisine 179 cm^2 .

D'après les cycles représentés sur la figure IV. 19, l'adsorption est d'autant plus importante que la température de la surface de glace est basse et les quantités piégées sur une glace dopée surfondue sont très significativement plus élevées que celles sur une glace pure.

b. Isothermes d'adsorption

1. Adsorption sur la glace pure

Les isothermes d'adsorption de l'hydroxyacétone obtenues sur des échantillons de glace pure entre 213 et 253 K sur tout le domaine de concentration étudié sont représentées sur la figure IV. 20 .

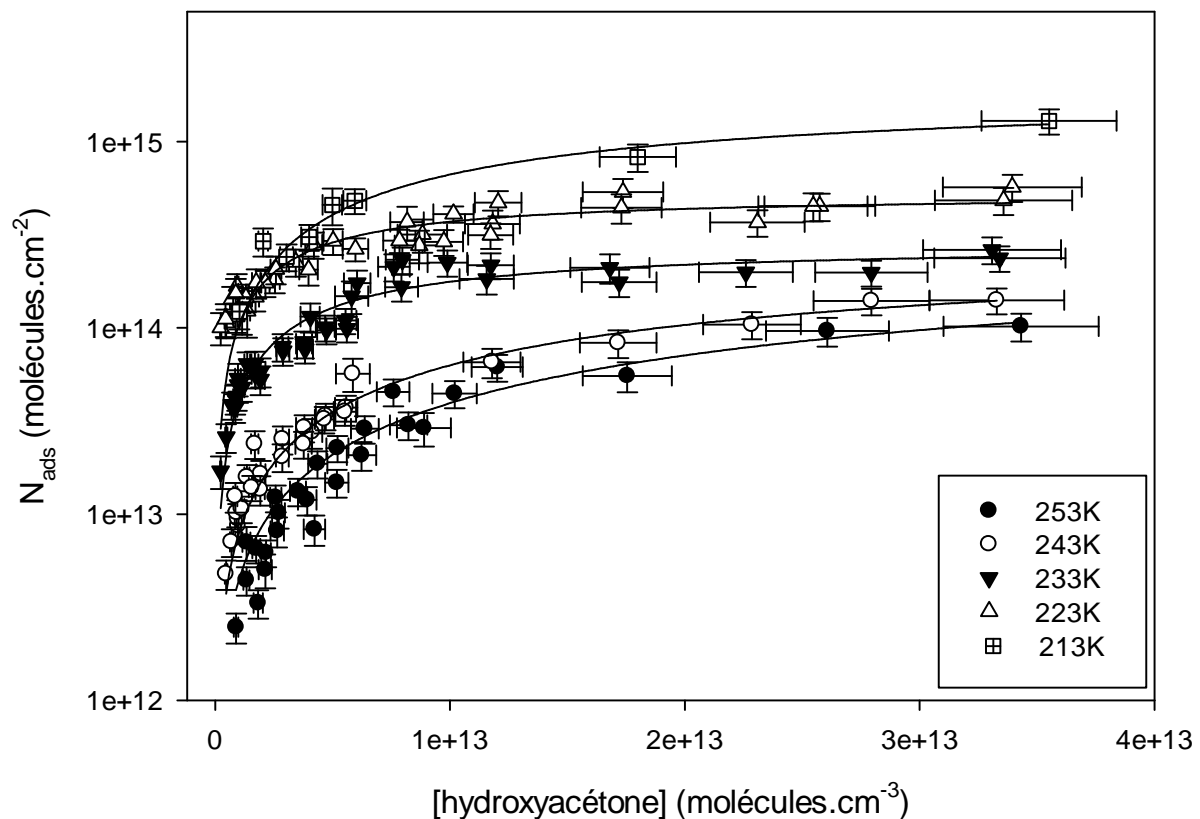


figure IV. 20 Isothermes d'adsorption de l'hydroxyacétone obtenues aux cinq températures étudiées pour des échantillons de glace pure. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25). Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir sont représentées par les courbes en trait plein.

D'après l'allure des isothermes d'adsorption obtenues sur le domaine de température étudié, chaque isotherme a pu être analysée en utilisant le modèle de Langmuir et ainsi permettre la détermination des deux paramètres libres que sont le coefficient de partage K_{Lang} et la capacité de la monocouche N_M . Les résultats des régressions des isothermes obtenues en utilisant ce modèle sont répertoriés dans le tableau IV. 21.

tableau IV. 21 Capacité de la monocouche N_M et coefficient de partage $K_{Lang\ c}$ déterminés en appliquant le modèle de Langmuir aux isothermes d'adsorption de l'hydroxyacétone obtenues sur des surfaces de glace pure entre 213 et 253 K. Les erreurs correspondent à $2\sigma+5\%$ (voir texte).

T (K)	R²	N_M (× 10¹⁴ molécules.cm⁻²)	K_{Lang c} (× 10⁻¹⁴ cm³.molécule⁻¹)
253	0,95	3,65 (±3,60)	1,21 (±0,99)
243	0,98	2,94 (±1,57)	2,72 (±1,09)
233	0,89	2,85 (±1,75)	16,4 (±6,4)
223	0,86	5,26 (±3,45)	24,1 (±9,6)
213	0,97	18,7 (±1,4)	5,51 (±2.82)

Les incertitudes données dans le tableau IV. 21 sont égales à $\pm(2\sigma + 5\%)$ où σ est la dérivation standard obtenue lors de la régression et 5 % l'erreur systématique.

Comme cela a déjà été observé pour les composés précédents, le modèle de Langmuir montre ses limites pour la détermination du coefficient de partage $K_{Lang\ c}$ et de la capacité de la monocouche N_M à toutes les températures étudiées. Toutefois, même si tous les résultats donnés dans ce tableau ne sont pas exploitables, ils permettent l'estimation d'une capacité d'adsorption de l'hydroxyacétone sur une glace pure en une monocouche d'environ $2,9 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻² (d'après les valeurs obtenues à 243 et 233 K). On peut également noter que l'augmentation des valeurs de la capacité de la monocouche aux températures inférieures ou égales à 223 K est cohérente avec l'apparition de craquelures à la surface des films de glace. De la même façon, on peut penser que l'augmentation du désordre à la surface de la glace à 253 K, voir la présence d'une couche quasi liquide, explique que la capacité de la monocouche 'apparente' soit supérieure à celles observées à 233 et 243 K [Girardet et Toubin, 2001].

Les résultats des isothermes retraitées avec le modèle de Langmuir linéaire sont reportés dans le tableau IV. 22. Une fois de plus, pour les isothermes ne montrant pas un comportement linéaire sur tout le domaine étudié, la limite du domaine de linéarité est précisée. Pour les calculs de l'enthalpie et l'énergie libre d'adsorption, d'après l'enthalpie de vaporisation ($\Delta H_{vap} = 42,0$ kJ.mol⁻¹) déterminée dans la première partie de ce

chapitre (IV.1.B) et la température d'ébullition référencée par le NIST, l'entropie est considérée comme constante et égale à $-100,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ (équation II.33).

$$\text{équation.II.33} \quad -\Delta S_{ads} = \Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{eb}} = \frac{42000}{418,7} = -100,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

tableau IV. 22 Valeurs de $K_{Lin c}$ déterminées par régression linéaire des isothermes d'adsorption de l'hydroxyacétone sur des surfaces de glace pure aux trois températures sélectionnées à savoir 253, 243, 233 K. Les enthalpies et énergies libres d'adsorption de l'hydroxyacétone sur des surfaces de glace pure sont calculées en utilisant le modèle de Langmuir linéaire et en fixant, $\Delta S_{ads} = -100,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Toutes les valeurs du tableau sont données avec des erreurs des incertitudes de $2\sigma + 5\%$ (voir texte).

T (K)	$K_{Lin c}$ (cm)	Domaine de linéarité ($\times \text{molécules.cm}^{-3}$)	R^2	$-\Delta H_{ads}$ (kJ.mol⁻¹)	$-\Delta G_{ads}$ (kJ.mol⁻¹)
253	3,46 ($\pm 0,45$)	$< 1,2 \times 10^{13}^*$	0,95	63,0 ($\pm 3,7$)	37,6 ($\pm 2,1$)
243	7,56 ($\pm 0,83$)	$< 5,6 \times 10^{12}^*$	0,95	62,1 ($\pm 3,6$)	37,7 ($\pm 2,1$)
233	24,57 ($\pm 3,07$)	$< 1,1 \times 10^{12}$	0,98	61,8 ($\pm 3,6$)	38,4 ($\pm 2,2$)

* : ces domaines correspondent à l'ensemble de la gamme étudiée.

L'enthalpie d'adsorption de l'hydroxyacétone sur des surfaces de glace pure varie donc entre $-63,0 (\pm 3,7) \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 253 K et $-61,8 (\pm 3,6) \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 233 K. L'énergie libre d'adsorption quant à elle varie peu sur la gamme de température de notre étude ($-\Delta G_{ads}$ (moyen) = $37,9 (\pm 0,4) \text{ kJ.mol}^{-1}$ où l'incertitude est l'écart type).

2. Piégeage sur la glace dopée avec de l'acide nitrique

L'étude de l'adsorption de l'hydroxyacétone sur des surfaces de glace dopée a porté sur des glaces surfondues entre 253 et 233 K dopées avec des solutions d'acide nitrique à 0,063 % massique, davantage diluées et représentatives des conditions atmosphériques. La figure IV. 21 représente les isothermes obtenues en échelle logarithmique (A) et leur simulation en utilisant le modèle de Langmuir linéaire (B). On peut noter que quelle que soit la température, les isothermes obtenues sur des surfaces de glace surfondue dopée avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % massique montrent un comportement linéaire sur tout le domaine de concentration étudié.

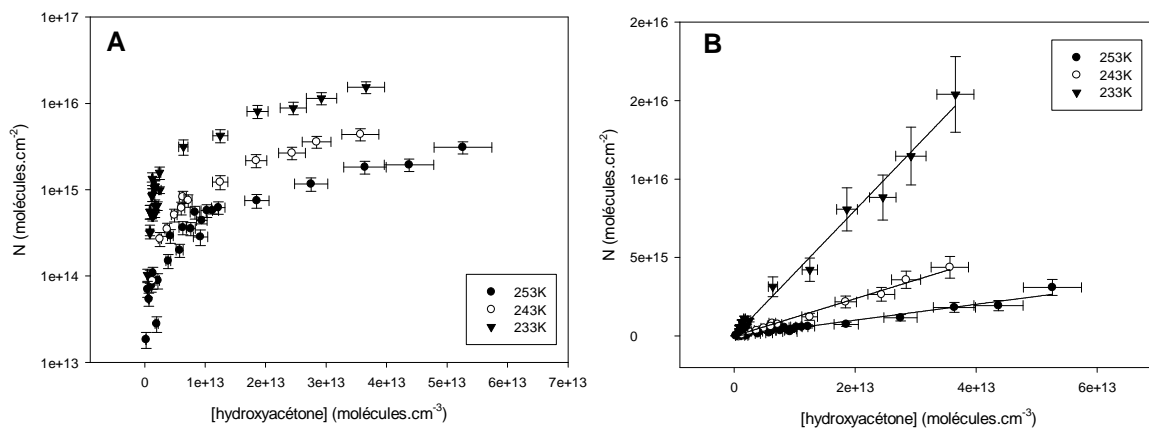


figure IV. 21 Isothermes d'adsorption de l'hydroxyacétone obtenues entre 233 et 253 K sur des surfaces de glace dopée surfondue avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % massique représentées en échelle logarithmique (A). Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir linéaire (B) sont également présentées. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25).

Les résultats des isothermes traitées en utilisant le modèle de Langmuir linéaire sont reportés dans le tableau IV. 23.

tableau IV. 23 Valeurs de $K_{Lin\ c}$ déterminées par régression linéaire des isothermes d'adsorption de l'hydroxyacétone sur des surfaces de glace dopée surfondue avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % massique, données avec des erreurs des incertitudes de $2\sigma + 5\%$ (voir texte).

T (K)	$K_{Lin\ c}$ (cm)	R^2
253	50,6 ($\pm 5,6$)	0,99
243	118,9 ($\pm 10,0$)	0,99
233	402,1 ($\pm 36,1$)	0,99

c. Constantes de Henry

D'après le comportement linéaire des isothermes d'adsorption de l'hydroxyacétone sur des surfaces de glace dopées avec des solutions d'acide nitrique à 0,063 % massique, les pseudo-constantes de Henry (H^*) de l'hydroxyacétone peuvent être déterminées entre 233 et 253 K (voir l'équation IV. 10). Et comme déjà vu avec l'acétaldéhyde, pour les températures supérieures à 233 K, la pseudo-constante de Henry est déterminée par l'équation suivante :

$$\text{équation IV. 13 } K_{Lin\ c\ corrigé} = K_{Lin\ c}(\text{glace surfondue}) - K_{Lin\ c}(\text{glace pure}) \times \frac{x}{100}$$

où x est le pourcentage de solide de la surface. Il est donnée par le diagramme de phase du système eau / acide nitrique détaillé dans le chapitre III (% solide = 100 - % liquide, se référer au tableau IV. 24).

Les résultats ainsi calculés pour chaque température étudiée sont répertoriés dans le tableau IV. 24.

tableau IV. 24 Pseudo-constantes de Henry H^* de l'hydroxyacétone déterminées à partir des résultats obtenus sur des glaces surfondues dopées avec des solutions d'acide nitrique à 0,063% massique entre 233 et 253 K. Le pourcentage de liquide contenu dans la surface est précisé. La pseudo-constante de Henry est donnée avec une erreur de $2\sigma+5\%$ (voir texte).

T (K)	% liquide	H^* (M.atm ⁻¹)
Glace dopée surfondues avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % massique		
253	≥ 99	245 (±97)
243	0,48 (±0,02)	1,16 (±0,41) × 10 ⁵
233	0,27 (±0,01)	7,31 (±2,69) × 10 ⁵

Les pseudos-constantes de Henry de l'hydroxyacétone déterminées par notre étude varient donc entre 245 (±97) et 7,31 (±2,69) × 10⁵ M.atm⁻¹ pour des températures de surface respectivement égales à 253 et 233 K.

ii. Partie théorique

a. Présentation du modèle

Des simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées dans l'ensemble canonique (N, V, T), à la pression d'une atmosphère et aux températures de 200, 220 et 240 K afin de déterminer l'arrangement structural des molécules d'hydroxyacétone adsorbées sur des surfaces de glace pure.

La dimension de la boîte de simulation selon les axes X, Y et Z est de 100 × 35,926 × 38,891 Å³, où X est l'axe perpendiculaire à la surface de la glace et dans laquelle 18 couches moléculaires d'eau sont présentes, pour un total de 2880 molécules. Comme pour les simulations menées dans le cadre de l'étude du benzaldéhyde, les molécules d'eau sont décrites par le modèle à cinq sites TIP5P (five-site transferable interaction potential) [Mahoney et Jorgensen, 2000], et le champ de force utilisé est l'OPLS.

Après 2 ns d'équilibration à 150 K, la surface de glace est placée à la température étudiée (200, 220 ou 240 K) et des molécules d'hydroxyacétone sont placées à proximité de la surface de glace. Deux systèmes ont été étudiés : 1) 1 molécule d'hydroxyacétone pour un système infiniment dilué. 2) 64 molécules d'hydroxyacétone pour un système correspondant approximativement à un recouvrement en une monocouche complète (recouvrement fini). La valeur de la capacité de la monocouche s'est appuyée sur les valeurs expérimentales déterminées en réacteur à écoulement. D'après notre étude expérimentale, la capacité de la monocouche varie entre 2,8 et 5×10^{14} molécules.cm⁻² (se référer au tableau IV. 21), ce qui correspond respectivement 40 et 74 molécules d'hydroxyacétone présentes dans la boîte de simulation.

Pendant la simulation, la géométrie des molécules d'eau est maintenue inchangée en utilisant l'algorithme SETTLE [Miyamoto et Kollman, 1992], tandis que du fait de la possibilité pour l'hydroxyacétone de former des conformères, les angles de liaison et les flexibilités de torsion des molécules d'hydroxyacétone sont prisent en compte par l'utilisation de l'algorithme LINCS [Hess et al., 1997].

L'énergie d'interaction de deux molécules a été calculée comme la somme de leurs interactions de site (Lennard-Jones) et de charge (Coulomb). L'énergie potentielle d'interaction d'une molécule étant dominée par son interaction avec ses molécules voisines les plus proches, les interactions à longues distances sont négligées ($r_{\text{tronc}} = 9 \text{ \AA}$). Tous les détails techniques sur la simulation sont donnés dans la publication soumise dans le journal 'Chem. Phys. Chem' située en annexe [Petitjean et al., 2010a].

b. Résultats de la simulation

La distribution de l'énergie de liaison d'une molécule hydroxyacétone avec les molécules hydroxyacétone contenues dans la boîte de simulation (recouvrement fini) ainsi que l'énergie d'interaction avec les molécules d'eau de la surface de la glace pour les deux systèmes étudiés (recouvrement fini et infiniment dilué), ont été étudiées. La figure IV. 22 présente les résultats obtenus pour un recouvrement fini, qui permettent une meilleure compréhension des changements énergétiques qui se produisent lors du processus d'adsorption

Pour un recouvrement infiniment dilué, indépendamment de la température de la simulation, la distribution de l'énergie de liaison d'une molécule d'hydroxyacétone avec les molécules d'eau de la surface de la glace est unimodale avec un seul pic large à 80 kJ.mol⁻¹. En prenant en compte que l'énergie moyenne d'une liaison hydrogène est d'environ 25 kJ mol⁻¹, la position de ce pic indique que, dans le cas d'un recouvrement infiniment dilué, la molécule adsorbée d'hydroxyacétone forme en moyenne 3 liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau qui l'entourent. Pour un recouvrement fini, l'énergie de liaison d'une molécule d'hydroxyacétone avec les molécules d'eau de la surface de la glace est également caractérisée par un unique pic large, qui est cependant déplacé vers les valeurs de plus grande énergie (centrée autour de -70 kJ mol⁻¹, d'après la figure IV. 22, graphique du haut). On peut ainsi en conclure que chaque molécule d'hydroxyacétone forme en moyenne trois liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau de la surface. Par ailleurs, aucun changement significatif n'est mis en évidence lors de l'augmentation de la température dans les simulations (figure IV. 22, graphique du haut).

En ce qui concerne la distribution de l'énergie de liaison hydroxyacétone-hydroxyacétone, quelle que soit la température, elle présente un pic autour de -90 kJ.mol⁻¹ (figure IV. 22, graphique du bas). Cela signifie qu'une molécule d'hydroxyacétone forme en moyenne, entre trois et quatre liaisons hydrogènes avec les molécules d'hydroxyacétone qui l'entourent. Toutefois, on peut noter que le pic présente un épaulement vers -50 kJ.mol⁻¹, indiquant que certaines molécules d'hydroxyacétone interagissent plutôt avec leurs voisins à travers deux liaisons hydrogènes et le nombre de ces molécules, faiblement liées entre elles, semble augmenter avec la température (figure IV. 22, graphique du bas, T = 240 K). On peut attribuer ce comportement à la présence d'un plus grand désordre à la surface de la couche adsorbée

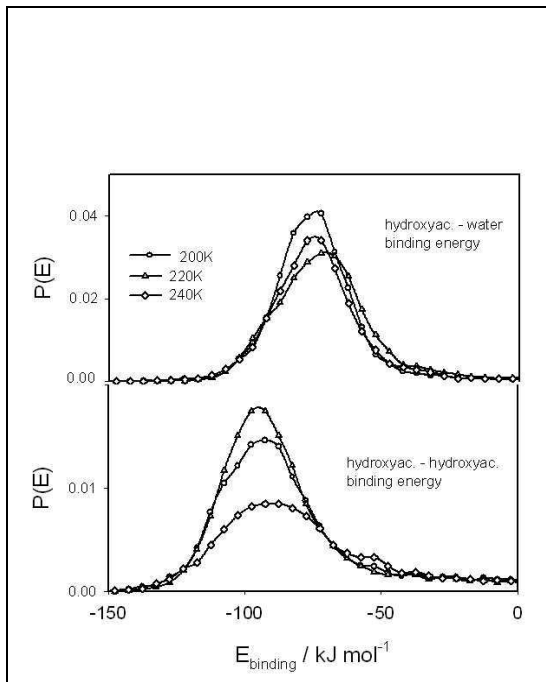


figure IV. 22 Distribution de l'énergie de liaison des molécules d'hydroxyacétone adsorbées à la surface de glace aux différentes températures étudiées et pour un taux de recouvrement fini.

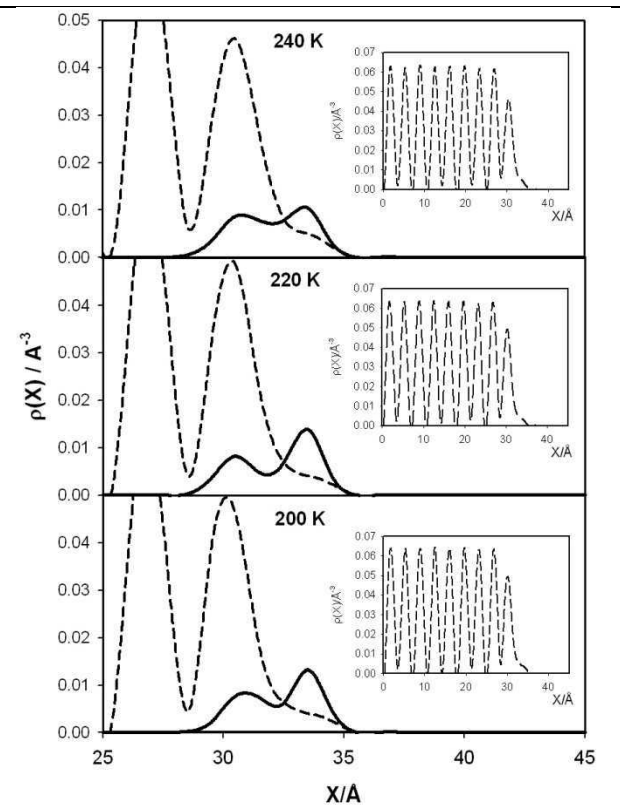


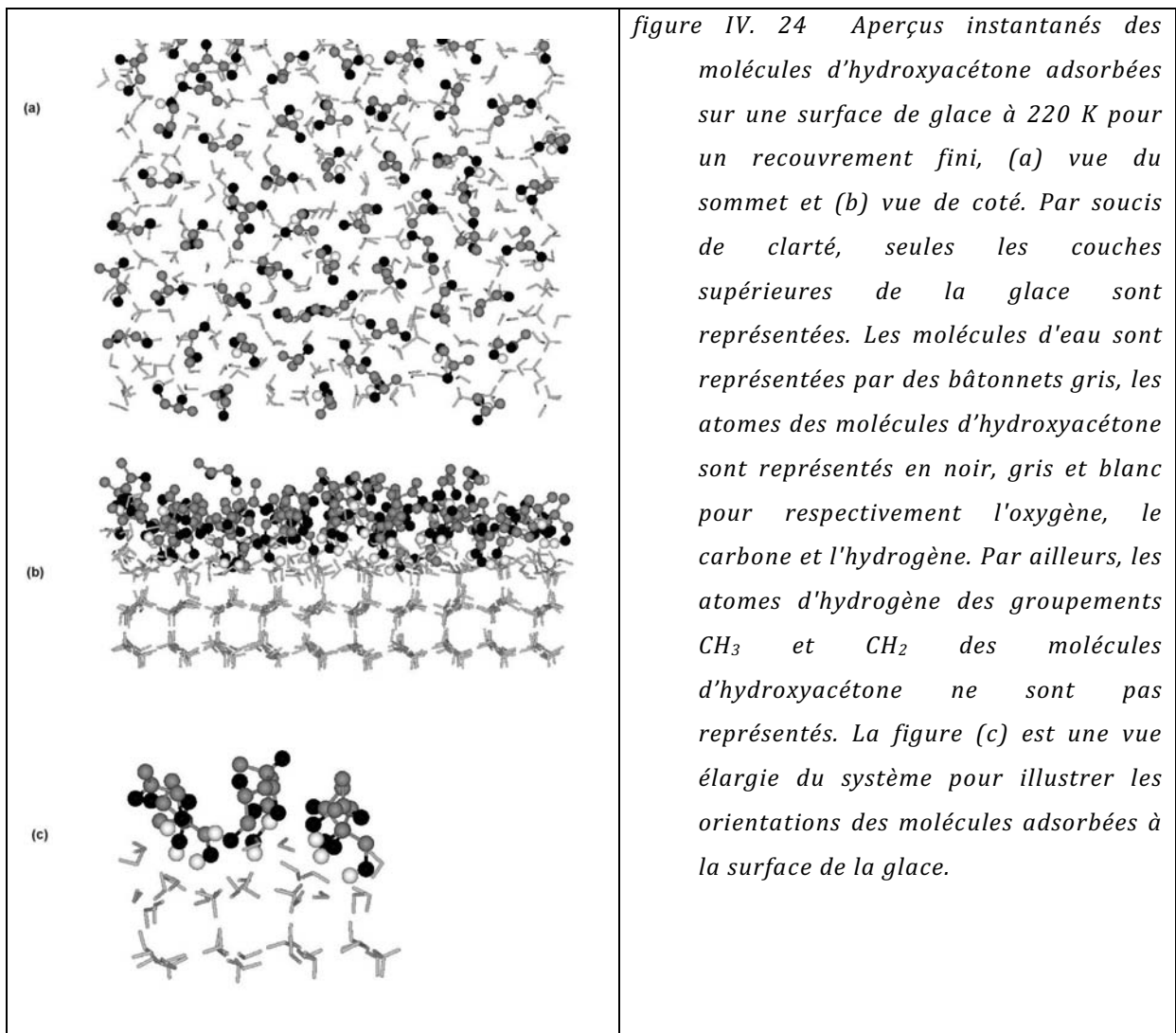
figure IV. 23 Profil de densité des molécules adsorbées d'hydroxyacétone (ligne continue) à 200, 220 et 240 K et pour un recouvrement fini. Le profil de densité des molécules d'eau à la surface et de l'ensemble du bloc de glace sont également représentés pour chaque température (ligne pointillée).

La figure IV. 23 représente les profils de densité des molécules adsorbées d'hydroxyacétone (ligne continue) et des molécules d'eau (ligne pointillée), à différentes températures et pour un recouvrement fini. Afin de pouvoir discuter de l'orientation des molécules à la surface de la glace, pour chaque température, le profil de densité des molécules d'eau et d'hydroxyacétone à la surface est précisé.

Plusieurs observations peuvent être faites. Tout d'abord, même à 240 K, aucune fusion n'est observée. En effet, d'après le profil de densité des molécules d'eau (ligne pointillée, figure IV. 23), la structure du bloc de glace est bien conservée au cours de la simulation à 200, 220 et 240 K. Ensuite, il est intéressant de mentionner que pour les molécules à la surface ($X \geq 32 \text{ \AA}$), le profil de densité des molécules d'eau est caractérisé un pic qui

présente un épaulement. Cela indique que certaines molécules d'eau sont situées au-dessus de la surface de la glace.

En ce qui concerne les profils de densité des molécules adsorbées d'hydroxyacétone (ligne continue, figure IV. 23), on peut remarquer que le positionnement des molécules adsorbées selon l'axe X se caractérise par un double pic ($X \sim 31$ et 34 \AA), indépendamment de la température (même si une fonte importante de ces deux pics se produit à 240 K). Ainsi, on peut conclure que le groupement OH de la molécule d'hydroxyacétone interagit préférentiellement avec la surface de glace selon deux positions distinctes. La première correspond à l'insertion du groupement OH dans la première couche des molécules d'eau de surface, tandis que la seconde correspond à un positionnement du groupement à OH au-dessus de la surface de la glace.



Plus précisément, la figure IV. 24 représente des aperçus instantanés des molécules d'hydroxyacétone adsorbées sur une surface de glace à 220 K pour un recouvrement fini. On peut y voir que 1) les molécules d'hydroxyacétone sont clairement orientées de telle manière que leur groupement hydroxyle est dirigé vers la surface de la glace et le groupement carbonyle est situé loin de la surface de la glace. 2) plusieurs molécules d'hydroxyacétone sont situées de telle manière que leur groupement hydroxyle est directement inséré dans le réseau de la glace, prenant la place d'une molécule d'eau qui est ainsi expulsée de sa position initiale. Cette dernière observation est en accord avec le profil de densité représenté en figure IV. 23, selon lequel certaines molécules d'eau sont situées au-dessus de la couche de glace.

On peut penser que lorsque le groupement hydroxyle est directement inséré dans le réseau de la glace, les liaisons hydrogènes formées avec les molécules d'eau environnantes sont très énergétiques (figure IV. 22). En plus de ces molécules d'hydroxyacétone insérées, il y a aussi une grande quantité de molécules d'hydroxyacétone qui sont clairement situées au-dessus de la surface de la glace, laissant penser que les simulations ont été effectuées au delà du recouvrement en une monocouche.

E. ADSORPTION DE L'ACÉTATE DE METHYLE SUR DES SURFACES DE GLACE PURE

i. Généralités

Comme l'illustre la figure IV. 25, l'adsorption de l'acétate de méthyle sur des surfaces de glace pure est réversible entre 213 et 233 K, pour des concentrations en phase gazeuse comprises entre $1,29 \times 10^{11}$ et $6,00 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³.

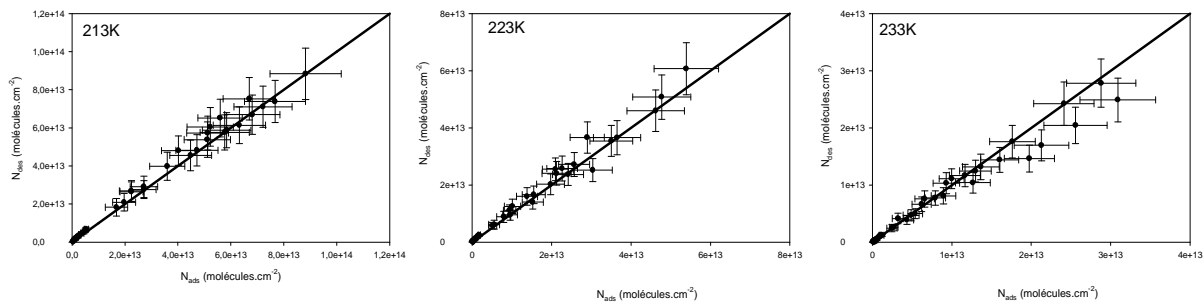


figure IV. 25 Evolution du nombre de molécules d'acétate de méthyle désorbées par cm² en fonction du nombre de molécules adsorbées par cm² pour des cycles réalisés sur des échantillons de glace pure entre 213 et 233 K. La droite $N_{des} = N_{ads}$ (cas où le processus est totalement réversible) est représentée en trait gras. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25).

ii. Isothermes

Les isothermes d'adsorption de l'acétate de méthyle obtenues sur des échantillons de glace pure dans les conditions étudiées (voir tableau IV. 5), sont représentées sur la figure IV. 26, ainsi que leur simulation en utilisant le modèle de Langmuir (A) et Langmuir linéaire (B).

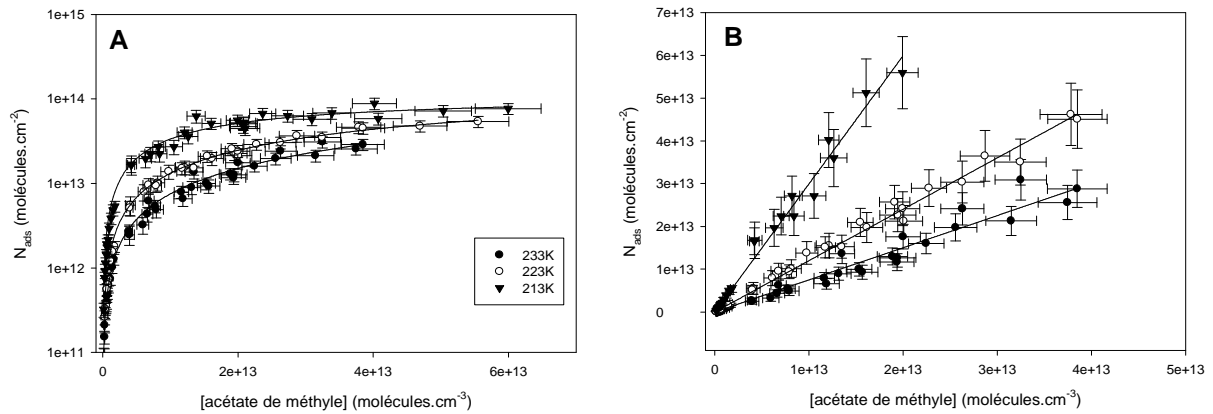


figure IV. 26 Isothermes d'adsorption de l'acétate de méthyle obtenues aux trois températures étudiées pour des échantillons de glace pure, représentées avec des barres d'erreur qui tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (Équation III.23 et 25). Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir (A) et Langmuir linéaire (B) sont représentées par les courbes en trait plein.

Les résultats issus des régressions en utilisant les modèles de Langmuir et Langmuir linéaire sont rassemblés respectivement dans les tableaux IV. 25 et 26. Seule l'isotherme à 213 K a montré un comportement non linéaire pour des concentrations en phase gazeuse supérieures à 2×10^{13} molécules.cm⁻³. Les incertitudes données dans les tableaux sont égales à $\pm (2\sigma + 5\%)$ où σ est la déviation standard obtenue lors de la régression et 5 % l'erreur systématique.

En ce qui concerne, l'entropie d'adsorption elle calculée à partir des valeurs répertoriées dans les tableaux IV.2 et 4.

$$\text{équation.II.33} \quad -\Delta S_{ads} = \Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{eb}} = \frac{35920}{330} = -108,6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

tableau IV. 25 Capacité de la monocouche N_M et coefficient de partage $K_{Lang\ c}$ déterminés en appliquant le modèle de Langmuir aux isothermes d'adsorption de l'acétate de méthyle obtenues sur des surfaces de glace pure entre 213 et 233K. Les erreurs correspondent à $2\sigma + 5\%$ (voir texte).

T (K)	R²	N_M (× 10¹⁴ molécules.cm⁻²)	K_{Lang c} (× 10⁻¹⁴ cm³.molécule⁻¹)
233	0,96	n.d.	n.d.
223	0,99	1,93 (±0,87)	0,73 (±0,28)
213	0,95	1,12 (±0,71)	4,29 (±1,86)

n.d. : non déterminé car les valeurs déterminées par régression sont soit négatives, soit données avec une déviation standard 100 fois plus élevée que la valeur déterminée.

tableau IV. 26 Valeurs de $K_{Lin\ c}$ déterminées par régression linéaire des isothermes d'adsorption de l'acétate de méthyle sur des surfaces de glace pure aux cinq températures étudiées. Les enthalpies et énergies libres d'adsorption de l'acétate de méthyle sur des surfaces de glace pure sont calculées en utilisant le modèle de Langmuir linéaire et en fixant $\Delta S_{ads} = -108,6\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Toutes les valeurs du tableau sont données avec des erreurs des incertitudes de $2\sigma + 5\%$ (voir texte).

T (K)	K_{Lin c} (cm)	Domaine de linéarité (× molécules.cm⁻³)	R²	-ΔH_{ads} (kJ.mol⁻¹)	-ΔG_{ads} (kJ.mol⁻¹)
233	0,75 (±0,08)	< $3,8 \times 10^{13}$ *	0,96	57,1 (±9,0)	31,7 (±1,8)
223	1,20 (±0,09)	< $3,8 \times 10^{13}$ *	0,99	55,5 (±8,7)	31,2 (±1,7)
213	3,00 (±0,27)	< 2×10^{13}	0,98	54,6 (±8,6)	31,4 (±1,7)

* : ces domaines correspondent à l'ensemble de la gamme étudiée.

Pour l'acétate de méthyle, le modèle de Langmuir linéaire semble le plus adapté et permet le calcul de l'enthalpie et l'énergie libre d'adsorption sur des surfaces de glace. La valeur de l'enthalpie d'adsorption de l'acétate de méthyle varie ainsi entre -57,1 (±9,0) (à 233 K) et -54,6 (±8,6) kJ.mol⁻¹ (à 213 K) et sur ce même domaine de température l'enthalpie libre varie entre -31,7 (±1,8) et -31,4 (±1,7) kJ.mol⁻¹.

F. ADSORPTION DU TOLUENE SUR DES SURFACES DE GLACE PURE

Le travail expérimental sur le toluène a été mené en collaboration avec Maria Elena Moreno, doctorante du Laboratoire du Département de Chimie Physique, Faculté de Sciences Chimiques, de L'Université de CASTILLA-LA MANCHA (ESPAGNE) qui a séjourné 3 mois dans notre laboratoire.

i. Généralités

La figure IV. 27 illustre le caractère réversible de l'adsorption du toluène sur tout le domaine de température étudié, pour des concentrations de toluène comprises entre $8,34 \times 10^{11}$ et $1,00 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³.

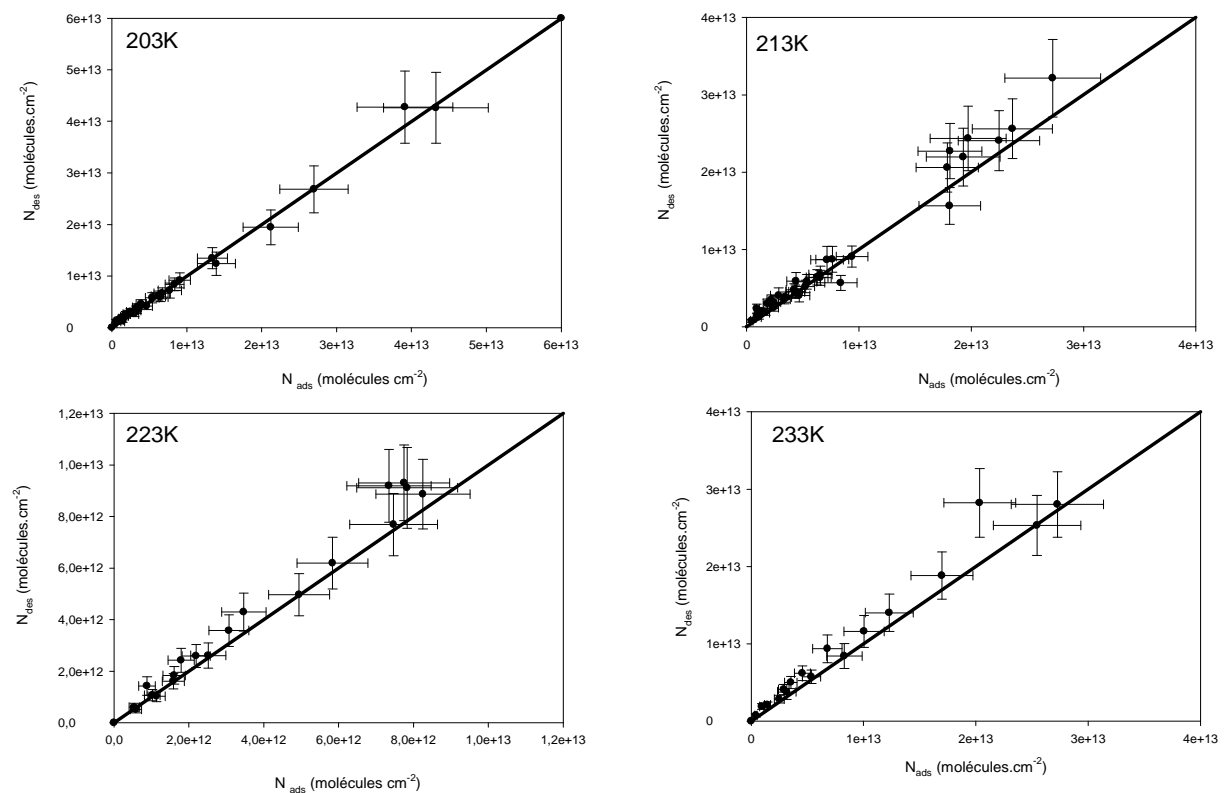


figure IV. 27 Evolution du nombre de molécules du toluène désorbées par cm² en fonction du nombre de molécules adsorbées par cm² pour des cycles réalisés sur des échantillons de glace pure entre 203 et 233 K. La droite $N_{des} = N_{ads}$ (cas où le processus est totalement réversible) est représentée en trait gras. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25).

ii. Isothermes

Les isothermes d'adsorption du toluène obtenues sur des échantillons de glace pure dans les conditions étudiées (voir tableau IV. 5), sont représentées sur la figure IV. 28, ainsi que leur simulation selon les modèles de Langmuir (A) et Langmuir linéaire (B).

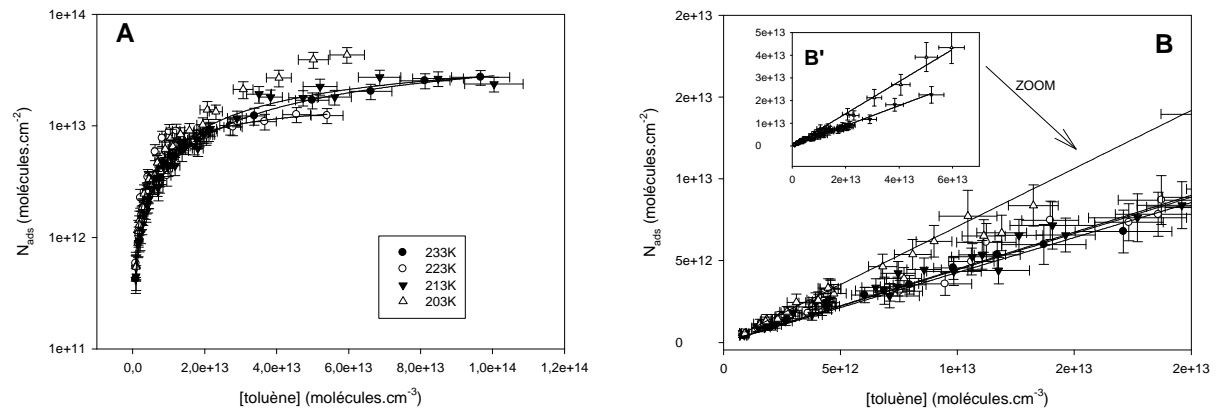


figure IV. 28 Isothermes d'adsorption du toluène obtenues sur le domaine de températures étudié pour des échantillons de glace pure, représentées avec des barres d'erreur qui tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (Équation III.23 et 25). Les régressions selon les modèles de Langmuir (A, échelle logarithmique) et de Langmuir linéaire (B, échelle linéaire) sont représentées par les courbes en trait plein. Sur le graphique B, un second graphique (B') représente les isothermes sur tout le domaine de concentrations de toluène étudié.

Comme le montre la figure IV. 28, les données expérimentales sont quasiment confondues dans la gamme de température 213 - 233 K. Par ailleurs, le comportement légèrement différent de l'isotherme obtenue à 203 K peut être expliqué par la présence de craquelures à la surface du film de glace, qui augmentent la surface spécifique de la glace et donc le nombre de molécules pouvant être adsorbé. Le modèle de Langmuir linéaire semble encore le plus adapté pour analyser les isothermes d'adsorption du toluène sur des surfaces de glace pure entre 203 et 233 K. Seule l'isotherme obtenue à 203 K montre un comportement linéaire sur toute la gamme de concentration étudiée. Les limites des domaines de linéarité sont précisées dans le tableau IV. 27 pour les autres températures.

En ce qui concerne l'entropie d'adsorption, elle est considérée comme constante et est calculée à partir des valeurs de ΔH_{vap} et T_{eb} , répertoriées dans tableaux IV.2 et 4.

$$\text{équation.II. 33} \quad -\Delta S_{ads} = \Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{eb}} = \frac{45170}{383,8} = -117,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

tableau IV. 27 Valeurs de $K_{Lin C}$ déterminées par régression linéaire des isothermes d'adsorption du toluène sur des surfaces de glace pure aux quatre températures étudiées (203, 213, 223 et 233K). Les enthalpies et énergies libres d'adsorption du toluène sur des surfaces de glace pure sont calculées en utilisant le modèle de Langmuir linéaire et en fixant $\Delta S_{ads} = -117,7 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Toutes les valeurs du tableau sont données avec des incertitudes de $2\sigma + 5\%$ (voir texte).

T (K)	$K_{Lin C}$ (cm)	Domaine de linéarité (\times molécules.cm⁻³)	R²	$-\Delta H_{ads}$ (kJ.mol⁻¹)	$-\Delta G_{ads}$ (kJ.mol⁻¹)
233	0,43 ($\pm 0,04$)	$< 2 \times 10^{13}$	0,98	58,0 ($\pm 9,2$)	30,6 ($\pm 1,7$)
223	0,45 ($\pm 0,05$)	$< 2 \times 10^{13}$	0,97	55,6 ($\pm 8,8$)	29,4 ($\pm 1,6$)
213	0,44 ($\pm 0,03$)	$< 6 \times 10^{13}$	0,99	53,1 ($\pm 8,4$)	28,0 ($\pm 1,5$)
203	0,71 ($\pm 0,06$)	$< 6 \times 10^{13}^*$	0,99	51,4 ($\pm 8,1$)	27,5 ($\pm 1,5$)

* : ce domaine correspond à l'ensemble de la gamme étudiée.

Les incertitudes données dans le tableau IV. 27 sont égales à $\pm (2\sigma + 5\%)$ où σ est la déviation standard obtenue lors de la régression et 5 % l'erreur systématique.

Les quantités de toluène adsorbées sur des surfaces de glace pure sont faibles : $N_{ads} < 1 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻² pour $233 < T < 203$ et $[toluène]_{gazeuse} < 2 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³. D'un point de vue énergétique, N_{ads} varie peu avec la température, pour une concentration gazeuse donnée. Par ailleurs, l'enthalpie d'adsorption varie entre -58,0 ($\pm 9,2$) kJ.mol⁻¹ à 233 K et -51,4 ($\pm 8,1$) kJ.mol⁻¹ à 203 K et l'énergie libre d'adsorption entre -30,6 ($\pm 1,7$) kJ.mol⁻¹ à 233 K et -27,5 ($\pm 1,5$) kJ.mol⁻¹ à 203 K.

G. ADSORPTION DU NAPHTALENE SUR DES SURFACES DE GLACE PURE

Dans l'objectif de l'établissement d'une relation 'structure / capacité d'adsorption', après avoir étudié le toluène (composé aromatique), nous nous sommes intéressé au naphthalène qui possède quant à lui, deux noyaux aromatiques. De la même façon que pour le toluène, ce travail expérimental a été mené en collaboration avec Maria Elena Moreno, doctorante du Laboratoire du Département de Chimie Physique, Faculté de Sciences Chimiques, de L'Université de CASTILLA-LA MANCHA (ESPAGNE).

i. Mise en place et calibration de la source de naphthalène

La technique de génération utilisée est celle du tube à perméation décrite dans le chapitre III. Un flux d'hélium passe avec un débit de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à travers un tube microporeux qui est entouré de naphthalène pur. Le dispositif est régulé à la température de $85 \text{ }^\circ\text{C}$ afin que le naphthalène initialement solide devienne liquide et également pour s'affranchir de toute variation de température qui perturberait l'équilibre gaz-liquide. En sortie du tube à perméation, une partie du flux (entre 5 et $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) est injectée dans le réacteur à écoulement et vient s'ajouter aux flux d'hélium saturé en eau ($3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) et d'hélium sec ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) introduit en continu. Afin d'utiliser ce dispositif expérimental comme source de naphthalène gazeux, il faut déterminer la concentration exacte générée par le tube microporeux dans ces conditions, par une technique conventionnelle utilisée pour la détection des HAPs. Cette technique consiste en un piégeage sur cartouches suivi d'une analyse par HPLC de fluorescence.

Les résines XAD sont des adsorbants universels efficaces qui permettent de piéger une large gamme de composés semi-volatils [Sauret, 2002]. C'est pourquoi notre choix s'est porté sur la résine XAD-2 (Supelco). Des tubes de Pyrex (longueur : 100 mm , diamètre interne : 12 mm) sont remplis de résine XAD-2 et deux petits morceaux de laine de verre sont placés à leurs extrémités afin de maintenir cette dernière. Le principal avantage de la détection par HPLC de fluorescence est l'absence d'étape de dérivation car le naphthalène est un composé naturellement fluorescent. Par ailleurs, la spécificité et la sensibilité de la technique analytique étant grande (limite de détection (LD) = $1,9 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

(avec un rapport signal / bruit = 3) ; limite de quantification (LQ) = $6,4 \mu\text{g.L}^{-1}$, (avec un rapport signal / bruit = 10)), il n'est pas nécessaire d'accumuler une quantité importante de naphthalène dans les cartouches, ce qui permet de réduire la durée de prélèvement. La totalité du flux en sortie du tube à perméation passe pendant 10 min à travers deux cartouches montées en série. La deuxième cartouche permet de s'affranchir de tous problèmes de perçage liés notamment à des concentrations de naphthalène très élevées en phase gazeuse ou encore à un temps de contact insuffisant avec l'adsorbant. Après deux extractions successives avec du dichlorométhane (DCM), les solutions extraites sont pesées afin de déterminer le volume de solvant exact utilisé et ainsi connaître la concentration de naphthalène extrait. Les solutions de dérivés extraites sont analysées par HPLC couplée à une détection de fluorescence (Thermo®, Surveyor Plus). $20 \mu\text{L}$ sont injectés *via* un passeur d'échantillons automatique dans une colonne chromatographique en phase inverse C18 (Supelco Supelcosil, 25,0 cm de longueur, 4,6 mm de diamètre interne). Pour la détection, la fluorescence du naphthalène est excitée à 275 nm et est recueillie à 350 nm. Le naphthalène est élué par une phase mobile composée de méthanol / eau distillée Milli-Q, en proportion 75 / 25 qui est pompée isocratiquement à un débit de 1 mL.min^{-1} . Dans ces conditions, les solutions analysées contiennent le seul composé étudié et le temps de rétention associé au naphthalène est de 8,2 min.

Avant chaque passage d'échantillons, une calibration externe est réalisée par le passage d'une gamme composée d'au minimum 4 étalons. Les étalons sont préparés par dissolution d'une quantité connue de naphthalène dans du DCM. Les courbes d'étalonnage obtenues en traçant les aires des pics chromatographiques en fonction de la concentration des solutions étalons, ont toutes montrées un comportement linéaire sur toute la gamme de concentration du naphthalène, à savoir entre 0,02 et 16 mg.L^{-1} . Les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,999 dans tous les cas et la pente moyenne de la droite d'étalonnage obtenue est égale à $2,04 \times 10^6 (\pm 0,01)$, où l'erreur donnée correspond à la déviation standard de la régression (figure IV. 29).

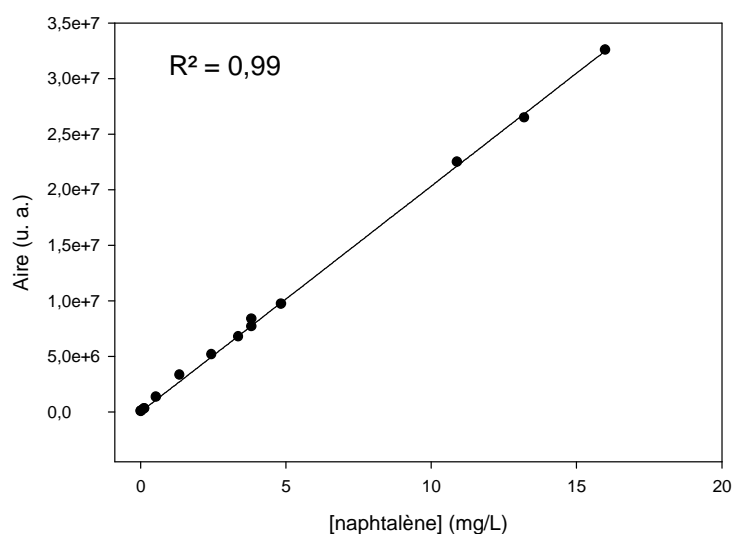


figure IV. 29 Droite d'étalonnage représentant l'aire du pic de fluorescence en fonction de la concentration de naphthalène contenue dans les solutions étalons dont les concentrations varient entre 0,02 et 16 mg.L⁻¹.

Le tableau IV. 28 présente les résultats des extractions de 6 cartouches réalisées sur deux jours, à des temps différents de l'expérience (t = 1 h, 2 h, 3 h). Comme déjà détaillé dans le chapitre III, chaque cartouche est éluée deux fois avec du DCM, puis après avoir été pesée, chaque solution extraite est analysée par HPLC couplée à une détection de fluorescence (Thermo®, Surveyor Plus). La concentration en mg.L⁻¹ de naphthalène est déterminée par la droite de calibration et connaissant la masse de DCM utilisée pour chaque élution, on peut déterminer la masse de naphthalène en mg contenue dans la cartouche.

tableau IV. 28 Résultats des extractions de 6 cartouches de XAD-2, réalisées sur deux jours, à des temps différents de l'expérience ($t = 1h, 2h, 3h$) (Pour des raisons pratiques, dans la notation du tableau, l'abréviation 'napht' pour naphthalène a été utilisée).

CARTOUCHE 1							
ELUTION 1				ELUTION 2			
expérience	[napht]	$m_{CH_2Cl_2}$ pour élution	$V_{CH_2Cl_2}$ pour élution	[napht]	$m_{CH_2Cl_2}$ pour élution	$V_{CH_2Cl_2}$ pour élution	m_{napht}
	mg/L	g	L	mg/L	g	L	mg
1	12,19	29,47	0,02	0,16	35,84	0,03	0,28
2	12,36	30,80	0,02	0,61	36,38	0,03	0,31
3	8,59	31,34	0,02	2,15	36,70	0,03	0,26
4	8,91	30,30	0,02	1,68	35,56	0,03	0,25
5	10,01	29,15	0,02	1,76	35,92	0,03	0,27
6	4,88	29,78	0,02	4,30	36,15	0,03	0,23
CARTOUCHE 2							
ELUTION 1				ELUTION 2			
expérience	[napht]	$m_{CH_2Cl_2}$ pour élution	$V_{CH_2Cl_2}$ pour élution	[napht]	$m_{CH_2Cl_2}$ pour élution	$V_{CH_2Cl_2}$ pour élution	m_{napht}
	mg/L	g	L	mg/L	g	L	mg
1	0,06	30,45	0,02	0,00	36,25	0,03	$1,31 \times 10^{-3}$
2	0,04	30,85	0,02	0,00	36,36	0,03	$8,68 \times 10^{-4}$
3	0,03	30,62	0,02	0,00	37,38	0,03	$7,15 \times 10^{-4}$
4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	$< 10^{-4}$
5	0,10	30,09	0,02	0,01	36,15	0,03	$2,62 \times 10^{-3}$
6	0,06	29,83	0,02	0,00	34,02	0,03	$1,32 \times 10^{-3}$

Ces résultats montrent que la quantité piégée par la seconde cartouche est négligeable. De manière générale, dans le cadre de nos expériences, aucun percage de la première cartouche n'a été observé.

Par la suite, à partir de la masse de naphthalène contenue dans la cartouche ainsi que du débit et du temps de pompage, on peut déterminer la concentration en naphthalène en $mg.m^{-3}$ dans la phase gazeuse.

$$\text{équation IV. 16} \quad [C_{10}H_8](mg.m^{-3}) = \frac{m_{C_{10}H_8}}{Q_{\text{prélèvement}} \times t_{\text{prélèvement}}}$$

La conversion en ppmv est ensuite faite en appliquant l'équation IV. 17 et le coefficient de dilution est déterminé selon l'équation IV. 18.

$$\text{équation IV. 17} \quad [C_{10}H_8] = \frac{1000 \times [mg.m^{-3}] \times 8,314 \times T}{1,013 \times 10^5 \times M_{C_{10}H_8}}$$

$$\text{équation IV. 18} \quad \text{coefficient de dilution} = ppmv \times 10^{-6}$$

avec la température et masse molaire du naphthalène respectivement égales à 298,15 K et 128,17g.mol⁻¹.

tableau IV. 29 Détermination de la concentration en mg.m⁻³ puis en ppmv de naphthalène dans la phase gazeuse calculés respectivement selon l'équation IV. 17 et l'équation IV. 18 qui permettent la détermination du coefficient de dilution selon l'équation IV. 17.

Exp	m _{naph} totale	temps de prélèvement	débit	V _{He}	V _{He}	[naph]	[naph]	Coef de dilution
	mg	min	mL/min	mL	m3	mg/m3	ppmv	
1	0,28	10	50	500	5,00E-04	560,00	106,86	1,07E-04
2	0,31	10	50	500	5,00E-04	611,90	116,76	1,17E-04
3	0,26	10	50	500	5,00E-04	528,73	100,89	1,01E-04
4	0,25	10	50	500	5,00E-04	499,88	95,39	9,54E-05
5	0,27	10	50	500	5,00E-04	540,00	103,04	1,03E-04
6	0,23	10	50	500	5,00E-04	458,58	87,51	8,75E-05

Les cartouches prélevées ont toutes montrées des concentrations relativement stables de naphthalène, ce qui permet de déterminer un coefficient de dilution moyen de 1 × 10⁻⁴ pour le calcul des concentrations de naphthalène dans le réacteur. Aux vues de la méthode de génération, l'erreur sur le coefficient de dilution est de l'ordre de 10 à 15 %, ce qui est bien plus élevé que dans le cas de mélanges gazeux réalisés avec des ballons en pyrex. Néanmoins, la précision reste acceptable.

ii. Adsorption du naphthalène sur des surfaces de glace pure

a. Généralités

Le naphthalène est un composé avec des pressions de vapeur saturante très faibles (de l'ordre de $9,15 \times 10^{-2}$ Pa à 243 K d'après le tableau IV. 3). C'est pourquoi, pour toutes les expériences, l'injecteur a été soumis à un chauffage léger pour éviter toute condensation du naphthalène gazeux le long de l'injecteur. Toutefois, très vite au cours des expériences, le signal suivi en spectrométrie de masse n'est plus stable et oscille. Cette observation peut être attribuable à des phénomènes de condensation qui peuvent se produire, en particulier dans la partie basse du réacteur.

La figure IV. 30 représente l'évolution du nombre de molécules de naphthalène désorbées par cm^2 en fonction du nombre de molécules adsorbées par cm^2 pour tous les cycles réalisés sur des échantillons de glace pure à 243 K. On a pu observer des grandes variations de la ligne de base pendant le déroulement d'un cycle. Lors de l'exposition de la glace, l'injecteur est levé et donc une partie se retrouve à température ambiante, laissant la possibilité à des molécules de naphthalène, préalablement condensées le long de l'injecteur, de se désorber. Ces conditions expérimentales difficiles peuvent être à l'origine de la dispersion des points obtenus pour la détermination de la réversibilité de l'adsorption du naphthalène sur des surfaces de glace pure à 243 K. Néanmoins, comme le montre la figure IV. 30, le processus semble être réversible.

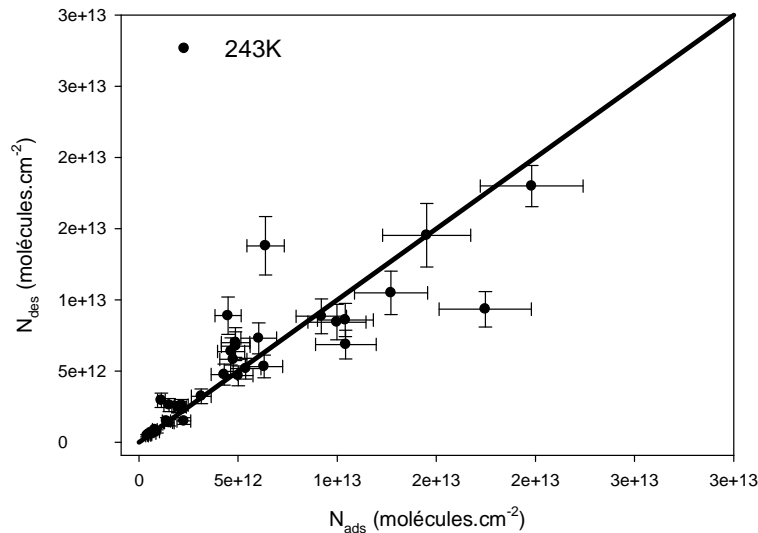


figure IV. 30 Evolution du nombre de molécules de naphthalène désorbées par cm^2 en fonction du nombre de molécules adsorbées par cm^2 pour des cycles réalisés sur des échantillons de glace pure à 243 K. La droite $N_{des} = N_{ads}$ (cas où le processus est totalement réversible) est représentée en trait gras. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25).

b. Isothermes

Du fait des difficultés de mise en œuvre et de manipulation rencontrées pour le naphthalène, notre travail s'est axé principalement sur une seule température, à savoir 243 K. En outre, pour vérifier nos résultats expérimentaux, chaque cycle est répété successivement deux fois en changeant la longueur d'interaction. Chaque point de l'isotherme est ensuite répété dans les mêmes conditions (de températures et de concentrations de naphthalène) sur six échantillons de glace différents. A titre de comparaison, quelques cycles ont été réalisés à 233 K et 248 K, alors que des cycles à 243 K sans glace (adsorption sur pyrex) ont également été réalisés. La figure IV. 31 représente l'évolution de la concentration de naphthalène en phase gazeuse en fonction du temps d'acquisition. Les cycles d'adsorption et de désorption sont obtenus à 243 K sur les parois en pyrex du réacteur (graphique de gauche) et partir d'échantillons de glace pure (graphique de droite). Pour une concentration initiale de naphthalène en phase gazeuse de $1,50 (\pm 0,12) \times 10^{12}$ molécules cm^{-3} et une surface d'exposition de 405 cm^2 , le nombre de molécules adsorbées par unité de surface sur le pyrex est égal à $6,40 (\pm 0,91) \times 10^{12}$ molécules cm^{-2} . Dans les mêmes conditions de température, 405 cm^2 de glace pure exposée à un flux gazeux de naphthalène de $1,48 (\pm 0,15) \times 10^{12}$ molécules

cm^{-3} , adsorbe de l'ordre de $6,04 (\pm 0,90) \times 10^{12}$ molécules par unité de surface. Ainsi, bien que le pyrex et la glace présentent sensiblement les mêmes quantités adsorbées à 243 K, on peut remarquer que la forme des cycles d'adsorption et de désorption est très différente. Lors de l'exposition d'une surface de pyrex, le système retourne à l'équilibre après un temps de l'ordre de 30 s, alors qu'il faut plus de 150 s pour revenir à la concentration initiale en phase gazeuse, après l'exposition d'une surface de glace. Les phénomènes se produisant à la surface du pyrex sont donc beaucoup plus rapides que ceux à la surface de la glace.

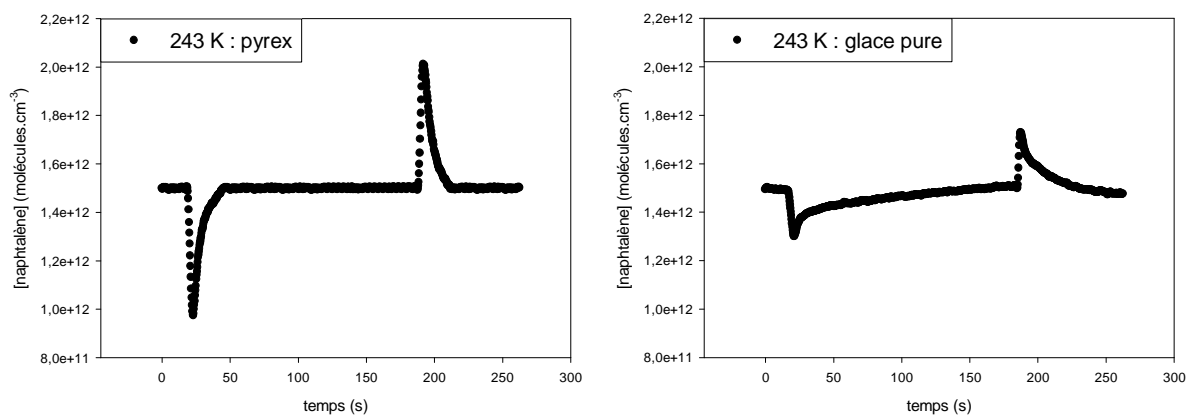


figure IV. 31 Evolution de la concentration de naphthalène en phase gazeuse en fonction du temps d'acquisition. Les cycles d'adsorption et de désorption sont obtenus à 243 K sur les parois en pyrex du réacteur (graphique de gauche) et partir d'échantillons de glace pure (graphique de droite). La concentration initiale de naphthalène en phase gazeuse est proche de $1,5 \times 10^{12}$ molécules cm^{-3} pour les deux cycles et la surface moyenne d'exposition avoisine 405 cm^2 .

La figure IV. 32 rassemble tous les résultats obtenus lors de l'étude de l'adsorption du naphthalène dont les conditions expérimentales sont regroupées dans le tableau IV. 5.

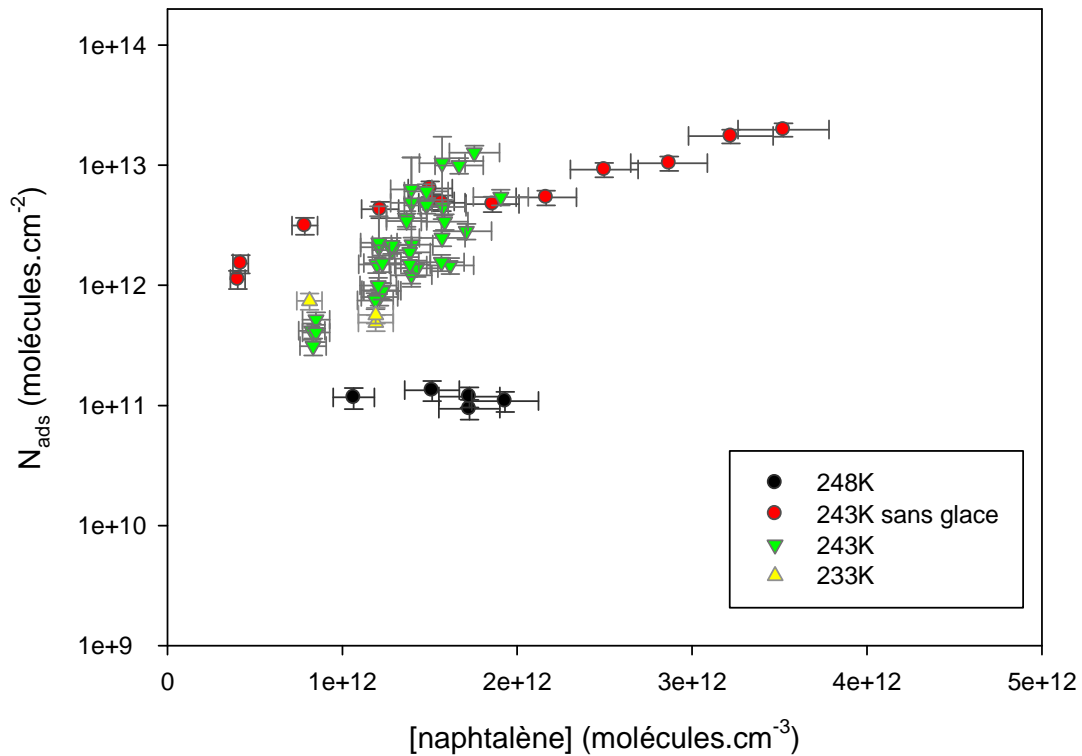


figure IV. 32 Isothermes d'adsorption du naphthalène obtenues à 233(▲), 243(▲) et 248 K (●) pour des échantillons de glace pure. L'isotherme d'adsorption du naphthalène à 243 K sur du pyrex est également représentée (●). Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (Équation III.23 et 25).

Les résultats obtenus ne peuvent être traités avec aucun des modèles de Langmuir ou B.E.T. déjà présentés. Toutefois on peut noter que les quantités adsorbées lors de l'exposition d'une surface de glace à un flux de naphthalène gazeux de concentration comprise entre $8,12 \times 10^{11}$ et $1,93 \times 10^{12}$ moléculaires.cm⁻³ sont du même ordre de grandeur voir inférieures à celles obtenues sur le pyrex. Par ailleurs, les quelques expériences réalisées à 243 et 248 K semblent indiquer que l'adsorption à 233 et 243 K est identique, mais qu'en revanche à 248 K, les quantités adsorbées sont plus faibles. Ces résultats seront discutés plus en détail dans le chapitre VI de ce manuscrit.

IV.3 BIBLIOGRAPHIE.

- Adams, D. (1975), Grand canonical ensemble Monte Carlo for a Lennard-Jones fluid, *J. Mol. Phys.*, 29, 307.
- Allen, M. P., et D. J. Tildesley (1987), *Computer Simulations of Liquids*, Clarendon: Oxford.
- Angove, D. E., C. J. R. Fookes, R. G. Hynes, C. K. Walters, et M. Azzi (2006), The characterization of secondary organic aerosol formed during the photodecomposition of 1,3-butadiene in air containing nitric oxide, *Atmos. Environ.*, 40, 4597.
- Atkinson, R. (1994), *Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds*, iii, 216 pp., American Chemical Society; American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, Washington; Woodbury.
- Buch, V., P. Sandler, et J. Sadlej (1998), Simulations of H₂O Solid, Liquid, and Clusters, with an Emphasis on Ferroelectric Ordering Transition in Hexagonal Ice, *J. Phys. Chem. B*, 102, 8641.
- Butler, R. A. H., F. C. De Lucia, D. T. Petkie, H. Mollendal, A. Horn, et E. Herbst (2001), The millimeter- and submillimeter-wave spectrum of glycolaldehyde (CH₂OHCHO), *Astrophys. J.*, 134.
- Canneaux, S., J. C. Soetens, E. Henon, et F. Bohr (2006), Accommodation of ethanol, acetone and benzaldehyde by the liquid-vapor interface of water: A molecular dynamics study, *Chem. Phys.*, 327, 212.
- Croteau, T., A. K. Bertram, et G. N. Patey (2008), Adsorption and Structure of Water on Kaolinite Surfaces: Possible Insight into Ice Nucleation from Grand Canonical Monte Carlo Calculations, *J. Phys. Chem. A* 112, 10708.
- Croteau, T., A. K. Bertram, et G. N. Patey (2009), Simulation of Water Adsorption on Kaolinite under Atmospheric Conditions, *J. Phys. Chem. A*, 113, 7826.
- Daub, C. D., G. N. Patey, D. B. Jack, et A. K. Sallabi (2006), Monte Carlo simulations of the adsorption of CO₂ on the MgO(100) surface, *J. Chem. Phys.*, 124, 114706.
- Garberoglio, G. (2007), Computer Simulation of the Adsorption of Light Gases in Covalent Organic Frameworks, *Langmuir*, 23, 12154.
- Girardet, C., et C. Toubin (2001), Molecular atmospheric pollutant adsorption on ice: a theoretical survey, *Surf. Sci. Rep.*, 44, 159-238.
- Hantal, G., P. Jedlovsky, P. Hoang, et S. Picaud (2007), Calculation of the Adsorption Isotherm of Formaldehyde on Ice by Grand Canonical Monte Carlo Simulation, *J. Phys. Chem. C*, 111, 14170.
- Hantal, G., P. Jedlovsky, P. Hoang, et S. Picaud (2008), Investigation of the adsorption behavior of acetone at the surface of ice. A grand canonical Monte Carlo simulation study *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 6369.
- Hess, B., H. Bekker, H. J. C. Berendsen, et J. G. E. M. Fraaije (1997), LINCS: A linear constraint solver for molecular simulations, *J. Comp. Chem.*, 18, 1463.
- Hudson, P. K., M. A. Zondlo, et M. A. Tolbert (2002a), The Interaction of Methanol, Acetone, and Acetaldehyde with Ice and Nitric Acid-Doped Ice: Implications for Cirrus Clouds, *J. Phys. Chem. A*, 106(12), 2882.
- Jedlovsky, P., G. Hantal, K. Neurohr, S. Picaud, P. N. M. Hoang, P. von Hessberg, et J. N. Crowley (2008), Adsorption isotherm of formic acid on the surface of ice, as seen from experiment and grand canonical Monte Carlo simulation, *J. Phys. Chem. C*, 112, 8976.

- Jorgensen, W. L., D. S. Maxwell, et J. Tirado-Rives (**1996**), Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, *118*, 11225.
- Journet, E., S. Le Calvé, et P. Mirabel (**2005**), Adsorption study of acetone on acid doped-ice surfaces between 203 and 233 K, *J. Phys. Chem. B*, *109*, 14112-14117.
- Kerbrat, M., S. Le Calvé, et P. Mirabel (**2007**), Uptake measurements of ethanol on ice surfaces and on supercooled aqueous solutions doped with nitric acid between 213 and 243 K, *J. Phys. Chem. A*, *111*, 925-931.
- Magneron, I., A. Mellouki, G. Le Bras, G. K. Moortgat, A. Horowitz, et K. Wirtz (**2005a**), Photolysis and OH-Initiated Oxidation of Glycolaldehyde under Atmospheric Conditions, *J. Phys. Chem. A* *109*, 4552.
- Magneron, I., A. Mellouki, G. Le Bras, G. K. Moortgat, A. Horowitz, et K. Wirtz (**2005b**), Photolysis and OH-Initiated Oxidation of Glycolaldehyde under Atmospheric Conditions, *J. Phys. Chem. A*, *109*, 4552.
- Mahoney, M., et W. L. Jorgensen (**2000**), A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions, *J. Chem. Phys.*, *112*, 8910.
- Matsunaga, S., C. Wiedinmyer, A. Guenther, J. Orlando, T. Karl, D. W. Toohey, J. P. Greenberg, et Y. Kajii (**2005**), Isoprene oxidation products are a significant atmospheric aerosol component, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* *5*, 11143.
- Mezei, M. MMC: Monte Carlo program for simulation of molecular assemblies, edited.
- Mezei, M. (**1980**), A Cavity-Biased (T,V,m) Monte Carlo Method for the Computer Simulation of Fluids, *Mol. Phys.*, *40*, 901.
- Mezei, M. (**1989**), Grand-Canonical Ensemble Monte Carlo Simulation of Dense Fluids: Lennard-Jones, Soft Spheres and Water, *Mol. Phys.*, *67*, 1207.
- Miyamoto, S., et P. A. Kollman (**1992**), SETTLE: An analytical version of the SHAKE and RATTLE algorithms for rigid water models, *J. Comp. Chem.*, *13*, 952.
- Mohacek-Grošev, V. (**2005**), Vibrational analysis of hydroxyacetone, *Spectrochimica Acta Part A* *61*, 477.
- Moulin, F., S. Picaud, P. N. M. Hoang, P. Jedlovszky, et L. Partay (**2007**), Grand Canonical Monte Carlo simulation of the adsorption isotherms of water molecules on model soot particles, *J. Chem. Phys.*, *127*, 164719.
- Moulin, F., S. Picaud, P. N. M. Hoang, L. Partay, et P. Jedlovszky (**2008**), A Grand Canonical Monte Carlo simulation of the aggregation of water molecules on chemically modified soot particles, *Comp. Lett.*, *4*, 105.
- NIST, edited.
- Petitjean, M., P. Mirabel, et S. Le Calvé (**2009**), Uptake measurements of acetaldehyde on solid ice surfaces and on solid/liquid supercooled mixtures doped with HNO₃ in the temperature range 203-253 K, *J Phys Chem A*, *113*(17), 5091.
- Petitjean, M., M. Darvas, S. Le Calvé, P. Jedlovszky, et S. Picaud (**2010a**), Adsorption of Hydroxyacetone on pure ice surfaces, *Chem. Phys. Chem.*
- Petitjean, M., E. Reyes-Perez, D. Perez, P. Mirabel, et S. Le Calve (**2010b**), Vapor Pressure Measurements of Hydroxyacetaldehyde and Hydroxyacetone in the Temperature Range (273 to 356) K, *Journal of chemical and engineering data*, *55*(2), 852.
- Petitjean, M., G. Hantal, C. Chauvint, P. Mirabel, S. Le Calve, P. Hoang, S. Picaud, et P. Jedlovszky (**2010c**), Adsorption of Benzaldehyde at the Surface of Ice, Studied by Experimental Method and Computer Simulation, *Langmuir*, *26*, 9596.

- Peybernès, N., S. Le Calvé, et P. Mirabel (2004a), Experimental and theoretical adsorption study of ethanol on ice surfaces, *J. Chem. Phys. B*, 108, 17425.
- Peybernès, N., C. Marchand, S. Le Calvé, et P. Mirabel (2004b), Adsorption studies of acetone and biacetyl on ice surfaces between 193 and 223 K, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 1277.
- Puibasset, J., et R. J. M. Pellenq (2003), Water adsorption on hydrophilic mesoporous and plane silica substrates: A grand canonical Monte Carlo simulation study, *J. Chem. Phys.*, 118, 5613.
- Puibasset, J., et R. J. M. Pellenq (2005), Water adsorption in disordered mesoporous silica (Vycor) at 300 K and 650 K: A Grand Canonical Monte Carlo simulation study of hysteresis, *J. Chem. Phys.*, 122, 094704.
- Reid, R. C., et T. K. Sherwood (1966), *The properties of gases and liquids*, 646 pp., Mc Graw Hill Book Company, New-York.
- Sauret, N. (2002), Etude de la distribution des produits de protection des plantes entre les trois phases atmosphériques : incidences sur la contamination des écosystèmes, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Spence, R., et W. Wild (1935), The Vapour-Pressure Curve of Formaldehyde, and Some Related Data, *J. Chem. Soc.*, 138, 506.
- Szöri, M., P. Jedlovsky, et M. Roeselová (2010), Water adsorption on hydrophilic and hydrophobic self-assembled monolayers as proxies for atmospheric surfaces. A grand canonical Monte Carlo simulation study *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 4604.
- Tuazon, E. C., et R. Atkinson (1989), A product study of the gas-phase reaction of methyl vinyl ketone with the OH radical in the presence of NO_x, *Int. J. Chem. Kinet.*, 21, 1141.
- Vega, C., E. Sanz, et J. L. F. Abascal (2005), The melting temperature of the most common models of water, *J. Chem. Phys.*, 122, 114507.

V. LE FORMALDEHYDE

Ce chapitre est consacré à l'étude du formaldéhyde. Au cours des travaux de cette thèse, les mesures de concentration de formaldéhyde ont été effectuées au moyen de deux méthodes d'analyse que sont d'une part la dérivation avec la DNPH suivie de l'analyse par HPLC / UV et d'autre part la technique brevetée au laboratoire combinant la dérivation "on line" avec le fluoral-P et l'analyse par spectroscopie de fluorescence [*Le Calvé et al.*, 2009]. Nous nous sommes tout d'abord intéressés, à l'inter-comparaison de ces deux méthodes d'analyse avec des standards de laboratoire, puis avec des échantillons naturels (neige et pluie). Tous les résultats de cette étude sont ici détaillés.

Dans ce chapitre, nous présenterons également les résultats préliminaires obtenus avec le réacteur pour l'étude de l'interaction du formaldéhyde avec des surfaces de glace pure et dopée.

V.1 MESURE DU FORMALDEHYDE DANS DES ECHANTILLONS DE NEIGE ET DE PLUIE

Les deux techniques d'analyse ayant déjà été décrites dans le chapitre III de ce manuscrit, nous ne présenterons ici que l'optimisation de la méthode de dérivation avec la 2,4-DNPH et les résultats obtenus par les deux techniques d'analyse. Tous les résultats obtenus par la technique brevetée au laboratoire ont été réalisés en collaboration avec Wuyin Zheng [Zheng, 2010], également doctorante de l'équipe.

A. PARTIE EXPERIMENTALE

i. Optimisation de la méthode d'analyse via une dérivation avec la 2,4-DNPH

Les quantités de formaldéhyde mesurées dans les échantillons de neige et de pluie sont très faibles or aucune étape de pré-concentration avant analyse n'est possible. C'est pourquoi, il a fallu dans le cadre de notre étude, optimiser la méthode de dérivation avec la 2,4-DNPH. La mise en place de cette méthode de dérivation a demandé un travail analytique conséquent. De nombreux paramètres tels que le temps et la température de réaction ainsi que la synthèse et la quantité de l'agent de dérivation ont été ainsi testés. Les résultats de cette optimisation sont exposés dans la suite de ce chapitre.

a. Optimisation de l'agent de dérivation

Comme vu au chapitre III, la 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH) réagit avec les aldéhydes et les cétones par addition nucléophile en milieu acide pour donner un précipité d'hydrazone correspondante. Au laboratoire, une solution acidifiée de 2,4-DNPH était préparée selon la méthode décrite par Zhou et Mopper en 1990 [Zhou et Mopper, 1990], à savoir : 100 mg de 2,4-DNPH (Aldrich) étaient dissous dans 20 mL d'une solution de HCl 5M-acétonitrile (4:1 en volume). 12 mL de la solution acide de

2,4-DNPH étaient ensuite prélevés et dilués dans 200 mL d'eau milli-Q. La formation d'hydrazone nécessitant un milieu acide, un nouveau protocole de préparation de la solution mère de 2,4-DNPH (hydrazine) a été mis en place dans le but d'éviter toute contamination par réaction avec le formaldéhyde de l'air ou l'acétone présents dans le laboratoire lors des diverses manipulations [Tsai *et al.*, 2003]. Ainsi, la solution de 2,4-DNPH est préparée en l'absence d'acide selon le nouveau protocole décrit ci-dessous : 100 mg de 2,4-DNPH (Aldrich) sont dissous dans 20 mL d'acétonitrile. 12 mL de la solution acide de 2,4-DNPH sont ensuite prélevés et dilués dans 200 mL d'eau milli-Q ($18,2 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$). Dans ces conditions, la solution n'étant pas en milieu acide, toute réaction de dérivation au sein de la solution avec les composés carbonyles de l'air ambiant est impossible. De cette façon, la solution peut être conservée plus longtemps à l'abri de la lumière au réfrigérateur à 4 °C. Le chromatogramme obtenue par analyse HPLC / UV d'un échantillon de la solution d'hydrazine ainsi préparée en l'absence d'acide ne comporte qu'un seul pic, à savoir celui de la 2,4-DNPH.

b. Préparation des échantillons dérivés

1. Quantité de l'agent de dérivation

L'agent de dérivation doit être en excès par rapport au formaldéhyde pour que la réaction soit totale. Plusieurs excès ont été testés allant d'un nombre de mole en 2,4-DNPH de 10 à 15 000 fois plus élevé que celui de formaldéhyde. Si les premiers tests révèlent que les résultats optimaux sont obtenus avec des concentrations en 2,4-DNPH très élevées ($15\,000 \times n_{\text{HCHO}} = n_{2,4\text{-DNPH}}$), nous nous sommes intéressés à d'autres paramètres pouvant optimiser cette réaction de manière à ne pas utiliser de si grandes quantités d'agent dérivant. En outre, la concentration trop forte de 2,4-DNPH peut être un inconvénient pour l'analyse par HPLC du fait de la trop grande coloration des échantillons, entraînant un risque de saturation de l'absorption et l'endommagement de la colonne chromatographique.

C'est pourquoi même si le nombre de mole de 2,4-DNPH est le paramètre ayant le plus d'influence sur le rendement de la réaction de dérivation, d'autres alternatives à l'optimisation de la réaction ont été envisagées.

2. Chauffage

La littérature fait état de plusieurs températures de réaction utilisées, incluant des protocoles à température ambiante, de même que des protocoles nécessitant un chauffage [Ling, 1996; Ogawa et Fritz, 1985; Raymer et al., 1984; Wu et White, 1995]. Pour chacune des températures étudiées, le temps de réaction varie entre quelques minutes (réactions réalisées avec chauffage) et plusieurs heures. L'augmentation de la température permet d'accélérer la cinétique de la réaction de dérivation entre la DNPH et les aldéhydes. Toutefois, la littérature étant très variée sur le sujet, des tests propres à nos conditions de dérivation ont été effectués dans le but d'optimiser la température de la réaction. Pour simplifier la mise en œuvre, deux températures différentes ont été testées : la température ambiante et 55 °C.

Les tests se sont déroulés de la façon suivante : 5 mL d'une solution de formaldéhyde de concentration connue ($150 \mu\text{g.L}^{-1}$) préparée à partir d'une solution commerciale à 37 %, sont placés dans deux fioles ambrées contenant de la 2,4-DNPH en excès. Une fiole est laissée sous la hotte à température ambiante, tandis que l'autre est placée dans une étuve régulée en température à 55 °C. Des aliquotes des deux fioles sont prélevées toutes les 20 min et analysées par HPLC / UV visible.

Les résultats de ces expériences montrent qu'au bout de 20 min, 80 % du formaldéhyde contenu dans la fiole placée à l'étuve a réagi contre seulement 20 % pour la fiole à température ambiante. L'influence du facteur cinétique dans la réaction de dérivation est donc très marquée. Toutefois, si après 40 min à 55 °C, la réaction de dérivation est totale, tout le formaldéhyde contenu dans la fiole à température ambiante a également réagi après seulement 1 h. Aux vues du temps de dérivation raisonnable à température ambiante et de sa simplicité de mise en œuvre, la dérivation des échantillons à température ambiante a été privilégiée.

3. Autres paramètres

Différents tests ont été réalisés pour déterminer l'influence de l'agitation sur la réaction de dérivation. Les résultats n'ont montré aucune influence de ce paramètre, qu'il s'agisse d'une agitation par barreau aimanté ou par ultrasons. De la même façon, le pH (1 - 5) et des temps de dérivation entre 1 h et 24 h ont été testés et n'ont montré aucunes influences significatives sur le rendement de la réaction.

C'est pourquoi aux vues de nos résultats, le protocole de préparation suivant a été appliqué : dans une fiole teintée, 100 μL de la solution d'hydrazine et 1 goutte d'HCl 5N sont ajoutés à 10 mL d'échantillon (pluie ou neige préalablement fondue). Après fermeture, la fiole est maintenue à température ambiante pendant 1 h.

4. Extraction sur phase solide

Après réaction à température ambiante, une étape d'extraction sur phase solide a été ajoutée. Elle permet, par un procédé physique, de purifier et d'extraire les hydrazones de formaldéhyde de la matrice dans laquelle elles sont solubilisées et ainsi diminuer les effets de matrice qui sont importants dans les échantillons aqueux de formaldéhyde [Tomkins *et al.*, 1989], en particulier dans les échantillons naturels.

L'extraction sur phase solide est effectuée avec des cartouches de tube en pyrex (de longueur 10 cm et avec 1 cm de diamètre intérieur) remplies de microbilles de silice (45 - 60 mesh, Aldrich). Après le dépôt de l'échantillon sur la cartouche, les hydrazones sont éluées avec de l'acétonitrile. Cette étape permet l'élimination de tous les pics parasites lors du passage en HPLC de l'échantillon. Le bruit de fond et donc les limites de détection et de quantification sont de fait améliorés.

ii. Validation du protocole pour la technique d'analyse via la 2,4-DNPH

Des échantillons de concentrations connues précisément, comprises entre 12,7 et 942,9 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de formaldéhyde (préparés à partir d'une solution commerciale à 37 %, Aldrich) sont dérivés avec de la 2,4-DNPH selon le protocole mis en place (indiqué plus haut) puis extraits sur phase solide. La figure V. 1 représente les aires obtenues après injection de 20 μL de chaque échantillon ainsi dérivé en HPLC / UV visible. Le coefficient de corrélation supérieur à 0,999 permet de valider notre protocole d'analyse. Il est à noter que l'aire des pics obtenus est corrigée en soustrayant l'aire du pic obtenue lors de l'analyse d'une solution d'eau distillée Milli-Q dérivée et extraite dans les mêmes conditions que les étalons (blanc).

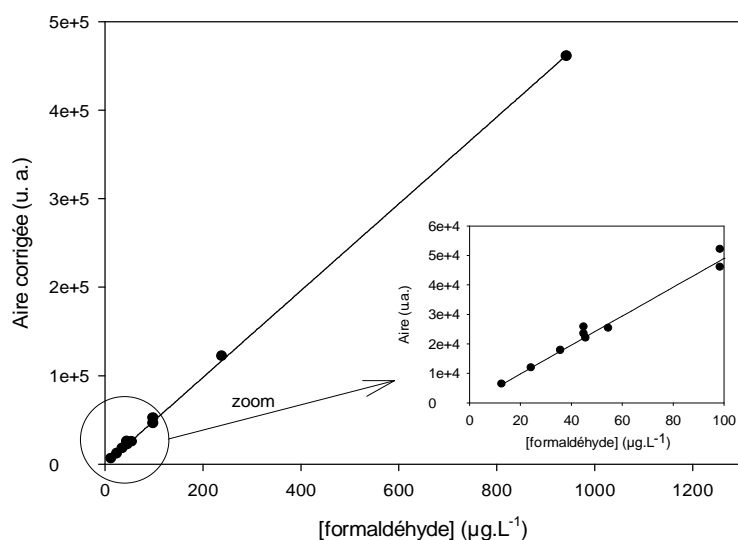


figure V. 1 Aire des pics (corrigés par le blanc) obtenus par HPLC / UV visible en fonction de la concentration de formaldéhyde exprimée en $\mu\text{g.L}^{-1}$. Les concentrations des échantillons sont comprises entre 12,7 et 942,9 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Par soucis de clarté, un agrandissement aux concentrations inférieures à 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ est également représenté.

Une quantité suffisante de chaque étalon est ainsi dérivée pour servir de calibration externe avant chaque série d'analyse d'échantillons naturels de neige ou de pluie. Le tableau V. 1 regroupe pour tous les échantillons obtenus par dilution d'une solution commerciale, leur concentration théorique de formaldéhyde ainsi que celle déterminée à partir de la droite de calibration représentée sur la figure V. 1. Les concentrations de formaldéhyde ainsi déterminées s'écartent de 0,5 à 12,9 % de la valeur théorique.

tableau V. 1 Comparaison entre les concentrations théoriques de formaldéhyde et celles effectivement mesurées par HPLC / UV en suivant le protocole de dérivation décrit ci-dessus. Le pourcentage de variation entre la concentration théorique et celle déterminée expérimentalement y est également précisé pour chaque échantillon. La concentration déterminée expérimentalement est donnée avec une erreur de $2\sigma+5\%$, où σ est la déviation standard obtenue lors de la régression et 5 % l'erreur systématique.

[HCHO]_{théorique} ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	[HCHO]_{expérimentale} ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	% variation
12,7	11,9 ($\pm 0,7$)	6,3
24,3	22,3 ($\pm 1,3$)	8,4
35,9	33,5 ($\pm 2,0$)	6,7
45,7	41,3 ($\pm 2,5$)	9,7
45,0	48,4 ($\pm 2,9$)	-7,5
45,0	44,2 ($\pm 2,7$)	2,1
54,7	47,6 ($\pm 2,9$)	12,9
98,6	86,6 ($\pm 5,2$)	12,1
98,6	98,1 ($\pm 5,9$)	0,5
239,0	229,8 ($\pm 13,8$)	3,9
942,9	868,9 ($\pm 52,3$)	7,8

En considérant respectivement des rapports signal sur bruit égaux à 3 et 10, les limites de détection et de quantification en phase aqueuse sont respectivement estimées à 3 et 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

iii. Inter-comparaison des deux méthodes d'analyse

Un des principaux objectifs de cette étude est l'inter-comparaison des deux techniques analytiques utilisées, à savoir la détection par HPLC / UV visible précédée d'une étape de dérivation avec la 2,4-DNPH et la dérivation "on line" avec le fluoral-P suivie de l'analyse par spectroscopie de fluorescence [Le Calvé et al., 2009]. Dans la suite de ce manuscrit

pour simplifier la notation, la technique d'analyse par HPLC / UV visible précédée d'une étape de dérivation prendra la dénomination de « HPLC » et la dérivation « on line » avec le fluoral-P suivie de l'analyse par spectroscopie de fluorescence celle « d'analyseur ». Une première inter-comparaison a porté sur des échantillons de formaldéhyde préparés au laboratoire à partir d'une solution commerciale à 37 % (Aldrich). La concentration théorique de formaldéhyde de ces échantillons est de fait connue précisément et ils ont tous été analysés par les deux techniques d'analyse. La figure V. 2 représente la concentration de formaldéhyde déterminée par « HPLC » (○) et « l'analyseur » (●) en fonction de la concentration théorique de formaldéhyde des échantillons. La droite $y = x$ (cas où la concentration expérimentale est identique à la valeur théorique) est également représentée.

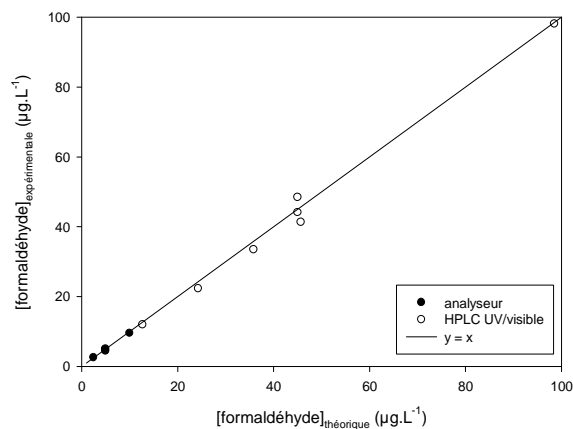


figure V. 2 Evolution de la concentration en $\mu\text{g.L}^{-1}$ de formaldéhyde déterminée par les deux techniques d'analyse (« HPLC » (○) et « analyseur » (●)) en fonction de la concentration théorique de formaldéhyde. La droite $[\text{HCHO}]_{\text{expérimentale}} = [\text{HCHO}]_{\text{théorique}}$ est également représentée.

L'inter-comparaison avec des échantillons de laboratoire étant satisfaisante, des échantillons naturels de neige et de pluie ont ensuite été analysés.

B. COLLECTE DES ECHANTILLONS DE NEIGE ET DE PLUIE

i. Site de prélèvement



figure V. 3 Carte d'Alsace

Des échantillons de pluie ont été recueillis à divers moments de l'année à Strasbourg, d'une part au LHyGeS (1 rue Blessig, Strasbourg) et d'autre part, au jardin botanique dans un espace de prélèvement utilisé en routine par le laboratoire. Les échantillons de neige ont quant à eux été prélevés dans les Vosges et les Alpes ainsi qu'à divers endroits de l'agglomération Strasbourgeoise pendant les saisons hivernales 2008/2009 et 2009/2010. Les sites de prélèvement des échantillons de neige et de pluie en Alsace sont localisés en rouge sur la figure V. 3.

L'objectif principal de cette étude est l'inter-comparaison des deux techniques analytiques avec des échantillons naturels. Aussi, seuls quelques prélèvements de pluie et les échantillons de neige prélevés dans les Vosges pendant la saison hivernale 2008/2009) seront ici détaillés. Les échantillons des autres sites de prélèvement traités avec « l'analyseur » seront présentés et discutés dans la thèse de Wuyin Zheng [Zheng, 2010].

ii. Mode de prélèvement

Les échantillons d'eau de pluie sont collectés dans des flacons ambrés, préalablement rincés à l'eau Milli-Q. Les échantillons de neige sont quant à eux prélevés en surface et à différentes profondeurs comme le représente la figure V. 4. Une fois prélevés, les flacons contenant les échantillons de neige et de pluie sont refermés avec un bouchon hermétique et placés au congélateur (à -25°C), avant d'être analysés ultérieurement.

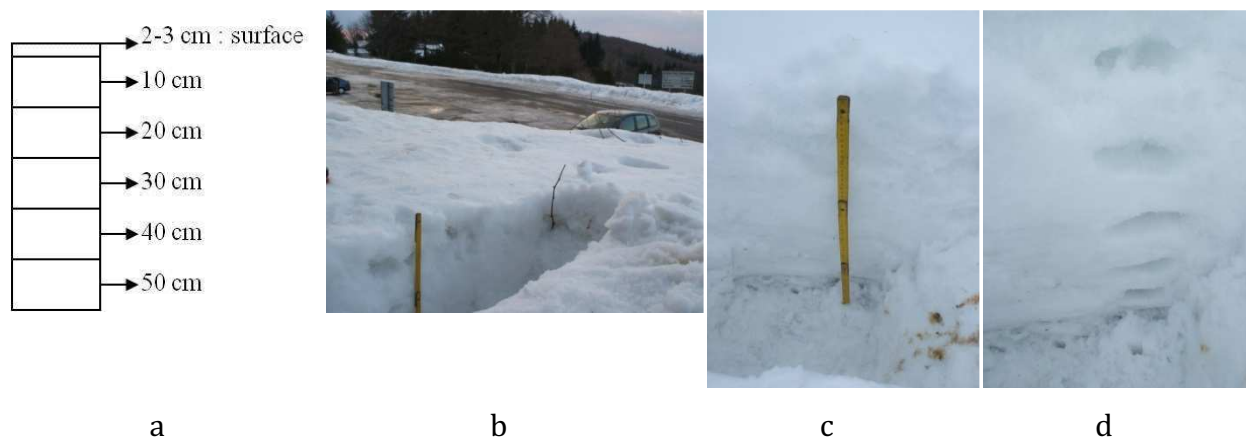


figure V. 4 Photographies d'un site de prélèvement dans les Vosges illustrant la technique de prélèvement utilisée pour la collecte des échantillons de neige.

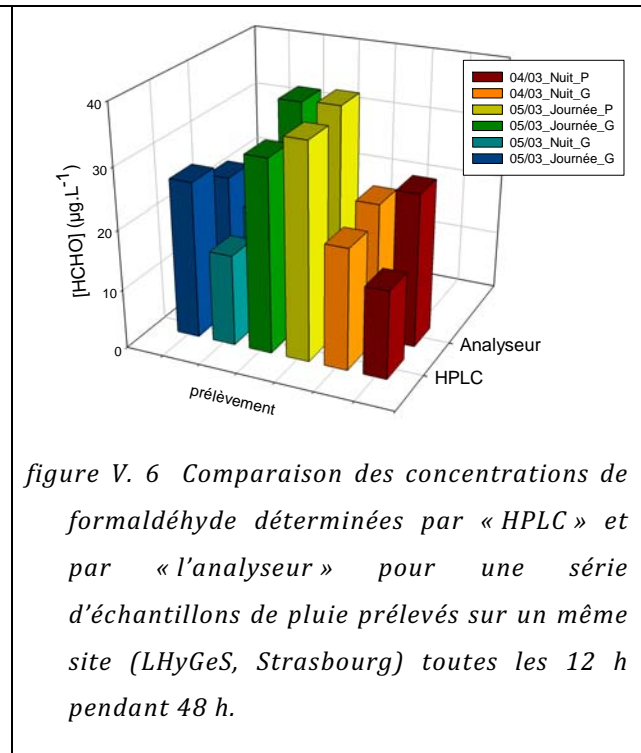
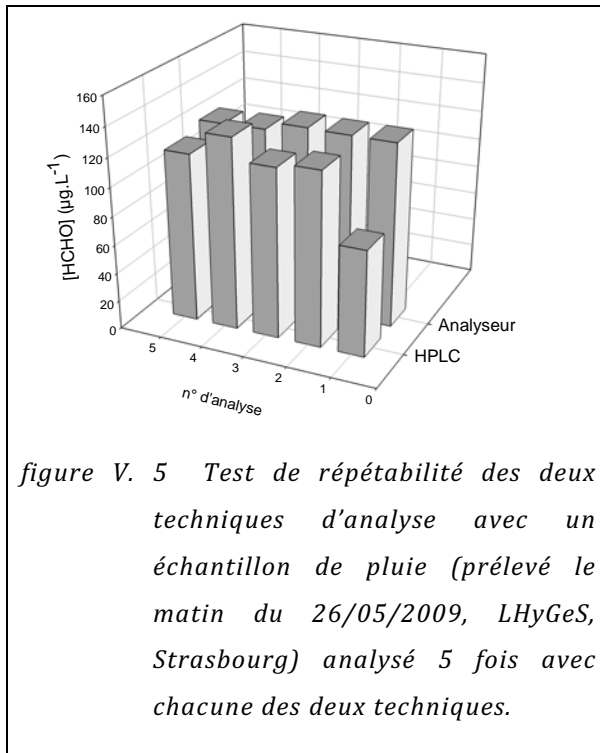
C. RESULTATS ET DISCUSSION

i. Echantillons de pluie

La répétabilité de chacune des deux techniques d'analyse a été testée sur des échantillons naturels. Comme l'illustre la figure V. 5, un échantillon de pluie (du 26/05/2009 au matin) est analysé successivement 5 fois avec «l'analyseur» et 5 fois par «HPLC». La moyenne des concentrations de formaldéhyde des cinq répliquats déterminée par «HPLC» et «l'analyseur» est respectivement égale à $113,3 (\pm 22,4) \mu\text{g.L}^{-1}$ et $126,9 (\pm 3,0) \mu\text{g.L}^{-1}$, où l'erreur donnée correspond à l'écart type de la moyenne des cinq valeurs. Si le résultat de l'analyse n°1 par «HPLC» est écarté, la moyenne des concentrations de formaldéhyde des quatre répliquats déterminées par «HPLC» est de $122,9 (\pm 7,3) \mu\text{g.L}^{-1}$. Toutefois, la répétabilité des autres résultats obtenus par «HPLC» n'est pas complètement satisfaisante.

Les résultats des concentrations de formaldéhyde d'une série d'échantillons de pluie prélevés sur un même site (LHyGeS, à Strasbourg) toutes les 12 h pendant 48 h, sont représentés sur la figure V. 6. Chaque prélèvement a été dupliqué. En effet, deux collecteurs ont été utilisés respectivement notés G (grand) et P (petit) sur la légende de

la figure V. 6. Les échantillons collectés pendant cet épisode de pluie présentent des concentrations de formaldéhyde comprises entre 14,8 et 37,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$.



On peut noter que les plus fortes concentrations sont observées pour les échantillons collectés pendant la journée. Pour pouvoir conclure à des tendances, la collecte des échantillons doit être régulière et suivie (voir travaux de Wuyin Zheng [Zheng, 2010]). A l'exception de l'échantillon du 04/03, les concentrations de formaldéhyde déterminées par « HPLC » et « l'analyseur » varient de moins de 15 %, comme l'illustre la figure V. 6. Toutefois, malgré l'étape d'extraction sur phase solide, ces résultats tendent à confirmer que les effets de matrices restent importants dans le cas d'échantillons naturels. Par ailleurs, les nombreuses manipulations nécessaires à l'analyse par « HPLC » sont également une source importante d'erreurs. Aux vues de ces résultats, « l'analyseur » semble la méthode la plus adaptée à l'analyse du formaldéhyde dans des échantillons aqueux naturels.

ii. Echantillons de neige

De la même façon que cela a été réalisé pour les échantillons de pluie, les concentrations de formaldéhyde dans des échantillons de neige ont été déterminées par « HPLC » et « l'analyseur ». A titre de comparaison, la figure V. 7 présente les concentrations de formaldéhyde de la série d'échantillons prélevés à 2 m du parking au Champ du feu (Vosges, hiver 2008-09), déterminées par « l'analyseur » et par « HPLC » avec ou sans phase d'extraction sur phase solide. Tous les résultats sont reportés dans le tableau V. 2. A titre d'indication, les concentrations de formaldéhyde déterminées par « HPLC » sont données avec leur pourcentage de variation par rapport à la valeur déterminée par « l'analyseur », considérée comme la valeur de référence.

tableau V. 2 Concentrations de formaldéhyde mesurées dans des échantillons de neige collectés à 2 m du parking sur le site du Champ du feu (Vosges, hiver 2008-09) par « l'analyseur » et « l'HPLC » avec ou sans phase d'extraction. Les concentrations de formaldéhyde déterminées par « HPLC » sont données avec leur pourcentage (en $\mu\text{g.L}^{-1}$) de variation par rapport à la valeur donnée par « l'analyseur ».

Profondeur de l'échantillon (cm)	[HCHO] _{analyseur} ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	[HCHO] _{HPLC avec extraction} ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	[HCHO] _{HPLC sans extraction} ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
surface	52,8	54,6 (-3,3)	29,8 (+43,6)
10	57,9	59,1 (-2,0)	30,5 (+47,3)
20	62,6	87,2 (-39,4)	30,1 (+51,9)
30	68,8	69,3 (-0,6)	30,6 (+55,7)
40	68,8	111,3 (+61,9)	30,3 (+56,0)
50	508,9	129,3 (+74,6)	25,7 (+95,0)

Nos résultats mettent en évidence de forts désaccords entre les concentrations de formaldéhyde mesurées par « l'analyseur » et celles déterminées par « HPLC » sans phase d'extraction. En revanche, la comparaison entre les résultats de « l'analyseur » et ceux obtenus par « HPLC » couplée à une phase d'extraction, montre que parmi les 6 échantillons du site, 3 ont des concentrations de formaldéhyde déterminées par les deux techniques qui sont en bon accord (à savoir les échantillons en surface, à 10 et 30 cm de profondeur). Ces résultats mettent en évidence la nécessité d'une phase d'extraction pour les analyses en HPLC. Cependant, comme vu précédemment, « l'analyseur » est encore la technique la plus adaptée car elle semble moins sujette aux effets de matrices présents dans les échantillons naturels de neige.

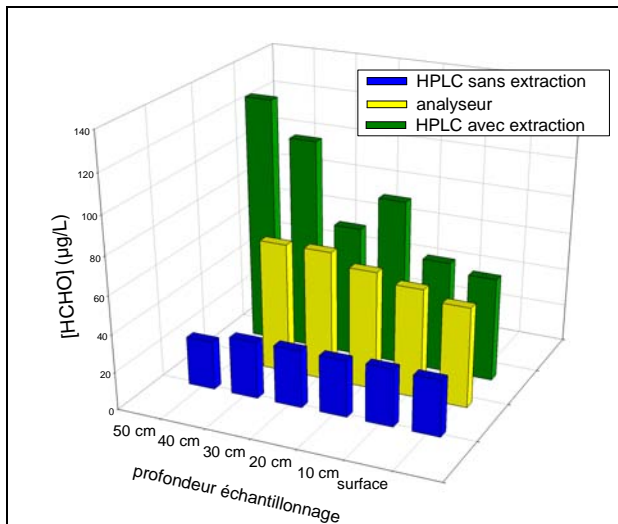


figure V. 7 Comparaison des concentrations de formaldéhyde d'une série d'échantillons prélevés sur un même site (à 2 m du parking au Champ du feu, Vosges, hiver 2008-09) déterminées par « l'analyseur » et par « HPLC » avec ou sans étape de dérivation.

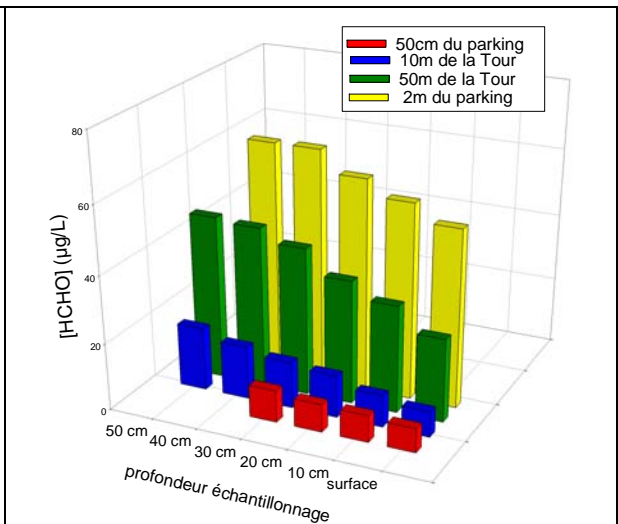


figure V. 8 Concentrations de formaldéhyde déterminées avec « l'analyseur » pour des séries d'échantillons prélevés sur le site du Champ du feu (Vosges, hiver 2008-09) à différents endroits et différentes profondeurs.

La figure V. 8 présente les concentrations de formaldéhyde mesurées avec « l'analyseur », obtenues pour des séries d'échantillons de neige prélevés à différentes profondeurs et à différents endroits sur le site du Champ du feu en Alsace (Vosges, hiver 2008-09). Chaque profil montre un gradient de concentration relativement marqué, ce qui tendrait à faire penser que les teneurs de formaldéhyde sont plus importantes pour une neige compactée (en profondeur) que pour une neige fraîche (de surface). La diminution de la concentration de formaldéhyde à la surface du manteau neigeux peut être due à la fois à des processus physiques (désorption) favorisés dans les Vosges par des températures relativement « élevées », ainsi qu'à des processus chimiques, comme des réactions photochimiques [Burkhart et al., 2002; Hutterli et al., 1999; Sumner et al., 2002]. En effet, comme déjà évoqué dans le chapitre I, le formaldéhyde peut également être photodissocié dans les espaces interstitiels du manteau neigeux [Sumner et al., 2002].

Les deux sites de prélèvement (Vosges, hiver 2008-09) présentant des concentrations de formaldéhyde les plus élevées (2 m du parking, 50 m de la Tour) sont deux sites situés à proximité de la forêt et en particulier sous des conifères. On peut ici supposer que la proximité de la forêt où se produisent des réactions entre les terpènes et l'ozone ou

encore la décomposition des végétaux dans les sols, est responsable des émissions élevées de formaldéhyde [Hodgson *et al.*, 2002]. *A contrario*, les échantillons de neige fraîche compactée, issue du déneigement de la route (50 cm du parking) ont des concentrations de formaldéhyde inférieures à 10 µg.L⁻¹. Ces échantillons pourtant exposés aux gaz d'échappement de véhicules, ont des concentrations de formaldéhyde finalement assez faibles. D'autres prélèvements et analyses ont été effectués par Wuyin Zheng dans le cadre de sa thèse qui permettront une discussion plus approfondie sur la présence de formaldéhyde dans des échantillons naturels de neige [Zheng, 2010].

iii. Conclusions de l'étude

En résumé, cette étude a permis l'optimisation et la validation de la technique d'analyse par HPLC / UV visible précédée d'une étape de dérivation et d'extraction pour la quantification du formaldéhyde dans des échantillons de laboratoire. En ce qui concerne les échantillons naturels de pluie ou de neige, l'étape d'extraction sur phase solide préalable à l'injection en HPLC semble être prépondérante. Néanmoins, la méthode de dérivation "on line" avec le fluoral-P suivie de l'analyse par spectroscopie de fluorescence possède une meilleure sensibilité, une meilleure répétabilité et semble s'affranchir des problèmes de matrice des échantillons aqueux. En outre, elle est également plus facile à mettre en œuvre car elle ne nécessite pas d'étape préalable de préparation d'échantillons.

V.2 ETUDE PRELIMINAIRE DE L'INTERACTION DU FORMALDEHYDE AVEC DES SURFACES DE GLACE PURE ET DOPEE VIA LE REACTEUR

Au cours des travaux de cette thèse, l'interaction du formaldéhyde avec des surfaces de glace pure et dopée a été étudiée en réacteur. Comme vu précédemment, la technique la plus adaptée pour l'analyse du formaldéhyde en phase aqueuse est la technique brevetée au laboratoire combinant la dérivation "on line" avec le fluoral-P et l'analyse par spectroscopie de fluorescence [Le Calvé et al., 2009]. C'est pourquoi, comme indiqué dans le chapitre II, la concentration de formaldéhyde dans les échantillons de glace après leur décongélation est déterminée par «l'analyseur».

Ce travail est un travail préliminaire en vue d'une prochaine étude plus complète de l'interaction du formaldéhyde avec des surfaces de glace qui pourra être réalisée au laboratoire dans le cadre d'une nouvelle thèse.

A. TESTS PRELIMINAIRES

Plusieurs tests préliminaires ont été effectués pour valider le système ainsi que l'herméticité des piluliers, fermés avec les bouchons en téflon. Tout d'abord, la congélation d'échantillons d'eau ultra pure Milli-Q, de volumes variant entre 0,5 et 30 mL a été testée.

i. Congélation d'eau ultra pure Milli-Q sous flux d'air comprimé

10 échantillons liquides sont placés dans le réacteur régulé à 253 K et maintenu à pression atmosphérique, sans qu'aucun flux d'air ne soit injecté. Sur les 10 échantillons, 7 sont des piluliers remplis de 500 µL d'eau ultra pure Milli-Q, les trois autres échantillons sont des coupelles en verre de section croissante de façon à augmenter la surface de contact avec la phase gazeuse, remplies avec des volumes d'eau ultra pure Milli-Q (11,76 mL, 15,31 mL et 30 mL). 3 piluliers contenant 500 µL sont fermés avec un

bouchon en téflon ('blancs') dès le début de l'expérience tandis que les autres sont maintenus ouverts. Après 1h30min, tous les échantillons sont solides (congélation complète). Après leur décongélation, les échantillons sont pesés et analysés. La figure V. 9 représente les résultats des concentrations de formaldéhyde des échantillons déterminées *a posteriori* par «l'analyseur».

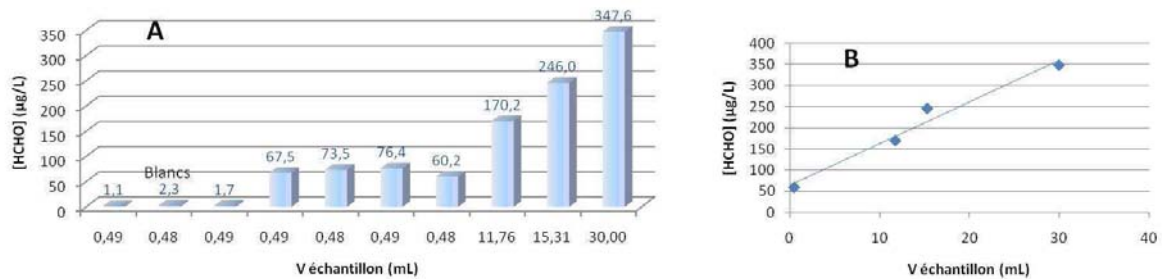


figure V. 9 Concentration de formaldéhyde des échantillons en fonction de volume d'eau ultra pure Milli-Q, congelés à 253 K dans le réacteur. La figure B est la représentation graphique de la concentration de formaldéhyde contenue dans les échantillons ouverts pendant la congélation en fonction de leur masse.

Les 'blancs', c'est à dire les piluliers fermés pendant tout le temps de l'expérience, contiennent des quantités négligeables de formaldéhyde (1,1 à 2,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$), ce qui nous permet valider la parfaite étanchéité des bouchons téflon. En outre, les quatre échantillons de 500 μL congelés dans les mêmes conditions, montrent des concentrations de formaldéhyde assez similaires (entre 60,1 et 76,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$). Enfin, la concentration de formaldéhyde augmente très clairement avec la surface de contact entre l'échantillon et la phase gazeuse (figure V. 9 B), signifiant que lors de la congélation de l'eau liquide, du formaldéhyde présent dans l'air comprimé est piégé.

Dans la suite des expériences seuls les piluliers en inox seront utilisés.

ii. Congélation d'une solution de formaldéhyde

10 piluliers sont ensuite placés dans le réacteur régulé à 253 K et balayé par un flux d'air FID de 3 L.min^{-1} . 4 piluliers sont remplis de 500 μL d'eau ultra pure Milli-Q, et 4 d'une solution de formaldéhyde à 179 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (préparée par dilution d'une solution de formaldéhyde commerciale). Sur les 4 piluliers de chaque série, 2 sont fermés avec des

bouchons en téflon ('blancs') et 2 sont laissés ouverts. Après 1h30min, tous les échantillons étant congelés, ceux laissés initialement ouverts sont fermés par le robot. Après leur décongélation, les 10 piluliers sont pesés et analysés. La figure V. 10 représente les résultats des concentrations de formaldéhyde des échantillons de glace et de la solution mère, déterminées par « l'analyseur ».

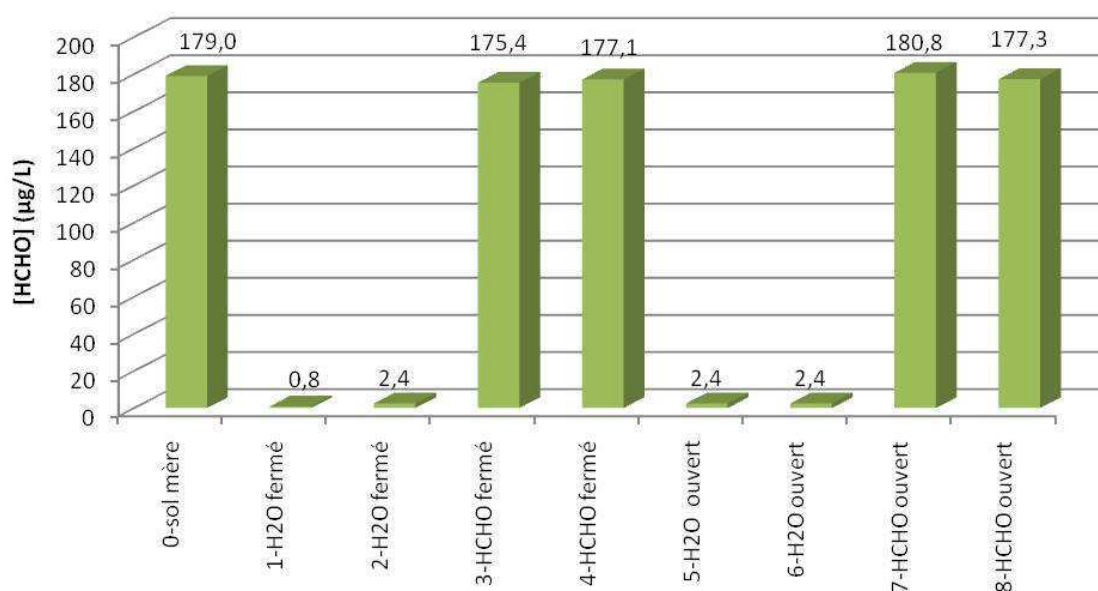


figure V. 10 Concentration de formaldéhyde d'échantillons d'eau ultra pure Milli-Q et de formaldéhyde ($179 \mu\text{g.L}^{-1}$), congelés à 253 K dans le réacteur sous flux d'air FID.

Quelque soit le jour de l'expérience, sous flux d'air FID, la concentration de HCHO en phase gazeuse dans le réacteur, a été déterminée par des cartouches de DNPH comme étant inférieure à $5 \mu\text{g.m}^{-3}$. Encore une fois, les concentrations résiduelles de HCHO dans les blancs sont faibles ($< 2,5 \mu\text{g.L}^{-1}$), ce qui nous permet de confirmer l'excellente étanchéité des bouchons en téflon. De la même façon, les concentrations de formaldéhyde mesurées dans les échantillons congelés de la solution de HCHO à $179 \mu\text{g.L}^{-1}$ (maintenus fermés ou ouverts), sont sensiblement égales à la concentration initiale. Ceci indique que le réacteur présente la possibilité de générer des échantillons reproductibles de glace dans un environnement contrôlé, ici sans formaldéhyde en phase gazeuse.

B. EXPOSITION DE SURFACES DE GLACE PURE ET DOPEE AU FORMALDEHYDE GAZEUXi. Partie expérimentale

Quelques expériences préliminaires visant à exposer des surfaces de glace à un flux de formaldéhyde gazeux ont été menées. Comme détaillé dans le chapitre II, les échantillons de glace peuvent être refermés grâce au robot, après un temps d'exposition déterminé, sans briser l'équilibre établi dans le réacteur. Ainsi des échantillons de glace pure et dopée avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % massique, ont été exposés à un flux stable de formaldéhyde gazeux dilué dans l'air, alors que le réacteur est maintenu à la température de 233 K. Comme vu dans le chapitre III, la concentration en phase gazeuse est déterminée par des prélèvements sur des cartouches de DNPH et est calculée d'après les équations suivantes :

$$\text{équation III. 26} \quad [HCHO](\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}) = 10^3 \times \frac{[\text{hydrazone HCHO}] \times V_{\text{extraction}} \times M_{HCHO}}{M_{\text{hydrazone HCHO}} \times Q_{\text{prélèvement}} \times t_{\text{prélèvement}}}$$

$$\text{équation III. 27} \quad [HCHO](\text{molécules} \cdot \text{cm}^{-3}) = [HCHO](\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}) \times \frac{10^{-12} \times 6,022 \times 10^{23}}{M_{HCHO}}$$

où $V_{\text{extraction}}$ est le volume d'acétonitrile utilisé pour extraire la cartouche en L,

M_{HCHO} et $M_{\text{hydrazone HCHO}}$ sont les masses molaires du formaldéhyde et de l'hydrazone de formaldéhyde respectivement égales à 30,03 et 210,13 g.mol⁻¹,

$Q_{\text{prélèvement}}$ est le débit du prélèvement d'air en m³.min⁻¹,

$t_{\text{prélèvement}}$ est la durée de prélèvement en min.

Les concentrations en phase condensée sont quant à elles déterminées *via* « l'analyseur ». La figure V. 11 représente les concentrations de formaldéhyde ainsi déterminées pour des échantillons de glace pure et dopée avec HNO₃ à 0,063 % massique, exposés à un flux gazeux de formaldéhyde avoisinant $1,3 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³ et pour des temps d'exposition allant jusqu'à 7,5 heures. Chaque temps d'exposition a été dupliqué en 4 exemplaires. Comme le montre la figure V. 11, les échantillons de glace pure et dopée fermés après un même temps d'exposition, montrent une bonne reproductibilité et leur concentration de HCHO augmente linéairement avec le temps de l'expérience.

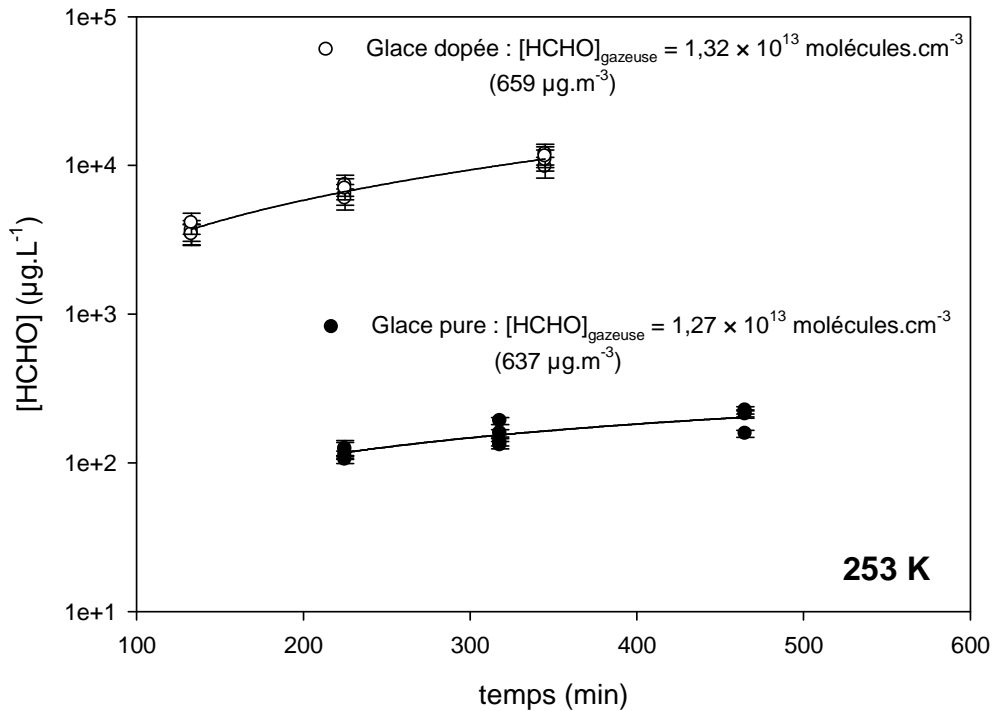


figure V. 11 Suivi de la concentration de formaldéhyde dans les échantillons de glace pure (●) et dopée (○) avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % massique maintenus à 253 K, en fonction de leur temps d'exposition à un flux de formaldéhyde gazeux précisé sur le graphique. Les courbes en trait plein correspondent aux régressions linéaires.

D'après les expériences menées, le formaldéhyde est piégé par des surfaces de glace et son interaction est très significativement plus efficace lorsque la surface est dopée avec de l'acide nitrique et donc contient une phase liquide (en accord avec le diagramme de phase $\text{H}_2\text{O} / \text{HNO}_3$ présenté dans le chapitre III (figure III.9)). En effet, dans des conditions expérimentales identiques, les concentrations de formaldéhyde piégées en phase condensée sont environ deux ordres de grandeurs supérieures dans le cas de la glace dopée par HNO_3 à 0,063 % massique en comparaison avec la glace pure.

ii. Discussiona. Diffusion en phase gazeuse

Le coefficient de diffusion du formaldéhyde dans la phase gazeuse est calculé selon l'estimation proposée par Wilke et Lee [Wilke et Lee, 1955], détaillée par l'équation V. 1.

$$\text{équation V. 1} \quad D_{diff} = \frac{0,00837 \times T^{3/2} \times \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_1 \times M_2}}}{P \times (V_1^{1/3} + V_2^{1/3})^2 \times \left(1 + \frac{C}{T}\right) \times 1000}$$

où D_{diff} est le coefficient de diffusion du gaz 2 dans le gaz 1 en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,

T la température en K,

M_1 et M_2 , les masses moléculaires de l'air et du formaldéhyde respectivement égales à 28,96 et 30,03 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$,

V_1 et V_2 , les volumes moléculaires de l'air et du formaldéhyde à leur température d'ébullition, respectivement égaux à 33,08 et 36,84 cm^3 ,

P la pression en atm,

C la constante de Sutherland calculée selon l'équation suivante :

$$\text{équation V. 2} \quad C = \left(\frac{2 \sqrt{V_1^{1/3} + V_2^{1/3}}}{V_1^{1/3} + V_2^{1/3}} \right)^3 \times \sqrt{C_1 \times C_2}$$

où C_1 et C_2 sont calculées comme suit :

$$\text{équation V. 3} \quad C_i = 1,47 \times T_{ebi} \quad \text{où } T_{eb1} = 78,67 \text{ K et } T_{eb2} = 254,05 \text{ K}$$

Le coefficient de diffusion du formaldéhyde dans l'air ainsi calculé à 253 K, est égal à $D_{HCHO,air} = 9,99 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, soit près de 0,1 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Le temps caractéristique de diffusion du formaldéhyde peut être par la suite, calculé par la relation suivante :

$$\text{équation V. 4} \quad \tau_{Diff,gazeux} = \frac{x^2}{D_{HCHO,air}} \quad \text{en s}$$

Or, le réacteur a pour dimensions : 27 cm de haut, 20 cm de diamètre. Ainsi, en considérant une distance maximale de diffusion dans l'air du réacteur de $x = 20$

cm, on obtient un temps de diffusion du formaldéhyde en phase gazeuse dans notre réacteur de l'ordre de $\tau_{Diff,gazeux} = 4 \times 10^3$ s soit 67 min.

Comme le montre la figure V.11, l'équilibre entre les phases gazeuse et condensée n'est pas atteint, ce qui signifie que la diffusion en phase gazeuse n'est pas cinétiquement limitante dans nos expériences. De surcroît, la distance de 20 cm est très largement surestimée. Dans nos conditions expérimentales, avec un débit du mélange gazeux utilisé de $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, un maximum de 10 min suffit à remplir le réacteur du mélange gazeux à la concentration désirée. Aussi, la distance de diffusion pourrait être de 1 ou 2 cm, entraînant des temps de diffusion respectivement de 10 et 40 s.

b. Quantités maximales de HCHO piégées à la surface de la glace solide

En supposant que la diffusion dans la phase condensée est lente, on peut en première approximation, négliger la diffusion du formaldéhyde dans le volume. Ceci nous conduit à déterminer une limite supérieure du nombre de molécules adsorbées par cm^2 que nous noterons ici N_{ads}^* .

$$\text{équation V. 5} \quad N_{ads}^*(\text{molécules}\cdot\text{cm}^{-2}) = \frac{[HCHO] \times 10^{-6} \times 6,029 \times 10^{23} \times V_{\text{échantillon}}(\text{mL})}{M_{HCHO} \times 1000 \times \pi \times r^2}$$

avec $[HCHO]$ la concentration de formaldéhyde mesurée dans les échantillons aqueux en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, le volume de l'échantillon estimé à 0,5 mL et r le rayon du pilulier égal à 0,5 cm.

Ainsi, après plus de 5 heures d'exposition, les quantités piégées par les échantillons de glace pure et dopée avec de l'acide nitrique à 0,063 % massique, sont respectivement de l'ordre de $2,1 \times 10^{15}$ et $1,4 \times 10^{17}$ molécules. cm^{-2} pour des concentrations de formaldéhyde en phase gazeuse avoisinant $1,3 \times 10^{13}$ molécules. cm^{-3} .

c. Valeurs limites inférieures des pseudo-constantes de Henry à 253 K

La grande quantité de molécules adsorbées par cm^2 calculée précédemment, est due d'une part à l'hypothèse simplificatrice de non diffusion dans le volume de la phase condensée (glace ou liquide surfondu). Or, la présence d'une phase liquide dans les échantillons de glace favorise probablement la diffusion dans le volume. En effet, dans les conditions de températures étudiées, la présence d'une phase liquide dans les échantillons de glace dopée est avérée (se référer au diagramme de phase du système $\text{H}_2\text{O} / \text{HNO}_3$ détaillé au chapitre III (figure III.9)). De la même façon, dans les échantillons de glace pure, à 253 K, la présence d'une couche quasi-liquide peut être envisagée [Girardet et Toubin, 2001].

Aux vues des taux de recouvrement très élevés et de nos conditions expérimentales, à titre indicatif, après nous avoir placé dans le cas de volumes de glace totalement solides, nous pouvons nous placer dans le cas de surfaces liquides et ainsi déterminer une limite inférieure à la pseudo-constante de Henry H^* comme suit :

$$\text{équation V. 6} \quad H^* (\text{M. atm}^{-1}) = \frac{\left(\frac{[\text{HCHO}]_{\text{aqueux}} \times 10^{-6}}{30,03} \right)}{\left(\frac{[\text{HCHO}]_{\text{gazeux}} \times 10^{-9}}{30,03} \times R \times T \right)}$$

avec $[\text{HCHO}]_{\text{aqueux}}$ et $[\text{HCHO}]_{\text{gazeux}}$, les concentrations de formaldéhyde mesurées respectivement dans les échantillons aqueux ($\mu\text{g.L}^{-1}$) et en phase gazeuse ($\mu\text{g.m}^{-3}$).
R est la constante des gaz parfait égale à 0,082 ($\text{atm.L.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}$).

A 253 K, les valeurs de H^* ainsi déterminées sont égales à 12 et 839 M.atm^{-1} , respectivement pour des glaces pures et dopées avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % massique. Or, les constantes de Henry du formaldéhyde ont été déterminées par Allou *et al.* dans une étude en 2010, pour des solutions aqueuses d'eau milli-Q ultra pure et d'acide nitrique à 0,63 et 6,3 % massique, entre 273 et 293 K [Allou *et al.*, 2010]. La valeur extrapolée à 253 K à partir des travaux de Allou *et al.* pour des solutions aqueuse d'eau ultra pure, est égale à $1,6 \times 10^5 \text{ M.atm}^{-1}$.

$$\text{équation V. 7} \quad H^* (\text{M. atm}^{-1}) = \exp\left(\frac{6423}{T} - 13,4\right) = 1,6 \times 10^5 \text{ M. atm}^{-1}$$

Cette étude a montré que la présence d'acide nitrique ne modifie pas les valeurs des constantes de Henry [Allou *et al.*, 2010]. On peut donc extrapoler cette valeur à nos

échantillons de glace pure et dopée. Ainsi, en considérant que l'ensemble de la glace est 'liquide', les valeurs obtenues par notre étude (12 et 839 M.atm⁻¹, respectivement pour des glaces pures et dopées avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % massique) sont largement inférieures à celle extrapolée à partir des travaux de Allou *et al.* [Allou *et al.*, 2010]. Ceci montre que nos échantillons de glace contiennent une petite proportion de liquide et que celle ci est plus importante dans le cas de la glace dopée avec HNO₃ à 0,063 % massique. Dans les présentes expériences, le formaldéhyde gazeux se dissout dans la phase aqueuse surfondue présente à la surface de la glace. Ceci tend à confirmer les résultats obtenus pour l'acétaldéhyde et l'hydroxyacétone dont les résultats sont présentés dans le chapitre IV et font l'objet d'une discussion commune dans le chapitre VI.

d. Détermination des temps caractéristiques de diffusion dans les différentes phases

Sachant que chaque pilulier de diamètre 1 cm ($r/2$), contient 0,5 mL soit $V = 0,5 \text{ cm}^3$ d'eau distillée ultra pure, la hauteur (h) estimée de l'échantillon est de 0,6 cm.

équation V. 8
$$h = \frac{V}{\pi \times R^2} = \frac{0,5}{\pi \times 0,5^2}$$

On prendra donc pour les calculs des temps de diffusion, une distance de diffusion de 0,5 cm.

1. En phase liquide (eau)

D'après le diagramme de phase du système H₂O / HNO₃ détaillé au chapitre III (figure III.9), à 253 K, une surface de glace dopée avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % massique, est composée d'une phase liquide avec un pourcentage en HNO₃ de l'ordre de 20 % massique. D'après une étude publiée en 1996 de Jayne *et al.*, le coefficient de diffusion à 265 K d'une solution en HNO₃ de 20 % massique est égal à $8,79 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

[Jayne *et al.*, 1996]. D'après l'équation V. 4, le temps de diffusion dans le volume de l'échantillon liquide serait de l'ordre de 474 min.

2. En phase solide (glace)

Dans une étude publiée en 2006, Ballenegger *et al.* ont estimé la constante de diffusion du formaldéhyde dans la glace à 260 K, égale à 4×10^{-7} et $3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en utilisant deux modèles numériques (respectivement TIP4P-Ew et TIP4P / Ice) [Ballenegger *et al.*, 2006]. Dans sa thèse soutenue en 2002, Cabanes [Cabanes, 2002] utilise un coefficient de diffusion de l'ordre de $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (voisin de celui de HNO_3 et HCl qui sont de l'ordre de 10^{-12} à $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) [Thibert *et Dominé*, 1997; 1998].

D'après l'équation V. 4, les temps de diffusion dans le volume de la glace solide seraient de l'ordre de $1,4 \times 10^4$ et $4,2 \times 10^8$ min, pour des valeurs de coefficient de diffusion respectivement égaux à 3×10^{-7} et $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

iii. Conclusion

Avec un temps de diffusion maximal de l'ordre de 67 min, nos résultats confirment que la diffusion en phase gazeuse est rapide par rapport à celles ayant lieu en phase condensée. La non saturation observée dans le cadre de nos expériences après des durées d'expérimentation supérieures à 7 heures, peut donc s'expliquer par des vitesses faibles de diffusion en phase solide ($\tau_{Diff,solide} > 1,4 \times 10^4 \text{ min}$) ou liquide ($\tau_{Diff,liquide} > 474 \text{ min}$). Au cours de nos expérimentations, pour des échantillons de glace pure, un palier de saturation semblait apparaître après 500 s, contrairement aux échantillons de glace dopée. Ainsi, ces résultats préliminaires mettent clairement en évidence, d'une part la présence d'une couche quasi-liquide à 253 K pour des échantillons de glace pure et la persistance d'une phase solide pour les échantillons dopés avec de l'acide nitrique, contrairement à ce que le diagramme de phase indique.

Par ailleurs, le coefficient de diffusion en phase solide de Ballenegger *et al.* semble le plus cohérent avec nos temps d'expérimentation ($\tau_{Diff,solide} = 1,4 \times 10^4$ min). Finalement, à 253 K, nos résultats montrent que les quantités de formaldéhyde piégées sur des surfaces pures ou dopées avec des solutions d'acide nitrique à 0,063 % massique sont extrêmement élevées. A titre de comparaison, les quantités estimées piégées par une glace pure après 5 heures d'exposition sont comparables à celles de l'hydroxyacétone à 203 K pour une même concentration en phase gazeuse avoisinant $1,3 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³ (de l'ordre de 2×10^{15} molécules.cm⁻²). Les quantités piégées par une glace dopée sont quant à elles quantitativement plus importantes (deux ordres de grandeur), ces premiers résultats montrent l'importance d'une couche liquide et / ou quasi-liquide lors de l'interaction d'un flux de formaldéhyde gazeux avec une surface de glace. Ces résultats préliminaires seront discutés dans le chapitre suivant, en comparant les capacités d'interaction de différentes familles de COVs avec des surfaces de glace pure et dopée avec de l'acide nitrique.

V.3 BIBLIOGRAPHIE

- Allou, L., L. El Maimouni, et S. Le Calvé (2010), Henry's Law Constant measurements for formaldehyde and benzaldehyde as a function of temperature and water composition, *Atmospheric Environment*.
- Ballenegger, V., S. Picaud, et C. Toubin (2006), Molecular dynamics study of diffusion of formaldehyde in ice, *Chemical Physics Letters*, 432, 78.
- Burkhart, J. F., M. A. Hutterli, et R. C. Bales (2002), Partitioning of formaldehyde between air and ice at -35°C to -5°C , *Atmos. Environ. Sci. Technol.*, 36, 2157.
- Cabanes, A. (2002), Microphysique du manteau neigeux. Evolution de la surface spécifique de la neige dans les Alpes et l'Arctique. Impact sur la chimie atmosphérique., Joseph Fourier, Grenoble.
- Girardet, C., et C. Toubin (2001), Molecular atmospheric pollutant adsorption on ice: a theoretical survey, *Surf. Sci. Rep.*, 44, 159-238.
- Hodgson, A. T., D. Beal, et J. E. R. McIlvaine (2002), Sources of formaldehyde, other aldehydes and terpenes in a new manufactured house, *Indoor Air*, 14, 235.
- Hutterli, M. A., R. C. Bales, et R. Rothlisberger (1999), Atmosphereto-snow-to-firn transfer studies of HCHO at Summit, Greenland, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 1691.
- Jayne, J. T., D. R. Worsnop, C. E. Kolb, E. Swartz, et P. Davidovits (1996), Uptake of Gas-Phase Formaldehyde by Aqueous Acid Surfaces, *Journal of physical chemistry*, 100(19), 8015-8022.
- Le Calvé, S., W. Zheng, J.-L. Ponche et P. Bernhardt, Dispositif et procédé de détermination de la concentration d'un composé dans une phase aqueuse ou gazeuse, brevet français déposé le 11 juin 2009 sous le n° 09/53868, extension internationale déposé le 8 juin 2010 sous le n° PCT/FR2010/051134
- Ling, Y. C. (1996), Validation of analytical method for organic-aldehydes and glyphosate in water *Rep.*, Environmental Protection Administration, Taipei.
- Ogawa, I., et J. S. Fritz (1985), Determination of low concentrations of low-molecular-weight aldehydes and ketones in aqueous samples, *J. Chromatogr. A.*, 329, 81.
- Raymer, J., M. L. Holland, D. P. Wiesler, et M. Novotny (1984), Preconcentration and multicomponent chromatographic determination of biological carbonyl compounds, *Anal. Chem.*, 56, 962.
- Sumner, A. L., et al. (2002), Atmospheric chemistry of formaldehyde in the Arctic troposphere at Polar Sunrise, and the influence of the snowpack, *Atmos. Environ.*, 36, 2553.
- Thibert, E., et F. Dominé (1997), Thermodynamics and kinetics of the solid solution of HCl in ice, *J. Phys.Chem. B.*, 101, 3554.
- Thibert, E., et F. Dominé (1998), Thermodynamics and kinetics of the solid solution of HNO₃ in ice, *J. Phys. Chem. B*, 102, 4432.
- Tomkins, B. A., J. M. McMahon, et W. M. Caldwell (1989), Liquid chromatographic determination of total formaldehyde in drinking water, *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 72, 835.
- Tsai, C. F., H. W. Shiau, S. C. Lee, et S. S. Chou (2003), Determination of Low-molecule-weight Aldehydes in Packed Drinking Water by High Performance Liquid Chromatography, *Journal of Food and Drug Analysis*, 11, 46.
- Wilke, C. R., et C. Y. Lee (1955), Estimation of diffusion coefficients for gases and vapors, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 1253.
- Wu, R., et L. B. White (1995), Automated procedure for determination of trace amount of aldehydes in drinking water, *J. Chromatogr. A.*, 692, 1.

Zheng, W. (2010), Développement d'un analyseur rapide et transportable du formaldéhyde dans l'air, Université de Strasbourg.

Zhou, X., et K. Mopper (1990), Apparent partition coefficients of 15 carbonyl compounds between air and seawater and between air and freshwater; Implications for air-sea exchange, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1864.

VI. RECAPITULATIF DES RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre commence par la comparaison des résultats des approches expérimentale et théorique, menées dans le cadre de l'étude de l'adsorption du benzaldéhyde sur des surfaces de glace pure à 233 K. Ensuite, nous nous proposerons de revenir sur les quantités adsorbées et les énergies d'interaction de tous les COVs étudiés avec des surfaces de glace pure, afin d'établir une relation entre la structure du COV et sa capacité à s'adsorber sur la glace. La suite de ce chapitre sera consacrée à l'influence de l'état de surface sur les phénomènes « d'adsorption ». Tout d'abord, il s'agira d'étudier 1) l'impact de la présence d'une phase liquide quand la surface est dopée avec de l'acide nitrique et ensuite 2) l'impact de l'état de surface (désordre, couche quasi-liquide).

Nous concluons ce chapitre en discutant des implications atmosphériques et en particulier de l'interaction des COVs avec les cirrus et les nuages convectifs (mixtes), en calculant la répartition des polluants entre les phases gazeuse, solide et / ou liquide. Enfin, nous discuterons du devenir atmosphérique d'un COV soluble piégé dans une gouttelette d'eau surfondue.

VI.1 ADSORPTION DU BENZALDEHYDE : COMPARAISON DES APPROCHES EXPERIMENTALE ET THEORIQUE

A. ISOTHERMES

Les isothermes d'adsorption du benzaldéhyde à la surface de glace pure ont été déterminées expérimentalement et par simulation selon la méthode de GCMC à 233 K. Elles peuvent être comparées en traçant la densité de surface des molécules adsorbées Γ (reliée à N_{ads}) en fonction de la pression de vapeur relative (P/P^o) du benzaldéhyde.

Le nombre de molécules adsorbées par unité de surface obtenu expérimentalement à 233 K, pour une gamme de concentrations comprises entre $1,56 \times 10^{12}$ et $1,87 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³, est converti en densité de surface Γ selon l'équation VI. 1.

$$\text{équation VI. 1} \quad \Gamma(\mu\text{mol. m}^{-2}) = \frac{N_{ads} \times 10^6}{6,029 \times 10^{23} \times 10^{-4}}$$

où N_{ads} est le nombre de molécules adsorbées par cm⁻².

Les concentrations de benzaldéhyde exprimées en molécules.cm⁻³, sont quant à elles converties en Pa selon l'équation VI. 2 :

$$\text{équation VI. 2} \quad P(\text{Pa}) = \frac{[C_6H_5CHO] \times R \times T \times 1000}{6,029 \times 10^{23}}$$

où $[C_6H_5CHO]$ est exprimée en molécules.cm⁻³,

$$R = 8,314 \text{ m}^3.\text{Pa.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

Le calcul de la pression relative du benzaldéhyde dans les conditions de notre étude nécessite la connaissance de la pression de vapeur saturante du benzaldéhyde à 233 K. Cette valeur n'étant pas disponible dans la littérature, elle est extrapolée à partir des pressions de vapeur mesurées sur une gamme de températures plus élevée en utilisant l'équation Antoine (voir équation III 4) où $A = 16,35$, $B = 3748,62 \text{ K}$ et $C = 66,12 \text{ K}$ [Sinnott, 2005].

Ainsi, comme introduit au chapitre IV, à partir de la valeur extrapolée à 233K (0,295 Pa), la pression relative peut être déterminée selon l'équation suivante :

$$\text{équation IV. 15} \quad \frac{P}{P^0} = \frac{\exp(\beta\mu)}{\exp(\beta\mu_0)}$$

où $\beta = 1/k_B T$, avec k_B la constante de Boltzmann,

μ_0 est la valeur du potentiel chimique correspondant à la condensation du benzaldéhyde égale à 61,075 kJ.mol⁻¹ d'après les simulations.

Les valeurs de Γ et de pression relative ainsi calculées correspondant aux différents systèmes de simulation sont répertoriées dans le tableau VI. 1 et les isothermes expérimentales et théoriques à 233 K ainsi converties sont représentées sur la figure VI. 1.

tableau VI. 1 Densité de surface des molécules de benzaldéhyde adsorbées Γ en $\mu\text{mol par m}^2$ en fonction de la pression de vapeur relative du benzaldéhyde correspondant aux différents systèmes simulés par la méthode de GCMC.

Γ ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)	6,84	6,82	6,74	6,71	6,66	6,70
P/P^0	0,988	0,963	0,916	0,872	0,829	0,789
Γ ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)	6,73	6,78	6,68	6,57	6,63	3,56
P/P^0	0,750	0,714	0,679	0,646	0,614	0,556
Γ ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)	2,69	1,95	1,75	1,30	1,12	0,781
P/P^0	0,455	0,373	0,305	0,250	0,204	0,167
Γ ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)	0,725	0,454	0,438	0,446	0,309	0,218
P/P^0	0,137	0,112	$9,19 \times 10^{-2}$	$7,52 \times 10^{-2}$	$6,16 \times 10^{-2}$	$9,19 \times 10^{-2}$
Γ ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)	0,099	0,118	0,059			
P/P^0	$3,73 \times 10^{-2}$	$2,27 \times 10^{-2}$	$8,33 \times 10^{-3}$			

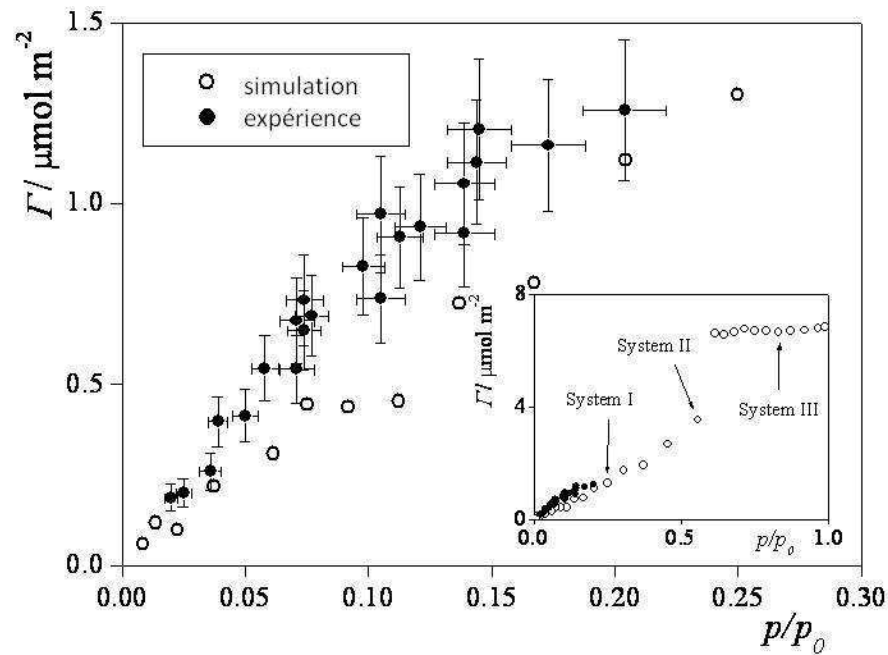


figure VI. 1 Comparaison des isothermes de l'adsorption du benzaldéhyde sur des surfaces de glace pure à 233 K, obtenues expérimentalement (●) et par simulation (○) à bas taux de recouvrement ($P/P^{\circ} < 0,25$). Les barres d'erreurs des points de l'isotherme simulée sont toujours plus petites que les symboles. Un second graphique représente la même comparaison sur le tout domaine de pression relative (0 - 1).

Comme l'illustre la figure VI. 1, les deux isothermes sont en bon accord, bien que les points simulés montrent un recouvrement de surface légèrement plus faible que celui déterminé expérimentalement.

B. DISCUSSION

L'adsorption du benzaldéhyde sur des surfaces de glace à des températures caractéristiques de la moyenne et haute troposphère a été étudiée par une approche combinant l'expérimentation avec un réacteur à écoulement et la simulation par ordinateur. La concordance entre les deux isothermes déterminées à 233 K, apporte de la crédibilité à l'approche théorique et aux résultats des analyses détaillées qu'elle permet.

D'après les simulations, l'adsorption du benzaldéhyde sur des surfaces de glace pure évolue en fonction du taux de recouvrement jusqu'à pouvoir stabiliser une couche saturée très stable qui n'est pas monomoléculaire. Elle est formée d'une première couche dans laquelle les molécules s'orientent perpendiculairement à la surface et d'une deuxième où les molécules sont perpendiculaires à celles de la première couche. L'interaction issue du transfert des électrons entre les électrons π des cycles benzéniques et les molécules de la première couche stabilise cette orientation.

A contrario, aux faibles taux de recouvrement de surface, les molécules de benzaldéhyde adsorbées sont orientées pratiquement parallèlement à la surface de la glace, formant une liaison hydrogène avec les molécules d'eau de la surface. Cet arrangement est stabilisé par l'interaction qui existe entre le système d'électrons π délocalisés du noyau aromatique du benzène et les atomes O de forte électronégativité des molécules d'eau. La valeur moyenne de cette distribution est de $-59,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Elle correspond approximativement à la somme des énergies d'interaction avec la glace obtenues pour le benzène (-39 kJ.mol^{-1} , mesurée à la surface de l'eau solide amorphe à 141 K) et pour le formaldéhyde ($-27,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$, obtenue par simulation informatique à la surface de la glace Ih à 200 K) [Bahr et Kempter, 2007; Hantal et al., 2007]. En outre, cette valeur est en très bon accord avec la valeur expérimentale de l'enthalpie d'adsorption de $-61,2 (\pm 10,2) \text{ kJ. mol}^{-1}$, obtenue à des taux de couverture de surface très faibles (lorsque les interactions benzaldéhyde-benzaldéhyde sont négligeables).

Plus le taux de recouvrement augmente, plus les molécules de benzaldéhyde adsorbées sont en compétition pour la surface à occuper, conduisant à un alignement presque perpendiculaire des molécules à la surface de la glace dans lequel le groupement aldéhyde est toujours tourné vers la surface de glace. Cette orientation est stabilisée par les liaisons hydrogènes formées avec les molécules d'eau à la surface. Ce n'est que lorsque la première couche moléculaire est saturée que le groupe aldéhyde se tourne vers la phase gazeuse, menant à une adsorption multicouche.

On peut remarquer que pour les systèmes I et II qui sont stabilisés à des taux de recouvrement faibles ou modérés, l'énergie de liaison d'une molécule adsorbée est relativement faible, du même ordre de grandeur que pour le méthanol et l'acide formique [Hantal et al., 2007; 2008; Jedlovsky et al., 2006]. On notera que ces deux composés peuvent former des liaisons hydrogène multiples avec la surface de glace

contrairement au benzaldéhyde. Mais l'interaction possible entre le noyau benzénique aromatique des molécules adsorbées selon une orientation α et les atomes O des molécules d'eau, ainsi que les interactions de type $\pi - \pi$ entre deux cycles benzéniques respectivement orientés α et β , viennent stabiliser le système et ainsi compenser l'absence de liaisons hydrogène multiples.

Il est à noter que l'allure de l'isotherme simulée sur le domaine de pression relative 0 – 1 montre clairement un comportement qui n'est pas du type Langmuir notamment avec la présence d'un plateau de saturation (figure VI. 1). Ce comportement est en net contraste avec les résultats obtenus précédemment lors de l'étude du formaldéhyde [*Hantal et al., 2007*] et est très probablement dû aux interactions latérales entre les molécules de benzaldéhyde adsorbées à la surface qui sont non négligeables pour des recouvrements de surface modérés et élevés. Ce résultat confirme les remarques sur les limitations du modèle de Langmuir formulées dans le chapitre II et justifie *a posteriori*, l'emploi du modèle de Langmuir linéaire dans le cas de l'analyse des données expérimentales pour le benzaldéhyde.

VI.2 L'INTERACTION DES COVs AVEC DES SURFACES DE GLACE PURE

A. GENERALITES

Les études en laboratoire permettent d'améliorer la compréhension de la chimie atmosphérique, soit en caractérisant la surface d'interaction de la glace avec le gaz (mesure, mécanismes, etc.), soit en quantifiant le nombre de molécules pouvant être adsorbées à la surface. Toutes ces informations peuvent ensuite être intégrées dans les modèles atmosphériques de chimie-transport. Dans notre étude, nous avons quantifié l'adsorption de COVs carbonylés et aromatiques non carbonylés sur des surfaces de glace pure à des températures typiques des altitudes moyennes et de la haute troposphère. Les paramètres thermodynamiques déterminés expérimentalement en réacteur à écoulement dans le cadre de cette étude sont répertoriés dans le tableau VI. 2. D'après nos résultats expérimentaux et ceux obtenus par simulation, le modèle le plus adapté pour analyser les isothermes d'adsorptions est le modèle de Langmuir linéaire. C'est pourquoi, les enthalpies et entropies d'adsorption reportées dans le tableau VI. 2 correspondent à celles obtenues par régressions linéaires des isothermes en utilisant le modèle de Langmuir linéaire.

tableau VI. 2 Récapitulatif des paramètres thermodynamiques déterminés expérimentalement en réacteur à écoulement dans le cadre de l'étude de l'interaction des COVs avec des surfaces de glace pure.

Composé	T (K)	N _M (x10 ¹⁴ molécule.cm ⁻²)	-ΔH _{ads}		-ΔG _{ads}		-ΔS _{ads} (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
			max min (kJ.mol ⁻¹)	max min (kJ.mol ⁻¹)			
Acétaldéhyde	253	1,24 (±0,04)	54,4 (±3,1)	32,3 (±1,8)	87,3		
	203		47,0 (±2,8)	29,3 (±1,7)			
Acroléine	243	1,72 (±0,03)	47,7 (±7,5)	32,0 (±1,7)	64,4		
	203		42,2 (±6,7)	29,1 (±1,3)			
Benzaldéhyde	253	n.d.	62,7 (±10,0)	35,5 (±2,0)	111,3		
	233		61,4 (±9,7)	34,5 (±2,0)			
Hydroxyacétone	253	~ 3	63,0 (±3,7)	37,6 (±2,1)	100,3		
	213		61,8 (±3,6)	38,4 (±2,2)			
Acétate de méthyle	233	< 2	57,1 (±9,0)	31,7 (±1,8)	108,6		
	213		54,6 (±8,6)	31,4 (±1,7)			
Toluène	233	n.d.	58,0 (±9,2)	30,6 (±1,7)	117,7		
	203		51,4 (±8,1)	27,5 (±1,5)			

n.d. : non déterminé car les données expérimentales ne le permettaient pas.

Comme introduit dans le chapitre II, l'énergie libre d'adsorption est calculée à partir de la pente des isothermes et du rapport A / V entre la surface et le volume d'un gaz idéal adsorbé.

$$\text{équation VI. 3} \quad \Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} = -RT \ln K = -RT \ln \left(K_{Lin C} \times \frac{A}{V} \right)$$

où A / V est le rapport entre la surface et le volume d'un gaz idéal adsorbé, égal à $1,7 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$. Il définit l'état standard pour la phase adsorbée qui correspond à une surface molaire de $3,74 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ [Kemball, 1946]. R est la constante des gaz parfait, égale à $8,314 \text{ m}^3 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et T la température de la surface en K.

L'enthalpie d'adsorption quant à elle, est déterminée par calcul en considérant l'entropie d'adsorption constante et en calculant cette dernière à partir des valeurs des enthalpies de vaporisation.

$$\text{équation VI. 4} \quad \Delta H_{ads} = T\Delta S_{ads} - RT\ln\left(\frac{A}{V}\right) - RT\ln K_{Lin C}$$

$$\text{équation VI. 5} \quad -\Delta S_{ads} = \Delta S_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{eb}}$$

où $K_{Lin C}$ (en cm) est le coefficient de partage entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse. T_{eb} est la température d'ébullition en Kelvin.

A l'exception du benzaldéhyde, les enthalpies d'adsorption déterminées expérimentalement sont toutes supérieures (en valeur absolue) aux enthalpies de condensation calculées dans le chapitre IV et répertoriées dans le tableau IV. 4. Ainsi pour chaque température étudiée, $|\Delta H_{ads}| \geq |\Delta H_{vap}|$ ce qui est thermodynamiquement cohérent. Toutefois, aux vues des erreurs calculées sur les enthalpies de vaporisation (70,8 ($\pm 3,8$) kJ.mol⁻¹) et d'adsorption (-62,7 ($\pm 10,0$) kJ.mol⁻¹ à 253 K) du benzaldéhyde déterminées par notre étude, on peut étendre cette observation à tous les composés étudiés sans exception.

Ainsi, afin de s'affranchir de tout problème de calcul pouvant être issu de notre détermination de l'entropie d'adsorption, on préférera dans la suite de ce chapitre, caractériser l'adsorption d'un COV par son énergie libre plutôt que par son enthalpie d'adsorption. La figure VI. 2 représente les énergies libres d'adsorption (répertoriées dans le tableau VI. 2) de tous les composés étudiés, en fonction de la température de la surface de glace.

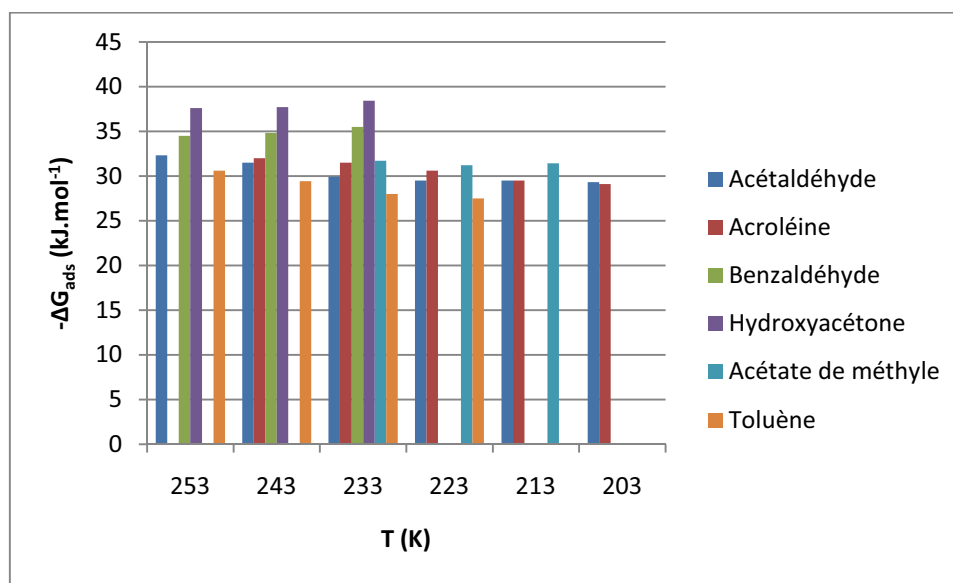


figure VI. 2 Energies libres d'adsorption de tous les composés étudiés déterminées par le modèle de Langmuir linéaire.

On peut noter que les énergies libres d'adsorption varient peu avec la température de la glace. En tenant compte que les COVs étudiés interagissent peu avec la surface de glace ($N_M < 3 \times 10^{14}$ molécule.cm⁻², d'après le tableau VI. 2), on peut penser que les modifications qui s'opèrent à la surface de la glace quand sa température varie (par exemple moindre disponibilité des groupements hydroxyles pendants quand la température diminue) impactent peu sur le nombre de molécules pouvant s'adsorber. On peut donc conclure que les COVs étudiés présentent relativement peu d'affinité vis-à-vis de la glace à ces températures

B. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans une étude publiée en 2003, Abbatt généralise le fait que pour des températures typiquement comprises entre 200 et 240 K, les composés organiques oxygénés s'adsorbent de façon réversible sur des surfaces de glace. En outre, leur adsorption peut être décrite de manière satisfaisante en utilisant le modèle de Langmuir qui permet la détermination de la capacité d'adsorption en une monocouche d'environ $3 (\pm 1,5) \times 10^{14}$ molécules.cm⁻² [Abbatt, 2003]. Les résultats obtenus au cours de cette thèse ainsi que les

études précédemment menées en réacteur à écoulement dans notre laboratoire sont en accord avec les conclusions d'Abbatt [*Journet et al.*, 2005; *Kerbrat et al.*, 2007; *Petitjean et al.*, 2009; *Peybernès et al.*, 2004a]. L'interaction des COVs avec des surfaces de glace est un processus rapide et réversible, selon lequel les molécules de gaz d'adsorbent à la surface dans des proportions similaires. Cette observation est importante car elle peut donner des informations sur le positionnement des molécules à la surface de la glace. Ainsi, Abbatt met en évidence que la faible variation (moins de 10 %) des capacités d'adsorption en une monocouche, du méthanol, de l'éthanol, du propanol, du 1-butanol et du 1-pentanol suggère que la longueur de la chaîne alkyle n'influence pas l'adsorption. On peut donc émettre l'hypothèse que la chaîne alkyle s'oriente perpendiculairement à la surface de la glace. C'est dans le but d'établir ce genre d'observations sur les relations qui existent entre structure et capacité d'adsorption que plusieurs COVs ont été ici étudiés.

i. COVs carbonylés

a. Les aldéhydes

1. Acétaldéhyde

L'affinité de ce composé pour la glace est faible. Selon notre étude, entre 213 et 233 K, la valeur moyenne de la capacité de la monocouche de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace pure est de $1,24 (\pm 0,04) \times 10^{14}$ molécules.cm⁻². Ce résultat est en accord avec la limite supérieure de 4×10^{14} molécules.cm⁻² reportée par Hudson *et al.*, en 2002 sur le domaine de température 120 – 180 K. Comme le représente la figure VI. 3, en extrapolant nos valeurs d'enthalpie d'adsorption de l'acétaldéhyde (modèle de Langmuir) sur la glace pure entre 203 et 233 K, à la gamme de température étudiée par Hudson *et al.* (2002), les valeurs à 120 et 180 K, sont respectivement de -38,1 et 44,5 kJ.mol⁻¹. Ces valeurs sont cohérentes avec la valeur moyenne de -34,7 kJ.mol⁻¹ déterminée par Hudson *et al.* [*Hudson et al.*, 2002a]. On peut rappeler que dans leur

étude, Hudson et *al.*, utilisent également la règle de Trouton, ce qui leur permet de fixer l'entropie d'adsorption à la valeur de $-87,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

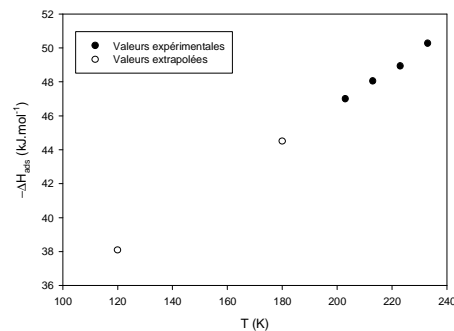


figure VI. 3 Enthalpie d'adsorption de l'acétaldéhyde (modèle de Langmuir) sur des surfaces de glace pure déterminées expérimentalement entre 203 et 233 K (●) et les valeurs extrapolées à 120 et 180 K (○).

2. Acroléine

Les paramètres thermodynamiques régissant l'adsorption de l'acroléine sur des surfaces de glace pure ont pu être déterminés à partir de l'exploitation des isothermes obtenues entre 203 et 243 K, en utilisant les modèles de Langmuir et Langmuir linéaire. L'utilisation du modèle de Langmuir permet la détermination d'une capacité moyenne de la monocouche de $1,72 (\pm 0,03) \times 10^{14} \text{ molécules.cm}^{-2}$ (donnée avec une erreur qui correspond à l'écart type de la moyenne effectuée sur les valeurs obtenues à 213, 223 et 233 K). Cette valeur de N_M est environ 40 % plus élevée que celle trouvée pour l'acétaldéhyde de $1,24 (\pm 0,04) \times 10^{14} \text{ molécules.cm}^{-2}$. Ce résultat est en accord avec le fait que les quantités piégées lors de l'exposition d'une surface de glace pure à un flux d'acroléine gazeux sont plus importantes que celles piégées lors de l'exposition à un flux d'acétaldéhyde gazeux dans les mêmes conditions de températures et de concentrations. En effet, la figure VI. 4 représente l'évolution de la concentration de l'acroléine en phase gazeuse en fonction du temps d'acquisition, pour deux cycles d'adsorption et de désorption obtenus à partir d'échantillons de glace pure (trait rouge) et leur comparaison avec ceux obtenus dans les mêmes conditions pour l'acétaldéhyde entre 203 et 213 K (trait noir). Pour les quatre cycles, la concentration initiale d'aldéhyde en phase gazeuse étant proche de $5,5 \times 10^{12} \text{ molécules.cm}^{-3}$ et la surface moyenne d'exposition avoisinant 180 cm^2 , la comparaison des cycles est ainsi possible.

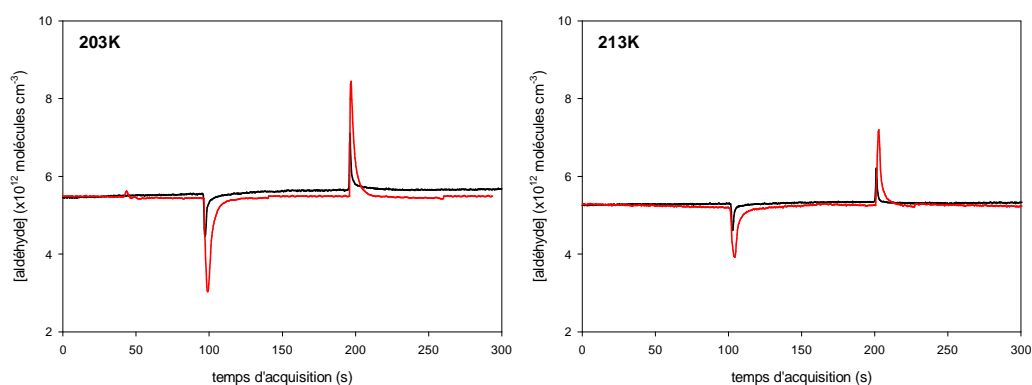


figure VI. 4 Evolution de la concentration de deux aldéhydes : l'acétaldéhyde (en noir) et l'acroléine (en rouge), en phase gazeuse en fonction du temps d'acquisition. Les cycles d'adsorption et de désorption sont obtenus à partir d'échantillons de glace pure à 203 et 213 K. La concentration initiale d'aldéhyde en phase gazeuse est proche de $5,5 \times 10^{12}$ molécules cm^{-3} pour les quatre cycles et la surface de glace moyenne exposée avoisine 180 cm^2 .

On peut remarquer que la forme des pics d'adsorption et de désorption est très similaire pour les deux aldéhydes étudiés. L'affinité de ces deux aldéhydes pour la glace est donc réduite mais l'adsorption de l'acroléine est légèrement plus importante que celle de l'acétaldéhyde.

Or, comme l'illustre la figure VI. 5, la double liaison de l'acroléine est conjuguée et polarisée. En tenant compte des observations faites dans le chapitre I, sur la présence de molécules polarisées et mobiles à la surface de la glace [Petrenko et Whitworth, 1999], on peut penser que la présence d'une double liaison conjuguée et polarisée favorise les interactions de l'acroléine avec une surface de glace.

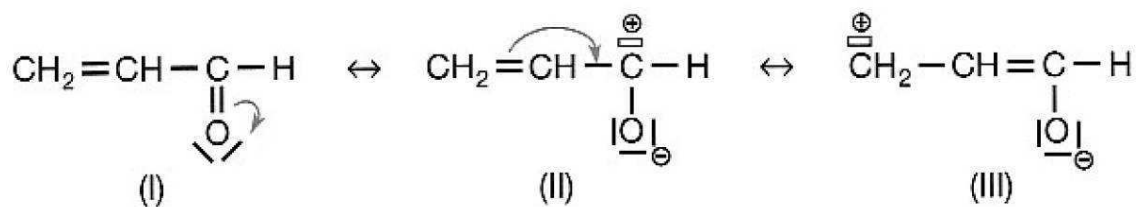


figure VI. 5 Trois formes mésomères de l'acroléine.

b. Cétones et esters

1. Hydroxyacétone

Les approches expérimentales et théoriques menées conjointement et présentées dans le chapitre IV donnent des informations complémentaires sur l'adsorption de l'hydroxyacétone sur des surfaces de glace entre 213 et 253 K. Les expériences réalisées en réacteur à écoulement ont permis la détermination des isothermes d'adsorption sur la gamme de température étudiées, ce qui constitue des données utiles. Par exemple, cela permet comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, d'estimer si l'adsorption sur des surfaces de glace dans les cirrus est un puits potentiellement important. Les deux approches indiquent que l'enthalpie d'adsorption de l'hydroxyacétone est comprise entre -63 et -80 kJ.mol⁻¹, ce qui est relativement plus élevé que celles mesurées pour les autres COVs étudiés dans cette thèse. Cette hypothèse est étayée par le fait que 50% des molécules d'hydroxyacétone peuvent remplacer les molécules d'eau de la couche de glace de surface, par l'insertion du groupement hydroxyle. En outre, toujours d'après les travaux de simulation, une molécule d'hydroxyacétone peut former, en moyenne, trois liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau qui l'entourent et elle interagit avec la surface préférentiellement par interaction avec son groupement hydroxyle plutôt que le groupement carbonyle.

Les résultats de l'étude sur l'adsorption d'un composé polyfonctionnel tel que l'hydroxyacétone sur des surfaces de glace, montrent donc que l'affinité du couple hydroxyacétone / glace est très forte. Cette étude étant la première portant sur l'adsorption de l'hydroxyacétone sur des surfaces de glace pure, nos résultats ne peuvent pas être comparés avec d'autres études expérimentales. Toutefois, nous allons comparer l'adsorption de l'hydroxyacétone à celles de l'acétone et de l'éthanol.

L'adsorption de l'acétone sur des surfaces de glace pure a été largement étudiée [*Dominé et Rey-Hanot, 2002; Hudson et al., 2002a; Journet et al., 2005; Marinelli et Allouche, 2001; Peybernès et al., 2004b; Picaud et al., 2000; Schaff, 1994; 1998; Winkler et al., 2002*]. Cette comparaison est intéressante car si l'acétone peut participer à une liaison hydrogène en tant qu'accepteur de proton, l'hydroxyacétone quant à lui, joue à la fois le rôle de donneur et d'accepteur de protons.

L'adsorption de l'éthanol sur des surfaces de glace pure a été menée conjointement entre le LPCA et l'UTINAM, en réacteur à écoulement et par des simulations numériques [Peybernès *et al.*, 2004a]. La présence du groupement OH commun aux deux composés leur permet d'interagir avec les atomes O de forte électronégativité des molécules d'eau de la surface, notamment avec un 'O pendant' dans le cas d'une surface composée de groupements hydroxyles non compensés.

La figure VI. 6 représente les isothermes d'adsorption de l'éthanol (●) [Kerbrat *et al.*, 2007] et l'acétone (□) [Journet *et al.*, 2005] à 233 K pour des échantillons de glace pure, déterminées au LPCA en réacteur à écoulement ainsi que leur comparaison avec l'isotherme d'adsorption de l'hydroxyacétone (■) déterminée dans des conditions expérimentales identiques (Ce travail). Les paramètres thermodynamiques déterminés par l'expérimentation et la simulation pour chaque composé sont regroupés dans le tableau VI. 3.

tableau VI. 3 Récapitulatif des paramètres thermodynamiques déterminés par l'expérimentation et la simulation pour l'acétone, l'éthanol et l'hydroxyacétone.

Composé	Expérimentation			Simulation		
	T (K)	N _M (×10 ¹⁴ molécules.cm ⁻²)	ΔH _{ads} (kJ.mol ⁻¹)	T (K)	N _M (×10 ¹⁴ molécules.cm ⁻²)	ΔH _{ads} (kJ.mol ⁻¹)
Hydroxyacétone	233 - 253	~ 3 ^(a)	~-62 ^(a)	200 - 240	n.d. ^(e)	-80 ^(a)
Ethanol	193 - 223	2,08 (± 0,04) ^(b)	-57 (±8) ^(b)	193 - 223	3,2 ^(b)	-56,6 ^(b)
Acétone	193 - 223	1,3 (± 0,2) ^(c)	-49 (±7) ^(c)	200	3,91 (± 0,04) ^(d)	-51,4 (±1,3) ^(d)

^(a) [Ce travail], ^(b) [Peybernès *et al.*, 2004a], ^(c) [Peybernès *et al.*, 2004b], ^(d) [Hantal *et al.*, 2008], ^(e) non déterminé.

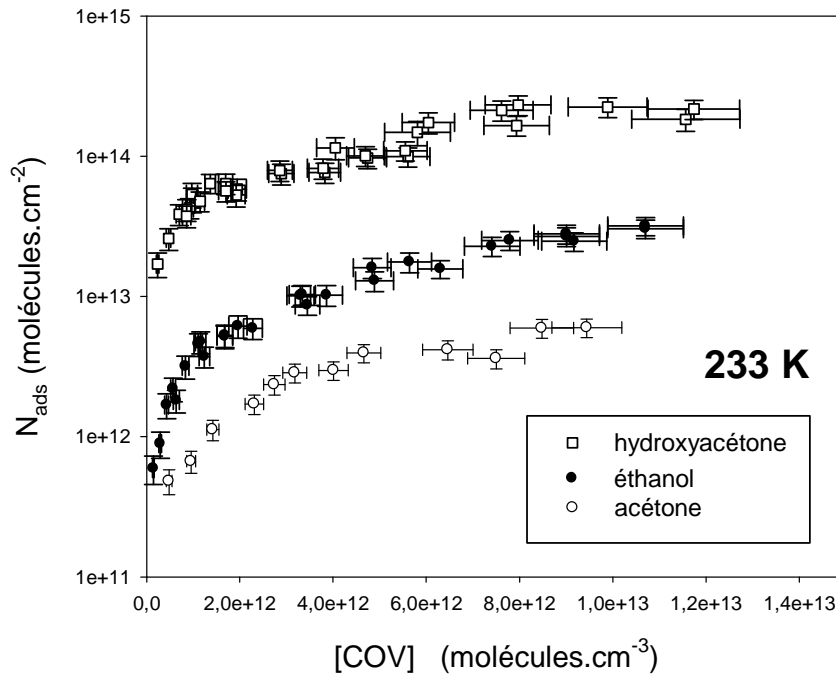


figure VI. 6 Comparaison des isothermes d'adsorption de l'éthanol (●) [Kerbrat et al., 2007], l'acétone (○) [Journet et al., 2005] et l'hydroxyacétone (■) obtenues à 233 K pour des échantillons de glace pure. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (Équation III.23 et 25).

La figure VI. 6 met en évidence que les quantités d'hydroxyacétone adsorbées sont significativement supérieures à celles de l'acétone et de l'éthanol dans les mêmes conditions de température et de concentration. A titre d'exemple, pour une concentration de COV de l'ordre de 10^{12} molécules.cm⁻³, le ratio entre les quantités adsorbées d'hydroxyacétone et d'acétone avoisine un facteur 30. Avec la possibilité de former des liaisons hydrogènes multiples, l'interaction de l'hydroxyacétone avec des surfaces de glace pure est quantitativement plus importante et / ou plus énergétique.

2. Acétate de méthyle

L'adsorption de l'acétate de méthyle sur des surfaces de glace pure est comme pour tous les autres COVs carbonylés déjà étudiés, un processus spontané, réversible et d'autant plus important que la température de la surface diminue. Notre étude a permis l'estimation d'une valeur maximale de la capacité de la monocouche sur des surfaces de glace pure égale à environ 2×10^{14} molécules.cm⁻². D'après le comité IUPAC évaluant les

données cinétiques des gaz d'intérêt atmosphérique (réactions en phase gazeuse, réactions hétérogènes), l'acétate de méthyle est le premier ester dont l'interaction avec la glace est étudiée. De fait, la comparaison avec la littérature est très limitée. On peut néanmoins mentionner que la valeur de $N_M < 2 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻² est cohérente avec celle obtenue dans le cas des aldéhydes ou de l'acétone. Les résultats seront discutés plus en détail dans le prochain paragraphe.

c. Récapitulatif et conclusions

La comparaison des propriétés d'adsorption des aldéhydes avec celles des cétones est intéressante. Ces deux composés, en raison de la plus grande électronégativité de l'atome d'oxygène, ont un groupement carbonyle polarisé. Et le caractère polaire du groupement carbonyle dépend des substituants qui viennent stabiliser les structures de résonance. Pour illustrer ce phénomène, la figure VI. 7 représente l'évolution du moment dipolaire du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et de l'acétone [Lide, 2008].

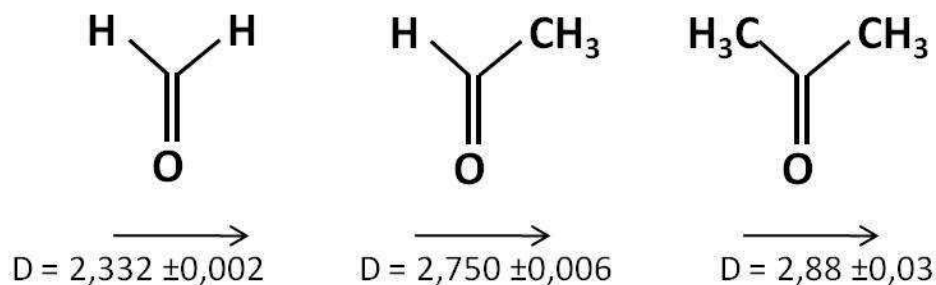


figure VI. 7 Moment dipolaire du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et de l'acétone [Lide, 2008].

Pour l'acétaldéhyde et l'acétone, les résultats expérimentaux obtenus en réacteur à écoulement [Petitjean et al., 2009; Peybernès, 2003] et regroupés dans le tableau VI. 4, montrent que l'interaction de l'acétone avec des surfaces de glace est plus importante et plus énergétique que celle de l'acétaldéhyde.

tableau VI. 4 Récapitulatif des paramètres thermodynamiques déterminés expérimentalement en réacteur à écoulement dans le cadre de l'étude des interactions de l'acétaldéhyde et de l'acétone avec des surfaces de glace pure.

Composé	T (K)	N _M (×10 ¹⁴ molécules.cm ⁻²)	ΔH _{ads} (kJ.mol ⁻¹)
Acétaldéhyde ^(a)	203 - 253	1,24 (± 0,04)	-51,6 (±3,9)
Acétone ^(b)	193 - 223	1,3 (± 0,2)	-49 (±7)

^(a) (Ce travail), ^(b) [Peybernès *et al.*, 2004b].

En ce qui concerne le formaldéhyde, notre étude expérimentale étant préliminaire, nous préférons discuter ici des valeurs disponibles dans la littérature. Les travaux de simulation par la méthode GCMC de Hantal *et al.* en 2007, ont montré qu'une molécule de formaldéhyde interagit avec une surface de glace à 200 K, en formant une unique liaison hydrogène (peu énergétique) et aucune liaison hydrogène latérale. Les travaux de Winkler *et al.*, en 2002 ont également montré une faible interaction du formaldéhyde avec des surfaces de glace entre 198 et 223 K [Winkler *et al.*, 2002]. De fait, l'adsorption du formaldéhyde sur la glace est un processus peu énergétique et peu dépendant de la température [Hantal *et al.*, 2007].

Par ailleurs, le coefficient de partition déterminé par Winkler *et al.*, pour le formaldéhyde est constant et égal à 0,7 (±0,3) cm entre 198 et 223 K, contre 3,24 pour l'acétone à 223 K [Winkler *et al.*, 2002]. Ainsi, on peut penser que pour le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone, la force de leurs interactions varie de la même manière que leur moment dipolaire, c'est à dire en fonction de la taille des substituants (se référer à la figure VI. 7).

La figure VI. 8 représente les isothermes d'adsorption sur des surfaces de glace pure à 233 K de 6 composés carbonylés à savoir, de l'acétate de méthyle (●), de l'hydroxyacétone (▼), du benzaldéhyde (○) de l'acétone (■), de l'acroléine (◆) et de l'acétaldéhyde (▲). A l'exception de l'hydroxyacétone et du benzaldéhyde, pour lesquels les quantités piégées à la surface de glaces pures sont supérieures d'au moins un ordre de grandeur, les autres composés ont des isothermes d'adsorption assez semblables. Par

soucis de clarté, un agrandissement aux concentrations inférieures à 1×10^{12} molécules.cm⁻³ est également présenté sur la figure VI. 8.

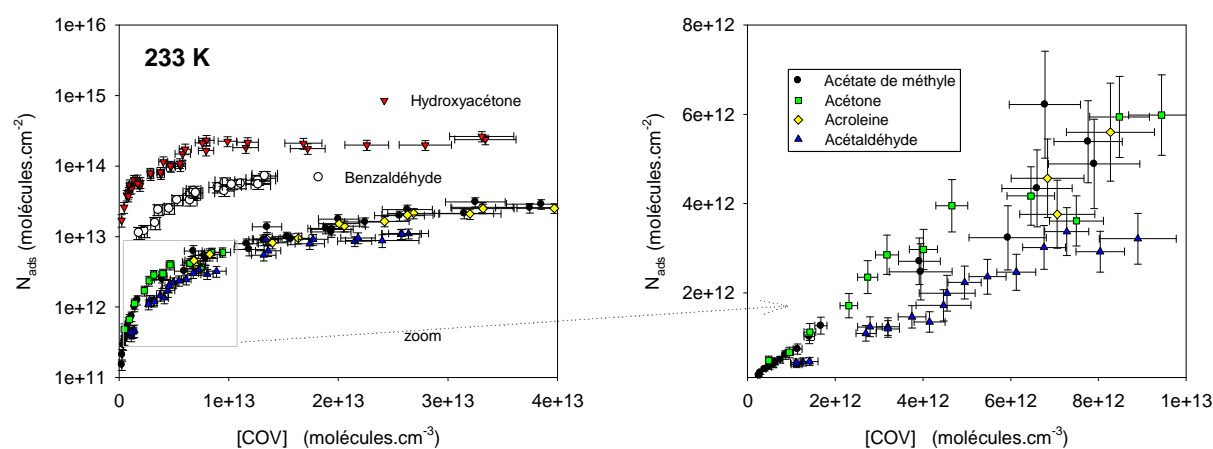


figure VI. 8 Comparaison de l'isotherme d'adsorption à 233 K sur des surfaces de glace pure, de l'acétate de méthyle (●) avec celles obtenues dans des conditions expérimentales identiques, pour l'hydroxyacétone (▼), le benzaldéhyde (○), l'acétone (■), l'acroléine (◇) et l'acétaldéhyde (▲). Par soucis de clarté un agrandissement aux concentrations inférieures à 1×10^{12} molécules.cm⁻³ est également présenté. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (Équation III.23 et 25).

Ainsi, on peut conclure que pour des concentrations similaires, l'acétate de méthyle, l'acétone et l'acroléine s'adsorbent tous les trois dans des proportions similaires. Comme vu précédemment, l'acétaldéhyde quant à lui, est un composé qui a encore une affinité plus faible avec la glace.

Notre étude étant menée à des taux de recouvrement faibles, on peut penser que les molécules adsorbées ne sont pas en compétition pour la surface à occuper et que seules les liaisons hydrogènes formées entre le composé et les molécules d'eau de la surface déterminent l'orientation des molécules vis-à-vis de la glace.

Parmi tous les composés étudiés, la présence d'un groupement hydroxyle modifie de manière significative l'adsorption. Il y a presque deux ordres de grandeur entre le nombre de molécules d'hydroxyacétone et d'acétone adsorbées dans les mêmes conditions de températures et de concentrations. En outre, l'énergie libre d'adsorption de l'hydroxyacétone ($-38,4 (\pm 2,2) < \Delta G_{ads} < -37,6 (\pm 2,1) \text{ kJ.mol}^{-1}$) est relativement moins élevée que pour les autres composés (voir tableau VI. 2 et figure VI. 2). La liaison -OH est

très polaire et sa participation à une interaction de type liaison hydrogène avec les atomes d'oxygène de forte électronégativité des molécules d'eau, en tant que donneur de proton est fondamentale. En outre, comme déjà mentionné, les travaux de simulation ont montrés que l'hydroxyacétone interagit avec la surface préférentiellement par interaction avec son groupement hydroxyle plutôt que le groupement carbonyle, ce qui confirme le rôle prépondérant de la liaison OH dans un COV. L'hydroxyacétone pouvant former avec une surface de glace des liaisons hydrogènes multiples, il s'adsorbe en plus grande quantité et les interactions mises en jeu sont plus énergétiques.

Ensuite, parmi les autres composés, c'est le benzaldéhyde, qui avec la présence d'un cycle benzénique et la délocalisation possible des électrons π , forme les interactions les plus nombreuses et les plus stables, avec une surface de glace. D'après les travaux de simulation avec la méthode GCMC, aux faibles taux de recouvrement de surface, les molécules de benzaldéhyde adsorbées sont orientées pratiquement parallèlement à la surface de la glace. Le groupement carbonyle forme une liaison hydrogène unique avec les molécules d'eau de la surface. Toutefois, cet arrangement est stabilisé par l'interaction qui existe entre le système d'électrons π délocalisés du noyau aromatique du benzène et les atomes O de forte électronégativité des molécules d'eau [Petitjean *et al.*, 2010], d'où une forte interaction malgré l'impossibilité pour le benzaldéhyde de participer à des liaisons hydrogènes multiples.

ii. COVs aromatiques non oxygénés

Dans l'objectif de comparer l'affinité des COVs vis-à-vis de la glace, en fonction de leur structure, après les aldéhydes, les cétones et les esters, nous nous sommes intéressés aux composés aromatiques. Contrairement aux aldéhydes et aux cétones qui sont des accepteurs de liaisons hydrogènes avec la présence d'oxygène avec des paires d'électrons non-liantes, les composés aromatiques étudiés (toluène et naphthalène) ne possèdent pas d'atome d'oxygène. En conséquence, on s'attend à ce que l'adsorption d'hydrocarbures à la surface de la glace soit plus faible et que les interactions mises en jeu soient de moindre énergie. En outre, d'après la littérature, les composés organiques apolaires interagissent avec des surfaces de glace de manière significative

aux températures proches du point de fusion [Goss, 1993; Hoff *et al.*, 1995; Orem *et Adamson*, 1969] entraînant une adsorption similaire à celle observée en présence d'eau liquide à 0 °C.

a. Toluène

La contribution du toluène aux liaisons hydrogènes est intéressante car il ne peut pas être un donneur et est de plus un faible accepteur de proton. En accord avec sa faible participation à des liaisons hydrogènes, notre étude a mis en évidence une faible affinité du toluène vis-à-vis des surfaces de glace entre 203 et 233 K. Toutefois, l'adsorption du toluène sur des surfaces de glace est un processus spontané avec une enthalpie et une énergie libre moyenne respectivement égales à -54,6 ($\pm 2,5$) et -28,9 ($\pm 1,2$) kJ.mol⁻¹, où l'erreur correspond à l'écart type de la moyenne calculée à partir des valeurs déterminées entre 203 et 233 K.

Dans une étude publiée en 2007, Fries *et al.* a exposé des cristaux de glace dendritiques à différents hydrocarbures aromatiques tels que le benzène et le toluène [Fries *et al.*, 2007]. Après la décongélation des échantillons de glace, les quantités de composés organiques adsorbés ont été quantifiées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC / MS). Leur étude conclut à l'absence d'hydrocarbures aromatiques à la surface des cristaux de glace, du fait de la faible polarité du toluène et du caractère réversible de la physisorption qui a lieu. Ce résultat est en accord avec la réversibilité de l'adsorption du toluène déterminée par notre étude entre 203 et 233 K (se référer à la figure IV.27).

En outre, dans une étude publiée en 2008, Abbatt *et al.*, ont estimé la capacité d'adsorption de l'acétone et du benzène dans des échantillons de neige à 246 K, respectivement égale à 4,8 ($\pm 0,008$) et 3,5 ($\pm 1,2$) $\times 10^{14}$ molécules.cm⁻² (modèle BET). Sachant que dans leur étude, les mêmes capacités d'adsorption sont observées pour des films de glace fabriqués par congélation d'eau liquide et pour des surfaces de neige, ce résultat laisse supposer que l'acétone et le benzène interagissent avec des surfaces de glace dans des proportions similaires.

La figure VI. 9 représente les isothermes d'adsorption de l'acétone et du toluène obtenues dans ce travail à 233 K sur des surfaces de glace pure. D'après ces résultats, dans des conditions expérimentales identiques, les capacités d'adsorption de l'acétone et du toluène sur une glace pure à 233 K sont semblables, bien que l'isotherme d'adsorption du toluène se situe légèrement en dessous de celle de l'acétone. D'après nos résultats et ceux d'Abbatt *et al.*, par extrapolation, on peut penser que le toluène et le benzène s'adsorbent à la surface d'une glace pure dans les mêmes proportions, impliquant que le groupement alkyle du toluène ne modifie pas l'adsorption. A faible taux de recouvrement, les molécules n'étant pas en compétition pour la surface à occuper, on peut émettre l'hypothèse que les interactions avec les molécules d'eau de la surface ont lieu majoritairement *via* le système d'électron π du noyau benzénique et ne sont pas modifiées par la présence d'une chaîne alkyle.

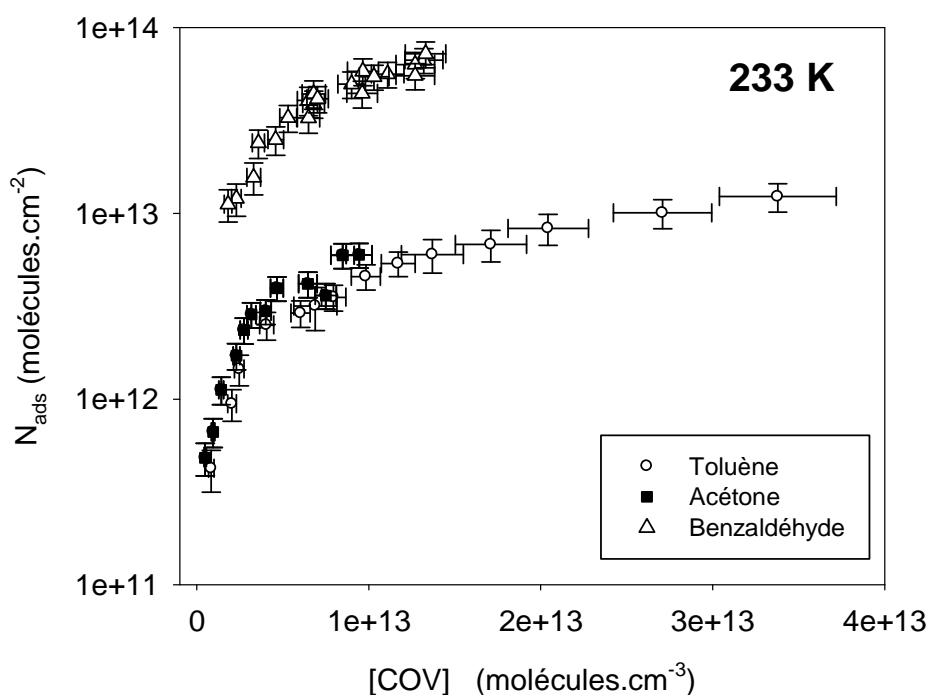


figure VI. 9 Isothermes d'adsorption du toluène (○) (Ce travail), de l'acétone (■) [Journet *et al.*, 2005] et du benzaldéhyde (△) [Petitjean *et al.*, 2010] à 233 K pour des échantillons de glace pure, représentées avec des barres d'erreur qui tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (Équation III.23 et 25).

Pour un composé aromatique, l'influence d'un groupement alkyle sur l'adsorption semble être négligeable. On peut alors se demander quelle est l'influence d'un groupement carbonylé. C'est pourquoi, la figure VI. 9 représente également l'isotherme

d'adsorption du benzaldéhyde à 233 K pour des surfaces de glace pure. Il y a un facteur 10 entre les quantités de benzaldéhyde et de toluène adsorbées. On peut clairement conclure que la présence de la liaison C=O dans la molécule de benzaldéhyde augmente son affinité vis-à-vis de la glace. Les quantités de benzaldéhyde adsorbées à la surface d'une glace pure sont donc nettement supérieures à celle du toluène (et donc probablement du benzène) dans les mêmes conditions de températures et de concentrations.

En outre, avec des énergies libres d'adsorption du toluène et du benzaldéhyde respectivement égales à $-30,6 (\pm 1,7)$ et $-34,5 (\pm 2,0)$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 233 K, comme attendu, les liaisons formées lors de l'adsorption du toluène sur des surfaces de glace sont moins énergétiques que celles du benzaldéhyde.

b. Naphtalène

Toujours, dans l'objectif de l'établissement d'une relation entre structure et capacité à s'adsorber sur la glace, l'adsorption du toluène (composé aromatique) sur des surfaces de glace est comparée à celle du naphtalène qui possède quant à lui, deux noyaux aromatiques. Comme le représente la figure VI. 10, les quelques résultats obtenus sur des échantillons de glace pure à 233 K ne sont pas significativement différents de ceux obtenus dans les mêmes conditions de température et de concentrations avec le toluène.

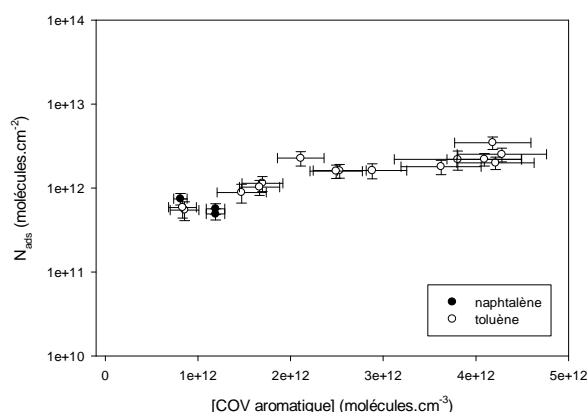


figure VI. 10 Isothermes d'adsorption du toluène (○) et du naphtalène (●) à 233 K pour des échantillons de glace pure, représentées avec des barres d'erreur qui tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (Équation III.23 et 25).

Dans une étude publiée en 2009, Ardura *et al.*, ont observé l'auto-association du naphthalène à l'interface air / glace par une technique de fluorescence induite par laser (LIF) [Ardura *et al.*, 2009; Kahan *et Donaldson*, 2007; Kahan *et al.*, 2007]. Les spectres de fluorescence obtenus montrent que les molécules de naphthalène ont une capacité à s'auto-assembler lors de leur contact avec la glace qui ne dépend pas de la température. En outre, la même auto-association est observée à -2 et -30 ° C, ce qui est cohérent avec les résultats de notre étude.

Dans leur étude, Ardura *et al.* ont réalisés des simulations de dynamique moléculaire de deux molécules de naphthalène. L'objectif étant de comprendre la différence dans la nature des liaisons hydrogènes formées lors de l'interaction des molécules de naphthalène avec de l'eau liquide et une surface de glace et ainsi expliquer l'auto-association observée des HAPs au voisinage de surface de glace.

Tout d'abord, les simulations de l'interaction d'une molécule de naphthalène avec une surface de glace montrent que la molécule de naphthalène a tendance à s'orienter parallèlement à la surface. Ce résultat est cohérent avec les études précédemment menées sur l'interaction du naphthalène avec de l'eau liquide et de la neige [Dominé *et al.*, 2007; Vacha *et al.*, 2006; Vacha *et al.*, 2008] et également avec le résultat de nos simulations sur l'interaction du benzaldéhyde avec des surfaces de glace entre 233 et 253 K à bas taux de recouvrement [Petitjean *et al.*, 2010]. D'après ces résultats, on peut penser que les molécules possédant au moins un cycle aromatique, ont tendance à se positionner, à faible taux de recouvrement, parallèlement à la surface du fait de la stabilisation possible des électrons π du cycle benzénique.

Ensuite, les résultats de la simulation en 2009 menée par Ardura *et al.*, montrent que l'énergie d'interaction moyenne avec la glace ($37,7 \pm (0,8)$ kJ.mol⁻¹) est plus faible qu'avec l'eau ($45,2 \pm (0,8)$ kJ.mol⁻¹). De même, la distance déterminée entre un hydrogène de la surface de la glace et le centre de l'un des noyaux aromatiques du naphthalène est de $2,8 \pm (0,2)$ et $4,8 \pm (0,3)$ Å pour respectivement l'eau liquide et la glace. Ce résultat est en accord avec la moindre interaction des atomes de carbone du cycle du naphthalène avec les hydrogènes disponibles à la surface de la glace par rapport à l'eau liquide, du fait de la moindre disponibilité des molécules d'eau de la surface. Néanmoins, la simulation confirme la plus forte interaction entre deux molécules de naphthalène sur une surface de glace que sur de l'eau. Cet arrangement est stabilisé par

les interactions des électrons π du cycle d'une des deux molécules de naphthalène avec un atome d'hydrogène de l'autre, ainsi que l'interaction π - π entre les deux noyaux aromatiques (voir la figure VI. 11.A). L'énergie d'interaction totale moyenne de deux molécules de naphthalène complexées avec la surface de glace est de $104,7 (\pm 1,2)$ kJ.mol⁻¹, par rapport à $79,5$ kJ.mol⁻¹ pour deux molécules isolées de naphthalène adsorbées sur la même surface. La figure VI. 11.B est un aperçu de l'adsorption du complexe formé par deux molécules de naphthalène sur une surface de la glace, obtenu par simulation dynamique [Ardura *et al.*, 2009].

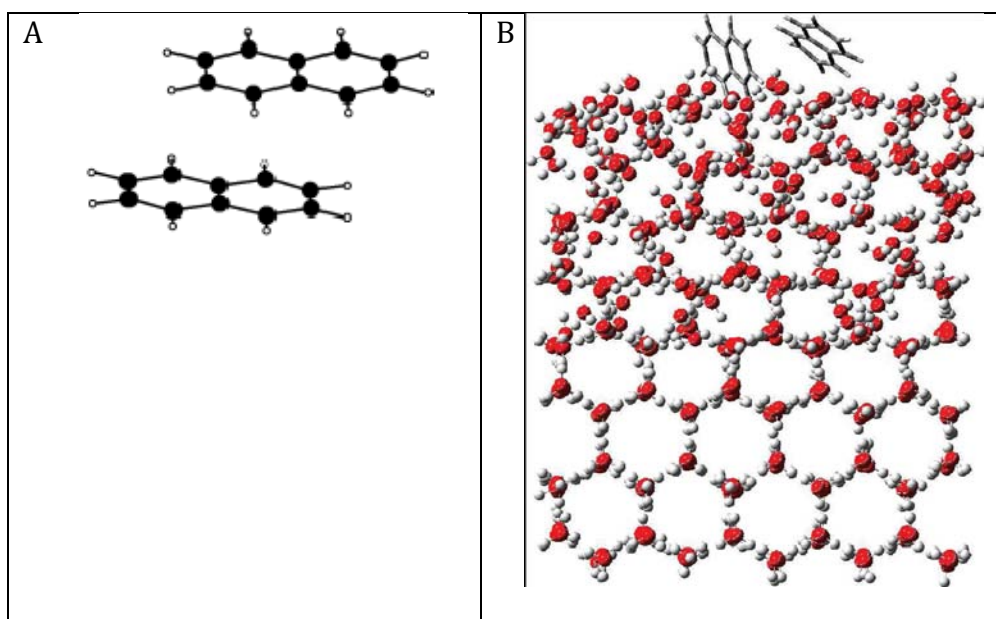


figure VI. 11 (A) Configuration la plus stable de deux molécules de naphthalène auto-associées en phase gazeuse. (B) Aperçu de l'adsorption du complexe de naphthalène sur une surface de la glace, obtenu par simulation [Ardura *et al.*, 2009].

Le naphthalène avec une constante de Henry à température ambiante de l'ordre de 2 M.atm^{-1} [Meylan *et Howard*, 1991] est un composé qui a très peu d'affinité avec l'eau. Pourtant, les travaux de cette thèse tendent à penser que le naphthalène interagit dans les mêmes proportions qu'un COV carbonyle comme l'acétone avec des surfaces de glace pure. C'est pourquoi le résultat de Ardura *et al.*, est pertinent pour notre étude car pour la première fois, l'auto-association d'un adsorbat organique sur la glace est envisagée, même à bas taux de recouvrement.

VI.3 INTERACTION DES COVs : INFLUENCE DE L'ETAT DE SURFACE

D'après nos résultats expérimentaux et la littérature, la chaleur d'adsorption d'espèces gazeuses est souvent comparable, voire plus grande que, la chaleur de condensation des molécules d'eau à la surface d'une glace [Roberts, 1998]. Cela implique que d'importantes reconstructions de surface (modifications) ont lieu lors de l'adsorption. Dans cette partie nous allons discuter les influences de l'état de surface que nous avons pu observer au cours de notre étude et en particulier, l'influence d'une phase liquide dans la surface.

A. SURFACES DE GLACE DOPEES AVEC DES SOLUTIONS D'ACIDE NITRIQUE

i. Surface solide

Dans ce travail, l'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces solides dopées avec des solutions d'acide nitrique ont été étudiées. Pour chacun de ces composés, dans la gamme de températures et de concentrations de notre étude, l'adsorption sur des surfaces solides dopées avec de l'acide nitrique est un processus comparable à celui se produisant sur des surfaces de glace pure.

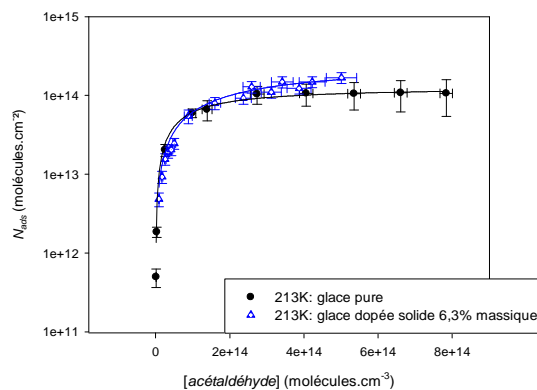


figure VI. 12 Isothermes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace pure et solide dopée avec une solution d'acide nitrique à 6,3% massique à 213 K. Les régressions obtenues en utilisant le modèle de Langmuir sont représentées par les courbes en trait plein. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 et 25).

Par ailleurs, comme cela a déjà été observé dans notre laboratoire pour l'acétone et l'éthanol, aux faibles concentrations, la quantité d'acétaldéhyde adsorbée par cm^2 à la surface de glaces solides dopées est légèrement inférieure à celle obtenue sur des échantillons de glace pure et cela quelle que soit la température et la concentration en acide nitrique (se référer à la figure VI. 12) [Journet *et al.*, 2005; Kerbrat *et al.*, 2007; Petitjean *et al.*, 2009]. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que les films formés à partir de solution d'acide nitrique sont sensiblement moins craquelés que ceux obtenus pour la glace pure à des températures identiques et donc possèdent probablement une surface spécifique légèrement plus faible. Au cours de notre étude, des craquelures ont été observées pour des glaces pures à des températures inférieures ou égales à 223 K. La surface spécifique de ces glaces est donc probablement sous estimée par notre étude, dans laquelle on considère la surface spécifique égale à la surface géométrique.

On peut également noter, que pour tous les dopages, aux forts taux de recouvrement, la quantité d'acétaldéhyde adsorbée par cm^2 à la surface de glaces solides dopées est légèrement supérieure à celle obtenue sur la glace pure (figure VI. 12). On peut penser que la présence d'acide nitrique couplée à un haut taux de recouvrement, entraîne un désordre à la surface (voire une couche quasi-liquide) qui vient modifier les interactions gaz-glace.

ii. Surface solide / liquide

Dans le cas de mélanges contenant une phase solide ainsi qu'une proportion de liquide surfondu, comme détaillé dans le chapitre IV, il est possible de dériver les estimations des constantes de Henry à des températures fortement négatives. Dans cette partie nous comparerons nos valeurs expérimentales à celles de la littérature. La détermination de ces constantes est importante du fait de la présence de gouttelettes d'eau surfondu dans l'atmosphère jusqu'à des températures de 230 K [Sassen *et al.*, 1985]. Plus précisément, on peut s'attendre à ce que la présence d'une phase liquide influence fortement les quantités piégées, en particulier dans le cas des COVs solubles ($H > 10^3 \text{ M.atm}^{-1}$). Dans la première partie du chapitre VI, nous avons évoqué la faible affinité du formaldéhyde pour des surfaces de glace solide qui a été prouvée par l'expérimentation et la simulation numérique [Hantal *et al.*, 2007; Winkler *et al.*, 2002].

Or comme détaillé dans le chapitre V, nos résultats expérimentaux, bien que préliminaires, montrent la très grande interaction à 253 K d'un flux de formaldéhyde gazeux ($1,3 \times 10^{13}$ molécules.cm⁻³) avec des échantillons de glace pure ($N_{ads}^* = 2,1 \times 10^{15}$ molécules.cm⁻²). La présence d'une couche quasi-liquide est sûrement à l'origine de ces très importantes quantités piégées par la surface de glace. En outre, dans le cas d'échantillons de glace dopée avec une solution d'acide nitrique à 0,063 %, les quantités piégées sont supérieures de deux ordres de grandeur ($N_{ads}^* = 1,4 \times 10^{17}$ molécules.cm⁻²).

a. Acétaldéhyde

Les pseudo-constantes de Henry de l'acétaldéhyde déterminées dans ce travail peuvent être comparées avec celles de l'étude de Snider et Dawson en 1985, à 298 et 273 K estimées respectivement égales à 13 et 77 mol.L⁻¹.atm⁻¹ [Snider et Dawson, 1985]. L'extrapolation de ces valeurs aux températures de notre étude, ainsi que nos valeurs expérimentales déterminées pour chaque dopage sont représentées sur la figure VI. 13.

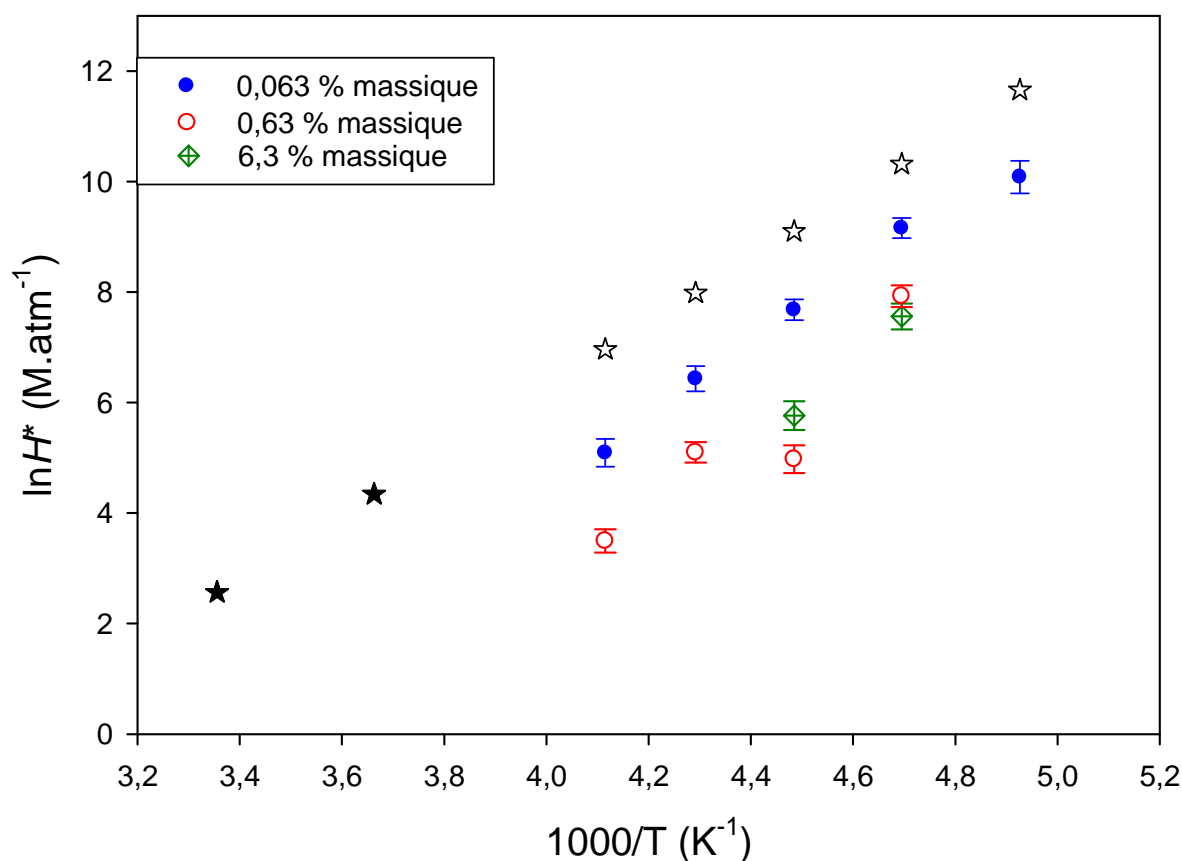


figure VI. 13 Représentation du logarithme de la pseudo-constante de Henry H^* en fonction de $1000 / T$. Nos valeurs expérimentales obtenues sur des films de glace surfondue avec un dopage en acide nitrique à 0,063 (●), 0,63 (○) et 6,3 (◇) % massique sont comparées à celles calculées par extrapolation à partir des valeurs de Snider et Dawson (☆) obtenues en 1985 pour des surfaces d'eau pure liquide, respectivement à 0 et 25°C (★) [Snider et Dawson, 1985].

Les valeurs de la pseudo-constante de Henry déterminées entre 203 et 243 K pour une glace surfondue dopée avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % massique, bien que légèrement inférieures, sont en assez bon accord avec celles déterminées par extrapolation à partir de solutions liquides. Il est à noter que pour ce dopage, hormis à 203 K, plus la température augmente et plus les valeurs des pseudos constantes de Henry déterminées par notre étude diffèrent de celles extrapolées à partir de l'étude de Snider et Dawson en 1985. A 203 K, les solutions aqueuses ont une concentration en acide nitrique la plus faible de cette étude à savoir 16 % massique et plus la température augmente, plus la concentration massique en acide nitrique des solutions composant la surface augmente, atteignant 36 % à 243 K. La présence d'acide nitrique dans la solution aqueuse change la structure de l'eau au voisinage du soluté et donc sa solubilité. Cette

baisse de solubilité causée par la présence d'acide nitrique, peut expliquer à la fois les valeurs de H^* inférieures ainsi que la déviation de nos résultats par rapport à ceux déterminés par extrapolation à des solutions d'eau surfondue parfaitement pure. Ces résultats sont également en bon accord avec les observations de Michelsen *et al.* lors d'une étude publiée en 2004 sur la dissolution de l'acétaldéhyde dans des solutions d'acide sulfurique [Michelsen *et al.*, 2004]. D'après cette étude, l'acétaldéhyde est nettement moins soluble dans des solutions acides (de pourcentage massique inférieur à 45 – 50 %) que dans de l'eau pure et sa solubilité diminue avec l'augmentation de la concentration en acide. Ce n'est que pour des concentrations d'environ 70 % massique en acide nitrique que la solubilité est plus grande que celle de l'eau pure. Un comportement similaire a été observé par Esteve et Nozière qui ont montré qu'à 298 K, la solubilité de l'acétaldéhyde dans des solutions d'acide sulfurique est minimale pour des solutions d'acide de concentration d'environ 25 % massique [Esteve et Nozière, 2005]. Enfin, comme déjà évoqué dans le cadre de la simulation de Ardura *et al.*, pour le naphthalène, en phase condensée les molécules d'eau de surface sont moins disponibles pour former des liaisons hydrogènes que dans le cas de l'eau liquide. C'est pourquoi, on peut s'attendre à ce que les valeurs des pseudo-constantes de Henry soient inférieures à celles déterminées par extrapolation à partir de solutions liquide.

Par ailleurs, les valeurs de H^* déterminées à partir de nos résultats expérimentaux pour des échantillons de glace dopée surfondue avec des solutions d'acide nitrique de 0,63 et 6,3 % massique sont nettement inférieures. Dans nos calculs le coefficient de partage est corrigé par celui déterminé dans les mêmes conditions de température et de dopage sur des surfaces solides en tenant compte de la proportion de solide de la surface, comme l'explique l'équation IV. 12 entre 203 et 223 K.

$$\text{équation IV.11} \quad K_{Lin C \text{ corrigé}} = K_{Lin C}(\text{glace surfondue}) - K_{Lin C}(\text{glace solide}) \times \frac{x}{100}$$

où x est le pourcentage de solide présent dans le mélange binaire solide/liquide. Il est donnée par le diagramme de phase du système eau / acide nitrique détaillé dans le chapitre III.

A ce stade de l'étude, on peut se demander comment est organisé le système binaire liquide / solide. Est-ce que, lorsque la température diminue, la phase liquide contenant l'acide nitrique est expulsée à la surface venant ainsi former une couche liquide qui

recouvrir la surface ? Ou bien est ce que la phase solide est toujours accessible ? Nous n'avons aucune information qui nous permette de caractériser cette organisation. Toutefois, on peut penser que dans le cas de fortes proportions d' HNO_3 , les molécules d'acide nitrique sont expulsées vers la surface de manière à obtenir une maille cristalline « raisonnable ». Dans le cas de solutions diluées d' HNO_3 , l'acide nitrique pourrait au contraire être réparti de façon plus homogène dans le volume de glace.

b. Hydroxyacétone

La figure VI. 14 représente les 'isothermes d'adsorption' de l'hydroxyacétone à 233 K obtenues pour des surfaces de glace pure et dopée surfondue avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % massique, ainsi que celles de l'acétone pour des surfaces de glace pure et dopée surfondue avec une solution d'acide nitrique à 6,3 % massique.

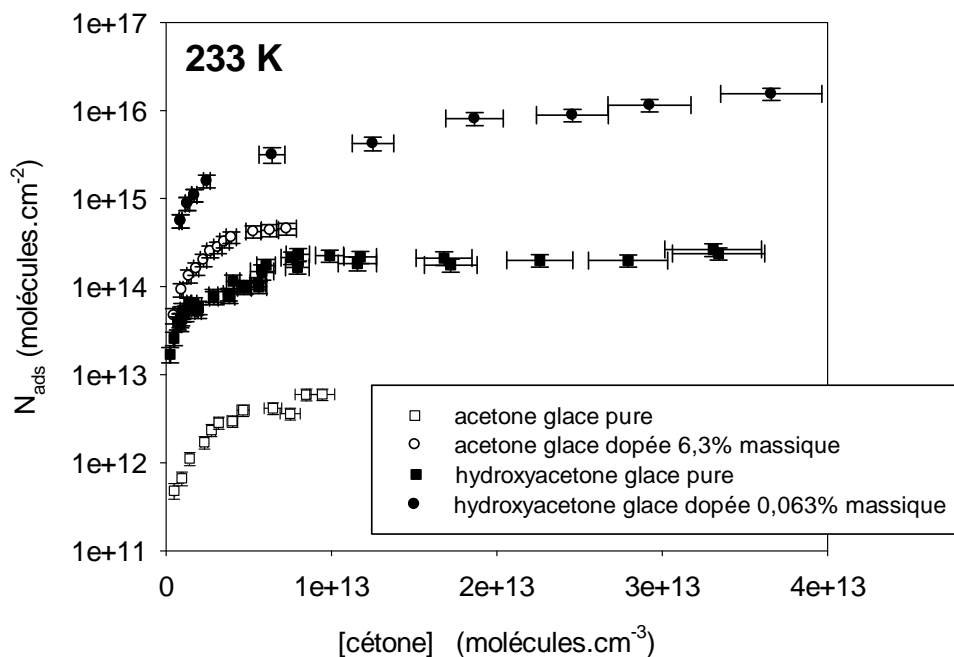


figure VI. 14 Comparaison des isothermes d'adsorption de l'acétone (□) et de l'hydroxyacétone (■) obtenues à 233 K pour des échantillons de glace pure. Les isothermes d'adsorption à 233 K sur des surfaces de glace dopée surfondue avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % massique pour l'hydroxyacétone (●) et à 6,3 % massique pour l'acétone (○) sont également représentées. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (équation III.23 & 25).

Pour toutes les températures étudiées, les coefficients de partition obtenus sur une glace dopée avec une solution d'acide nitrique sont en moyenne, 15 fois plus élevés pour l'hydroxyacétone et 75 plus élevés pour l'acétone, que ceux obtenus sur une glace pure. Toutefois, d'après le diagramme de phase H₂O / HNO₃, la quantité de liquide dans une glace surfondue dopée avec une solution d'acide nitrique à 6,3 % massique est environ 100 fois plus importante que celle contenue dans une glace dopée avec une solution d'acide nitrique à 0,063 % massique, laissant penser que l'effet serait plus marqué dans le cas de l'hydroxyacétone pour une même concentration d'HNO₃. Cette observation est en accord avec la plus forte solubilité de l'hydroxyacétone ($2 \times 10^4 \text{ M.atm}^{-1}$) par rapport à l'acétone ($3,0 \times 10^1 \text{ M.atm}^{-1}$) [Klotz *et al.*, 1999; Staudinger *et Roberts*, 1996] à température ambiante.

Les pseudo-constantes de Henry de l'hydroxyacétone dérivées respectivement à 233 et 243 K et égales à $7,31 (\pm 2,69) \times 10^5$ et $1,16 (\pm 0,41) \times 10^5 \text{ M.atm}^{-1}$ sont très supérieures à celle dérivée à 253 K, de $245 (\pm 97) \text{ M.atm}^{-1}$. A 253 K, d'après le diagramme de phase, la surface est quasiment liquide. Dans nos calculs, le pourcentage de liquide de la surface est donc pris égal à 99 %. On peut penser que le pourcentage de liquide est alors surestimé entraînant la sous-estimation de la pseudo-constante de Henry déterminée expérimentalement.

Les résultats de notre étude sont comparés à ceux obtenus par Koltz *et al.*, en 1985 où la constante de Henry de l'hydroxyacétone est estimée à $2 \times 10^4 \text{ Mol.atm}^{-1}$ à 293 K [Klotz *et al.*, 1999]. S'il convient d'être relativement prudent sur les pseudo-constantes de Henry obtenues expérimentalement dans le cadre de cette étude, on peut tout de même les comparer à celle obtenue par Koltz *et al.* [Klotz *et al.*, 1999], comme le représente la figure VI. 15.

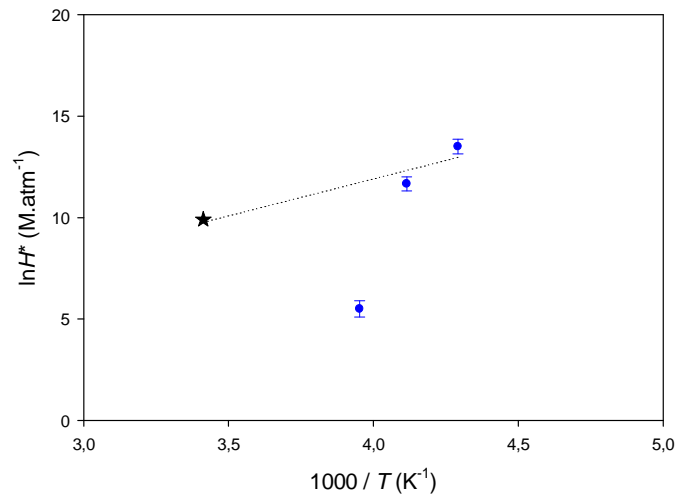


figure VI. 15 Représentation du logarithme de la pseudo-constante de Henry H^* de l'hydroxyacétone en fonction de $1000 / T$. Nos valeurs expérimentales obtenues sur des films de glace surfondue avec un dopage en acide nitrique de 0,063 % (●) sont comparées à celle déterminée à 293 K par Klotz et al., en 1999 (★). La régression linéaire des points obtenus expérimentalement à 233, 243 K et 293 K est représentée par un trait en pointillés.

Ainsi, les valeurs de H^* déterminées dans notre étude pour des températures caractéristiques des altitudes moyennes sont de l'ordre de 10^5 M.atm⁻¹. Ces résultats sont en accord avec la forte solubilité de l'hydroxyacétone dans l'eau à température ambiante et on peut donc s'attendre à ce que la présence d'une phase liquide influence fortement les quantités d'hydroxyacétone piégées.

B. ÉTAT DE SURFACE : LA COUCHE QUASI-LIQUIDE

Dans la partie précédente, il a été mis en évidence que la présence d'une phase liquide modifie les interactions à la surface, et en particulier les quantités piégées notamment quand les espèces sont particulièrement solubles. A présent, nous allons nous intéresser à la présence d'un désordre important à la surface et en particulier à la couche quasi-liquide.

i. Acétaldéhyde

L'étude de l'adsorption de l'acétaldéhyde sur des surfaces de glace pure entre 203 et 253 K, a mis en évidence, la présence d'un désordre important à la surface à partir de 233 K. En effet, les isothermes obtenues à des températures supérieures à 233 K, ne présentent pas de plateau bien défini pour les concentrations les plus élevées. Comme l'illustre la figure IV 7, après la zone de courbure, N_{ads} continue sensiblement à augmenter avec la concentration en acétaldéhyde.

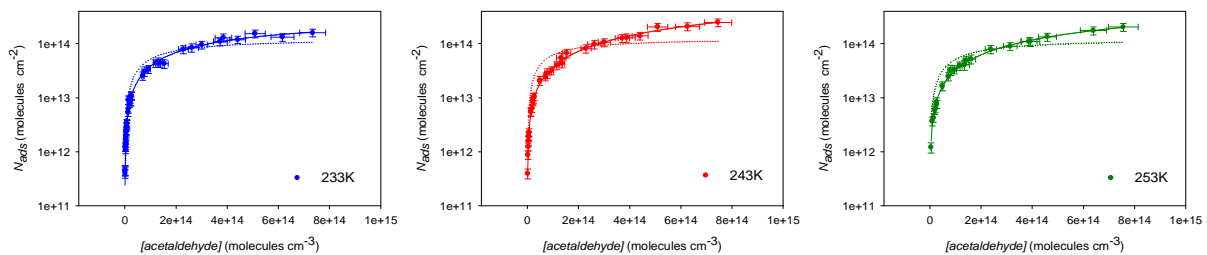


figure IV 7 Isothermes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur la glace pure entre 233 et 253 K. Les barres d'erreur reportées tiennent compte de l'ensemble des incertitudes de mesures (Équation III.23 et 25) Les régressions en utilisant le modèle de Langmuir sont représentées par les courbes en traits plein. Les courbes en pointillées correspondent aux régressions effectuées en utilisant le modèle de Langmuir en imposant la valeur de N_M à $1,27 (\pm 0,02) \times 10^{14}$ molécules.cm⁻².

Ceci pourrait s'expliquer par l'augmentation du désordre de la couche de surface à haute température et à haut taux de recouvrement, menant à la formation d'une couche quasi-liquide. L'apparition d'un tel désordre à la surface de la glace pour des températures supérieures à 233 K est cohérente avec la simulation faite par Girardet et Toubin en 2001 (détaillée dans le chapitre I), selon laquelle, plus la température de la surface de glace est élevée et plus sa couche superficielle est désordonnée. Ainsi, si à 190 K la glace est cristalline et rigide, à 270 K les six bicouches de la glace sont totalement désordonnées et l'état de la première bicouche s'apparente à un état « quasi-liquide ». [Girardet et Toubin, 2001].

Plus généralement, pour tous les COVs carbonyles de notre étude, le modèle de Langmuir a montré ses limites pour les températures supérieures à 233 K. Pour cette gamme température, on peut penser que l'augmentation du désordre de la couche de surface à haut taux de recouvrement, modifie la capacité d'adsorption en une monocouche, voir peut être mène à la formation d'une couche quasi-liquide, expliquant

que le modèle de Langmuir linéaire est le plus adapté pour analyser les données expérimentales aux bas taux de recouvrement (moins de désordre). D'autant plus que pour des températures supérieures à 233 K, la formation d'agrégats est plus facile, du fait de la mobilité plus importante des molécules adsorbées.

ii. Toluène

En 2004, Huffman et Snider ont étudié le processus de dépôt de glace en présence du toluène et de plusieurs composés carbonylés tels que l'acétone [Huffman et Snider, 2004]. L'analyse des compositions chimiques du dépôt a montré que l'adsorption en volume est le processus dominant, et qu'il est fonction de la température. Les coefficients d'adsorption déterminés expérimentalement à -10 °C pour l'acétone et le toluène sont respectivement de 0,8 et 0,01 mol m⁻³ Pa⁻¹ [Huffman et Snider, 2004]. L'extrapolation à 0 °C de ces valeurs montrent que les coefficients d'adsorption déterminés expérimentalement à -10 °C sont au moins deux fois plus faibles que les prédictions basées sur la distribution gaz / liquide à partir de la constante de Henry. Ces conclusions sont en accord avec nos résultats portant sur le piégeage de l'acétaldéhyde et l'hydroxyacétone sur une surface solide / liquide dopée avec de l'acide nitrique.

En revanche, d'après cette même étude, le coefficient d'absorption déterminé expérimentalement à -10 °C pour l'acétone est 80 fois plus élevé que celui déterminé dans les mêmes conditions pour le toluène. Or dans le cadre de notre étude, comme vu précédemment (figure VI. 9), les isothermes d'adsorption de ces deux composés à 233 K sur des surfaces de glace pure (uniquement solide) ne sont pas quantitativement différentes.

On peut alors penser que dans de cadre de leur étude, Huffman et Snider, en se plaçant à -10 °C (263 K), sont dans des conditions telles qu'une couche quasi-liquide peut être présente à la surface de la glace. En tenant compte de nos conclusions sur le piégeage de l'hydroxyacétone et l'acétone en présence d'une phase liquide et de la forte constante de Henry de l'acétone par rapport à celle du toluène, respectivement 25 et 0,15 M.atm⁻¹ à 25 °C [Sander, 1999], la présence d'une couche quasi-liquide peut augmenter les quantités adsorbées d'acétone par rapport à celles du toluène.

Dans le cadre de notre étude, à 233 K, le désordre à la surface est beaucoup moins important qu'à 263 K et l'hydratation des composés n'est pas quantitative, d'où des quantités adsorbées relativement proches. Encore une fois, nos conclusions tendent à penser que la présence d'une couche quasi-liquide à la surface de la glace modifie de manière non négligeable l'adsorption des COVs et en particulier de ceux possédant une constante de Henry élevée.

iii. Naphtalène

Au cours de notre étude sur l'adsorption du naphtalène sur des surfaces de glace, les quelques expériences menées à 248 K ont montré un comportement très différent du naphtalène par rapport à une surface de glace à 243 K. En tenant compte de l'étude de Girardet et Toubin en 2001 [Girardet et Toubin, 2001], le changement macroscopique de la surface de glace qui s'opère entre 243 et 248 K peut être alors évoqué. Considérant que dans le cadre de nos études, les films de glace se forment aux alentours de 253 K, on peut penser que les modifications de l'état de surface de la glace et en particulier l'apparition d'une couche quasi-liquide, sont à l'origine des différences de comportement observées entre 243 et 248 K.

iv. Conclusion

D'après les résultats de notre étude, nous avons pu observer qu'en général pour des températures supérieures à 233 - 243 K, la formation d'une monocouche ne se produit plus, limitant de fait l'utilisation du modèle de Langmuir pour ces températures. Le taux de recouvrement de surface augmente alors quasi linéairement avec la concentration, ce qui est compatible avec la présence d'une couche quasi-liquide qui modifie d'adsorption avant la dissolution complète et / ou la formation de multicouches.

Ainsi, si au cours de nos expériences, nous avons pu observer l'influence d'un désordre à la surface qui pourrait s'apparenter à une couche quasi-liquide, il faut toutefois rester prudent car aux vues de nos résultats, la couche quasi-liquide n'est peut être pas bien

représentée par l'eau liquide, et s'apparenterait plus à un système propre situé à mi-chemin entre de l'eau liquide et de la glace. En outre, du fait de la multitude des polluants atmosphériques, il faut garder à l'esprit que dans les conditions atmosphériques, la surface de la glace correspond à un système sensiblement plus complexe que celui reproduit au laboratoire ou modélisé par des simulations numériques. Ensemble, ces facteurs rendent la région à l'interface gaz / surface et la nature de l'adsorption difficile à définir.

Ainsi, les propriétés d'adsorption sur la glace vont dépendre à la fois de la nature des molécules considérées (relation structure / adsorption) mais aussi des conditions de température, qui modifient la dynamique des molécules d'eau lorsque la température varie. A cela s'ajoute les conditions de pressions qui modifient également l'adsorption. Pour compliquer les choses, la forte pression de vapeur saturante de la glace dans la troposphère et la stratosphère ($2,5 \times 10^{-4}$ Torr à 190 K, 7×10^{-2} Torr à 230 K, et 3,5 Torr à 270 K [Abbatt, 2003]) s'oppose à l'utilisation des techniques d'analyse de surface sous pompage fort, qui constituent la majeure partie des techniques actuellement disponibles.

VI.4 IMPLICATIONS ATMOSPHERIQUES

La quantification de l'incorporation des gaz traces à la surface des cristaux de glace dans les cirrus de la haute troposphère, permet d'améliorer la compréhension du rôle de la glace dans la chimie atmosphérique. Il est également particulièrement intéressant de « doper » la glace avec des solutions d'acide nitrique car d'une part, c'est un composé relativement abondant de la haute troposphère [Koop *et al.*, 1997] et d'autre part, il permet d'obtenir artificiellement des solutions surfondues jusqu'à des températures inférieures à 233 K et ainsi étudier au laboratoire l'interaction des COVs avec les nuages mixtes.

A. LES NUAGES DE LA HAUTE ATMOSPHERE

Comme introduit dans le chapitre II, à partir de nos résultats expérimentaux, il est possible d'estimer la fraction X_{cirrus}^A des différents COVs étudiés, piégée par les nuages de la haute troposphère :

$$\text{équation VI. 6} \quad X_{cirrus}^A = \frac{K_{linC} \times D_{cirrus}}{1 + K_{linC} \times D_{cirrus}}$$

où K_{linC} est la pente des isothermes d'adsorption obtenue expérimentalement en utilisant le modèle de Langmuir linéaire,

D_{cirrus} est la densité de surface de glace dans la haute troposphère, estimée entre 1×10^{-4} et $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$ [Solomon *et al.*, 1997].

Pour les températures où les coefficients de partition n'ont pas été déterminés expérimentalement, ils ont été ici extrapolés à partir du tracé de $\ln(K_{linC})$ en fonction de $1/T$, comme l'illustre la figure VI. 16. Toutefois, dans le cas du toluène, la faible variation du coefficient de partition entre 213 et 233 K ne nous permet pas d'extrapoler la valeur à 243 K, on peut néanmoins supposer que l'interaction à 243 K est faible, (fraction inférieure à 0,001 %).

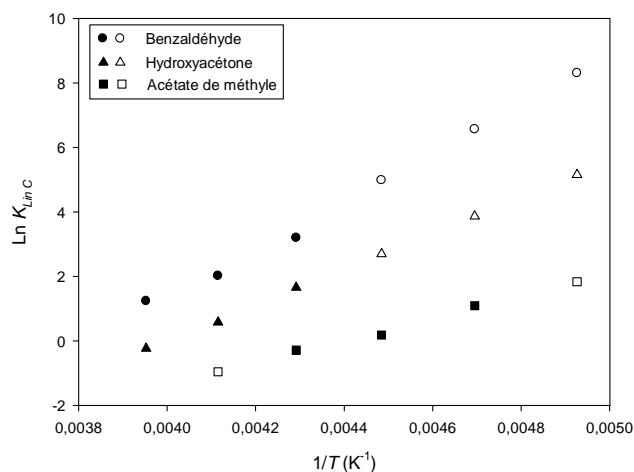


figure VI. 16 Tracé de $\text{Ln}(K_{Linc})$ en fonction de $1/T$ pour le benzaldéhyde, l'hydroxyacétone et l'acétate de méthyle. Les valeurs déterminées expérimentalement sont représentées avec les symboles pleins et celles extrapolées à partir des valeurs expérimentales sont représentées avec les symboles vides.

Le tableau VI. 5 regroupe les résultats des calculs de répartition entre la phase gazeuse et un cirrus le plus dense ($1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$) pour chaque composé étudié. La haute troposphère étant caractérisée par des températures faibles (variant entre 188 et 228 K), seules les répartitions pour les températures inférieures ou égales à 243 K sont reportées dans le tableau VI. 5. En outre, ces résultats peuvent s'appliquer pour des surfaces de glace pure et dopée car comme vu précédemment, les surfaces de glace dopée solide montrent des capacités d'adsorption similaires à celles d'une glace pure dans les mêmes conditions de températures et de concentrations.

tableau VI. 5 Fraction X_{cirrus}^A (en pourcentage) des différents COVs étudiés piégée par les nuages de la haute troposphère.

Composé	243 K	233 K	223 K	213 K	203 K
Acétaldéhyde	0,0034	0,0030	0,0047	0,010	0,020
Acroléine	0,0045	0,0068	0,0086	0,010	0,018
Benzaldéhyde	0,018	0,053	0,15 *	0,48 *	1,7 *
Hydroxyacétone	0,076	0,25	1,4 *	6,7 *	29 *
Acétate de méthyle	0,0038 *	0,0075	0,012	0,030	0,063 *
Toluène	n.d.	0,0043	0,0045	0,0044	0,0071

* : Valeurs calculées en estimant K_{Linc} par extrapolation obtenues aux autres températures. n.d. : non déterminé

On peut noter que comme attendu, ce sont l'hydroxyacétone et le benzaldéhyde qui pourraient être piégés les plus efficacement à la surfaces des cristaux de glace pure. Dans le cas le plus favorable d'un nuage très dense, à 203 K on estime que jusqu'à 29 % d'hydroxyacétone peut être adsorbé à la surface d'un cirrus. Ainsi, d'après cette étude, et plus généralement les études publiées dans la littérature, l'interaction des COVs avec les cristaux de glace des cirrus semble le plus souvent négligeable [Dominé et Rey-Hanot, 2002; Hudson et al., 2002a; Peybernès et al., 2004a; Peybernès et al., 2004b; Picaud et al., 2000; Sokolov et Abbatt, 2002; Winkler et al., 2002]. Toutefois, dans le cas de composés polyfonctionnels, les quantités piégées aux plus basses températures peuvent devenir significatives comme par exemple dans le cas de l'hydroxyacétone. Finalement, à l'exception de l'hydroxyacétone (et pour des températures de l'ordre de 200 K), les cirrus ne peuvent pas être considérés comme des puits significatifs dans l'atmosphère pour les COVs étudiés.

B. LES NUAGES CONVECTIFS

i. Répartition des polluants entre les phases gazeuse et liquide

En supposant que la diffusion à l'intérieur d'une gouttelette surfondue ne limite pas le phénomène d'absorption (et donc que l'équilibre entre le gaz et la phase liquide en surfusion est rapidement atteint), les pseudo-constantes de Henry peuvent être utilisées pour estimer la fraction X_{aq}^A des différents COVs étudiés, piégée par les gouttelettes surfondues des nuages mixtes à 233 et 243 K.

équation VI. 7
$$X_{aq}^A = \frac{H^* \times RT \times L_{wc}}{1 + H^* \times RT \times L_{wc}}$$

où, $R = 0,082 \text{ L.atm}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$,

L_{wc} est la teneur en eau liquide prise égale à $1,8 \times 10^{-6}$ d'après des mesures faites sur des nuages convectifs selon lesquelles les gouttelettes surfondues sont présentes en quantité de l'ordre de $1,8 \text{ g.m}^{-3}$ et peuvent atteindre un diamètre moyen de $17 \mu\text{m}$ [Kolb et al., 1995; Rosenfeld et Woodley, 2000].

Le tableau VI. 6 regroupe les résultats des calculs de répartitions entre la phase gazeuse et une phase liquide en surfusion, pour chaque composé étudié à 243 et 233 K. Afin de ne pas trop s'éloigner des conditions rencontrées dans l'atmosphère, seules les pseudo-constantes de Henry calculées à partir des glaces dopées avec des solutions d'acide nitrique à 0,063 et 0,63 % sont présentées ici.

tableau VI. 6 Fraction X_{aq}^A (en pourcentage) estimée des différents COVs étudiés piégée par les gouttelettes surfondues des nuages mixtes, pour des fractions massiques de HNO_3 égales à 0,063 et 0,63 %.

COMPOSE	243 K		233 K	
	H* (M.atm ⁻¹)	X_{aq}^A	H* (M.atm ⁻¹)	X_{aq}^A
Acétaldéhyde (0,063%)	163 (±41)	0,58	622 (±143)	2,09
Acétaldéhyde (0,63%)	33 (±7)	0,11	164 (±30)	0,55
Hydroxyacétone (0,063%)	$1,16 (\pm 0,41) \times 10^5$	80,6	$7,31 (\pm 2,69) \times 10^5$	96,2

Ainsi, si pour l'acétaldéhyde les quantités piégées en phase condensée sont toujours faibles, selon nos calculs, à 233 K plus de 96 % de l'hydroxyacétone présent en phase gazeuse, pourrait être incorporés dans les gouttelettes surfondues d'un nuage convectif. Les nuages convectifs constituent donc un puits potentiel de l'hydroxyacétone dans l'atmosphère.

ii. Le devenir atmosphérique d'un polluant piégé dans une gouttelette d'eau surfondue

Notre étude postule au piégeage important (presque total) de l'hydroxyacétone par des nuages mixtes. La littérature fait état de plusieurs COVs solubles avec des fractions en phase aqueuse importante, tels que le méthanol ($X_{aq}^A = 0,76$), l'éthanol ($X_{aq}^A = 0,50$), l'acide formique ($X_{aq}^A = 0,97$) et l'acide acétique ($X_{aq}^A = 0,98$) [Kerbrat et al., 2007]. Considérant que le piégeage d'un polluant gazeux par les gouttelettes d'eau surfondues d'un nuage mixte est efficace, on peut se demander quel est le devenir de ce polluant quand le nuage poursuit son mouvement convectif vers la HT et se refroidit. Les

molécules gazeuses initialement piégées par les gouttelettes surfondues repassent-elles en phase gazeuse quand les gouttelettes gèlent ou bien sont-elles 'emprisonnées' dans les cristaux formés ?

Pour tenter de déterminer le devenir atmosphérique d'un polluant dissout dans une gouttelette d'eau surfondue, quelques expériences ont été menées et sont illustrées par la figure VI. 17.

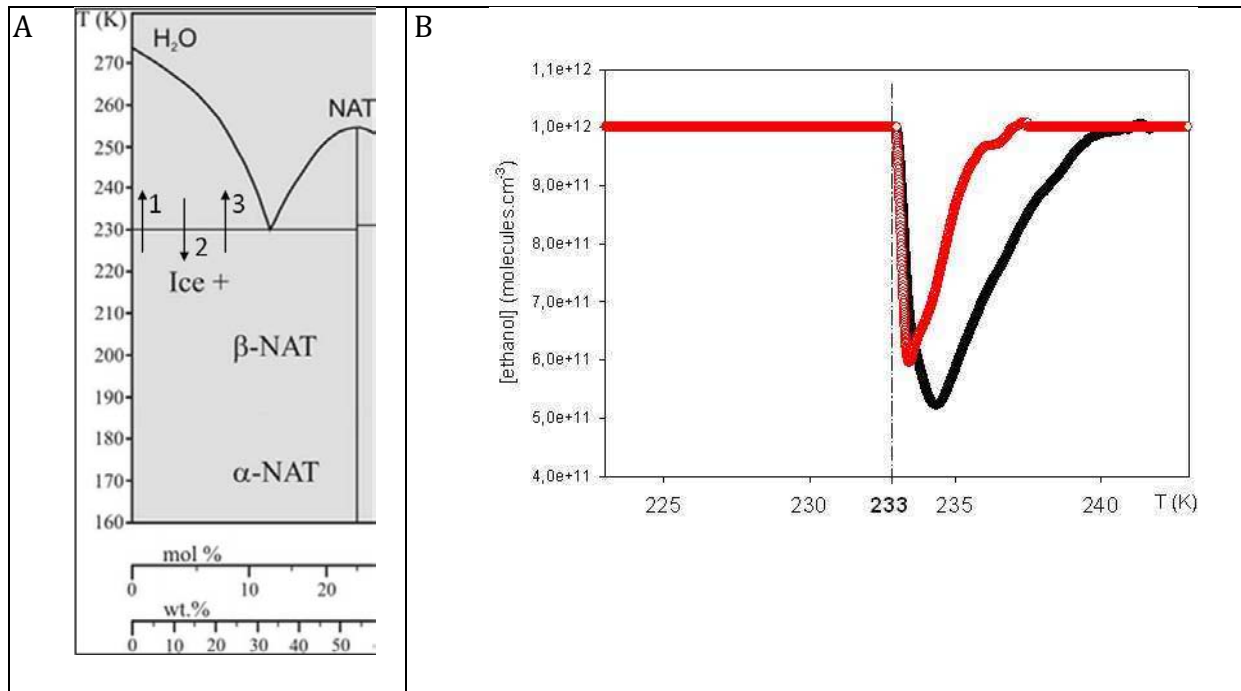


figure VI. 17 Illustration des expérimentations menées avec de l'éthanol sur des surfaces de glace dopée. La figure A représente le diagramme de phase H₂O / HNO₃ et les descentes et montées en températures effectuées. Le diagramme de droite est le suivi de la concentration en éthanol en fonction de la température de la surface de glace. La courbe noire est un pic d'adsorption obtenu pendant la montée en température schématisée par la flèche 1 sur la figure A. La glace toujours exposée au flux de polluant est refroidie à la température de 233 K (flèche 2) et la courbe rouge est un pic d'adsorption obtenu pendant la seconde montée en température schématisée par la flèche 3

Une glace dopée avec de l'acide nitrique à 0,063 % massique en équilibre thermodynamique à 223 K (et préalablement refroidie à 190 K pendant 2 heures) est exposée à un flux d'éthanol de l'ordre de 1×10^{12} molécules.cm⁻³. D'après le diagramme de phase représenté sur la figure VI. 17 A, dans ces conditions de température et de concentration en acide nitrique, la surface de glace est entièrement solide. Tout en maintenant son exposition au flux de polluant, la glace est réchauffée (1 °C / min)

jusqu'à 243 K (flèche 1 de la figure VI. 17 A). Le spectromètre de masse permet de suivre la concentration en éthanol présente dans le réacteur en fonction de la température de la surface. Comme l'illustre la figure VI. 17 B, au voisinage de 233 K, une brusque chute de la concentration en éthanol dans le réacteur est observée (courbe noire de la figure VI. 17 B). Toujours d'après le diagramme de phase du système H_2O / HNO_3 , 233 K représente le franchissement de la ligne du solidus et donc l'apparition d'une phase liquide dans la composition de la surface. La chute observée de la concentration en phase gazeuse correspond à un pic de dissolution de l'éthanol dans la phase liquide.

Une fois que le signal est stabilisé, la glace est refroidie jusqu'à 223 K (1 °C / min) tout en maintenant le flux de polluant (flèche 2 de la figure VI. 17 A). La ligne du solidus est à nouveau franchie et la surface redevient solide. Pendant le refroidissement, le signal du spectromètre de masse est stable. Aucune augmentation significative de la concentration en éthanol n'est observée laissant penser que les molécules d'éthanol piégées dans la phase liquide à 243 K, ne repassent pas en phase gazeuse pendant la congélation de la surface.

La surface est finalement réchauffée à 243 K (flèche 3 de la figure VI. 17 A) et à nouveau, lors du franchissement de la ligne du solidus, la concentration en éthanol dans le réacteur chute brusquement (courbe rouge de la figure VI. 17 B). Le pic de dissolution est alors beaucoup plus petit que celui obtenu lors du premier franchissement de la ligne du solidus (courbe noire de la figure VI. 17 B). Cette observation suggère qu'au moins une partie de l'éthanol dissout lors de la première étape (flèche 1 de la figure VI. 17 A) est ensuite piégé à l'intérieur de la surface quand celle-ci gèle, menant à un second pic de dissolution plus faible. Cette observation est en accord avec le fait qu'aucune 'désorption' d'éthanol n'a été observée lors de la solidification totale de la surface (flèche 2 de la figure VI. 17 A).

Ainsi, ces expériences tendent à prouver que les polluants solubles dissout dans les gouttelettes d'eau surfondue des nuages mixtes, sont piégés dans les cristaux de glace quand le nuage continue son mouvement de convection vers la HT et gèle. Les COVs solubles peuvent donc être transportés loin de leur source d'émission, jusqu'à la HT où ils peuvent repasser en phase gazeuse au gré des cycles d'évaporation et de condensation des nuages. Les cirrus formés lors de la congélation rapide des nuages mixtes, peuvent alors être une source potentielle de COVs (solubles) dans la HT.

Néanmoins, il serait intéressant de compléter cette étude avec un composé de structure sensiblement différente de celle de l'eau à l'inverse de l'éthanol.

En 2000, Crutzen et Lawrence ont effectué des simulations avec le modèle global de chimie et transport MATCH afin de déterminer dans quelle mesure, le transport des polluants atmosphériques émis dans la couche limite est influencé par la convection et le lessivage des pluies. D'après leurs résultats, l'adsorption sur la glace est peu efficace en l'absence de réactions à la surface et a de fait un impact relativement faible. Et comme attendu, c'est le retour en phase gazeuse des composés initialement piégés dans une gouttelette d'eau surfondue (quand celle-ci gèle ou s'évapore) qui peut être considéré comme une source pour des composés particulièrement solubles ($H > 10^3 \text{ M.atm}^{-1}$). Toutefois, si la congélation est suffisamment lente, les impuretés peuvent se déplacer vers l'extérieur du cristal de glace [Crutzen et Lawrence, 2000] et ainsi subir des réactions photochimiques.

VI.5 BIBLIOGRAPHIE.

- Abbatt, J. P. D. (2003), Interactions of Atmospheric Trace Gases with Ice Surfaces: Adsorption and Reaction, *Chem. Rev.*, 103, 4783.
- Ardura, D., T. F. Kahan, et D. J. Donaldson (2009), Self-Association of Naphthalene at the Air-Ice Interface, *J. Phys. Chem. A*, 113, 7353.
- Bahr, S., et V. Kempter (2007), Interaction of benzene with amorphous solid water adsorbed on polycrystalline Ag., *J. Chem. Phys.*, 127, 074707.
- Crutzen, P. J., et M. G. Lawrence (2000), The impact of precipitation scavenging on the transport of trace gases: A 3-dimensional model sensitivity study, *J. Atmos. Chem.*, 37, 81.
- Dominé, F., et L. Rey-Hanot (2002), Adsorption isotherms of acetone on ice between 193 and 213 K., *Geophys. Res. Lett.*, 29, 1873.
- Dominé, F., A. Cincinelli, E. Bonnaud, T. Martellini, et S. Picaud (2007), Adsorption of phenanthrene on natural snow, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 6033.
- Esteve, W., et B. Nozière (2005), Uptake and Reaction Kinetics of Acetone, 2-Butanone, 2,4-Pentanedione, and Acetaldehyde in Sulfuric Acid Solutions, *J. Phys. Chem. A*, 109, 10920-10928.
- Fries, E., E. Starokozhev, W. Haunold, W. Jaeschke, S. K. Mitra, S. Borrmann, et M. U. Schmidt (2007), Laboratory studies on the uptake of aromatic hydrocarbons by ice crystals during vapor depositional crystal growth, *Atmospheric Environment* 41, 6156.
- Girardet, C., et C. Toubin (2001), Molecular atmospheric pollutant adsorption on ice: a theoretical survey, *Surf. Sci. Rep.*, 44, 159-238.
- Goss, K. U. (1993), Adsorption of Organic Vapors on Ice and Quartz Sand at Temperatures Below 0°C, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 2826.
- Hantal, G., P. Jedlovszky, P. Hoang, et S. Picaud (2007), Calculation of the Adsorption Isotherm of Formaldehyde on Ice by Grand Canonical Monte Carlo Simulation, *J. Phys. Chem. C*, 111, 14170.
- Hantal, G., P. Jedlovszky, P. Hoang, et S. Picaud (2008), Investigation of the adsorption behavior of acetone at the surface of ice. A grand canonical Monte Carlo simulation study *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 6369.
- Hoff, J. T., F. Wania, D. Mackay, et R. Gillham (1995), Sorption of non-polar organic vapors by ice and snow, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1982.
- Hudson, P. K., M. A. Zondlo, et M. A. Tolbert (2002a), The Interaction of Methanol, Acetone, and Acetaldehyde with Ice and Nitric Acid-Doped Ice: Implications for Cirrus Clouds, *J. Phys. Chem. A*, 106(12), 2882.
- Huffman, W. A., et J. R. Snider (2004), Ice-oxyhydrocarbon interactions in the troposphere, *Journal of geophysical research*, 109.
- Jedlovszky, P., L. Partay, P. N. M. Hoang, S. Picaud, P. von Hessberg, et J. N. Crowley (2006), Determination of the adsorption isotherm of methanol on the surface of ice. An experimental and grand canonical Monte Carlo simulation study, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 15300.
- Journet, E., S. Le Calvé, et P. Mirabel (2005), Adsorption study of acetone on acid doped-ice surfaces between 203 and 233 K, *J. Phys. Chem. B*, 109, 14112-14117.
- Kahan, T. F., et D. J. Donaldson (2007), Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons on water and ice surfaces, *J. Phys. Chem. A*, 111, 1277.
- Kahan, T. F., J. P. Reid, et D. J. Donaldson (2007), Spectroscopic probes of the quasi-liquid layer on ice, *J. Phys. Chem. A*, 111, 11006.

- Kemball, C. (1946), The adsorption of vapours on mercury.2. The entropy and heat of adsorption of non-polar substances, *Proceedings of the Royal Society of London Series a- Mathematical and Physical Sciences*, 187, 73-87.
- Kerbrat, M., S. Le Calvé, et P. Mirabel (2007), Uptake measurements of ethanol on ice surfaces and on supercooled aqueous solutions doped with nitric acid between 213 and 243 K, *J. Phys. Chem. A*, 111, 925-931.
- Klotz, P. J., E. S. C. Kwok, X. Zhou, J. H. Lee, et Y.-N. Lee (1999), A measurement technique for hydroxyacetone., in: Combined U.S./German Ozone/Fine Particle Science and Environmental Chamber Workshop, Mission Inn, Riverside, CA, Oct. 4-6 Rep.
- Kolb, C. E., et al. (1995), Laboratory Studies of Atmospheric Heterogeneous Chemistry, in *Advances in Physical Chemistry Series*, edited by J. R. Barker, pp. 771-875, World scientific, Singapore.
- Koop, T., B. P. Luo, U. M. Biermann, P. J. Crutzen, et T. Peter (1997), Freezing of HNO₃/H₂SO₄/H₂O Solutions at Stratospheric Temperatures - Nucleation Statistics and Experiments, *Journal of physical chemistry A*, 101(6), 1117-1133.
- Lide, D. R. (2008), *Handbook of chemistry and physics*, 89e éd. ed., 2736 pp.
- Marinelli, F., et A. Allouche (2001), Ab initio study of acetone and formaldehyde monolayer adsorbed on ice, *Chemical Physics*, 272, 137.
- Meylan, W. M., et P. H. Howard (1991), Bond contribution method for estimating Henry's law constants, *Environ. Toxicol. Chem.*, 10, 1283.
- Michelsen, R. R., S. F. M. Ashbourn, et L. T. Iraci (2004), Dissolution, speciation, and reaction of acetaldehyde in sulfuric acid, *J. Geophys. Res.*, 109, D23205.
- Orem, M. W., et A. W. Adamson (1969), Physical adsorption of vapor on ice : II. n-alkanes *J. Colloid Interface Sci.*, 31, 278.
- Petitjean, M., P. Mirabel, et S. Le Calvé (2009), Uptake measurements of acetaldehyde on solid ice surfaces and on solid/liquid supercooled mixtures doped with HNO₃ in the temperature range 203-253 K, *J Phys Chem A*, 113(17), 5091.
- Petitjean, M., G. Hantal, C. Chauvint, P. Mirabel, S. Le Calve, P. Hoang, S. Picaud, et P. Jedlovsky (2010), Adsorption of Benzaldehyde at the Surface of Ice, Studied by Experimental Method and Computer Simulation, *Langmuir*, 26, 9596.
- Petrenko, V. F., et R. W. Whitworth (1999), *Physics of Ice*, Oxford University press, Oxford.
- Peybernès, N. (2003), Etude de l'adsorption de composés organiques volatils oxygénés sur des surfaces de glace entre 193 et 223 K. Application à la chimie des nuages de la Haute Troposphère., Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- Peybernès, N., S. Le Calvé, et P. Mirabel (2004a), Experimental and theoretical adsorption study of ethanol on ice surfaces, *J. Chem. Phys. B*, 108, 17425.
- Peybernès, N., C. Marchand, S. Le Calvé, et P. Mirabel (2004b), Adsorption studies of acetone and biacetyl on ice surfaces between 193 and 223 K, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6, 1277.
- Picaud, S., C. Toubin, et C. Giraradet (2000), Monolayers of acetone and methanol molecules on ice, *Surf. Science*, 454-456, 178-182.
- Roberts, J. T. (1998), Chemistry at the Surfaces of Ice and Sulfuric Acid: Toward an Understanding of Adsorption at Molecular Solids, *Acc. Chem. Res*, 31, 415.
- Rosenfeld, D., et W. L. Woodley (2000), Deep convective clouds with sustained supercooled liquid water down to -37.5 °C, *Nature*, 405, 440-442.
- Sander, R. (1999), Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry (Version 3), edited.

- Sassen, K., K.-N. Liou, S. Kinne, et M. Griffin (1985), Highly supercooled cirrus cloud water: Confirmation and climatic implications, *Science*, 227, 410-413.
- Schaff, J. E., Roberts, J.T. (1994), Structure Sensitivity in the Surface Chemistry of Ice: Acetone Adsorption on Amorphous and Crystalline Ice Films, *J. Phys. Chem.*, 98, 6900-6902.
- Schaff, J. E., Roberts, J.T. (1998), The Adsorption of Acetone on Thin Films of Amorphous and Crystalline Ice, *Langmuir*, 14, 1478.
- Sinnot, R. K. (2005), *Chemical Engineering Design*, 4th ed., Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Snider, J. R., et G. A. Dawson (1985), Tropospheric light alcohols, carbonyls and acetonitrile: concentrations in the southwestern United States and Henry's law data, *J. Geophys. Res.*, 90-D2, 3797.
- Sokolov, O., et J. P. D. Abbatt (2002), Adsorption to Ice of n-alcohols (Ethanol to 1-Hexanol), Acetic Acid, and Hexanal, *J. Phys. Chem. A*, 106, 775.
- Solomon, S., S. Borrmann, R. R. Garcia, R. Portmann, L. Thomason, L. R. Poole, D. Wnker, et M. M. P. (1997), Heterogeneous chlorine chemistry in the tropopause region, *J. Geophys. Res.*, 102, 21411.
- Staudinger, J., et P. J. Roberts (1996), A critical review of Henry's law constants for environmental applications., *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 26, 205-297.
- Vacha, R., P. Jungwirth, J. Chenb, et K. Valsaraj (2006), Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons at the air-water interface: Molecular dynamics simulations and experimental atmospheric observations, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, 4461.
- Vacha, R., L. Cwiklik, J. Rezac, P. Hobza, P. Jungwirth, K. Valsaraj, S. Bahr, et V. Kempter (2008), Adsorption of aromatic hydrocarbons and ozone at environmental aqueous surfaces, *J. Phys. Chem. A* 112, 4942.
- Winkler, A. K., N. S. Holmes, et J. N. Crowley (2002), Interaction of methanol, acetone and formaldehyde with ice surfaces between 198 and 223 K, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 5270.

CONCLUSION GENERALE ET

PERSPECTIVES

Une fois émis dans l'atmosphère, le devenir atmosphérique des polluants est régi par les processus physiques et chimiques auxquels ils participent, ainsi que par les mouvements de transport auxquels ils sont soumis. Si la chimie en phase gazeuse est relativement bien connue, la chimie hétérogène et notamment les interactions entre les molécules gazeuses et la matière particulaire présente dans l'atmosphère, restent encore mal décrites. Etant donné la complexité du réacteur atmosphérique, au cours de ce travail, nous avons apporté des informations afin de mieux comprendre les interactions gaz / glace dans la moyenne et haute troposphère.

Tout d'abord, l'établissement des pressions de vapeur saturante de l'hydroxyacétaldéhyde et de l'hydroxyacétone, apporte des valeurs références pour les études de laboratoire et la répartition dans l'atmosphère entre les phases gazeuse et particulaire de ces composés [Petitjean et al., 2010a]. Ensuite, l'établissement des isothermes d'adsorption à des températures rencontrées dans la HT et à des altitudes moyennes est une première étape essentielle à la compréhension des phénomènes hétérogènes qui se produisent dans l'atmosphère. En ce qui concerne l'adsorption sur des surfaces de glace pure, nos résultats [Petitjean et al., 2009; Petitjean et al., 2010b; Petitjean et al., 2010c] sont en accord avec ceux déjà publiés dans la littérature [Abbatt, 2003], qui tendent à montrer que l'interaction des COVs avec des surfaces de glace est négligeable. Toutefois, nos résultats montrent qu'une espèce polyfonctionnelle telle que l'hydroxyacétone s'adsorbe en quantités significativement plus importantes que les autres COVs étudiés et que les interactions formées avec les surfaces de glace sont très énergétiques (-63 et -80 kJ.mol⁻¹). Notre étude estime qu'à 203 K, près de 30 % de l'hydroxyacétone présent en phase gazeuse peut être adsorbé à la surface de la glace d'un cirrus, faisant des cirrus des puits potentiellement importants pour ce composé. Ce résultat est important pour la chimie atmosphérique. En effet, l'hydroxyacétone est un

produit secondaire de l'oxydation de l'isoprène, le COVNM le plus abondant de l'atmosphère [von Kuhlmann *et al.*, 2004]. On peut penser que lorsqu'un COV subit dans l'atmosphère plusieurs oxydations, il mène à la formation d'espèces polyfonctionnelles. Ces espèces sont susceptibles d'être transportées jusqu'à des altitudes de la HT, où elles ont potentiellement plus d'interaction avec la glace.

Toutefois, il est rare de rencontrer des cristaux de glace pure dans l'atmosphère. Comme vu dans le chapitre I, les particules de glace atmosphérique se forment en général en présence de noyaux glaçogènes qui initialisent la cristallisation. Si notre étude a mis en évidence que la capacité d'adsorption d'une glace solide pure ou contenant de l'acide nitrique est similaire et donc négligeable, elle a également mis en évidence l'importance d'une couche quasi-liquide et / ou liquide et en particulier pour les COVs solubles ($H > 10^3 \text{ M.atm}^{-1}$). Ainsi, selon nos calculs, à 233 K plus de 96 % de l'hydroxyacétone présent en phase gazeuse pourrait être incorporés dans les gouttelettes surfondues d'un nuage convectif. En outre, une fois dissous dans la phase liquide, nos études tendent à montrer que le COV serait ensuite piégé dans le cristal formé de la congélation de la gouttelette d'eau, quand le nuage continue son mouvement de convection et atteint des températures caractéristiques de la HT.

Un second objectif de notre étude était d'établir des relations entre structure et capacité d'adsorption d'un COV à la surface d'une glace pure. Du fait de la variété de COVs étudiés et de l'association des approches théorique (en réacteur à écoulement) et expérimentale (dynamique moléculaire), notre étude a permis d'une part, de valider les deux approches et d'autre part, d'obtenir des informations au niveau moléculaire sur la structure tridimensionnelle de la couche d'adsorption. Les COVs carbonylés interagissent principalement avec les molécules d'eau de la surface de glace par des liaisons hydrogènes. Avec les travaux sur l'hydroxyacétone, notre étude a clairement mis en évidence, la prépondérance de la liaison OH lors de l'interaction avec une surface de glace. De même, les travaux de simulation sur le benzaldéhyde ont montré l'importance du cycle benzénique et ainsi peuvent expliquer l'interaction non négligeable des composés aromatiques non oxygénés (toluène, naphthalène) avec des surfaces de glace.

Dans le futur, le travail préliminaire portant sur les expériences visant à caractériser les interactions glace / formaldéhyde pourra être poursuivi en couplant le réacteur à l'analyseur de formaldéhyde (brevet déposé en juin 2009). Il sera alors possible de déterminer les isothermes d'adsorption du formaldéhyde sur la glace pure et ainsi les paramètres thermodynamiques régissant l'adsorption (N_M , ΔH_{ads} , ΔG_{ads}). La littérature [Hantal et al., 2007; Winkler et al., 2002] fait état d'une interaction faible de ce composé avec des surfaces de glace solide. Mais avec une constante de Henry importante (de l'ordre de $3 \times 10^3 \text{ M.atm}^{-1}$ [Sander, 1999]), il serait intéressant d'étudier son adsorption sur des surfaces solide / liquide (dopage avec des solutions d'acide nitrique), ainsi que dans des conditions expérimentales où il y a la présence d'une couche quasi-liquide (258 – 243 K).

D'autre part, des premiers tests ont été réalisés au cours de cette thèse (non présentés dans ce manuscrit) pour intégrer la photochimie à nos expériences. Comme mentionné au chapitre I, l'atmosphère peut être vue comme un réacteur photochimique très complexe. Il serait donc intéressant d'étudier la photo-réactivité des polluants adsorbés à la surface de la glace afin d'évaluer si la photoréactivité à la surface de la glace peut constituer un puits significatif pour des espèces d'intérêt atmosphérique. Ceci pourrait être réalisé au moyen d'un nouveau réacteur à écoulement, entouré de plusieurs lampes UV, par exemple centrées sur 365 nm.

Bibliographie

- Abbatt, J. P. D. (2003), Interactions of Atmospheric Trace Gases with Ice Surfaces: Adsorption and Reaction, *Chem. Rev.*, 103, 4783.
- Hantal, G., P. Jedlovszky, P. Hoang, et S. Picaud (2007), Calculation of the Adsorption Isotherm of Formaldehyde on Ice by Grand Canonical Monte Carlo Simulation, *J. Phys. Chem. C.*, 111, 14170.
- Petitjean, M., P. Mirabel, et S. Le Calvé (2009), Uptake measurements of acetaldehyde on solid ice surfaces and on solid/liquid supercooled mixtures doped with HNO_3 in the temperature range 203-253 K, *J Phys Chem A.*, 113(17), 5091.
- Petitjean, M., E. Reyes-Perez, D. Perez, P. Mirabel, et S. Le Calve (2010a), Vapor Pressure Measurements of Hydroxyacetaldehyde and Hydroxyacetone in the Temperature Range (273 to 356) K, *Journal of chemical and engineering data*, 55(2), 852.
- Petitjean, M., M. Darvas, S. Le Calvé, P. Jedlovszky, et S. Picaud (2010b), Adsorption of Hydroxyacetone on pure ice surfaces, *Chem. Phys. Chem.*

- Petitjean, M., G. Hantal, C. Chauvint, P. Mirabel, S. Le Calve, P. Hoang, S. Picaud, et P. Jedlovszky (2010c), Adsorption of Benzaldehyde at the Surface of Ice, Studied by Experimental Method and Computer Simulation, *Langmuir*, 26, 9596.
- Sander, R. (1999), Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry (Version 3), edited.
- von Kuhlmann, R., M. G. Lawrence, U. Pöschl, et P. J. Crutzen (2004), Sensitivities in global scale modeling of isoprene, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1.
- Winkler, A. K., N. S. Holmes, et J. N. Crowley (2002), Interaction of methanol, acetone and formaldehyde with ice surfaces between 198 and 223 K, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 5270.

ANNEXES

LISTE DES PUBLICATIONS

- 1) Petitjean, M., P. Mirabel, et S. Le Calvé (2009), Uptake measurements of acetaldehyde on solid ice surfaces and on solid/liquid supercooled mixtures doped with HNO₃ in the temperature range 203-253 K, *J Phys Chem A*, 113(17), 5091.
- 2) Petitjean, M., E. Reyes-Perez, D. Perez, P. Mirabel, et S. Le Calvé (2010a), Vapor Pressure Measurements of Hydroxyacetaldehyde and Hydroxyacetone in the Temperature Range (273 to 356) K, *Journal of chemical and engineering data*, 55(2), 852.
- 3) Petitjean, M., G. Hantal, C. Chauvint, P. Mirabel, S. Le Calvé, P. Hoang, S. Picaud, et P. Jedlovszky (2010c), Adsorption of Benzaldehyde at the Surface of Ice, Studied by Experimental Method and Computer Simulation, *Langmuir*, 26, 9596.
- 4) Petitjean, M., M. Darvas, S. Le Calvé, P. Jedlovszky, et S. Picaud (2010b), Adsorption of Hydroxyacetone on pure ice surfaces, *Chem. Phys. Chem.*, soumis le 2 août 2010.

LISTE DES COMMUNICATIONS

- M. Petitjean, M. Kerbrat, S. Le Calvé, Ph. Mirabel, Chimie multiphasique des polluants organiques dans les nuages mixtes et les cirrus, Réunion de cinétique et photochimie, *Strasbourg*, 9-10 juin 2008. Prix du meilleur poster et prix de la deuxième meilleure communication.
- S. Le Calvé, M. Petitjean, M. Kerbrat, Ph. Mirabel, Physical chemistry of oxygenated Volatile Organic Compounds in ice and liquid/ice clouds, ICES AND HALOGENS: Laboratory Studies to Improve the Modelling of Field Data, An AICI-HiT-SPARC Workshop, British Antarctic Survey, *Cambridge*, Angleterre, 16-18 juin 2008 (poster présenté par Mélanie Petitjean et communication orale présentée par Stéphane Le Calvé).
- M. Petitjean, S. Le Calvé, Ph. Mirabel, Physical chemistry of organic species in ice and liquid/ice clouds, Ice Workshop: Ice/Vapor Interface: Molecular Modeling and Experiments, *Prague*, 24-26 novembre 2008 (communication orale).
- M. Petitjean, S. Le Calvé, Ph. Mirabel, M. Kerbrat, Uptake Measurements of OVOC On Solid Ice Surfaces And On Solid/Liquid Supercooled Mixtures Doped with Nitric Acid. Application to the Upper Troposphere, 13th IACIS International Conference on Surface and Colloid Science, 83rd ACS Colloid and Surface Science Symposium, *Columbia University, New York*, 15-19 juin 2009 (communication orale).
- S. Le Calvé, M. Petitjean, Ph. Mirabel, M. Kerbrat, Physical chemistry of oxygenated Volatile Organic Compounds in ice and liquid/ice clouds - Application to the upper troposphere, 8th Workshop in the Series "Urban Air Quality and Traffic", *Ecole Normale Supérieure, Paris*, 6 - 7 octobre 2009 (communication orale présentée par Stéphane Le Calvé).
- M. Petitjean, György Hantal, Coline Chauvin, Paul Hoang, Sylvain Picaud, Pál Jedlovszky, Philippe Mirabel, Stéphane Le Calvé, Uptake Measurements of OVOC On Solid Ice Surfaces And On Solid/Liquid Supercooled Mixtures Doped with Nitric Acid. Application to the Upper Troposphere, ATCHEM Workshop 2010, *University of Bayreuth, Allemagne*, 24-26 février 2010 (communication orale et poster).

Uptake Measurements of Acetaldehyde on Solid Ice Surfaces and on Solid/Liquid Supercooled Mixtures Doped with HNO₃ in the Temperature Range 203–253 K

M. Petitjean, Ph. Mirabel, and S. Le Calvé*

Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC, UMR 7515 CNRS/UDS),
25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 02, France

Received: November 18, 2008; Revised Manuscript Received: January 13, 2009

Uptake of acetaldehyde on ice surfaces has been investigated over the temperature range 203–253 K using a coated wall flow tube coupled to a mass spectrometric detection. The experiments were conducted on pure ice surfaces and on liquid/solid ice mixture both doped with nitric acid (0.063, 0.63, and 6.3 wt %). Uptake of acetaldehyde on these surfaces was always found to be totally reversible whatever the experimental conditions were. The number of acetaldehyde molecules adsorbed per surface unit was conventionally plotted as a function of acetaldehyde concentration in the gas phase. Although the amounts of acetaldehyde adsorbed on solid ice surfaces (pure and HNO₃-doped ice) were approximately similar and rather limited, the number of acetaldehyde molecules taken up on the HNO₃-doped solid ice/liquid mixtures are significantly higher, up to 1 or 2 orders of magnitudes compared to pure ice surfaces. At 213 K for example and for low concentrations of acetaldehyde ($<1 \times 10^{13}$ molecule cm⁻³), the amount of acetaldehyde molecules taken up on solid/liquid doped surfaces is 3.3 and 8.8 times higher than those measured on pure ice respectively for 0.063 and 0.63 wt % of HNO₃. The huge quantities of acetaldehyde taken up by liquid-/solid-doped mixtures are likely dissolved in the nonhomogeneous liquid part of the surfaces according to the Henry's law equilibrium. As a consequence, up to about 10% of acetaldehyde may be scavenged by supercooled liquid droplets of convective clouds in the upper troposphere.

Introduction

The upper troposphere (UT) is characterized by low temperatures ranging from about 188 to 233 K and by the presence of ice (cirrus) as well as mixed ice/water clouds covering a substantial portion (up to 25%) of the Earth's surface.¹ Ice clouds are formed in the troposphere at altitudes of 4–15 km where they can reflect the incoming solar radiation and trap the terrestrial infrared radiation. Depending on the dominant effect, this results either in a cooling or a warming of the underlying layers of air, according to the particle density, their morphology, and their (surface) chemical composition. The change of their frequency and distribution, therefore, impacts substantially on the regional and global climate.

The interaction between trace gases and mixed or ice clouds can promote heterogeneous chemistry and therefore initiate the transfer of chemical species from the gas into the condensed phases. Hydrometeors hence appear to offer a favorable environment for fast physical and chemical transformations, which can modify both trace gas and aerosol compositions.² Below approximately 230 K, clouds are predominantly composed of ice crystals with number densities in the range of 0.001–50 cm⁻³.^{1,3} However, even at temperature as low as 230 K, clouds composed of supercooled liquid water droplets have also been observed either in mixed clouds containing both ice crystals and supercooled droplets⁴ or in deep convective clouds where most of the condensed water remained liquid down to 235 K with densities up to 1.8 g m⁻³.⁵

Vertical advective transport influences the concentration and vertical distribution of trace gases and hence the oxidation capacity in the troposphere. Deep convection can rapidly

transport anthropogenic pollutants such as NO_x, VOCs, and HO_x precursors from the planetary boundary layer (PBL) into the upper troposphere,⁶ where they can participate to the local photochemistry and modify the ozone concentration. During the convection, soluble pollutants including nitric acid, alcohols, carbonyl compounds, and carboxylic acids are likely to be scavenged by supercooled droplets contained in polluted convective air masses.⁷ When these supercooled droplets freeze, the dissolved species are retained in the bulk of these new ice particles^{8,9} until these latter evaporate once in the UT.

As a consequence of convection, Laaksonen et al.¹⁰ observed correlated high mixing ratios of both acetone and nitric acid in the UT suggesting that these air masses had recent contact with the polluted PBL. The presence of oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) such as alcohols, aldehydes, ketones, and carboxylic acids in the UT is also well established.^{11–14} The photolysis of carbonyl compounds such as aldehydes and ketones in the UT is a net source of HO_x (OH + HO₂) and hence leads to an enhanced abundance of these oxidants as well as of peroxyacetyl nitrate (PAN). Enhanced production of main oxidants of the atmosphere can then affect the concentrations of many other trace gases and is likely to modify the ozone cycling reactions in this region, whereas PAN, as a relative long-lived NO_x reservoir, can transport nitrogen oxides from one region of the atmosphere to another.

Whereas the effect of the OVOCs on the chemistry of the UT is in principle reasonably understood, it is far from being quantifiable. The uncertainties result mainly from the presence of ice or liquid/ice clouds that tends to modify the gas-phase concentrations of the OVOCs due to their dissolution in supercooled droplets and to their adsorption on ice surfaces. Because of the particular relevance of carbonyl compounds on

* To whom correspondence should be addressed. Fax: +33-(0)3-90-24-04-02. E-mail: slecalve@unistra.fr.

the HO_x/oxidants level of the gas phase, their participation in surface/droplet chemistry is of particular relevance.¹⁵

As has been shown by model calculation,^{8,10,16} the presence of trace constituents, such as nitric acid, may substantially modify supercooled droplets formation at temperature above 233 K, affecting both their size and number concentrations. Tropospheric mixing ratios of nitric acid vary typically between 0.1 and 2.0 ppb for altitude range of 5–13 km,¹⁰ that is in both the mid and upper troposphere. The partitioning of nitric acid in ice clouds is still not well understood, although it is an important parameter to understand the vertical redistribution of HNO₃ in the UT.⁸ Up to now, most of the models have considered only equilibrium adsorption of HNO₃ by cloud particles to describe the formation of mixed HNO₃/H₂O particles as observed in cirrus clouds. However, the ice surfaces are often not in equilibrium but are continuously growing and evaporating due to temperature fluctuations. Therefore, nitric acid can be efficiently trapped in the bulk during the growth phase.^{8,9,16} On the basis of this idea, the model of Krämer and co-workers¹⁰ results in concentrations of HNO₃ in ternary (HNO₃–H₂SO₄–H₂O) and quaternary (NH₃–HNO₃–H₂SO₄–H₂O) solutions ranging, respectively, from 0.04 to 17 wt % and 1.2 to 41 wt % for temperatures between 213 and 223 K, relative humidities between 100 and 160%, and initial gaseous HNO₃ mixing ratio between 0.05 and 1.7 ppb.

Recent laboratory studies on OVOCs have focused on the adsorption of these oxygenated VOCs (alcohols, acetic acid, acetone, etc.) on pure ice surfaces. The results have highlighted that, even if the interaction between the organic compounds and pure ice is strong enough to lead to a monolayer adsorption in laboratory experiments,^{17–22} the occurrence of cirrus clouds in the UT region will not affect significantly the gas phase concentrations of oxygenated organic compounds. The question remains, however, to know what happens if instead of pure ice one considers ice doped with strong acids (H₂SO₄ and HNO₃), which is more representative for the UT region of the atmosphere. Whereas the amount of adsorbed organic molecules on pure ice is always limited, recent studies have shown that the amount of acetone and ethanol taken up by supercooled solutions doped with nitric acid is 1 or 2 orders of magnitude higher than those observed on pure ice.^{7,23}

In ice and liquid/ice clouds, oxygenated VOCs interact with supercooled droplets or ice crystals according to several coupled processes. In the present work, we aim at a better characterization of the first step, that is adsorption of acetaldehyde on ice or dissolution in supercooled solution, for temperatures encountered in both the mid and upper troposphere, that is between 203 and 253 K. The adsorption of acetaldehyde on pure ice surfaces has already been investigated for temperatures below 180 K by Hudson et al.²⁴ These authors did not observe any uptake of acetaldehyde on an ice film with a HNO₃ monolayer coverage, on a supercooled 4:1 HNO₃/H₂O solution nor on a NAT film, from 190 to 200 K.

To our knowledge, this work is nevertheless the first to report uptake of acetaldehyde on liquid/ice and ice surfaces for temperature and nitric acid content relevant of the mid and upper troposphere. Our experimental data were then used to estimate the partitioning of oxygenated VOCs in ice and liquid/ice clouds.

Experimental Section

The uptake of acetaldehyde on ice and liquid/ice surfaces was studied using a vertical coated wall flow tube coupled to a mass spectrometer, already described elsewhere.^{7,18,19,23} We will therefore provide only a brief summary of its principle operation.

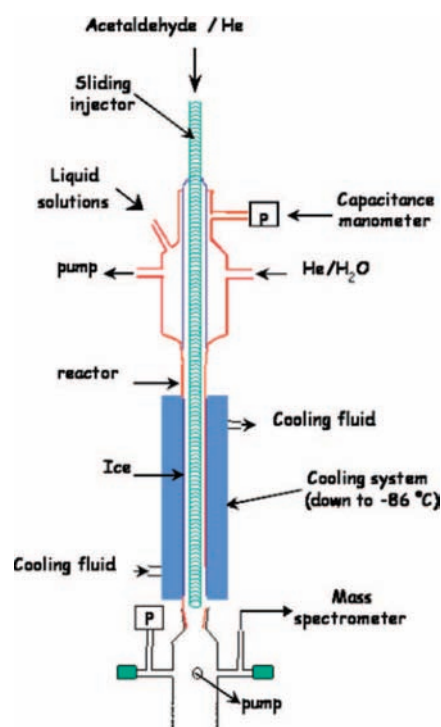


Figure 1. Schematic illustration of the vertical coated wall flow tube.

The apparatus, which is shown in Figure 1, has a double jacket to allow the system to be operated at low temperature. The cooling fluid was circulated in the inner jacket from a cooler/circulator (Huber, Unistat 385), while vacuum was maintained in the outer jacket for thermal insulation. The temperature of the flow tube could be cooled down and regulated between 188 and 253 K.

The jacketed flow tube was approximately 40 cm in length with an internal diameter of 2.8 cm. The ice surface was prepared by totally wetting, with either Milli-Q water (18 MΩ cm) or solutions containing HNO₃ (0.063, 0.63, and 6.3 wt %), and the inner wall of the flow tube that was precooled to 263 K. The viscous aqueous film was then cooled down to 253 K to obtain a solid or liquid/solid film that can be retained during the course of the experiments. Finally, the film was either cooled directly to the desired temperature over a period of 10–15 min or cooled to 188 K and then warmed to the desired temperature. The thickness of the ice film was estimated between 40 and 110 μm by weighing the resulting liquid water when the ice film was melted at the end of the experiment.

The helium carrier gas (UHP certified to >99.9995% from Messer) was used without further purification. During the experiment, water vapor was added to the main helium flow to provide a partial pressure of water, equal to the vapor pressure of water over the ice film, and therefore inhibit net evaporation of this film. The resulting humidified helium flow was injected at the upstream end of the flow reactor.

Acetaldehyde (≥99%) purchased from Fluka was further purified before being used by repeated freeze, pump, and thaw cycles as well as by fractional distillation. To perform an experiment, acetaldehyde was premixed with helium in a 10 L glass light-tight bulb to form 2.3×10^{-2} to 6.1% mixtures, at a total pressure of ~740–770 Torr. The mixture containing acetaldehyde was injected into the flow tube reactor via a sliding injector (Figure 1) that allows changing the exposed ice or liquid/ice surfaces (130–220 cm²). The injector was jacketed

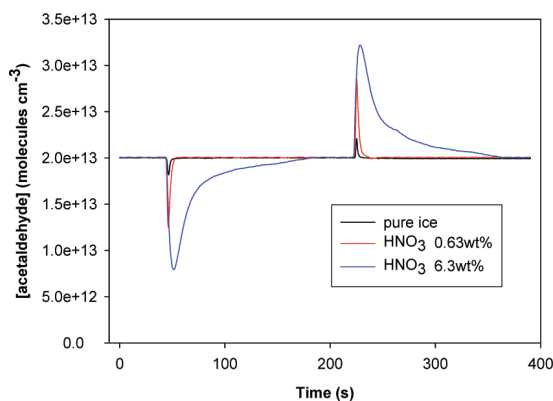


Figure 2. Acetaldehyde concentrations in the gas phase as a function of time during the adsorption of acetaldehyde on different ice surfaces at 213 K (with $[\text{acetaldehyde}]_{\text{gas phase}} = 1.87, 2.01, \text{ and } 1.88 \times 10^{13}$ molecules cm^{-3} for respectively pure ice, HNO_3 0.63 wt %, and HNO_3 6.3 wt %).

and a heating tape was wound up in the jacket to ensure a gentle heating of the injector.¹⁹

All of the gases flowed into the reactor through Teflon tubing. The gas mixture containing acetaldehyde and water vapor diluted in helium was flowed through the reactor with a linear velocity ranging between 30 and 100 cm s^{-1} . Concentrations of acetaldehyde in the gas phase were calculated from their mass flow rates, temperature, and pressure in the flow tube. All the flow rates were controlled and measured with calibrated mass flowmeters (Millipore, 2900 series). The pressure that ranged between 1.9 and 2.5 Torr was measured with two capacitance manometers (Edwards, 622 barocel range 0–100 Torr and Keller, PAA–41 range 0–76 Torr) connected at the top and bottom of the flow tube. Under our experimental conditions, the mixing time τ_{mix} between acetaldehyde flow, and the main He flow was lower than 2 ms,²⁵ which corresponds to a mixing length smaller than 0.3 cm.

The gas stream coming out of the flow tube was analyzed using a differentially pumped mass quadrupole spectrometer Pfeiffer Vacuum QMS. Acetaldehyde was monitored at the main fragment ion CH_3CO^+ peak at $m/z = 43$ amu using a temporal resolution of 30 ms, an ionization energy of 70 eV and an emission current of 1000 μA .

Results and Discussion

Uptake experiments were performed by first establishing a highly stable flow of acetaldehyde in the injector, this injector being positioned past the end of ice film. The injector was then moved quickly to an upstream position so that the ice film was exposed to acetaldehyde. The uptake of acetaldehyde on the ice film leads to a drop of signal as shown in Figure 2. After a time scale ranging from a few seconds to several minutes depending on the investigated ice surface, the ice surface was then saturated and the MS-signal returned to its initial level. When the injector was pushed back, acetaldehyde desorbed from the ice surface and the signal increased and then again returned to its initial level. Similar experiments were conducted for various ice surfaces (pure ice or doped-ice surfaces) over a temperature range of 203–253 K and for gas-phase concentrations varying from 5.7×10^{11} to 8.25×10^{14} molecules cm^{-3} .

Adsorption on Pure Ice Surfaces. Surface Coverage. The number of acetaldehyde molecules adsorbed N_{ads} on the ice surface was determined from the integrated area of the adsorption peak (in molecule s cm^{-3}) and the total flow rate in the flow tube ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$). The surface coverage N (in molecule cm^{-2})

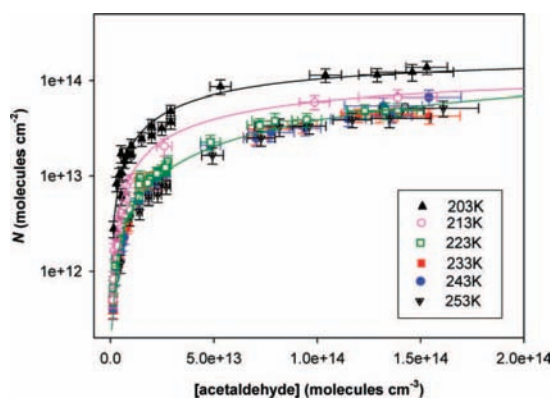


Figure 3. Adsorption isotherms of acetaldehyde on pure ice surfaces at 203, 213, 223, 233, 243, and 253 K (logarithmic scale). The solid lines correspond to the Langmuir's fits according to eq 1 for 203, 213, and 223 K (text).

of acetaldehyde was then calculated from the geometric exposed ice surface area S_{ice} (in cm^2) according to $N = N_{\text{ads}}/S_{\text{ice}}$. The experiments were performed several times using newly generated ice surfaces to ensure the reproducibility of the data.

Surface coverage N versus gas phase concentrations has been plotted in Figure 3 for six temperatures: 203, 213, 223, 233, 243, and 253 K. The relative errors on the gas-phase concentrations, which range between 6 and 16% (horizontal error bars in this figure), have been calculated from the possible uncertainties on each flow, total pressure, etc. The quoted errors on N (vertical error bars) arise from uncertainties made on the total flow rate, exposed ice area, and concentrations in the gas phase. They also include a systematic 2% error that corresponds to the error on the integrated area of adsorption peaks. These resulting errors on N vary between 14 and 23%.

Langmuir Isotherms. Langmuir's theory, which has the main assumption that adsorption cannot proceed beyond monolayer coverage, was used to analyze our experimental data. According to this theory, the number of molecules adsorbed per unit area of ice surface is related to the concentration of acetaldehyde in the gas phase. Eq 1 states this dependence:

$$\theta = \frac{N}{N_{\text{M}}} = \frac{K_{\text{ads}}(T)[\text{acetaldehyde}]_{\text{gas}}}{1 + K_{\text{ads}}(T)[\text{acetaldehyde}]_{\text{gas}}} \quad (1)$$

where θ is the fractional coverage, N_{M} is the monolayer capacity (in molecule cm^{-2}), and $K_{\text{ads}}(T)$ is the temperature dependent adsorption constant that describes partitioning between adsorbed and nonadsorbed molecules ($\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1}$).

From a thermodynamic point of view, the equilibrium between the gas and the surface can also be expressed by using a dimensionless partition coefficient, K :

$$\frac{N}{[\text{acetaldehyde}]_{\text{gas}}} \times \frac{A}{V} = \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{ads}}^0}{RT}\right) = K \quad (2)$$

where R is the perfect gas constant, A/V is the area-to-volume ratio (cm^{-1}) of an ideal gas adsorbed at the surface, and ΔG_{ads}^0 is the free energy of adsorption. A/V defines the standard state for the adsorbed phase. In absence of general agreement on the choice of a standard state, the ratio of A/V was conveniently considered equal to $\sim 1.7 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$,^{26,27} which corresponds to a molar area of $3.74 \times 10^7 \text{ m}^2 \text{mol}^{-1}$. Note that the enthalpy does not depend on the choice of standard states.²⁸ The

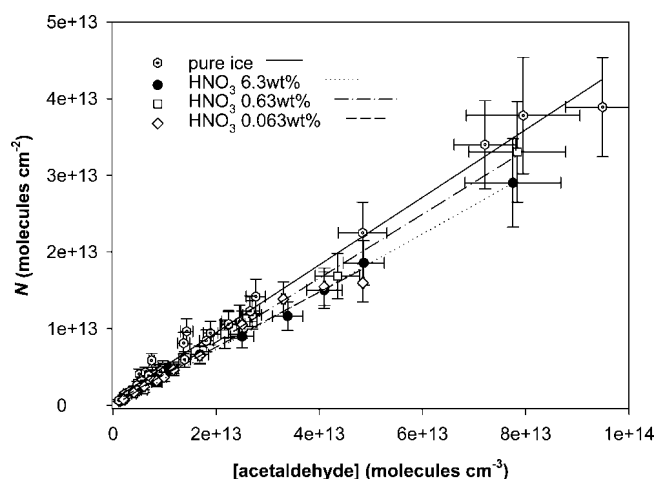


Figure 4. Linear isotherms of acetaldehyde on different type of solid ice surfaces at 223 K. The lines correspond to the linear fits (eq 5).

advantage of the chosen standard state is its independence of temperature, particle size, and absolute values of both V and A .²⁹

ΔG_{ads}^0 is, as usual, related to the enthalpy and entropy of adsorption via the Gibb's equation:

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = \Delta H_{\text{ads}}^0 - T\Delta S_{\text{ads}}^0 = -RT \ln K(T) \quad (3)$$

At low concentration, $K_{\text{ads}}(T) [\text{acetaldehyde}]_{\text{gas}} \ll 1$ in eq 1, so that K is related to K_{ads} as follows:

$$K_{\text{ads}}(T) \times N_{\text{M}} = K(T) \times \frac{V}{A} \quad (4)$$

In addition, N increases linearly with the concentration of acetaldehyde with a slope $N_{\text{M}}K_{\text{ads}}(T)$ or $K(T) \times V/A$ according to:

$$\begin{aligned} N &= K_{\text{ads}}(T) \times N_{\text{M}} \times [\text{acetaldehyde}]_{\text{gas}} \\ &= K(T) \times \frac{V}{A} \times [\text{acetaldehyde}]_{\text{gas}} \end{aligned} \quad (5)$$

The data collected at 203, 213, and 223 K were used for the Langmuir's analysis and were fitted according to eq 1 as shown in Figure 3 considering both N_{M} and K_{ads} as free parameters. The resulting values for the Langmuir constants K_{ads} are (in units of $10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$): $K_{\text{ads}}(203 \text{ K}) = 12.0 \pm 2.6$, $K_{\text{ads}}(213 \text{ K}) = 7.9 \pm 1.7$, and $K_{\text{ads}}(223 \text{ K}) = 5.0 \pm 1.0$. The monolayer capacities N_{M} are 1.90 ± 0.20 , 1.32 ± 0.13 , and 1.26 ± 0.15 in units of $10^{14} \text{ molecule cm}^{-2}$ at 203, 213, and 223 K, respectively. Although a higher value of N_{M} was found at 203 K, probably due to the presence of cracks leading to a higher surface area of our ice samples, no significant variation of N_{M} with temperature was found between 213 and 223 K so that an average value $N_{\text{M}} = (1.3 \pm 0.2) \times 10^{14} \text{ molecules cm}^{-2}$ has been calculated. Both values of N_{M} and $K_{\text{ads}}(T)$ can be used.

Besides, Figure 4 shows a typical linear isotherm on pure ice of N versus $[\text{acetaldehyde}]_{\text{gas}}$ at 223 K. The resulting values of both $K(T)$ and $K_{\text{ads}} \times N_{\text{M}}$ are derived from the slope of this plot according to eq 5 and are reported in Table 1. For each temperature, ΔG_{ads}^0 can be obtained from eq 3, although ΔH_{ads}^0 can be calculated from eq 3 when ΔS_{ads}^0 is fixed from Trouton's

rule³⁰ (the errors bars are given at 2σ level and include experimental error that can be estimated to approximately 5%). The temperature dependence of $K(T)$ between 203 and 253 K was then used to determine the adsorption enthalpy ΔH_{ads} of acetaldehyde on pure ice, according to eq 3.

Both values of N_{M} and $K_{\text{ads}}(T)$ derived from Langmuir's model can be used to determine $K(T)$ by applying eq 4. As shown in figure 5, the values of K derived by Langmuir model are in very good agreement with those obtained by linear fit at low acetaldehyde concentrations. Besides, the plot of $\ln K$ versus $1/T$ is linear for the temperature range 203–223 K, although for temperature above 233 K, values start to deviate due to the likely presence of a quasi-liquid layer on the pure ice surface. The resulting adsorption enthalpy of acetaldehyde on ice between 203 and 233 K, obtained by linear weighted least-squares fitting, is $\Delta H_{\text{ads}} = -16 (\pm 3) \text{ kJ mol}^{-1}$ (the quoted errors are given at 2σ level + 5%). However, this value of ΔH_{ads} is higher than the enthalpy of condensation $-30.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ obtained according to the Lyman's method,³¹ which is not thermodynamically consistent. Therefore, a second approach has been applied to the data where ΔS_{ads} was set to be $-87.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ according to the Trouton's rule.³⁰ The resulting values for ΔH_{ads} are the following (in units of kJ mol^{-1}): -36.4 ± 2.0 (203 K), -38.9 ± 2.1 (213 K), -41.6 ± 2.3 (223 K).

Comparison with Previous Studies. Our value for $N_{\text{M}} = (1.3 \pm 0.2) \times 10^{14} \text{ molecules cm}^{-2}$ is consistent with the upper limit ($<4 \times 10^{14} \text{ molecules cm}^{-2}$) previously reported by Hudson et al. (2002) for temperature ranging between 120 and 180 K. Similarly, our value of the adsorption enthalpy $\Delta H_{\text{ads}} = -42 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ compares favorably with their determination also obtained with the Trouton's rule; namely $\Delta H_{\text{ads}} = -34.7 \text{ kJ mol}^{-1}$.²⁴

Uptake on Solid Ice or Solid/Liquid Surfaces Doped with HNO_3 . Experiments were conducted on solid or solid/liquid ice films doped with HNO_3 (0.01, 0.1, and 1 N, which correspond to 0.063, 0.63, and 6.3 wt % of HNO_3) at temperatures ranging from 203 to 253 K. These temperatures and nitric acid concentrations were chosen to mimic the conditions that have been encountered in either cirrus clouds^{32–34} or mixed clouds where supercooled droplets can persist down to 233K.

Adsorption on Solid Ice Surfaces Doped with HNO_3 . Our coated solid/liquid ice film was prepared at $\sim 253 \text{ K}$ and cooled down to very low temperature, typically at 185 K in our experiments. This method ensures to obtain a solid phase (ice + β -NAT) according to the dynamic phase diagram (as opposed to the equilibrium phase diagram) reported by Mahé (1999), in which the part containing both solid and liquid phases persists down to 191.4–197.3 K depending on the amount of nitric acid (Figure 6). Recall that, in the case of a dynamic phase diagram, liquid/solid supercooled mixtures can be observed below the solidus line determined at equilibrium state. Once obtained, the solid-doped ice surface was then heated to the desired temperature. The $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ equilibrium phase diagram³⁵ shows that for temperatures below 230 K we were operating in the solid domain (Figure 6), whereas temperatures above 230 K correspond to the liquid–solid domain.

Again, adsorption of acetaldehyde was always reversible under our experimental conditions whatever the concentration of HNO_3 , suggesting that no reaction occurs between acetaldehyde and nitric acid except the probable partial protonation of acetaldehyde following a well-known equilibrium. According to eq 5, the resulting values of K are derived from the linear isotherms and are reported in both Table 1 and Figure 4.

TABLE 1: Values of $N_M \times K_{\text{ads}}(T)$, $K(T)$, ΔG^0_{ads} , and ΔH^0_{ads} for Different Types of Solid Ice Surfaces at 203, 213, 223, 233, 243, and 253 K^a

T (K)	$N_M \times K_{\text{ads}}$ (cm) ^b	linearity domain up to	R^{2b}	$K \times 10^{-8}$ (dimensionless) ^c	$-\Delta G^0_{\text{ads}}$ (kJ mol ⁻¹) ^d	$-\Delta H^0_{\text{ads}}$ (kJ mol ⁻¹)
Pure Ice						
203	2.08 (± 0.19)	1.2×10^{13}	0.99	35.3 (± 3.3)	25.1 (± 1.1)	35.4 (± 1.7)
213	0.95 (± 0.09)	1.2×10^{13}	0.98	16.2 (± 1.5)	27.7 (± 1.3)	38.6 (± 1.8)
223	0.46 (± 0.04)	1×10^{14}	0.99	7.7 (± 0.7)	30.4 (± 1.5)	41.8 (± 2.0)
233	0.39 (± 0.03)	1×10^{14}	0.99	6.5 (± 0.6)	32.0 (± 1.5)	44.0 (± 2.1)
243	0.36 (± 0.03)	1×10^{14}	0.99	6.1 (± 0.6)	33.6 (± 1.6)	46.0 (± 2.2)
253	0.35 (± 0.04)	1×10^{14}	0.99	6.0 (± 0.6)	35.0 (± 1.6)	48.0 (± 2.2)
Solid Ice Doped with 0.063 wt % of HNO ₃						
203	0.76 (± 0.07)	4×10^{13}	0.99	12.9 (± 1.2)	26.8 (± 1.3)	37.2 (± 1.6)
213	1.00 (± 0.05)	4×10^{13}	1	17.0 (± 0.8)	27.6 (± 1.4)	39.7 (± 1.9)
223	0.41 (± 0.03)	4×10^{13}	0.99	7.0 (± 0.5)	30.5 (± 1.5)	42.1 (± 2.0)
Solid Ice Doped with 0.63 wt % of HNO ₃						
203	0.64 (± 0.05)	8×10^{13}	0.99	10.85 (± 0.9)	27.1 (± 1.3)	37.4 (± 1.8)
213	0.56 (± 0.05)	5×10^{13}	0.99	9.60 (± 0.8)	28.6 (± 1.4)	39.5 (± 1.9)
223	0.42 (± 0.04)	5×10^{13}	0.98	7.16 (± 0.6)	30.5 (± 1.4)	41.9 (± 2.0)
Solid Ice Doped with 6.3 wt % of HNO ₃						
213	0.59 (± 0.06)	9×10^{13}	0.99	10.1 (± 1.1)	28.5 (± 1.3)	39.4 (± 1.8)
223	0.37 (± 0.03)	9×10^{13}	0.99	6.3 (± 0.5)	30.7 (± 1.5)	42.1 (± 2.0)

^a For solid ice doped with HNO₃, only three temperatures are available according to the equilibrium phase diagram.³⁵ The quoted errors correspond to 2σ level + 5% (text). ^b $N_M \times K_{\text{ads}}(T)$ and $K(T)$ are determined from the slopes of the plots of N vs acetaldehyde concentration (eq 5). ^c ΔG^0_{ads} is obtained from eq 3. ^d ΔH^0_{ads} is derived from eq 3, assuming that ΔS^0_{ads} can be calculated from Trouton's rule.³⁰

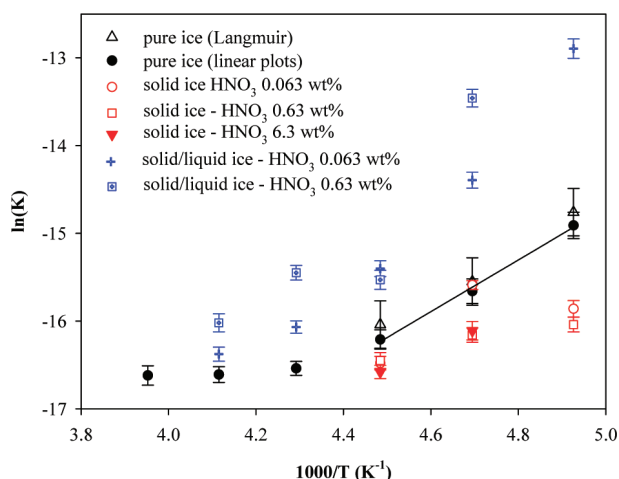


Figure 5. Plot of K as a function of $1/T$ for the different types of ice: pure ice, solid, and solid/liquid surfaces doped with HNO₃. For pure ice surfaces, the values of K derived from linear plots and Langmuir model (text) have been distinguished. The adsorption enthalpy is derived from the slope according to eq 3.

As already observed for both acetone and ethanol,^{7,23} the amounts of acetaldehyde adsorbed on solid nitric acid-doped ice are slightly lower than those obtained on pure ice (Figure 4), whatever the temperature and the concentration of HNO₃. This phenomenon might be explained by the presence of cracks on pure ice surfaces, whereas no cracks were observed for nitric acid-doped ice surfaces. The quantity of cracks, on pure ice, increases when decreasing the temperature down to 203 K.

Uptake on Solid/Liquid Ice Surfaces Doped with HNO₃. When the ice samples are prepared at ~ 253 K and directly cooled down to the wanted temperature, supercooled solutions form, as has been observed in our previous studies^{7,23} for temperatures down to 200–210 K depending on the amount of nitric acid. As shown in Figure 5, this is in agreement with the dynamic phase diagram of the binary HNO₃–H₂O system.³⁶ The use of the lever rule permits us to estimate the liquid percentage in the liquid/solid phase and the nitric acid weight percentage in the liquid part (Table 2) for temperature ranging

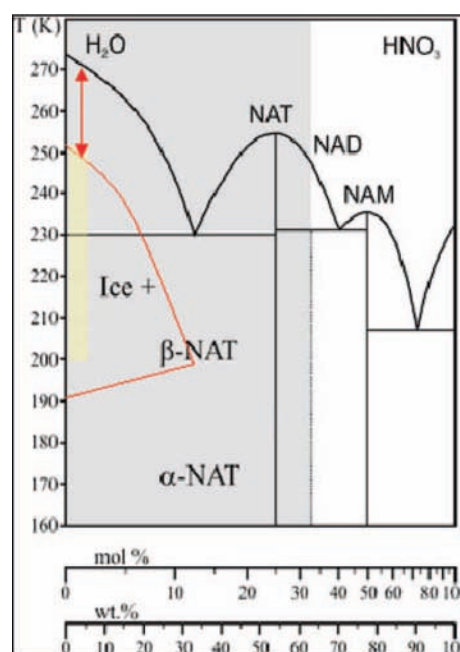


Figure 6. Equilibrium phase diagram of the binary system HNO₃–H₂O.³⁵ Also shown is the dynamic phase diagram (red lines) reported by Mahé (1999).³⁶

between 203 and 253 K and for nitric acid concentration in liquid/solid ice surfaces of 0.063, 0.63, and 6.3 wt %. The liquid percentage in the liquid/solid phase increases with increasing both temperature and nitric acid concentration, as illustrated in Table 2. In the temperature range 203–243 K, the liquid part in the liquid/solid phase is less than 0.5% for ice doped with 0.063 wt % of HNO₃ but varies in the range 1.3–5.0% for ice doped with 0.63 wt % of HNO₃. Besides, the nitric acid weight percentage in the liquid phase increases from 16 to 36% when temperature increases up to 243 K and does not vary with the initial nitric acid weight percentage for a given temperature (Table 2).

The adsorption peaks, which on pure ice extended over a few seconds, spread out over few minutes for solid/liquid ice

TABLE 2: Liquid wt % in the Liquid/Solid Mixture and Nitric Acid wt % in the Liquid Phase for Temperature Ranging between 203 and 253 K and for Nitric Acid Concentrations in the Film of 0.063, 0.63, and 6.3 wt % According to the Dynamic Phase Diagram of the Binary HNO₃–H₂O System³⁶

<i>T</i> (K)	Liquid % in the Liquid/Solid Mixture			HNO ₃ wt % in the Liquid Phase		
	HNO ₃ 6.3 wt %	HNO ₃ 0.63 wt %	HNO ₃ 0.063 wt %	HNO ₃ 6.3 wt %	HNO ₃ 0.63 wt %	HNO ₃ 0.063 wt %
203	15.2	1.34	0.13	16	16	16
213	18.7	1.6	0.16	21	21	21
223	24.3	2.0	0.20	26	26	26
233	36	2.72	0.27	32	32	32
243	90	4.97	0.48	36	36	36
253	100	100	100	6.3	0.63	0.063

doped with HNO₃ (6.3 wt %) as shown in Figure 2. Note that adsorption of acetaldehyde was always reversible under our experimental conditions whatever the concentration of HNO₃. In addition, the concentration of HNO₃ in the film is not affected since in a previous study, pH–metric analysis performed on the liquid resulting from the melting of the ice film after a series of experiments showed no significant loss or increases in acid concentration.⁷

The number of acetaldehyde molecules taken up on the ice surfaces doped with HNO₃ increases significantly compared to pure ice surfaces. As observed in Figure 7, the surface coverage increases with the nitric acid concentration. At 213 K for example, temperature below the solidus line, and for low concentrations of acetaldehyde ($<1 \times 10^{13}$ molecule cm⁻³) that

corresponds to a linear isotherm (part b of Figure 7), the amount of acetaldehyde molecules taken up on solid/liquid doped ice surfaces is 3.3 and 8.8 times higher than those measured on pure ice respectively for 0.063 and 0.63 wt % of HNO₃. For higher acetaldehyde concentration ($>1 \times 10^{14}$ molecule cm⁻³), the number of acetaldehyde molecules taken up increases up to 2 orders of magnitude compared to pure ice surfaces, as shown in part a of Figure 7. Similar behaviors have been observed at 203, 223, 233, or 243 K.

The huge quantities of acetaldehyde taken up by nitric acid doped-ice surfaces can be explained by the dissolution of acetaldehyde in the nonhomogeneous liquid part of doped ice surfaces. For a given temperature, the amount of scavenged acetaldehyde increases with the liquid content of the film that is with the initial acid concentration (Figure 7). The enhanced uptake for acetaldehyde at these temperatures most likely results from the fact that dissolution into a liquid (where diffusion is favored compared to a solid) is more efficient than adsorption onto a solid.

The presence of a liquid solution is consistent with the adsorption/desorption cycles observed in Figure 2. Indeed, the cycles are much longer for experiments performed on nitric acid doped-ice surfaces compared to those conducted on pure ice films. We can also note from Figure 2 that the time of the adsorption/desorption processes increased with the initial nitric acid concentration, which corresponds to an increase of the amount of solution.

Acetaldehyde is likely to dissolve in the liquid part of the films according to the Henry's law equilibrium:

$$H = \frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{liq}}}{P_{\text{CH}_3\text{CHO}}} \quad (6)$$

where H is the Henry's law constant conventionally expressed in mol L⁻¹ atm⁻¹, $[\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{liq}}$ is the acetaldehyde concentration in the liquid (in mol L⁻¹), $P_{\text{CH}_3\text{CHO}}$ is the partial pressure of acetaldehyde over the liquid phase (in atm).

Such a hypothesis is consistent with the fact that N first increases linearly with the acetaldehyde gas-phase concentration (part b of Figure 7). In such a case, a pseudo Henry's law constant H^* can be derived by combining eq 2 and eq 4, which leads to

$$H^* = \frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{liq}}}{P_{\text{CH}_3\text{CHO}}} = \frac{1.013 \times 10^6 N_M K_{\text{ads}}}{epRT} \quad (7)$$

where $N_M \times K_{\text{ads}}$ is the slope of the adsorption isotherms in centimeters, e is the thickness of the film expressed in

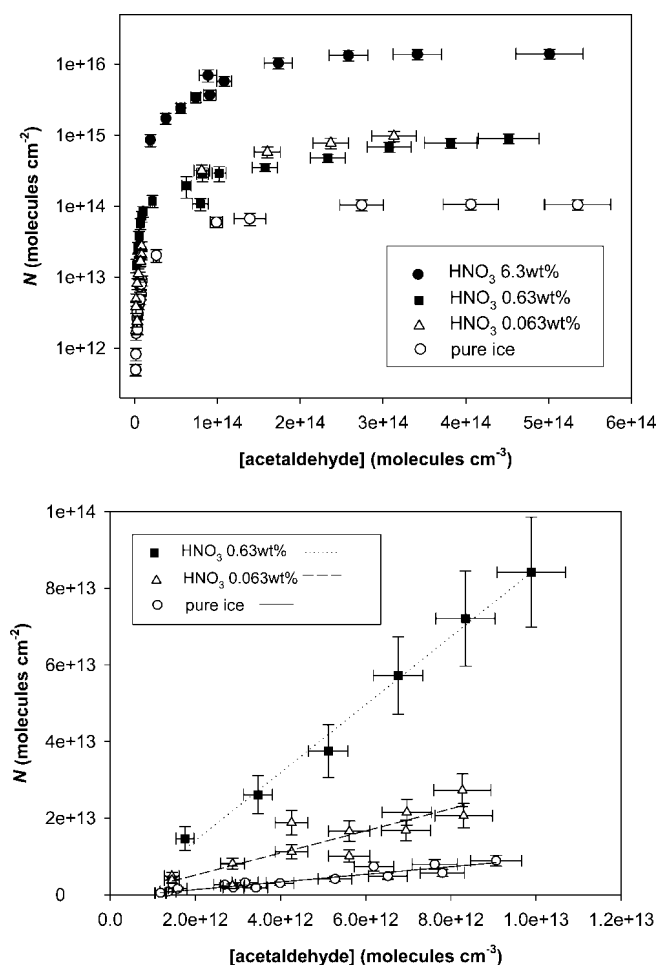


Figure 7. Adsorption isotherms of acetaldehyde at 213 K on different liquid/solid surfaces (0.063, 0.63, and 6.3 wt % of HNO₃) and comparison with that obtained on pure ice: (a) Logarithmic scale for high concentrations and (b) linear plots for acetaldehyde concentration lower than 1×10^{13} molecules cm⁻³.

TABLE 3: Values of $N_M \times K_{\text{ads}}(T)$, $K(T)$, ΔG_{ads}^0 , and ΔH_{ads}^0 for Different Types of Liquid/Solid Ice Surfaces at 203, 213, 223, 233, 243, and 253 K^a

T (K)	$N_M \times K_{\text{ads}}^b$ (cm)	R^2	$K \times 10^{-8b}$ (dimensionless)	$-\Delta G_{\text{ads}}^0$ (kJ mol ⁻¹) ^c	$-\Delta H_{\text{ads}}^0$ (kJ mol ⁻¹) ^d	H^* (M atm ⁻¹) ^e
Liquid/Solid Ice Doped with 0.063 wt % of HNO ₃						
203	14.8 (±1.6)	0.99	251 (±27)	21.8 (±0.9)	32.1 (±1.4)	6.5 (±0.9) × 10 ⁴
213	3.3 (±0.3)	0.99	56 (±5)	25.5 (±1.2)	36.4 (±1.7)	8.2 (±1.2) × 10 ³
223	1.2 (±0.1)	0.99	20 (±2)	28.6 (±1.4)	40.0 (±1.8)	2.2 (±0.3) × 10 ³
233	0.62 (±0.05)	0.99	10 (±1)	31.1 (±1.5)	43.0 (±2.1)	440 (±40)
243	0.45 (±0.04)	0.99	7.7 (±0.6)	33.1 (±1.6)	45.5 (±2.2)	99 (±12)
Liquid/Solid Ice Doped with 0.63 wt % of HNO ₃						
213	8.37 (±0.21)	0.99	142 (±14)	23.8 (±1.1)	34.7 (±1.6)	2.8 (±0.2) × 10 ³
223	1.26 (±0.12)	0.98	21.4 (±2.1)	28.5 (±1.3)	39.9 (±1.9)	229 (±22)
233	1.14 (±0.09)	0.99	19.4 (±1.6)	29.9 (±1.4)	41.8 (±2.0)	145 (±9)
243	0.65 (±0.07)	0.99	11.0 (±1.1)	32.4 (±1.5)	44.8 (±2.1)	29 (±2)
253	0.35 (±0.06)	0.99	5.9 (±1.0)	35.0 (±1.5)	47.9 (±2.1)	-

^a The linear plots were obtained for acetaldehyde concentrations lower than 5×10^{14} molecule cm⁻². The quoted errors correspond to 2σ level + 5% (text). ^b $N_M \times K_{\text{ads}}(T)$ and $K(T)$ are determined from the slopes of the plots of N vs acetaldehyde concentration (eq 5). ^c ΔG_{ads}^0 is obtained from eq 3. ^d ΔH_{ads}^0 is derived from eq 3 assuming that ΔS_{ads}^0 can be calculated from Trouton's rule.³⁰ ^e The values of H^* are calculated according to eq 5 assuming that the thickness of our experimental liquid/ice surfaces is 100 μm .

micrometers, p is the fraction of liquid given by the phase diagram (Table 2), and R is the gas constant in J mol⁻¹ K⁻¹.

This equation was considered to estimate H^* under our experimental conditions and the results are shown in Table 3. Calculations were made for a film thickness of 100 μm , which corresponds to the typical value found by weighting the solution at the end of an experiment (Experimental Section). The values of H^* were derived assuming that the liquid part of the film was totally accessible to the gaseous acetaldehyde. For 6.3 wt % of HNO₃, the isotherm is not linear in the studied gaseous concentration range, so that any thermodynamic parameter can not derive.

Because adsorption of acetaldehyde on solid ice competes with dissolution in the supercooled liquid phase under our experimental conditions, eq 7 was corrected as follows:

$$H^* = \frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{liq}}}{P_{\text{CH}_3\text{CHO}}} = \frac{1.013 \times 10^6 [(N_M K_{\text{ads}})_{\text{liq}} - (N_M K_{\text{ads}})_{\text{solid}}]}{epRT} \quad (8)$$

where $(N_M K_{\text{ads}})_{\text{liq}}$ corresponds to the supercooled mixtures and $(N_M K_{\text{ads}})_{\text{solid}}$ refers to the corresponding doped solid ice surfaces for 203–223 K and to the pure ice surfaces for $T \geq 233$ K.

The variation of Henry's law constants as a function of temperature can be expressed with a van't Hoff equation; therefore $\ln H^*$ has been plotted as a function of $1/T$ in Figure 8. Although our Henry's law constants refer to the partitioning of acetaldehyde between the gas phase and a water–nitric acid solution in the liquid phase, it is tempting to compare our values of H^* to those of the usual gas/water equilibrium obtained at 298 and 273 K, that is 13 and 77 mol L⁻¹ atm⁻¹ respectively and extrapolated to our temperature range.³⁷

Figure 8 shows that H^* values for doped films are significantly lower than those obtained for pure water. In addition, H^* values seem to decrease with nitric acid concentration, at least for the concentration range used in this study. These results are in good agreement with the observations of Michelsen et al.,³⁸ who studied the dissolution of acetaldehyde in cold sulfuric acid solutions. Indeed, these authors found that acetaldehyde is considerably less soluble in moderately acidic solutions (less than 45–50 wt %) than in pure water and that its solubility

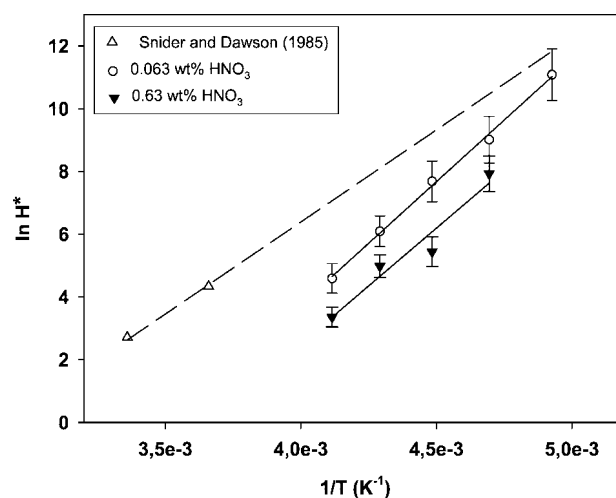


Figure 8. Plot of $\ln H^*$ as a function of $1/T$. Our extrapolated values on 0.063 and 0.63 wt % nitric acid-doped surface are compared with those of Snider and Dawson (1985) obtained for pure liquid water surfaces.³⁷

first decreases with acid concentration. It is only for acid concentrations larger than about 70 wt % that the solubility is larger than that in pure water. A similar behavior was found by Esteve and Nozière,³⁹ who showed that, at 298 K, the solubility of acetaldehyde in sulfuric acid solutions is minimal at an acid concentration of about 25 wt %. This behavior was not observed for both acetone and ethanol because they are much more soluble in the aqueous phase.

Atmospheric Implications. The fraction of A $f_{A,\text{cirrus}}$ scavenged by ice surfaces contained in a cirrus cloud can be estimated as follows:

$$f_{A,\text{cirrus}} = \frac{[A]_{\text{solid}}}{[A]_{\text{g}} + [A]_{\text{solid}}} = \frac{N_M \times K_{\text{ads}} \times D_{\text{cirrus}}}{1 + N_M \times K_{\text{ads}} \times D_{\text{cirrus}}} \quad (9)$$

where D_{cirrus} is the surface area densities of ice ranging between 1×10^{-4} and 1×10^{-7} cm² cm⁻³.⁴⁰

Even in the densest ice clouds and in the most favorable case, that is $T = 203$ K, 0.02% of acetaldehyde could be adsorbed on pure ice surfaces. The amount of OVOCs such as acetaldehyde scavenged by pure ice is therefore negligible as shown in this work and in previous laboratory studies.^{17–22}

The estimated Henry's law constants can be used to evaluate the partitioning of oxygenated VOCs between the gas and liquid phases inside a supercooled cloud at temperatures close to 230–240 K. Assuming that both mass accommodation and gas diffusion do not limit the rate of gas uptake and therefore that the equilibrium between the gas and supercooled liquid phase is rapidly reached, the fraction of *A* in the aqueous phases ($f_{A, \text{aq}}$) can be estimated as follows:⁴⁰

$$f_{A, \text{aq}} = \frac{[A]_{\text{aq}}}{[A]_{\text{g}} + [A]_{\text{aq}}} = \frac{H^* R L_{\text{wc}} T}{1 + H^* R L_{\text{wc}} T} \quad (10)$$

where *R* the ideal gas constant (in L atm mol⁻¹ K⁻¹), *L_{wc}* the dimensionless liquid water content of the supercooled cloud, and *T* the cloud temperature (in K).

In situ measurements in deep convective clouds have shown that the supercooled droplets can reach a median volume diameter of 17 μm and amount to 1.8 g m⁻³ corresponding to $L_{\text{wc}} = 1.80 \times 10^{-6}$, which is approximately 1 order of magnitude higher than the value usually reported for tropospheric clouds.⁴¹ On the basis of this value of *L_{wc}* and on the values of *H** derived from our experiments (442 M atm⁻¹ at 233 K) or on the extrapolated values of *H** from its experimental determination at 273 K (2960 M atm⁻¹ at 233 K), 1.5–9.2% of acetaldehyde may be scavenged by supercooled liquid droplets of convective clouds. This phenomenon is then non-negligible, even if the uptake of acetaldehyde in convective clouds is less efficient than those estimated for more soluble OVOCs such as methanol ($f_{\text{aq}} = 0.50$), ethanol ($f_{\text{aq}} = 0.76$), formic acid ($f_{\text{aq}} = 0.97$), acetic acid ($f_{\text{aq}} = 0.98$), and formaldehyde ($f_{\text{aq}} = 0.98$).⁷

Acknowledgment. This work was supported by the French Ministry of Research through the LEFE/CHAT program. This work was also sponsored by the REseau Alsace de Laboratoires en Ingénierie et Sciences pour l'Environnement (REALISE).

References and Notes

- Heymsfield, A. J.; Sabin, R. M. *J. Atmos. Sci.* **1989**, *46*, 2252.
- Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics*; Wiley: New York, 1998.
- Hoyle, C. R.; Luo, B. P.; Peter, T. *The origin of high ice crystal number densities in cirrus clouds* **2005**, *7*, 2568.
- Sassen, K.; Liou, K.-N.; Kinne, S.; Griffin, M. *Science* **1985**, *227*, 410.
- Rosenfeld, D.; Woodley, W. L. *Nature* **2000**, *405*, 440.
- Kley, K. *Science* **1997**, *276*, 1043.
- Kerbrat, M.; Le Calvé, S.; Mirabel, P. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 925.
- Krämer, M.; Schiller, C.; Ziereis, H.; Ovarlez, J.; Bunz, H. *Tellus Series B - Chemical and Physical Meteorology* **2006**, *58B*, 141.
- Stuart, A. L.; Jacobson, M. Z. *J. Geophys. Res.* **2003**, *108*. doi: 10.1029/2001JD001408.
- Laaksonen, A.; Hienola, J.; Kulmala, M.; Arnold, F. *Geophys. Res. Lett.* **1997**, *24*, 3009.
- Arnold, F.; Bürger, V.; Droste-Fanke, B.; Grimm, F.; Krieger, A.; Schneider, J.; Stilp, T. *Geophys. Res. Lett.* **1997**, *24*, 3017.
- Mari, C.; Saüt, C.; Jacob, D.; Ravetta, F.; Anderson, B.; Avery, M. A.; Blake, D. R.; Brune, W. H.; Faloon, I.; Gregory, G. L.; Heikes, B. G.; Sachse, G. W.; Sandholm, S. T.; Singh, H. B.; Talbot, R. W.; Tan, D.; Vay, S. *J. Geophys. Res.* **2003**, *108D2*, 8229.
- Singh, H.; Chen, Y.; Staudt, A.; Jacob, D.; Blake, D.; Heikes, B.; Snow, J. *Nature* **2001**, *410*, 1078.
- Singh, H.; Chen, Y.; Tabazadeh, A.; Fukui, Y.; Bey, I.; Yantosca, R.; Jacob, D.; Arnold, F.; Wohlfrom, K.; Atlas, E.; Flocke, F.; Blake, D.; Heikes, B.; Snow, J.; Talbot, R.; Gregory, G.; Sachse, G.; Vay, S.; Kondo, Y. *J. Geophys. Res.* **2000**, *105*, 3795.
- Abbatt, J. P. D. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4783.
- Kärcher, B.; Voigt, C. *Geophys. Res. Lett.* **2006**, *33*, L08806.
- Dominé, F.; Rey-Hanot, L. *Geophys. Res. Lett.* **2002**, *29*, 1873.
- Peybernès, N.; Le Calvé, S.; Mirabel, P. *J. Chem. Phys. B* **2004**, *108*, 17425.
- Peybernès, N.; Marchand, C.; Le Calvé, S.; Mirabel, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 1277.
- Picaud, S.; Hoang, P. N. N.; Peybernès, N.; Le Calvé, S.; Mirabel, P. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 194707.
- Sokolov, O.; Abbatt, J. P. D. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 775.
- Winkler, A. K.; Holmes, N. S.; Crowley, J. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5270.
- Journet, E.; Le Calvé, S.; Mirabel, P. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14112.
- Hudson, P. K.; Zondlo, M. A.; Tolbert, M. A. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2882.
- Taylor, G. *Proc. R. Soc. London* **1953**, *219*, 186.
- Kemball, C. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 1946, *187*, 73.
- Kemball, C.; Rideal, E. K. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 1946, *187*, 53.
- Carmichael, H. J. *J. Chem. Educ.* **1976**, *53*, 695.
- Bartels, T.; Eichler, B.; Zimmermann, P.; Gäggeler, H. W.; Ammann, M. *Atmos. Chem. Phys.* **2002**, *2*, 235.
- Atkins, P. W. *Physical Chemistry*, 5th ed.; W. H. Freeman, Ed.; Oxford University Press: New York, 1994.
- Lyman, W. J.; Reehl, W. F.; Rosenblatt, D. H. *Handbook of Chemical Property Estimation Methods. Environmental Behavior of Organic Compounds*; Washington D.C., 1990; Vol. 2.
- Gao, R. S.; Popp, P. J.; Fahey, D. W.; Marcy, T. P.; Herman, R. L.; Weinstock, E. M.; Baumgardner, D. G.; Garrett, T. J.; Rosenlof, K. H.; Thompson, T. L.; Bui, P. T.; Ridley, B. A.; Wofsy, S. C.; Toon, O. B.; Tolbert, M. A.; Karcher, B.; Peter, T.; Hudson, P. K.; Weinheimer, A. J.; Heymsfield, A. J. *Science* **2004**, *303*, 516.
- Heymsfield, A. J.; Knollenberg, R. G. *J. Atmos. Sci.* **1972**, *29*, 1358.
- Gayet, J. F.; Febvre, G.; Brogniez, G.; Chepfer, H.; Renger, W.; Wendling, P. *J. Atmos. Sci.* **1996**, *53*, 126.
- Beyer, K. D.; Hansen, A. R. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10275.
- Mahé, F. *Etude des Diagrammes de Phases du Système HNO₃/H₂SO₄/H₂O: Composition et Mécanismes de Formation des Aérosols Stratosphériques (Study of the Ternary Phase Diagrams H₂SO₄/HNO₃/H₂O: Composition and Formation Mechanisms of Stratospheric Aerosols*, Ph.D. Thesis, Université d'Orléans, 1999.
- Snider, J. R.; Dawson, G. A. *J. Geophys. Res.* **1985**, *90D2*, 3797.
- Michelsen, R. R.; Ashbourn, S. F. M.; Iraci, L. T. *J. Geophys. Res.* **2004**, *109*, >D23205.
- Esteve, W.; Nozière, B. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10920.
- Solomon, S.; Borrmann, S.; Garcia, R. R.; Portmann, R.; Thomason, L.; Poole, L. R.; Winker, D.; McCormick, M. P. *J. Geophys. Res.* **1997**, *102*, 21411.
- Kolb, C. E.; Worsnop, D. R.; Zahniser, M. S.; Davidovits, P.; Hanson, D. R.; Ravishankara, A. R.; Keyser, L. F.; Leu, M. T.; Williams, L. R.; Molina, M. J.; Tolbert, M. A. *Laboratory Studies of Atmospheric Heterogeneous Chemistry. In Advances in Physical Chemistry Series*; Barker, J. R., Ed.; World Scientific: Singapore, 1995; Vol. 3, p 771.

Vapor Pressure Measurements of Hydroxyacetaldehyde and Hydroxyacetone in the Temperature Range (273 to 356) K

M. Petitjean, E. Reyès-Pérez, D. Pérez, Ph. Mirabel, and S. Le Calvé*

Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC, UMR 7515 CNRS/UdS), 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 02, France

Vapor pressures of ethylene glycol, hydroxyacetaldehyde, and hydroxyacetone were measured by using a standard closed system equipped with a vacuum line, built recently in our laboratory. First, our vapor pressures measurements of ethylene glycol and their excellent agreement with the literature in the studied temperature range, that is, (308 to 385) K, permitted us to validate our experimental setup and procedure. The data obtained in the temperature ranges of (296 to 356) K and (273 to 304) K were very satisfactorily (absolute relative deviations (ARD) < 2.5 %) fitted according to the Antoine's equation: $\log_{10}(P^{\circ}_{\text{hydroxyacetaldehyde}}/\text{Pa}) = 12.96 \pm 0.82 - (3657 \pm 238)/(T/\text{K})$ and $\log_{10}(P^{\circ}_{\text{hydroxyacetone}}/\text{Pa}) = 10.13 \pm 0.06 - (2201 \pm 153)/(T/\text{K})$. Then, the resulting vapor pressures of both hydroxyacetaldehyde and hydroxyacetone at 293 K were $P^{\circ} = (3.0 \pm 0.2)$ Pa and $P^{\circ} = (415 \pm 20)$ Pa for hydroxyacetaldehyde and hydroxyacetone, respectively. The quoted errors correspond to 2σ obtained from the least-squares fit analysis and the estimated systematic relative error of 5 %. Finally, these experimental expressions of temperature dependences of P° then permitted the derivation of the enthalpy of vaporization for both compounds.

Introduction

Hydroxyacetone ($\text{HOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) and hydroxyacetaldehyde (HOCH_2CHO) are atmospheric pollutants of particular interest. Hydroxyacetone is produced in the atmosphere mainly from the OH-initiated oxidation of isoprene, the main nonmethane hydrocarbon in the troposphere.^{1–3} Hydroxyacetaldehyde, usually named glycolaldehyde, is also formed in situ in the atmosphere from the oxidation of several volatile organic compounds including ethene, 2-methyl-3-buten-2-ol, and isoprene.^{4–7} Once produced in the atmosphere, these two hydroxyl carbonyl compounds have a potentially large atmospheric impact, since they lead, in the upper troposphere, to HO_x radicals known to increase the oxidizing capacity of the atmosphere, and therefore they can influence the ozone budget.⁸

So far, hydroxyacetaldehyde and hydroxyacetone have not been considered to be significant aerosol constituents, since it is assumed that these compounds have relatively high vapor pressures. However, recent field observations indicate that they are important atmospheric aerosol constituents. For example, Matsunaga et al.⁹ provide evidence that hydroxyacetone and hydroxyacetaldehyde (and methylglyoxal) contribute significantly to organic aerosols, (10 to 120) Tg annually. These findings have been confirmed, at least for hydroxyacetaldehyde, by Angove et al.¹⁰ in a smog chamber experiment. Note that, in this work, Angove et al.¹⁰ report an estimated value of 5.3 kPa for the equilibrium vapor pressure P° of hydroxyacetaldehyde at 298 K, while Butler et al.¹¹ report also an estimated value of 4 Pa at room temperature. These two estimated values differ by more than two orders of magnitude. The situation is even worse for hydroxyacetone, for which, to our knowledge, only an estimated upper limit exists, that is, $P^{\circ} < 0.5$ kPa at room temperature.¹²

The precise knowledge of the equilibrium vapor pressure of a component is important to predict its partitioning between the gas and particle phases in the atmosphere.¹³ In addition, the saturation vapor pressure P° can also be used to estimate Henry's law constant that represents the partitioning between the gas and the aqueous phases at equilibrium. These partitionings are key physical properties to understand and predict the behavior of a component in the environment.^{14–16}

The main goal of this work is therefore to provide accurate experimental vapor pressures for both hydroxyacetone and hydroxyacetaldehyde. For this, our experimental setup based on previous static devices¹⁷ was built and validated by vapor pressure measurements of ethylene glycol between (308 and 385) K.

Experimental Section

Chemicals. Ethylene glycol (> 99.5 %) and solid hydroxyacetaldehyde dimer (> 99 %) were purchased from Merck and Aldrich, respectively. Hydroxyacetone (> 95 %) was provided by Alfa Aesar. Before use, hydroxyacetaldehyde dimer was melted at temperatures ranging between (80 and 90) °C for more than 2 h to obtain the hydroxyacetaldehyde monomer.¹⁸ The hydroxyacetaldehyde monomer was then kept as limpid liquid even when temperature decreased typically down to 293 K.

To eliminate the effect of gaseous impurities, all of the compounds were further purified by freeze–pump–thaw cycles using liquid nitrogen/ethanol baths at different temperatures and a vacuum pump (< 0.02 Pa).

Apparatus and Procedure. The experimental setup, shown schematically in Figure 1, is a static vapor–liquid equilibrium apparatus. It consists of a Pyrex flask containing the solid or liquid sample, connected to the vacuum line with a glass/metal connection (Caburn MDC). It includes also a thermostatic bath, temperature and pressure measurement devices, and a vacuum system.

* Corresponding author. Fax: +33-(0)3-90-24-04-02. E-mail address: slecalve@unistra.fr.

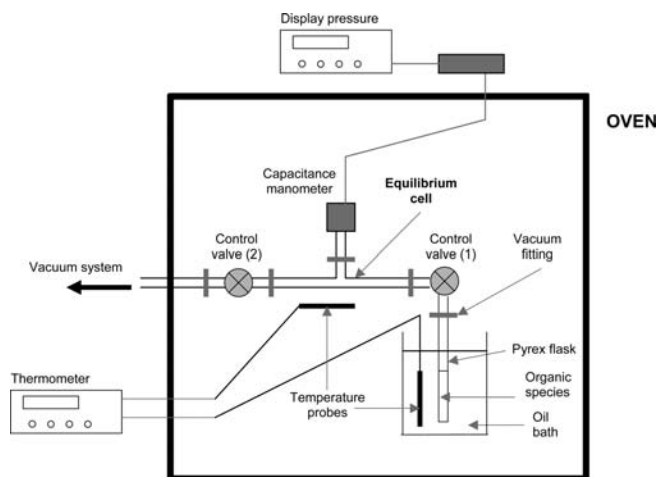


Figure 1. Schematic diagram of the vapor pressure apparatus.

The pressure was measured in the equilibrium cell by a capacitance manometer (Edwards, 622 barocel, ranges from (0 to 1000) Pa and (0 to 10000) Pa) coupled to a digital indicator (BOC Edwards) giving uncertainties of $(0.1 + 0.15 P/P^*)$ Pa and $(1 + 0.15 P/P^*)$ Pa, where $P^* = 100$ Pa, for (0 to 1000) Pa and (0 to 10000) Pa ranges, respectively.

Except for the vacuum system, the entire device was placed in an oven maintained at a temperature slightly higher than that of the oil bath in which the Pyrex flask was immersed, to avoid any vapor condensation on the tube walls. Both bath and oven temperatures were measured with thermocouples K coupled to a laboratory thermometer (Allcat Instruments) having an accuracy of $\pm 0.25\%$ of the reading values in degrees Celsius. In addition, the thermocouples were calibrated by the manufacturer a few months before the measurements and were checked by dipping them into an ice bath maintained to 273.15 K.

The vacuum system (not shown) is composed of a combination of a turbo-molecular/vacuum pump (Edwards high vacuum, type EXC120/type RV8) and a liquid nitrogen trap. Two control valves allow either isolating the sample from the vacuum system (control valve 1) or isolating the equilibrium cell from the vacuum system, leading to the establishment of an equilibrium between the liquid and the gas phases (control valve 2).

Results and Discussion

Ethylene Glycol. The vapor pressure of ethylene glycol was measured in the temperature range of (308 to 385) K to validate the experimental setup.

After degassing of ethylene glycol in situ in the pyrex flask, the measurements of the saturation vapor pressure were performed by first establishing a highly stable vacuum in the equilibrium cell. The control valve (2) was then rapidly closed, allowing the establishment of equilibrium between the liquid phase and the gas phase, while the pressure values in the equilibrium cell were monitored on a computer. Figure 2 illustrates a typical data plot obtained for a given temperature (here at 326.1 K).

As shown in Figure 2 (see solid line), the pressure increased quickly at the beginning of the experiment, and after a time scale of about 15 min, it leveled off, meaning that the liquid phase reached equilibrium with the gas phase. Nevertheless, when this equilibrium was reached, the pressure continued to slowly increase linearly with time because of the presence of leaks (see dash-dot-dot line in Figure 2). This leak is specific to equipment used in our system, that is, vacuum fittings with

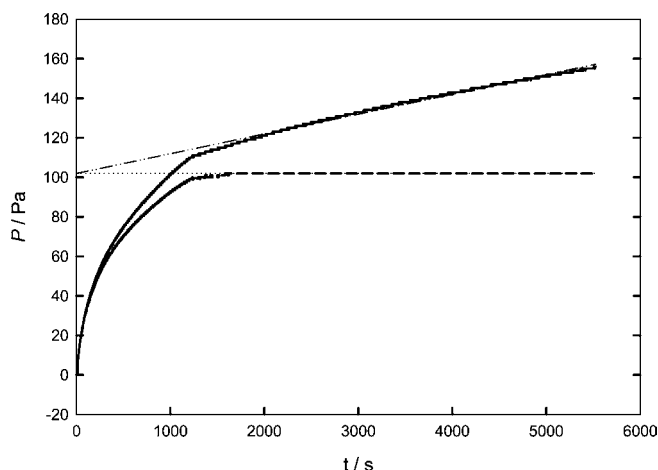


Figure 2. Plot of both P (solid line) and $P_{\text{corrected}}$ (short dash line) recorded as a function of time during an experiment performed on ethylene glycol at 326.1 K. The leak rate is determined from the slope of the linear asymptote (dash-dot-dot line).

Table 1. Experimental Vapor Pressures of Ethylene Glycol Measured in This Work and Comparison with the Literature^a

T K	P_{lit}^b Pa	P^c Pa	$100 \cdot \Delta P^d / P^d$
307.7 (± 0.1)	26 (± 1)	28 (± 1)	0.81
312.6 (± 0.1)	39 (± 2)	41 (± 2)	1.30
316.5 (± 0.1)	52 (± 3)	55 (± 3)	2.52
318.8 (± 0.1)	62 (± 3)	61 (± 3)	5.12
322.1 (± 0.1)	79 (± 4)	77 (± 4)	5.38
326.1 (± 0.1)	124 (± 6)	124 (± 6)	0
328.2 (± 0.1)	128 (± 6)	137 (± 23)	0.74
334.5 (± 0.2)	192 (± 10)	196 (± 13)	2.11
335.2 (± 0.2)	201 (± 10)	201 (± 14)	0.11
340.2 (± 0.2)	282 (± 14)	278 (± 19)	0.37
347.9 (± 0.2)	464 (± 23)	454 (± 32)	0.03
359.2 (± 0.2)	923 (± 46)	900 (± 58)	1.32
367.9 (± 0.2)	1528 (± 76)	1483 (± 91)	1.98
373.4 (± 0.2)	2086 (± 104)	1950 (± 131)	1.02
384.5 (± 0.2)	3772 (± 189)	3467 (± 236)	1.29

^a $100 \cdot \Delta P^d / P^d$ corresponds to the percentage deviation between experimental and literature values. ^b The quoted uncertainties correspond to the 2σ level + 5% where σ is the standard deviation of the linear fit of the plot of $\log_{10} P_{\text{lit}}$ versus $1/T$.¹⁹ ^c The quoted uncertainties correspond to the 2σ level + 5%. ^d The deviation between the experimental and the literature values is defined as follows: $\Delta P^d / P^d = (P^d - P_{\text{lit}}^d) / P^d$.

Viton seals (NW references, Edwards). The pressure reading at a given experimental time was then corrected by subtracting the leak contribution as follows:

$$P_{\text{corrected}} = P - vt \quad (1)$$

where P is the reading pressure, v is the leak rate, and t is the time from the beginning of experiment.

The leak rate v was obtained from the slope of the linear part of the plot of P versus t (see dash-dot-dot line in Figure 2). The plot of the resulting corrected pressures (see solid line in Figure 2) reaches now a horizontal plateau that corresponds to the saturation vapor P^d at a given temperature.

Similar experiments were repeated for temperatures ranging between (308 and 385) K (see Table 1). The relative errors on the vapor pressure measurements correspond to $2\sigma + 5\%$, where σ is obtained from the least-squares linear fit analysis and 5% is the estimated systematic relative error. The resulting relative errors varied between (5 and 7) %.

Since the plot of $\log_{10} P^d$ versus $1/T$ showed a linear behavior (see Figure 3), the results were fitted according to a simplified Antoine's equation:

$$\log_{10}(P^\circ/\text{Pa}) = (12.02 \pm 0.72) - \frac{3257 \pm 204}{(T/\text{K})}$$

where the quoted errors correspond to 2σ obtained from the least-squares linear fit analysis and the estimated systematic relative error of 5 %.

The absolute relative deviation (ARD) was defined as follows:

$$\text{ARD} = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n \left[\frac{|P^\circ - P^\circ_{\text{calc}}|}{P^\circ} \right]_i \quad (2)$$

where n is the total number of experimental data points and P°_{calc} is the calculated vapor pressure.

According to eq 2, the ARD value is less than 2 %. It appears therefore that our data can be conveniently fitted according to the simplified Antoine's equation.

The vapor pressure of ethylene glycol derived from the experimental simplified Antoine's equation is $P^\circ = (8.02 \pm 0.41)$ Pa at 293 K.

The enthalpy of vaporization $\Delta_{\text{vap}}H$ is constant for the investigated temperature range. This, later, derived from the slope of $\log_{10} P^\circ$ versus $1/T$, is then found to be (62.4 ± 4.0) kJ·mol⁻¹.

Comparison with the Literature. The equation derived from the literature¹⁹ in the same temperature range is:

$$\log_{10}(P^\circ_{\text{lit}}/\text{Pa}) = (12.22 \pm 0.69) - \frac{3325 \pm 193}{(T/\text{K})}$$

The calculated literature values¹⁹ are summarized in Table 1 together with our experimental values (P°). Our extrapolated experimental value at 293 K ($P^\circ = 8.02 \pm 0.41$ Pa) is in good agreement with that of Stull ($P^\circ_{\text{lit}} = 7.45 \pm 0.38$ Pa) at the same temperature. In the temperature range of (308 to 385) K, the differences between the two sets of data are at most 5 %, indicating that our experimental setup is suitable to measure equilibrium vapor pressure with good accuracy.

Similarly, our vaporization enthalpy of (62.4 ± 4.0) kJ·mol⁻¹ is consistent with the literature values of 65.6 ± 0.3 kJ·mol⁻¹,²⁰ 67.6 kJ·mol⁻¹,²¹ and 61.9 kJ·mol⁻¹.²²

Hydroxyacetone and Hydroxyacetaldehyde. Once the setup was validated, saturation vapor pressures of hydroxyacetaldehyde and hydroxyacetone were measured in the temperature ranges of (296 to 356) K and (273 to 304) K, respectively. The

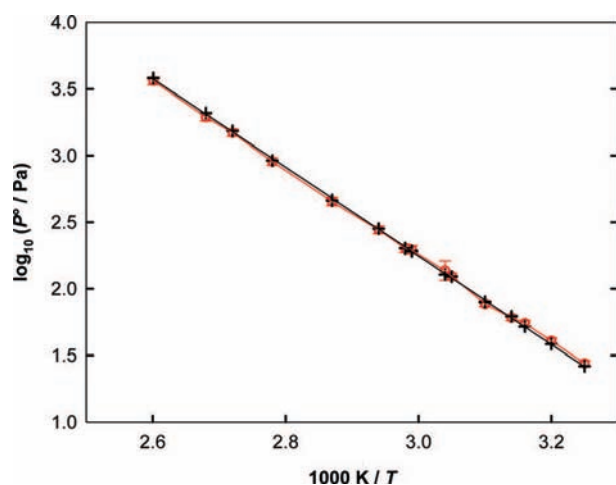


Figure 3. Comparison for vapor pressures of ethylene glycol measured from this study (red circles) and those from literature¹⁹ (black cross) and the resulting fits using the simplified Antoine's equation (see solid lines). The quoted uncertainties on experimental data correspond to 2σ level + 5 % (see text).

Table 2. Experimental Vapor Pressures of Both Hydroxyacetaldehyde and Hydroxyacetone Measured in This Work^a

hydroxyacetaldehyde			hydroxyacetone		
T	P°	$100 \cdot \Delta P^\circ / P^\circ$ ^b	T	P°	$100 \cdot \Delta P^\circ / P^\circ$ ^b
K	Pa		K	Pa	
295.85	3.7 (± 0.2)	0.44	273.22	127 (± 9)	3.26
305.10	9.0 (± 0.5)	5.24	275.48	136 (± 9)	4.73
305.51	9.6 (± 1.2)	2.26	277.78	162 (± 11)	2.59
319.50	33 (± 3)	2.72	278.55	167 (± 11)	4.44
319.84	33 (± 3)	0.00	278.55	172 (± 11)	1.55
322.38	37 (± 3)	6.37	280.90	201 (± 42)	0.48
323.64	46 (± 3)	2.06	281.69	205 (± 13)	3.52
327.73	62 (± 5)	1.38	281.69	210 (± 13)	1.47
333.04	98 (± 10)	4.01	289.86	356 (± 21)	1.74
339.32	154 (± 9)	2.14	290.70	360 (± 21)	2.25
340.91	170 (± 10)	0.74	290.70	363 (± 21)	1.23
341.95	182 (± 12)	0.15	290.70	360 (± 21)	2.25
342.82	198 (± 15)	2.57	293.26	431 (± 25)	0.84
346.83	253 (± 18)	1.33	295.86	516 (± 30)	3.83
355.98	486 (± 26)	2.00	295.86	495 (± 29)	0.10
			296.74	531 (± 31)	1.90
			300.30	617 (± 35)	3.04
			301.20	642 (± 36)	4.05
			302.11	717 (± 40)	2.03
			303.03	746 (± 42)	1.06
			303.95	817 (± 46)	4.96

^a The quoted uncertainties correspond to the 2s level + 5 %. ^b The individual deviation $\Delta P^\circ / P^\circ$ is calculated as follows: $\Delta P^\circ / P^\circ = ((P^\circ - P^\circ_{\text{Antoine}}) / P^\circ)$ where P°_{Antoine} is calculated from the simplified Antoine's equation and P° is the experimental value.

results are listed in Table 2. The relative uncertainties on the measurements varied between (5 and 13) % for hydroxyacetaldehyde and (5 and 7) % for hydroxyacetone.

The vapor pressures were fitted according to the Antoine's equation:

$$\log_{10}(P^\circ(\text{hydroxyacetaldehyde})/\text{Pa}) = (12.97 \pm 1.70) - \frac{3668 \pm 1101}{(T/\text{K}) + (0.45 \pm 48)}$$

$$\log_{10}(P^\circ(\text{hydroxyacetone})/\text{Pa}) = (10.12 \pm 2.88) - \frac{2193 \pm 1657}{(T/\text{K}) - (0.46 \pm 10)}$$

where the quoted uncertainties correspond to 1σ obtained from the least-squares fit analysis.

Similarly to ethylene glycol, the data of $\log_{10} P^\circ$ versus $1/T$ can conveniently be fitted, as shown in Figure 4, with a two-parameter Antoine's equation:

$$\log_{10}(P^\circ(\text{hydroxyacetaldehyde})/\text{Pa}) = (12.96 \pm 0.82) - \frac{3657 \pm 238}{(T/\text{K})}$$

$$\log_{10}(P^\circ(\text{hydroxyacetone})/\text{Pa}) = (10.13 \pm 0.06) - \frac{2201 \pm 153}{(T/\text{K})}$$

where the quoted errors correspond to 2σ obtained from the least-squares fit analysis and include a estimated systematic relative error of 5 %.

Again, the values of ARD, determined according to eq 2 and found to be equal to 2.0 % and 2.5 % for hydroxyacetone and hydroxyacetaldehyde, respectively, confirm that the experimental values can be conveniently fitted according to the simplified Antoine's equation. These equations then permit the derivation of the vapor pressures of both hydroxyacetaldehyde and hydroxyacetone at 293 K, which were $P^\circ = (3.0 \pm 0.2)$ Pa and $P^\circ = (415 \pm 20)$ Pa for hydroxyacetaldehyde and hydroxyacetone, respectively.

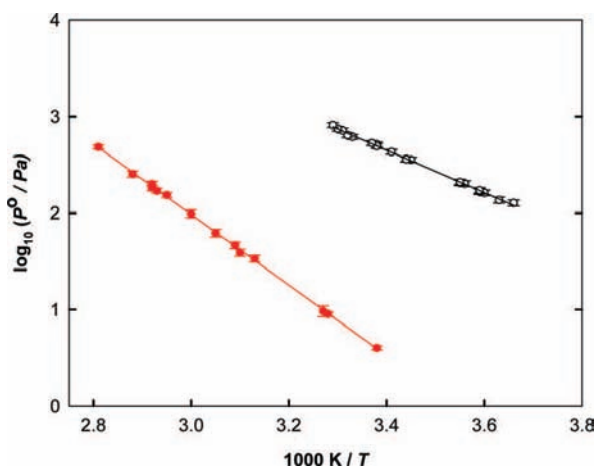


Figure 4. Plot of $\log_{10}(P^{\circ}/\text{Pa})$ as a function of $1000/T$ for: ● (solid red circle), droxyacetaldehyde; ○, hydroxyacetone. The solid lines correspond to the fit using the simplified Antoine's equation. The quoted uncertainties on experimental data correspond to the 2σ level + 5 % (see text).

Similarly to ethylene glycol, the enthalpies of vaporization of both compounds were derived from the Clausius–Clapeyron's equation: $\Delta_{\text{vap}}H(\text{hydroxyacetaldehyde}) = (70 \pm 5) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $\Delta_{\text{vap}}H(\text{hydroxyacetone}) = (42 \pm 3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Comparison with the Literature. As noted in the introduction, the literature data concerning the vapor pressures of hydroxyacetaldehyde and hydroxyacetone are rather limited. For the determination of the millimeter- and submillimeter-wave spectrum of hydroxyacetaldehyde, Butler et al. estimated that the vapor pressure at room temperature was roughly 4 Pa^{11} which is in good agreement with our determination of $(3 \pm 1) \text{ Pa}$ at 293 K. On the contrary, Angove et al. reported an estimated value of about 5300 Pa at 298 K, a value three orders of magnitude higher than our determination, $(4.9 \pm 0.3) \text{ Pa}$ at 298 K. Besides, in measurements of UV absorption cross section, Magneron et al. used partial pressures as high as 66 Pa at 298 K and 2100 Pa at 333 K.²³ If this value obtained at 333 K is roughly consistent with the vapor pressure of 980 Pa found in this work, their value reported at 298 K is approximately 20 times higher than our absolute determination. These discrepancies might be due to the presence of volatile impurities in hydroxyacetaldehyde in their study, while they were removed, in the current work, after obtaining of hydroxyacetaldehyde monomers, by freeze–pump–thaw cycles.

Similarly, in experiments dedicated to Raman spectroscopy, the vapor pressure of hydroxyacetone was estimated to be less than 500 Pa at room temperature.¹² This reported upper limit is consistent with our determination of $(415 \pm 20) \text{ Pa}$ at 293 K.

Conclusion

Our static device was tested to measure the vapor pressure of ethylene glycol, and the obtained data show an excellent agreement with those reported in the literature.

We have then measured the vapor pressures of hydroxyacetone and hydroxyacetaldehyde as a function of temperature. These data are the first direct measurements for these two compounds. They will be particularly valuable in laboratory studies where they are often necessary.

Literature Cited

- (1) Butkovskaya, N. I.; Pouvesle, N.; Kukui, A.; Mu, Y.; Le Bras, G. Mechanism of the OH-Initiated Oxidation of Hydroxyacetone over the Temperature Range 236–298 K. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 6833.
- (2) Carter, W. P. L.; Atkinson, R. Development and Evaluation of a Detailed Mechanism for the Atmospheric Reactions of Isoprene and NOx. *Int. J. Chem. Kinet.* **1996**, *28*, 497.
- (3) Orlando, J. J.; Tyndall, G. S.; Paulson, S. E. Mechanism of the OH-Initiated Oxidation of Methacrolein. *Geophys. Res. Lett.* **1999**, *26*, 2191.
- (4) Butkovskaya, N. I.; Pouvesle, N.; Kukui, A.; Le Bras, G. Mechanism of the OH-Initiated Oxidation of Glycolaldehyde over the Temperature Range 233–296 K. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13492.
- (5) Niki, H.; Maker, P. D.; Savage, C. M.; Hurley, M. D. Fourier transform infrared study of the kinetics and mechanisms for the chlorine-atom- and hydroxyl-radical-initiated oxidation of glycolaldehyde. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 2174.
- (6) Orlando, J. J.; Tyndall, G. S.; Bilde, M.; Ferronato, C.; Wallington, T. J.; Vereecken, L.; Peeters, J. Laboratory and Theoretical Study of the Oxy Radicals in the OH- and Cl-Initiated Oxidation of Ethene. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 8116.
- (7) Ferronato, C.; Orlando, J. J.; Tyndall, G. S. Rate and mechanism of the reactions of OH and Cl with 2-methyl-3-buten-2-ol. *J. Geophys. Res.* **1998**, *103*, 25579.
- (8) von Kuhlmann, R.; Lawrence, M. G.; Pöschl, U.; Crutzen, P. J. Sensitivities in global scale modeling of isoprene. *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 1.
- (9) Matsunaga, S.; Wiedinmyer, C.; Guenther, A.; Orlando, J.; Karl, T.; Toohey, D. W.; Greenberg, J. P.; Kajii, Y. Isoprene oxidation products are a significant atmospheric aerosol component. *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 11143.
- (10) Angove, D. E.; Fookes, C. J. R.; Hynes, R. G.; Walters, C. K.; Azzi, M. The characterization of secondary organic aerosol formed during the photodecomposition of 1,3-butadiene in air containing nitric oxide. *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 4597.
- (11) Butler, R. A. H.; De Lucia, F. C.; Petkie, D. T.; Mollendal, H.; Horn, A.; Herbst, E. The millimeter- and submillimeter-wave spectrum of glycolaldehyde (CH₂OHCHO). *Astrophys. J.* **2001**, *134*, 319.
- (12) Mohacek-Grošev, V. Vibrational analysis of hydroxyacetone. *Spectrochim. Acta, Part A* **2005**, *61*, 477–484.
- (13) Junge, C. E. Basic considerations about traces constituents in the atmosphere as related to the fate of global pollutants. In *Fate of pollutants in Air and Water Environments*; Suffet, I. H., Ed.; Wiley: New York, 1977; part I.
- (14) Rice, C. P.; Chernyak, S. M.; McConnell, L. L. Henry's Law Constants for pesticides measured as a function of temperature and salinity. *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45*, 2291.
- (15) Suinto, L. R.; Shiu, W. Y.; Mackay, D.; Seiber, J. N.; Glotfeldy, D. Critical review of Henry's law constants for pesticides. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **1988**, *103*, 1.
- (16) Staudinger, J.; Roberts, P. J. A critical review of Henry's law constants for environmental applications. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **1996**, *26*, 205.
- (17) Iannone, M. Vapor Pressure Measurements in a Closed System. *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 97.
- (18) Tuazon, E. C.; Atkinson, R. A product study of the gas-phase reaction of methyl vinyl ketone with the OH radical in the presence of NOx. *Int. J. Chem. Kinet.* **1989**, *21*, 1141–1152.
- (19) Stull, D. R. Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds. *Ind. Eng. Chem.* **1947**, *39*, 517.
- (20) Knauth, P.; Sabbah, R. Energetics of intra- and intermolecular bonds in w-alkanediols (II) Thermochemical study of 1,2-ethanediol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, and 1,5-pentanediol at 298.15 K. *Struct. Chem.* **1990**, *1*, 43.
- (21) Gardner, P. J.; Hussain, K. S. The standard enthalpies of formation of some aliphatic diols. *J. Chem. Thermodyn.* **1972**, *4*, 819.
- (22) Pedley, J. B.; Naylor, R. D.; Kirby, S. P. *Thermochemical Data of Organic Compounds*; Chapman and Hall: New York, 1986; p 1.
- (23) Magneron, I.; Mellouki, A.; Le Bras, G.; Moortgat, G. K.; Horowitz, A.; Wirtz, K. Photolysis and OH-Initiated Oxidation of Glycolaldehyde under Atmospheric Conditions. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4552.

Received for review June 10, 2009. Accepted September 8, 2009. This work was supported by the French Ministry of Research through the LEFE/CHAT program. This work was also sponsored in part by the region of Alsace and the REseau Alsace de Laboratoires en Ingénierie et Sciences pour l'Environnement (REALISE).

JE9004905

Adsorption of Benzaldehyde at the Surface of Ice, Studied by Experimental Method and Computer Simulation

Mélanie Petitjean,[†] György Hantal,^{‡,§} Coline Chauvin,[†] Philippe Mirabel,[†] Stéphane Le Calvé,^{*,†} Paul N. M. Hoang,[‡] Sylvain Picaud,^{*,‡} and Pál Jedlovszky^{*,§,⊥,||}

[†]Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC, UMR 7515 CNRS/UdS), 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 02, France, [‡]Institut UTINAM—UMR CNRS 6213, Faculté des Sciences, Université de Franche-Comté, F-25030 Besançon Cedex, France, [§]Laboratory of Interfaces and Nanosized Systems, Institute of Chemistry, Eötvös Loránd University, Pázmány Péter stny, 1/a, H-1117 Budapest, Hungary, [⊥]HAS Research Group of Technical Analytical Chemistry, Szt. Gellért tér 4, H-1111 Budapest, Hungary, and ^{||}EKF Department of Chemistry, Eszterházy tér 1, H-3300 Eger, Hungary

Received January 13, 2010. Revised Manuscript Received March 5, 2010

Adsorption study of benzaldehyde on ice surfaces is performed by combining experimental and theoretical approaches. The experiments are conducted over the temperature range 233–253 K using a coated wall flow tube coupled to a mass spectrometric detector. Besides the experimental way, the adsorption isotherm is also determined by performing a set of grand canonical Monte Carlo simulations at 233 K. The experimental and calculated adsorption isotherms show a very good agreement within the corresponding errors. Besides, both experimental and theoretical studies permit us to derive the enthalpy of adsorption of benzaldehyde on ice surfaces ΔH_{ads} , which are in excellent agreement: $\Delta H_{\text{ads}} = -61.4 \pm 9.7$ kJ/mol (experimental) and $\Delta H_{\text{ads}} = -59.4 \pm 5.1$ kJ/mol (simulation). The obtained results indicate a much stronger ability of benzaldehyde of being adsorbed at the surface of ice than that of small aliphatic aldehydes, such as formaldehyde or acetaldehyde. At low surface coverages the adsorbed molecules exclusively lie parallel with the ice surface. With increasing surface coverage, however, the increasing competition of the adsorbed molecules for the surface area to be occupied leads to the appearance of two different perpendicular orientations relative to the surface. In the first orientation, the benzaldehyde molecule turns its aldehyde group toward the ice phase, and, similarly to the molecules in the lying orientation, forms a hydrogen bond with a surface water molecule. In the other perpendicular orientation the aldehyde group turns to the vapor phase, and its O atom interacts with the delocalized π system of the benzene ring of a nearby lying benzaldehyde molecule of the second molecular layer. In accordance with this observed scenario, the saturated adsorption layer, being stable in a roughly 1 kJ/mol broad range of chemical potentials, contains, besides the first molecular layer, also traces of the second molecular layer of adsorbed benzaldehyde.

1. Introduction

The upper troposphere is characterized by low temperatures ranging from about 188 to 233 K and by the presence of ice (cirrus) as well as mixed ice/water clouds covering a substantial portion (up to 25%) of the Earth's surface.¹ Ice clouds are formed in the troposphere at altitudes of 4–15 km, where they can reflect the incoming solar radiation and trap the terrestrial infrared radiation. Depending on the dominant effect, this results either in cooling or warming of the underlying layers of air, according to the particle density, their morphology as well as their (surface) chemical composition. The change of their frequency and distribution, therefore, impacts substantially on the regional and global climate.

The interaction between trace gases and mixed or ice clouds can promote heterogeneous chemistry, and therefore initiate the transfer of chemical species from the gas into the condensed phases. Hydrometeors hence appear to offer a favorable environment for fast physical and chemical transformations that can modify both trace gas and aerosol compositions.² Below approximately 230 K,

clouds are predominantly composed of ice crystals with number density ranging from 0.001 to 50 cm⁻³.^{1,3}

The presence of oxygenated volatile organic compounds (VOCs), such as alcohols, aldehydes, ketones, and carboxylic acids in the upper troposphere is also well established,^{4–7} and could be explained as a consequence of a rapid convection from the polluted boundary layer.⁸ The photolysis of carbonyl compounds, such as aldehydes and ketones is a net source of OH and HO₂ radicals, and hence leads to an enhanced abundance of these oxidants as well as of peroxyacetyl nitrate. Enhanced production of main oxidants of the atmosphere can then affect the concentrations of many other trace gases and is likely to modify the ozone cycling reactions in this region.

(3) Hoyle, C. R.; Luo, B. P.; Peter, T. *J. Atmos. Sci.* **2005**, *7*, 2568.(4) Arnold, F.; Bürger, V.; Droste-Fanke, B.; Grimm, F.; Krieger, A.; Schneider, J.; Stimp, T. *Geophys. Res. Lett.* **1997**, *24*, 3017.(5) Mari, C.; Saut, C.; Jacob, D.; Ravetta, F.; Anderson, B.; Avery, M. A.; Blake, D. R.; Brune, W. H.; Faloon, I.; Gregory, G. L.; Heikes, B. G.; Sachse, G. W.; Sandholm, S. T.; Singh, H. B.; Talbot, R. W.; Tan, D.; Vay, S. *J. Geophys. Res.* **2003**, *108-D2*, 8229.(6) Singh, H.; Chen, Y.; Staudt, A.; Jacob, D.; Blake, D.; Heikes, B.; Snow, J. *Nature* **2001**, *410*, 1078.(7) Singh, H.; Chen, Y.; Tabazadeh, A.; Fukui, Y.; Bey, I.; Yantosca, R.; Jacob, D.; Arnold, F.; Wohlfrom, K.; Atlas, E.; Flocke, F.; Blake, D.; Heikes, B.; Snow, J.; Talbot, R.; Gregory, G.; Sachse, G.; Vay, S.; Kondo, Y. *J. Geophys. Res.* **2000**, *105*, 3–795.(8) Laaksonen, A.; Hienola, J.; Kulmala, M.; Arnold, F. *Geophys. Res. Lett.* **1997**, *24*, 3009.

*Corresponding authors. E-mail: slecalve@illite.u-strasbg.fr (S.L.C); sylvain.picaud@univ-fcomte.fr (S.P.); pali@chem.elte.hu (P.J.).

(1) Heymsfield, A. J.; Sabin, R. M. *J. Atmos. Sci.* **1989**, *46*, 2252.(2) Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics*; Wiley: New York, 1998.

Many recent experimental and theoretical studies have been focused on the adsorption of oxygenated VOCs (alcohols, acetic acid, acetone, etc.) on pure ice surfaces.^{9–18} The experimental results have highlighted that even if the interaction between the organic compounds and pure ice is strong enough to lead to a monolayer adsorption in laboratory experiments,^{10–14,19} the occurrence of cirrus clouds in the upper troposphere region will not affect significantly the gas phase concentrations of oxygenated organic compounds. Experimental investigations can be well complemented by computer simulations, which provide an atomistic level insight into the three-dimensional structure of the adsorption layer. On the other hand, results of computer simulation studies can only be verified by comparing them to experimental data. Among the various computer simulation techniques the grand canonical Monte Carlo (GCMC) method^{20,21} is of particular importance in addressing this problem, since in such simulations a real adsorption experiment can be modeled by systematically varying the chemical potential of the VOC and determining its surface concentration as a function of the chemical potential. The GCMC method has successfully been applied to a set of different adsorption processes, such as the adsorption of VOCs on ice,^{15–18} as well as of water at the surface of various carbonaceous materials,^{22–27} covalent organic frameworks,²⁸ silica,^{29,30} self-assembled monolayers,³¹ and several metal oxides.^{32–35}

In spite of the increasing interest of the problem of VOC adsorption at the ice surface due to its great atmospheric relevance, to the best of our knowledge, no study has been focused so far on the adsorption of aromatic oxygenated VOCs on ice surfaces, although the presence of a phenyl group can likely

modify the behavior of the adsorbed molecule. Benzaldehyde represents the dominant species of aromatic carbonyl compounds in the troposphere.³⁶ In addition, benzaldehyde can be considered as a simple model of aromatic aldehydes. It can be found in fruits, and it is used as a soil fumigant and in the manufacturing of deodorants/air fresheners and loose mineral wool fiber.¹⁶ Benzaldehyde is also produced *in situ* in the atmosphere by oxidation of various VOCs, such as toluene.³⁶

The goal of the present study is to examine the interaction of benzaldehyde with ice surfaces at temperatures relevant for the upper troposphere. Our approach of investigation combines experiments (adsorption measurement) and theory (computer simulation), as in this way we can get more detailed and relevant information on the system studied than what could be reached either by experiment or theory alone. Surface coverages of benzaldehyde on ice have been experimentally measured for temperatures ranging from 233 to 253 K. Our experimental data were then compared with those obtained in this work by GCMC simulations performed at 233 K on a model proton-disordered ice surface. To our knowledge, this work is the first to report uptake of benzaldehyde on ice surfaces for temperatures relevant of the mid and upper troposphere. This paper reports also the first joint experimental and theoretical adsorption study of an aromatic species on ice.

2. Methods

2.1. Adsorption Experiments. The uptake of benzaldehyde on ice surfaces was studied using a vertical coated wall flow tube coupled to a mass spectrometer, already described elsewhere.^{10,11,37,38} We will therefore provide only a brief summary of its principle operation. The apparatus has a double jacket to allow the system to be operated at low temperature. The cooling fluid was circulated in the inner jacket from a cooler/circulator (Huber, Unistat 385) while vacuum was maintained in the outer jacket for thermal insulation. The temperature of the flow tube could be cooled down and regulated between 188 and 253 K. The jacketed flow tube was approximately 40 cm in length with an internal diameter of 2.8 cm. The ice surface was prepared by totally wetting, with Milli-Q water (18 M Ω cm), the inner wall of the flow tube that was precooled to 263 K. The viscous aqueous film was then cooled down to 253 K to obtain a solid film that can be retained during the course of the experiments. Finally, the film was cooled directly to the desired temperature over a period of 10–15 min. The thickness of the ice film was estimated between 48 and 60 μ m by weighting the resulting liquid water, when the ice film was melted at the end of the experiment.

The helium carrier gas (UHP certified to >99.9995% from Messer) was used without further purification. During the experiment, water vapor was added to the main helium flow in order to provide a partial pressure of water, equal to the vapor pressure of water over the ice film and therefore inhibit net evaporation of this film. The resulting humidified helium flow was injected at the upstream end of the flow reactor.

Benzaldehyde ($\geq 98\%$) purchased from Acros Organics was further purified before being used by repeated freeze, pump, and thaw cycles. To perform an experiment, benzaldehyde was pre-mixed with helium in a 10 L glass light-tight bulb to form 5.68 $\times 10^{-2}$ to 0.116% mixtures, at a total pressure of $\sim 0.99 \times 10^5$ to 1.03 $\times 10^5$ Pa. The mixture containing benzaldehyde was injected into the flow tube reactor via a sliding injector that allows changing the exposed ice surfaces (140–270 cm²). The injector was jacketed and a heating tape was wound up in the jacket, to ensure a gentle heating.¹¹

- (9) Petitjean, M.; Mirabel, P.; Le Calvé, S. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5091.
 (10) Peybernès, N.; Le Calvé, S.; Mirabel, P. *J. Chem. Phys. B* **2004**, *108*, 17425.
 (11) Peybernès, N.; Marchand, C.; Le Calvé, S.; Mirabel, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 1277.
 (12) Picaud, S.; Hoang, P. N. N.; Peybernès, N.; Le Calvé, S.; Mirabel, P. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 194707.
 (13) Sokolov, O.; Abbott, J. P. D. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 775.
 (14) Winkler, A. K.; Holmes, N. S.; Crowley, J. N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5270.
 (15) Jedlovsky, P.; Partay, L.; Hoang, P. N. M.; Picaud, S.; von Hessberg, P.; Crowley, J. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15300.
 (16) Hantal, Gy.; Jedlovsky, P.; Hoang, P. N. M.; Picaud, S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14170.
 (17) Jedlovsky, P.; Hantal, Gy.; Neuróhr, K.; Picaud, S.; Hoang, P. N. M.; von Hessberg, P.; Crowley, J. N. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8976.
 (18) Hantal, Gy.; Jedlovsky, P.; Hoang, P. N. M.; Picaud, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6369.
 (19) Dominé, F.; Rey-Hanot, L. *Geophys. Res. Lett.* **2002**, *29*, 1873.
 (20) Adams, D. J. *Mol. Phys.* **1975**, *29*, 307.
 (21) Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Clarendon: Oxford, U.K., 1987.
 (22) Muller, E. A.; Rull, L. F.; Vega, L. F.; Gubbins, K. E. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1189.
 (23) Muller, E. A.; Hung, F. R.; Gubbins, K. E. *Langmuir* **2000**, *16*, 5418.
 (24) Stirolo, A.; Chialvo, A. A.; Gubbins, K. E.; Cummings, P. T. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 234712.
 (25) Moulin, F.; Picaud, S.; Hoang, P. N. M.; Pártay, L. B.; Jedlovsky, P. *Mol. Simul.* **2006**, *32*, 487.
 (26) Moulin, F.; Picaud, S.; Hoang, P. N. M.; Jedlovsky, P. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 164719.
 (27) Moulin, F.; Hoang, P. N. M.; Picaud, S.; Pártay, L. B.; Jedlovsky, P. *Comp. Lett.* **2008**, *4*, 105.
 (28) Garberoglio, G. *Langmuir* **2007**, *23*, 12154.
 (29) Puibasset, J.; Pellenq, R. J. M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 5613.
 (30) Puibasset, J.; Pellenq, R. J. M. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 094704.
 (31) Szorí, M.; Jedlovsky, P.; Roeselová, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**; DOI: 10.1039/B923382B.
 (32) Daub, C. D.; Patey, G. N.; Jack, D. B.; Sallabi, A. K. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 114706.
 (33) Croteau, T.; Bertram, A. K.; Patey, G. N. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10708.
 (34) Croteau, T.; Bertram, A. K.; Patey, G. N. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7826.
 (35) Tombácz, E.; Hajdú, A.; Illés, E.; László, K.; Garberoglio, G.; Jedlovsky, P. *Langmuir* **2009**, *25*, 13007.

(36) Atkinson, R. *Gas-phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds*; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1994**, Monograph (2), pp. 1–216.

(37) Journet, E.; Le Calvé, S.; Mirabel, P. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14112.

(38) Kerbrat, M.; Le Calvé, S.; Mirabel, P. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 925.

Table 1. Data of the Adsorption Isotherm of Benzaldehyde on Ice, as Obtained from the Simulations

$\mu/\text{kJ mol}^{-1}$	$\langle N \rangle$	$\Gamma/\mu\text{mol m}^{-2}$	p/p_0
-60.66	280.0		
-61.05	280.0		
-61.10	114.7	6.84	0.988
-61.15	114.3	6.82	0.963
-61.24	113.0	6.74	0.916
-61.34	112.4	6.71	0.872
-61.44 ^a	111.7	6.66	0.829
-61.53	112.4	6.70	0.789
-61.63	112.9	6.73	0.750
-61.73	113.7	6.78	0.714
-61.82	112.1	6.68	0.679
-61.92	110.1	6.57	0.646
-62.01	111.2	6.63	0.614
-62.21 ^b	59.67	3.56	0.556
-62.59	45.13	2.69	0.455
-62.98	32.63	1.95	0.373
-63.36	29.31	1.75	0.305
-63.75 ^c	21.86	1.30	0.250
-64.14	18.77	1.12	0.204
-64.52	13.09	0.781	0.167
-64.91	12.15	0.725	0.137
-65.29	7.61	0.454	0.112
-65.68	7.35	0.438	9.19×10^{-2}
-66.07	7.47	0.446	7.52×10^{-2}
-66.45	5.18	0.309	6.16×10^{-2}
-67.42	3.66	0.218	9.19×10^{-2}
-68.38	2.66	0.099	3.73×10^{-2}
-69.35	1.98	0.118	2.27×10^{-2}
-70.31	0.99	0.059	8.33×10^{-3}

^aSystem I. ^bSystem II. ^cSystem III.

All the gases flowed into the reactor through Teflon tubing. The gas mixture containing benzaldehyde and water vapor diluted in helium was flowed through the reactor with a linear velocity ranging between 30 and 100 cm/s. Concentrations of benzaldehyde in the gas phase were calculated from their mass flow rates, temperature and pressure in the flow tube. All the flow rates were controlled and measured with calibrated mass flowmeters (Millipore, 2900 series). The pressure that ranged between 250 and 330 Pa was measured with two capacitance manometers (Edwards, 622 barocel, range 0–13000 Pa, and Keller, PAA-41, range 0–10000 Pa) connected at the top and bottom of the flow tube. Under our experimental conditions, the mixing time τ_{mix} between benzaldehyde flow and the main He flow was lower than 2 ms,³⁹ which corresponds to a mixing length smaller than 0.3 cm.

The gas stream coming out of the flow tube was analyzed using a differentially pumped mass quadrupole spectrometer Pfeiffer Vacuum QMS. Benzaldehyde was monitored at the main fragment ion CH_3CO^+ peak at $m/z = 43$ amu using a temporal resolution of 30 ms, an ionization energy of 60 eV and an emission current of 1000 μA .

2.2. Computer Simulations. In modeling the adsorption of benzaldehyde on ice, a series of 29 Monte Carlo simulations has been performed on the grand canonical (μ, V, T) ensemble at the temperature $T = 233$ K. The X , Y , and Z edges of the basic simulation box have been 100, 35.926, and 38.891 Å long, respectively, X being the axis perpendicular to the ice surface. Standard periodic boundary conditions have been applied. In modeling the ice phase 18 molecular layers of water, containing 160 molecules each, have been placed in the middle of the basic simulation box in the arrangement corresponding to the geometry of proton-disordered I_h ice beneath its (0001) surface. The chemical potential of benzaldehyde μ has been systematically varied in the simulations from -70.31 to -60.66 kJ/mol. In this way, the adsorption isotherm has simply been obtained as the average number of the benzaldehyde molecules in the system $\langle N \rangle$ as a function of their chemical potential. The benzaldehyde chemical potential values corresponding to the different

simulations as well as the resulting values of $\langle N \rangle$ are collected in Table 1.

Water molecules have been described by the rigid five site TIP5P potential,⁴⁰ since the melting point of this model is known to be rather close to that of real water.⁴¹ Benzaldehyde has been modeled by the OPLS force field⁴² using the charge distribution calculated by Canneaux et al.⁴³ The interaction energy of two molecules has been calculated as the sum of their site-site Lennard-Jones and charge-charge Coulomb interactions. All interactions have been truncated to zero beyond the molecular center-center cutoff distance of 12.5 Å. In accordance with the original parametrization of the potential models used,^{40,42} no long-range correction for the electrostatic interaction has been applied. The total potential energy of the system has been calculated as the sum of the pair interaction energies of all molecule pairs.

In the simulations, performed by using the program MMC⁴⁴ particle displacement and benzaldehyde insertion/deletion attempts have been done in alternating order. In a particle displacement step a randomly chosen molecule has been randomly displaced by no more than 0.25 Å and randomly rotated around a randomly chosen space-fixed axis by no more than 15°. Water and benzaldehyde molecules have been selected for such moves with equal probabilities. Particle insertion/deletion steps have been done using the cavity biased algorithm of Mezei.^{45,46} Thus, new molecules have only been tried to be inserted into empty cavities of the minimum radius of 2.9 Å. Suitable cavities have been searched for in the system along a $100 \times 100 \times 100$ grid, which has been regenerated after every million Monte Carlo steps. Particle insertion and deletion attempts have been done in alternating order.

The systems have been equilibrated by performing 100–500 million Monte Carlo steps. The number of benzaldehyde molecules in the system has then been averaged over 300–400 million equilibrium configurations. Finally, at selected chemical potential values 2000 sample configurations, separated from each other by 100 000 Monte Carlo steps each, have been saved for detailed analyses. In these analyses the two ice surfaces present in the basic box have been treated separately, thus, all the results have been averaged not only over the 2000 sample configurations, but also over these two ice surfaces per system.

3. Adsorption Isotherm

3.1. Experimental Isotherms. Uptake experiments were performed by first establishing a highly stable flow of benzaldehyde in the injector, this injector being positioned past the end of the ice film. The injector was then moved quickly to an upstream position so that the ice film was exposed to benzaldehyde. The uptake of benzaldehyde on the ice film leads to a drop of signal as shown in Figure 1. After a time-scale ranging from several seconds to a few minutes depending on the concentration of the gas mixture, the ice surface was then saturated and the MS-signal returned to its initial level. When the injector was pushed back, benzaldehyde desorbed from the ice surface and the signal increased and then again returned to its initial level. Similar experiments were conducted over the temperature range of 233–253 K and for gas phase concentrations varying from 1.56×10^{12} to 1.87×10^{13} molecules/cm³.

(39) Taylor, G. *Proc. R. Soc. London* **1953**, *219*, 186.

(40) Mahoney, M.; Jorgensen, W. L. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 8910.

(41) Vega, C.; Sanz, E.; Abascal, J. L. F. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 114507.

(42) Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11225.

(43) Canneaux, S.; Soetens, J. C.; Henon, E.; Bohr, F. *Chem. Phys.* **2006**, *327*, 212.

(44) Mezei, M. *MMC: Monte Carlo program for simulation of molecular assemblies*. URL: <http://inka.mssm.edu/~mezei/mmc>.

(45) Mezei, M. *Mol. Phys.* **1980**, *40*, 901.

(46) Mezei, M. *Mol. Phys.* **1987**, *61*, 565. Erratum: Mezei, M. *Mol. Phys.* **1989**, *67*, 1207.

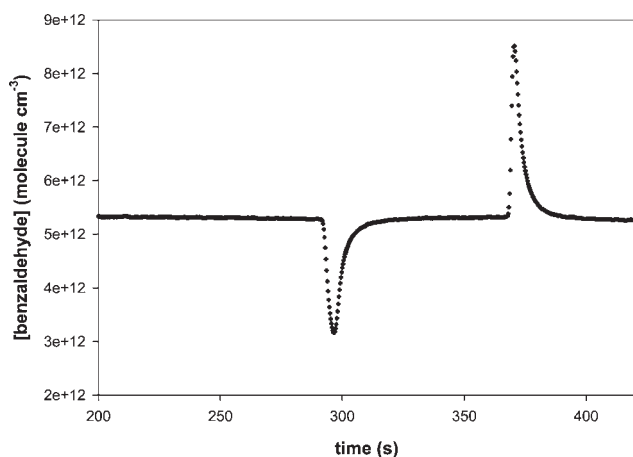


Figure 1. Gas phase concentration of benzaldehyde as a function of time during its adsorption on ice surfaces at 233 K (with $[\text{benzaldehyde}]_{\text{gas phase}} = 5.3 \times 10^{12}$ molecules/cm³).

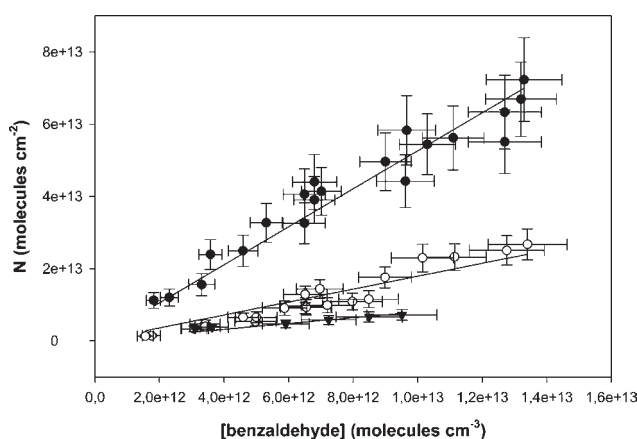


Figure 2. Adsorption isotherms of benzaldehyde on pure ice at 233 K (full circles), 243 K (open circles), and 253 K (full triangles). The solid lines correspond to the linear fits according to eq 5.

3.1.1. Surface Coverage. The number of benzaldehyde molecules adsorbed on the ice surface N_{ads} was determined from the integrated area of the adsorption peak and the total flow rate in the flow tube. The surface coverage N of benzaldehyde was then calculated from the geometric exposed ice surface area A_{ice} as to $N = N_{\text{ads}} / A_{\text{ice}}$. The experiments were performed several times, using newly generated ice surfaces and several gas mixtures in order to ensure the reproducibility of the data.

Surface coverage N versus gas phase concentrations is plotted in Figure 2 for three temperatures, i.e., 233, 243, and 253 K. The relative errors on the gas phase concentrations, which range between 8 and 16% (horizontal error bars in this figure) have been calculated from the possible uncertainties of the total pressure in each flow. The quoted errors on N (vertical error bars) arise from uncertainties made on the total flow rate, exposed ice area and concentrations in the gas phase. They also include a systematic 2% error that corresponds to the error on the integrated area of adsorption peaks. These resulting errors on N vary between 15 and 27%.

3.1.2. Langmuir Fit of the Isotherms and Heat of Adsorption. Since the main assumptions of the Langmuir theory, namely that (i) adsorption cannot proceed beyond monolayer coverage, and (ii) the adsorption of a new particle occurs independently from the occupancy of other adsorption sites, are certainly valid in

the pressure range of our measurements, we used this theory to analyze our experimental data. According to this theory, the number of molecules adsorbed per unit area of ice surface is related to the concentration of benzaldehyde in the gas phase as

$$\theta = \frac{N}{N_M} = \frac{K_{\text{ads}}(T)[\text{benzaldehyde}]_{\text{gas}}}{1 + K_{\text{ads}}(T)[\text{benzaldehyde}]_{\text{gas}}} \quad (1)$$

where θ is the fractional coverage, N_M is the monolayer capacity, the brackets $[\dots]_{\text{gas}}$ stand for the gas phase concentration, and $K_{\text{ads}}(T)$ is the temperature dependent adsorption constant that describes partitioning between adsorbed and nonadsorbed molecules.

From a thermodynamic point of view, the equilibrium between the gas phase and the surface can also be expressed by using a dimensionless, temperature dependent partition coefficient, $K(T)$:

$$\frac{N}{[\text{benzaldehyde}]_{\text{gas}}} \times \frac{A}{V} = \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{ads}}}{RT}\right) = K(T) \quad (2)$$

where R is the gas constant, A/V is the area-to-volume ratio of an ideal gas adsorbed at the surface, and ΔG_{ads} is the free energy of adsorption. A/V defines the standard state for the adsorbed phase. In absence of general agreement on the choice of a standard state, the ratio of A/V is conveniently considered equal to $\sim 1.7 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$,^{47,48} which corresponds to the molar area of $3.74 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{mol}$. Note that the enthalpy does not depend on the choice of standard states.⁴⁹ The advantage of the chosen standard state is its independence of temperature, particle size, and absolute values of both V and A .⁵⁰ ΔG_{ads} is related to the enthalpy and entropy of adsorption (ΔH_{ads} and ΔS_{ads} , respectively) via the Gibbs equation:

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T\Delta S_{\text{ads}} = -RT \ln K(T) \quad (3)$$

At low concentrations $K_{\text{ads}}(T)[\text{benzaldehyde}]_{\text{gas}} \ll 1$; therefore, using eqs 1 and 2, the relation of K and K_{ads} can be written as follows:

$$K_{\text{ads}}(T) \times N_M = K(T) \times \frac{V}{A} \quad (4)$$

In addition, N increases linearly with the concentration of benzaldehyde with a slope of $N_M \times K_{\text{ads}}(T)$ or $K(T) \times V/A$:

$$\begin{aligned} N &= K_{\text{ads}}(T) \times N_M \times [\text{benzaldehyde}]_{\text{gas}} \\ &= K(T) \times \frac{V}{A} \times [\text{benzaldehyde}]_{\text{gas}} \end{aligned} \quad (5)$$

Figure 2 shows linear isotherms on pure ice of N versus $[\text{benzaldehyde}]_{\text{gas}}$ at 233, 243, and 253 K. The resulting values of both $K(T)$ and $K_{\text{ads}} \times N_M$ are derived from the slope of these plots according to eq 5 and are reported in Table 2. For each temperature, ΔG_{ads} can be obtained from the value of K according to eq 3.

The temperature dependence of $K(T)$ between 233 and 253 K can, in principle, be used to determine the adsorption enthalpy

(47) Kemball, C. *Proc. R. Soc. London, Ser. A: Math. Phys. Sci.* **1946**, 187, 73.

(48) Kemball, C.; Rideal, E. K. *Proc. R. Soc. London, Ser. A: Math. Phys. Sci.* **1946**, 187, 53.

(49) Carmichael, H. J. *Chem. Educ.* **1976**, 53, 695.

(50) Bartels, T.; Eichler, B.; Zimmermann, P.; Gaggeler, H. W.; Ammann, M. *Atmos. Chem. Phys.* **2002**, 2, 235.

Table 2. Values of $N_M \times K_{\text{ads}}(T)$, $K(T)$, ΔG_{ads} , and ΔH_{ads} for Benzaldehyde Adsorption on Pure Ice at 233, 243, and 253 K, Where the Quoted Errors Correspond to the 2σ Level +5% (See the Text)

T/K	$N_M \times K_{\text{ads}}/\text{cm}^a$	$r^2{}^b$	$K \times 10^{-7}{}^a$	$-\Delta G_{\text{ads}}/\text{kJ mol}^{-1}{}^c$	$-\Delta H_{\text{ads}}/\text{kJ mol}^{-1}{}^c$
233	5.26 (± 0.52)	0.93	8.94 (± 0.88)	35.5 (± 2)	61.4 (± 9.7)
243	1.79 (± 0.24)	0.88	3.04 (± 0.41)	34.8 (± 2)	61.8 (± 9.9)
253	0.80 (± 0.11)	0.86	1.36 (± 0.19)	34.5 (± 2)	62.7 (± 10.0)

^a Determined from the slopes of the plots of N versus benzaldehyde concentration (see eq 5). ^b r^2 is a measure of the goodness-of-fit of the linear regression. ^c ΔG_{ads} is obtained from eq 3. ΔH_{ads} is derived from eq 3, where ΔS_{ads} was set to be -111.3 J/K mol .

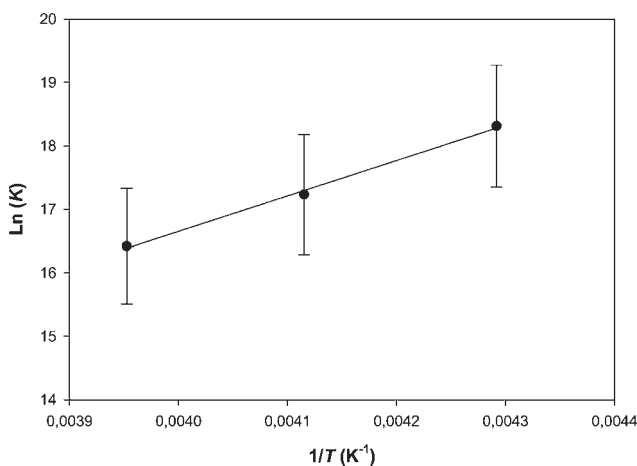


Figure 3. Plot of K as a function of $1/T$ corresponding to benzaldehyde adsorption on pure ice. The adsorption enthalpy is derived from the slope according to eq 3.

ΔH_{ads} of benzaldehyde on pure ice according to eq 3. The plot of $\ln K$ versus $1/T$ is linear for the temperature range 233–253 K (see Figure 3). However, the linear fit of $\ln K$ versus $1/T$ leads to large uncertainties since we only have three points to be fitted. Indeed, the adsorption enthalpy value resulted from a linear weighted least-squares fitting of these data is $\Delta H_{\text{ads}} = -46 \pm 8 \text{ kJ/mol}$ (the quoted error is given at 2σ level +5%). Further, this value of ΔH_{ads} is slightly higher than the enthalpy of condensation of -50.3 kJ/mol ,⁵¹ which is thermodynamically not consistent. Therefore, we used a different approach to determine the adsorption enthalpy of benzaldehyde on ice at the temperatures of the measurements. Thus, ΔS_{ads} was fixed according to the Trouton's rule,⁵² where $\Delta S_{\text{ads}} \sim \Delta S_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}}/T_b$, T_b being the boiling temperature. According to this last equation, ΔS_{ads} is then -111.3 J/K mol for benzaldehyde. Substituting the obtained value to eq 3 ΔH_{ads} can be then calculated. As shown in Table 2, the resulting values for ΔH_{ads} are the following (in units of kJ/mol): -61.4 ± 9.7 (233 K), -61.9 ± 9.9 (243 K), and -62.7 ± 10.0 (253 K), where the quoted errors correspond to 2σ levels +5%.

3.1.3. Comparison with Previous Studies. Since this study is the first to report adsorption of benzaldehyde on ice surfaces, the comparison is rather limited. Nevertheless, our experimental data can be conveniently compared with those obtained in a previous work for acetaldehyde.⁹ As shown in Figure 4, for a given gas phase concentration, the number of benzaldehyde molecules adsorbed on ice is much higher than that obtained for acetaldehyde at 233 K. The same behavior has been observed for the two

(51) Ambrose, D.; Connett, J. E.; Green, J. H. S.; Hales, J. L.; Head, A. J.; Martin, J. F. J. *Chem. Thermodyn.* **1975**, *7*, 1143.

(52) Atkins, P. W. *Physical chemistry*, 5th ed.; Oxford University Press: Oxford, U.K., 1994.

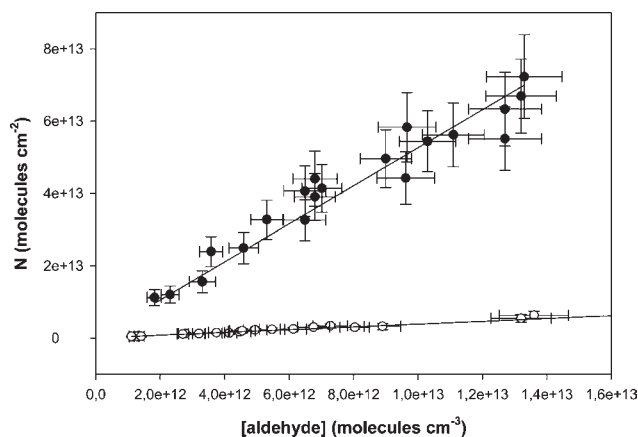


Figure 4. Comparison of adsorption isotherms of benzaldehyde (full circles) and acetaldehyde⁹ (open circles) on pure ice at 233 K. Plot of the number of molecules adsorbed per surface unit versus the absolute gas phase concentration of aldehyde.

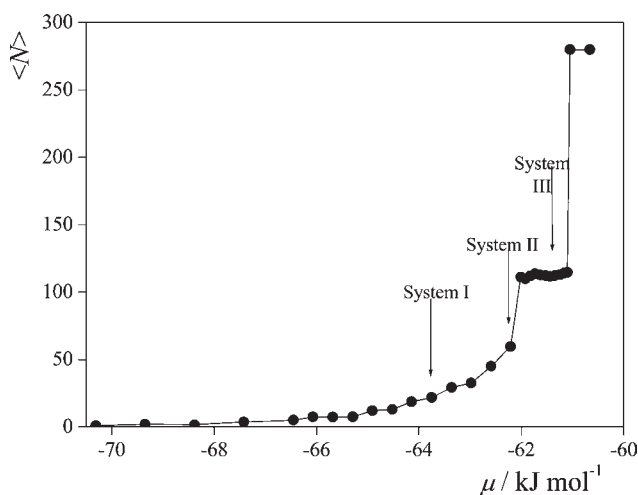


Figure 5. Average number of benzaldehyde molecules in the basic simulation box as a function of the benzaldehyde chemical potential. The arrows indicate the three systems considered for detailed analysis.

other studied temperatures, i.e. 243 and 253 K. The ratio between the two slopes is 1.7 at 253 K and reaches up to 12.1 at 233 K.

3.2. Isotherm Resulted from Computer Simulations. The calculated adsorption isotherm is shown in Figure 5 in the $\langle N \rangle$ vs μ form. As is seen, at low chemical potentials it shows an exponential increase up to the μ value of about -62 kJ/mol . The exponential increase of the isotherm indicates that the adsorption of an individual molecule at the ice surface is independent from the presence or absence of other adsorbed benzaldehyde molecules. Then, in the chemical potential range between -62.0 and -61.1 kJ/mol the isotherm exhibits a saturation plateau, where the surface density of the benzaldehyde molecules is about $6.7 \mu\text{mol/m}^2$. This plateau corresponds to the presence of a particularly stable adsorption layer. It should be noted that such a saturation plateau was found to be completely missing from the adsorption isotherm of formaldehyde on ice.¹⁶ Properties of this stable layer are analyzed in detail in a following section. Finally, between the μ values of -61.1 and -61.05 kJ/mol condensation of benzaldehyde occurs; above this chemical potential the system contains liquid benzaldehyde.

It should be noted that although GCMC calculations often show a hysteresis loop between the adsorption and desorption isotherms,^{53–55} such an adsorption hysteresis is not an artifact (or simply a particular feature) of the GCMC method, but it is a well-known physical phenomenon shown exclusively by porous materials.^{56,57} On the other hand, no adsorption hysteresis occurs at flat surfaces, such as the one simulated here. The lack of such a hysteresis loop on flat surfaces has also been demonstrated by GCMC computer simulations.³⁵ Therefore, we did not calculate the desorption isotherm of benzaldehyde in the present study, as it should coincide with the adsorption isotherm.

Considering the behavior of the calculated isotherm we have chosen three different chemical potential values at which detailed analysis of the adsorption layer is performed. Thus, system I, corresponding to the chemical potential value of -63.75 kJ/mol is located at the exponentially rising part of the isotherm. At this chemical potential value even the first molecular layer of the adsorbed benzaldehyde molecules is far from being saturated. System II, being at the μ value of -62.21 kJ/mol is located close to the saturation plateau, whereas system III is chosen to be at this plateau, at $\mu = -61.44$ kJ/mol, where the benzaldehyde molecules form their particularly stable adsorption layer. Instantaneous equilibrium snapshots of systems I–III are shown in Figure 6 as taken out from the simulations.

3.3. Comparison of the Experimental and Simulated Isotherms. The experimental and calculated isotherms can be compared by plotting the surface density of the adsorbed molecules Γ versus the relative vapor pressure of benzaldehyde p_{rel} (i.e., its pressure p normalized by the pressure of its saturated vapor p_0). Although the experimental saturated vapor pressure p_0 of benzaldehyde at 233 K is not available in the literature, it can be extrapolated from vapor pressure measurements performed at other temperatures using the Antoine equation:

$$\ln p_0 = A - \frac{B}{T + C} \quad (6)$$

Using the Antoine parameter values⁵⁸ of $A = 16.35$, $B = 3748.62$ K, and $C = -66.12$ K, corresponding to the pressure value in Torr units, the p_0 value of 0.295 Pa can be derived at 233 K.

The simulated isotherm can be converted to the Γ vs p_{rel} form using the relation³²

$$p_{\text{rel}} = \frac{p}{p_0} = \frac{\exp(\beta\mu)}{\exp(\beta\mu_0)} \quad (7)$$

where $\beta = 1/k_{\text{B}}T$, k_{B} being the Boltzmann constant, and μ_0 is the chemical potential value corresponding to the point of condensation. From the calculated isotherm the value of μ_0 has been determined to be -61.075 kJ/mol. The Γ and p_{rel} values corresponding to the different systems simulated are also included in Table 1.

The comparison of the experimental and calculated isotherms obtained at 233 K is presented in Figure 7. As is seen, the two isotherms are in excellent agreement with each other. Although

the simulation data correspond to slightly lower surface coverage values, the two set of data agrees with each other almost within the error bars. The observed agreement of the simulated and experimental isotherms confirms the validity of the computer model used, and demonstrates the relevance of the detailed analysis of the simulated configurations.

It should finally be noted that the simulated isotherm, determined in the entire $0 \leq p_{\text{rel}} \leq 1$ pressure range clearly shows a non-Langmuir behavior above the pressure range explored in the experiments. This non-Langmuir behavior, already suggested by the presence of the saturation plateau of the isotherm in the $\langle N \rangle$ vs μ form (see Figure 5), is in a clear contrast with our previous finding concerning the adsorption of formaldehyde on ice,¹⁶ and it is very probably due to the non-negligible lateral interaction of the adsorbed benzaldehyde molecules at moderate and high surface coverages.

4. Characterization of the Adsorption Layer

4.1. Density Profiles. The density profile of the benzaldehyde molecules in systems I–III is shown in Figure 8. In calculating these profiles the position of the benzene ring C atom to which the CHO group is attached has represented the position of the entire benzaldehyde molecule. As is seen, in system I the obtained profile is unimodal, having its peak at the X value of 33.9 Å, just about 2 Å away from the point where the ice density drops to zero. This close contact with the ice phase suggests that the benzaldehyde molecules in this system are probably lying parallel with the ice surface. However, in system II the density peak of the benzaldehyde molecules is already bimodal. The first maximum of the broad, split peak is close to the position of the peak in system I, whereas the second maximum appears farther away from the ice phase, i.e., at $X = 35.1$ Å. The fact that the density peak is now split into two separate maxima indicates that the adsorbed molecules are aligned in two different orientations relative to the ice surface. Further, the fact that the second maximum is almost 1 Å farther away from the ice phase than the first one suggests that, besides the parallel-like orientation corresponding to the first maximum, the other preferred alignment of the benzaldehyde molecules is probably close to be perpendicular to the surface. This point is investigated in detail in the following subsection.

Finally, in system III, the benzaldehyde density profile exhibits again a unimodal peak, now at $X = 35.4$ Å, close to the position of the second maximum of the split peak of system II, and only a shoulder is seen around the X value of 34 Å. This main peak is followed by a small second peak around the X value of 37.7 Å. This finding suggests that (i) in system III, i.e., when benzaldehyde forms a particularly stable adsorption layer at the ice surface, the dominant orientation of its molecules is already more or less perpendicular to the surface (in accordance with the simple expectation that the number of adsorbed molecules being in contact with the ice surface can be maximized this way), and (ii) besides the already saturated first molecular layer, traces of a second molecular layer are also present in this stable adsorption layer of the benzaldehyde molecules.

4.2. Orientation of the Adsorbed Molecules. In describing the orientational statistics of rigid molecules relative to an external surface the bivariate joint distribution of two independent orientational variables has to be calculated.^{59,60} We have shown that the angular polar coordinates ϑ and ϕ of the surface

(53) Jorge, M.; Seaton, N. A. *Mol. Phys.* **2002**, *100*, 3803.

(54) Libby, B.; Monson, P. A. *Langmuir* **2004**, *20*, 4289.

(55) Striolo, A.; Chialvo, A. A.; Gubbins, K. E.; Cummings, P. T. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 234712.

(56) Hunter, R. J. *Foundations of Colloid Science*; Oxford University Press: Oxford, U.K., 2000.

(57) Shaw, D. J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*; Butterworth-Heinemann: Oxford, U.K., 1992.

(58) Sinnott, R. K. *Chemical Engineering Design*, 4th ed.; Coulson and Richardson's Chemical Engineering Series, Vol. 6; Elsevier Butterworth-Heinemann: Oxford, U.K., 2005.

(59) Jedlovsky, P.; Vincze, Á.; Horvai, G. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 2271.

(60) Jedlovsky, P.; Vincze, Á.; Horvai, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 1874.

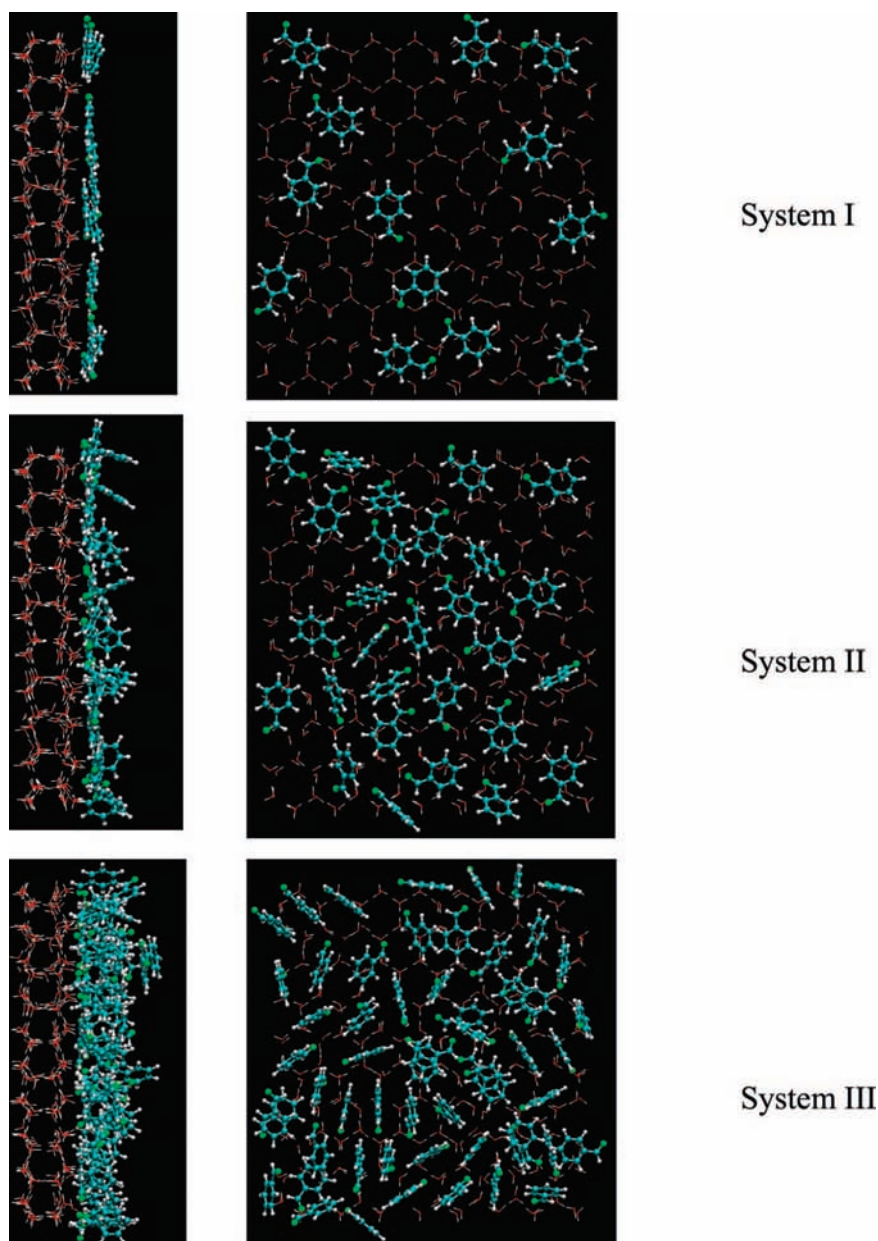


Figure 6. Instantaneous equilibrium snapshot of the benzaldehyde layer adsorbed at the ice surface as taken out from the simulations of system I (top row), system II (middle row), and system III (bottom row). The snapshots are shown both in side view (first column) and in top view (second column).

normal vector in a local Cartesian frame fixed to the individual molecules are a sufficient choice of such variables.^{59,60} However, since the polar angle ϑ is formed by two general spatial vectors, but ϕ is the angle of two vectors restricted to lie in a given plane (i.e., the xy plane of the local frame) by definition, uncorrelated orientation of the molecules with the surface results in a uniform bivariate distribution only if $\cos \vartheta$ and ϕ are chosen to be the independent variables.

In analyzing the orientation of the adsorbed benzaldehyde molecules relative to the ice surface we defined this local Cartesian frame in the following way. The origin of this frame is the O atom, its z axis points along the O=C double bond, axis y also lies in the plane of the molecule in such a way that the y coordinate of the H atom of the CHO group is negative, and axis x is perpendicular to the molecular plane. Finally, we use the convention that the surface normal vector X is directed from the bulk ice phase

toward the adsorption layer. It should also be noted that, due to the planar symmetry of the benzaldehyde molecule, this frame is always chosen in such a way that ϕ does not exceed 180° . The definition of this local Cartesian frame and of the polar angles ϑ and ϕ of the surface normal vector pointing away from the ice phase X in this frame is illustrated in Figure 9.

The $P(\cos \vartheta, \phi)$ orientational maps of the adsorbed benzaldehyde molecules in systems I–III are shown in Figure 10. As is seen, at low surface coverages (i.e., in system I) the $P(\cos \vartheta, \phi)$ distribution exhibits two sharp peaks at about $\cos \vartheta = 0.1$ and $\phi = 0^\circ$, and at $\cos \vartheta \sim 0.1$ and $\phi = 180^\circ$. These peaks correspond to the same preferred alignment, denoted here by α , i.e., when the benzaldehyde molecule lies almost parallel with the ice surface, and the C=O bond declines slightly, by about $5\text{--}10^\circ$ from the surface plane pointing toward the ice phase with the O atom. With increasing surface coverage also another peak of the $P(\cos \vartheta, \phi)$

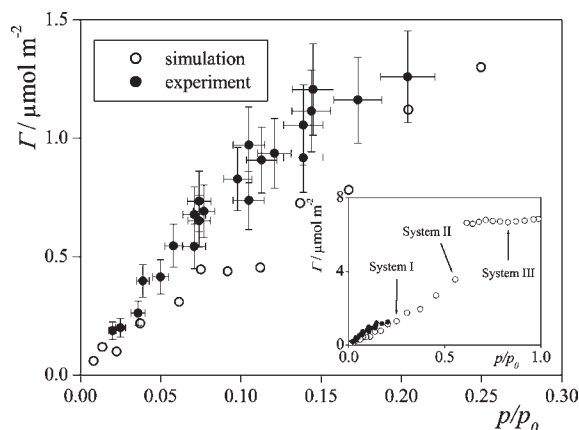


Figure 7. Comparison of the experimental (full circles) and simulated (open circles) adsorption isotherms of benzaldehyde on ice at 233 K. The error bars of the simulated data points are always smaller than the symbols. The inset shows the same comparison in the entire $0 \leq p_{\text{rel}} \leq 1$ pressure range. The arrows indicate the three systems considered for detailed analysis.

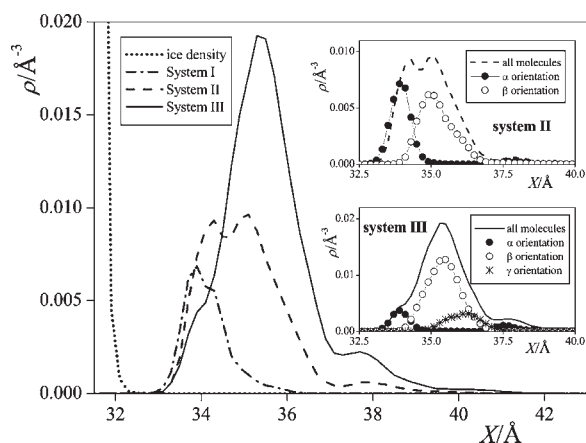


Figure 8. Number density profile of the adsorbed benzaldehyde molecules in system I (dash-dotted line), system II (dashed line), and system III (solid line). The number density profile of the surface waters is also indicated (dotted line). The insets show the contribution of the α (full circles), β (open circles) and γ (asterisks) oriented benzaldehyde molecules to the total density profile in systems II (upper inset) and III (lower inset).

map, marked here by β , emerges around its $\cos \vartheta \sim 0.2$, $\phi = 90^\circ$ point. Thus, in system II this peak is only seen as a small secondary maximum, but in system III it becomes the dominant feature of the orientational map. In this alignment the plane of the benzaldehyde molecule is perpendicular to the ice surface, the C=O double bond declines from the parallel alignment with the surface by about $15\text{--}20^\circ$, the benzene ring points to the vapor phase, whereas the C–H bond of the aldehyde group rather straight to the ice surface. Finally, in system III, i.e., in the stable adsorption layer of benzaldehyde a third orientation, corresponding to the $\cos \vartheta$ value of -1 is also slightly preferred. In this orientation, denoted by γ the benzaldehyde molecule is again perpendicular to the ice surface, but now points by its C=O group straight away from the ice phase. The preferred orientations α , β , and γ of the adsorbed benzaldehyde molecules are illustrated in Figure 10.

The preference of the adsorbed molecules for an almost parallel alignment with the surface at low coverages and the increasing importance of the nearly perpendicular alignments with

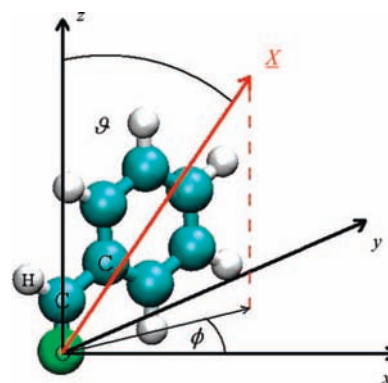


Figure 9. Definition of the local Cartesian frame fixed to the individual benzaldehyde molecules, and of the polar angles ϑ and ϕ of the surface normal vector, pointing, by our convention, away from the ice phase, X , in this frame.

increasing surface coverage are in accordance with our previous assumptions, made in the density profile analysis. In order to demonstrate the relation between these orientational preferences with the shape of the density peaks in the systems of relatively high surface coverages, we have calculated in systems II and III the density profiles of the molecules of different orientations separately. This deconvolution of the density peaks according to the molecular orientations is shown in the insets of Figure 8. This analysis reveals that the first maximum of the split density peak in system II and the shoulder at the ice phase side of the main peak in system III, similarly to the entire peak in system I, are indeed given by the benzaldehyde molecules of orientation α , i.e., the ones that lie almost parallel with the ice surface. Further, the second maximum of the split density peak of system II as well as the main peak of system III are given by the molecules that are perpendicular to the surface. Benzaldehyde molecules of orientation γ in system III contribute to the high X side of the main density peak, leading to a broadening of this peak with respect to that in system II farther away from the ice surface. Finally, it is also seen that the molecules forming traces of the second molecular layer in system III (i.e., the ones contributing to the small second density peak in this system) are again in orientation α , lying parallel with the ice surface.

In understanding the origin of these preferences of the adsorbed molecules, their possible interactions with the rest of the system at different surface coverages have to be considered. Thus, in the case of highly unsaturated outmost molecular layers, such as the first molecular layer in system I and the second molecular layer in system III the interaction of the molecules of this layer with the rest of the system can be maximized in their lying orientation α , when all of their atoms can get as close to the ice phase or to the inner layer as possible. Further, in this alignment the delocalized π electron system of the benzene ring can interact with the nearby O atoms of high electronegativity (i.e., with the water O atoms at the ice surface in the case of system I, and with the outward oriented O atoms of the benzaldehyde molecules of alignment γ in the first molecular layer in the case of system III). Finally, the slight, $5\text{--}10^\circ$ deviation of the α oriented molecules from the exactly parallel alignment with the surface in system I allows them to form hydrogen bonds with the flatly aligned surface O–H groups¹⁵ of the ice phase, as illustrated in Figure 11a.

Upon saturation of the first molecular layer, however, the increasing amount of the adsorbed benzaldehyde molecules increasingly compete for the area to be occupied at the surface,

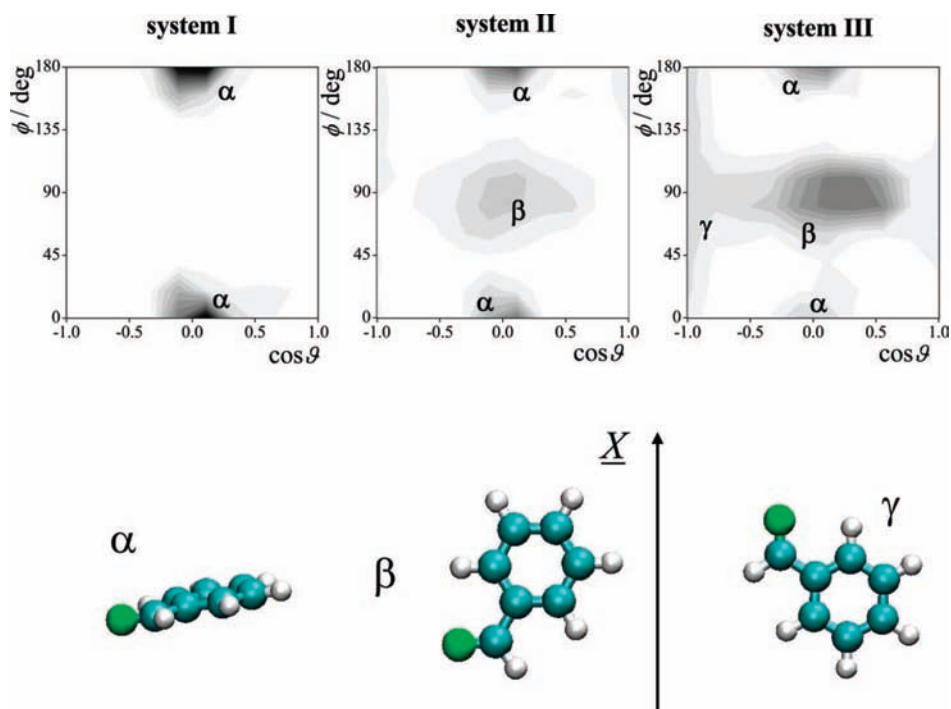


Figure 10. Orientational map of the adsorbed benzaldehyde molecules in systems I (first map), II (second map), and III (third map). Darker colors indicate higher probabilities. The peaks corresponding to the preferred benzaldehyde orientations are marked by α , β , and γ on the maps. The three preferred benzaldehyde orientations are also illustrated. X is the surface normal vector pointing away from the ice phase.

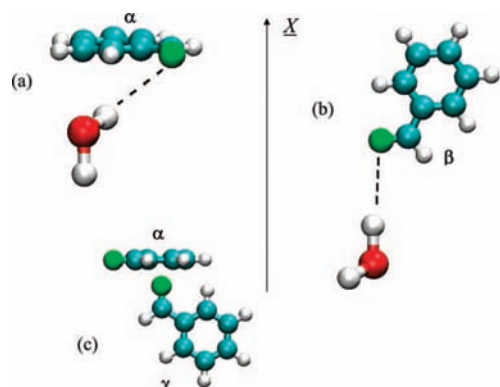


Figure 11. Illustration of the strong attractive interactions stabilizing the adsorbed benzaldehyde molecules in different orientations. (a) Hydrogen bonding between a surface water and an adsorbed benzaldehyde molecule of orientation α . (b) Hydrogen bonding between a surface water and an adsorbed benzaldehyde molecule of orientation β . (c) Electron transfer-like interaction between a benzaldehyde molecule of orientation γ in the first molecular layer and another benzaldehyde molecule of orientation α in the second molecular layer. X is the surface normal vector pointing away from the ice phase.

and this competition gives rise to their preference for the perpendicular orientation. Among these alignments orientation β is stabilized by a hydrogen bond formed with a surface water molecule (see Figure 11b). Finally, the preference of the benzaldehyde molecules for orientation γ occurs simultaneously with the appearance of the second molecular layer in system III, since γ -oriented molecules of the first molecular layer can stabilize the α -oriented, lying molecules of the second molecular layer through the interaction of the outward oriented O atom of the former, and the lying aromatic benzene ring of the latter molecule (see Figure 11c).

4.3. Energetics of the Adsorption. In order to analyze also the energetic background of the adsorption we have calculated the distribution of the U_b binding energy of an adsorbed benzaldehyde molecule (i.e., its interaction energy with the rest of the system) as well as that of its contributions coming from the interaction with the ice phase, U_b^{ice} , and with the other adsorbed benzaldehyde molecules, U_b^{BA} . The distribution of the U_b binding energy and its contributions U_b^{ice} and U_b^{BA} are shown in Figure 12 as obtained in systems I–III.

In system I, the distribution of the ice contribution to the total binding energy $P(U_b^{\text{ice}})$ is unimodal, having its peak at about -64 kJ/mol. The unimodality of this peak is in accordance with our previous finding that here all the adsorbed molecules are aligned in a rather similar way. The mean value of this distribution turns out to be -59.4 ± 5.1 kJ/mol (error corresponding to the 95% level of confidence), which agrees roughly with the sum of ice-substrate interaction energies obtained for benzene (-39 kJ/mol, measured at the surface of amorphous solid water at 141 K)⁶¹ and for formaldehyde (-27.3 kJ/mol, obtained from computer simulation at the surface of I_h ice at 200 K)¹⁶ at low surface coverages. Further, this value is in an excellent agreement with the experimental value of the adsorption enthalpy of -61.4 ± 9.7 kJ/mol, obtained at very low surface coverages (i.e., when benzaldehyde–benzaldehyde interactions are negligible), as derived from eq 3.

In system II the $P(U_b^{\text{ice}})$ distribution is bimodal: besides its peak around -58 kJ/mol it also exhibits another, higher peak at about -38 kJ/mol. This bimodal shape of the $P(U_b^{\text{ice}})$ distribution is consistent with the dual orientational preferences of the adsorbed molecules in this system. Clearly, the peak at lower energies is given by the α , while that at higher energies by the β oriented benzaldehyde molecules (see the upper inset of Figure 12). Considering the fact that the benzaldehyde molecule can form one

(61) Bahr, S.; Kemper, V. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 074707.

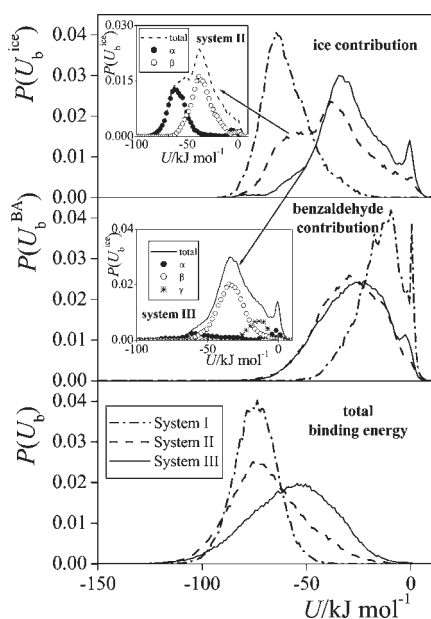


Figure 12. Distribution of the total binding energy of an adsorbed benzaldehyde molecule (i.e., the energy of its interaction with the rest of the system, bottom panel), and its contributions coming from the interaction with the other adsorbed benzaldehyde molecules (middle panel) and with the ice phase (top panel) in systems I (dash-dotted line), II (dashed line), and III (solid line). The insets show the contribution of the α (full circles), β (open circles) and γ (asterisks) oriented benzaldehyde molecules to the ice contribution of the binding energy in systems II (upper inset) and III (lower inset).

hydrogen bond with the surface water molecules in both of these orientations, the roughly 20 kJ/mol difference between the positions of these peaks provides an estimate for the strength of the electron transfer interaction from the aromatic benzene ring toward the highly electronegative water O atom, which occurs only in orientation α .

Finally, in system III, the $P(U_b^{\text{ice}})$ distribution exhibits only a shoulder at -58 kJ/mol, its main peak appears at about -34 kJ/mol, this peak exhibits another shoulder at its high energy side around -14 kJ/mol, and the distribution has another small peak close to zero. As is expected, the shoulder at low energies is given by the few α oriented molecules, similarly to system II the main peak is again due to the molecules of orientation β , the high energy side shoulder of this peak can be attributed to the molecules of orientation γ , which cannot form hydrogen bond with the ice surface, whereas the peak around zero energies is given by the α oriented molecules of the second molecular layer, already not being in contact with the ice phase (see the lower inset of Figure 12).

The distribution of the binding energy contribution coming from the other benzaldehyde molecules $P(U_b^{\text{BA}})$ has a peak at zero and another one around -10 kJ/mol in system I. The zero energy peak is clearly coming from the isolated benzaldehyde molecules. The presence of the other, lower energy peak in the system of low surface coverage is somewhat surprising, as it indicates the tendency of the adsorbed benzaldehyde molecules for forming lateral self-aggregates rather than being always isolated from each other. At higher surface coverages, however, the $P(U_b^{\text{BA}})$ distribution becomes unimodal, having its peak around -28 kJ/mol. This energy is given by the π - π interaction of the neighboring benzene rings and by the dipole-dipole interaction of the neighboring aldehyde groups.

The distribution of the entire U_b binding energy exhibits a single peak around -75 kJ/mol both in system I and system II. The total energy accompanying the adsorption of a benzaldehyde molecule in these systems is rather low, certainly much lower than that of formaldehyde,¹⁶ being comparable with that of substrates forming multiple hydrogen bonds with the ice surface, such as methanol¹⁵ or formic acid.¹⁷ The lack of the possibility of multiple hydrogen bond formation is compensated here by the electron transfer-like interaction between the aromatic benzene ring of the benzaldehyde molecules in orientation α and the surface water O atoms, and by the π - π interaction of the benzene rings of neighboring benzaldehyde molecules in orientation β . Further increase of the surface coverage leads to somewhat weaker average attraction experienced by the individual molecules, as reflected in the fact that the peak of the $P(U_b)$ distribution appears around -50 kJ/mol in system III. This weakening of the average binding energy is, however, overcompensated by the large increase of the number of adsorbed molecules, making the adsorption layer corresponding to the plateau of the adsorption isotherm particularly stable.

5. Summary and Conclusions

In this paper, we presented a combined experimental and computer simulation investigation of the adsorption of benzaldehyde at the surface of ice at temperatures characteristic to the mid and upper troposphere. The power of using such a combined approach is clearly demonstrated. The simulated isotherm agrees almost perfectly with the experimental curve at 233 K. Further, the experimental and simulated values of the heat of adsorption, i.e., -61.4 ± 9.7 kJ/mol (experiment) and -59.4 ± 5.1 kJ/mol (simulation) also agree with each other very well. The observed good reproduction of the experimental data by the simulation confirms the relevance of the computer model used, and validates the results of the detailed analyses of the simulated configurations.

It is found that benzaldehyde forms a rather stable saturated adsorption layer at the surface of ice in an about 1 kJ/mol broad range of chemical potentials. This saturated adsorption layer is not monomolecular, but contains several molecules belonging to the second molecular layer, as well. At low surface coverages the adsorbed benzaldehyde molecules lie almost parallel with the ice surface, forming a hydrogen bond with a surface water molecule. This arrangement is further stabilized by the electron transfer interaction of a water O atom of high electronegativity and the delocalized π electron system of the benzene ring. With increasing surface coverages the adsorbed benzaldehyde molecules increasingly compete for the surface area to be occupied, leading to the increasing preference of a nearly perpendicular alignment of the molecules to the surface. In this preferred alignment the aldehyde group is still turned toward the ice phase, and the adsorbed molecule forms a hydrogen bond with the surface waters. Finally, the first molecular layer is saturated by the adsorption of benzaldehyde molecules in a third orientation, i.e., being perpendicular to the ice surface and turning their aldehyde group to the vapor phase. However, simultaneously with the appearance of these latter molecules several adsorbed benzaldehyde molecules appears also in the second molecular layer, lying parallel with the ice surface. These molecules can stabilize each other via the electron transfer interaction between the perpendicular aligned molecules of the first molecular layer and the π electron system of the benzene ring of the nearby lying molecules of the second layer. This interaction leads to the presence of traces of the second molecular layer in the stable saturated adsorption layer of benzaldehyde at the surface of ice. (It should be noted that the

effective potential models used here, originally parametrized to reproduce the properties of the corresponding condensed phases, should be able account for the *consequences* of the electronic structure of the molecules, such as the π - π interaction of two benzaldehyde molecules, or the interaction of the delocalized π system of the benzaldehyde ring with the highly electronegative O atom, even without explicitly describing the underlying electronic structure. This is similar to the well-known example of the description of the hydrogen bonding structure of water by simple models that obviously cannot account for the quantum chemical background of hydrogen bonding.)

Finally, this present work permits us to estimate the potential partitioning of benzaldehyde in tropospheric ice clouds. The fraction of benzaldehyde scavenged by ice surfaces contained in a cirrus cloud, $f_{\text{BA,cirrus}}$, can be estimated as follows:

$$f_{\text{BA,cirrus}} = \frac{[\text{A}]_{\text{solid}}}{[\text{A}]_{\text{g}} + [\text{A}]_{\text{solid}}} = \frac{N_{\text{M}} \times K_{\text{ads}} \times D_{\text{cirrus}}}{1 + N_{\text{M}} \times K_{\text{ads}} \times D_{\text{cirrus}}} \quad (8)$$

where D_{cirrus} is the surface area densities of ice ranging between 1×10^{-4} and $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{cm}^3$.⁶² Even in the densest ice clouds

and in the most favorable case experimentally studied here, i.e., $T = 233 \text{ K}$, only 0.05% of benzaldehyde could be adsorbed on pure ice surfaces at mid altitudes, which could be considered as negligible. Even if we assume that adsorption on ice surfaces may be more efficient at the lowest temperatures encountered in the upper troposphere, i.e., in the range of 193–213 K, and also at the rough ice surfaces present in the upper troposphere (as opposed to the flat surfaces studied here), the atmospheric behavior of benzaldehyde can probably be only described by its gas phase chemistry, including both photolysis and OH reactions.

Acknowledgment. This project is supported by the Hungarian OTKA Foundation under project No. 75328, by the French Ministry of Research through the LEFE/CHAT program, by the region of Alsace and the REseau Alsace de Laboratoires en Ingénierie et Sciences pour l'Environnement (REALISE), by the MTA-CNRS bilateral collaboration program under project No. FR-27/2009, and by the Hungarian-French Inter-governmental Science and Technology Program (BALATON). P.J. is a Bolyai János fellow of the Hungarian Academy of Sciences, which is gratefully acknowledged. G.H.'s Ph.D. is partly granted by the French Government, which is gratefully acknowledged.

(62) Solomon, S.; Borrmann, S.; Garcia, R. R.; Portmann, R.; Thomason, L.; Poole, L. R.; Winker, D.; McCormick, M. P. *J. Geophys. Res.* **1997**, *102*, 21411.

DOI: 10.1002/cphc.200((will be filled in by the editorial staff))

Adsorption of Hydroxyacetone on pure ice surfaces

Mélanie Petitjean^[a], Maria Darvas,^[b,c] Stéphane Le Calvé^{*[a]}, Pál Jedlovszky^[c]
Sylvain Picaud^{*[b]}

This paper is dedicated to professor Philippe Mirabel.

^[a] Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC, UMR 7515 CNRS/UdS), 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 02, France.

^[b] Institut UTINAM—UMR CNRS 6213, Faculté des Sciences, Université de Franche-Comté, F-25030 Besançon Cedex, France.

^[c] Laboratory of Interfaces and Nanosized Systems, Institute of Chemistry, Eötvös Loránd University, Pázmány Péter stny, 1/a, H-1117 Budapest, Hungary.

* corresponding authors : Stéphane Le Calvé (E-mail : slecalve@unistra.fr) ; Sylvain Picaud (E-mail : sylvain.picaud@univ-fcomte.fr)

The adsorption of hydroxyacetone molecules at the surface of ice is investigated by means of flow-tube reactor measurements in the temperature range 213-253 K. The number of molecules adsorbed per surface unit is conventionally plotted as a function of absolute gaseous concentration of hydroxyacetone and is compared to that previously obtained for acetone. In addition to the experimental measurements, molecular dynamics simulations performed at

tropospheric temperatures on the surface of hexagonal ice have also been performed to get more information on the details of the adsorption process at a molecular scale. By combining experimental and theoretical approaches, the enthalpy of adsorption, the monolayer capacity and the structural arrangement at the ice surface have been determined.

Introduction

The upper troposphere (UT) is characterized by low temperatures ranging from about 188 to 233 K and by the presence of ice (cirrus) as well as mixed ice/water clouds covering a substantial portion of the Earth's surface, roughly 50% of the time in equatorial regimes and 25% of the time at mid-latitudes^[1]. Ice clouds are formed in the troposphere at altitudes of 4-15 km where they can reflect the incoming solar radiation and trap the terrestrial infrared radiation. Depending on the dominant effect, this results either in a cooling or a warming of the underlying layers of air, according to the particle density, their morphology as well as their (surface) chemical composition. Therefore, the change of their frequency and distribution substantially impacts on the regional and global climate.

The interaction between trace gases and mixed or ice clouds can promote heterogeneous chemistry and, as a consequence, initiate the transfer of chemical species from the gas into the condensed phases. Hydrometeors hence appear to offer a favorable environment for fast physical and chemical transformations which can modify both trace gas and aerosol compositions.^[2] Below

approximately 230 K, clouds are predominantly composed of ice crystals with number densities in the range 0.001 – 50 cm⁻³.^[2-4]

The presence of Oxygenated Volatile Organic Compound (OVOCs) such as alcohols, aldehydes, ketones and carboxylic acids in the UT is also well established^[5-8] and could be explained as a consequence of a rapid convection from the polluted boundary layer.^[9] Recently, many laboratory and theoretical studies have focused on the adsorption of OVOCs on pure ice surfaces.^[10] The results have highlighted that even if the interaction between the organic compounds and pure ice is strong enough to lead to monolayer adsorption in laboratory experiments,^[10-16] the occurrence of cirrus clouds in UT will not affect significantly the gas phase concentrations of these species with the noticeable exception of organic acids.^[17]

However, so far, no experimental study has been aimed at the adsorption of polyfunctional OVOCs on ice surfaces, although the presence of several chemical functions are likely to modify their behaviour on ice surfaces (N_M , ΔH_{ads} , structural arrangement).

The major source of hydroxyacetone in the atmosphere corresponds to the oxidation of methacrolein (yield 42 %) ^[18-19]. Methacrolein is produced in the atmosphere mainly from the OH-initiated oxidation of isoprene, the main non-methane hydrocarbon in the troposphere.^[19-21] Once produced in the atmosphere, this hydroxyl carbonyl compound has a potentially large atmospheric impact since

it initiates the formation of HO_x radicals in the UT that are known to increase the oxidizing capacity of the atmosphere and therefore to influence the ozone budget.^[22] Although it is assumed that hydroxyacetone has relatively high vapour pressures, recent field observations indicate that it is an important atmospheric aerosol constituent. For example, Matsunaga et al.,^[23] provide evidence that hydroxyacetone, hydroxyacetaldehyde and methylglyoxal contribute significantly to organic aerosols, producing 10 to 120 Tg annually. In addition, hydroxyacetone can be considered as a simple model of polyfunctional OVOC *in situ* produced in the atmosphere by oxidation of many VOCs (isoprene, methacrolein, propene, acetone)^[19].

The goal of the present study is thus to examine the interaction of hydroxyacetone with ice surfaces, at temperatures relevant for the mid and upper troposphere, with an approach that combines experiments and theory. Surface coverages of hydroxyacetone on ice have then been experimentally measured for temperatures ranging from 233 K to 253 K. The information obtained from our experimental data has then been completed by molecular dynamics (MD) simulations performed in the same temperature range on a model proton-disordered ice surface, in order to get more details in the corresponding adsorption process. To our knowledge, this work is the first to report uptake of hydroxyacetone on ice surfaces for temperature relevant of the mid and upper troposphere. This paper reports also the first joint experimental and theoretical adsorption study of a polyfunctional species on ice.

Experimental section

The uptake of hydroxyacetone on ice surfaces was studied using a vertical coated wall flow tube coupled to a mass spectrometer, already described elsewhere.^[13-14,24-25] We will therefore provide only a brief summary of its principle operation. The apparatus has a double jacket to allow the system to be operated at low temperature. The cooling fluid was circulated in the inner jacket from a cooler/circulator (Huber, Unistat 385) while vacuum was maintained in the outer jacket for thermal insulation. The temperature of the flow tube could be cooled down and regulated between 188 and 253 K.

The jacketed flow tube was approximately 40 cm in length with an internal diameter of 2.8 cm. The ice surface was prepared by totally wetting, with Milli-Q water (18 MΩ cm), the inner wall of the flow tube that was precooled to 263 K. The viscous aqueous film was then cooled down to 253 K to obtain a solid film that can be retained during the course of the experiments. Finally, the film was cooled directly down to the desired temperature over a period of 10-15 min. The thickness of the ice film was estimated between 48 and 60 μm by weighting the resulting liquid water, when the ice film was melted at the end of the experiment.

The helium carrier gas (UHP certified to > 99.9995 % from Messer) was used without further purification. During the experiment, water vapor was added to the main helium flow to provide a partial pressure of water, equal to the vapor pressure of water over the ice film and therefore to inhibit net evaporation of this film. The resulting humidified helium flow was injected at the upstream end of the flow reactor.

Hydroxyacetone (≥ 95 %) purchased from Alfa Aesar was further purified before being used by repeated freeze, pump, and thaw cycles. To perform an experiment, Hydroxyacetone was premixed with helium in a 10 L glass light-tight bulb to form 1.2×10⁻⁴ – 4.3×10⁻³ % mixtures, at a total pressure of ~ 740 – 770 Torr. The mixture containing hydroxyacetone was injected into the flow tube reactor via a sliding injector that allows changing the exposed ice surfaces (142 - 194 cm²). The injector was jacketed and a heating tape was wound up in the jacket, to ensure a gentle heating^[14].

All the gases flowed into the reactor through Teflon tubing. The gas mixture containing hydroxyacetone and water vapor diluted in helium was flowed through the reactor with a linear velocity ranging between 30 and 100 cm s⁻¹. Concentrations of hydroxyacetone in the gas phase were calculated from their mass flow rates, temperature and pressure in the flow tube. All the flow rates were controlled and measured with calibrated mass flowmeters (Millipore, 2900 series). The pressure that ranged between 1.9 and 2.5 Torr, was measured with two capacitance manometers (Edwards, 622 Barocel range 0-100 torr and Keller, PAA-41 range 0-76 torr) connected at the top and bottom of the flow tube. Under our experimental conditions, the

mixing time τ_{mix} between hydroxyacetone flow and the main He flow was lower than 2 ms^[26] which corresponds to a mixing length smaller than 0.3 cm.

The gas stream coming out of the flow tube was analysed using a differentially pumped mass quadrupole spectrometer Pfeiffer Vacuum QMS. Hydroxyacetone was monitored at the main fragment ion CH₃CO⁺ peak at *m/z* = 43 amu using a temporal resolution of 30 ms, an ionisation energy of 60 eV and an emission current of 1000 μA.

Experimental results

Uptake experiments were performed by first establishing a highly stable flow of hydroxyacetone in the injector, this injector being positioned past the end of ice film. The injector was then moved quickly to an upstream position so that the ice film was exposed to hydroxyacetone. The uptake of hydroxyacetone on the ice film leads to a drop of signal as previously observed for different VOCs^[13-14,24-25]. After a time-scale ranging from a few seconds to less than 1 minute depending on the concentration of the gas mixture and the temperature, the ice surface was then saturated and the MS-signal returned to its initial level. When the injector was pushed back, hydroxyacetone desorbed from the ice surface and the signal increased and then again returned to its initial level. Similar experiments were conducted over a temperature range 213 – 253 K and for gas phase concentrations ranging between 2.33×10¹¹ and 5.26×10¹³ molecule cm⁻³.

Surface coverage

The number of hydroxyacetone molecules adsorbed N_{ads} on the ice surface was determined from the integrated area of the adsorption peak (in molecule s cm⁻³) and the total flow rate in the flow tube (cm³ s⁻¹). The surface coverage N (in molecule cm⁻²) of hydroxyacetone was then calculated from the geometric exposed ice surface area S_{ice} (in cm²) according to $N = N_{\text{ads}} / S_{\text{ice}}$. The experiments were performed several times, using newly generated ice surfaces and several gas mixtures in order to ensure the reproducibility of the data.

Surface coverage N versus gas phase concentrations has been plotted in Figure 1, for five temperatures: 213, 223, 233, 243 and 253 K. The relative errors on the gas phase concentrations which range between 8 and 13 % (horizontal error bars in this figure) have been calculated from the possible uncertainties on each flow, total pressure etc. The quoted errors on N (vertical error bars) arise from uncertainties made on the total flow rate, exposed ice area and concentrations in the gas phase. They also include a systematic 2 % error that corresponds to the error on the integrated area of adsorption peaks. These resulting errors on N vary between 15 and 21 %.

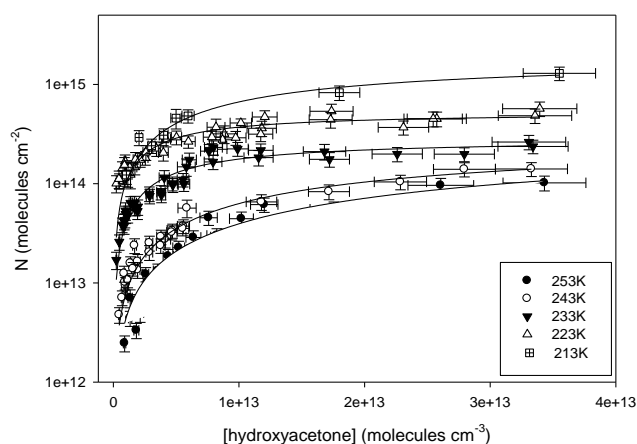


Figure 1. Adsorption isotherms of hydroxyacetone on pure ice surfaces for the five studied temperatures, *i.e.* 213; 223 233, 243 and 253 K. The solid lines correspond to the fits according to the Langmuir's model (see Eq. (1)).

Langmuir isotherms

Langmuir's theory, which main assumption is that adsorption cannot proceed beyond monolayer coverage, was used to analyse our experimental data. According to this theory, the number of molecules adsorbed per unit area of ice surface is related to the gas phase concentration of hydroxyacetone. Equation 1 states this dependence:

$$\theta = \frac{N}{N_M} = \frac{K_{LangC}(T)[\text{hydroxyacetone}]_{\text{gas}}}{1 + K_{LangC}(T)[\text{hydroxyacetone}]_{\text{gas}}} \quad (1)$$

where θ is the fractional coverage, N_M is the monolayer capacity (in molecule cm^{-2}) and $K_{LangC}(T)$ is the temperature dependent adsorption constant that describes partitioning between adsorbed and non-adsorbed molecules ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$).

From a thermodynamic point of view, the equilibrium between the gas and the surface can also be expressed by using a dimensionless partition coefficient, K :

$$\frac{N}{[\text{hydroxyacetone}]_{\text{gas}}} \times \frac{A}{V} = \exp\left(\frac{\Delta G_{ads}^0}{RT}\right) = K \quad (2)$$

where R is the perfect gas constant, A/V is the area-to-volume ratio (cm^{-1}) of an ideal gas adsorbed at the surface and ΔG_{ads}^0 is the free energy of adsorption. A/V defines the standard state for the adsorbed phase. In absence of general agreement on the choice of a standard state, the ratio of A/V was conveniently considered equal to $\sim 1.7 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ [27] which corresponds to a molar area of $3.74 \times 10^7 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$. Note that the enthalpy does not depend on the choice of standard states [28]. The advantage of the chosen standard state is its independence of temperature, particle size, and absolute values of both V and A [29].

ΔG_{ads}^0 is, as usual, related to the enthalpy and entropy of adsorption via the Gibbs equation:

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T\Delta S_{ads}^0 = -RT \ln K(T) \quad (3)$$

At low concentration, $K_{LangC}(T)[\text{hydroxyacetone}]_{\text{gas}} \ll 1$ in Eq. (1) so that combining Eq.(1) with Eq.(2), K is related to K_{ads} and K_{LinC} as follows:

$$(K_{LangC}(T) \times N_M) \times \frac{A}{V} = K_{LinC}(T) \times \frac{A}{V} = K(T) \quad (4)$$

In addition, N increases linearly with the concentration of hydroxyacetone with a slope $K_{LinC} = N_M K_{LangC}(T)$ or $K(T) \times V/A$ according to:

$$N = K_{LinC}(T) \times [\text{hydroxyacetone}]_{\text{gas}} = K(T) \times \frac{V}{A} \times [\text{hydroxyacetone}]_{\text{gas}} \quad (5)$$

T (K)	R^2	N_M ($\times 10^{14}$ molecules cm^{-2})	K_{LangC} ($\times 10^{-14}$ $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1}$)
253	0.95	3.65 (± 3.60)	1.21 (± 0.99)
243	0.98	2.94 (± 1.57)	2.72 (± 1.09)
233	0.89	2.85 (± 1.75)	16.4 (± 6.4)
223	0.86	5.26 (± 3.45)	24.1 (± 9.6)
213	0.97	18.7 (± 1.4)	5.51 (± 2.82)

Then, our experimental data were fitted according to linear isotherms at 233, 243 and 253 K. At the two lowest temperature (213 and 223 K), the plots of N versus $[\text{hydroxyacetone}]_{\text{gas}}$ exhibited curvatures even for the lowest concentrations. The resulting values of both $K(T)$ and K_{LinC} are derived from the slope of the plots at 223, 243 and 253 K according to Eq. (5) and are reported in Table 2.

On the temperature range 213 - 253 K, data were fitted according to equation (1) considering both N_M and K_{LangC} as free parameters (see Figure 1). The resulting values for the Langmuir

constants K_{LangC} and monolayer capacities N_M are reported in Table 1. The errors bars are given at 2σ level and include experimental error that can be estimated to approximately 5%. As shown in Table 1, the values of N_M and K_{LangC} are not consistent for all investigated temperatures. For instance, K_{LangC} increases with decreasing temperature except for 213 K. At 253 K, the disorder may increase at the surface of ice to form a quasi-liquid layer. Besides, at lower temperatures, i.e. at 223 and 213 K, the ice surfaces are cracked leading to an increase of the specific area of ice films. Nevertheless, since no significant variation of N_M with temperature was found between 233 and 243 K an average value $N_M = 2.9 \times 10^{14}$ molecules cm^{-2} has been calculated.

Table 2. Values of $K_{LinC}(T)$, $K(T)$, ΔG_{ads}^0 and ΔH_{ads}^0 for hydroxyacetone adsorption on pure ice at 233, 243 and 253 K. The linear plots were obtained for hydroxyacetone concentrations lower than 1×10^{13} molecule cm^{-3} . The quoted errors correspond to 2σ level + 5% (see text).

T (K)	K_{LinC}^a (cm)	R^2	Hydroxy-acetone/acetone ^b	$K \times 10^{-8}^a$ (dimensionless)	$-\Delta G_{ads}^0$ ^c (kJ mol^{-1})	$-\Delta H_{ads}^0$ ^c (kJ mol^{-1})
233	24.6 (± 3.1)	0.98	29.3 (± 5.7)	4.18 (± 0.52)	38.4 (± 2.2)	61.8 (± 3.6)
243	7.56 (± 0.83)	0.95	-	1.29 (± 0.14)	37.7 (± 2.1)	62.1 (± 3.6)
253	3.46 (± 0.45)	0.95	-	0.59 (± 0.08)	37.6 (± 2.1)	63.0 (± 3.7)

^a $K_{LinC}(T)$ and $K(T)$ are determined from the slopes of the plots of N versus hydroxyacetone concentration (see Eq. (5)); ^b It corresponds to the ratio between the two slopes K_{LinC} obtained for hydroxyacetone (this work) and acetone [14,24], respectively; ^c ΔG_{ads}^0 is obtained from Eq. (3). ΔH_{ads}^0 is derived from Eq. (3) where ΔS_{ads} was set to be $-100.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

For each temperature, ΔG_{ads}^0 can be obtained from the value of K according to Eq.(3). ΔS_{ads} was then fixed according to the Trouton's rule [30] where $\Delta S_{ads} \sim \Delta S_{vap} = \Delta H_{vap} / T_{eb}$. According to this last equation, ΔS_{ads} is then $-100.33 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ for hydroxyacetone. As shown in Table 2, the resulting values for ΔH_{ads} are the following (in units of kJ mol^{-1}): -61.8 ± 3.6 (233 K), -62.1 ± 3.6 (243 K) and -63.0 ± 3.7 (253 K) where the quoted errors correspond to 2σ levels + 5%.

Comparison with previous studies

Since this study is the first to report adsorption of hydroxyacetone on ice surfaces, the comparison is rather limited. Nevertheless, our experimental data can be conveniently compared with those obtained in previous works for acetone [14,24] in our laboratory

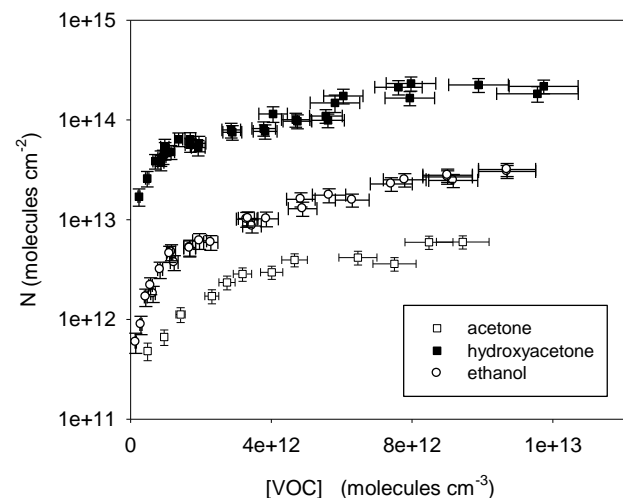


Figure 2. Comparison of adsorption isotherms of hydroxyacetone (This work) and acetone [14,24] and ethanol [25] on pure ice at 233 K. Plot of the number of molecules adsorbed per cm^2 versus the absolute gas phase concentration of ketone.

. As shown in Figure 2 at 233 K, for a given gas phase concentration, the number of hydroxyacetone molecules adsorbed on ice is much higher than that obtained for acetone^[14,24]. The same behaviour has been observed for the two other common studied temperatures, *i.e.* 223 and 213 K. For example, at 233 K, the ratio between the two slopes corresponding to the linear isotherms of each compound is approximately 30 (see Table 2), showing the efficiency of hydroxyacetone adsorption on ice surfaces. In addition, **the number of molecules of hydroxyacetone adsorbed on pure ice at 233 K is also one order of magnitude higher than that of ethanol^[25] in the same experimental conditions.**

Details of the molecular dynamics simulations

Molecular dynamics simulations of hydroxyacetone molecules deposited on ice at infinitely low and at finite coverages were carried out on the canonical (N, V, T) ensemble at 200, 220 and 240 K to be consistent with the experimental temperature range investigated in this work. The temperature of the systems were controlled by means of the weak coupling algorithms of Berendsen *et al.*^[31] For each of the simulations, an integration time step of 1 fs was used. All the simulations were performed using the GROMACS 3.3.2. program package.^[32]

To model the ice surface, a hexagonal ice block consisting of 18 layers was built up, containing 2880 water molecules. This ice block, which is of size 100.0, 35.926 and 38.891 Å in the X, Y and Z directions, respectively, was equilibrated on the isothermal-isobaric (N, p, T) ensemble at 150 K for 2 ns. Hydroxyacetone molecules (1 for the infinitely dilute system and 64 for finite coverage, corresponding roughly to one full monolayer) were placed to the close vicinity of the basal ice surface and the hydroxyacetone/ice system was further equilibrated to the desired temperature. Note that the hypothetical monolayer coverage in the simulation was chosen on the basis of the experimental determination. Indeed, the Langmuir analysis performed on the experimental data gives a number of adsorbed molecules ranging between about 2.8 to about 5×10^{14} molecules.cm⁻² at monolayer saturation, values that corresponds to about between 40 and 74 molecules in our simulation box.

Table 3. Interaction potential parameters used in our simulations for the water and hydroxyacetone molecules.

	Interaction site	$\sigma/\text{\AA}$	$\epsilon/\text{kJ mol}^{-1}$	q/e
TIP5P –water	O	3.12	0.669	0.000
	H	0.00	0.000	0.241
	M ^[a]	0.00	0.000	-0.241
hydroxyacetone	CH ₃	3.75	0.866	0.000
	CH ₂	3.91	0.494	0.265
	H _{OH}	0.00	0.000	0.435
	C	3.71	0.439	0.470
	O _{OH}	2.96	0.711	-0.700
	O _{C=O}	3.15	0.787	-0.470

[a] M represent the two additional electric sites in the TIP5P model of water, in the direction of the lone pairs of the O atom.^[33]

The geometry of the water molecules constituting the ice slab were kept unchanged using the SETTLE^[34] algorithm, while in case of the hydroxyacetone molecules bond angle and torsional flexibilities were allowed by use of the LINCS^[35] algorithm. Indeed, *ab initio* calculations indicate that in the gas phase an individual hydroxyacetone molecule can have different conformers, the relative stability of which ranges between a few kcal.mol⁻¹.^[36] As a

consequence, the internal structure of the hydroxyacetone molecule may change upon adsorption on ice due to the interaction with the water and neighboring adsorbed molecules. The intermolecular interaction potential energy of the systems investigated was calculated as the sum of Lennard–Jones (6-12) dispersion-repulsion terms and of Coulomb terms acting between several sites distributed on the interacting species. The Lennard-Jones interactions were neglected for atom pairs positioned at distances greater than 9 Å, whereas the long-range part of the electrostatic interaction was accounted for by the Particle Mesh Ewald (PME) method.^[37] The water molecules were represented by the TIP5P^[33] model and the potential parameters for the hydroxyacetone molecule were taken from the OPLS^[38] library in the lack of other interaction potential for this molecule in the literature (note that the CH₃ and CH₂ groups of the hydroxyacetone are represented by single interaction sites located at C atom positions). All the potential parameters are given in Table 3. The Lennard–Jones σ and ϵ parameters of the corresponding atom pairs were obtained from the σ and ϵ values of the individual molecules according to the Lorentz–Berthelot rules.^[39]

Results of the simulations

Energetics of the adsorption

In order to get a deeper insight into the energetic changes that occur as a result of the adsorption process, we have calculated the distribution of the binding energy of a hydroxyacetone molecule with all the other hydroxyacetone molecules at finite concentration as well as the interaction energy with the water molecules constituting the ice phase both at finite and infinitely low coverages. Irrespective of the simulation temperature, the binding energy distribution E_{binding} in the infinitely low coverage case exhibits a single broad peak around -80 kJ mol⁻¹. Assuming that the average energy of a single hydrogen bond is roughly -25 kJ mol⁻¹, the position of this peak indicate that in the limiting case of infinitely low surface coverage the adsorbed hydroxyacetone molecule can form, on average, 3 hydrogen bonds with the surrounding water molecules.

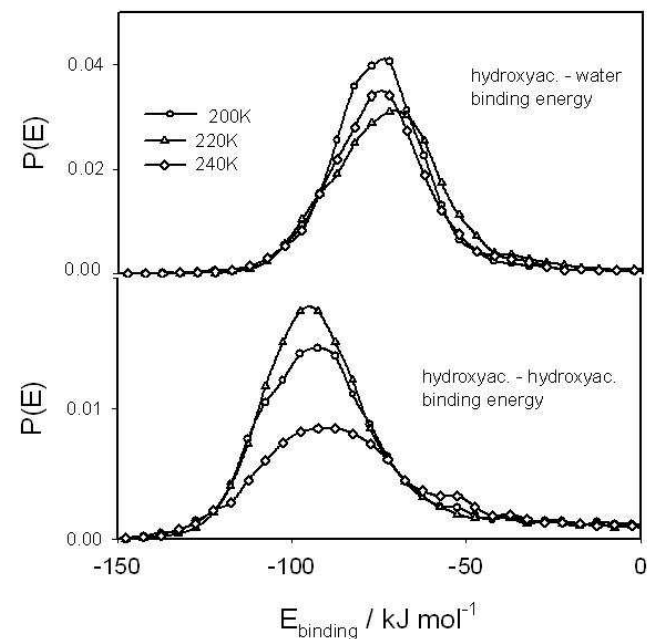


Figure 3. Binding energy distributions of hydroxyacetone molecules adsorbed at the ice surface for different temperatures and at finite surface coverage.

At finite coverage, the hydroxyacetone-water binding energy is also characterized by a single broad peak (Figure 3) which is however shifted to the higher energy values (*i.e.*, it is centered around -70 kJ mol⁻¹), still corresponding in average to the formation of approximately

three H-bonds with water molecules. No significant shift of this peak is highlighted when increasing the temperature in the simulations. In a similar way, a broad peak is calculated in the hydroxyacetone-hydroxyacetone energy distribution around -90 kJ mol^{-1} , irrespective of the temperature. This means that the hydroxyacetone molecule forms, on average, between three and four H-bonds with other hydroxyacetone molecules. Note however that this single broad peak also exhibits a shoulder extending up to -50 kJ mol^{-1} , indicating that some hydroxyacetone molecules are rather tied to their neighbours by only two H-bonds. The number of these weakly tied molecules seems to increase with the temperature, a feature which might be due to a larger disorder in the adsorbed layer when the temperature is higher.

Properties of the adsorbed layer

While it is possible to determine both the isotherms and the energetics of the adsorption from the analysis of the experimental data, the coated wall flow-tube experiments are unable to give any additional information on the structural arrangement of the hydroxyacetone molecules at the surface of ice. In contrast, this information can be easily obtained in MD simulations from the analysis of the distribution of the molecular positions along the interface normal axis X . Figure 4 shows the water and hydroxyacetone density profiles in the simulated systems at different temperatures. The positions of the water molecules are represented by their O atom, while those of the hydroxyacetone molecules by their hydroxyle O atoms. The main panels of figure 4 show the density distribution, enlarged in such a way that the adsorption layer is well observable, whereas on the insets the density profile of the entire ice block along the interface normal axis X can be seen.

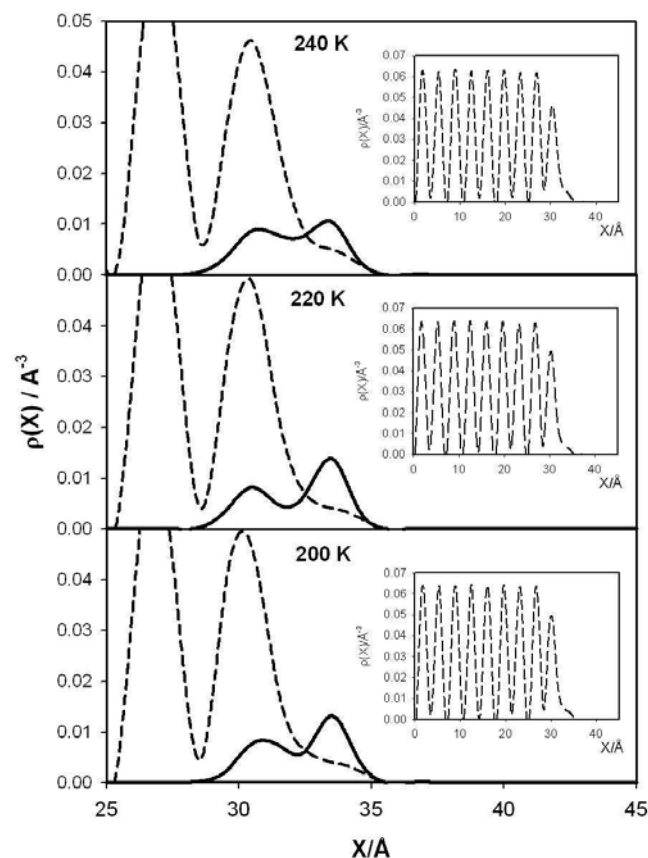


Figure 4. Number density profile of the adsorbed hydroxyacetone molecules (solid line) at different temperatures and at a finite coverage. The number density profile of the surface water molecules is also indicated (dash line). The insets show the number density profiles for the whole ice block. All the profiles shown are averaged over the two surfaces that are present in the basic simulation box.

The insets show that the structure of the bulk ice is well preserved during the simulations at each temperature, thus, excluding melting of the ice phase even at the highest temperature. However, it is interesting to mention that the surface peak of the ice slab is characterized by a long tail extending to the large X values which indicates that some water molecules are located above the top ice layer. Examining the density distribution functions of hydroxyacetone, it can be seen that the adsorbed molecule positions along the X axis are in fact characterized by a double peak (at around 31 and 34 \AA), irrespective of the temperature (although a significant melting of these two peaks occurs at 240 K). This double peak indicates that there are two preferred positions for the OH group of the hydroxyacetone molecule along the X axis: the first one corresponds to the insertion of the OH group inside the surface water layer whereas the second one is related to OH locations above the ice surface. These features are confirmed by a detailed analysis of the simulation snapshots (see for instance the snapshot at 220 K given in Fig. 5, as an illustration of the molecule positions and orientations) which show that i) the hydroxyacetone molecules are clearly oriented in such a way that their hydroxyle group is directed toward the ice surface, the carbonyl group being located away from the ice surface, and that ii) some of these hydroxyacetone molecules are located in such a way that their hydroxyle group is directly inserted in the ice network, taking the place of a water molecule which is thus expelled from its initial position (note that this substitution explains why water molecules are located above the top ice layer in the density profiles of Fig. 4).

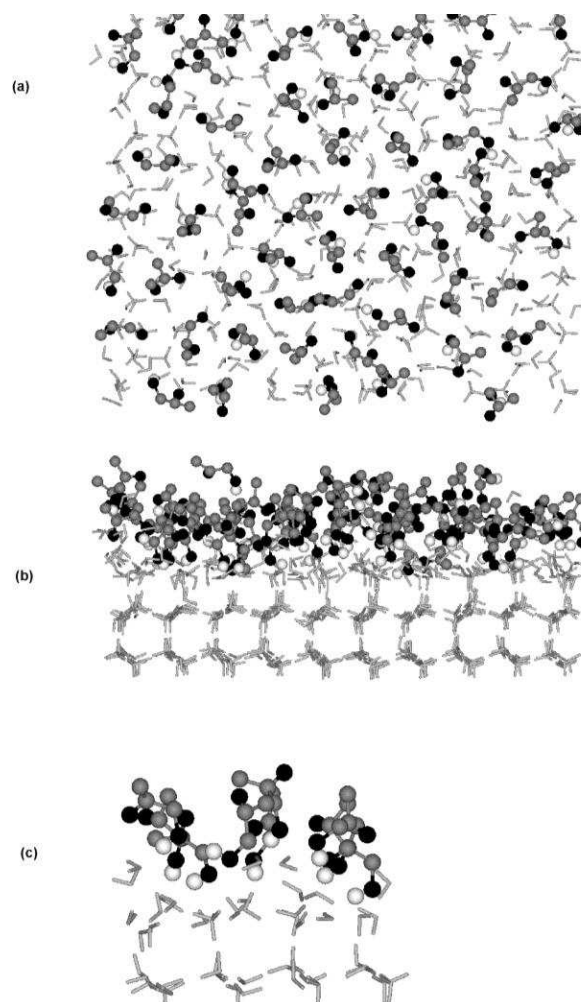


Figure 5. Equilibrium snapshots ((a) top and (b) side views) taken out from the simulations of hydroxyacetone molecules adsorbed at the surface of ice at 220 K and for a finite surface. Only the top layers of ice are shown for clarity. Water molecules are represented by grey sticks, whereas black, grey and white balls represent oxygen, carbon and hydrogen atoms of the hydroxyacetone molecule. Note that the hydrogen atoms of the CH_3 and CH_2 parts of the hydroxyacetone molecules are not represented in order to clarify the figures. A enlarged part of

the system is shown in Fig. 5c to illustrate the orientations of the adsorbed molecules at the surface of ice.

In the inserted positions, the hydroxyacetone molecules can form strong hydrogen bonds with the surrounding water molecules of the ice network, leading to the large values obtained in the hydroxyacetone-water binding energy distributions (Fig. 3). In addition to these inserted hydroxyacetone molecules, there is also a large amount of hydroxyacetone molecules that are clearly located above the ice surface. This is confirmed by the analysis of the density profiles of the hydroxyacetone centers of mass which also exhibit double peaks irrespective of the temperature. This snapshot analysis, together with these double peaks and those evidenced in Fig. 4 clearly indicate that our simulations were performed slightly above the monolayer saturation coverage.

Of course, it should be kept in mind that the results of these MD simulations are strongly dependent on the model chosen to calculate the hydroxyacetone/water interactions. The comparison with the experimental values of the adsorption enthalpy shows that the potential model used here (which is, to the best of our knowledge, the only one available in the literature) certainly overestimates the hydroxyacetone/ice contribution by about 20 %, which is not very good even if this difference remains acceptable. In addition, the experimental values were obtained on the basis of the Langmuir analysis which disregards lateral interactions within the adsorbed layer. This assumption is certainly not fully valid here because the hydroxyacetone layer is characterized by large lateral interactions between neighboring molecules (Fig. 3), and this should be also taken into account when comparing the calculated and measured values. Nevertheless, the agreement between these values is not as good as what was found for other systems such as ethanol^[13] or acetic acid^[15] and the results of the present MD simulations should be regarded as a first indication on the adsorbate behavior, only. These precautions being taken, the main conclusions of the present theoretical study is that the hydroxyacetone molecules are attached to the ice surface by their hydroxyle rather than by their carbonyl group, and that they are even able to replace water molecules of the top ice layer.

Summary and conclusions

These joint experimental and theoretical approaches give complementary information on the adsorption of hydroxyacetone on ice surfaces, in the temperature range 213 – 253 K. The experiments performed using a coated wall flow tube lead to the direct determination of isotherms, data useful to estimate whether adsorption of such a compound on ice surfaces in cirrus clouds is a potential significant sink. Both approaches indicate that the corresponding enthalpy of adsorption, ranging between -63 and -80 kJ/mol, is relatively higher than those measured for other studied OVOCs in the literature^[10-15,17,29,40-55]. This is supported by the fact that 50 % of molecules of hydroxyacetone can replace water molecules of the top ice layer, through the insertion of hydroxyl group as shown by the simulations. Hydroxyacetone molecules can form, on average, three H-bonds with water molecules and are preferentially attached to ice surfaces by their hydroxyle group rather than their carbonyl group.

The fraction of $A_{fA,cirrus}$ scavenged by ice surfaces contained in a cirrus cloud can be estimated as follows^[55]:

$$f_{A,cirrus} = \frac{[A]_{solid}}{[A]_g + [A]_{solid}} = \frac{N_M \times K_{ads} \times D_{cirrus}}{1 + N_M \times K_{ads} \times D_{cirrus}} \quad (6)$$

where D_{cirrus} is the surface area densities of ice ranging between 1×10^{-4} and $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$ ^[1].

Even in the densest ice clouds, only 0.25 % to 1.0 % of hydroxyacetone could be adsorbed on pure ice surfaces at 233 and 213 K, respectively. If this value is slightly higher than those obtained for acetone, it is still negligible at these temperatures. Nevertheless, as observed for acetone at 193 K where the fraction of acetone adsorbed on ice reaches up to 1.24 %^[14] in the same conditions, the fraction of hydroxyacetone adsorbed on ice crystals might be more important at lower temperature and could probably increase up to around 10% in the most favorable case. Such a partitioning could be enough to consider the adsorption of hydroxyacetone on ice surfaces

as a potential atmospheric sink if either photochemical or heterogeneous reactions could occur on ice.

Acknowledgements

This work was supported by the French Ministry of Research through the LEFE/CHAT program. This work was also sponsored in part by the region of Alsace and the Réseau Alsace de Laboratoires en Ingénierie et Sciences pour l'Environnement (REALISE). M.D.'s PhD is partly granted by the French Government which is gratefully acknowledged.

Keywords: (hydroxyacetone ice · adsorption · Molecular dynamics simulations flow tube experiments)

- [1] S. Solomon, S. Borrmann, R. R. Garcia, R. Portmann, L. Thomason, L. R. Poole, D. Wnker, and M. P. McCormick, *J. Geophys. Res.* **1997**, 102, 21411.
- [2] J. H. Seinfeld and S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*. (Wiley, New York, 1998).
- [3] A. J. Heymsfield and R. M. Sabin, *J. Atmos. Sci.* **1989**, 46, 2252.
- [4] C.R. Hoyle, B.P. Luo, and T. Peter, *The origin of high ice crystal number densities in cirrus clouds* **2005**, 7, 2568-2579.
- [5] F. Arnold, V. Bürger, B. Droste-Fanke, F. Grimm, A. Krieger, J. Schneider, and T. Stilp, *Geophys. Res. Lett.* **1997**, 24, 3017-3020.
- [6] C. Mari, C. Saüt, D. Jacob, F. Ravetta, B. Anderson, M.A. Avery, D.R. Blake, W.H. Brune, I. Faloon, G.L. Gregory, B.G. Heikes, G.W. Sachse, S.T. Sandholm, H.B. Singh, R.W. Talbot, D. Tan, and S. Vay, *J. Geophys. Res.* **2003**, 108-D2, 8229.
- [7] H. Singh, Y. Chen, A. Staudt, D. Jacob, D. Blake, B. Heikes, and J. Snow, *Nature* **2001**, 410, 1078.
- [8] H. Singh, Y. Chen, A. Tabazadeh, Y. Fukui, I. Bey, R. Yantosca, D. Jacob, F. Arnold, K. Wohlfrom, E. Atlas, F. Flocke, D. Blake, B. Heikes, J. Snow, R. Talbot, G. Gregory, G. Sachse, S. Vay, and Y. Kondo, *J. Geophys. Res.* **2000**, 105, 3795.
- [9] A. Laaksonen, J. Hienola, M. Kulmala, and F. Arnold, *Geophys. Res. Lett.* **1997**, 24, 3009-3017.
- [10] O. Sokolov and J. P. D. Abbatt, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 775.
- [11] A.K. Winkler, N.S. Holmes, and J.N. Crowley, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 5270.
- [12] F. Dominé and L. Rey-Hanot, *Geophys. Res. Lett.* **2002**, 29, 1873.
- [13] N. Peybernès, S. Le Calvé, and Ph. Mirabel, *J. Chem. Phys. B* **2004**, 108, 17425.
- [14] N. Peybernès, C. Marchand, S. Le Calvé, and Ph. Mirabel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 1277.
- [15] S. Picaud, P. N. N. Hoang, N. Peybernès, S. Le Calvé, and Ph. Mirabel, *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 194707-194701.
- [16] A. Allouche, *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 234703.
- [17] P. Jedlovsky, G. Hantal, K. Neurohr, S. Picaud, P.N.M. Hoang, P. von Hessberg, and J.N. Crowley, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 8976.
- [18] T. Karl, A. Guenther, A. Turnipseed, G. Tyndall, P. Artaxo, and S. Martin, *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, 9, 7753-7767.
- [19] W. P. L. Carter and R. Atkinson, *Int. J. Chem. Kinet.* **1996**, 28, 497.
- [20] N. I. Butkovskaya, N. Pouvesle, A. Kukui, Y. Mu, and G. Le Bras, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 6833.
- [21] J. J. Orlando, G. S. Tyndall, and S. E. Paulson, *Geophys. Res. Lett.* **1999**, 26, 2191.
- [22] R. von Kuhlmann, M. G. Lawrence, U. Pöschl, and P. J. Crutzen, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, 4, 1.
- [23] S. Matsunaga, C. Wiedinmyer, A. Guenther, J. Orlando, T. Karl, D. W. Toohey, J. P. Greenberg, and Y. Kajii, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* **2005**, 5, 11143.
- [24] E. Journet, S. Le Calvé, and Ph. Mirabel, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 14112-14117.
- [25] M. Kerbrat, S. Le Calvé, and Ph. Mirabel, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 925-931.
- [26] G. Taylor, *Proc. Roy. Soc. London* **1953**, 219, 186.
- [27] C. Kemball, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **1946**, 187, 73-87.
- [28] H. Carmichael, *J. Chem. Edu.* **1976**, 53, 695.
- [29] T. Bartels, B. Eichler, P. Zimmermann, H. W. Gäggeler, and M. Ammann, *Atmos. Chem. Phys.* **2002**, 2, 235-247.
- [30] P. W. Atkins, *Physical chemistry*. (W.H. Freeman, New York, 5th edition, Oxford University press, 1994), 5th ed.
- [31] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, A. DiNola, and J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 3684.
- [32] E. Lindahl, B. Hess, and D. van der Spoel, *J. Mol. Mod.* **2001**, 7, 306-317.
- [33] M.W. Mahoney and W.L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 8910.
- [34] S. Miyamoto and P. A. Kollman, *J. Comp. Chem.* **1992**, 13, 952.

- [35] B. Hess, H. Bekker, H.J.C. Berendsen, and J.G.E.M. Fraaije, *J. Comp. Chem.* **1997**, 18, 1463.
- [36] A.F. Jalbout, F.F. Contreras-Torres, and L. Adamowicz, *Int. J. Quantum Chem.* **2008**, 108, 279.
- [37] U. Essman, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, and L. G. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 8577.
- [38] W. L. Jorgensen and J. T. Rivas, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1657.
- [39] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer simulations of liquids (1987, Clarendon Press, Oxford)*.
- [40] J.P.D. Abbatt, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 4783.
- [41] P.K. Hudson, M.A. Zondlo, and M.A. Tolbert, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 2882.
- [42] P. Behr, A. Terziyski, and R. Zellner, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 8098.
- [43] P. von Hessberg, N. Pouvesle, A.K. Winkler, G. Schuster, and J.N. Crowley, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 2345.
- [44] S. Picaud and P. N. N. Hoang, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 9898.
- [45] F. Marinelli and A. Allouche, *Chem. Phys.* **2001**, 272, 137-147.
- [46] B. Collignon and S. Picaud, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 393, 457.
- [47] V. Ballenegger, S. Picaud, and C. Toubin, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 432, 78.
- [48] P. Jedlovsky, L.B. Pártay, P.N.M. Hoang, S. Picaud, P. von Hessberg, and J.N. Crowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15300.
- [49] C. Thierfelder and W.G. Schmidt, *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 195426.
- [50] L.B. Pártay, P. Jedlovsky, P.N.M. Hoang, S. Picaud, and M. Mezei, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 9407.
- [51] G. Hantal, P. Jedlovsky, P.N.M. Hoang, and S. Picaud, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 14170.
- [52] G. Hantal, P. Jedlovsky, P.N.M. Hoang, and S. Picaud, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 6369.
- [53] S.M. Hammer, R. Panisch, M. Kobus, J. Glinemann, and M.U. Schmidt, *Cryst. Eng. Comm.* **2009**, 11, 1291.
- [54] M. Petitjean, Ph. Mirabel, and S. Le Calvé, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 5091-5098.
- [55] M. Petitjean, G. Hantal, C. Chauvin, Ph. Mirabel, S. Le Calvé, P.N.M. Hoang, S. Picaud, and P. Jedlovsky, *Langmuir* **2010**, 26, 9596.

Received: ((will be filled in by the editorial staff))
Published online: ((will be filled in by the editorial staff))
